

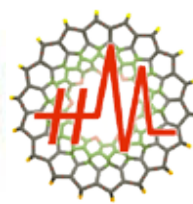
**Всероссийские Интернет-Олимпиады
«Нанотехнологии – прорыв в будущее!»**



**Нанотехнологии в вопросах и
ответах (техническая редакция)**
(предварительный сборник задач 2007-2010 гг.)



Москва - 2008



Нанометр
Нанотехнологическое
Сообщество

Список авторов задач в алфавитном порядке:

- Алтынник Наталья Игоревна
- Атаева Мария Алевдиновна
- Бачева Анна Владимировна
- Белов Александр Сергеевич
- Беркович Анна Константиновна
- Бонарцев Антон Павлович
- Браже Алексей Рудольфович
- Браже Надежда Александровна
- Бухало Анна Борисовна
- Ванецев Александр Сергеевич
- Вацадзе Сергей Зурабович
- Вертегел Алексей Александрович
- Вилесов Александр Сергеевич
- Ворох Андрей Станиславович
- Глебов Илья Олегович
- Гудилин Евгений Алексеевич
- Долгова Татьяна Викторовна
- Дроздов Андрей Анатольевич
- Евтушенко Евгений Геннадиевич
- Ежов Александр Анатольевич
- Елисеев Андрей Анатольевич
- Еремин Вадим Владимирович
- Жерновский Игорь Владимирович
- Журбина Ирина Александровна
- Зайцев Дмитрий Дмитриевич
- Карацупа Сергей Викторович
- Ковалёва Елена Сергеевна
- Коробов Михаил Валерьевич
- Котова Оксана Вячеславовна
- Крупенина Наталия Анатольевна
- Кудряшов Юрий Георгиевич
- Левашов Евгений Александрович
- Лопанов Александр Николаевич
- Макеева Екатерина Анатольевна
- Нелюбова Виктория Викторовна
- Никифоров Максим Павлович
- Осминкина Любовь Андреевна
- Панин Родион Владиславович
- Паршина Евгения Юрьевна
- Померанцева Екатерина Андреевна
- Путляев Валерий Иванович
- Ромашка Михаил Юрьевич
- Савинский Сергей Степанович
- Сафронова Татьяна Викторовна
- Семейкин Александр Юрьевич
- Сушко Анна Дмитриевна
- Тимошенко Виктор Юрьевич
- Трушков Игорь Викторович
- Федянин Андрей Анатольевич
- Череватова Алла Васильевна
- Шевельков Андрей Владимирович
- Яценко Иван Валериевич
- И ДРУГИЕ (полный список, должности и организации будет внесены при подготовке сборника к изданию)

Хронология

В конце июня 2007 г. произошло уникальное событие – Московский Государственный Университет решил на проведение Первой Интернет-олимпиады в области нанотехнологий «Нанотехнологии – прорыв в Будущее!». Целью Олимпиады являлся поиск и поощрение молодых талантов, желающих участвовать в развитии нанотехнологий в России. Международный журнал Альтернативная Энергетика и Экология был одним из спонсоров Интернет-олимпиады, и в этом номере публикуются эксклюзивные материалы – как была организована Олимпиада, как она проходила и к чему привела: от идеи к реализации. Впервые также публикуются задания олимпиады и лучшие их решения, присланные участниками. В ряде случаев были все же оставлены решения самих авторов задач, только если они были лучше всех присланных ответов. То, что решения задач участниками Олимпиады часто превосходили тот уровень, который ожидало жюри, говорил о творческом подходе к выполнению заданий и хорошей подготовке.

Идея Олимпиады была очень проста – провести своеобразную «разведку боем» и выяснить, кто, где и как сильно интересуется в России нанотехнологиями и насколько наиболее активная, молодежная (до 27 лет по условиям участия в Олимпиаде) часть нашего российского общества готова воспринять «нанотехнологические» идеи, которые пропагандируются сейчас на самом высоком уровне. Кроме того, конечно, Олимпиада должна была выступить мощным стимулом, который привлек бы внимание к современным проблемам развития науки вообще и к необходимости повышения уровня образования – в частности. В каком-то смысле Олимпиада выступила также в виде своеобразной дистанционной формы самообразования, которая должна была позволить молодым людям и девушкам, потенциально – будущим ученым или организаторам науки – вступить на трудный, но благородный путь получения знаний в новой, очень сложной и междисциплинарной области, связанной с наносистемами, нанотехнологиями, наноматериалами и методами их исследований. Этой тактике и отвечали задачи олимпиады. Они были оригинальными, но в то же время требующими и усидчивости, разноплановыми, что позволяло, с одной стороны, соблюсти междисциплинарный подход, свойственный нанотехнологиям, а также решить по крайней мере часть задач людям с разным уровнем подготовки и специализации (химия, физика, математика, материаловедение).

Так, первая задача самой первой олимпиады была фактически впервые проведенным в **такой интереснейшей** аудитории **сфокусированно** составленным статистическим опросом по поводу роли и значения нанотехнологий (что не скрывалось и поощрялось небольшим количеством призовых баллов). Вторая задача – шарада была по сути историко – лингвистической, в ней требовалось знание о происхождении приставки «нано-» («гном»). Параллельно в этой же задаче обсуждался «тайный» смысл эмблемы Олимпиады. Третья задача, несомненно, проверяла пространственное мышление и стереометрию, четвертая задача тоже была математической, она была тесно связана с комбинаторикой. Пятая задача была комплексной и ее можно было бы смело отнести и к области материаловедения нелинейных диэлектриков (сегнетоэлектрики и их доменная структура), и к области современных аналитических методов (сканирующая зондовая микроскопия). Шестая задача была связана со знанием особенностей синтеза специфических наноматериалов (аэрогелей) с помощью специфических методов химической гомогенизации (гелеобразование и сверхкритическая сушка). Седьмая задача развеивала миф об алмазах, точнее призывала к дискуссии о том, почему структурные и химические свойства наносостояния могут отличаться от свойств обычной «объемной фазы». Восьмая задача также относилась к области получения наноматериалов химическими методами, однако акценты в ней были сделаны на одну из близких возможностей применения наноматериалов – электрохимического, для создания эффективных топливных элементов. Девятая задача относилась к области научной беллетристики, в ней необходимо было выполнить так популярные сейчас в Европе и США тесты по написанию эссе на заданную тему. Можно сказать, что участники, решая эту задачу, упражнялись в научной диалектической полемике,

логике, лаконичности, а также в популяризации научных знаний. Десятая задача рассматривала, как изменяются физические свойства вещества, в частности, магнитные характеристики, при переходе в наносостояние. Одиннадцатая задача была посвящена получению, а также анализу микроструктурных и механических характеристик одного из самых популярных в отношении практического использования классов материалов – нанокерамики, то есть проверяла уровень инженерно-химической (технологической) подготовки. Двенадцатая задача была тоже практико-ориентированной, в ней тестировались не только фундаментальные знания о люминесценции, но и предположения участников о перспективности развития направления, связанного с органическими светоизлучающими элементами. Тринадцатая задача была о зародышеобразовании и росте кристаллов, а также непосредственно о квантовых точках – одном из самых знаковых семейств наноматериалов. Четырнадцатая задача была минитестом общих знаний и включала 30 коротких вопросов по различным областям нанотехнологий. Наконец, последняя задача была аналитической – в буквальном смысле слова, она касалась обсуждения возможностей различных современных аналитических методов анализа наноматериалов.

В 2008 г. ситуация изменилась. Появился школьный тур, в котором на простых химических, физических, математических и биологических примерах разбирались реальные вопросы, имеющие непосредственное отношение к нанотехнологиям. Для студентов, аспирантов и молодых ученых задачи предлагались по нескольким основным направлениям – нанохимия, физика наносистем, функциональные и конструкционные наноматериалы, бионанотехнологии и нанотоксикология, наноматериалы в альтернативной энергетике и экологии. И школьный, и творческий тур сопровождался творческими заданиями, связанными как с написанием литературных эссе, так и с элементами написания научных проектов, обсуждения научных или критикой псевдонаучных гипотез. В ряде задач использовались игровые элементы (кроссворды, головоломки). И во всех случаях задачи были оригинальными, новыми, со своей «изюминкой». Фактически, задания олимпиады ставили правильные вопросы, поиск ответов на которые приводил участников к неожиданным для самих себя открытиям.

Новое развитие получила олимпиада в 2009 и особенно в 2010 г., когда существенно увеличилось количество и тематический охват задач, появился региональный тур со смешанными междисциплинарными заданиями, простые вариативные и сложные задагния очного тура для школьников.

Настоящий сборник составлен с целью широкого использования апробированных задач в преподавании основ нанотехнологий в школах и ВУЗах, а также для самоподготовки и дистанционной подготовки с использованием Интернет-технологий. В него пока не включен ряд заданий, которые будут отобраны дополнительно при подготовки сборника к публикации в издательстве «Бином. Лаборатория знаний».

Избранные задания четвертой олимпиады и их решения

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 $\text{НАНО} + \text{ШКОЛА} = \text{УДАЧА}$). 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 $K - L = Д - Ч + 10$, поэтому $K > L$, $Ч > Д$, $H < Ч$, $L < Ч$. 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 L 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, $H=3$, $L=1$. 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:

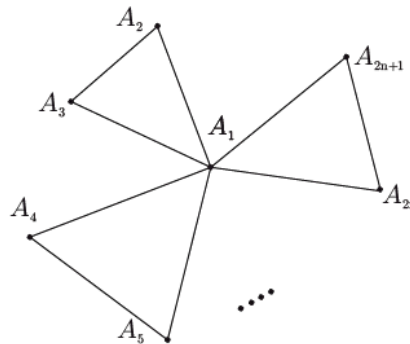


Рис. 1:

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 рёбер, 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

$$\begin{aligned} a_4 &= 84 = 3^4 + 3 = 3^4 + 2^2 - 1, \\ a_5 &= 251 = 3^5 + 8 = 3^5 + 3^2 - 1, \\ a_6 &= 744 = 3^6 + 15 = 3^6 + 4^2 - 1. \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} a_n &= 3^n + (n - 2)^2 - 1, \\ a_{n-1} &= 3^{n-1} + (n - 3)^2 - 1, \\ a_{n-2} &= 3^{n-2} + (n - 4)^2 - 1. \end{aligned}$$

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 HF_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 G_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:

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

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 бинома 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} .

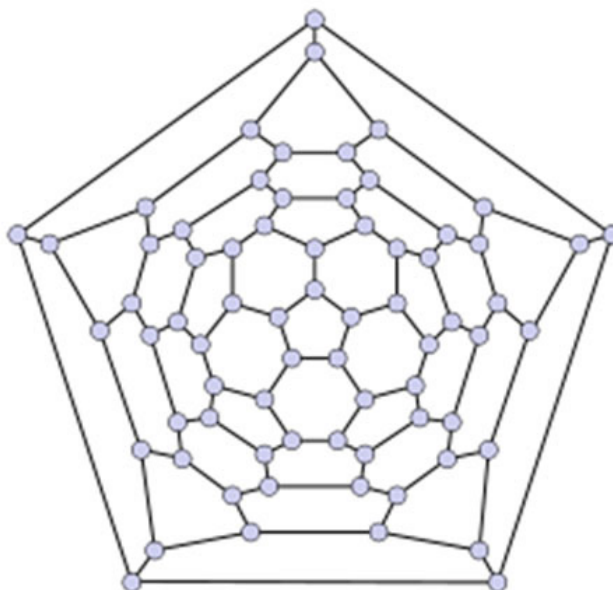


Рис.1

Какой многогранник, состоящий из атомов углерода, изображен на следующей диаграмме Шлегеля (рис.2)? Это – фуллерен? Если – да, то чему равны V , G_5 и G_6 ? Существует ли в этом фуллерене граничащие друг с другом шестиугольные грани? (2 балла)

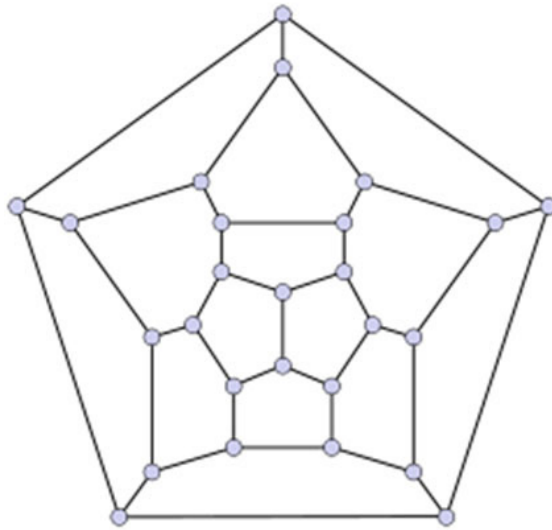


Рис.2

Решение

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

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

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 .

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

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

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

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 разделенными пятиугольниками. Таким образом, у нас минимально $60/3 = 20$ шестиугольников. Общее количество атомов углерода в таком фуллерене $\{12 \cdot 5 + 6 \cdot 20\}/3 = 60$.

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 **B**? У фуллеренов **B**, **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 **B**? У фуллеренов **B**, **Г**, **Д**? У нанотрубки **X**? (**3 балла**)

3. Сколько и каких изомеров будет существовать у **А, Б, В, Г, Д, Х**, если пометить поодному атому в каждом из торцевых пятичленных циклов? Ответ обоснуйте. (2 балла)

4. Сколько и каких изомеров будет существовать у **А, Б, В, Г, Д, Х**, если в одном из торцевых пятичленных циклов использовать две разных метки? (1 балл)

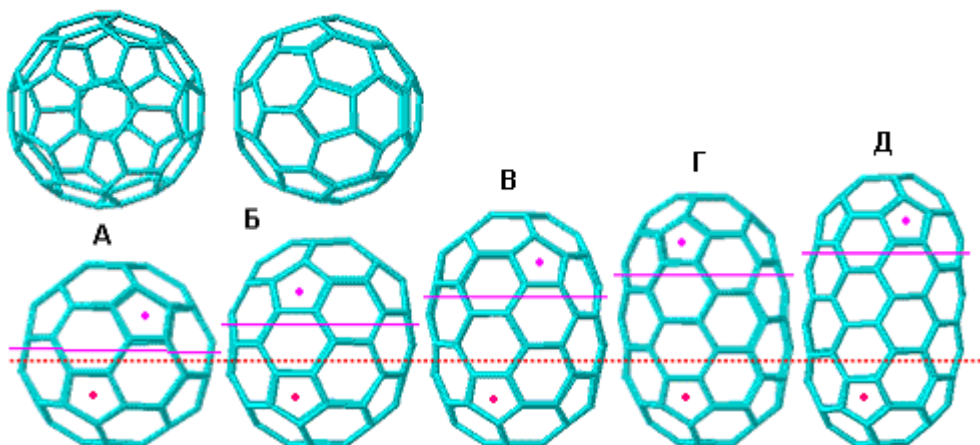


Рис. 1. Построение гомологического ряда. Для фуллеренов **А** и **Б** также показан вид сверху. Точками отмечены 2 пятичленных цикла по краям полусфер, между которыми «наращиваются» одинаковые слои атомов углерода.

Решение

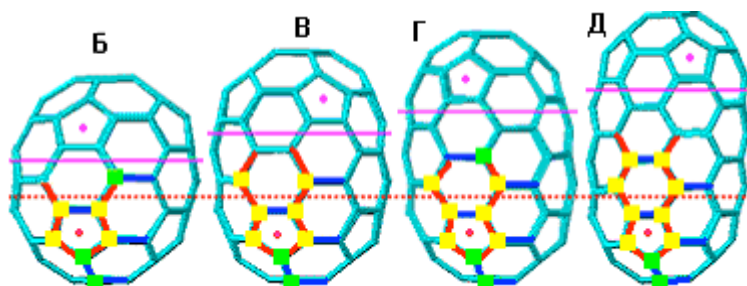


Рисунок – иллюстрация к ответу. Неэквивалентные вершины – зеленые и желтые (последние определяют пары зеркальных изомеров по горизонтали), и неэквивалентные ребра – синие и красные (последние определяют пары зеркальных изомеров по горизонтали).

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 рассмотреть 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.

A – 1 изомер (все вершины одинаковы).

Количество изомеров произвольного гомолога фуллерена **A** 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	$1*2(\text{зерк.})$	8	3
Г	3	$1*2(\text{зерк.}) + 1$	9	3
Д	4	$1*2(\text{зерк.}) + 1*2(\text{зерк.})$	10	4
Х	n	...	$n+6$	$(n \text{ div } 2) + 2$

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	...	$10+((n+1)\text{div}2) + 2*(n \text{ div } 2)$	$3+(n \text{ div } 2)$

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.

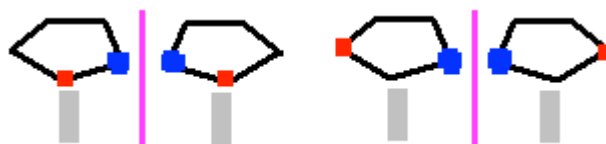


Рисунок – иллюстрация к ответу. Для всех представителей гомологического ряда существует по 2 пары оптических изомеров.

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.

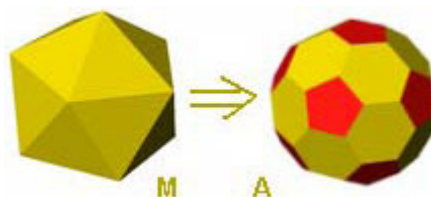


Рис. 1. Многогранник **M** является Платоновым телом и имеет 30 ребер, 12 вершин, 20 граней.

1. Исходя из приведенных данных, выведите формулу фуллерена **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 фуллерена **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)

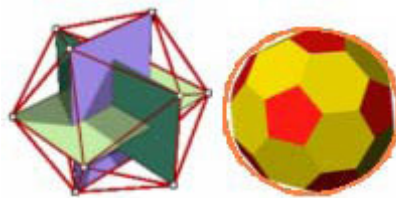


Рис. 2.

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).

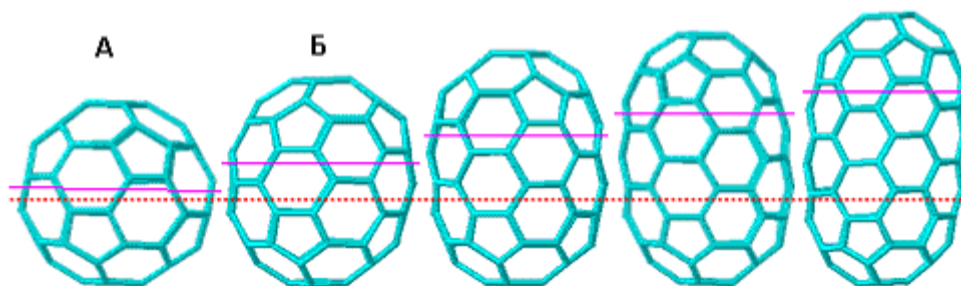


Рис. 3. Конструирование нанотрубки из фуллера **A**. В торцах молекул находятся пятиугольные грани.

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 **R** листом графита. **R** равен векторной сумме $n \vec{r}_1$ и $m \vec{r}_2$ (r_1 и r_2 задают ячейку графита, n и m – численные коэффициенты, рис. 4).

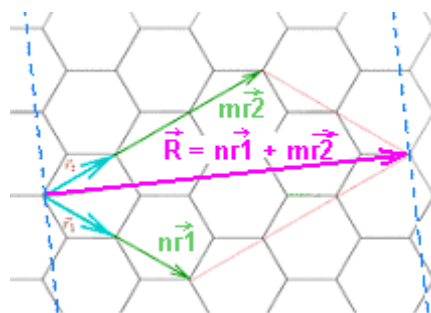


Рис. 4. Нанотрубка как свернутый лист графита. Для получения нанотрубки (n, m), графитовую плоскость надо разрезать по пунктирным линиям и свернуть вдоль направления вектора R . В этом примере $n = 2$ $m = 3$.

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 X . Какой будет ее проводимость? (3 балла)

Решение

1. Многогранник M – икосаэдр.

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

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

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

Всего граней **32**.

Количество ребер A по сравнению с 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** (большой стороны прямоугольника и, одновременно, диагонали пятиугольника **ABCDE**).

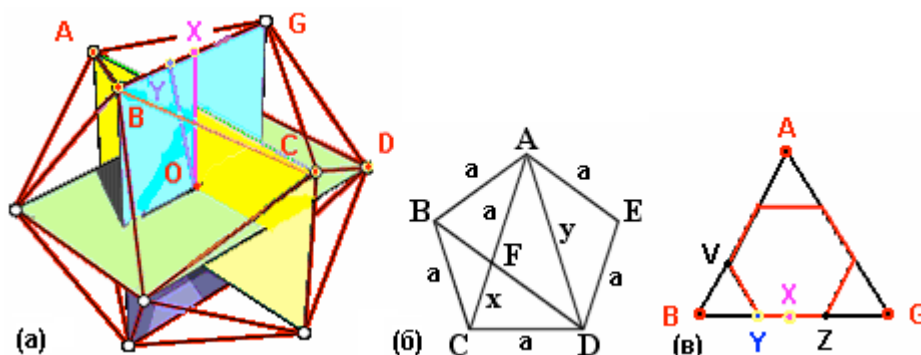


Рисунок – иллюстрация к ответу.

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 **DAFx**, $x/a = a/y$, $y = x+a$; 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** икосаэдра и образовавшуюся из нее правильную шестиугольную грань фуллерена. Поскольку отрезок **VY** параллелен **AG**, то треугольники **ABG** и **VBV** подобны, и, следовательно, треугольник **VBV** 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:

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

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):

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

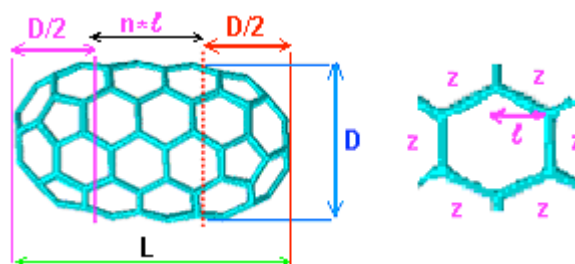


Рисунок – иллюстрация к ответу.

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 \vec{R} (см. рисунок.) проходит по большой диагонали шестиугольников, следовательно, $n = m$. Тогда тип нанотрубки – «зубчатая».

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

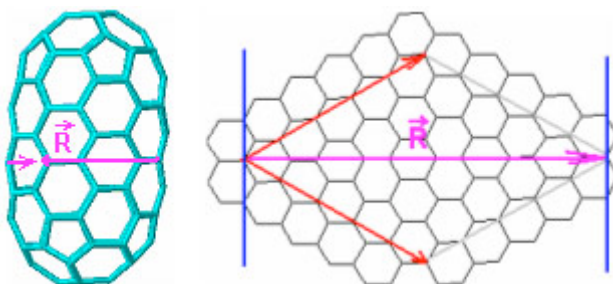


Рисунок – иллюстрация к ответу.

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 Нус-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 потребует.

(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 поглатят 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 Н-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 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.



ОН



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 гем 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 особенные

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.

Об. «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)

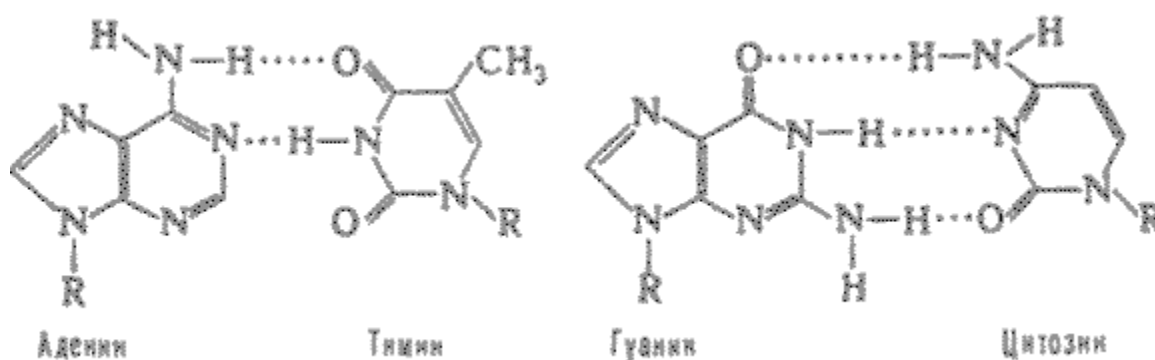
Решение

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

AAAAAAATTTTT 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 постраницационной 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?

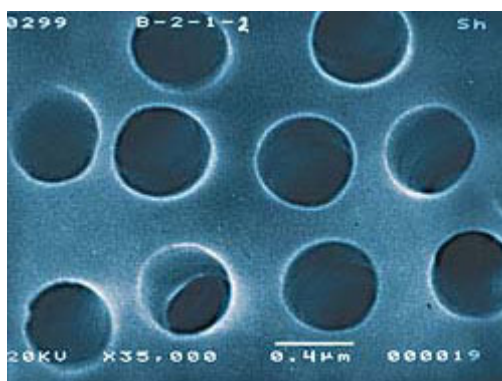
Светящиеся трансгенные рыбки получают с использованием комплекса методов генетической инженерии для получения трансгенных животных.

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 иммунных комплексов (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>

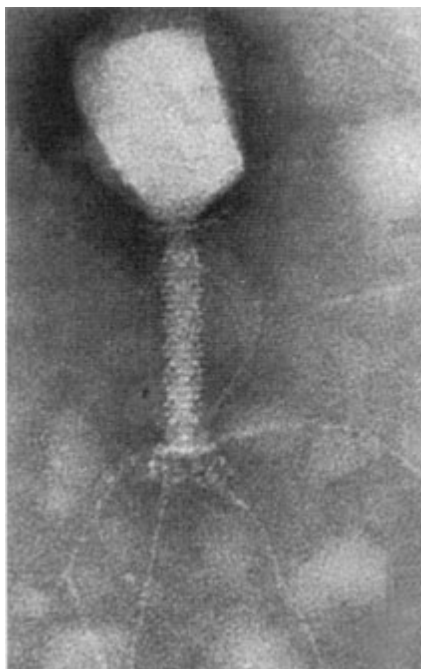
Для подробного ознакомления:

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

09. «Штучка» (базовая)

Условие

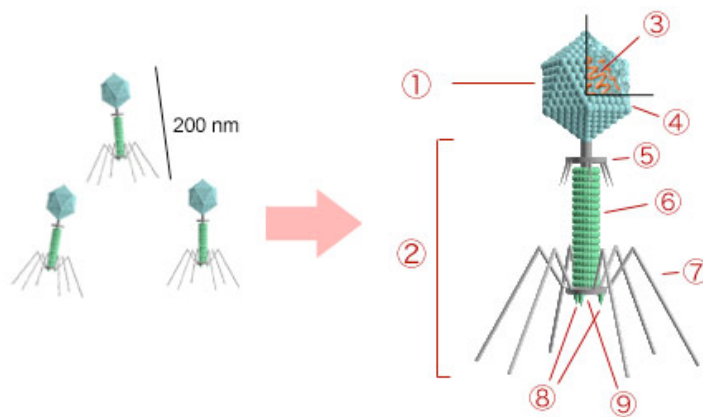
Назовите нанобиообъект, представленный на фотографии и приведите схему его строения (2 балла). Относится ли он к объектам нанотехнологии и почему? (1 балл). Можно ли эти объекты использовать в качестве лекарственных средств и если да, то каких заболеваний? (2 балла) Каковы преимущества и недостатки этих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



Решение

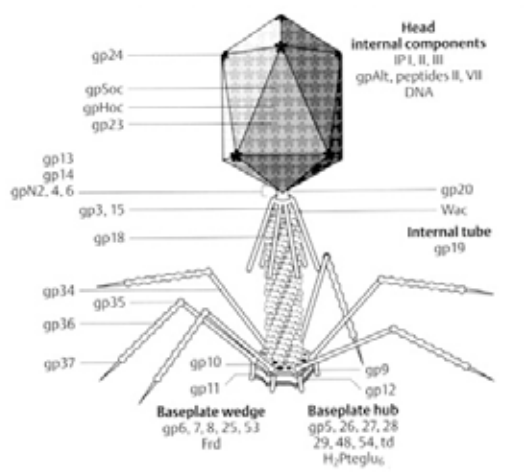
Назовите нанобиообъект, представленный на фотографии и приведите схему его строения.

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 T4 (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:

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

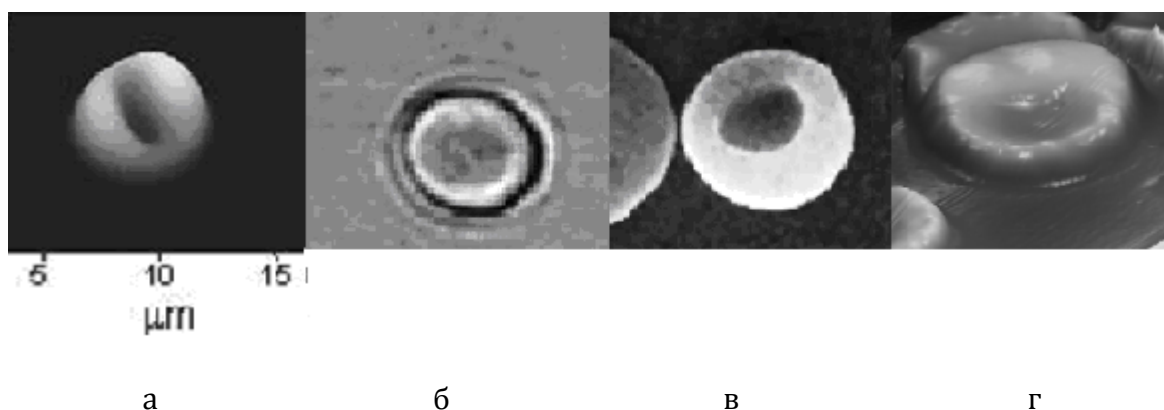


Рис.2

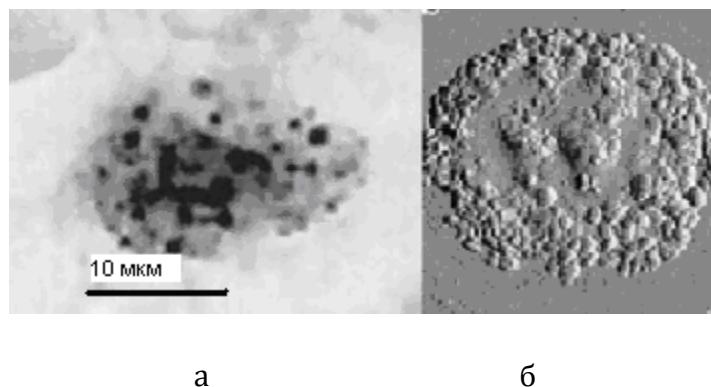
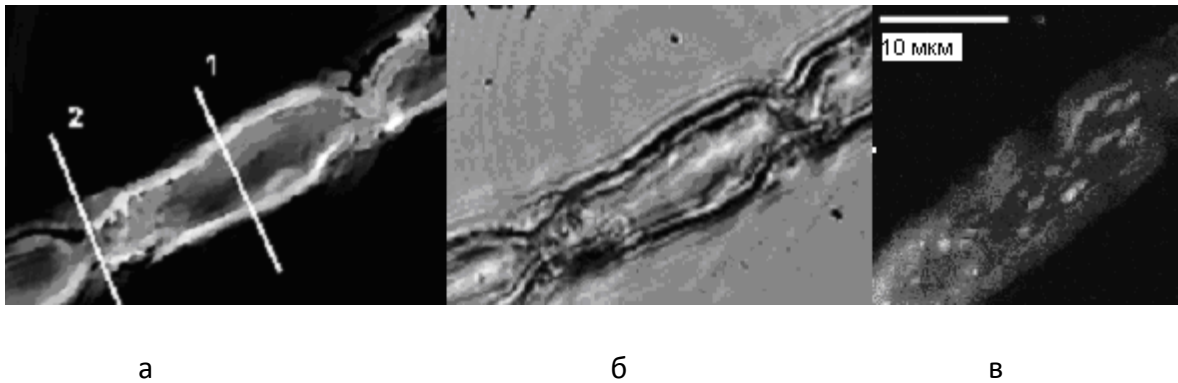


Рис.3



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. Утоньшения вдоль волокна соответствуют перехватам Ранье. Отдаленно напоминает клетку синезеленой водоросли, однако следует обратить внимание на масштаб (синезеленые 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 попадание 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 поливинилбутирала или другого полимера в подходящем растворителе. Подойдут ПВА, монтажная пена, но ткань, пропитанная ими, становится жёсткой. Возможны и другие приёмы 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 шитьём, 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. Объём фильтруемого воздуха должен превышать потребности дыхания на 30 – 50%. Избыточный очищенный воздух непрерывно выходит из под шлема и предотвращает попадание внутрь заражённого.

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; перешёл в хроническую форму;- заболевание угасло. Для решения предположить, что частица вируса существует в крови одни сутки.

Для решения начнём отсчёт 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, потребуются 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.

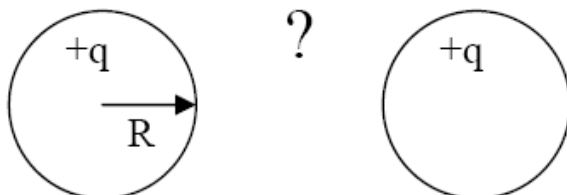
03. Школьники: Физика

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 ρ

Si равную $\rho=2 \text{ г/см}^3$, можно рассчитать массу $M = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$ и оценить минимальную скорость V_0 , при которой возможно столкновение:

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

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

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

$$(\epsilon=2.3) \text{ получим } V_0 = \frac{q}{2\sqrt{2\pi\epsilon_0\epsilon RM}} = \frac{q}{4\pi R^2 \sqrt{\frac{2}{3}\epsilon_0\epsilon\rho}} \approx 155 \text{ м/с.}$$

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 $V_T = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{kT}{4\pi R\rho}} \approx 40 \text{ м/с}$ при $T=300 \text{ К}$, 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 $V_0 \approx 26 \text{ м/с} < V_T$, 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

агломераты могут разрушаться за счет теплового движения частиц. Все это приводит к немонотонной зависимости вероятности агломерации 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 осознанным 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 ρ 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 рассеиваемого 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.

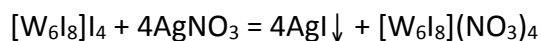
4) Каким цветом будет светить светодиодная лампа на основе квантовых точек селенида кадмия радиусом 3 нм? Для расчета используйте формулу $(E_g)^2 = (E_0)^2 + [2 \times (\hbar/2\pi)^2 \times E_0 \times (\pi/r)^2] / m$,

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 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 наногрузовик, 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).

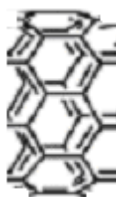


Рис. 2 Сечение колеса ($N = 8$)

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:

$m_2 N$ – масса цилиндрической части колеса;

$m_3 N^2$ – 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:

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

$$E = mgh = \frac{(m_1 + m_2 N + m_3 N^2)[1 - \cos(\pi / N)] g a \sqrt{3}}{2 \sin(\pi / N)}$$

3) Для нахождения минимума решим уравнение:

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

$$= \left(\frac{(m_1 + m_2 N + m_3 N^2) [1 - \cos(\pi / N)] g a \sqrt{3}}{2 \sin(\pi / N)} \right)' =$$

$$\frac{(m_2 + 2m_3 N) [1 - \cos(\pi / N)] g a \sqrt{3}}{2 \sin(\pi / N)} + \frac{(m_1 + m_2 N + m_3 N^2) (\sin^2(\pi / N) - \cos(\pi / N) [1 - \cos(\pi / N)]) g a \sqrt{3}}{2 \sin^2(\pi / N)} \cdot \left(-\frac{\pi}{N^2} \right) =$$

$$\frac{(m_2 + 2m_3 N) [1 - \cos(\pi / N)] g a \sqrt{3}}{2 \sin(\pi / N)} - \frac{\pi (m_1 + m_2 N + m_3 N^2) [1 - \cos(\pi / N)] g a \sqrt{3}}{2 N^2 \sin^2(\pi / N)} = 0$$

Далее используем асимптотические формулы для тригонометрических функций:

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

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

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

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

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

Найдем N:

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

Найдем энергию:

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

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 $r_{\text{ч}} = 0.5 \text{ мм}$. 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 $F_{\text{тр}}$ описывается законом Стокса

$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta v$, 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.

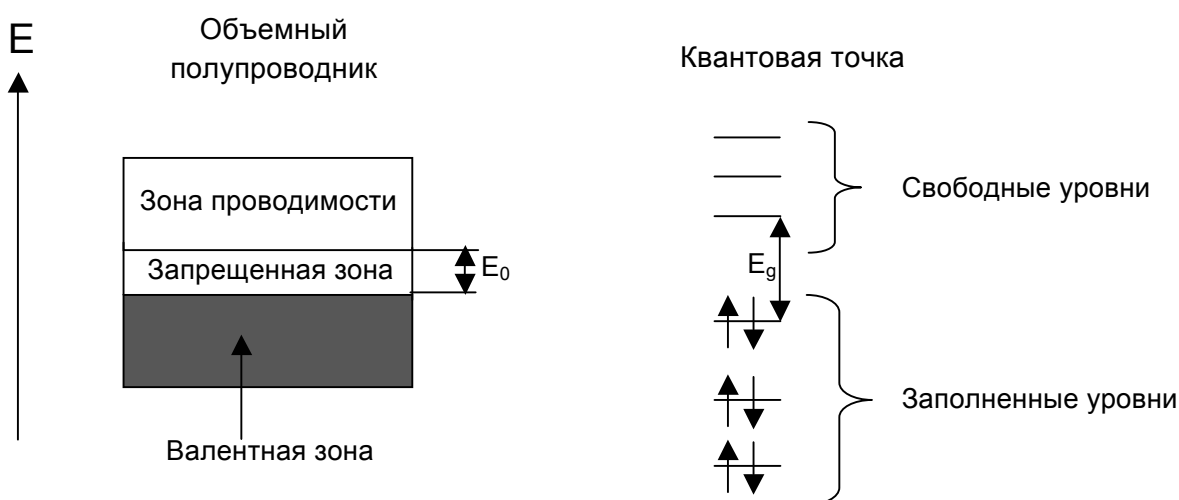
6) Напишите уравнение реакции получения квантовых точек по указанной выше методике (1 балл).

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)



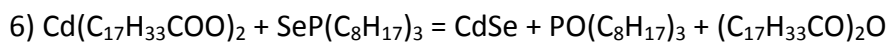
2) Дырка – возбужденное квантовое состояние многоэлектронной системы, характеризующееся тем, что одно из одноэлектронных состояний свободно (из физической энциклопедии). Дырка – точка, откуда ушел электрон и которую можно представить как квазичастицу с положительным зарядом, равным заряду электрона (по-простому).

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 $E_g = hv = hc/\lambda = (6.62 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}) \times (3 \times 10^8 \text{ м/с}) / (4 \times 10^{-7} \text{ м}) = 4.97 \times 10^{-19} \text{ Дж}$. 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 $r = 1.88 \times 10^{-9} \text{ м}$ 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 : $\varphi^* = (\varphi_3 + \varphi_0)/2$. Для оценок и качественных рассуждений часто пользуются следующей упрощенной формулой для плотности туннельного тока j_t , протекающего между двумя проводниками, разделенными вакуумным туннельным барьером:

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

где j_0 – постоянная, зависящая от разности потенциалов между проводниками, $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, m_e – 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)?

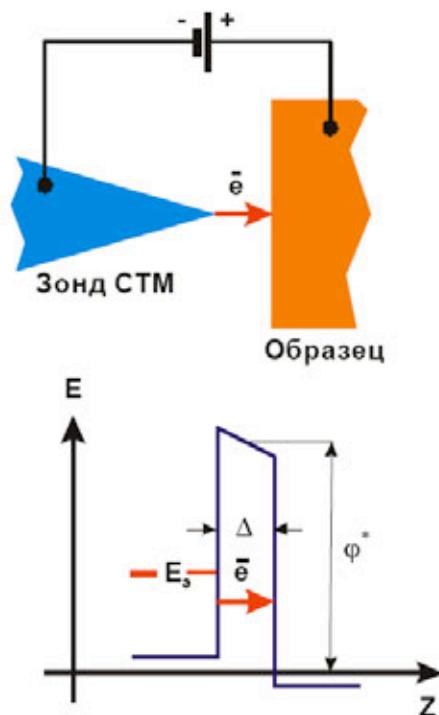


Рис.1. Схема, иллюстрирующая принцип работы СТМ за счет туннелирования электронов через потенциальный барьер: E – энергия, E_s – энергия туннелирующих электронов, Z – пространственная координата, Δ – ширина и ϕ^* – эффективная высота туннельного барьера.

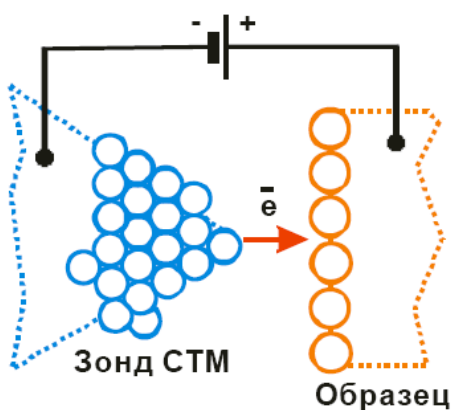


Рис.2. Схематическое изображение атомной структуры участков конца зонда и поверхности образца, между которыми происходит туннелирование при работе СТМ.

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 $\hbar = 2\pi\hbar$, и умножим числитель и знаменатель дроби на массу частицы m . Затем применим определение импульса $p = mv$ и связь импульса с волновым вектором $k = 2\pi/\lambda$. Получается цепочка равенств:

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

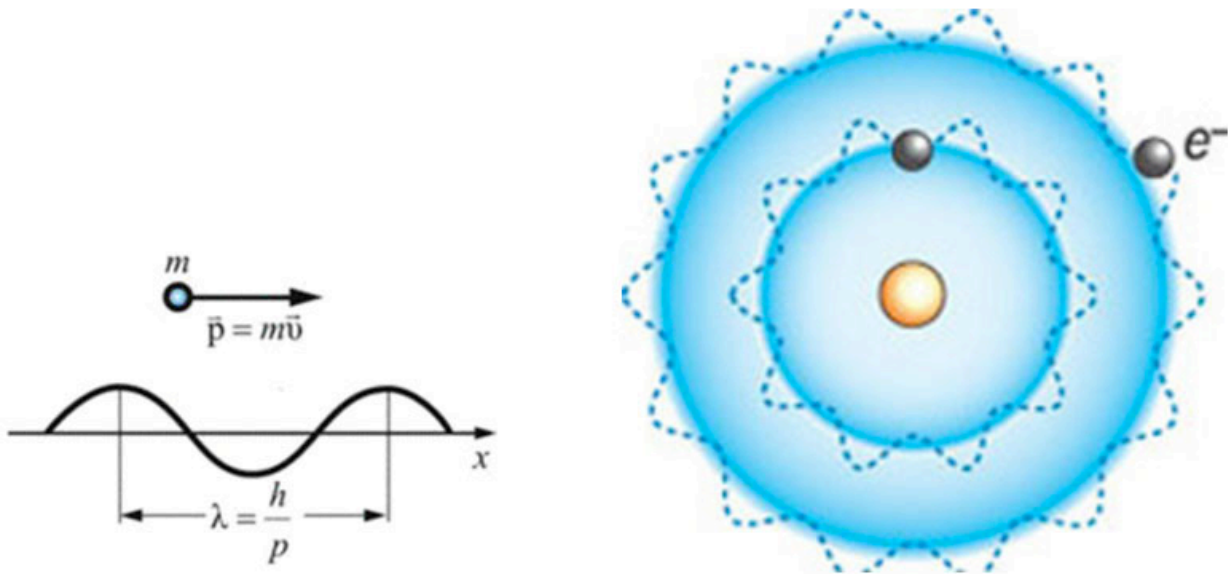
что и является искомой связью.

Второй друг рассуждал по-другому. Энергия и частота связаны соотношением $E = \hbar\omega$. Энергия в случае свободной частицы равна $E = mv^2/2$, а импульс равен $p = mv$. Из двух

последних равенств получаем, что $\hbar\omega = \hbar\omega_0$. Учитывая, что $p = \hbar k$, имеем: $\hbar\omega = \hbar\omega_0 = \hbar^2 k^2$. Отсюда следует ответ:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 = \hbar^2 k^2 \quad (3)$$

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):

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

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:

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

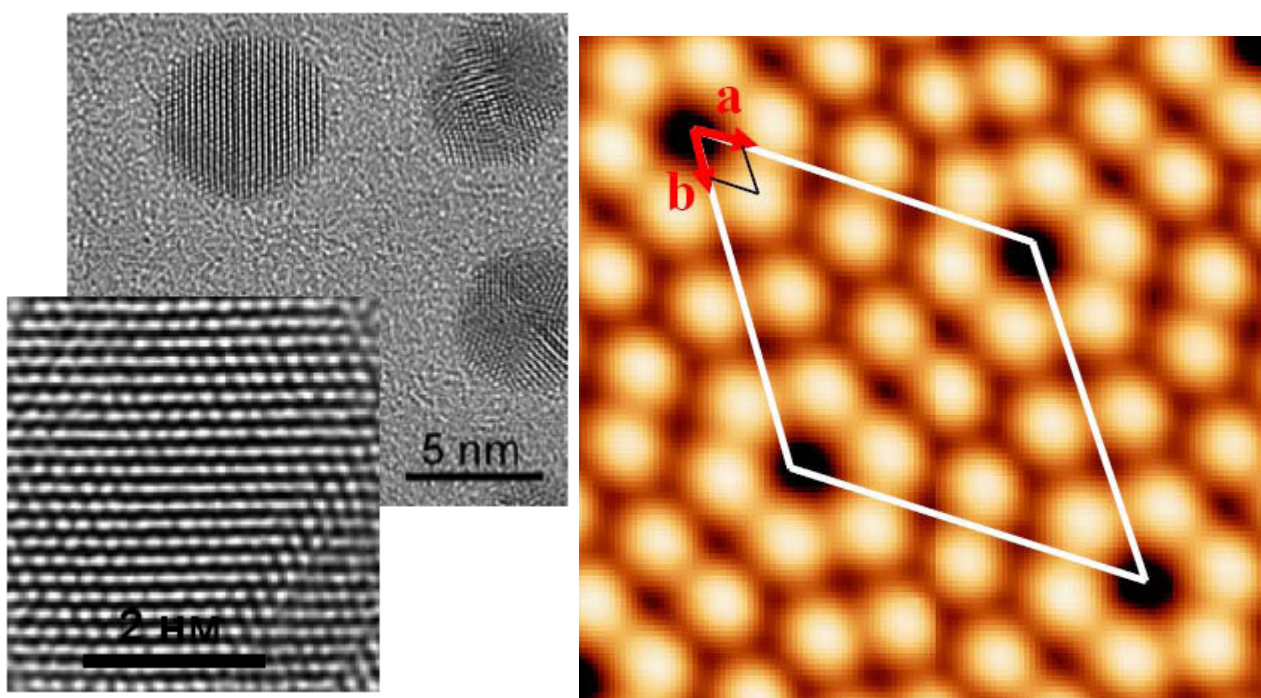
Таким образом, частота и волновой вектор связаны формулой (3'), которая отлична от формулы (3) второго друга. Отличие заключается в присутствии большого слагаемого в правой части, соответствующего энергии покоя, и поправками, которые в нерелятивистском пределе можно считать малыми (обозначены многоточием). 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 неопределённости 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, успевают 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 поле 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.

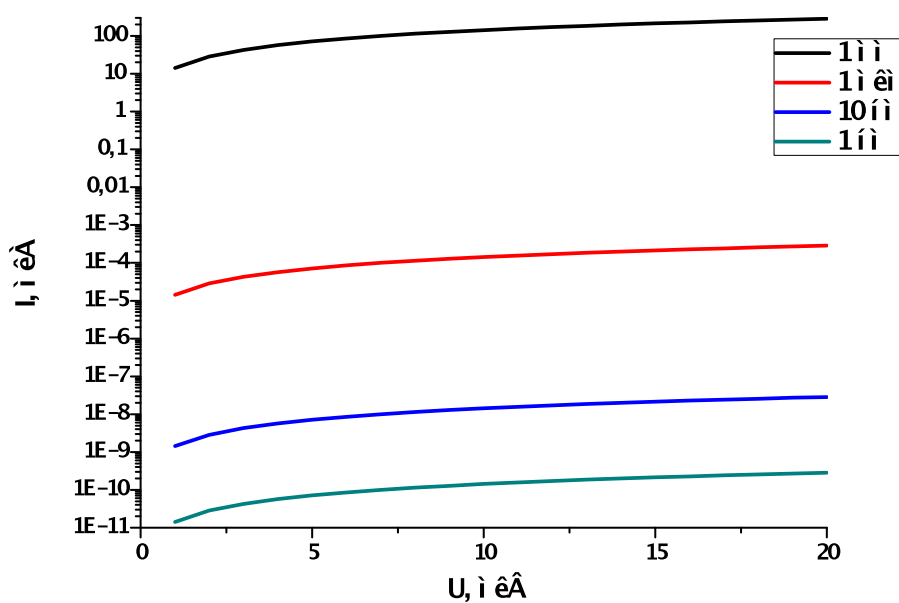
Формулы для расчёта:

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

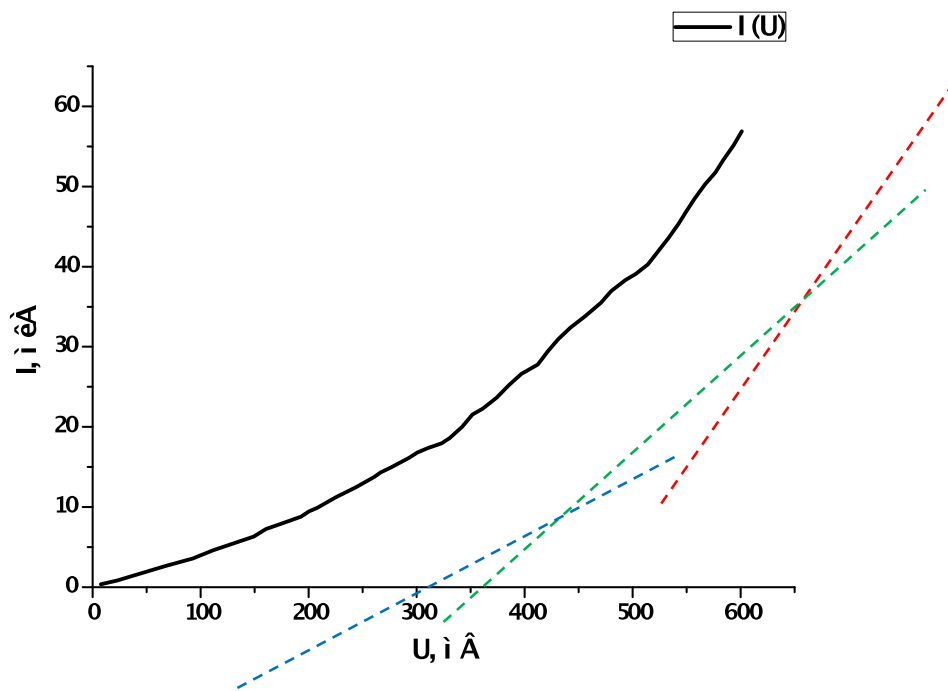
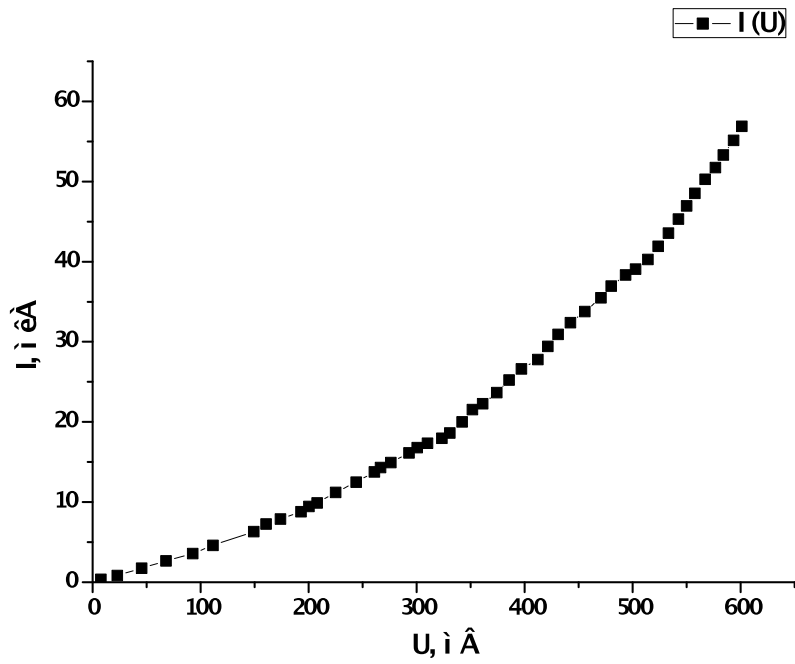
Пусть $l=1\text{м}$.

Диаметр	Диаметр, м	$S_{\text{сеч}}, \text{м}^2$	$R, \text{Ом}$
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.

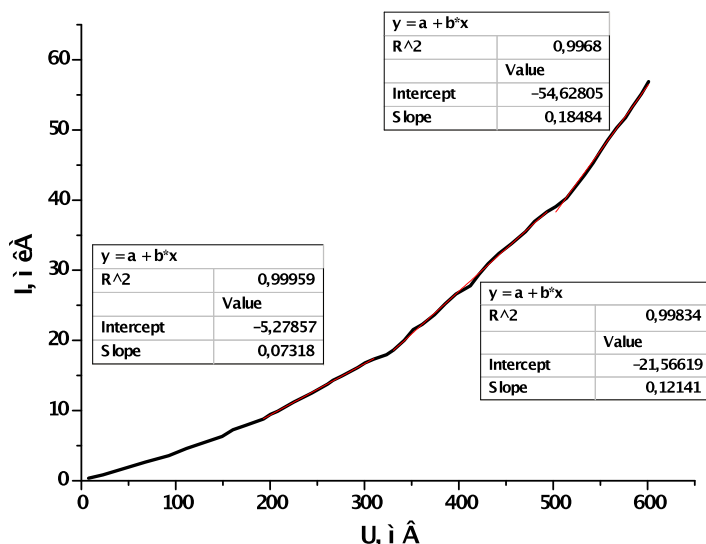


На представленном графике чётко можно выделить как минимум 3 области с различными углами наклона кривой (отмечено красным, зелёным и синим). Рассчитаем углы наклона для 3-х участков:

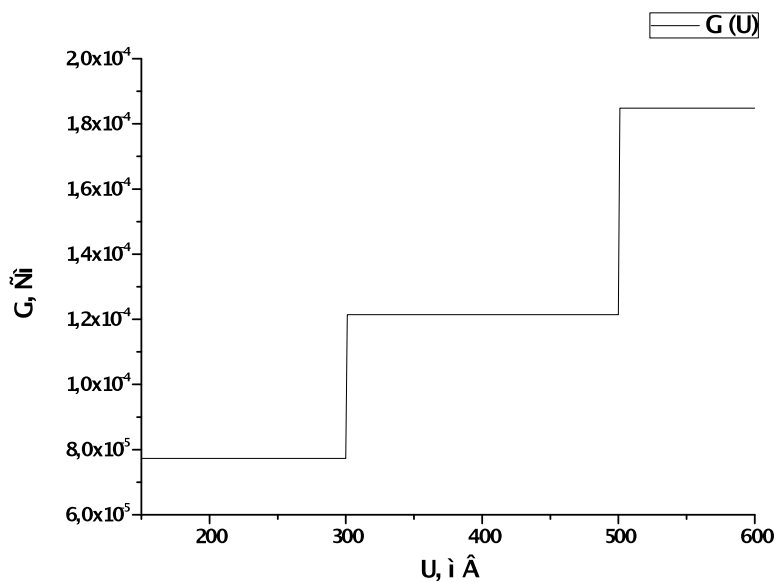
$$\text{от } 150 \text{ до } 300 \text{ мВ} - 0,07318 \text{ мкА/мВ} = 7,7318 \cdot 10^{-5} \text{ См} = G_0;$$

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

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.

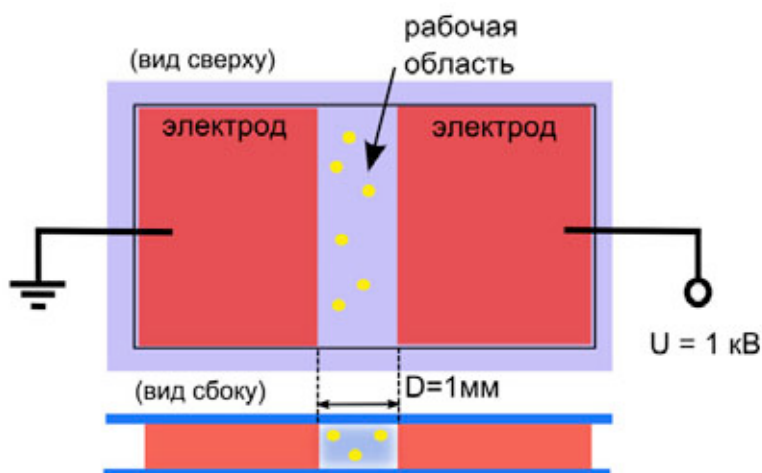
$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж*с, следовательно получаем $G_0 = 7,75 \cdot 10^{-5}$ См.

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

11. «Возвращение Милликена» (повышенной сложности)

Условие

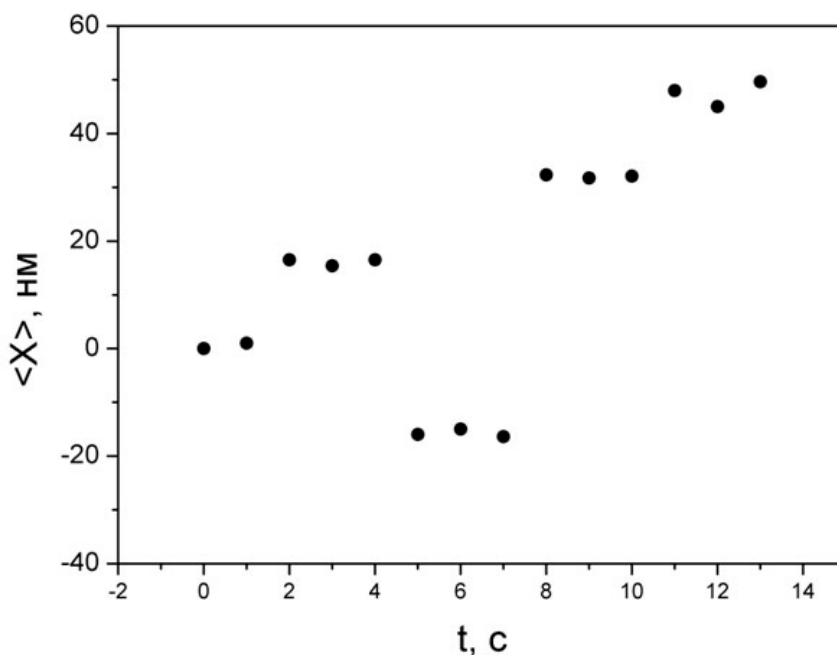
... И снова про метод **оптического пинцета**, как способ измерения даже не нано, а фемтосиловых взаимодействий. В дистиллированной деионизованной воде (динамическая вязкость $\eta = 0.001$ Па·с) плавают полимерные сферические микрочастицы радиуса $R = 1$ мкм. Жидкость с частицами помещена в зазор между 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.

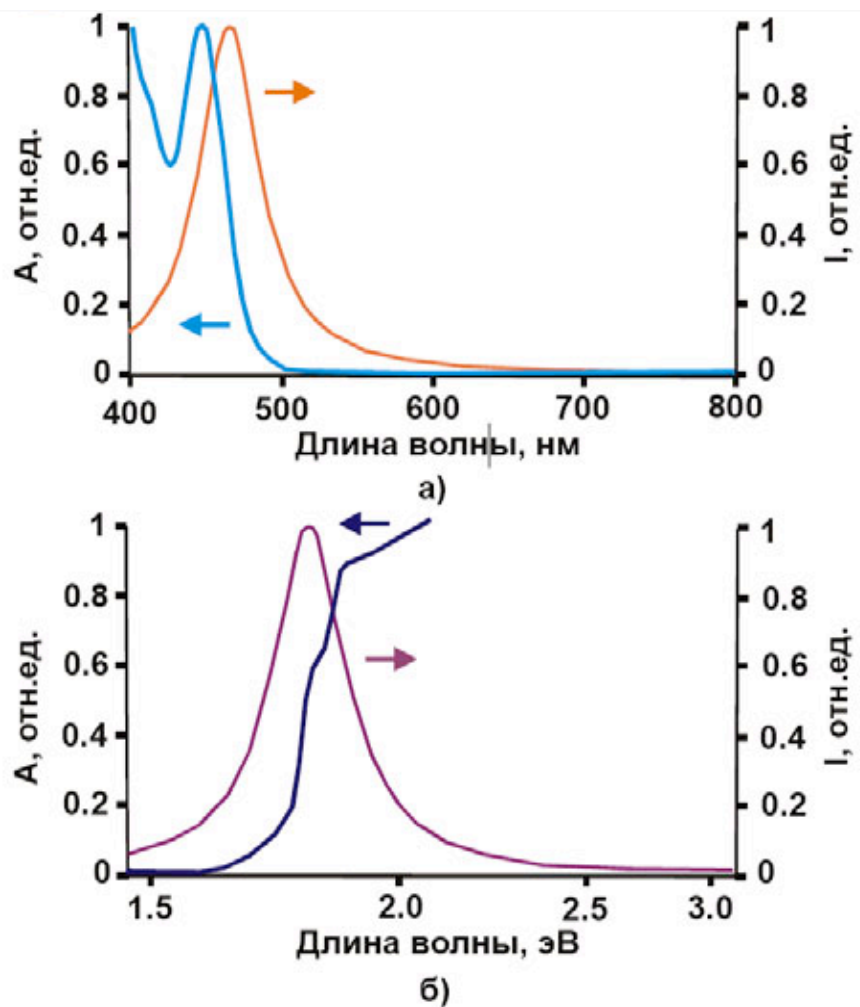


Рис.1. Спектры поглощения и люминесценции наночастиц из CdSe, «растворенных» в гексане: A – поглощение, I – интенсивность люминесценции. Спектры изображены так, как они часто изображаются в научных статьях. Длины волн возбуждающего излучения составляли 355 нм и 3.50 эВ, соответственно. Длины волн, соответствующие максимумам люминесценции равны 465 нм и 1.83 эВ соответственно.

Вопрос 1. Имел ли право исследователь, измерявший спектр на рис.1б, 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.1б (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 K , 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)?

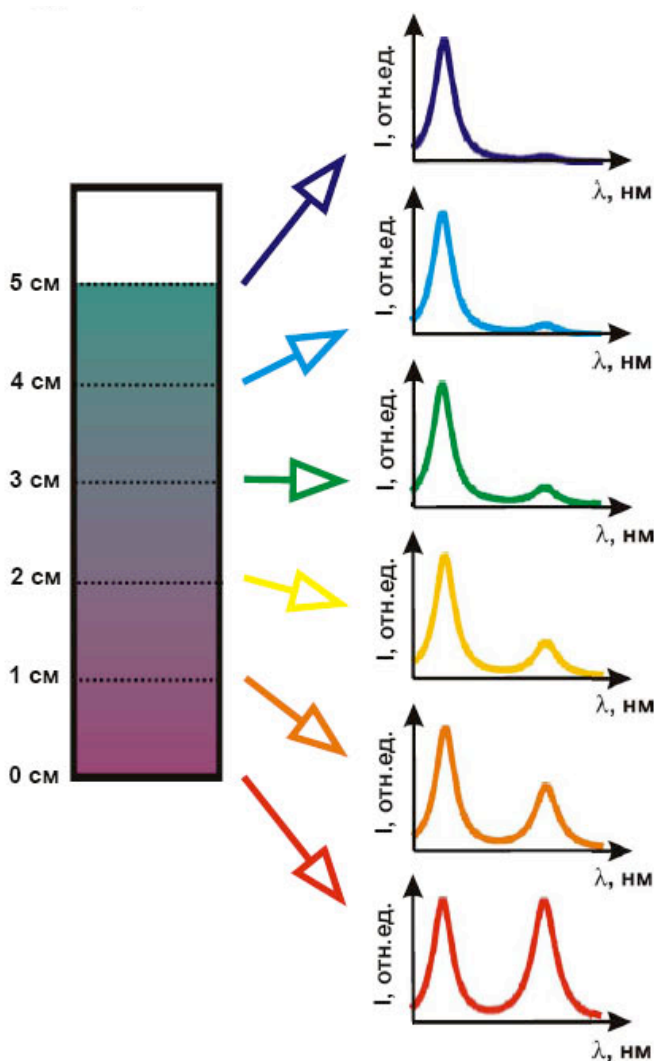


Рис.2. Спектры люминесценции «раствора» смеси квантовых точек из CdSe в гексане, измеренная на различных расстояниях от дна сосуда: - длина волны излучения, I – интенсивность. Длина волны возбуждающего излучения 355 нм

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**)

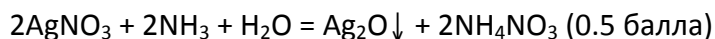
4) Как при помощи подручных средств определить толщину серебряной пленки зеркала, не нанося ему существенных повреждений? Предложите свои способы решения этой задачи (**2 балла**).

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

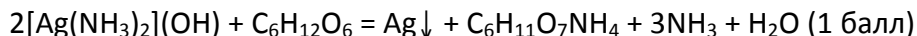
1) Сначала выпадает осадок Ag_2O



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)**

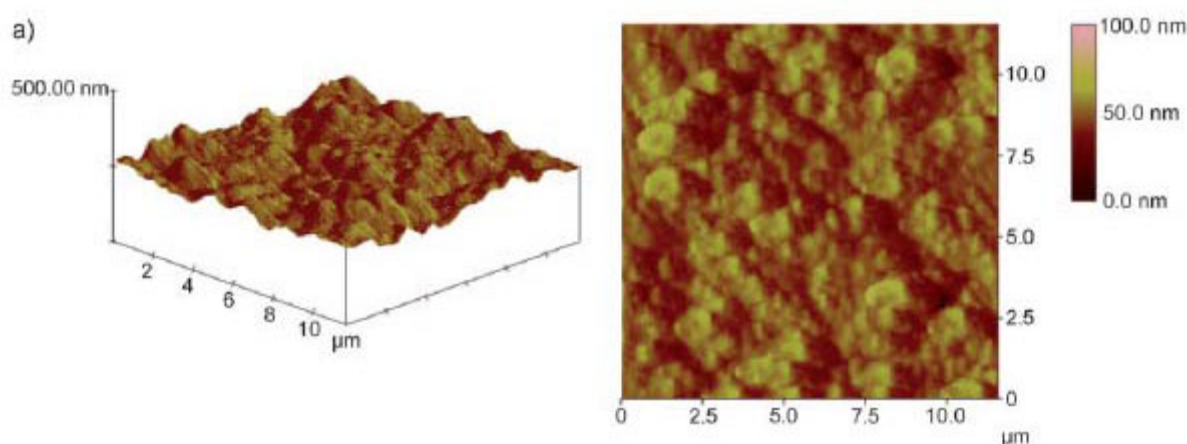
3. Под действием реагента А возможна полимеризация некоторых мономеров. Приведите уравнения химических реакций, протекающих на стадиях инициирования и роста цепи при полимеризации стирола в присутствии реагента А. Каким из способов (в блоке, в растворе, в эмульсии) возможна полимеризация а) метилметакрилата 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 имплантанта площадью 100 см^2 (для расчетов примите, что дефекты можно представить полусферами. Необходимые геометрические параметры приблизительно 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 трэйсеров, 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: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$.

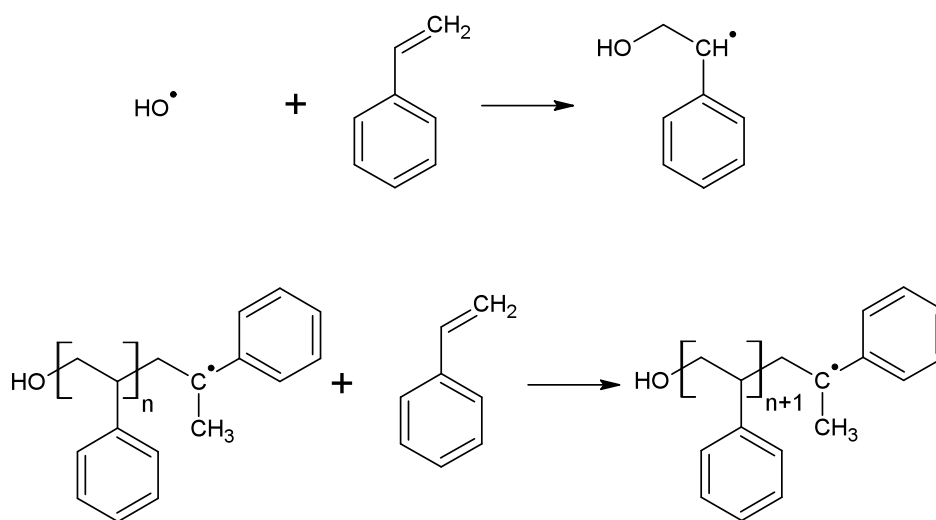
Основными применениями считаются:

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.

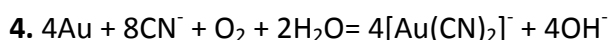
3. Инициирование и рост цепи происходят под действием генерируемых гидроксильных радикалов и описываются классической схемой



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 яблочководства» (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, плодоярки, 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)

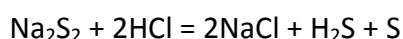
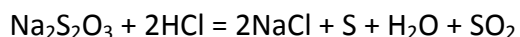
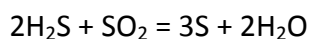
3) В чем, по-вашему, заключается сущность действия препарата? (3 балла)

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.

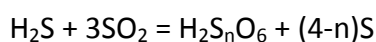
5) Каким образом можно более эффективно использовать нанотехнологии для защиты урожая яблок на даче от многочисленных вредителей? Предложите свои идеи. Учтите, что предложенный способ должен быть по возможности экологически безопасным, недорогим и применимым ... на даче (2 балла).

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 политионовых 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 $4\pi r^2 = 4\pi \times (0.03 \text{ м})^2 = 0.0113 \text{ м}^2$. 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 средством 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.

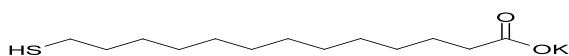
1.

а) коагуляция

б) золь

2.

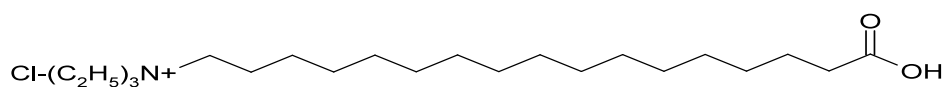
а) Формула стабилизатора



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.

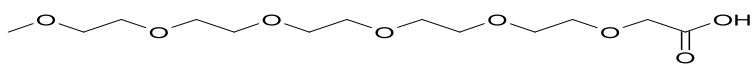
в) Формула стабилизатора



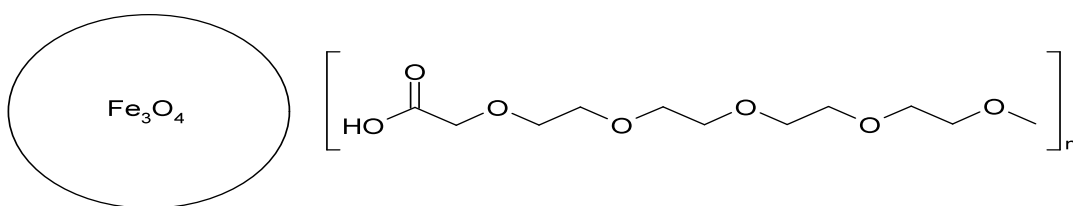
Данный стабилизатор связывается с поверхностью частицы за счет межмолекулярного электростатического взаимодействия. Аммониевые группы стабилизатора занимают места в узлах кристаллической решетки, достраивая кристалл.

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

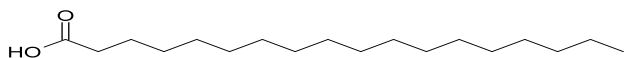


Если же изменять поверхность частиц нельзя, то, в качестве эксперимента, стабилизировать намагниченными наночастицами состава

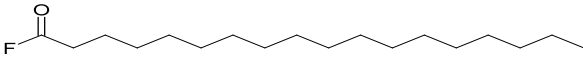


В обоих случаях золь стабилизируется за счет барьерного эффекта.

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



Если же изменять поверхность частиц нельзя, то можно использовать большое сродство атома бора к фтору и кислороду, а также его склонность к образованию много центровых связей, и применить стабилизатор



В обоих случаях золь стабилизируется за счет барьерного эффекта.

3. Примем плотность оксида равной $\rho = 5200 \text{ кг/м}^3$, а площадь «посадочного места» для кислоты $\sigma = 0.25 \text{ нм}^2$.

При радиусе частицы r максимальное количество молекул стабилизатора, которое сможет уместиться на частице, равно

$$N_{acid} = \frac{4\pi r^2}{\sigma},$$

и максимальная масса стабилизатора равна

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

Масса частицы без стабилизатора равна

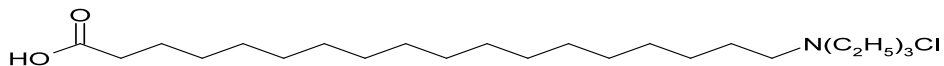
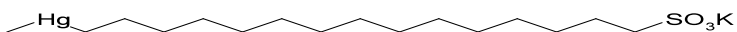
$$m_{part} = \frac{4\pi r^3}{3} \rho$$

Условие равенства массовой доли 1% запишется так:

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

Подставляя в вышеприведенную формулу молярную массу [$M(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2) = 0.284 \text{ кг/моль}$] и все остальные численные данные, получаем $r \approx 0.1 \text{ мкм}$.

4. В раствор следует добавить два стабилизатора:



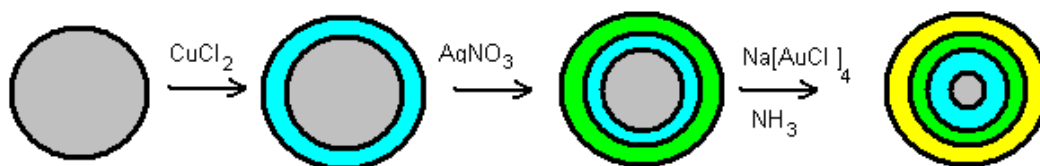
поддерживая при этом pH около 5 с помощью буфера. Первый из них будет преимущественно связываться с сульфидом цинка (из-за сродства ртути к сере), второй – с оксидом. При этом, благодаря ионогенным группам стабилизаторов, частицы сульфида цинка примут отрицательный заряд, а оксида – положительный. Далее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

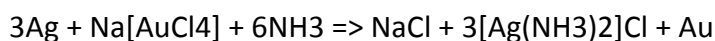
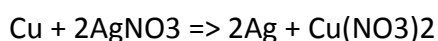
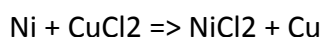
Предположим, что диффузии металла из более глубоких слоёв “матрёшки” нет, то есть серебро восстанавливается только за счёт меди и так далее. Рассчитайте, какие размеры должна иметь частица на каждой из стадий. **(5 баллов)**

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:

$A_r(\text{Au}) = 197$ $n(\text{Au}) = 1,52 \cdot 10^{-17}$ (моль) (валентность - 3);

$A_r(\text{Ag}) = 108$ $n(\text{Ag}) = 7,73 \cdot 10^{-18}$ (моль) (валентность - 1);

$A_r(\text{Cu}) = 63,5$ $n(\text{Cu}) = 4,13 \cdot 10^{-18}$ (моль) (валентность - 2);

$A_r(\text{Ni}) = 59$ $n(\text{Ni}) = 6,32 \cdot 10^{-19}$ (моль) (валентность - 2);

Произведём расчёт количества каждого металла, который необходим для реакции.

Для восстановления суммарно меди, серебра и золота требуется:

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

Для восстановления суммарно серебра и золота требуется:

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

Для восстановления золота требуется:

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

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

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

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

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

Найдём массу каждой оболочки, которая получается при реакции:

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

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

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

Найдём объём каждой оболочки:

Объём никеля = $m(\text{Ni})/\rho(\text{Ni}) = 1,85 \cdot 10^{-15}/8,9 = 207865$ (нм³);

Объём меди = $m(\text{Cu})/\rho(\text{Cu}) = 1,96 \cdot 10^{-15}/8,92 = 219730$ (нм³);

Объём серебра = $m(\text{Ag})/\rho(\text{Ag}) = 5,77 \cdot 10^{-15}/10,491 = 549728$ (нм³);

Рассчитаем объём каждой частицы:

Объём никель = 207865 (нм³);

Объём никель+медь = 219730 + 4189 = 223920 (нм³);

Объём никель+медь+серебро = 549728 + 33510 = 583238 (нм³).

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.

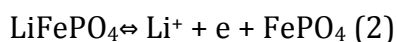
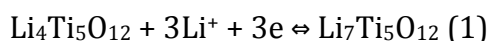
06. «Литий или дрова?» (базовая)

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 $170 \times 0.95 = 161.5 \text{ мА} \times \text{ч} / \text{г} = 581 \text{ Кл} / \text{г}$. Тогда общая энергия, необходимая для работы ноутбука, равна $581 \text{ Кл} / \text{г} \times 3000 \text{ г} \times 3.5 \text{ В} = 6100500 \text{ Дж}$. Полезная теплота сгорания дров составляет $10^6 \text{ Дж} / \text{кг} \times 0.25 = 250000 \text{ Дж} / \text{кг}$. Тогда масса дров равна $6100500 \text{ Дж} / 250000 \text{ Дж} / \text{кг} = 24.4 \text{ кг}$.

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
P , ГПа	<1	19	33	35	25
T , 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**)

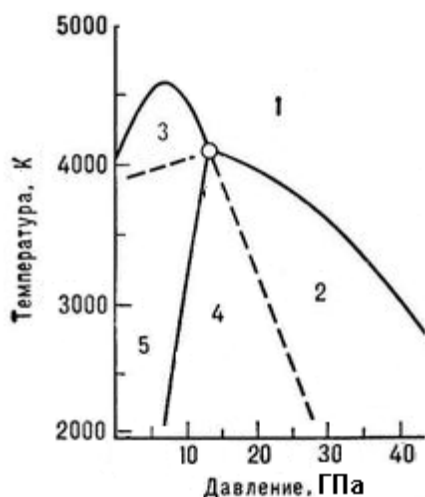


Рис. 1. Области существования углерода в различных состояниях (диаграмма состояния): 1 — жидкость; 2 — стабильный алмаз; 3 — стабильный графит; 4 — стабильный алмаз и метастабильный графит; 5 — стабильный графит и метастабильный алмаз.

В одной статье упоминалась предположение «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 $\text{KNO}_3, \text{S}, \text{C}$

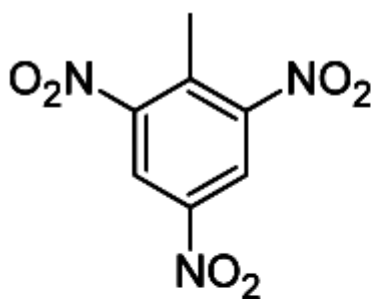
ТНТ (тринитротолуол) $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$

БТФ (бензотрифуроксан) $\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$

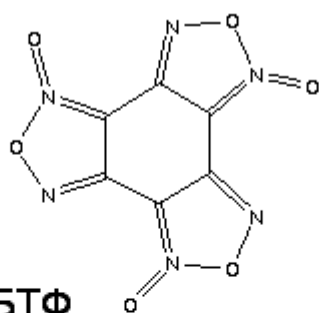
Гексоген (циклотриметилентринитрамин) $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$

Нитроглицерин $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$

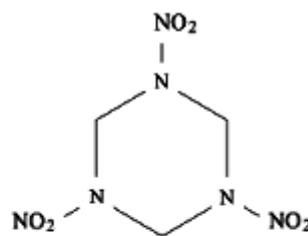
Пироксилин (тринитрат целлюлозы) $\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5$



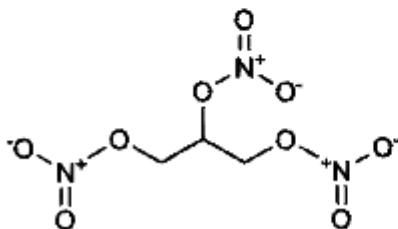
ТНТ



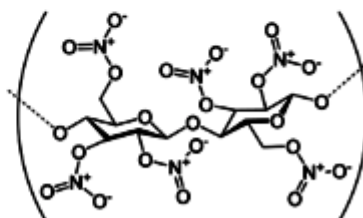
БТФ



Гексоген



нитроглицерин

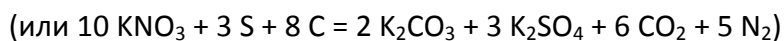
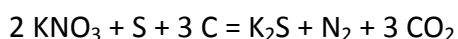


пироксилин

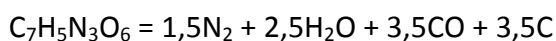
Рисунок – иллюстрация к ответу.

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

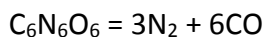
а) Дымный порох



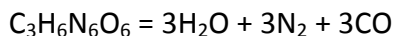
б) ТНТ (тринитротолуол)



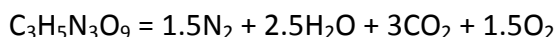
в) БТФ (бензотрифуроксан)



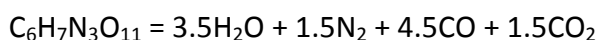
г) Гексоген (циклотриметилентринитрамин)



д) Нитроглицерин



е) Пироксилин (тринитратцеллюлозы), $C_6H_7(NO_2)_3O_5$



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.

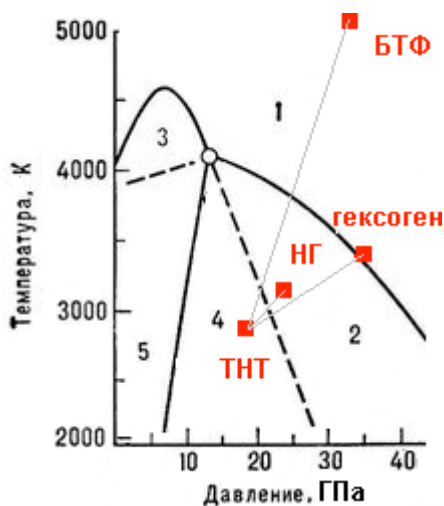


Рисунок – иллюстрация к ответу.

В одной статье упоминалась предложение «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 C₆₀) 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 руды 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)

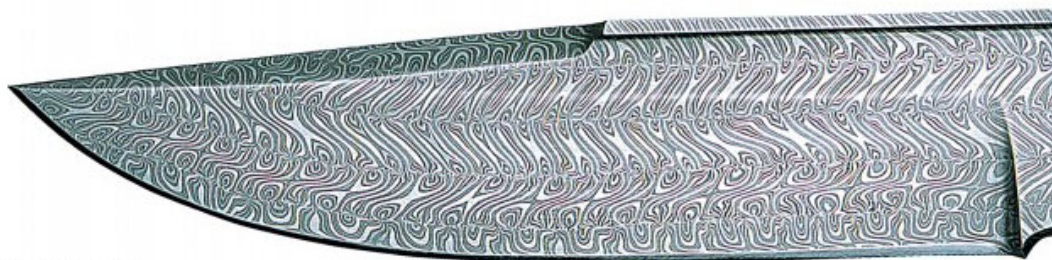
Что означало появление хлюпающего звука? (1 балл)

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 (Fe₃C) (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°С) 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°С, 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°С, 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°С (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 («сцементированы») 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. Имобилизацию пептидов А, В и С проводили погружением покрытой золотом кварцевой пластинки в 1mM 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 **серасодержащей** 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 1mM 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 присутствии 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 $\left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)$, моль/(л·с)	E_a (кДж/моль)
Нет	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
Fe^{2+}/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 pH (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)**

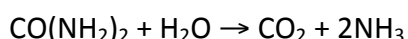
Высокую активность ферментов можно объяснить за счет понижения энергии активации катализируемой реакции за счет образования фермент-субстратного комплекса в качестве промежуточного соединения. При этом субстрат присоединяется к специфическому участку на ферменте, называемому активным центром. Активный 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 дегидрогеназ, 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

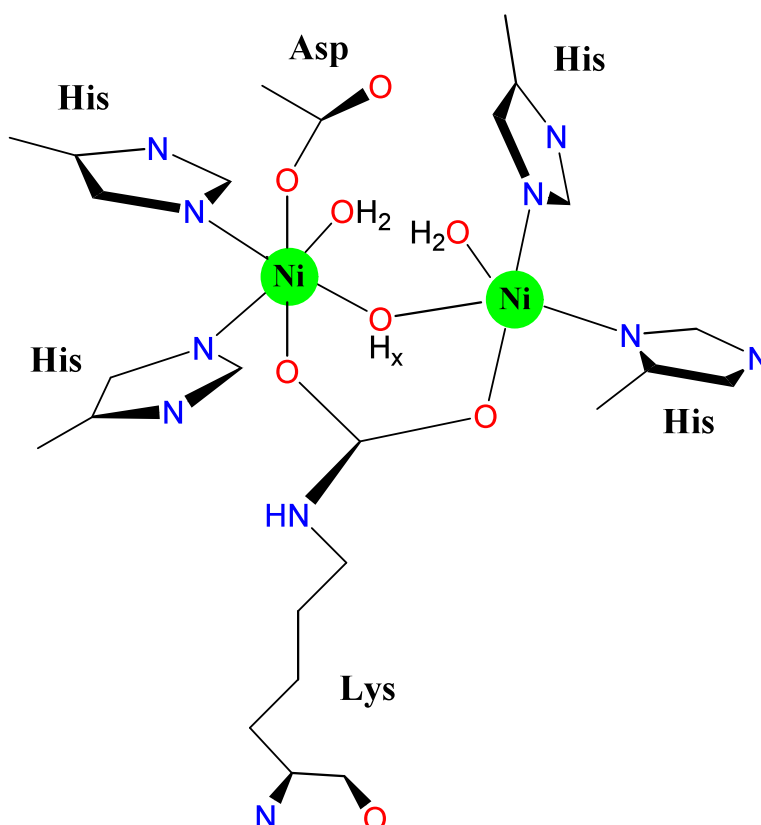
данной проблемы является иммобилизация белков, то есть закрепление белка на какой-либо поверхности. Выберите метод иммобилизации и наноматериал, на который будет проводиться иммобилизация, для создания высокоэффективного сенсора на основе уреазы, обладающего высокой стабильностью во времени (**4 балла**). 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 аспарагина, 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.



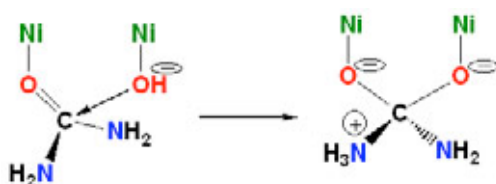
Активный центр

Присоединение мочевины

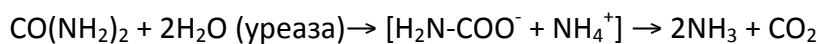
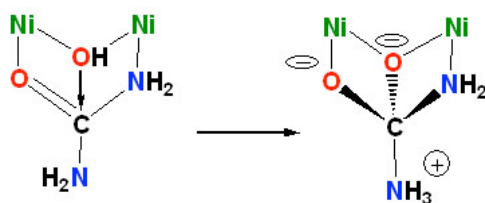
Переходное состояние

3. Механизм ферментативного действия уреазы

Монодентное связывание и активация

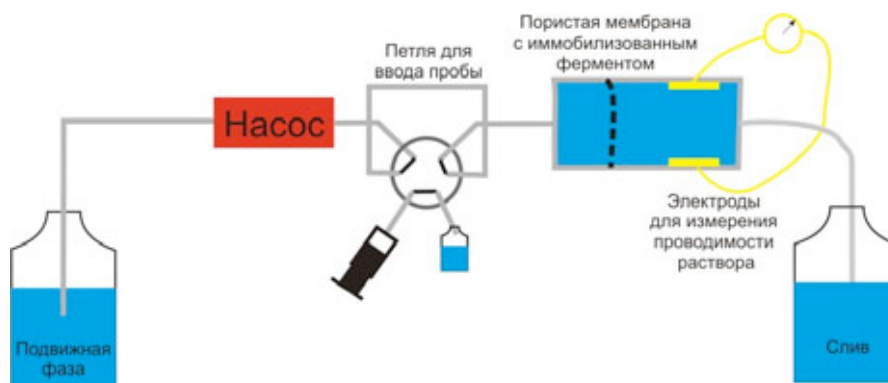


Бидентатное связывание и активация



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 неадсорбированного 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.

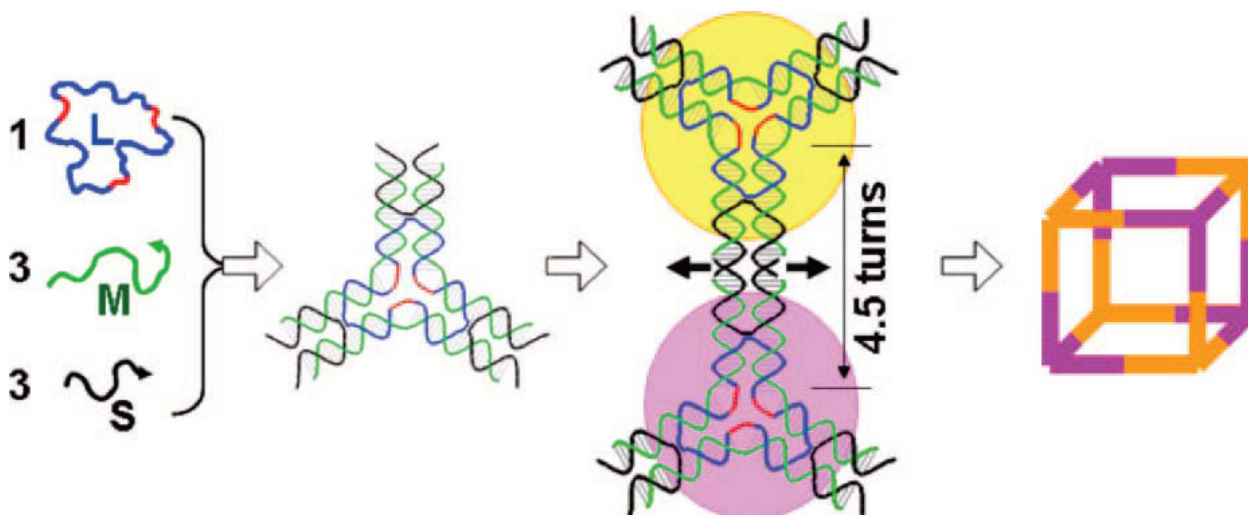
11. «Наноконструктор из ДНК» (повышенной сложности)

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 $0,33 \cdot 45 = 14,85 \text{ нм}$. 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

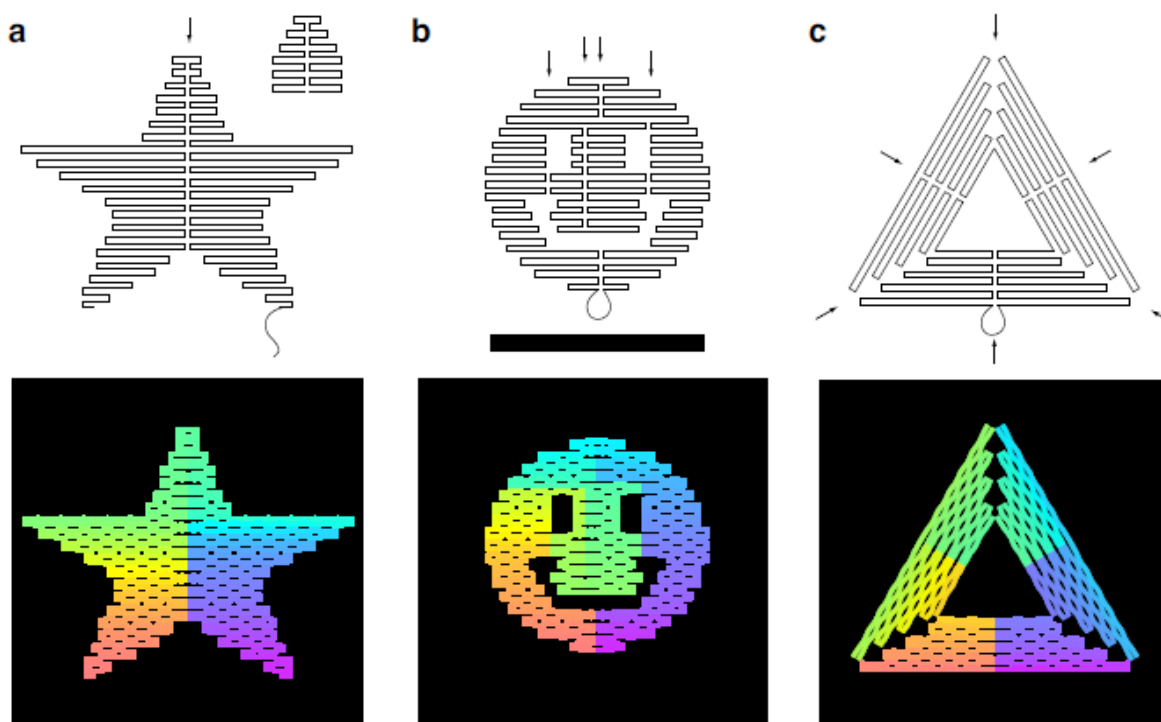
диагонали, то есть $a\sqrt{3}$. Длина ребра куба была посчитана в вопросе 5 и составляет 18,85 нм. Следовательно $(18,85*\sqrt{3})/2 = 16,3$ нм.

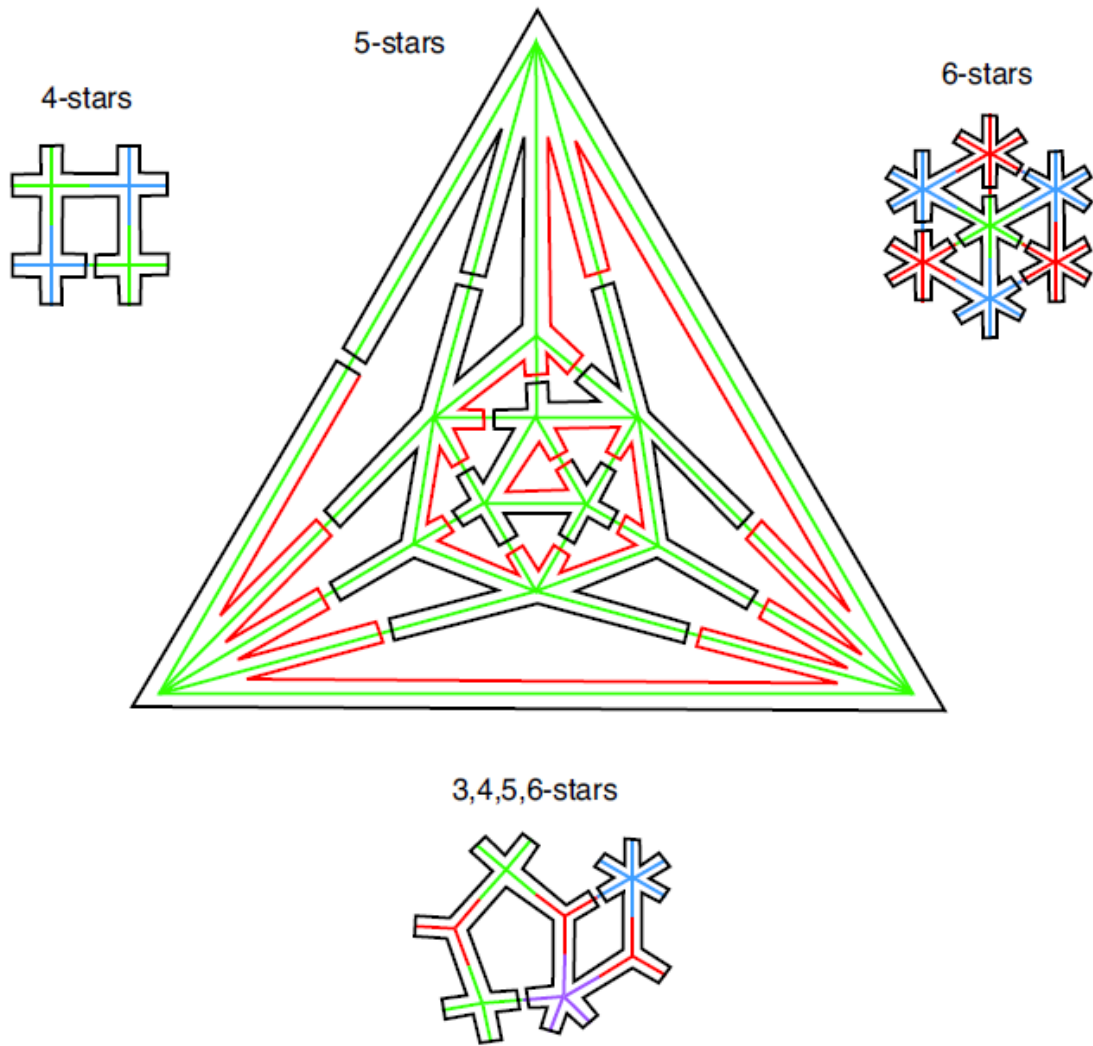
Ответ 7.

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

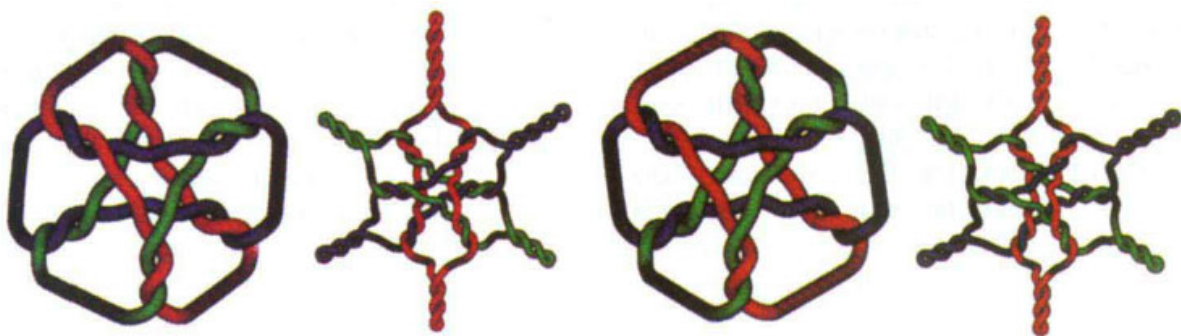
Ответ 8.

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

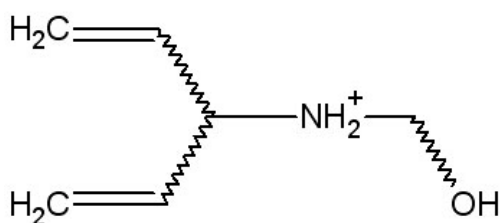
Важнейшая проблема современной технологии (и нанотехнологии, в том числе) – создание искусственных устройств, подражающих действию мышечных волокон, но превосходящих их по физическим свойствам или простоте управления. Ключевой элемент искусственной мышцы – материал, способный резко изменять свои размеры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

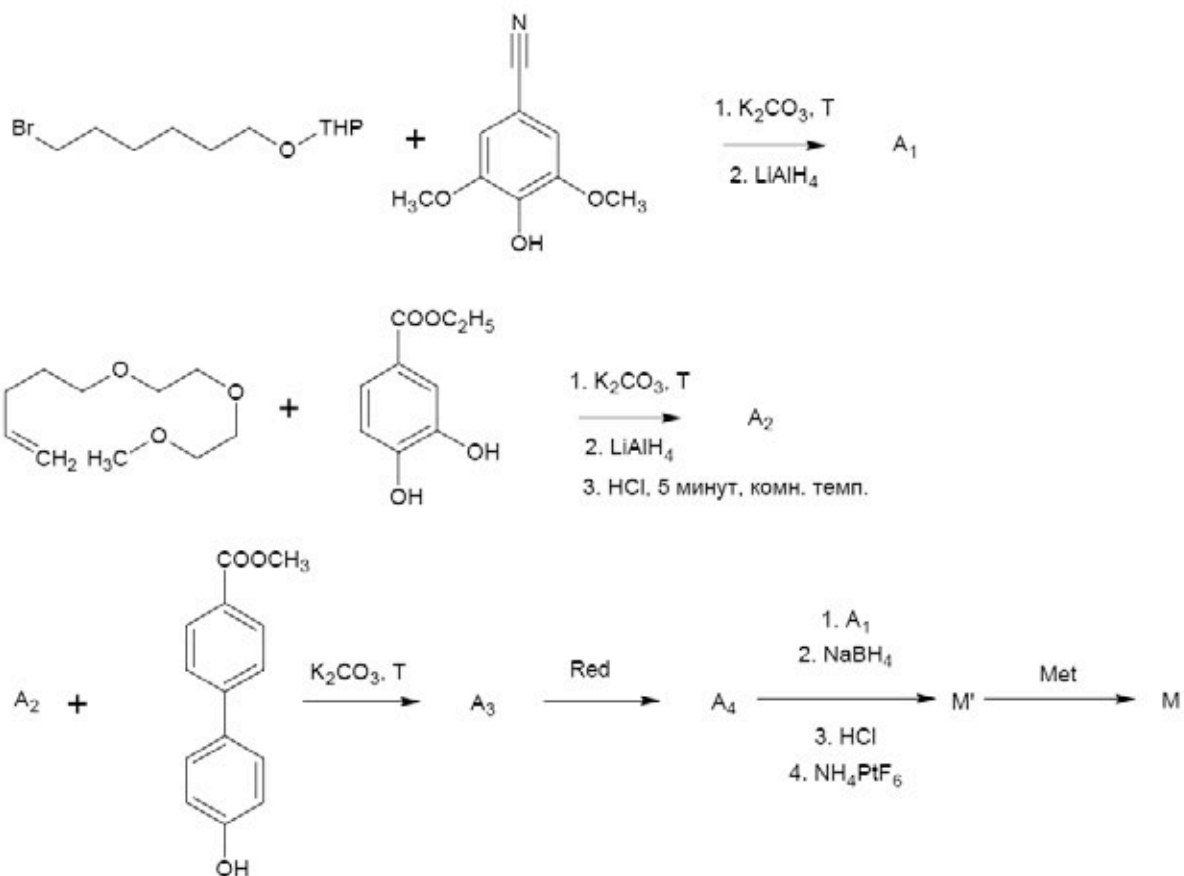
Синтез одной из подобных молекул описан ниже. Вначале синтезируется мономер М. При рассмотрении схемы учтите, что:

- ТНР – защитная группа, снимаемая в кислой среде
- в структуре А₂ 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 М' 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 окружающей среды, начиная от pH 10? (1 балл)

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

Решение

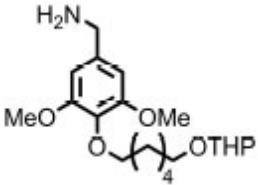
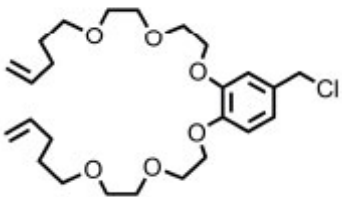
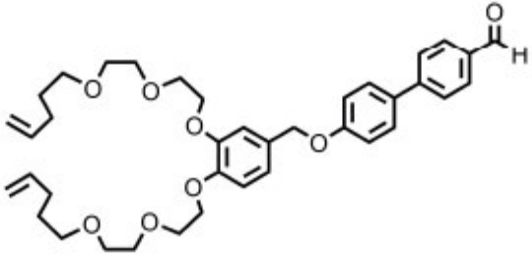
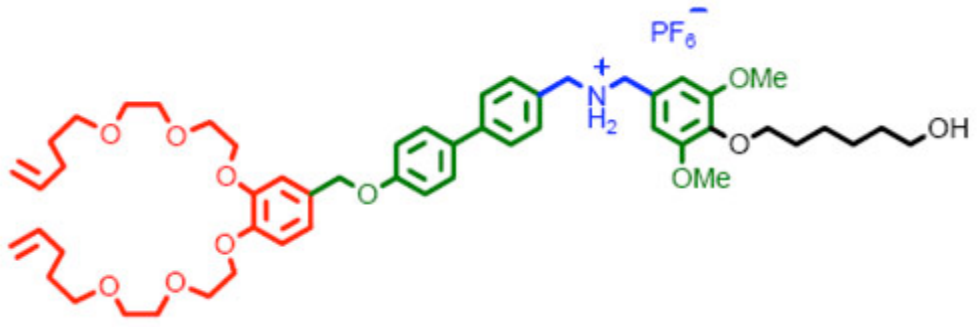
1. Проще всего относительное удлинение образца рассчитать, зная коэффициент линейного расширения железа – 10^{-5} . Это означает, что при повышении температуры на 50 градусов относительное удлинение проволоки составит $5 \cdot 10^{-4}$, то есть 0.05%. Несмотря на то, что в

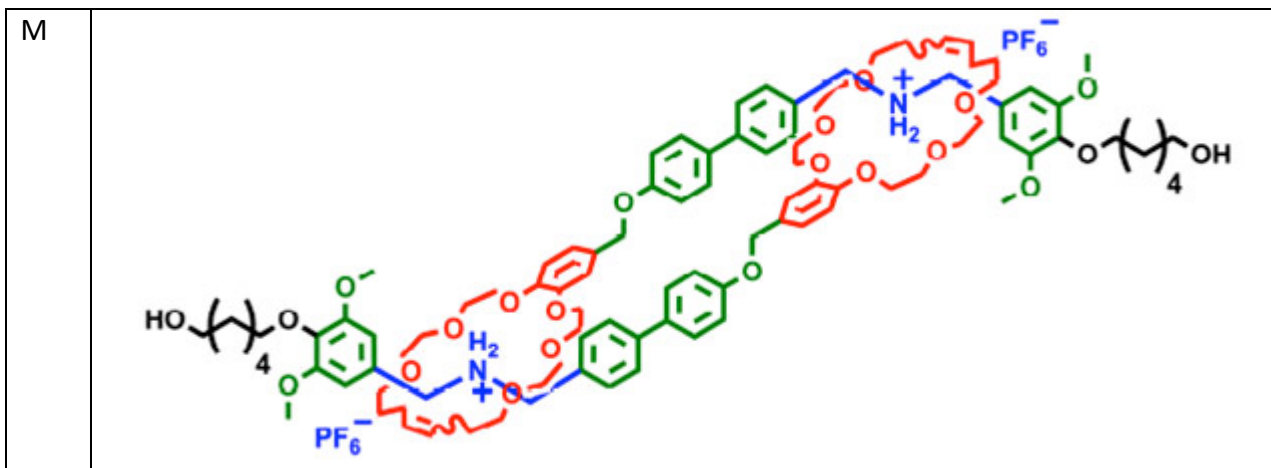
технических приложениях необходимо считаться и с такими небольшими изменениями размеров, очевидно, что для конструирования искусственных мышечных волокон обычные металлы непригодны.

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

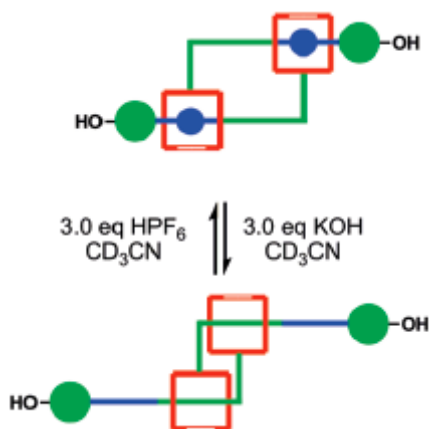
2. Определите структуры соединений A₁, A₂, A₄, M', M (рис. 2). (4 балла)

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

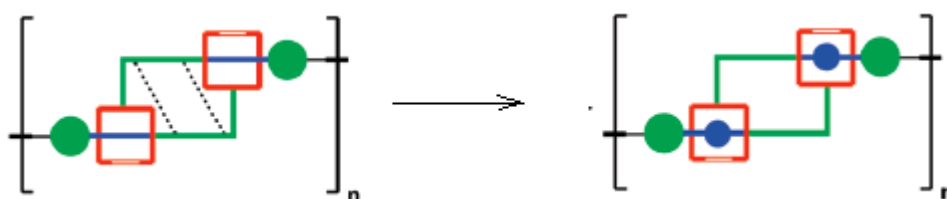
A ₁		A ₂	
A ₄			
M'			



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. Слоновый 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 нанотручке – 1.42 ангстрема.

Решение

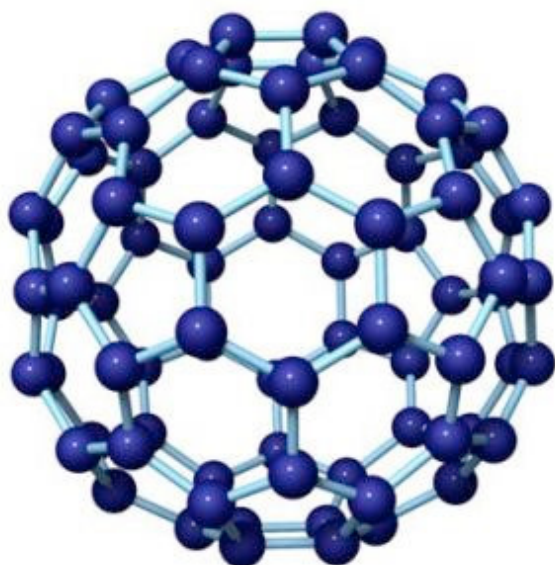
Как оказалось, это была самая сложная (но простая по сути) задача. Немного проверяет арифметику, планиметрию, немного - физику, немного - химию. Но главное, она проверяет аккуратность и внимательность. В принципе, на наш взгляд, такие задачи оптимальны. В среднем на нее у школьников уходил 1 час на полное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

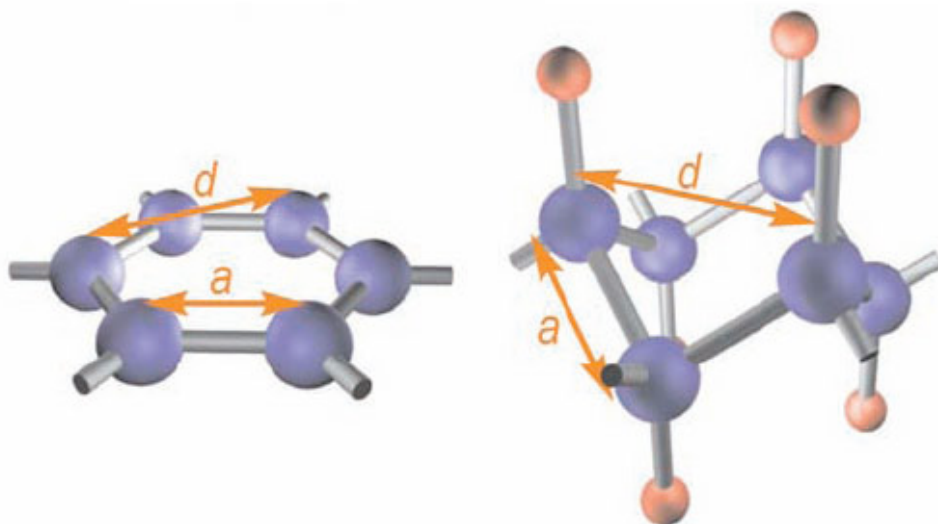


Шарики на рисунке – атомы углерода

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)

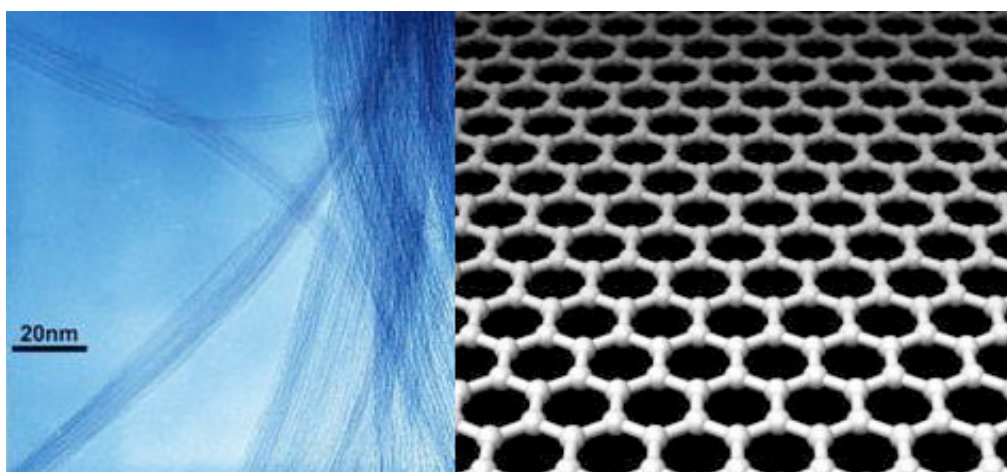
Решение

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 внутрь 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 $a = 4,364$, $c = 4,959$ Å 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 внутрь 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 Å.

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)**

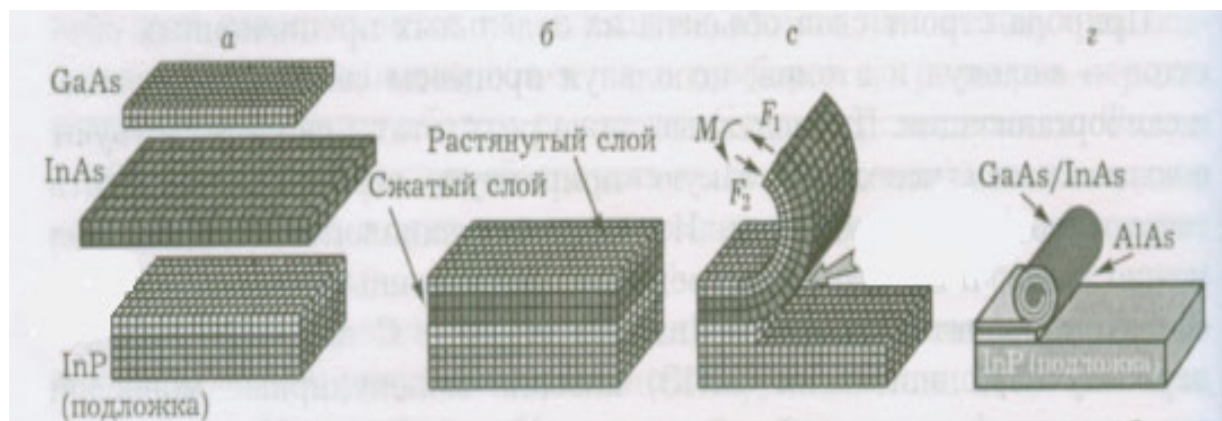
Решение

САМАЯ простая задача, правда, только для тех, кто встречался с натуральными логарифмами. Зри в корень! А не в сложнейший 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. И так, 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 $0.45 : 1.5 : 3.0 = 3 / 10 / 20$. Последний вопрос на 10 баллов!

5. Жертва во имя нанoeлектроники

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/см³**).

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 0.01М 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 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. 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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 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. Опыты 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 NiC₄O₄, 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 почувствовать 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 мг/м³.

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 карбонила 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).

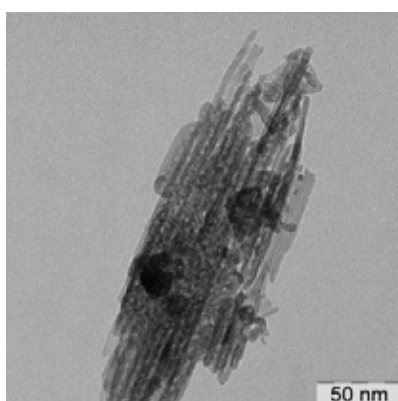
7.1. Почему цвет у осадка зеленый? (1 балл)

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

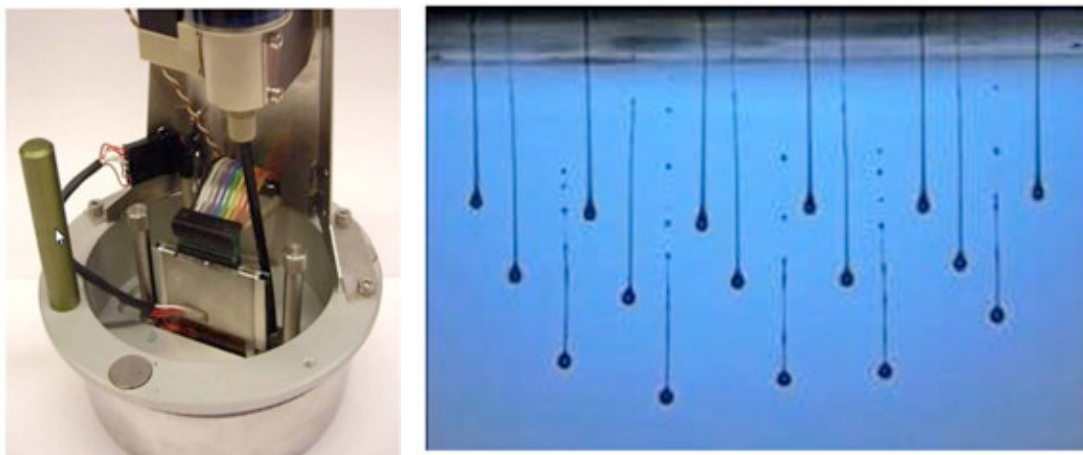
А это уже про железо и про его кристаллическую решетку, точнее, про ржавчину. Почти всех сбил с толку первый вопрос про позеленение. Точнее, сначала "на автомате" многие считали, что если купорос, то обязательно медный. Но это не так, есть еще и другие продукты реакции металлов с серной кислотой - железный, 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 $10 \cdot 2/3$ 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 «продвинутый» 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 иголкой именно в одну из оставшихся на подложке квантовых точек, а не в саму «голую» подложку в пределах высохшего пятна (в скольких случаях из тысячи это произойдет)?

Решение

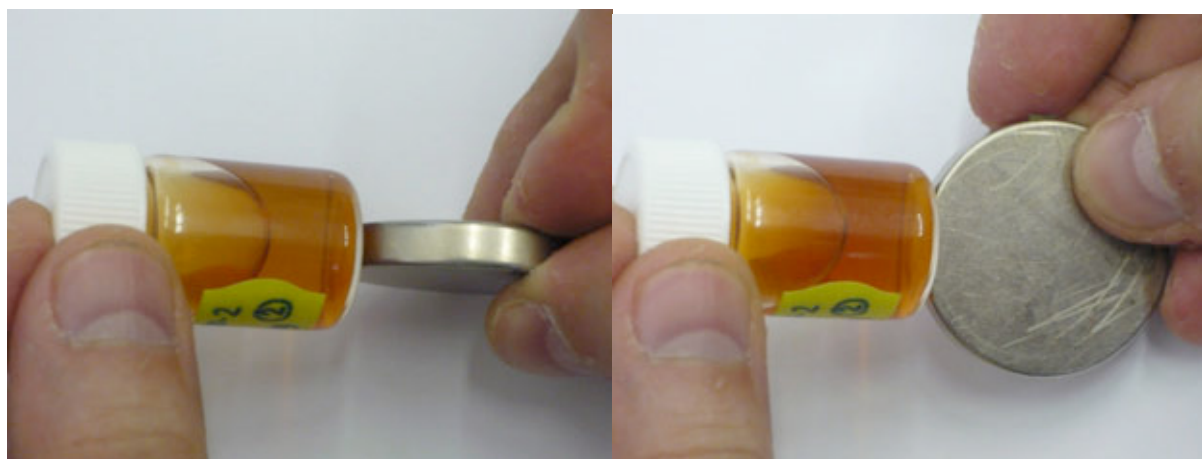
Эта задача на теорию вероятности, а точнее, это даже некая демонстрация известного численного метода - метода Монте - Карло, то есть метода "случайного тыка". Реально нужно найти соотношение площади и сумму площадей сечений. В первом случае - высохшей капли (объем капли, данный по условию, делим на толщину "кляксы", тоже данную по

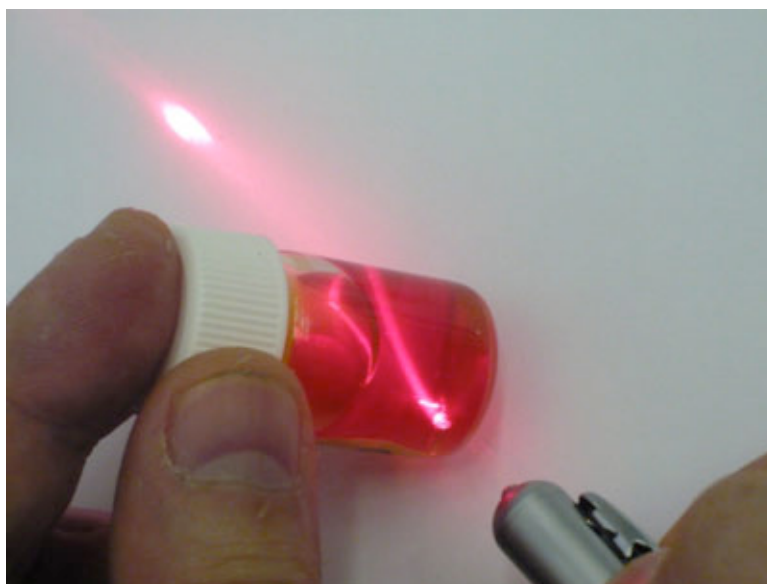
условию), во втором случае через заданный объем капли и плотность воды (вряд ли золь, суспензия сильно плотнее) находим массу всего, что есть в капле (несколько приблизительно, но уточнения дадут небольшие приращения в точности), затем берем нужный процент по массе (это уже масса квантовых точек), делим 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 лучем 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)

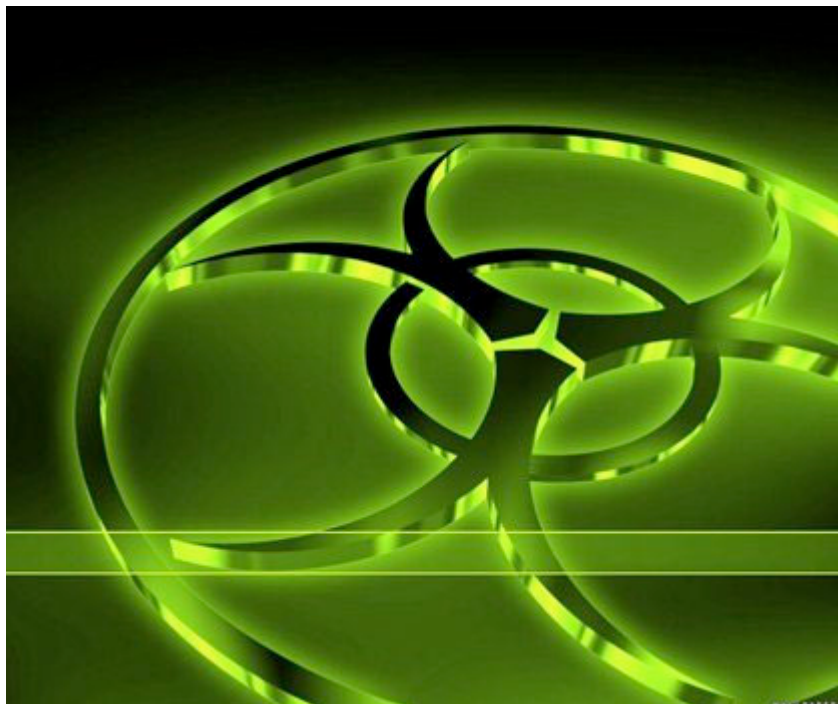
9.3. Почему луч лазера становится видимым? (1 балл)

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 наноконплексы, 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, подвергнувшегося 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 главным 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)**

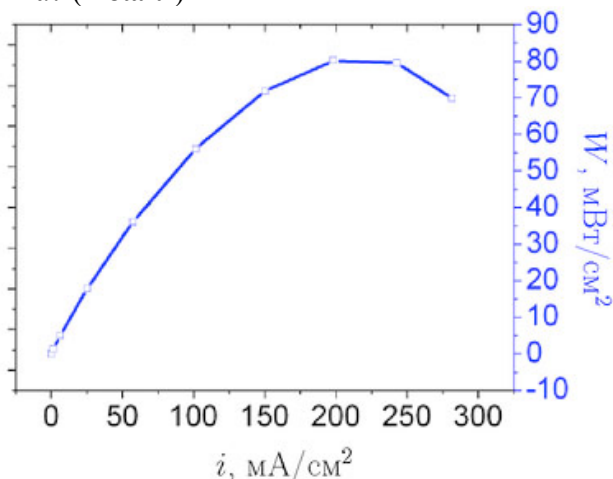
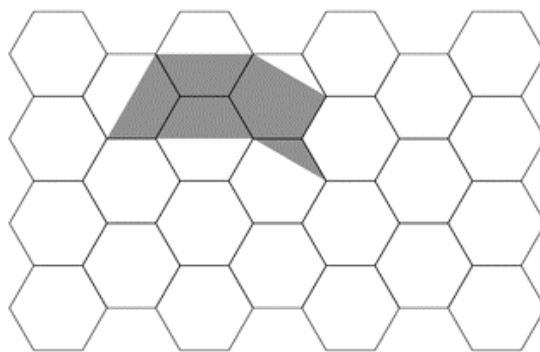


График в задаче 2 взят из автореферата

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, показывающем 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 C-C 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/см^3). (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 графене 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 $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0.07 \text{ Н/м}$. (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 $M = 5.9 \cdot 10^{24} \text{ кг}$, радиус Земли $R = 6378 \text{ км}$. Гравитационная постоянная $G = 6.6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1} \text{ с}^{-2}$. (2 балла)

Сложные задания

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – решать их на хорошем уровне, показывая 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 $0,1 \div 1 \text{ В}$ и туннельных токах на уровне $0,1 \div 1 \text{ нА}$ сопротивление туннельного контакта R_t по порядку величины составляет $10^8 \div 10^{10} \text{ Ом}$.

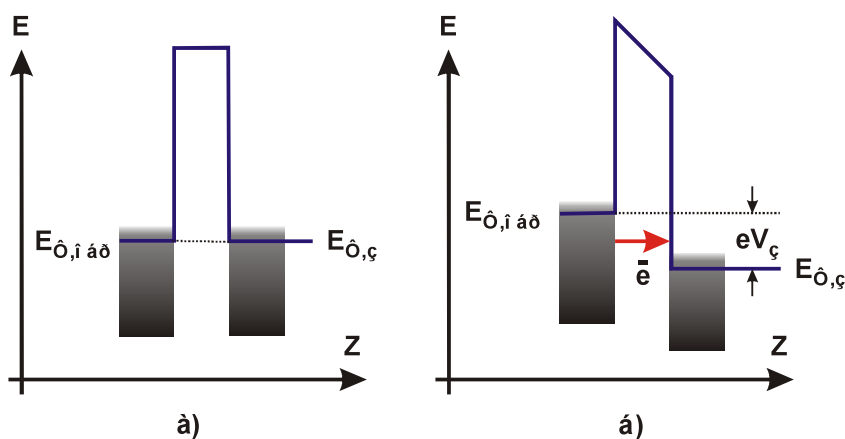


Рис.1. Энергетическая диаграмм туннельного контакта зонд-поверхность: E – энергия, Z – пространственная координата (ось направлена перпендикулярно поверхности образца), $E_{F,обр}$ и $E_{F,з}$ – уровни (энергии) Ферми образца и зонда соответственно, V_z – потенциал зонда относительно образца, e - заряд 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 1 В) напряжениях между зондом и образцом, показана на рис.2.

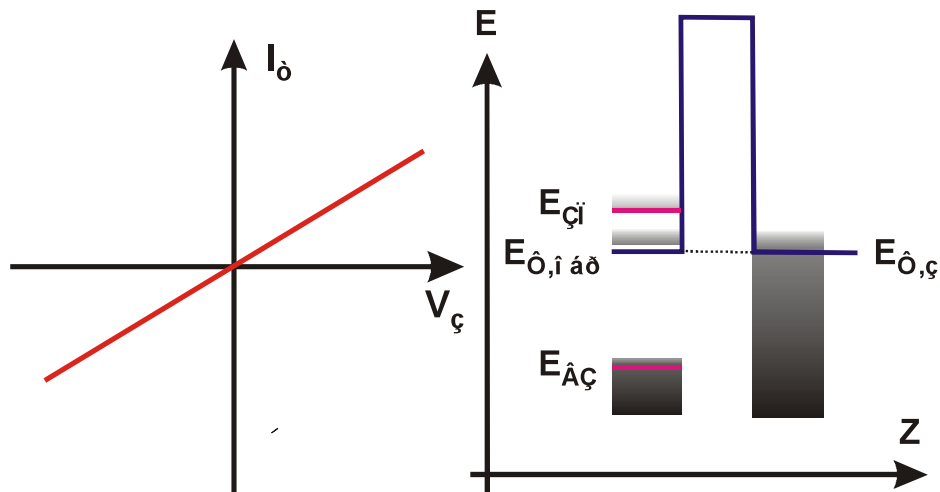


Рис.2 (слева). ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого показана на рис.1: V_z – напряжение (разность потенциалов) между зондом и поверхностью образца, I_t – туннельный ток. Рис.3 (справа). Энергетическая диаграмма туннельного контакта зонд-поверхность. Уровни энергии $E_{\text{ЗП}}$ и $E_{\text{ВЗ}}$ соответствуют дну зоны проводимости и потолку валентной зоны образца

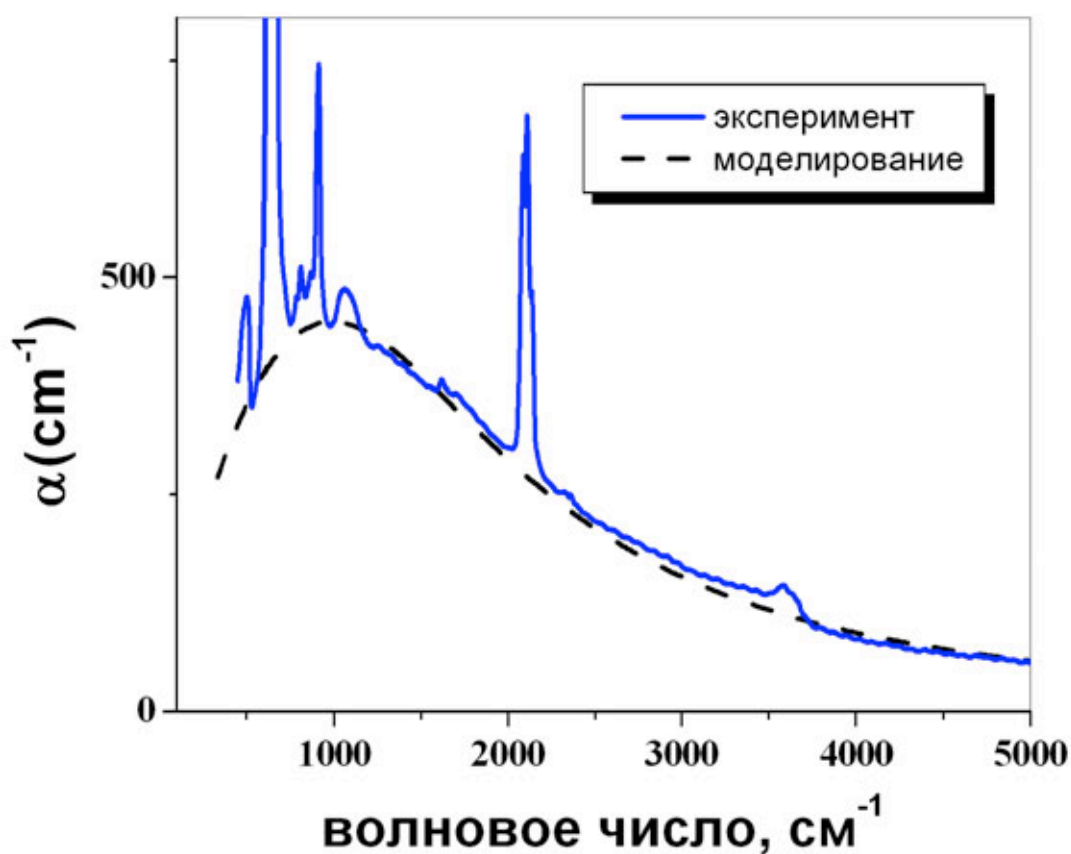
На рис.3 изображена энергетическая диаграмм для случая, когда электронная структура образца не столь проста.

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 K в вакууме. Было показано, что зависимость высоты каплей 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}^*Cs 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 пирофорных 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)*

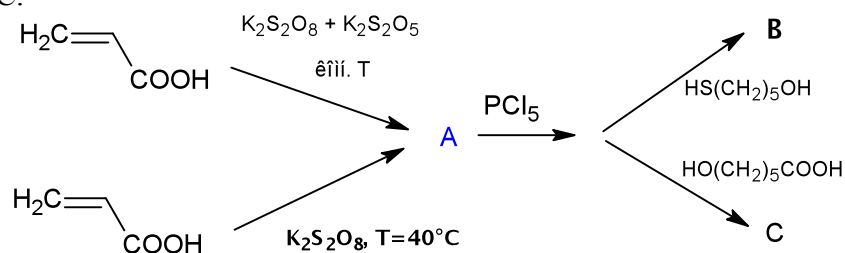
1. Юный химик Петя растворил 0,95 г. вещества А в 200 мл. H_2O и при сильном перемешивании прилил этот раствор к 100 мл. водного раствора вещества Б с концентрацией

0,0235 моль/литр. Раствор приобрёл интенсивную ярко-рубиновую окраску и из него выделился газ объёмом 52,6 мл. (н. у.) Плотность газа по CO_2 равна 1. После длительного стояния из раствора выпал встречающийся в природе высокодисперсный жёлто-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 Cl_2 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 X 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 D, которые юный химик отфильтровал, высушил и поместил в сухую пробирку. При нагревании на горелке вещество D постепенно превратилось в черный порошок Y, притягиваемый магнитом, а на стенках пробирки образовались капельки жидкости, вызывающей изменение 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 В содержит 37,50%, а вещество D – 25,53% углерода (по массе). Запишите уравнения реакций. Какими веществами можно заменить вещество А? Приведите не менее двух исходных соединений, которые могут использоваться вместо А 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 А был получен методом радикальной полимеризации с использованием двух различных иницирующих систем, а затем модифицирован с образованием двух новых полимеров В и С.



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 А можно

различить эти методы инициирования? Изобразите структуры полимеров В и С. Полимеры А, В, С способны эффективно связываться с металлическими наночастицами, например серебром и золотом. Какой из трех упомянутых полимеров эффективнее других связывает наночастицы золота? Какой из полимеров (А, С) 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 $C_{60}H_{60}$. 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 их 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 впячиваний и выпячиваний.

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 способов регуляции эффективности фотосинтеза (7 баллов).

8. Рассмотрите возможность доставки лекарств в организме с помощью спор грибов, спор мха, цв точной 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

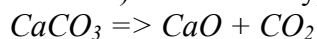
Главный подвох в этой задаче основан на элементарных знаниях о составе костей животных и раковин моллюсков. Кости состоят из гидроксиапатита или его производных (например, часть гидроксидов может замещаться на карбонат-ионы или фторид-ионы). Раковины – это известняк, карбонат кальция. Разумеется, оба 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.

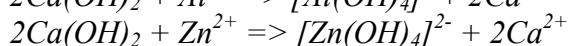
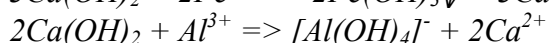
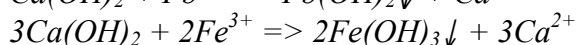
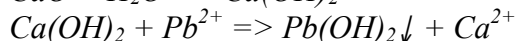
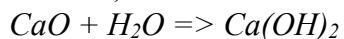
Свинец и железо связывались и осаждались оксидом кальция в форме соответствующих гидроксидов. По этой же причине плохо осаждались цинк и алюминий, так как их гидроксокомплексы растворимы в воде.

Нафталин связывался за счёт сорбции на угле, который получился при разложении белковой части раковины.

- 3) Напишите уравнения протекающих реакций

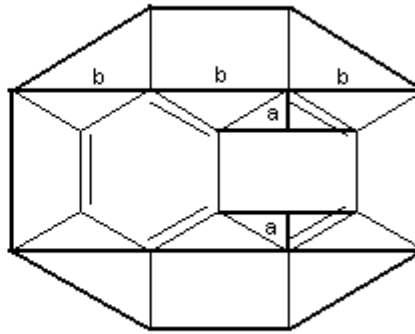
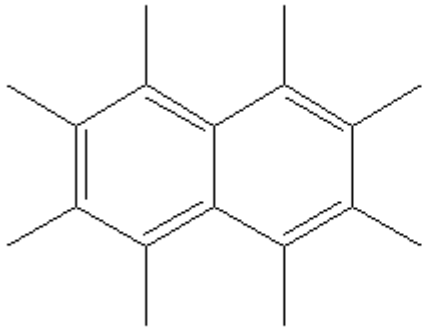


Белок => активированный уголь + вода + азот. Более подробные продукты написать сложно, но основным является активированный уголь.



- 4) Считая длины всех связей в молекуле нафталина равными 1А 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, являющаяся каустическим осадителем.

Наиболее частые ответы: Да и Нет. К сожалению, участники пренебрегли пояснениями и за такую лаконичность начислялись небольшие баллы.

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 уч астик 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.

$A = 1$

$T = 0$

$G =$ разделитель байтов Пример: Г **АТТААТАТ** Г **ТТАТАТТА** Г

Двоичная система – 3 основания А Г Т.

$A = 1$

$T = 0$

$G = 0$ 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

$A, T = 1$

$G, Ц = 0$

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 $A = 1$, $T = 0$, $G =$ 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 $7,85 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$.

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 пирсерной 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 $C_{60}H_{60}$.

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?

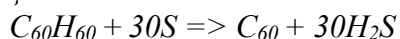
Напишите уравнения реакций.

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. Второй – 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.

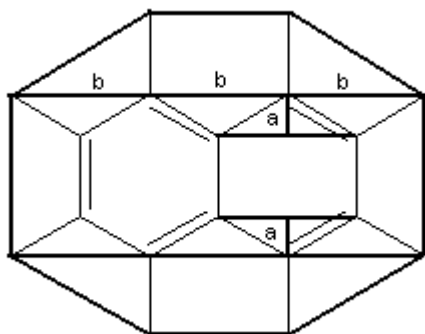
При нападении вируса на фуллерен вирус, скорее всего, “погибнет”. Если фуллерен заблокирует его рецепторы (например, за счёт неспецифического гидрофобного взаимодействия), то вирус не сможет атаковать клетку. Какого-либо механизма, позволяющего вирусу пробить стенку фуллерена, не существует. Если же 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:

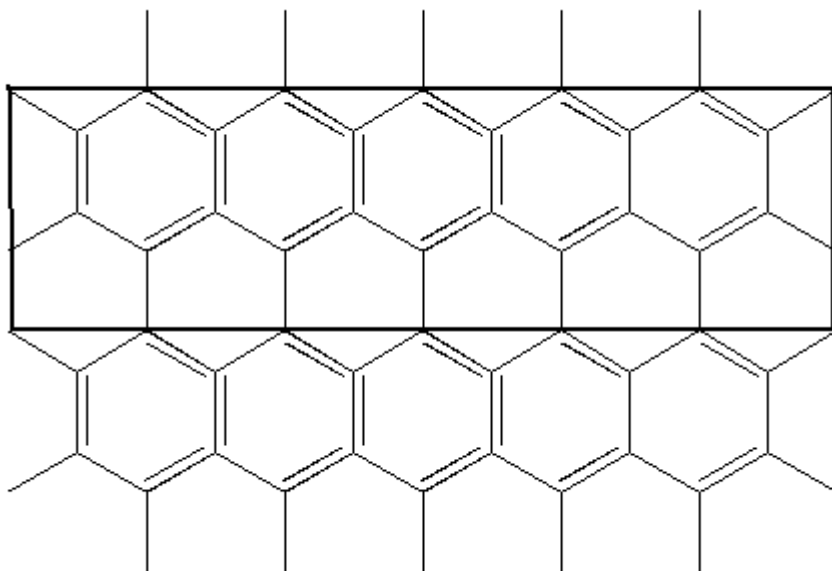


Одно кольцо имеет линейные размеры равные отрезку b . Он в свою очередь равен длине связи умноженной на корень из 3 и равен $2,46 \text{ \AA}$

При диаметре 1 нм в систему входит $12,77$ колец. Округляем до 13 колец. Диаметр равен $1,018 \text{ нм}$. 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 $0,284 \text{ нм}$.

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.

Нанотехнолог Вася получил задание изготовить прочный и устойчивый к термическому удару материал. Поразмыслив, Вася решил использовать в качестве основы кварц, как доступный материал с хорошей термостойкостью. Хрупкость и непрочность

кварца он решил компенсировать введением сетки из композита металла и нанотрубок. Для приготовления металло-углеродного композита Вася заказал проволоку высокочистого алюминия и аргон. Используя метод электровзрыва проводника в среде аргона, он получил нанопорошок металла. Смешав его с нанотрубками и перемолов в шаровой мельнице с титановыми шарами, Вася получил механоактивированный композит, который подверг прессованию в вакууме. Для контроля качества Вася определил с помощью рентгеновской дифракции фазовый состав, что показало полное отсутствие карбидов и сохранение целыми и невредимыми нанотрубок. Элементный анализ совпал с расчётным соотношением компонентов. При попытке экструзии данного композита при повышенной температуре Вася получил хрупкие прутки, которые не удовлетворяли его требованиям. Тщательно проанализировав вещество, он обнаружил довольно значительную примесь кислорода, который, вероятно попал в вещество из аргона. Проведя очистку аргона от кислорода и повторив процедуру получения композита, Вася смог изготовить армирующую решётку. Далее Вася взял высокочистый кварц и приготовил его расплав в алундовом тигле. На стандартном промышленном оборудовании он залил этим расплавом армирующую сетку и получил материал.

Опишите принцип процесса электровзрыва проводника. Насколько он перспективен как источник нанопорошков металлов? (2 балла)

Решение:

По проводнику пропускается большой ток, что вызывает его мгновенный разогрев и испарение. Конденсация паров металла приводит к получению наночастиц. Малоперспективен. Большой расход энергии, низкие выходы продукта. Необходимость использовать инертный газ.

Наиболее частый ответ на этот вопрос – фрагмент, скопированный откуда-то из Интернет-источника. В нём подробнейшим образом расписано, что такое электровзрыв, время за которое он протекает, какая температура возникает, каково давление на фронте ударной волны, энергозатраты. Описано даже, что электровзрыв в парафине или декане (странно, что автор того решения (или того Интернет-источника) сам не заметил этой явной ошибки, так как всё описанное – алканы, и по сути - одно и то же) позволяет получить карбиды. Почти все пишут (или переписывают?) что метод перспективен, хотя не приводится ни одного обоснования уникальности метода, не реализуемую иначе. Большой расход энергии и разброс по дисперсности частиц тоже его не украшают.

Насколько рационально использование титановых шаров? (1 балл)

Решение:

Нерационально, но возможно. Вообще, обычный титан – довольно мягкий металл. Шары из него будут давать значительный натир и загрязнять материал. В данном случае это несущественно, так как компоненты имеют размеры порядка нанометров и твёрдость сопоставимую, или меньшую чем титан.

Наиболее частый ответ: нерационально, потому что дорого. Небольшой процент участников обратил внимание на то, что титан довольно мягкий металл, не очень устойчивый к истиранию. Кроме того, невысокая плотность титана также снижает эффективность помола.

Почему примесь кислорода в аргоне испортила композит? (1 балл)

Решение:

Образовался оксид алюминия, который препятствует спеканию материала

Этот вопрос особых сложностей не вызвал. Большинство участников правильно связало наличие кислорода с образованием оксидных плёнок на алюминии. Единичные неверные ответы указывают на окисление титана и загрязнение материала его оксидами.

Опишите способы очистки аргона от кислорода, которые чаще всего применяют в лаборатории. (1 балл)

Решение:

Пропускание аргона через раскалённую магниевую стружку, поглощение щелочным раствором пирогаллола или иным нелетучим восстановителем.

Участники чаще всего приводили способ очистки с использованием пирогаллола. Второй по распространённости метод – промышленная каталитическая очистка с водородом или сорбентами при низкой температуре. Данный ответ не засчитывался, так как в условии было оговорено, что установка должна быть лабораторной. Некоторые участники значительно превосходили авторское решение по типам используемых реагентов, предлагая использовать марганец на носителях, кальций губчатый титан, лантаноиды.

Охарактеризуйте состав и внешний вид конечного материала, полученного Васей. Опишите, какими свойствами (прочность, прозрачность и т.д.) он должен обладать. Совместимы ли его компоненты с химической и... физической точек зрения? Поясните ход Ваших рассуждений. (3 балла)

Решение:

Состав: кремнезём, загрязнённый оксидом алюминия или муллитом, карбиды алюминия, алюминий.

Внешний вид – скорее всего мутный непрозрачный материал с вкраплениями капель и потёков металла разного размера.

Свойства - Термическая устойчивость вообще отсутствует, материал будет разрушаться при любом режиме нагрева. Хрупкий, устойчивость к удару лишь немного выше, чем у кварца при ударе будет полностью раскалываться на отдельные осколки. Ток проводить не должен. Химическая устойчивость сопоставима с кварцем.

Причины таких свойств – Алюминий имеет температуру плавления 660 градусов. Кварц приобретает вязкотекучесть только при температуре выше 1500. Значит, введение металлической сетки в расплав кварца вызовет её мгновенное плавление. Поверхностное натяжение жидкого металла велико и расплав будет собираться в капли. При этом углерод будет реагировать в алюминии с образованием карбидов. Композит алюминия и нанотрубок превратится в раствор карбида алюминия в алюминии. Плавление кварца в алундовом тигле приведёт к его разъеданию и частичному растворению в расплаве. Далее вероятно образование фазы муллита, который придаст материалу непрозрачность. Термическая неустойчивость объясняется очень большим различием коэффициентов термического расширения алюминия и кварца. При нагреве расширяющиеся вкрапления алюминия будут разрывать материал.

Данный пункт задачи оказался по плечу лишь единицам, несмотря даже на откровенную подсказку про совместимость материалов (химическую и особенно физическую). Тут, конечно, сыграло роль коварство автора задачи, поскольку правильным ответом предполагался отрицательный, что вообще-то нехарактерно (но не запрещено!) для олимпиадных задач. У большинства участников, к сожалению, сработал пиар-шаблон: нанотрубки улучшают материал. Подпункт образования

муллита за счёт растворения материала тигля в расплаве кварца при оценивании решений задачи был снят.

В целом, задача представляет собой удачный пример комплекса проблем, которые возникают при создании новых материалов, когда необходимо учитывать не только свойства сырьевых компонентов, но и свойства оборудования, атмосферы и ряд других в сочетании между собой.

При раскопках был найден удивительный рецепт:

«Для получения эликсира....

в первый дождь весны выйди под струи со священной серебряной чашей и трижды восславь светлых богов.

В первую песнь вылей воду из чаши на землю,

Во вторую песнь окропи водой священный алтарь,

В третью песнь вылей воду на себя.

После можешь набрать по милости богов сильной и светлой воды с небес. Закрой её плотной крышкой из крепчайшего обсидиана, дабы не потеряла вода силы.

Во второй дождь весны вознеси чашу на верх Пирамиды Великой, чьи грани покрыты волшебным узором из серебра, вставь сквозь отверстие крышки жреческий посох из металлов царя и окуни его в светлую воду.

Усердно моли бога грома и яростной молнии о силе его небесной, дабы дал он её твоему эликсиру. Да не смей стоять рядом, когда бог ответит тебе... Ибо как вспыхнет с раскатом копьё бога молний, то лишь силы узоры из серебра не дадут ему сокрушить пирамиду. И ударит бог молнией в жреческий посох и перейдёт его сила в светлую воду.

Долей же туда сока с дерева вишни священной, что надсечь ты обязан за год до того и трижды встряхни.

И получишь ты кровь дракона густую, что болезни и раны врачует и силу даёт неземную...»

При здравом рассмотрении, данный манускрипт описывает вполне конкретный технологический процесс и почти каждая его строка содержит ценные указания. Расшифруйте, что происходит на каждом этапе данного действия. Как может называться полученный эликсир? (7 баллов)

Разряд молнии протекает за 1 мкс. Сила тока в ней 100000 А, напряжение – 20000 В. Определите концентрацию “крови дракона” если объём чаши 5 литров, а выход полезного продукта составляет 1%. В чашу попало 5 молний. (3 балла)

Решение:

священной серебряной чашей – *единственное доступное тогда средство долго сохранять воду. За счёт бактерицидного действия серебра вода не загнивает.*

Этот пункт указало большинство учатников

В первую песнь вылей воду из чаши на землю,

Во вторую песнь окропи водой священный алтарь,

В третью песнь вылей воду на себя. – *в переводе на современные понятия – трижды промой чашу дистиллированной водой. Кроме того, само по себе тройное ополаскивание занимает достаточно длительное время, необходимое на осаждение каплями дождя пыли, всегда присутствующей в воздухе*

Полное описание этого пункта получилось только у одного участника.

После можешь набрать по милости богов сильной и светлой воды с небес. Закрой её плотной крышкой из крепчайшего обсидиана, дабы не потеряла вода силы.

Способ предотвратить испарение воды и попадание в неё пыли.

Во второй дождь весны вознеси чашу на верх Пирамиды Великой, чьи грани покрыты волшебным узором из серебра, вставь сквозь отверстие крышки жреческий посох из металлов царя и окуни его в светлую воду – вероятно Великая Пирамида должна возвышаться над местностью. Вкупе с серебряными узорами и длинным золотым шестом это представляет молниеотвод. В данном случае – устройство для “ловли” молнии.

Здесь наиболее распространённая ошибка заключалась в игре слов: царь металлов – металл царей. Первое – золото. Второе – железо. Многие участники приводили в решении железо, что было неверно.

Ибо как вспыхнет с раскатом копьё бога молний, то лишь силы узоры из серебра не дадут ему сокрушить пирамиду. – *Серебро – это лучший проводник среди металлов. Обильные узоры из серебра по граням пирамиды служат для сброса избыточной энергии молнии.*

И ударит бог молнией в жреческий посох и перейдёт его сила в светлую воду. – *При разряде молнии часть золота из посоха и часть серебра из материала чаши испарятся. Их конденсация в дистиллированной воде приведёт к образованию золотых и серебряных наночастиц.*

В данном пункте наиболее распространёнными ошибками было описание процессов электролиза железа и серебра, образование озона.

Долей же туда сока с дерева вишни священной, что надсечь ты обязан за год до того и трижды встряхни. – *Полученные наночастицы не стабилизированы и должны быстро оседать. Для предотвращения этого можно или добавить химический стабилизатор, или серьёзно повысить вязкость раствора. Сок из дерева – это камедь, растворимый в воде полисахарид. При этом он образует вязкие растворы. надсечь ты обязан за год до того – прямое указание на то, что для образования камеди требуется значительное время. В совокупности осуществляется и химическая модификация наночастиц (так как камедь не очищена, то она содержит небольшое количество кислот, аминокислот и других комплексообразователей) и увеличение вязкости раствора.*

Этот пункт особых вопросов не вызвал и большинство участников указали, что камедь будет стабилизатором раствора. Кроме того, камедь сама обладает ценными для фармацевтики свойствами.

И получишь ты кровь дракона густую, что болезни и раны врачует и силу даёт неземную... - *раствор наночастиц серебра известен своими бактерицидными свойствами. Коллоидное золото тоже давно применяется для лечения ряда заболеваний. Итоговый препарат вязкий и имеет красный цвет. Насчёт неземной силы – вполне возможно введение в раствор психостимуляторов. Например, в Египте это могла быть вытяжка из кофейных бобов, в Мексике – вытяжка листьев коки.*

Про использование природных психостимуляторов ответов приведено не было, бактерицидные свойства серебра и золота указали большинство участников

Как может называться полученный эликсир? – *разумеется, “эликсир долголетия” или “живая вода”, или “кровь дракона” или что-то в этом духе.*

Участники приводили и другие названия, что показывает, что с фантазией всё в порядке.

Разряд молнии протекает 1 мкс. Сила тока в ней 100000 А, напряжение – 20000 В. Определите концентрацию “крови дракона” если объём чаши 5 литров, а выход полезного продукта составляет 1%. В чашу попало 5 молний.

Посчитаем энергию молнии

$$E = I \cdot U \cdot t = 10^5 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^3 = 2000 \text{ (Дж)}$$

1% - 20 Дж

5 молний – 100 Дж

100 Дж ушло на испарение металла. Будем считать что при пробое слоя дистиллированной воды 50 Дж ушли на испарение золота и 50 – на испарение серебра из которого сделана чаша.

Для золота:

$\Delta H_{пл} = 12,55 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{исп} = 348 \text{ кДж/моль}$; Сумма – 360,55 кДж/моль

50 Дж хватит на испарение $1,387 \cdot 10^{-4}$ моль золота

Если поделить это количество на объём раствора, то получим $2,77 \cdot 10^{-5}$ моль/литр

Для серебра:

$\Delta H_{пл} = 11,30 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{исп} = 251,5 \text{ кДж/моль}$; Сумма – 262,8 кДж/моль

50 Дж хватит на испарение $1,903 \cdot 10^{-4}$ моль серебра

Если поделить это количество на объём раствора, то получим $3,805 \cdot 10^{-5}$ моль/литр

Основные ошибки при решении этого пункта – это применение закона Фарадея и проведение электролиза золота. В данном случае электролиза нет, зато есть испарение металла и его конденсация.

Как вы хорошо знаете, нанотехнология сейчас считается передовым рубежом современной науки. Проводятся широкомасштабные исследования по разработке и применению нанотехнологических устройств, внедряются в жизнь новые понятия, термины и подходы. В то же время, многочисленные проявления того, что называется сейчас нанотехнологией, были всегда. Мало кто об этом задумывается, но многие окружающие нас вещи созданы и работают по принципам, на которых базируется нанотехнология. Это мыло и бумага, памперсы и пластики, наша пища и одежда.

Небольшой тест:

Ниже приведены пары материалов (или предметов), работающих на одном принципе (да зачастую имеющие и похожий состав) и выполняющие сходные функции. Укажите и объясните используемый принцип (**по 2 балла за пункт**):

Рассмотрим авторские решения и основные ошибки участников:

Обойный клей и загуститель йогурта.

Решение:

Принцип – высокое водоудерживание и вязкость раствора за счёт шитого супергидрофильного полимера. Действующий фактор – модифицированный крахмал.

Назначение: обойный клей должен быть вязким и не должен быстро впитываться в бумагу и стены. При этом его концентрация должна быть небольшой, но достаточной для

склеивания. Йогурт не должен расслаиваться при хранении на осевший творог и жидкую сыворотку.

Медицинский активированный уголь и глина.

Решение:

Принцип – высокие сорбционные свойства материала. Действующий фактор – развитая поверхность материала. Назначение: удаление нежелательных веществ за счёт физической и химической сорбции. При этом количество материала должно быть невелико, но его ёмкость должна быть большой.

Силикагель-осушитель (наверняка находили пакетики в обуви) и молекулярные сита.

Решение:

Принцип – высокие и специфические сорбционные свойства материала. Действующий фактор – развитая поверхность материала. Назначение: удаление воды за счёт физической и химической сорбции. При этом количество материала должно быть невелико, он должен быть механически прочен, и его ёмкость должна быть большой.

Ситалловые зубные коронки и бронебойный победитовый сердечник.

Решение:

Основной принцип – высокое сопротивление сжимающим и ударным нагрузкам, высокая прочность. Действующий фактор – в обоих случаях это композитный материал, состоящий из относительно вязкой матрицы и твёрдого (сверхтвёрдого) наполнителя. Назначение: материал должен выдерживать сжимающие нагрузки и не деформироваться. Энергия удара при этом должна поглощаться и эффективно рассеиваться по структуре, не вызывая её разрушения.

Сажа и аэросил в производстве полимеров.

Решение:

Принцип – высокоактивный наполнитель, который химически взаимодействует с полимером, формируя его микроструктуру. Действующий фактор – в обоих случаях эти частицы являются узлами, химически сшивающими сетку полимера. Назначение: направление и управление кристаллизацией полимерной структуры (если по науке – упорядочиванию и образованию сферолитов) обеспечение механической прочности и жёсткости полимерного композита.

Мыло и промышленные флоагенты

Решение:

Принцип – специфическая сорбция молекул на поверхности. Действующий фактор – в обоих случаях используется свойство амфифильных молекул образовывать самоупорядоченные монослои и изменять свойства поверхности. Назначение: управление свойствами поверхности и придание ей гидрофильных или гидрофобных свойств. Это обеспечивает переход обработанного материала в водную или неводную фазы

Буровой загуститель и зубная паста.

Решение:

Принцип – высокая вязкость, препятствующая расслоению компонентов. Действующий фактор – модифицированная сшитая целлюлоза. Назначение: препятствие для осаждения бурового утяжелителя или абразива для чистки зубов, создание вязкой смеси.

Основные ошибки состоят в недостаточном понимании вопросов. Частыми ответами являлись фрагменты из Википедии, фрагменты из справочников, которые описывали

состав или способ получения данных материалов. Очень мало было ответов на собственно вопрос **ПОЧЕМУ?** у этих материалов проявляются такие свойства и какие принципы играют в этом главную роль.

Подобных примеров можно привести очень много. Вторая часть задания – подробно (до 2 страниц) описать применение нанотехнологического принципа (модификация структуры или поверхности материала, сам материал) в быту. Желательно описывать уже используемые в быту материалы и предметы и не уходить в потенциальное применение новых материалов. (1 балл за пункт)

Ответов на данный вопрос было немного. Те же что были, в основном описывали вопрос иначе: **Какие макрообъекты можно масштабировать на наноразмерный уровень с сохранением основных свойств?**

Пример ответа: грампластинка и DVD-диск. В общем-то, принцип записи действительно один и тот же: отличающиеся по свойствам участки материала, расшифровка которых даёт информацию. Различается только масштаб и плотность записи (на принципах записи и расшифровки внимание не заостряем) Но грампластинка не использует нанотехнологий. Здесь же требовалось именно описание работы устройства, основанного на эффектах или материалах, размерность которых менее 100 нм.

Примеры правильного ответа:

Фильтры обратного осмоса (бытовые системы водоочистки типа “Кабинет”) Их работа основана на том, что через поры их мембраны не проходят молекулы крупнее воды.

Силанизированное стекло (эффект лотоса) На стекле создаётся тончайшая плёнка (в пределе – мономолекулярная, то есть порядка 0,5 нм) гидрофобного материала, которая отталкивает воду.

21 апреля 2010 г

Практический тур секции “Нанобиотехнологии и медицина” (место проведения – лаборатория биофизики клетки каф.биофизики биологического ф-та МГУ)

Участники были разбиты на две группы, соревнующиеся по выполнению заданий, их описанию и анализу полученных данных. Каждая команда должна была выполнить все предложенные задания.

“ГКР и КР спектроскопии для эритроцитов”

Задание 1

А. Из четырех предложенных проб найти пробу с коллоидным раствором серебра, подходящим для использования в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (4 балла).

Б. С использованием выбранного раствора коллоидного серебра определить, в какой из трех пробирок находятся эритроциты (кровь при очень большом разведении). Определить коэффициент усиления комбинационного рассеяния гемоглобина в эритроцитах, полученный в экспериментах ГКР с коллоидным раствором серебра по сравнению с традиционной спектроскопией КР (5 баллов).

Для выполнения задания 1Б у Вас есть три “секретные пробы” и цельная кровь, выбранный Вами раствора из задания 1А и физиологический раствор для эритроцитов.

Подсказка: подумайте, как Вам может помочь регистрация спектров КР от цельной крови.

Бонусное задание. Найдите разведение крови, при котором с выбранными Вами коллоидами наблюдается наибольшее усиление (5 баллов).

Задание 2

Вам предложено три пробирки с эритроцитами. В одной из них находятся нормальные эритроциты, к которым добавлен изотонический физиологический раствор для эритроцитов, в другой – эритроциты с гипотоническим раствором, в третьей – эритроциты с коллоидным раствором серебра. Определите, в какой пробирке какие эритроциты находятся и опишите, как коллоиды серебра и гипотонический раствор повлияли на свойства эритроцитов. Баллы выставляются за подробное описание хода мыслей, эксперимент и количество исследованных свойств эритроцитов (9 баллов).

Подсказка: спектроскопию ГКР лучше не использовать. Подумайте и объясните, почему?

Задание 3

Вам необходимо подобрать условия эксперимента (мощность и длину волны лазера, длительность освещения эритроцитов, объектив), зарегистрировать спектры гемоглобина от разных участков эритроцита и сравнить полученные спектры. О каких функциональных особенностях гемоглобина в эритроците свидетельствует наличие или отсутствие разницы в спектрах КР (5 баллов)?

Сравните информативность и области применения спектроскопии ГКР и микро-спектроскопии КР для анализа свойств гемоглобина в эритроцитах (4 балла).

Приборы

Для выполнения заданий в Вашем распоряжении находятся:

1. Спектрофотометр;
2. КР-спектрометр с лазерами 473 и 532 нм;
3. КР-микроспектрометр с конфокальной системой с лазерами 488, 532 и 633 нм на базе микроскопа. Можно получать обычные видео-изображения и КР-изображения клеток;
4. Лазерный интерференционный микроскоп. Можно работать в режиме получения обычных видео-изображений клеток, а также в режиме регистрации фазовых изображений, которые несут информацию о геометрии клетки и распределении показателя преломления по клетке.

Избранные задания третьей олимпиады и их решения

Описание блоков задач

Размещение задач на сайте Олимпиады

Раздел «Олимпиада» на сайте «Нанометр»

http://www.nanometer.ru/olymp2_o3.html

Положение об Олимпиаде

http://www.nanometer.ru/olymp2pl_list_o3.html

Пресс-релизы, описывающие ход проведения олимпиады

http://www.nanometer.ru/olymp2r_list_o3.html

Организаторы

http://www.nanometer.ru/orgcomm_list_o3.html

Спонсоры и партнеры

http://www.nanometer.ru/sponsors_list_o3.html

Фотогалерея и статистика по участникам в свободном доступе

http://www.nanometer.ru/usero_stat_o3.html

Задания прошлых лет

http://www.nanometer.ru/olympqw_list.html

http://www.nanometer.ru/olymp2qw_list.html

Задачи и решения 2009 г. (с описанием категорий участников):

«Начинающие»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/01/12359004389276.html>

«Школьники - биология»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/01/12359088568608.html>

«Школьники - химия»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/01/12359139049559.html>

«Школьники - математика»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/01/12359139552837.html>

«Школьники - физика»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/01/12359246688274.html>

«Простые задачи»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/01/12359235848438.html>

«Конструкционные материалы»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/02/12359691021543.html>

«Наноинженерия»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/02/12359704517108.html>

«Нанохимия»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/02/12359752191890.html>

«Физика наносистем»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/02/12359876908298.html>

«Нанобиотехнологии»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/02/12359878685280.html>

«Наноматериалы»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/02/12359924774181.html>

«Творческие задания»

<http://www.nanometer.ru/2009/03/13/12369279384989.html>

Общее описание задач

Составление заданий в рамках школьного тура было согласовано с представителями предметных комиссий Приемной комиссии с тем, чтобы уровень задач соответствовал уровню вступительных испытаний по соответствующим предметам (комплексу предметов). При этом задания были тесно связаны с острыми вопросами и проблемами наносистем, наноматериалов и нанотехнологий для того, чтобы мотивировать школьников на поиск дополнительного материала, позволяющего с использованием известных им из школьной программы подходов и приемов самостоятельно довести каждую задачу до решения, получив при этом дополнительную информацию по теме. Комплекс предметов, по которым проводилась Олимпиада (с учетом ее специфики) – «химия», «физика», «математика», «биология». Жюри приветствовались оригинальные, неожиданные решения, эвристически раскрывающие суть поднятых вопросов, оттеняющие специфику наносистем, наноматериалов и нанотехнологий и в этом смысле позволяющие участнику-школьнику выйти за рамки школьной программы, оставляя алгоритмы решений (после получения дополнительной информации из открытых источников) понятными и доступными для школьников. Большинство задач имели определенный численный ответ, не подразумевающий двусмысленность толкования решения участников членами жюри и, соответственно, неоднозначность выставления оценок.

Задания для студентов, аспирантов и молодых ученых были составлены более широко, подразумевая необходимость творческого поиска информации, включая оригинальные научные публикации, доступные в Интернете (в том числе, и на английском языке). Часть задач имела определенный численный ответ, часть задач должна была быть вариативна и носила характер «самообучающихся» в силу специфики поставленных определенных вопросов, направляющих участника на выработку верного пути решения. Задачи должны были основаны на логике и подходах, которые приняты при рассмотрении нанотехнологических проблем в области нанохимии, физики наносистем, наноматериалов, наномедицины, альтернативной энергетики и экологии, нанобиотехнологии и пр. Для составления использовали материалы оригинальных статей высокорейтинговых журналов в области нанотехнологий, а также оригинальных результатов, описанных в таких источниках или полученных самими авторами задач в рамках научно-исследовательской деятельности. Большинство заданий имели междисциплинарный характер и активно привлекали знания из нескольких смежных областей, включая различные разделы химии, физики, механики, биологии и медицины, отдельных разделов математики и инженерных дисциплин. Решения давали участникам представление о естественной взаимосвязи указанных дисциплин.

В заданиях творческого тура были даны очень широкие, разнообразные возможности участникам проявить свой личный подход и выразить индивидуальную точку зрения на ту или иную проблему, связанную с фундаментальными, инженерными или социальными аспектами нанотехнологий. Участники имели достаточно большую свободу выбора тем, поэтому удалось привлечь к этому конкурсу дополнительные контингенты участников, в том числе таких, которые не могли или не захотели по тем или иным причинам участвовать в естественно-научных турах. Результаты выполнения творческого тура были защищены в устной форме на очном туре. Результаты творческого конкурса оценивались по дополнительным номинациям, их результаты включались в общий зачет с целью определения абсолютных победителей.

Очный тур проводился с целью завершить адекватный выбор объективно сильнейших участников, которые были признаны победителями и призерами Олимпиады. Первая стадия очного тура была связана с проведением компьютерного теста – викторины. Поскольку заранее задания викторины были неизвестны и для ответа на нее давалось ограниченное время, то ее результаты показывают срез знаний (оперативное владение информацией) участников по широкому кругу вопросов, связанных с решением заданий на заочном туре. Экспериментальная часть очного тура была необходима, в основном, для проверки практических умений участников и для ознакомления с работой на современном синтетическом или диагностическом оборудовании центров коллективного пользования МГУ. Выполнение экспериментальных заданий было основано на анализе реальных объектов, относящихся к наноматериалам. При проведении этой части тура была организована работа участников в минигруппах по игровому (соревновательному) принципу с совместным обсуждением допущенных ошибок и правильных ответов на вопросы. Экспериментально-практический тур привлек к участию квалифицированных операторов – ведущих задач, в частности, аспирантов или молодых ученых, рекомендованных к выполнению таких обязанностей членами методической комиссии или Оргкомитета. Отдельные тематики (блоки задач) Олимпиады включали следующие общие разделы:

«Нанохимия» (при участии химического, геологического факультета МГУ и ФНМ МГУ)

- терминология
- строение и методы синтеза углеродных (нано)материалов, химия углеродных нанотрубок, наноалмазов, фуллеренов
- кластеры, их строение и свойства
- физическая химия поверхности, самособирающиеся слои
- гетерогенный катализ
- супрамолекулярная химия

-общие фундаментальные закономерности получения веществ в ультрадисперсном состоянии

-минералогия, минеральное сырье и наноматериалы
-химические особенности и анализ веществ в ультрадисперсном состоянии

«Физика наносистем» (при участии физического факультета МГУ)

-терминология

-квантово-размерные эффекты

-электронная структура наноматериалов

-магнитные свойства наноматериалов

-нанопотоника

-сопряжение физических свойств наноматериалов

-физические принципы современных методов анализа веществ в наносостоянии

«Функциональные наноматериалы» (при участии ФНМ МГУ)

-терминология

-классификация наноматериалов и их основные типы, включая магнитные, оптические, гибридные, биоматериалы, нанокompозиты

-иерархическая структура материалов

-микро и наноструктурированные материалы

-одно и двумерные наноматериалы

-мембраны

-сенсорные наноматериалы

-наноионика, химические источники тока и суперконденсаторы

-кристаллическая структура, микроструктура и микроморфология наноматериалов

-самосборка и самоорганизация

-общие и специфические методы получения наноматериалов

-корреляции состав-структура-микроструктура-свойства

-методы анализа наноматериалов

-применение наноматериалов

«Нанобиотехнологии» (при участии физического, биологического, химического факультетов, ФНМ МГУ)

-терминология

-элементы энзимологии

-молекулярные машины и их функционирование

-векторная доставка лекарств

-контрастирующие агенты

-нанотоксикология

«Конструкционные наноматериалы»

(при участии Белгородского государственного технического университета, Воронежского государственного университета, МИСИС)

-терминология

-строительные материалы

-ультрадисперсные поликристаллические материалы (нанокерамика, сплавы)

-наноструктурированные покрытия со специальными свойствами

-композиты, содержащие наноматериалы

-применение конструкционных наноматериалов

«Альтернативная энергетика и экология» (при участии группы ОНЭКСИМ, центра «Зеленая химия» химического факультета МГУ, ФНМ МГУ, РХТУ)

-терминология

-наноматериалы в солнечной энергетике

-наноматериалы в водородной энергетике и функционирование топливных элементов

-использование сорбентов и наноматериалов в экологии, фотокатализ

-нетрадиционные источники энергии

«Наноинженерия» (секция МГТУ им. Н.Э.Баумана)

- терминология
- базовые элементы наноэлектроники
- функционирование интегральных схем, схемотехника
- запись и хранение информации
- микропроцессорная техника
- радиоэлектроника на новой элементной базе
- проектирование измерительных комплексов
- молекулярная электроника
- квантовые компьютеры
- создание базовых элементов наноэлектроники
- наноустройства
- обработка и хранение информации, логические элементы

«Творческий тур»

- отечественная и зарубежная история нанотехнологий
- инновационные проекты
- терминология
- артефакты и парадоксы нанотехнологий
- социальные аспекты нанотехнологий
- литературные эссе

«Компьютерные тесты и викторины»

- история нанотехнологий
- терминология
- классификация наноматериалов
- закономерности протекания химических превращений в наносистемах
- основные функциональные свойства наноматериалов
- краткие вопросы по тематике задач текущего года

«Экспериментально-практический тур» (при участии ЦКП МГУ)

- сканирующая зондовая микроскопия
- рентгенофазовый анализ
- рентгенографический анализ
- инфракрасная спектроскопия
- люминесцентная спектроскопия
- спектроскопия комбинационного рассеяния
- импеданс-спектроскопия
- динамическое светорассеяние
- электронная микроскопия и локальный анализ химического состава
- капиллярная адсорбция азота, определение площади поверхности и пористости.

Олимпиада выступила мощным стимулом, который привлек внимание к современным проблемам развития науки вообще и к необходимости повышения уровня образования – в частности. В каком-то смысле Олимпиада выступает в роли своеобразной дистанционной формы самообразования, которая должна позволить молодым людям и девушкам, потенциально – будущим ученым или организаторам науки – вступить на путь получения знаний в новой, очень сложной и междисциплинарной области, связанной с наносистемами, нанотехнологиями, наноматериалами и методами их исследований.

Организация тематических секций преследовала цель обеспечить большую автономию ВУЗов в работе с абитуриентами своего круга и, соответственно, привлечению большего числа участников, включая тех, которые намереваются решать задания только определенной тематики. Одновременно секционный принцип привел, несомненно, к повышению экспертного уровня проведения Олимпиады за счет участия высококвалифицированных специалистов не только широкого профиля, но и более узкой направленности.

Основные формальные критерии выбора участников очного тура:

1. По предметным секциям школьников «Биология», «Химия», «Физика», «Математика» обязательна принадлежность участника к категории «школьник» (очное обучение в школе в текущем году или наличие любых документов, однозначно подтверждающих отнесение к данной категории), а также высокий рейтинг в рамках любой предметной секции (**места 1-15**). Указанное минимальное количество участников приглашается по каждой из предметных секций.
2. По секциям «Конструкционные материалы», «Нанохимия», «Физика наносистем», «Наноматериалы», «Нанобиотехнологии», «Наноинженерия» для участия в очном туре любой участник должен набрать рейтинг в рамках любой секции, достаточный, чтобы занять **1-6 места**. Указанное минимальное количество участников приглашается по каждой из секций.
3. По результатам творческого конкурса для участия в очном туре отбираются номинанты по каждому из девяти заявленных конкурсов («Гуманитарные аспекты нанотехнологий», «Мощь альтернативы», «Нанознайка», «Нанометрология», «Популярно о НАНО», «Сам себе нанорежиссер», «Углеродное чудо», «Учителя», «Эра совершенных компьютеров»), которые должны будут защитить свою работу на очном туре.
4. Дополнительное к выше перечисленному количество участников очного тура по секциям может быть определено жюри Олимпиады на основе наличия "скачка" рейтинга в списке упорядоченных по величине рейтинга участников, с учетом наличия одних и тех же участников в списках участников очного тура по различным секциям (количество "повторений" участников по секциям), количества участников из Москвы и Московской области, абсолютной суммы баллов, социально-возрастной группы.
5. На основе официального решения будет осуществляться оформление документов участников очного тура и персонализированные инструкции для них.

Выдержки из раздела для участников «Часто задаваемые вопросы»
(http://www.nanometer.ru/faq_list_o3.html)

Данный раздел являлся источником информации для широкого спектра вопросов, обычно задаваемых участниками олимпиады по электронной почте. Ответы на типичные вопросы приводятся с сохранением стилистики.

В чем отличие этой олимпиады от других олимпиад? От предыдущих олимпиад этой серии нынешняя олимпиада отличается **большим количеством планируемых призов, разбиением на секции и предметы**, что неизбежно привело к увеличению количества задач, возможностью для абитуриентов поступить на **льготных условиях** в ВУЗ. Мы старались, чтобы каждый нашел себе задачи по душе и решал их с интересом. От других олимпиад все эти "наноолимпиады" отличаются тем, что на решение задач дается много времени. Это делается специально, чтобы каждый участник **успел что-то узнать**. Эта олимпиада - не строгий экзамен, мы проверяем не то, насколько много участник знает в настоящий момент (хотя и это важно), а насколько он готов узнать больше и насколько нестандартно он мыслит. Часть задач легко решается, если просто задуматься, о чем они (и потом - весь Интернет рядом), часть задач требует расчетов. Однако в любом случае каждая задача разбита на подвопросы, каждый из которых дает баллы. Поэтому задачи можно **решать частично** (но не поверхностно). И совсем **не обязательно решать все** задачи. И последнее (и важное) отличие - это благожелательное жюри. Мы понимаем, что "задачи по нанотехнологиям" еще не стали сухими догмами со строгой классификацией, поэтому **любой разумный подход** участника, в том числе обоснованная критика любой задачи только приветствуется. Ваше творчество и "самообразование" - очень важные элементы этой олимпиады.

Что на олимпиаде можно делать самым младшим школьникам и начинающим?
Для начинающих и самых младших школьников есть блок задач, который так и называется,

"[Начинающие](#)". Рекомендуем начинать со "[Знайки и незнайки](#)", "[Мал да удал](#)", "[Наночастицы в природе](#)", "[Флэшка](#)". Остальные задачи этой серии немного сложнее. Мы обязательно постараемся найти возможность наградить памятными подарками самых активных юных участников. [Для девушек](#) мы предполагаем также несколько специальных памятных подарков.

Зачем нужно столько много участников и каковы у них шансы победить? Большое количество участников подразумевает более честный выбор *сильнейших* из них, а также охват сельских районов, Сибири и Дальнего Востока, Якутии и других удаленных от Москвы регионов. Мы с удовольствием привезем за счет средств оргкомитета самых сильных школьников и других участников в Москву, чтобы *дать шанс победить всем*, кто этого заслуживает. Кроме того, с теми школами и ВУЗами, которые дали олимпиаде самых сильных участников, мы будем обмениваться учебными и другими материалами и *после олимпиады*, чтобы усилить подготовку учащихся этих учебных заведений к следующей олимпиаде и вообще развить у них интерес к современным высоким технологиям. Последнее будет также касаться учебных заведений вне Российской Федерации. В целом мы планируем в 2-3 раза больше победителей, чем в прошлом году, что вполне согласуется с увеличением количества участников на этой олимпиаде. Мы предполагаем, что шансы стать победителем или призером олимпиады в этом году в целом *выросли*.

Какое будет количество победителей и призеров? Мы планируем привезти в Москву *около 100 человек на очный тур* по результатам отборочного Интернет-тура. Мы заинтересованы в том, чтобы привезти в Москву за деньги спонсоров максимальное количество сильных участников. Победителями и призерами станет *около 45% школьников* - участников очного тура, у остальных категорий участников этот процент может быть еще выше. Поэтому если вы попали на очный тур, вы обязательно увезете с собой какой-нибудь приз или памятный подарок. Те же из участников, кто не попал на очный тур, но хорошо решал задачи, получают по почте *грамоту / диплом участника*.

Что даст олимпиада учителям? Учителя - это *особая категория участников*, специально введенная в этом году. Это наставники потенциальных победителей среди школьников, и мы после олимпиады *будем вместе с ними работать в интересах их учеников*. Учителя могут победить по "взрослым" секциям, так же получить дипломы различного достоинства. А на творческом туре для учителей будет организован *специальный конкурс* со своими призами и дипломами.

Почему у олимпиады такая широкая тематика? Нанотехнологии - это междисциплинарная область и мы хотели, чтобы *каждый в ней нашел свою изюминку* и свой интерес. Это сделано для участников. Правда, теоретический тур рассчитан в основном на естественно - научные и инженерные специальности. А вот творческий тур будет иметь *явный гуманитарный оттенок* (см. ниже), чтобы те участники, у которых сильна творческая жилка, но нет желания или возможности решать "научные" задачки, нашли бы себя на поприще творчества.

Какие у олимпиады спонсоры и что они на ней делают? У олимпиады есть организатор, [РОСНАНО](#), и основной партнер - группа [ОНЭКСИМ](#). Это одни из самых крупных компаний в России. Они помогают сформировать призовой фонд, помочь составить нужное количество задач, привезти участников в Москву. Компания [НТ МДТ](#) помогает с призовым фондом для школьников. *Федеральное агентство по образованию* РФ, при поддержке которого проводится данная олимпиада, сформировало задание на ее проведение и позволило провести весь технический комплекс мероприятий по ее организации. Группа *информационных спонсоров* помогала нам донести информацию до всех, кто хотел и смог услышать. Всем им мы благодарны. Все спонсоры перечислены [здесь](#). Они будут также помогать при организации торжественной церемонии награждения победителей и призеров олимпиады в начале мая.

Почему выставлено такое большое количество задач? Только для того, чтобы каждый *нашел задачки для себя*. Все мы разные и знаем разные вещи, поэтому если задачек

много, можно решать задачки по своей "специальности". Задачи организованы в секции, это сделано для того, чтобы участники боролись (по - хорошему) с подобными себе, и чтобы победа была не случайной, а заслуженной. Кроме того, выбор предметной секции у абитуриентов предопределяет их победу на очном туре и те предметы, по которым будут получены дипломы и **даны льготы при поступлении**. Для "взрослых" в этот раз дана не только "химия" или "физика" (на что жаловались в прошлые годы), есть и "биология", и инженерные секции, которые будут решать в основном **соответствующие категории** участников. На творческом туре смогут найти себя **учителя и гуманитарии**.

Почему задачи так сильно отличаются по уровню? Потому что их составляли различные люди. Методическая комиссия олимпиады получила около 250 задач и решений, из которых было отобрано лишь 120 авторских задач. После рассмотрения (в ряде случаев очень дискуссионного и горячего) задачи выставлены с небольшими правками 1 марта, и их сейчас решают участники. В ряде случаев мы использовали специальные задачи бывших участников олимпиады ("молодежное жюри") и других "привлеченных авторов". Это тоже небольшой эксперимент, в целом оправдавший себя. Общепринятых "канонов" составления подобных задач пока не существует. Более того, эти каноны в какой-то мере формируются самой "наноолимпиадой". Поэтому если кто-то из участников будет не согласен с решением или будет иметь альтернативное решение - не беда. Наоборот, даже очень хорошо. Это будет дополнительный плюс. Оспорить "стандартные решения" и выставленные баллы можно будет на **апелляции**, ее решено делать в конце марта, после проверки всех решений, по всем заочным турам.

Как будут оцениваться решения задач? Максимально **благожелательно**. Рекомендуются спорить (но только обосновано!) с членами жюри на апелляции. Как показывает опыт, это весьма полезно для повышения своего рейтинга. Правда, эмоции или интенсивность переписки при этом не помогут, помогут только продуманные аргументы. Заочный тур - **отборочный**, он нужен в основном, чтобы отобрать участников очного тура. Его результаты не будут суммироваться явно, но будут **учитываться косвенно** при принятии общего решения по победителям и призерам очного тура. Творческий тур в этом году, в отличие от предыдущего, тоже пройдет как **отдельный тур**. Его баллы не будут суммироваться с результатами теоретического заочного тура, однако успешное выступление на творческом конкурсе будет, несомненно, тоже учитываться при определении победителей и призеров олимпиады, особенно в категории абсолютных победителей по возрастным категориям.

Как, когда и кому послышать решения задач олимпиады? Это подробно описано в любой секции, где собраны задачи, после списка задач. Абзац называется "**[как правильно оформить ответы на задания олимпиады](#)**". Об этом также рассказано в "**[вопросах-ответах](#)**" и в "**[иллюстрированном описании сайта Нанометр](#)**". **Ничего посылать по электронной почте не надо!** Решения по почте также не принимаются! Все решения грузятся на сайт в электронном виде, если только вы ввели правильный логин и пароль участника олимпиады, по нему ваши решения и распознаются. Решения принимаются **непрерывно**, но в **10 часов утра 15 марта** их уже нельзя будет загрузить на сайт, поскольку прием решений теоретического тура будет в тот момент закрыт. Не опоздайте! Лучше грузите решения по мере их готовности.

Могут ли с моего решения "списать" другие участники олимпиады? В настоящий момент уже загруженные решения доступны только самому участнику после введения **своего логина и пароля** и 2-3 администраторам (имеющим соответствующий статус). Даже члены жюри на такую операцию пока не авторизованы. И официальные решения появятся на сайте физически только после завершения приема решений участников, то есть после 15 марта. Так что пока списывать неоткуда, разве что из необъятного Интернета, но это может оказаться полезным (несмотря на то, что в Интернете очень много и разного хлама). Конечно, мы не можем запретить вам использовать советы "старших", но только если это

позволит вам победить на очном туре, то есть если "подсказки" вас научат чему-то доброму и вечному. Если же нет, извините, вы будете "отсеяны" на очном туре.

Нужно ли подписывать свои ответы? Как хотите, но лучше *не подписывать*. Сайт распознает решения по вашему уникальному *логину и паролю (вот их-то лучше никому не сообщать!)*. Раз вы "залогинились" на сайт, то все, что вы грузите во время *вашей "личной" сессии* общения с сайтом, получает соответствующую метку и хранится на сервере только для вашего доступа. Члены жюри при проверке будут видеть вместо вашей фамилии только *код(цифры), шифрующий вашу работу* (проверка производится тоже в электронном виде). Так что нет смысла подписываться или опасаться, что кто-то что-то перепутает. Пока что такого не случалось.

Как пройдет творческий тур? Творческий тур пройдет, как мы надеемся, очень творчески. Будут опять эссе, самовыражение критиков нанотехнологий, научная журналистика, альтернативная энергетика и экология, минипроекты, конкурс учителей, задание по параллельным вычислениям, конкурс рисунков с пояснениями к ним, конкурс для экономистов и задания для психологов. Возможно, появятся и еще конкурсы, чтобы каждый (даже без всякой предварительной подготовки) мог проявить себя. Направленность творческого тура - в основном творческая и гуманитарная. Участие младших школьников и "любителей" очень приветствуется. Профессионалы в журналистике, экономике и психологии тоже, надеемся, смогут найти себя.

Что такое апелляция и что она дает? Во время апелляции участник может оспорить выставленные ему баллы с целью их повысить, это делается через сайт по каждой задаче, если необходимо. Эта процедура не является пустой формальностью и сводится к обсуждению конкретных вопросов. Обычно бывает достаточно одного, максимум - двух раундов обсуждения оценки, чтобы стороны пришли к консенсусу. Длительные дискуссии не проводятся. Речь не идет, как правило, о пересмотре решения, а лишь об уточнении оценки. Как правило, оценку повышают, а не понижают. В апелляции желательно участвовать в основном тем, кто имеет реальные шансы попасть на очный тур.

Что дает очный тур? Очный тур дает окончательные результаты, дипломы и призы, торжественную церемонию награждения победителей с участием важных персон и общей фотографией, ознакомление с МГУ, встречи с интересными людьми, папки участников с раздаточными материалами, значки олимпиады. ... Для того, чтобы попасть на очный тур, надо стать победителем хотя бы в одной из предметных или тематических секций или же опередить всех вообще по баллам (что труднее и реже происходит).

Примеры задач заочного тура

В данном подразделе приведены лишь **примеры задач** (из общей суммы около 140 тематических заданий), использовавшихся на заочном туре олимпиады «Нанотехнологии – прорыв в будущее». Блоки задач для школьников обозначены заголовками «Школьники - математика», «Школьники - физика», «Школьники - химия», «Школьники - биология». Более полная информация дана в открытом доступе на сайте олимпиады в разделе «Олимпиада» http://www.nanometer.ru/olymp2_o3.html.

Список ссылок:

Основная ссылка на раздел Олимпиады:

<http://www.nanometer.ru/olymp2.html>

Основная ссылка на образовательный раздел открытого доступа, в котором находятся материалы, рекомендуемые для дистанционной подготовки к олимпиаде:

<http://www.nanometer.ru/abc.html>

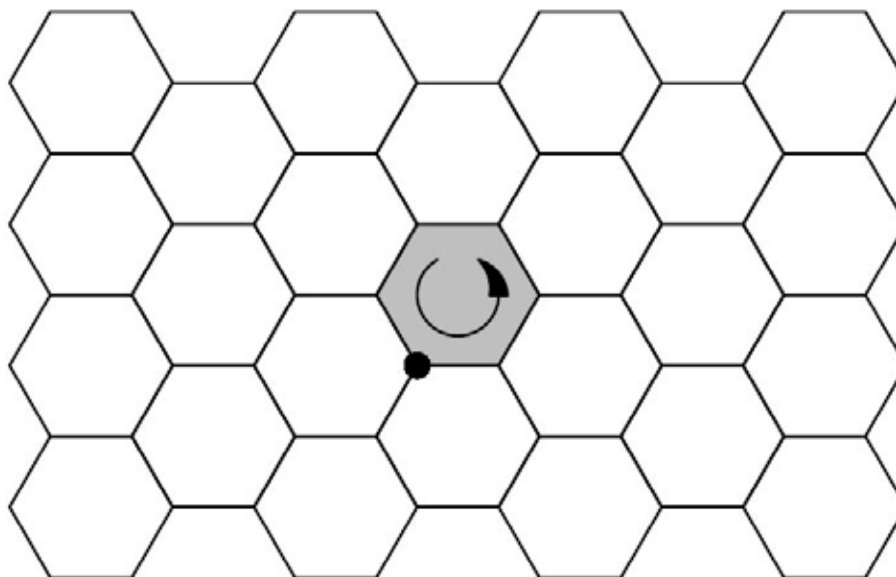
ШКОЛЬНИКИ-МАТЕМАТИКА

Близорукий наноробот

Решётку графена, в которой один из атомов заменён на изотоп ^{13}C , обрабатывает наноробот. За один ход он может перейти к одному из соседних атомов, после чего узнаёт, приблизился ли он к изотопу. Кроме того, он способен понять, изотоп ли он сейчас обрабатывает. Как ему найти изотоп не более, чем за (а) 2 000 000 шагов (**8 баллов**); (б) 1 000 015 шагов (**4 балла**); (в) 1 000 006 шагов (**6 баллов**), если изначально изотоп находится в миллионе шагов от робота?

Решение.

Заметим, что при каждом ходе мы узнаём, в какой полуплоскости от - носительно серединного перпендикуляра к шагу находится изотоп. Будем называть ход удачным, если он приближает нас к изотопу, и неудачным в противном случае.



Следующую лемму мы докажем в конце решения, а пока будем пользоваться без доказательства:

Лемма 1. Маршрут, состоящий только из удачных ходов, оптимальный.

Посмотрим на серый шестиугольник. Наша первая цель поставить робота в его вершину, ближайшую к изотопу. Для этого будем действовать так. Сначала робот обходит шестиугольник в направлении, указанном стрелкой, до первого неудачного хода, и затем

делает еще один ход назад, откатывающий неудачный. Потом робот делает аналогичную операцию, начиная с другого направления*. В результате робот придёт в нужную вершину, сделав не более 4 лишних ходов.

Теперь мы стоим в сугловой точке сектора в 60° , в котором находится изотоп. Сделаем один шаг по биссектрисе этого угла, а второй перпендикулярно одной из сторон угла. На первом шаге мы заведомо приблизились к изотопу. Если на втором шаге мы тоже к нему приблизились, то эти два шага содержатся в одном из кратчайших путей к изотопу. Более того, мы снова оказались в сугловой точке сектора в 60° , в котором находится изотоп. Если же на втором шаге мы удалились от изотопа, то изотоп находится в полоске, ограниченной серединным перпендикуляром ко второму ходу и стороной угла. После этого достаточно вернуться на один ход назад и идти вдоль этой полоски.

При таком алгоритме общее число лишних ходов не превосходит $4 + 2 = 6$.

Доказательство леммы: заметим, что если выбросить все рёбра, параллельные одному направлению, решётка распадётся на змейки. Рассмотрим змейки, на которых лежат начальная точка и изотоп. Нам нужно перейти с одной из них на другую. Следовательно, в направлении, параллельном выброшенным ребрам, необходимо сделать хотя бы столько ходов (по выброшенным рёбрам), каково расстояние между соответствующими змейками. Осталось заметить, что любой удачный ход, параллельный некоторому направлению, уменьшает число, соответствующее этому направлению: серединный перпендикуляр как раз отделяет одни змейки от других.

* Идти только в одну сторону может оказаться недостаточно, если первый же ход неудачный.

Геометрия нанотрубок

Одностенная углеродная нанотрубка образуется при сворачивании графитового листа в полый цилиндр без шва. При свертке точка с координатами $(0;0)$ может попасть в любую из красных точек на рисунке 1. В результате получаются нанотрубки различной хиральности. Хиральность определяется двумя целыми числами m и n , координатами вектора, направленного из точки $(0;0)$ в красную точку, с которой точка $(0;0)$ должна совместиться при свертке. Единичные векторы x и y , образуют базис. Пунктирная линия на рисунке 1 образует окружность в основании трубки с хиральностью (m,n) . Направляющая «трубки – цилиндра» перпендикулярна пунктирной линии.

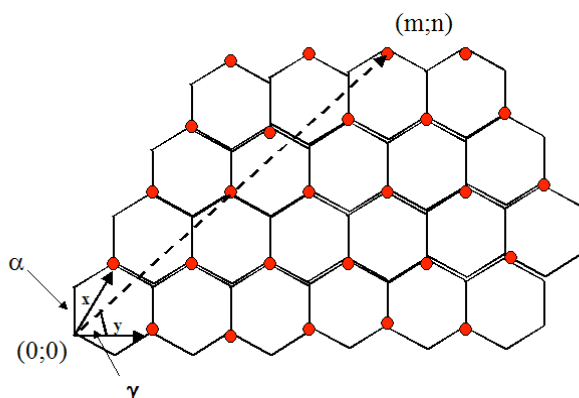


Рис.1

$$D = (m^2 + n^2 + mn)^{\frac{1}{2}} \times \frac{\sqrt{3}}{\pi} a$$

Формула. В ней $a = 0.142$ нм – кратчайшее расстояние между атомами углерода в графите.

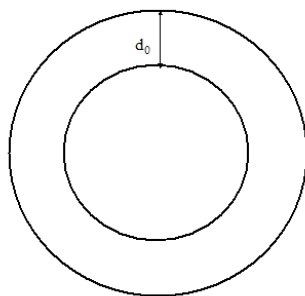


Рис.2

Докажите, что диаметр одностенной нанотрубки определяется формулой, изображенной слева (3 балла)

Расположите перечисленные нанотрубки в ряд по возрастанию диаметра (2 балла). Во сколько раз диаметр самой толстой из перечисленных нанотрубок больше диаметра самой тонкой из них (1 балл)?

а) (6, 6), б) (10, 10), в) (12, 0), г) (9, 3), д) (10, 2), е) (11, 7), ж) (4, 3), з) (11, 5), и) (5, 1), к) (12, 4)

Получите формулу для угла свертки, g (см. рисунок 1) (1 балл). Могут ли трубки с различной хиральностью иметь одинаковый угол свертки (1 балл)? Пусть трубка имеет диаметр 1.3 нм, а $g = 38^\circ$. Какова хиральность трубки (1 балл)?

Существуют многослойные нанотрубки типа «матрешка» (см.рисунок 2). В «матрешках» расстояние между стенками трубок d_0 лежит в интервале 0.34-0.36 нм (расстояние между слоями в идеальном графите – 0.3354 нм). Могут ли трубки различного диаметра с $m = n$ образовывать «матрешку» (2 балла)?

Понятие «хиральные» и «ахиральные структуры» существует и в органической химии. Что это такое (1 балл)? Приведите примеры хиральной, ахиральной и прохиральной молекул (2 балла). Подходит ли определение хиральности, принятое в органической химии, для углеродных нанотрубок (1 балл)? Что такое энантимеры (1 балл)? Существуют ли углеродные нанотрубки – энантимеры (1 балл)?

Решение

Посмотрим на рисунок 1. Модуль вектора $\{(0;0) (m,n)\}$ – это длина окружности, лежащей в основании цилиндрической одностенной нанотрубки хиральности $m;n$. Рассмотрим рисунок 3.

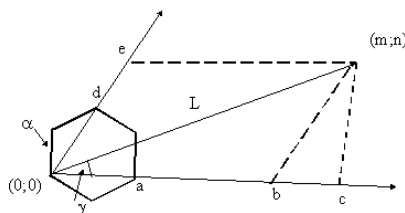


Рис. 3

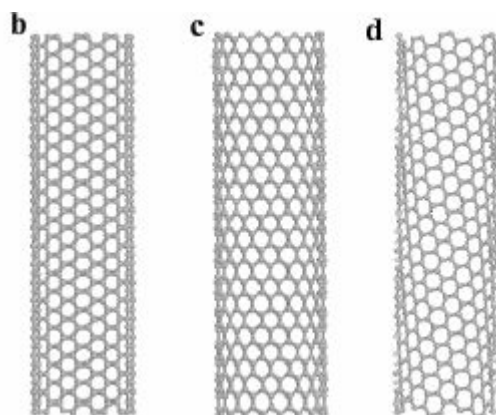


Рис.4

Табл.1

m	n	D
6	6	0.814013
10	10	1.356688
12	0	0.939941
9	3	0.847251
10	2	0.872228
11	7	1.231028
4	3	0.476453
11	5	1.110497
5	1	0.436114
12	4	1.129668

Отрезок $(0;0)d$ равен отрезку $(0;0)a$. Это - модули единичных векторов x и y . **(1)**

Вектор $\{(0;0)(m;n)\}$ равен сумме векторов mx и ny , поэтому **(2)**

Угол $(mn)bc = 600$, Угол $c(mn)b = 300$, отрезок bc равен половине $b(m;n)$.

Следовательно, **(3)**

Диаметр нанотрубки равен **(4)**

Некоторые участники Олимпиады использовали для доказательства теорему косинусов, другие – формулу для скалярного произведения векторов. И то, и другое – верно.

2) Диаметры трубок приведены в таблице 1

Отношение максимального диаметра к минимальному равно 3,11.

3) Получаем (см. рисунки 1 и 3) **(5)**

Видим, что трубки с разной хиральностью могут иметь одинаковый угол скручивания. Для того, чтобы у двух трубок угол α был одинаков, необходимо и достаточно, чтобы отношения n/m у этих трубок были равны. Так, все трубки с $m = n$ имеют угол скручивания, равный 30 градусам. Другие правильные выражения для α : **(6)**

Трубка с $\alpha = 38^\circ$, $D = 1.3$ нм имеет хиральность $n = 12$, $m = 7$. **(7), (8)**

4) Если $m = n$, то трубки принадлежат к семейству $n/m=1$. Тогда **(9)**

Расстояние между стенками трубок в матричке для семейства $n/m=1$ равно **(10)**.

Неравенство **(11)** выполняется при $(n_m - n_k) = 5$. Можно утверждать, что трубки с $n/m=1$ способны образовывать матричку. Например, внешняя трубка может иметь хиральность $(8;8)$, а внутренняя – $(3;3)$.

5) Согласно ИЮПАК, хиральным называется объект, который не может быть совмещен со своим зеркальным отражением (типичный пример - наши левая и правые руки!). Примером хирального объекта может служить молекула $CHFClBr$. Если объект может быть совмещен со своим зеркальным изображением, он называется ахиральным.

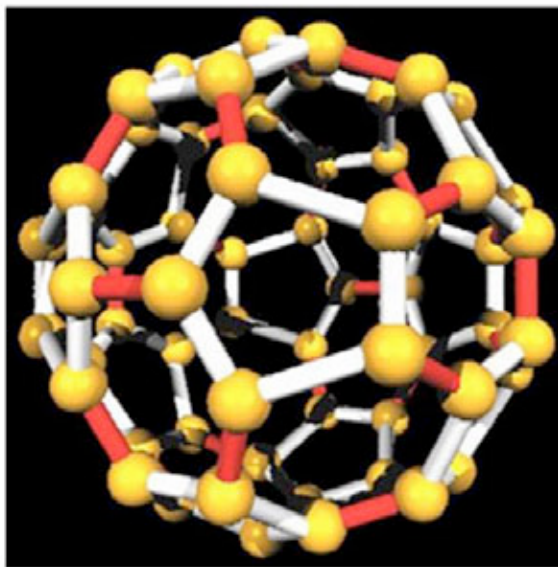
ИЮПАК дает несколько определений прохирального объекта. Вот , одно из них. Прохиральным называется объект (молекула), который может быть превращен в хиральный объект путем добавления нового атома или ахиральной группы. В качестве примера приводится молекула кетона $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, которая может быть превращена в хиральную молекулу спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ путём добавления атомов H. Энантиомерами ИЮПАК называет две молекулы, которые являются зеркальными отражениями друг друга. Для нанотрубок понятие хиральность требует некоторых пояснений. Существует три типа одностенных углеродных НТ:

- а) Трубки $(m;0),(0,n)$. Их называют трубками типа «зигзаг».
- б) Трубки $(m;n)$, где $m = n$. Их называют трубками типа «кресло».
- в) Наконеч, трубки $(m;n)$, где $m < n, m > 0$

Трубки «зигзаг» и «кресло» ахиральны. Они явно симметричны. Действительно хиральными объектами являются только трубки типа (в). Так их и принято называть в литературе. На рисунке 4 (b) – «кресло», (c) – «зигзаг», а (d) – настоящая, хиральная нанотрубка. Среди хиральных трубок есть энантиомеры! Это трубки с $(m;n)$ и $(n;m)$. Они имеют одинаковый диаметр, углы свертки α и $60-\alpha$. Энантиомер превращается в энантиомер выворачиванием трубки наизнанку. (1D инверсия вдоль оси трубки). Можно себе представить операцию скручивания, приводящую к получению *I* и *II*. Скручивание происходит вдоль одного и того же вектора *лицом вверх* или *изнанкой вверх*.

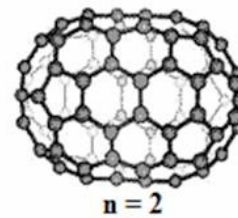
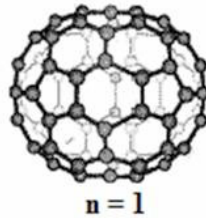
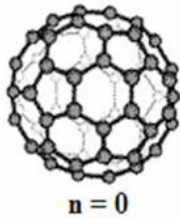
Геометрия фуллеренов

Фуллерены – это особые аллотропные модификации углерода, в которых атомы связаны в молекулы большого размера (60 атомов и выше), представляющие собой выпуклые многогранники. Кроме перспективных физических и химических свойств, молекулы фуллеренов также весьма интересны с геометрической точки зрения. В молекуле фуллерена, как и в любой другой нанотрубке, каждый атом углерода связан с тремя другими, образуя пяти- и шестичленные циклы.



Фуллерен C_{60}

Рассчитайте углы различных правильных многоугольников (от квадрата до семиугольника) и объясните, почему именно пяти- и шестиугольники формируют нанотрубки (2 балла).



"Растягивание" фуллерена в нанотрубку

Используя соотношение Эйлера для выпуклого многогранника, определите число пятиугольников в замкнутой нанотрубке, состоящей из n атомов углерода (**5 балла**).

Используя предыдущий от вет, рассчитайте число пятиугольников в молекуле фуллерена C_{60} . (**1 балл**)

Зная число пятиугольников, определите число шестиугольников в молекуле C_{60} . (**3 балла**)

На основе молекулы фуллерена можно строить замкнутые углеродные нанотрубки различной длины. Первый член ряда получается встраиванием 5 шестиугольников по экватору фуллерена. Дальнейшее удлинение осуществляется аналогичным образом.

Определите число атомов углерода в нанотрубке после n удлинений (**4 балла**).

Решение

1) Сумма углов произвольного n -угольника равна $180(n-2)$. Поскольку все углы правильного n -угольника равны, то $\alpha = 180(n-2) / n$. Рассчитаем углы для разных n :

- $n=4, \alpha = 90,$
- $n=5, \alpha = 108,$
- $n=6, \alpha = 120,$
- $n=7, \alpha \sim 128.57,$

В шестиугольнике величина угла равна 120° , что точно соответствует углу между $C-C$ связями. Образование четырехугольника не выгодно, так как отклонение угла от 120° наибольшее. Образование семиугольника не выгодно, так как угол больше 120° и он не может быть вписан в структуру, состоящую из шестиугольников. Поэтому единственным дополнением к шестиугольникам будет пятиугольник.

2) Соотношение Эйлера для выпуклого многогранника имеет вид: $V + \Gamma = P + 2$,

где V , P и Γ – количества вершин, ребер и граней соответственно. Пусть в произвольной замкнутой нанотрубке N пятиугольников и M шестиугольников. Тогда: $\Gamma = N + M$,

$V = (5N + 6M) / 3$, деление на 3 возникает, т.к. каждая вершина принадлежит 3 граням.

$H = (5N + 6M) / 2$, деление на 2 возникает, т.к. каждое ребро принадлежит 2 граням.

Найдем N :

$$(5N + 6M) / 3 + (N + M) = (5N + 6M) / 2 + 2$$

$$5N / 3 + 2M + N + M = 5N / 2 + 3M + 2$$

$$8N / 3 = 5N / 2 + 2$$

$$N / 6 = 2$$

$$N = 12$$

Тем самым мы доказали, что в произвольной замкнутой нанотрубке 12 пятиугольников.

3) 12 пятиугольников

$$4) V = (5N + 6M) / 3 = 60 \quad (N=12)$$

$$(60 + 6M) / 3 = 60$$

$$60 + 6M = 180$$

$$6M = 120$$

$$M = 20$$

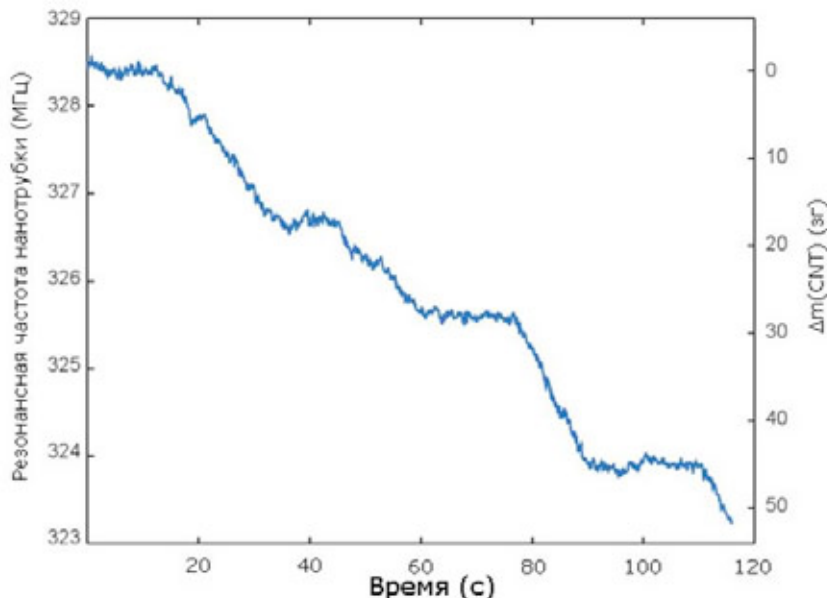
5) Рассчитаем число атомов во втором члене ряда:

$$V = (5N + 6M) / 3 \quad (N=12), \quad M = 20 + 5 = 25, \quad V = (5 \cdot 12 + 6 \cdot 25) / 3 = 70$$

Для последующих членов ряда число атомов также возрастает на 10, следовательно, общая формула имеет вид: $V = 60 + 10n$

График

В 2008 году учёными из Калифорнийского университета и национальной лаборатории Беркли был создан новый тип масс-спектрометра («атомных весов»), позволяющий избежать предварительной ионизации исследуемой частицы.



В качестве основной детали прибора была использована нанотрубка с закрепленным на электроде концом. Частоту механических колебаний такой нанотрубки можно узнать, измеряя силу тока автоэлектронной эмиссии. При осаждении на нанотрубке частиц, массу которых мы хотим измерить, частота её колебаний меняется. По изменению частоты колебаний можно затем по известным формулам определить массу частиц, поглощенных нанотрубкой.

В проведенном эксперименте на некотором расстоянии от нанотрубки происходило испарение частиц золота с вольфрамовой нити. Затем эти частицы осаждались на нанотрубке. При этом между нанотрубкой и нитью находилась заслонка, которая периодически закрывалась, не давая частицам золота достигать нанотрубки.

На графике изображена зависимость полученной в ходе эксперимента частоты колебаний нанотрубки от времени, прошедшего с начала эксперимента. На правой шкале изображено вычисленное по частоте колебаний изменение массы нанотрубки ($1 \text{ зг} = 10^{-21} \text{ г}$).

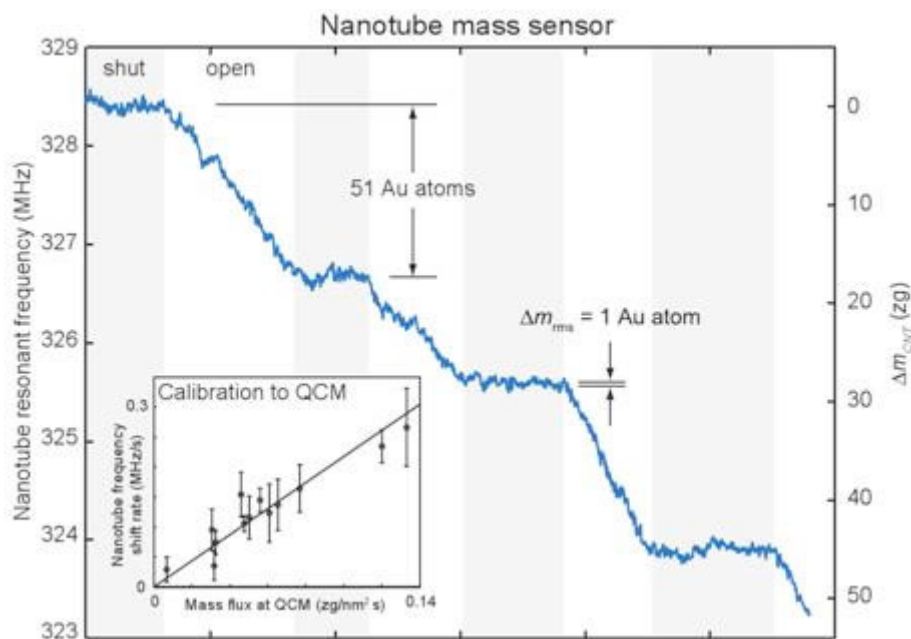
Отметьте на графике периоды времени, когда заслонка была закрыта, и поясните, почему Вы так считаете (**2 балла**).

На графике видно, что частота нанотрубки изменяется со временем даже тогда, когда поглощения частиц золота не происходит. Этот эффект в данном случае назвали массовым шумом. Оцените погрешность атомных весов, вызванную атомным шумом (**4 балла**).

Установите, сколько атомов золота поглотила нанотрубка (массу атома золота определите самостоятельно по таблице Д.И.Менделеева) (**2 балла**).

Решение

Приведём оригинальный рисунок из статьи (см. рис. 1)



Серыми полосками отмечены участки времени, когда заслонка была закрыта. Их можно определить по тому, что кривая идёт почти горизонтально.

(б) Для решения этого пункта надо измерить разброс значений функции в выбранных зонах, а масштаб отмечен справа. Разброс получается равным 3,27 цг. Следовательно, отклонение от среднего значения в два раза меньше, и составляет 1,63 цг.

(в) Здесь надо измерить разность между значением поглощённой массы в начале эксперимента и в его конце. Она равна 52,8 цг. Так как масса атома золота составляет 0,327 цг, получим 161.5 атомов золота. Заметим, что так как точность прибора 1,63 цг, что соответствует 5 атомам золота, то этот ответ получен с точностью до 5 атомов.

Масса и проценты

Одностенные углеродные нанотрубки – один из важнейших нанообъектов, имеющий широкие перспективы практического применения.

$$m_{\text{CNT}} = \frac{4\sqrt{3}}{9} m_{\text{C}} \pi D L a^{-2}$$

где m_{C} – масса атома углерода, D – диаметр нанотрубки, L – её длина, a – расстояние между соседними атомами углерода.

Докажите (**2 балла**), что масса нанотрубки равна выражению, показанному слева.

Диаметр у одной нанотрубки на 20% больше, а масса – на 30% меньше, чем у другой.

На сколько процентов длина первой нанотрубки меньше длины второй (**2 балла**)?

Недавно К. Jensen и др. использовали двуслойную нанотрубку с внутренним диаметром $D_i = 1.44$ нм, внешним диаметром $D = 1.78$ нм и длиной $L = 205$ нм для создания молекулярного масс-спектрометра, не требующего предварительной ионизации вещества. Какова масса использованной ими трубки (в а.е.м. и кг) (**1 балл**)?

Решение

(а) Заметим, что площадь элементарной площадки – параллелограмм с вершинами в центрах 4 соседних шестиугольников – равна (**1**). При этом внутри каждой элементарной площадки находятся два атома углерода. Следовательно, количество атомов углерода в трубке в два раза больше количества элементарных площадок, уместяющихся на поверхности: (**2**), что и требовалось доказать.

$$A_{gr} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \quad (1)$$

$$m_{CNT} = 2m_C\pi LD/A_{gr} = \frac{4\sqrt{3}}{9a^2}m_C\pi DL \quad (2)$$

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{m_{CNT1} D_2}{m_{CNT2} D_1} = \frac{0,7}{1,2} \approx 0,58 \quad (3)$$

$$N_{CNT} = \frac{4\sqrt{3}\pi}{9a^2}(D_o + D_i)L \approx 7,92 \cdot 10^4 \quad (4)$$

$$m_{CNT} = N_{CNT} \cdot m_C \approx 9,50 \cdot 10^5 \text{ а.е.м.} \approx 1,58 \cdot 10^{-21} \text{ кг} \quad (5)$$

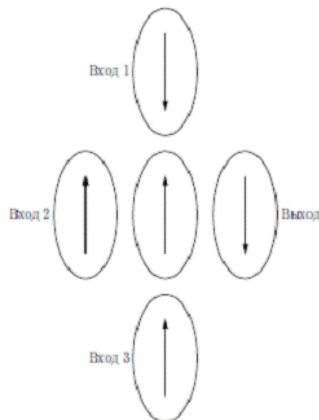
(б) В условии задачи сказано, что $D_1 = 1,2D_2$ и $m_{CNT1} = 0,7m_{CNT2}$. В силу предыдущего пункта, масса нанотрубки прямо пропорциональна её длине и диаметру, откуда (3), то есть длина первой нанотрубки на $100\% - 58\% = 42\%$ меньше длины второй.

(в) Найдём сначала число использованных атомов углерода (для этого достаточно в выведенной выше формуле считать $m_C = 1$). Оно равно (4)

Следовательно, масса трубки равна (5)

Меньшинство

На рис. 1 изображена схема из наномангнитов, реализующая функцию меньшинства, и таблица истинности этой функции (то есть, какие значения эта функция принимает при указанных значениях входов; стрелочка «вверх» соответствует значению 1, стрелочка «вниз» – значению 0). На рис. 2 показано, как при помощи такой схемы реализовать логическую операцию «И».

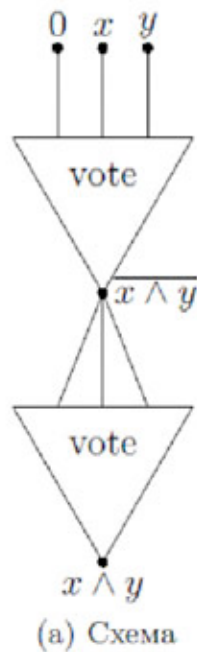


(а) Устройство

Вход 1	Вход 2	Вход 3	Выход
0	0	0	1
0	0	1	1
0	1	0	1
0	1	1	0
1	0	0	1
1	0	1	0
1	1	0	0
1	1	1	0

(б) Таблица истинности

Рис. 1: Функция меньшинства



x	y	$x \wedge y$
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

(b) Таблица истинности

Рис. 2. Функция «И»

Нарисуйте схему, реализующую:

а) функцию большинства для 7 входных элементов (то есть, на выходе должно получаться то из значений входов, которое встречается чаще) (**4 балла**);

б) сложение двух двухзначных чисел в двоичной записи (то есть, на входе должны быть четыре цифры этих двух чисел, а на выходе – цифры суммы этих чисел) (**4 балла**).

В каждом из пунктов участники, использовавшие меньше всего элементов, получат **2 дополнительных балла**.

Решение

(а) Для получения операции "ИЛИ" (\vee) достаточно в приведённой в условии схеме "0" заменить на "1". Отрицание реализуется нижней частью этой схемы. Требуемая функция большинства равна (**1**), то есть выражается через уже использованные операции.

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) = \bigvee_{1 \leq i < j < k < l \leq 7} x_i \wedge x_j \wedge x_k \wedge x_l, \quad (1)$$

$$z_3 = (x_2 \wedge \overline{y_2}) \vee (\overline{x_2} \wedge y_2)$$

$$z_2 = ((x_1 \wedge y_1 \vee \overline{x_1} \wedge \overline{y_1}) \wedge x_2 \wedge y_2) \vee ((x_1 \wedge \overline{y_1} \vee \overline{x_1} \wedge y_1) \wedge \overline{x_2} \wedge \overline{y_2}) \quad (2)$$

$$z_1 = (x_1 \wedge y_1) \vee (y_1 \wedge x_2 \wedge y_2) \vee (x_1 \wedge x_2 \wedge y_2)$$

Формулы 1 и 2

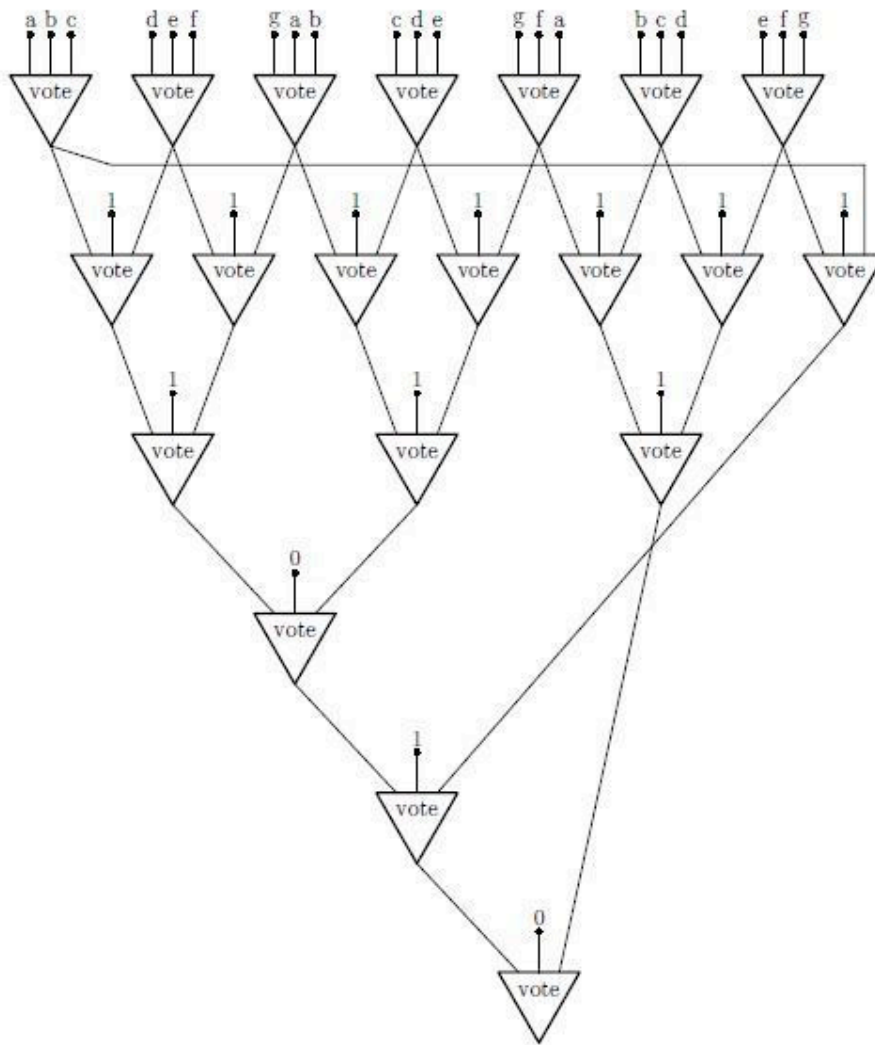


Схема 1

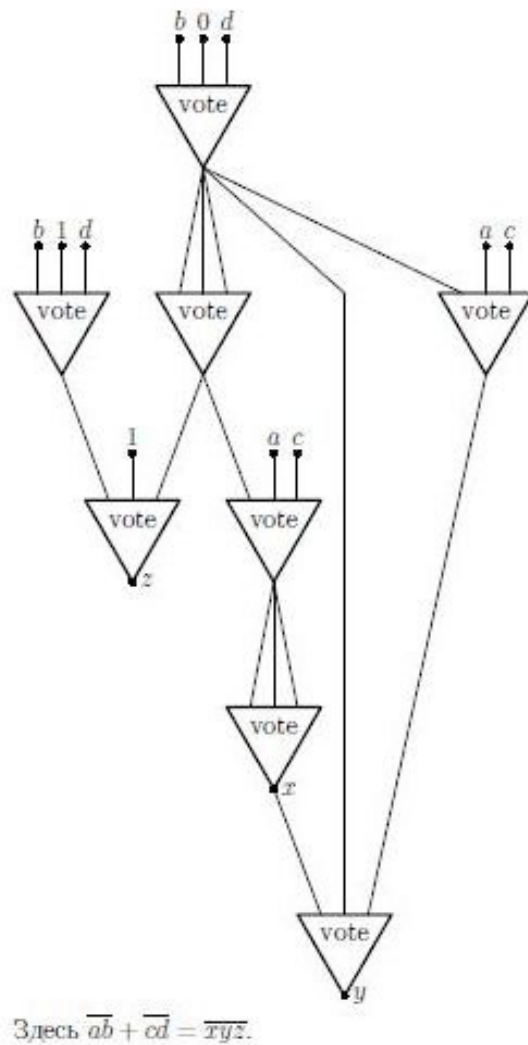


Схема 2

(б) Аналогично предыдущему пункту, достаточно выразить сложение через \wedge , \vee и \neg .

Но цифры суммы $z_1z_2z_3$ чисел x_1x_2 и y_1y_2 равны: (2)

Разумеется, полученные таким образом схемы не минимальны.

Приведём наиболее оптимальные из схем, предложенных школьниками. Обе схемы предложены ученицей 8-го класса Астрелиной Анной Андреевной (см. схемы 1, 2)

Моторчик

Уже достаточно давно в клетках обнаружены биомолекулярные моторы, способные превращать энергию химических связей молекулы АТФ в энергию вращательного движения. В ходе одного из экспериментов удалось прикрепить к вращающейся оси мотора пропеллер из никеля и наблюдать его вращение. Затем экспериментаторы вычисляли крутящий момент τ по формуле слева, полученной теоретически. Здесь η – вязкость среды, в которой вращается пропеллер, ω – угловая скорость вращения, L_1 и L_2 – расстояния от точки прикрепления пропеллера до его концов, h – высота подставки, на которой стоял пропеллер, r – половина ширины пропеллера, acosh – функция, обратная гиперболическому косинусу (формула для него дана слева).

$$\tau = 4\pi\eta\omega(L_1^3 + L_2^3)[3\text{acosh}(h/r)]^{-1}$$

$$\text{cosh}(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

Пользуясь формулой, найдите, на каком расстоянии от конца должен быть прикреплён пропеллер длины 750 нм и ширины 150 нм к подставке высоты 200 нм, чтобы он вращался с частотой 8 Гц, а крутящий момент был равен 20 пН×нм (**5 баллов**)? Эксперимент проводится в среде вязкости 10^{-3} Па·с.

Решение.

Более подробное описание эксперимента можно найти в книге [1], а мы только приведём вычисления. Обозначим через L длину пропеллера. Тогда $L_2 = L - L_1$ и

$S_q = L^3_1 + L^3_2 = L^3 - 3L^2L_1 + 3LL^2_1$ (в справедливости второго равенства легко убедиться, если перенести L^3_1 в правую часть и заметить, что $L^3 - 3L^2L_1 + 3LL^2_1 - L^3_1 = (L - L_1)^3 = L^3_2$).

$$S_q = \frac{3\tau \operatorname{acosh}(h/r)}{4\pi\eta\omega} \quad (1)$$

$$L_1 = \frac{3L^2 - \sqrt{12LS_q - 3L^4}}{6L} \quad (2)$$

$$e^u + e^{-u} = 2h/r \quad (3)$$

$$re^{2u} - 2he^u + r = 0$$

$$e^u = \frac{h \pm \sqrt{h^2 - r^2}}{r}$$

$$e^u = \frac{h + \sqrt{h^2 - r^2}}{r} \quad (4)$$

$$u = \ln \frac{h + \sqrt{h^2 - r^2}}{r} = \ln \left(\frac{h}{r} + \sqrt{\left(\frac{h}{r}\right)^2 - 1} \right) \approx 1,64 \quad (5)$$

$$S_q = \frac{3\tau u}{4\pi\eta\omega} \approx 1,55 \cdot 10^8 \text{ нм}^3 \quad (6)$$

$$L_1 = \frac{3L^2 - \sqrt{12LS_q - 3L^4}}{6L} \approx 226 \text{ нм}$$

По условию задачи, это выражение равно (1), то есть выражается через данные в условии величины. Для нахождения L_1 осталось

решить квадратное уравнение $3LL^2_1 - 3L^2L_1 + L^3 - S_q = 0$ относительно L_1 . Его дискриминант равен $D = 9L^4 - 12L(L^3 - S_q) = 12LS_q - 3L^4$, Следовательно, меньший корень уравнения равен (2)

Найдём теперь $u = \operatorname{acosh}(h/r)$. Можно или воспользоваться калькулятором, или снова составить квадратное уравнение: (3)

Поскольку мы ищем положительное значение u , выбираем больший корень (4)

Будем выражать длины в нм, силы в пН, а время в секундах. Тогда $1\text{Па} \cdot \text{с} = 10^{-6} \text{ пН} \cdot \text{с} / \text{нм}^2$

Теперь (5)

Процент

Известно, что плотность стали достигает 7800 кг/м^3 , а коэффициент прочности – 1 ГПа. Нить, изготовленная из сращённых между собой нанотрубок, предположительно будет иметь плотность 1600 кг/м^3 , а её коэффициент прочности будет составлять около 100 ГПа. Нужно изготовить такой трос, чтобы на нем можно было поднимать лифт массой 2 т на высоту 540 м. При этом требуется, чтобы нагрузки на трос были хотя бы в 3 раза меньше предела прочности. Во сколько раз сократится масса троса, если изготовить его не из стали, а из нанотрубок (**4 балла**)?

Решение.

$$3(LS\rho + m)g = \sigma S \quad (1)$$

$$S = \frac{3mg}{\sigma - 3L\rho g} \quad (2)$$

$$M = LS\rho = \frac{mg}{\frac{\sigma}{3L\rho} - g} \quad (3)$$

$$\frac{M_{steel}}{M_{nano}} = \frac{\frac{\sigma_{nano}}{3L\rho_{nano}} - g}{\frac{\sigma_{steel}}{3L\rho_{steel}} - g} \approx 556 \quad (4)$$

Если на тросе длины L , плотности ρ и площади поперечного сечения S висит лифт массы m , то сила натяжения нити в точке крепления равна $(LS\rho+m)g$, что по условию должно быть в 3 раза меньше σS , где σ максимально допустимое напряжение (прочность троса). Получаем уравнение: **(1)**

Откуда **(2)**

и масса троса равна **(3)**

то есть **(4)**

Рост дендримеров

Дендримеры (от греческого "dendron" - дерево) – это полимеры, имеющие разветвленное строение (рис. 1). Структурные элементы, находящиеся в узлах, назовем мономерами. Наиболее важным свойством дендримеров является то, что на каждом этапе роста молекулы происходит очередное разветвление, вследствие чего количество мономеров значительно увеличивается с добавлением каждого последующего слоя (под слоем будем подразумевать совокупность мономеров отделенных от центрального одинаковым числом связей). В процессе роста форма дендримера постепенно приближается к сферической (рис. 2).

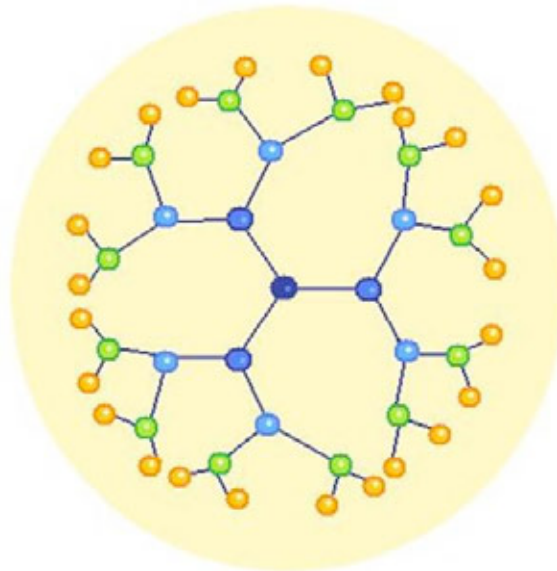


Рис. 1

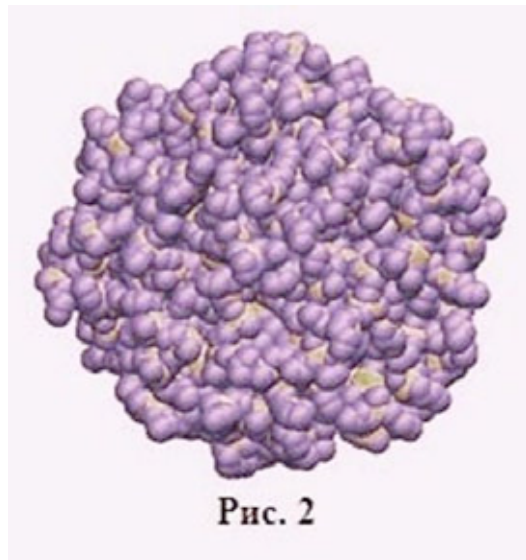


Рис. 2

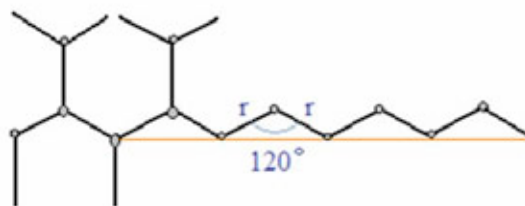


Рис. 3

Определите число мономеров в дендримере с N полностью заполненными слоями, если каждый мономер связан с тремя другими (центральный мономер считаем нулевым слоем). **(2 балла)**

Назовем радиусом дендримера расстояние от центрального мономера до наиболее удаленного от него мономера внешнего слоя. Рассчитайте радиус R дендримера, содержащего N слоев, считая, что расстояние между соседними мономерами равно r а углы между связями 120° (рис. 3). Отдельно рассмотрите случаи четных и нечетных N . В дальнейших расчетах используйте формулу для четных N . **(3 балла)**

С ростом N число мономеров в молекуле возрастает быстрее, чем ее размер, и, следовательно, дендример не может неограниченно расти по данному механизму (с максимальным разветвлением в каждом слое). Начиная с определенного размера, количество мономеров в новом слое не может превосходить некоторого значения, зависящего от номера слоя.

Примем, что все мономеры N -го слоя расположены на сфере радиуса R_N (см. пункт 2), а изменение механизма роста происходит, когда площадь сферы будет равна общей площади мономеров (каждый мономер занимает площадь S). Определите номер слоя N_c , при котором происходит изменение механизма роста (составьте уравнение для нахождения N_c). (2 балла)

Рассчитайте количество мономеров в дендримере при $N > N_c$. (3 балла)

Как будет изменяться плотность дендримера в зависимости от числа слоев, постройте качественный график (без проведения расчетов). (2 балла)

Решение

1) В первом слое один мономер, связанный с тремя мономерами второго слоя. Начиная со второго слоя все мономеры образуют одну связь с молекулой предыдущего слоя и две связи – с молекулами последующего. Т.е. в каждом последующем слое число мономеров возрастает в два раза по сравнению с предыдущим. Тогда общее число мономеров будет равно (1).

$$n = 1 + 3 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 2^2 + \dots + 3 \cdot 2^{N-1} = 1 + 3 \sum_{k=0}^{N-1} 2^k =$$

$$= 1 + 3 \cdot \frac{2^N - 1}{2 - 1} = 1 + 3(2^N - 1) = 3 \cdot 2^N - 2 \quad \mathbf{1}$$

2) Максимальным радиусом дендримера будет расстояние, показанное на рисунке 3 красной линией, так как расстояние между мономерами, связанными через один, фиксировано и равно (2), при этом такие отрезки будут давать максимальный радиус, когда будут лежать на одной прямой. Тогда максимальный радиус будет равен (3).

$$R_2 = \sqrt{r^2 + r^2 - 2 \cdot r \cdot r \cdot \cos 120^\circ} = \sqrt{r^2 + r^2 + r^2} = r\sqrt{3} \quad \mathbf{2}$$

$$R_{2N} = N \cdot r\sqrt{3} \text{ для четного числа слоев. } \blacktriangleleft$$

$$R_{2N+1} = \sqrt{r^2 + R_{2N}^2 + r \cdot R_{2N} \cdot \cos 120^\circ} = \sqrt{r^2 + 3N^2 r^2 + r^2 \frac{N\sqrt{3}}{2}} = r\sqrt{3N^2 + \frac{N\sqrt{3}}{2} + 1} \text{ для}$$

нечетного. \blacktriangleleft

$\mathbf{3}$

$$\text{Далее для удобства примем } R_N = r \cdot \frac{N\sqrt{3}}{2} \quad \blacktriangleleft$$

$$3 \cdot 2^{N_c - 1} \quad \mathbf{4}$$

$$3 \cdot S \cdot 2^{N_c - 2} \quad \mathbf{5}$$

$$4\pi R_{N_c}^2 \quad \mathbf{6}$$

$$3 \cdot S \cdot 2^{N_c - 1} = 4\pi R_{N_c}^2 \quad \mathbf{7}$$

$$3 \cdot S \cdot 2^{N_c-1} = 4\pi r^2 \cdot \frac{3N_c^2}{4}$$

$$S \cdot 2^{N_c-1} = \pi r^2 \cdot N_c^2 \quad \mathbf{8}$$

$$n_I = 3 \cdot 2^{N_c} - 2 \quad \mathbf{9}$$

$$n_{II} = \sum_{k=N_c+1}^N \frac{4\pi R_k^2}{S} = \sum_{k=N_c+1}^N \frac{4\pi r^2}{S} \cdot \frac{3N_c^2}{4} = \frac{3\pi r^2}{S} \sum_{k=N_c+1}^N k^2 = \frac{3\pi r^2}{S} \sum_{k=N_c+1}^N k^2 \quad \mathbf{10}$$

$$n_{II} = \left[\frac{3\pi r^2}{S} \right] \sum_{k=N_c+1}^N k^2, \quad \mathbf{10}$$

Найдем $\sum_{k=N_c+1}^N N_c^2 : \quad \mathbf{11}$

$$\sum_{k=N_c+1}^N N_c^2 = \sum_{k=1}^N k^2 - \sum_{k=1}^{N_c} k^2 = \frac{N(N+1)(2N+1)}{6} - \frac{N_c(N_c+1)(2N_c+1)}{6} \quad \mathbf{11}$$

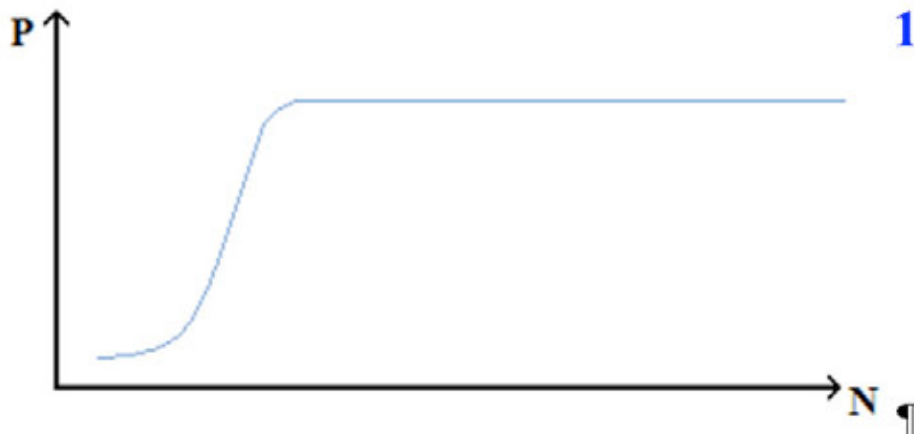
Тогда

$$n_{0-N_c} = 3 \cdot 2^{N_c} - 2 + \left[\frac{3\pi r^2}{S} \right] \left(\frac{N(N+1)(2N+1)}{6} - \frac{N_c(N_c+1)(2N_c+1)}{6} \right) \quad \mathbf{12}$$

3) В слое с номером N_c число мономеров равно (4), а занимаемая ими площадь – (5). Площадь сферы с радиусом R_{N_c} равна (6). Тогда решая уравнение (7), можно найти N_c . Это уравнение можно также переписать в виде (8).

4) В дендримере с $N > N_c$ число мономеров можно представить как сумму двух слагаемых, одно из которых соответствует слоям до N_c , а другое после (9). Или, учитывая, что число мономеров целое (10), где квадратные скобки обозначают целую часть. Затем (11).

5) Плотность дендримера будет быстро возрастать до достижения N_c , затем медленно выходит на предельное значение, которое соответствует плотной упаковке мономеров (12).



Таблица

Известно, что температура плавления твёрдых частиц зависит от их радиуса r так, как указано в формуле слева. В приведённой слева таблице температур плавления допущены две опечатки. Восстановите правильные значения (**5 баллов**).

$$T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 - \frac{C}{r} \right)$$

здесь T (бесконечность) и C – некоторые константы.

Таблица для выработки решения (восстановления правильных значений).

r , нм	$T_{\text{пл}}$	r , нм	$T_{\text{пл}}$
1,5	540	20	1277
2	739	30	1297
3	938	40	1303
5	1093	50	1313
7	1166	100	1325
10	1217	150	1329
15	1257		

Решение.

Заметим, что константы $T(\infty)$ и C могут быть найдены по двум значениям $T(r_1)$ и $T(r_2)$. Действительно, **(1)**, откуда **(2)**

$$T(r_1) - T(r_2) = T(\infty)C \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (1)$$

$$T(\infty)C = (T(r_1) - T(r_2)) \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)^{-1} \quad (2)$$

$$T(\infty) = T(r) + \frac{T(\infty)C}{r} \approx 1337 \quad (3)$$

Табл.1

r , нм	$T_{\text{пл}}$	$T(\infty)C$	r , нм	$T_{\text{пл}}$	$T(\infty)C$
1,5	540		20	1277	1200
2	739	1194	30	1297	1200
3	938	1194	40	1303	720
5	1093	1162	50	1313	2000
7	1166	1277	100	1325	1200
10	1217	1190	150	1329	1200
15	1257	1200			

Табл.2

r , нм	$T_{пл}$	r , нм	$T_{пл}$
1,5	540	20	1277
2	739	30	1297
3	938	40	1307
5	1098	50	1313
7	1166	100	1325
10	1217	150	1329
15	1257		

Далее можно подставить полученное выражение в формулу для $T(r_1)$ и найти $T(\infty)$, а затем и C , но мы этого делать не будем. Вместо этого для каждый двух соседних строк таблицы вычислим получающееся $T(\infty)C$: (см. табл. 1)

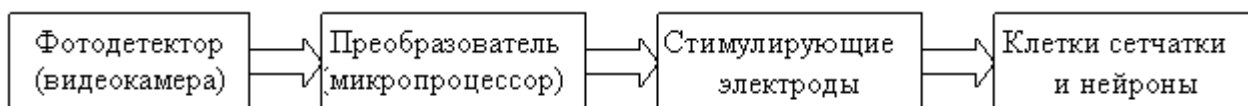
Из таблицы видно, что "опечатки" произошли для $r = 5$ и для $r = 40$. "Настоящее" значение $T(\infty)C$ найдём теперь по первой и последней строке, оно получится равным $1195,5 \approx 1196$. Вычислим теперь $T(\infty)$: (3)

Восстановленная таблица имеет вид: (см. табл. 2)

НАНОИНЖЕНЕРИЯ

Искусственный глаз

Одним из наиболее перспективных направлений в наномедицине и наноинженерии является интеграция электрических имплантатов с нервной системой для лечения слепоты или создания искусственного глаза. Принципиальная схема искусственного глаза такова: (см. схему 1)



Фотодетектор преобразует свет в электрический сигнал. Преобразователь кодирует полученный электрический сигнал в такую последовательность импульсов, которая может быть воспринята нейронами и передана далее в нервные центры. Электроды стимулируют нейроны, вызывая потенциалы действия и дальнейшую передачу информации в нервные центры. Существующие образцы искусственного глаза достаточно громоздки, поэтому в настоящее время ведутся интенсивные разработки с целью миниатюризации этого устройства с использованием нанотехнологий.

Каково строение сетчатки глаза человека? (2 балла). Из каких клеток состоит сетчатка, и каким образом они располагаются? (2 балла). Где могут располагаться стимулирующие электроды искусственного глаза, и с какими клетками они могут контактировать? (2 балла). Какие клетки сетчатки повреждаются в первую очередь при пигментной дистрофии, макулодистрофии или тапето-ретиальной дистрофии сетчатки глаза? (1 балл).

В какие еще ткани, органы или части органов человека можно имплантировать стимулирующие электроды с целью обеспечения зрительного восприятия? (по 1 баллу за каждую область имплантации).

Возможно ли функционирование искусственного глаза хотя бы в минимальной степени, в случае: а) повреждения зрительного нерва (1 балл), б) полном отсутствии глаза (1 балл), в) повреждении зрительной коры мозга? (1 балл). Обоснуйте свой ответ.

Какие наноматериалы могут применяться для изготовления стимулирующих электродов? Каковы их возможные преимущества и недостатки? **(2 балла)**.

Как Вы думаете, какова разрешающая способность существующих в настоящее время образцов искусственного глаза? **(1 балл)**. Какова теоретически достижимая разрешающая способность искусственного глаза (созданного по описанной выше схеме)? **(3 балла)**.

Какие проблемы могут возникнуть при эксплуатации искусственного глаза? **(2 балла)**. Каковы возможные ограничения и преимущества искусственного глаза (созданного по описанной выше схеме) по сравнению с глазом человека? **(2 балла)**.

Решение

Одним из наиболее перспективных направлений в наномедицине и наноинженерии является интеграция электрических имплантатов с нервной системой для лечения слепоты или создания искусственного глаза. Принципиальная схема искусственного глаза такова: (см. схему 1)

Фотодетектор преобразует свет в электрический сигнал. Преобразователь кодирует полученный электрический сигнал в такую последовательность импульсов, которая может быть воспринята нейронами и передана далее в нервные центры. Электроды стимулируют нейроны, вызывая потенциалы действия и дальнейшую передачу информации в нервные центры. Существующие образцы искусственного глаза достаточно громоздки, поэтому в настоящее время ведутся интенсивные разработки с целью миниатюризации этого устройства с использованием нанотехнологий. (Схема 1.)

Каково строение сетчатки глаза человека? **(2 балла)**. Из каких клеток состоит сетчатка, и каким образом они располагаются? **(2 балла)**. Где могут располагаться стимулирующие электроды искусственного глаза, и с какими клетками они могут контактировать? **(2 балла)**. Какие клетки сетчатки повреждаются в первую очередь при пигментной дистрофии, макулодистрофии или тапето-ретиальной дистрофии сетчатки глаза? **(1 балл)**.

В первую очередь повреждаются колбочки и палочки, т. к. они как светочувствительные рецепторы со сложным строением наиболее чувствительны к повреждениям.

В какие еще ткани, органы или части органов человека можно имплантировать стимулирующие электроды с целью обеспечения зрительного восприятия? **(по 1 баллу за каждую область имплантации)**.

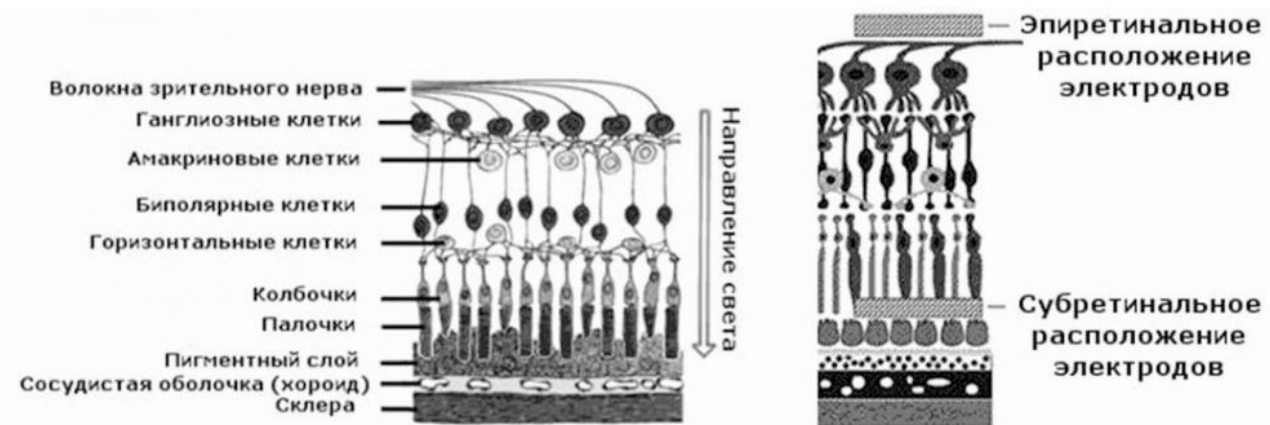
Помимо сетчатки глаза (субретиальная и эпиретиальная имплантация) электроды можно имплантировать в зрительный нерв и зрительную кору головного мозга. Электроды можно также имплантировать в другие органы, богатые нервными окончаниями, например, язык.

Возможно ли функционирование искусственного глаза хотя бы в минимальной степени, в случае: а) повреждения зрительного нерва **(1 балл)**, б) полном отсутствии глаза **(1 балл)**, в) повреждении зрительной коры мозга? **(1 балл)**. Обоснуйте свой ответ.

а) возможно только в случае имплантации электродов в зрительную кору головного мозга или в другие органы, например, язык; б) возможно только в случае имплантации электродов в зрительный нерв, зрительную кору головного мозга или в другие органы, например, язык; в) возможно только в случае имплантации электродов в другие органы, например, язык.

Какие наноматериалы могут применяться для изготовления стимулирующих электродов? Каковы их возможные преимущества и недостатки? **(2 балла)**.

Электроды нанометровых размеров из золота, хлорида серебра, платины и оксида иридия, электроды на основе углеродных нанотрубок и кремниевых нанонитей. Благодаря стимулирующим электродам нанометровых размеров можно значительно увеличить разрешающую способность искусственного глаза, в т. ч. благодаря индивидуальной стимуляции нейронов и клеток сетчатки.



Как Вы думаете, какова разрешающая способность существующих в настоящее время образцов искусственного глаза? **(1 балл)**. Какова теоретически достижимая разрешающая способность искусственного глаза (созданного по описанной выше схеме)? **(3 балла)**.

От 16 до 500 точек по количеству стимулирующих электродов. Теоретически достижимая разрешающая способность искусственного глаза - 1200000 точек (пикселей), т.к. в зрительном нерве содержится примерно 1.2 млн нейронов.

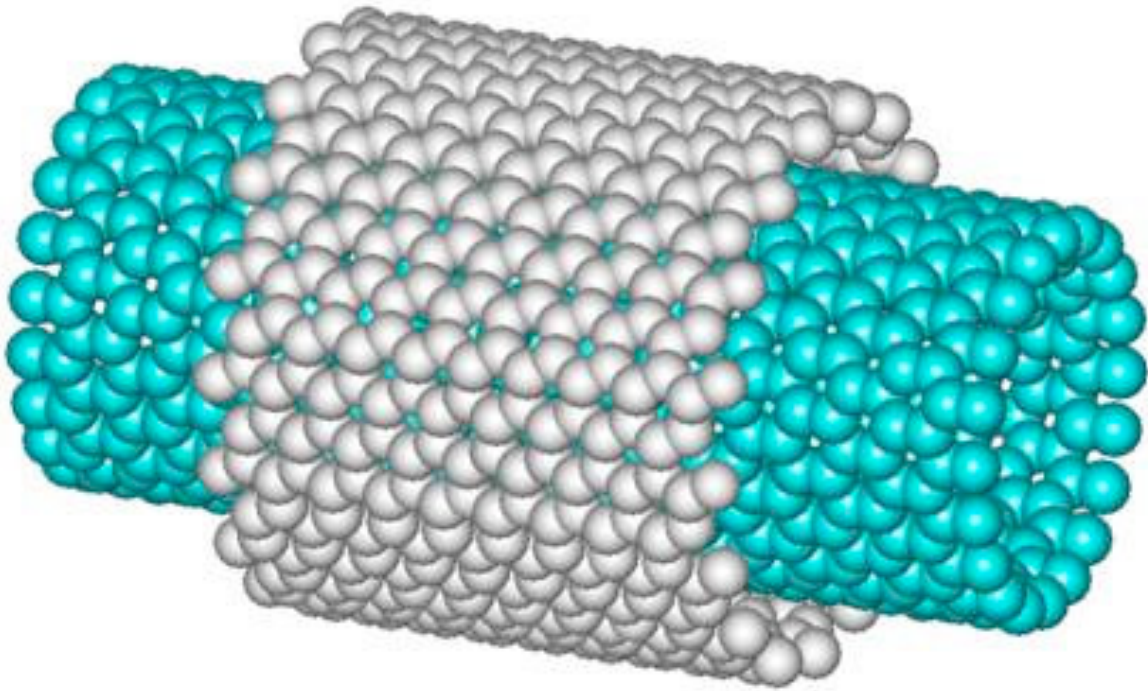
Какие проблемы могут возникнуть при эксплуатации искусственного глаза? **(2 балла)**. Каковы возможные ограничения и преимущества искусственного глаза (созданного по описанной выше схеме) по сравнению с глазом человека? **(2 балла)**.

Творческий вопрос. Проблемы, связанные с низким разрешением существующих моделей искусственного глаза. Могут возникнуть проблемы, связанные с развитием воспалительных и аллергических реакций при имплантации чипов и электродов. В случае размещения фотодетекторов за пределами глаза (например, как у всех практически реализованных эпиретинальных моделей) теряется возможность микроперемещений взгляда по изображению, что непрерывно делает здоровый глаз. В итоге изображение всегда зафиксировано в мозгу пациента и его нельзя "выключить", закрыв глаза. Проблемы, связанные с восприятием движущихся объектов. Невозможность восприятия цвета.

Преимущества: полный обзор, приближение/удаление изображения при использовании камер с "зумом", видение в ультрафиолетовом или инфракрасном свете и т.п.

Наноподшипник

Однослойные углеродные нанотрубки могут обладать элементами симметрии, среди которых мы ограничимся поворотными осями симметрии направленными вдоль оси трубки и трансляциями вдоль трубки. При росте углеродных трубок, наряду с однослойными, образуются и многослойные нанотрубки, с расстояниями между слоями приближенно равными межплоскостному расстоянию в кристалле графита. Задавшись вышеуказанными элементами симметрии каждой из трубок, сделайте теоретический анализ энергии связи трубок в зависимости от элементов симметрии каждой из трубок, составляющих двухслойную нанотрубку (см. рисунок) **(7 баллов)**.



Двухслойная нанотрубка

Решение

Рассмотрим всевозможные повороты однослойных трубок друг относительно друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок будем определять через углы φ_1 и φ_2 , каждый из углов задает в пространстве положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих углов является двоякопериодической функцией от φ_1 и φ_2 . Это связано с тем, что при повороте каждой из трубок вдоль своей оси симметрии, не изменяется взаимная ориентация трубок. Соответственно раскладывая энергию связи в ряды Фурье, имеем **(1)**, где двойное суммирование проводится по всевозможным значениям целых чисел i и j , числа i и j определяют поворотные оси симметрии однослойных трубок. Заметим, что поворот внутренней трубки на произвольный угол $\delta\varphi$ эквивалентен повороту внешней трубки на угол $-\delta\varphi$, или **(2)**.

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_{m_1, m_2} a_{m_1, m_2} \exp(i(m_1 n_1 \varphi_1 + m_2 n_2 \varphi_2)) \quad (1)$$

$$E_b(\varphi_1 + \delta\varphi, \varphi_2) = E_b(\varphi_1, \varphi_2 - \delta\varphi) \quad (2)$$

$$\frac{2\pi}{n_1 n_2} \quad (3)$$

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_m \alpha_m \exp\left(i \cdot m \frac{n_1 n_2}{g} (\varphi_1 - \varphi_2)\right) \quad (4)$$

$$E_b(z_1, z_2) = \sum_{q_1, q_2} a_{q_1, q_2} \exp(i(q_1 z_1 + q_2 z_2)) \quad (5)$$

$$q_1 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_1}, \pm \frac{4\pi}{Tr_1} \pm \frac{6\pi}{Tr_1}, \dots, \quad q_2 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_2}, \pm \frac{4\pi}{Tr_2} \pm \frac{6\pi}{Tr_2}, \dots, \quad (6)$$

$$E_b(z_1 + \delta z, z_2) = E_b(z_1, z_2 - \delta z)$$

$$E_b(z_1, z_2) = \sum_q a_q \exp(iq(z_1 - z_2)) \quad (7)$$

Это условие из (2.7) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье в энергии связи $a_{m_1, m_2} \neq 0$ при условии $m_1 n_1 = -m_2 n_2$, которое сводит двойное суммирование в (1) к одинарному. Если числа n_1, n_2 не имеют общих делителей, то функция (1) является периодической с периодом (3) для аргумента $(\varphi_1 - \varphi_2)$. В случае, если числа n_1 и n_2 имеют общий делитель g , энергия связи (1) может быть записана в виде (4) где суммирование проводится по целым числам m .

Рассмотрим всевозможные сдвиги трубок друг относительно друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок в пространстве будем определять через z_1 и z_2 , каждый из этих параметров задает положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих параметров является двоякопериодической с периодами равными трансляциям вдоль каждой из трубок (5)

Tr_1 и Tr_2 – значения трансляций для внутренней и внешней трубки. Заметим, что сдвиг внутренней трубки на величину эквивалентен сдвигу внешней трубки на $-\delta z$ или (6)

Это условие из (5) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье $a_{q_1, q_2} \neq 0$ для $q_1 = -q_2$ и формула (5) может быть преобразована к виду (7), где суммирование проводится по всем q , для которых $q = q_1 = -q_2$.

Если отношение трансляций однослойных трубок есть иррациональное число, то в сумме (4) имеется только одно слагаемое с $q=0$ и энергия связи не зависит от параметров z_1 и z_2 , т. е. является константой, теоретически это обозначает, что две трубки мы можем рассматривать как наноподшипник продольного скольжения.

Плазменное травление

Одним из методов создания микро- и наноструктур и микроэлектронных схем является метод плазменного травления. На подложку наносят слой субстрата (обычно металла), из которого требуется получить нужную структуру (рис. 1а.). Затем поверх субстрата наносят маску – своеобразную копию нужной структуры (рис. 1б.). Метод применим тогда, когда создать копию структуры из материала маски проще, чем саму структуру. После нанесения маски образец помещают в плазму, находящуюся в электрическом поле (субстрат иногда служит одним из электродов, создающих поле), и происходит травление. Ионы плазмы реагируют с субстратом, расщепляя его, но не расщепляя маску. В итоге получается требуемая структура (рис. 1в.).



Рис.1

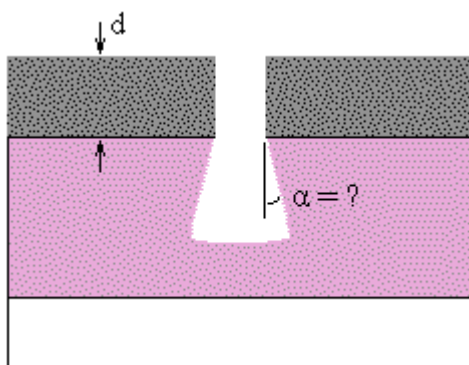


Рис. 2

Одна из технических трудностей заключается в том, что ионы плазмы участвуют в хаотическом тепловом движении и «бомбардируют» субстрат не в одном направлении, а беспорядочно. Поэтому «стенки» субстрата получаются не вертикальными (как на рис. 1в), а наклонными. Упрощённый вид «стенки» показан на рисунке 2.

Пусть травление происходит в ионизированном атомарном кислороде при температуре $T = 300 \text{ K}$, а толщина маски равна $d = 2 \text{ мкм}$. Образец помещён между электродами, к которым приложено напряжение $U = 1000 \text{ В}$, расстояние между которыми равно $L = 1 \text{ см}$. Электрическое поле, в котором находится образец, можно приближённо считать однородным (по крайней мере, в начале травления). Силовые линии поля направлены вверх. Субстрат бомбардируется ионами кислорода.

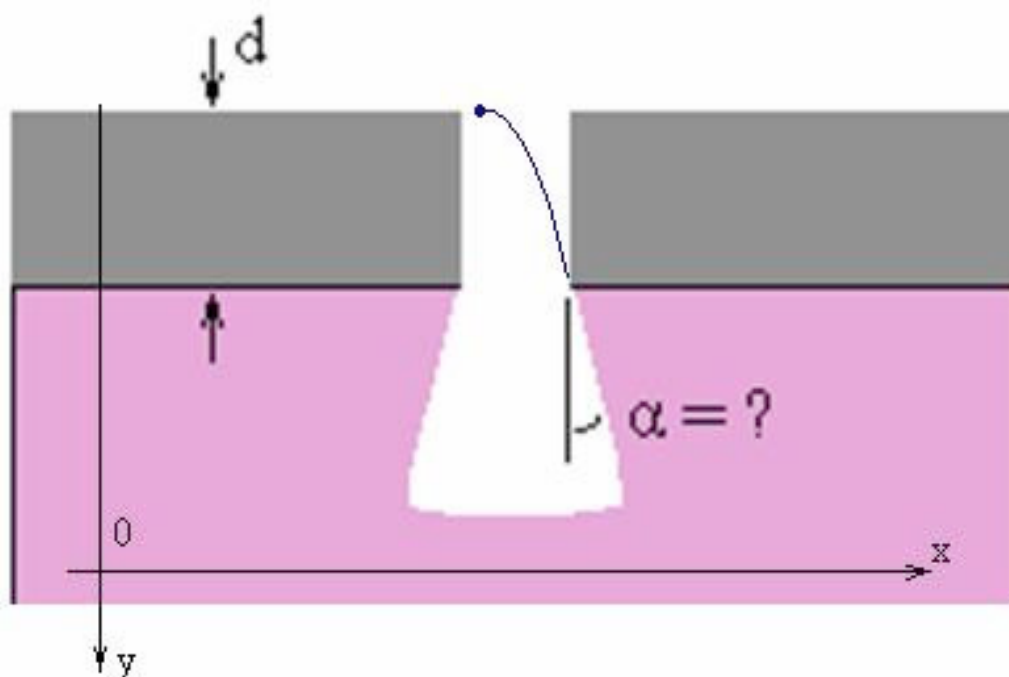
Оцените (вычислите приближённо) угол α , образующийся между стенками субстрата и вертикалью, в начале травления (**5 баллов**).

Указание. Считайте, что ионы кислорода начинают движение с высоты d над субстратом (в начале травления), имея начальную скорость, равную среднеквадратичной скорости движения данных ионов в плазме (это приближение допустимо для оценки), и до взаимодействия с субстратом не сталкиваются с другими частицами. Рассмотреть все возможные направления начальной скорости.

Какими способами можно преодолеть указанную техническую трудность, т. е. как сделать так, чтобы «стенки» получались как можно более вертикальными (**2 балла**).

Какие наноструктуры можно получать с помощью различных модификаций метода плазменного травления? Опишите процесс получения (**по 1 балл за пример, максимум 5 баллов**).

Решение



Введём систему координат xOy так, как показано на рисунке. Угол α можно найти из равенства $\text{tg}(\alpha) = v_x/v_y$, где v_x и v_y – проекции скорости иона на координатные оси в момент попадания на подложку. Очевидно, что если модуль начальной скорости задан, то на максимальный угол α от вертикального направления отклонятся ионы, начальная скорость которых направлена горизонтально. Поэтому будем рассматривать именно такие ионы. Начальная скорость ионов равна (для оценки) среднеквадратичной скорости их движения, которую можно выразить из уравнения (1), где M – масса иона, T – температура в кельвинах. Имеем: (2)

$$\frac{Mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (1)$$

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{M}} \quad (2)$$

$$v_x = v_{0x} = v = \sqrt{\frac{3kT}{M}} \quad (3)$$

$$S_y = \frac{v_y^2 - v_{0y}^2}{2a_y} \quad (4)$$

$$v_y = \sqrt{2a_y S_y} = \sqrt{2ad} \quad (5)$$

$$v_y = \sqrt{2 \frac{eU}{ML} d} \quad (6)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\sqrt{\frac{3kT}{M}}}{\sqrt{2 \frac{eU}{ML} d}} = \sqrt{\frac{3kTL}{2Ued}} \quad (7)$$

Для горизонтальной проекции скорости иона в момент попадания в подложку имеем: **(3)**. Нолик и индекс означает, что это величина в начальный момент времени. Горизонтальная проекция скорости не меняется со временем.

Вертикальную проекцию скорости найдём из кинематической формулы **(4)**, где S_y – проекция перемещения на вертикальную ось, a_y – проекция ускорения.

Имеем: $v_y = \sqrt{2ad}$ **(5)**. Осталось найти ускорение a . Применяем второй закон Ньютона и связываем силу с напряжённостью электростатического поля: $a = F/M = eE/M$, где e – заряд электрона, E – напряжённость электростатического поля. Применяем соотношение $U = EL$. Получаем: $a = eU/ML$. Для вертикальной проекции скорости имеем: **(6)**.

Собираем всё в одну формулу для тангенса угла **(7)**: $\operatorname{tg}(\alpha) = 0,44$, откуда угол равен $\alpha \approx 24^\circ$.

Из формулы **(7)** видно, что уменьшения угла можно добиться:

- уменьшением температуры установки (охлаждением),
- уменьшением расстояния между электронами,
- увеличением напряжения,
- увеличением толщины маски.

Можно также изменять химический состав плазмы и маски, добиваясь желаемого эффекта.

НАНОФИЗИКА

Лазеры на квантовых ямах и точках

Квантовые точки и ямы эффективно используются для создания лазеров небольшой мощности с высоким КПД. Такие лазеры используются в волоконно-оптических линиях связи. Одним из классических примеров является лазер, основанный на широко

используемом в микроэлектронике гетеропереходе между слоями арсенида галлия GaAs и арсенида алюминия-галлия $Al_xGa_{1-x}As$. На рис.1 показана схема энергетических зон такого перехода, на рис. 2 – квантовая яма, образованная двумя такими переходами (тонкий слой GaAs находится между слоями $Al_xGa_{1-x}As$).

На рис. 3 показана энергетическая схема лазера на квантовой яме. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ она растет с ростом x . При $x = 1$, то есть в соединении AlAs, ширина запрещенной зоны равна 2,2 эВ. Эффективная масса электрона в арсениде галлия равна $m_1 = 0,067m_e$, где m_e – масса покоя электрона. Именно благодаря малости эффективной массы арсенид галлия получил широкое распространение. Эффективная масса дырки в GaAs равна $m_2 = 0,45m_e$.

Какую длину волны генерирует рассматриваемый лазер, если толщина слоя арсенида галлия равна $d = 10$ нм? (3 балла).

В целях экономии энергии и минимизации конструкций мощность лазеров в оптических линиях связи стремятся уменьшить. Однако сколь угодно малой её сделать нельзя.

Оцените минимальную (пороговую) и максимальную интенсивность света, которую можно получить на выходе из данного лазера, считая, что одно из зеркал резонатора глухое (отражает свет полностью), а другое имеет коэффициент отражения $R = 0,9$. Длина резонатора $L = 100$ мкм (5 баллов).

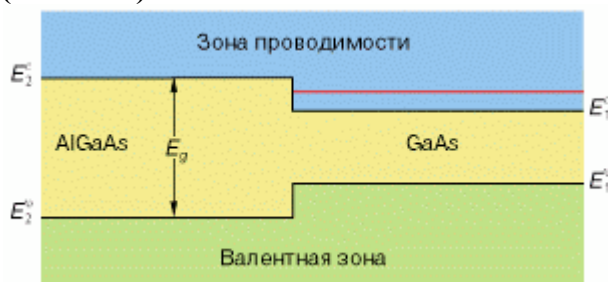


Рис.1

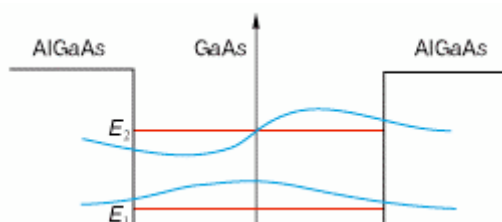


Рис.2

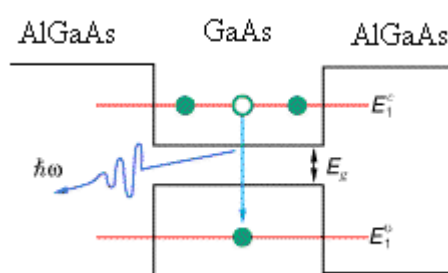


Рис.3

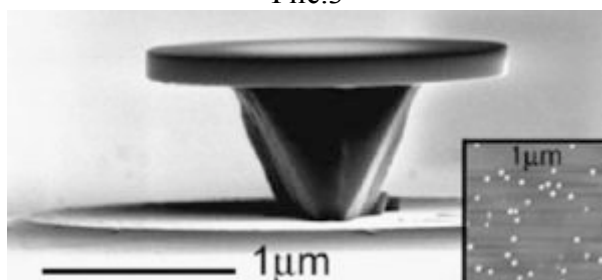


Рис.4

В последнее время во многих лабораториях мира ведутся работы по созданию лазеров на квантовых точках. Такие лазеры замечательны не только тем, что имеют очень малые размеры, но и тем, что могут включаться уже при очень низкой мощности.

На рис. 4 изображён микродисковый лазер из слоя арсенида индия на поверхности арсенида галлия. Различие кристаллической структуры двух веществ приводит к образованию островков арсенида индия размером около 25 нм, которые и служат квантовыми точками. Затем, с помощью травления, получены диски диаметром 1.8 мкм на колоннах из арсенида галлия, содержащие около 130 квантовых точек.

Размеры диска и квантовых точек выбраны таким образом, чтобы создать эффект «шепчущей галереи», когда электромагнитная волна распространяется вдоль края диска. В этой области содержится около 60 квантовых точек, которые и образуют лазер. Испускание света вызывается освещением диска на другой, нерезонансной длине волны.

Найдите длину волны, генерируемой таким лазером, и оцените ширину главной спектральной линии при температурах 50 К и 300 К. Как влияет дисперсия размеров квантовых точек и флуктуации их размеров за счёт теплового движения на спектр и мощность этого лазера? Как зависит мощность от числа квантовых точек на рабочей поверхности? **(5 баллов)**.

Что может служить накачкой в данном лазере, и свет какой длины волны может вызывать выход лазерного импульса из «шепчущей галереи» (т.е. служить «фотонным турникетом»)? **(2 балла)**.

Предложите и обоснуйте другие принципиальные схемы лазеров на квантовых точках **(4 балла)**.

Решение

1. Длина волны излучения лазера.

Энергия фотонов, излучаемых лазером (в главной спектральной линии), равна **(1)**, где E_g – ширина запрещённой зоны в GaAs, E_c и E_v – энергии основных состояний электрона и дырки в потенциальной яме e (взяты по модулю, отсчитываемые от границ запрещённой зоны), образуемой гетеропереходом, на котором основан данный лазер. Эта потенциальная яма, вообще говоря, имеет конечную глубину как для электрона, так и для дырки. Из условия задачи ясно, что глубина ямы по энергии по порядку величины равна **(2)**.

Оценим, насколько глубока эта яма, и можно ли её считать бесконечно глубокой. Критерием такой оценки является (как известно из квантовой механики) безразмерный параметр **(3)**, где m – эффективная масса, d – ширина ямы (ширина гетероперехода). Яма считается глубокой, если $V \gg 1$.

Расчёт показывает, что для электрона $V \approx 50$, а для дырки $V \approx 340$, то есть яму можно в обоих случаях считать бесконечно глубокой, что несколько облегчает нахождение уровней энергии. Уровни энергии бесконечно глубокой ямы даются выражением **(4)**, а энергии основного состояния соответствует $n = 1$. Значит, энергия фотона равна **(5)**.

Учитывая связь длины волны с частотой **(6)**, легко получить выражение для длины волны: **(7)**.

Расчёт даёт значение $\lambda \approx 760$ нм.

Вычислим также энергию фотона: $E_\phi \approx 2,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

2. Оценка минимальной и максимальной интенсивности на выходе из лазера.

Введём следующие обозначения: N_g – концентрация электронов в «основном» состоянии (нижний уровень на рисунке 1), N_2 – концентрация электронов в «возбуждённом» состоянии (верхний уровень на рисунке 1), n – концентрация фотонов в резонаторе (кристалле GaAs). Такие обозначения часто вводятся в физике лазеров при рассмотрении четырёхуровневой схемы накачки (см. рис. 2). «Быстрая релаксация» означает, что можно положить $N_3 \approx 0$ и $N_1 \approx 0$. Наш лазер можно приближённо считать работающим по четырёхуровневой схеме. Действительно, накачка осуществляется за счёт напряжения на

полупроводниковых слоях AlGaAs, между которыми находится двойной гетеропереход. Тогда N_g и N – это уровни энергии, соответствующие слоям, а N_1 и N – уровни, соответствующие рисунку 1 (уровни в GaAs). Для сравнения на рис. 3 приведена схема уровней лазера, почти такого же, как в данной задаче (отличается порядком размеров рабочей области), взятая из книги Звелто «Принципы лазеров».

Для четырёхуровневой схемы накачки запишем так называемые скоростные уравнения: **(8)**

Смысл этих уравнений достаточно прост. Первое уравнение выражает полную концентрацию электронов N через N_g и N . Второе уравнение описывает баланс концентрации электронов в возбуждённом состоянии. Первый член в его правой части – это скорость накачки, второй – это скорость изменения концентрации за счёт вынужденных переходов (вынужденного излучения), а третий – за счёт спонтанных переходов. Здесь τ – среднее время жизни электронов в состоянии N_2 , а $\sigma\Phi$ – сечение фотопоглощения (сечение перехода с нижнего уровня на верхний на рис. 1, равное сечению обратного перехода).

Третье уравнение описывает баланс концентрации n фотонов в резонаторе. В нём τ_c – время жизни фотона в резонаторе.

Для оценки пороговой интенсивности рассмотрим стационарный режим, т.е. положим **(9)**. Отметим также, что инверсия населённостей равна **(10)**.

Из **(8)** следует, что генерация возможна лишь при некотором пороговом значении населённости N_2 **(11)**, которое в стационарном режиме не зависит от скорости накачки (при увеличении скорости накачки растёт концентрация фотонов, но не инверсия населённостей). Подставляя **(11)** в **(8)**, можно найти пороговую скорость накачки, при которой начинается генерация:**(12)**, причём при малой (пороговой) скорости накачки вторым членом справа можно пренебречь, и тогда имеем:**(13)**.

Зная пороговую скорость накачки, можно оценить интенсивность на выходе. Действительно, мощность накачки имеет тот же порядок, что и мощность излучения, поэтому **(14)**, где $E\Phi$ – энергия фотонов, которую мы оценили в предыдущем пункте, S_0 – площадь поперечного сечения резонатора, P – мощность излучения. Значит, минимальная интенсивность равна **(15)**.

Время жизни возбуждённого состояния в низкоразмерной структуре можно оценить из соотношения неопределённостей Гейзенберга:**(16)**

Время жизни фотона в резонаторе выражается через параметры резонатора (показатель преломления для оценки положим равным единице): **(17)**

Сечение фотопоглощения в линейной среде с двумя уровнями можно найти по формуле **(18)**, где ΔE – ширина спектральной линии по энергии. Эту ширину можно оценить как глубину потенциальной ямы: **(19)**

Расчёт показывает, что **(20)**. Тогда имеем:**(21)**. Подставляя **(16)**, **(17)** и **(21)** в **(15)**, имеем: **(22)**

Вычисления дают $I_{\min} \sim 109 \text{ Вт/м}^2$.

Теперь оценим максимально возможную интенсивность на выходе. Для этого учтём, что скорость накачки связана с плотностью тока накачки:**(23)**, где e – заряд электрона. Тогда можно записать выражение, аналогичное выражению **(15)**:**(24)**.

Оценим максимальную плотность тока накачки:**(25)**, где a – характерный период решётки, a_0 – боровский радиус, a – время жизни возбуждённого состояния, оцененное по **(16)**; примерно тот же масштаб времени даёт деление размера м олекулы на скорость теплового движения при 300 К. Собирая всё вместе, получаем: **(26)**

Вычисления дают $I_{\max} \sim 1013 \text{ Вт/м}^2$.

3. Длина волны, спектр и мощность квантовоточечного лазера.

Введём следующие обозначения: r – размер (диаметр) квантовой точки, d – диаметр диска. Условие образования стоячей волны (моды «шепчущей галереи») для классической волны имеет вид $\pi d = n\lambda$, где λ – длина волны, n – натуральное число (номер моды). Отсюда получаем спектр возможных длин волн: **(27)**.

Имеем длины волн в нанометрах: 5654; 2827; 1885; 1415; 1130; 942; 808; 707; ...

Однако если быть более точным, то нужно учитывать, что волна представляет собой набор квантовых осцилляторов, которые имеют нулевую моду колебаний, причём ей соответствует (с точки зрения энергетического спектра) **(28)**. Поэтому формула для спектра длин волн с квантовой поправкой будет иметь вид: **(29)**.

Имеем длины волн в нанометрах: 3758; 2260; 1615; 1256; 1027; 869; 754; ...

Нужно определить номер моды n волны, которая распространяется в лазере (очевидно, $n > 1$, поскольку волна распространяется вдоль края диска). Уточним механизм генерации излучения. Если предположить, что длина волны определяется чисто электронными переходами в квантовых точках InAs (где эффективная масса электрона $m_e = 0,024m_0$), то энергия фотонов равна **(30)**, и длина волны определяется выражением **(31)**. Но расчёт показывает, что в этом случае $\lambda > 100000$ нм, что не попадает в нужный диапазон длин волн. Квантовые точки, о которых говорится в задаче, имеют большие размеры (~25 нм), поэтому расстояние между уровнями энергии в них мало. Этим расстоянием (оно равно **(32)**) можно пренебречь по сравнению с шириной запрещённой зоны в InAs и в GaAs. Значит, генерация излучения происходит за счёт гетероперехода между InAs и GaAs, подобно тому, как в предыдущей части задачи. Валентные орбитали в InAs лежат выше по энергии, чем в GaAs. Поэтому электронная плотность частично смещается в сторону GaAs, и энергия фотонов определяется шириной запрещённой зоны в GaAs, т.к. они испущены при переходе электронов через эту запрещённую зону. Известно, что $E_g(\text{GaAs}) = 1,5$ эВ (это дано в первой части задачи).

Длина волны определяется выражением **(33)**.

Расчёт даёт значение $\lambda \approx 830$ нм (для получения более точного значения нужно рассматривать гетеропереход более подробно).

Это ближе всего к шестой моде стоячей волны ($n = 6$). Следовательно, $\lambda = 869$ нм.

Оценим ширину спектральной линии. Ширина в шкале длин волн связана с шириной в шкале частот **(34)**, **(35)**, т.е. **(36)**.

Оценим ΔE для разных механизмов уширения.

а.) Естественное уширение. $\Delta E = 0,02 \cdot 10^{-19}$ Дж. **(37)**

б.) Разность уровней энергии в квантовых точках. $\Delta E = 0,004 \cdot 10^{-19}$ Дж. **(38)**

в.) Тепловое уширение. = $0,007 \cdot 10^{-19}$ Дж при $T = 50$ К и $0,04 \cdot 10^{-19}$ Дж при $T = 300$ К.

Видим, что при 50 К уширение является естественным, а при 300 К – тепловым.

В первом случае $\Delta\lambda \approx 10$ нм, а во втором $\Delta\lambda \approx 20$ нм.

Поскольку размеры квантовых точек столь велики, что не определяют длину волны излучения, то эта длина волны почти не зависит от дисперсии размеров и от тепловых флуктуаций размеров (тепловые флуктуации размеров точек можно оценить как ~ 1 нм **(39)**).

От температуры зависит только ширина спектральной линии, и характер этой зависимости найден выше: **(40)**

Мощность лазера определяется числом квантовых точек, участвующих в генерации волны. Оценим вероятность отдельно взятой точки A участвовать в генерации волны. Пусть некоторая точка B испустила фотон. В этот момент (точнее, малый промежуток времени) в генерации этой же волны могут участвовать только те точки, которые испускают фотон синфазно с точкой B . Эти точки находятся в малых сегментах рабочей поверхности, которые представляют собой участки длиной порядка $\Delta\lambda$ около пучностей волны. Значит, вероятность точки A «попасть в волну» точки B равна **(41)**, а полная вероятность испустить фотон вместе с какой-либо другой точкой равна **(42)**, где N – число точек на рабочей поверхности, w – вероятность одной точки испустить фотон (зависит от мощности накачки). Тогда вероятность того, что в генерации участвуют x точек, равна **(43)**, она быстро падает с x и пропорциональна числу квантовых точек на рабочей поверхности (что достаточно очевидно); средняя мощность также пропорциональна числу точек и равна **(44)**

4. Накачкой в данном лазере может служить излучение с частотой, кратной частоте излучения лазера, падающее на поверхность («колонну»), такое, чтобы сечение

фотопоглощения для этой частоты было как можно большим. Для равномерного возбуждения точек будет лучше, если оно будет циркулярно поляризовано. Другой вариант – накачка акустической волной. Возможна также электрическая накачка (например, переменным потенциалом, подаваемым на «колонну»). В этом случае энергия будет поступать в квантовые точки подобно тому, как она поступает в светодиод индикаторной отвёртки (и других подобных приборов), приставленной к фазе электросети. Для этого точки должны иметь достаточную электроёмкость.

Выход лазерного импульса из резонатора обеспечивается такими длинами волн, которые максимально поляризуют участок рабочей поверхности диска. Для этого частота волны должна быть равна одной из собственных частот колебаний молекул GaAs в кристалле (условие резонанса).

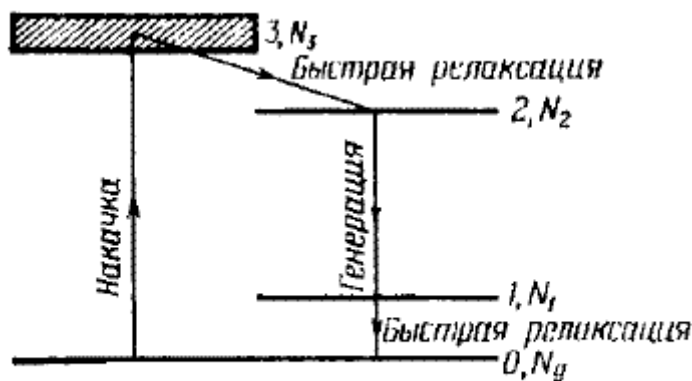
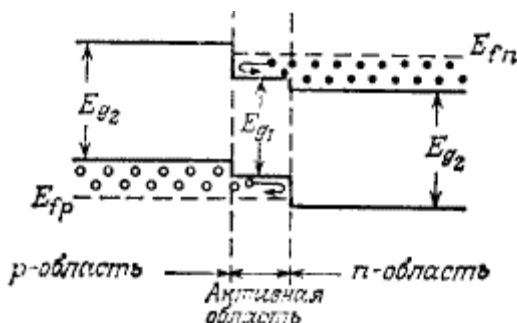


Схема энергетических уровней четырёхуровневого лазера



5. Другие принципы работы лазеров на низкоразмерных структурах.

$$h\nu = E_g + E_e + E_k \quad (1)$$

$$V_0 \sim \frac{E_g(\text{AlAs}) - E_g(\text{GaAs})}{2} \sim 0,3 \text{ эВ} \quad (2)$$

$$B = \frac{2mV_0d^2}{\hbar^2} \quad (3)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2 \quad (4)$$

$$h\nu = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_1 d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_2 d^2} \quad (5)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad (7)$$

$$N_g + N_2 = N$$

$$\frac{dN_2}{dt} = WN_g - c\sigma_{\Phi} n N_2 - \frac{N_2}{\tau} \quad (8)$$

$$\frac{dn}{dt} = c\sigma_{\Phi} n N_2 - \frac{n}{\tau_c}$$

$$\frac{d}{dt} \equiv 0 \quad (9)$$

$$\Delta N \approx N_2 \quad (10)$$

$$N_{2\text{topor}} = \frac{1}{c\sigma_{\Phi}\tau_c} \quad (11)$$

$$0 = WN_g - \frac{n}{\tau_c} - \frac{1}{c\sigma_{\Phi}\tau_c\tau} \quad (12)$$

$$(WN_g)_{\text{topor}} = \frac{1}{c\sigma_{\Phi}\tau_c\tau} \quad (13)$$

$$WN_g \cdot E_{\Phi} \cdot LS_0 = P \quad (14)$$

$$I_{\text{min}} = (WN_g)_{\text{topor}} \cdot E_{\Phi} L = \frac{1}{c\sigma_{\Phi}\tau_c\tau} E_{\Phi} L \quad (15)$$

$$\tau \sim \frac{\hbar}{E_{\Phi}} \quad (16)$$

$$\tau_c = \frac{2L}{c(1-R)} \quad (17)$$

$$\sigma_{\Phi} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{\tau \cdot \Delta\nu} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{h}{\tau \cdot \Delta E} \approx \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{E_{\Phi}}{\Delta E} \quad (18)$$

$$\Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{md^2} \quad (19)$$

$$\frac{E_{\Phi}}{\Delta E} \sim 15 \quad (20)$$

$$\frac{1}{\sigma_{\Phi}} \approx \frac{2,6}{\lambda^2} \quad (21)$$

$$I_{\min} \approx \frac{E_{\Phi}^2}{\hbar \lambda^2} \quad (22)$$

$$WN_{\frac{\pi}{2}} = \frac{j}{ed} \quad (23)$$

$$I_{\max} = \frac{j}{ed} E_{\Phi} L \quad (24)$$

$$j \sim \frac{I}{\pi d^2} = \frac{dq}{\pi d^2 dt} \sim \frac{e}{\tau \pi d^2} \sim \frac{e}{1000 \tau \pi d_0^2} \quad (25)$$

$$I_{\max} \sim \frac{E_{\Phi}^2 L}{1000 \hbar \pi d_0^2 d} \quad (26)$$

$$\lambda = \frac{\pi d}{n} \quad (27)$$

$$n_0 = \frac{1}{2} \quad (28)$$

$$\lambda = \frac{\pi d}{n + \frac{1}{2}} \quad (29)$$

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \quad (30)$$

$$\lambda = \frac{4\pi m r^2}{\hbar} \quad (31)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \quad (32)$$

$$\lambda \approx \frac{\hbar c}{E_g} \quad (33)$$

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{c}{\nu_2} - \frac{c}{\nu_1} \approx \frac{c(\nu_1 - \nu_2)}{\nu^2} \quad (34)$$

$$\Delta \lambda = \frac{c \Delta \nu}{\nu^2} = \frac{c \hbar \Delta E}{E^2} = \frac{\lambda^2 \Delta E}{\hbar c} \quad (35)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{\hbar c}{\pi l} = 0,02 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \quad (36)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mr^2} = 0,004 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \quad (37)$$

$$\Delta r \sim \frac{r a_0 k T}{k_e e^2} \sim 1 \text{ нм} \quad (38)$$

$$\Delta \lambda \sim \frac{\lambda^2}{\hbar c} \left(\frac{\hbar c}{\pi l} + k T \right) \quad (39)$$

$$p = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad (40)$$

$$P = N w \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad (41)$$

$$P_x = N w \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)^x \quad (42)$$

$$M = N w \langle x p^x \rangle \quad (43)$$

Можно выделить, по крайней мере, три направления будущего развития лазеров на квантовых точках. Первый путь – создание лазера на основе одной квантовой точки, помещенной в микрорезонатор. Здесь возможны два режима: лазерный, когда фотоны накапливаются в резонаторе, и режим фотонного турникета, когда фотоны по одному высвечиваются в течение каждого цикла накачки. Для периодической накачки используется поверхностная акустическая волна, а также резонансное туннелирование в режиме кулоновской блокады. На втором пути находится создание лазеров с распределенной обратной связью, когда в микрорезонаторе формируется периодическая структура квантовых точек с периодом, равным длине волны лазерного излучения. Предполагается, что это позволит значительно снизить пороговый ток и увеличить мощность. В качестве третьего пути можно выделить лазер дальнего ИК диапазона, в котором осуществляются оптические переходы между подуровнями в одной зоне. Весьма привлекательной выглядит также идея создания каскадного лазера на квантовых точках.

Одним из наиболее широко применяемых лазеров является инжекционный полупроводниковый лазер. Он применяется в лазерных принтерах, проигрывателях и дисководах для компакт-дисков. Полупроводниковые лазеры являются неотъемлемым элементом линий волоконной оптической связи. Такое широкое применение они нашли

благодаря исключительно малым размерам и высокому КПД. Однако полупроводниковые лазеры генерируют сравнительно широкий спектр частот. Это обстоятельство ограничивает возможность их применений. Поэтому исследователи и инженеры разрабатывают методы сужения спектра генерации полупроводниковых лазеров с помощью внешних резонансных устройств. Моды шепчущей галереи в кварцевых микрошарах, а также асферических частицах являются одним из лучших кандидатов для решения проблемы частотной стабилизации полупроводникового лазера.

Молекулярные моторы

В конце прошлого века было сделано замечательное открытие в области биофизики: было обнаружено, что ферменты АТФ-синтаза и АТФ-аза по своему строению и принципу работы практически полностью повторяют изобретённые человеком устройства – электромоторы и генераторы. Фермент АТФ-синтаза предназначен для синтеза или гидролиза молекул АТФ, а также для переноса протонов (H^+) через мембрану клетки, что обеспечивает стабильный внутриклеточный рН цитоплазмы. Было установлено, что при работе одна из частей этого фермента совершает вращательное движение. Этот факт привлёк внимание многих исследователей к изучению механизма работы АТФ-синтазы.

По мере того как протоны протекают через нижнюю (см. рис. 1) часть фермента, его «ротор» вращается по часовой стрелке, и в верхней части идет синтез АТФ. Таким образом, это устройство представляет собой аналог электромотора, который превращает электрическую энергию в механическую. Механическая энергия, в свою очередь, превращается в энергию химических связей молекулы АТФ. При гидролизе АТФ «ротор» вращается против часовой стрелки, и происходит обратный процесс: энергия химических связей превращается в электрическую энергию. В этом режиме работы фермент выполняет роль «генератора электроэнергии».

Несколькими группами исследователей был проведён следующий эксперимент: АТФ-синтаза была закреплена на подложке, а к её валу присоединили флуоресцентную микросферу диаметром около 1 мкм. Наблюдалось вращение микросферы, и с помощью специальных приборов велись измерения параметров вращения. В одном из экспериментов при гидролизе АТФ было обнаружено вращение микросферы с частотой 4 оборота в секунду, причём вращение представляло собой дискретные изменения угла ротора, каждый раз на 120° .



Рис.1

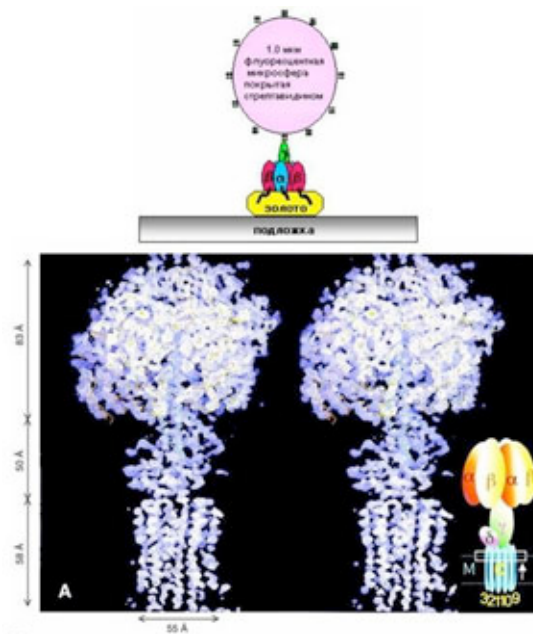


Рис.2

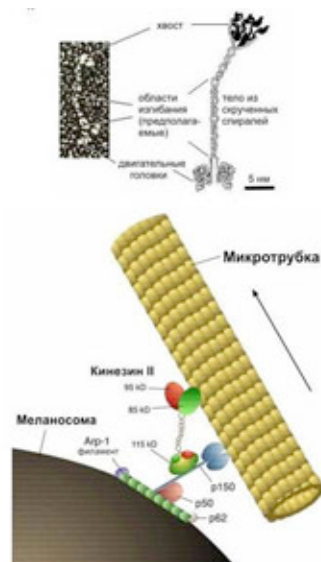


Рис. 3

Опишите процесс работы АТФ-синтазы в режиме мотора и в режиме генератора с физической точки зрения (или проведите аналогию с макроскопическим мотором и генератором: укажите, какая часть фермента соответствует каждой детали этих устройств, и опишите принцип их работы) **(4 балла)**.

В описанном выше эксперименте АТФ-синтаза работала в режиме генератора. Вычислите силу тока протонов и оцените (вычислите приближённо) ЭДС, даваемое таким генератором **(5 баллов)**. Считайте, что при гидролизе АТФ в среднем выделяется энергия в количестве 50 кДж/моль.

Оцените по порядку величины максимальный вращающий момент, который может развить АТФ-синтаза при работе в режиме мотора **(4 балла)**.

Другой уникальный биологический мотор, который будет также полезен нанотехнологиям – молекулы белка кинезина (см. рис. 3). Эти молекулы движутся вдоль полимерных нитей, используя в качестве "топлива" молекулы АТФ. Они выполняют транспорт веществ внутри клетки и перемещение везикул. Если провести аналогию с макромиром, то полимерные нити (микротрубки) играют роль рельсов, по которым перемещаются молекулы белков кинезина (вагоны), неся на себе полезный груз. Один конец этой молекулы прикрепляется к везикуле, которую необходимо транспортировать, а другой – к микротрубке, которая направляет движение.

Было обнаружено, что молекула "шагает" вдоль микротрубки, делая 8-нанометровые шаги. На рисунке кинезиновый комплекс перемещает органеллу меланосому (ответственную за синтез меланина) вдоль микротрубки. Для того чтобы так шагнуть, молекула использует в качестве топлива 1 молекулу АТФ. За одну секунду молекула кинезина расщепляет примерно 100 молекул АТФ, делая 800 шагов. При этом тяговая сила, развиваемая одной молекулой кинезина, примерно равна 6 пН.

По этим данным вычислите КПД молекулы кинезина **(3 балла)**.

В каких областях нанотехнологий можно использовать описанные молекулярные моторы и для чего? Аналогами каких макроскопических приспособлений они могут служить при создании различных нанообъектов? Что можно отнести к преимуществам, а что к недостаткам молекулярных моторов? **(4 балла)**.

Решение

Принцип работы. Устройство молекулярных моторов во многом сходно с устройством обычных моторов, но есть и существенное различие: ротор обычных электромоторов приводится в движение силами магнитного взаимодействия

электромагнитных катушек (соленоидов), тогда как ротор молекулярных моторов движется за счёт электрического (кулоновского) взаимодействия молекул. Ротор состоит из каналов, по которым движутся протоны, а статор – из молекул-диполей, которые создают кулоновское поле (назовём его условно «циркулярным полем» $E_{\text{цирк}}$). Циркулярное поле, действуя на протоны внутри ротора, заставляет ротор вращаться. Исследования показали (об этом сказано в условии задачи), что ротор совершает поворот на дискретный угол 120° . Из этого следует схема строения ротора и статора АТФ-синтазы (несколько упрощённая схема показана на рисунке). Она напоминает устройство трёхфазного двигателя, но роль электромагнитных катушек играют протоны и молекулы-диполи. На рисунке изображено три протонных канала, создающие вращающий момент в данный момент времени. На самом деле, как показано на одном из рисунков в условии задачи, каналов десять.

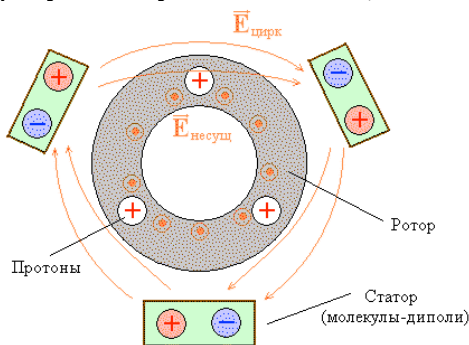


Рис.1

Протоны движутся под действием двух полей: «циркулярного поля» $E_{\text{цирк}}$ и «несущего поля» $E_{\text{несущ}}$, которое перпендикулярно плоскости рисунка (см. рис. 1). Это поле поддерживает протонный ток через каналы ротора. Если бы тока не было, ротор бы «застыл» в положении, в котором потенциальная энергия системы минимальна.

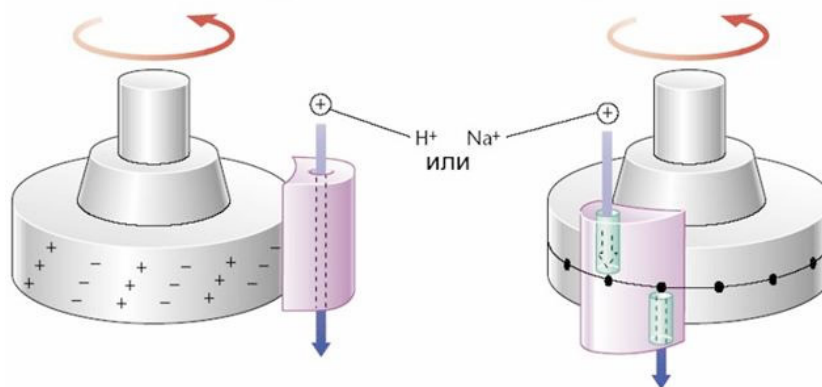


рис. 2

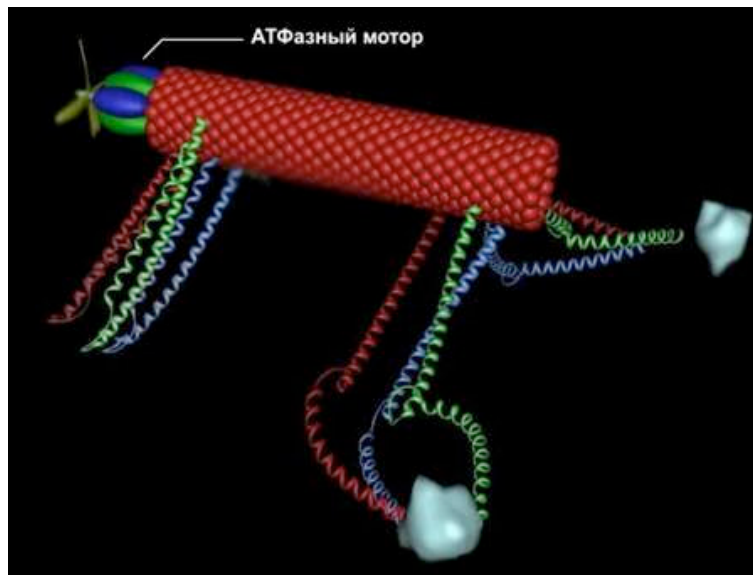


Рис. 3

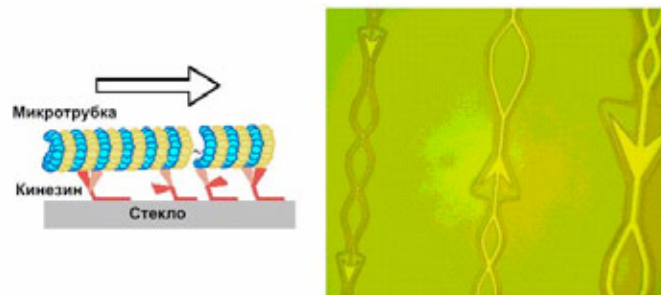


Рис.4

$$I = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{q}{T} = \frac{eN}{T} = eN\nu \quad (1)$$

$$U = \frac{E_0 K}{ITN_A} = \frac{E_0 K \nu}{IN_A} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{A_{хол}}{A_{затр}} = \frac{FL}{\frac{E_0}{N_A}} = \frac{FLN_A}{E_0} \quad (3)$$

На рисунке 2 показана структурная модель другого молекулярного мотора, в котором ротор и статор поменялись ролями (по сравнению с АТФ-синтазой). Из этого рисунка видна также возможность работы молекулярного мотора в обратном режиме – в режиме генератора. Если вращение ротора поддерживается извне (гидролизом АТФ, при котором выделяется энергия), протоны втягиваются в каналы цепочками «минусов» (отрицательных полюсов молекул-диполей), а затем выталкиваются цепочкой «плюсов». Так возникает протонный ток, и энергия макроэргических связей АТФ преобразуется в электрическую энергию.

2. Ток равен (формула 1), где q – заряд, протекающий через ротор за один оборот, T – период обращения, ν – частота обращения, e – заряд протона, N – число протонов, проходящих через ротор за один оборот. В условии задачи сказано, что вращение ротора представляет собой дискретные изменения угла на 120° . За одно такое движение через ротор проходят 10 протонов, а в одном обороте 3 таких движения. Следовательно, $N = 30$. Из

условия задачи также ясно, что $\nu = 4$ Гц. Подставляя это в формулу для силы тока, имеем: $I \approx 1,9 \cdot 10^{-17}$ А.

Напряжение оценим из энергетических соображений. Работа тока за один оборот ротора равна $A = U \cdot I \cdot T$, где U – искомое напряжение. С другой стороны, эта работа равна $A = E \eta$, где E – энергия, выделяющаяся при распаде АТФ за один оборот, η – КПД генератора. Для оценки положим $\eta = 1$ (КПД 100%). Тогда $U \cdot I \cdot T = E = E_0 \cdot K / N_A$, где E_0 – энергия, выделяющаяся при распаде одного моля АТФ, N_A – число Авогадро, K – число молекул АТФ, распадающихся за один оборот. Оно не равно N . Как видно из рисунков, приведённых в задаче, $K = 9$. Отсюда имеем: (2). Расчёт даёт $U \approx 0,15$ В. Чтобы получить более точное значение, нужно это число умножить на КПД генератора, выраженный в частях.

3. Вращающий момент будем оценивать также из энергетических соображений. Заметим, что момент силы и энергия измеряются в одних и тех же единицах: $1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Дж}$. Значит, работа силы за один оборот ротора пропорциональна моменту этой силы. Действительно, пусть плечо силы равно d , а сила равна F . Момент равен $M = F \cdot d$, а работа за один оборот, как нетрудно убедиться, равна $A = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot F$. Из этих равенств следует: $A = 2\pi M$, или $M = A / 2\pi$. Но $A \approx E_0 \cdot K / N_A$. Значит, $M \approx E_0 K / (2\pi \cdot N_A)$. Расчёт даёт $M \approx 1,2 \cdot 10^{-19}$ Н·м.

4. Вычислим КПД кинезина (3), где F – тяговая сила, L – длина шага, E_0 / N_A – энергия, затрачиваемая на один шаг (распад одной молекулы АТФ). Расчёт даёт $\eta \approx 0,57$ (57%).

5. Достоинства, недостатки и применение молекулярных моторов.

Биологические молекулярные моторы имеют достаточно хорошие технические характеристики (соотношение размера, массы, генерируемого механического момента и потребляемой энергии). АТФ-синтаза является рекордсменом среди молекулярных моторов своей "весовой категории". По эффективности работы и развиваемой ею силе она существенно превосходит все известные в природе молекулярные моторы. Так, например, молекула АТФ-синтазы приблизительно в 10 раз сильнее актомиозинового комплекса - молекулярной машины, специализирующейся в клетках мышц и различных органах на "профессиональном" выполнении механической работы.

Искусственных аналогов подобных биологических моторов до сих пор не создано. Алексом Зеттлом был продемонстрирован рабочий наномотор с размером ротора около 500 нанометров, но конструктивное исполнение мотора затрудняет его использование в наноустройствах. Мотор был изготовлен на основе кремниевой подложки и золотых электродов. В качестве оси для ротора использовалась нанотрубка.

В то же время можно наладить массовое производство биологических моторов методами геной инженерии и биотехнологий уже сейчас. Это дешевле искусственных наномоторов.

Исследователи заинтересованы в использовании бактериальных жгутиковых моторов в качестве актюаторов и двигателей для наноробототехники. Существуют проекты интеграции моторов на основе АТФ-азы (или АТФ-синтазы) в будущую наноробототехнику. На следующем рисунке показана схема одного из простейших нанороботов, который использует такой мотор. Тело наноробота состоит из (см.рис 3) нанотрубки, манипуляторы выполнены в виде сложных пептидных цепей. Пропеллер (правда, по последним данным математического моделирования, пропеллерные системы актюации в нано- и микроразмерных вязких средах неэффективны), обеспечивающий передвижение в вязких средах, расположен на АТФ-азе.

Ученые из института Макса Планка продемонстрировали наноконвейер на основе кинезина (см. рис.4). Для этого они покрыли молекулами кинезина гладкую с теклянную поверхность, создав что-то вроде ковра, ворсинки которого представляли собой молекулы кинезина. Потом исследователи разместили на этой поверхности ряд микротрубок и микросфер. Исследователи добавили к среде раствор АТФ - и получился огромный "трубочный" конвейер. Если в клетке кинезин шагает вдоль микротрубки сам, то в

искусственной системе молекула была жестко закреплена, и свободные концы молекул "шагали" по микротрубкам, передвигая их.

Главный недостаток молекулярных моторов – трудность управления ими. Если мы захотим использовать АТФ-азный мотор для управления наноманипулятором, то задать перемещение ротора в $10\text{-}20^\circ$ будет практически невозможно, так как дискретность угла поворота равна 120° . Конечно, можно воспользоваться редукторами и прочими преобразователями движения, но это усложнит конструкцию и увеличит размер устройства. Также один из недостатков биомоторов – условие работы в жидкой среде, что существенно ограничивает их круг применения.

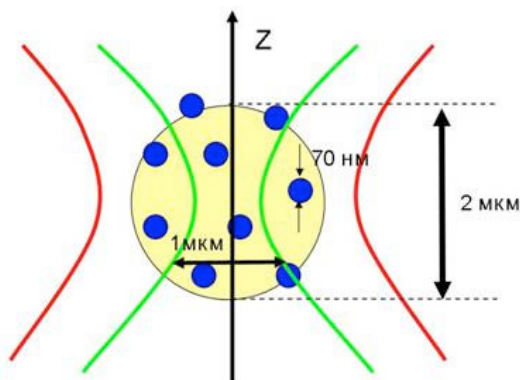
Нанофлуктуации в фотонно-силовом микроскопе

Сильнофокусированное лазерное излучение позволяет захватывать прозрачные объекты микронного и субмикронного размеров благодаря действию градиентных сил давления света. Суспензия изучаемых микрообъектов помещается в кювету с прозрачной жидкостью, как правило с водой. Этот метод получил название метода «оптического пинцета» («optical tweezers» - англ.) и в настоящее время широко применяется для изучения одиночных биологических клеток.

Размер оптической ловушки (R) по порядку величины составляет несколько длин волн излучения используемого лазера (как правило, $R \sim 1\text{-}5$ мкм). Важной характеристикой оптической ловушки является ее жесткость (k). Эффективная потенциальная яма, в которую попадает прозрачная частица, вблизи положения равновесия аппроксимируется потенциальной ямой гармонического осциллятора, жесткость которого и является эффективной жесткостью ловушки. В экспериментальных работах $k \sim 1\text{-}10$ пН/мкм.

Отдельным классом задач, решаемых с помощью метода оптического пинцета является так называемая «фотонно-силовая микроскопия» («photonic force microscopy» - англ.). Суть ее заключается в следующем: зная жесткость оптической ловушки, по смещению из положения равновесия определяют силу, действующую на частицу ($F = kx$). Такой метод позволяет измерять силы от десятков фемтоньютон до нескольких пиконьютонов.

Рассмотрим следующий эксперимент. С помощью оптической ловушки, сформированной излучением непрерывного инфракрасного лазера (1064 нм), жесткость ловушки $k_z = 1$ пН/мкм, захвачена прозрачная частица диоксида кремния диаметром 2 мкм, покрытая случайным образом непрозрачными металлическими наночастицами размером 70 нм. Площадь покрытой области составляет 10% от площади поверхности всей частицы. Частица плавает в воде, находящейся при комнатной температуре. На поверхность частицы фокусируется излучение непрерывного лазера с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 1 мВт, как показано на рисунке. Динамическая вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ (Н*с / м²). Температуру считать комнатной.



Оценить регулярное смещение частицы диоксида кремния, вызванное давлением излучения со стороны зеленого лазера. Нагревом пренебречь. (3 балла)

Оценить среднее значение флуктуаций положения частицы в ловушке, вызванных давлением излучения зеленого лазера, по координате Z (см. рисунок), считая жесткость по другим направлениям: $k_x \gg k_z$, $k_y \gg k_z$. (5 баллов)

Как должны быть распределены наночастицы серебра по поверхности, чтобы флуктуации были максимальны? Минимальны? Оценить значения максимальных и минимальных флуктуаций. (3 балла)

Сравнить амплитуду флуктуаций с амплитудой броуновского движения захваченной частицы. (5 баллов)

Решение

$$I \approx W / S_1 \approx \frac{10^{-3} \text{Вт}}{\pi \cdot (0.5 \text{E} - 6)^2} \approx (1.3 \text{E}9) \text{Вт/м}^2 = (1.3 \text{E}5) \text{Вт/см}^2, \quad S_1 = (8 \text{E} - 13) \text{м}^2, \quad (1)$$

$$P_0 = \frac{I}{c} = \frac{(1.3 \text{E}9) \text{Вт/м}^2}{3 \text{E}8 \text{м/с}} \approx 4 \text{Па}$$

$$\frac{k_z z^2}{2} \sim k_B T \Rightarrow z \sim \sqrt{2k_B T / k_z} \approx 100 \text{нм} \quad (2)$$

$$F_1 = P_1 S_1 \sim \frac{I}{c} 2r S_1 \sim \frac{I}{c} \left(\frac{\Delta n}{n_1 + n_2} \right)^2 S_1 \sim 0.004 \frac{I}{c} S_1 = 0.004 \cdot 4 \text{Па} \cdot (8 \text{E} - 13) \approx 0.01 \text{нН} \quad (3)$$

$$F_2 = P_2 S_2 \sim 0.1 \frac{I}{c} S_1 \sim 0.1 \cdot 4 \text{Па} \cdot (8 \text{E} - 13) \approx 0.3 \text{нН} \quad (4)$$

$$\delta N = \sqrt{N_1} = \sqrt{0.1 \frac{D_1^2}{d^2}} \approx 0.3 \frac{D_1}{d} \approx 4 \quad (5)$$

$$\delta F_{\text{mean}} \sim P \delta N S_{\text{mean}} \sim 4 \pi \frac{d^2}{4} \frac{I}{c} \sim 0.045 \text{нН}$$

$$\delta F_{\text{min}} \sim P S_{\text{mean}} \sim \pi \frac{d^2}{4} \frac{I}{c} \sim 0.015 \text{нН}$$

$$\delta F_{\text{max}} \sim P N S_{\text{mean}} \sim 0.1 \pi R^2 \frac{I}{c} \sim 0.3 \text{нН} \quad (6)$$

Идея задачи заключается в оценке сил светового давления. Отдельно стоит отметить слово «оценка». В задаче не требовалось точно определить все необходимые значения, хотя такие попытки, конечно, поощрялись.

1) Частица, согласно условию, захвачена излучением ИК лазера. При включении зеленого лазера возникают дополнительные силы, смещающие частицу из положения равновесия. Какова природа этих сил? Поскольку поглощение в прозрачном диоксиде кремния ничтожно мало, дополнительные силы могут быть вызваны давлением света при:

- поглощении в металлических наночастицах;
- отражении от поверхности диэлектрической сферы.

Частица вращается случайным образом, при этом число серебряных наночастиц, попадающих в луч лазера, флуктуирует. Это и будет вызывать флуктуационные колебания частицы.

Теперь проведем численные оценки. Для начала определим интенсивность зеленого лазера в перетяжке (это значение нам пригодится в дальнейшем): (1)

2) Флуктуации, вызванные броуновским движением: (2)

3) Регулярное смещение частицы обусловлено двумя факторами.

- Из-за отражения от диэлектрической поверхности: (3)

Эта сила определяется освещенной площадью, контрастом показателей преломления (определяющим коэффициент отражения) и освещенной площадью. Соответствующее смещение – 10 нм – меньше температурных флуктуаций (100 нм).

- Из-за поглощения и рассеяния на металлических частицах: (4)

(0.1 – доля площади поверхности, в среднем покрытая наночастицами).

Поскольку коэффициент отражения примерно равен 0.002, решающий вклад вносит вторая сила, а характерное регулярное смещение равно 300 нм, что превышает температурные флуктуации.

4) Определимся теперь с флуктуациями частицы в луче лазера.

Поскольку смещение частицы в луче зеленого лазера вызвано главным образом наличием серебряных наночастиц, то флуктуации вызваны случайным изменением их числа в луче при «дрожании» микрочастицы. Считая, что частицы случайно распределены по поверхности, получим оценку для средней флуктуации числа частиц в луче: (5)

Оценка величины смещения получается 45 нм, что уже сравнимо с температурными флуктуациями.

5) Из предыдущего пункта очевидно, чем вызваны флуктуации. Минимально возможная флуктуация – при изменении числа наночастиц в луче на единицу: (6)

Смещение, соответственно, 15 нм и 300 нм.

6) Чтобы флуктуации были максимальны, нужно, чтобы все наночастицы собрались «комком», чем равномернее они распределены – тем меньше флуктуации.

Оптические свойства пористого кремния

Пористый кремний представляет собой совокупность кремниевых нанокристаллов и пор с размерами порядка нескольких нанометров. Он обладает уникальными структурными, оптическими, электронными и биологическими свойствами и является объектом для исследований физиков и химиков. Поскольку характерные размеры (диаметры) пор и нанокристаллов обычно много меньше длины волны света видимого или ИК-диапазона, то пористый кремний может рассматриваться как эффективная оптическая среда со своими оптическими параметрами, например, показателем преломления, коэффициентом поглощения и др.

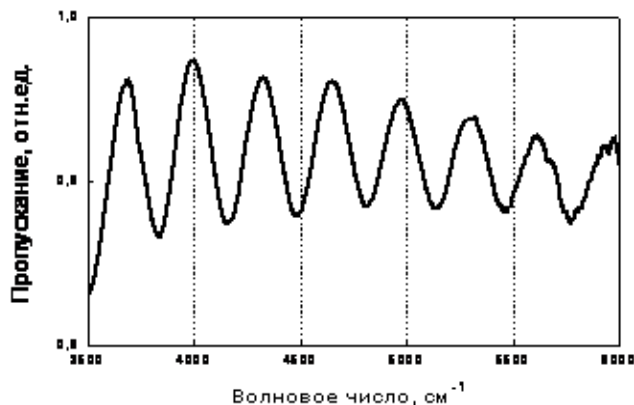


Рис.1

Пористый кремний, полученный с помощью метода электрохимического травления пластин кристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты, представляет собой тонкую пленку толщиной порядка нескольких микрометров. Оптическая спектроскопия является одним из методов изучения свойств пористого кремния. На рисунке 1 представлен спектр пропускания пленки пористого кремния, измеренный в ИК-спектрометре. Оптическое излучение падает нормально на образец.

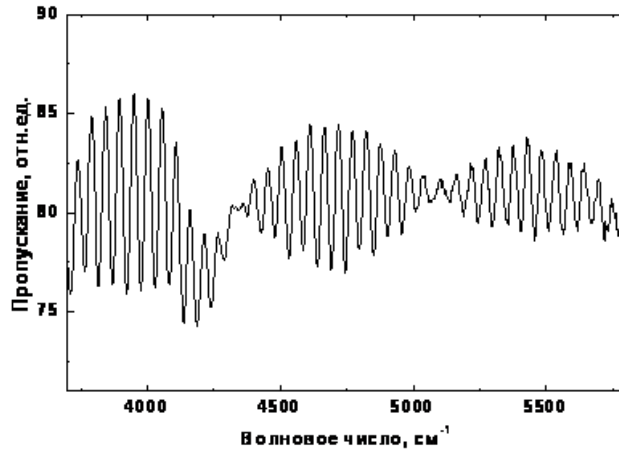


Рис. 2

Найдите показатель преломления пленки пористого кремния (рис.1), если ее толщина $d=10$ мкм (2 балла).

На рисунке 2 представлены спектры пропускания пленок пористого кремния, выращенных на подложках кристаллического кремния с ориентацией поверхности [110]. Почему в данном случае в спектрах интерференции наблюдаются биения (4 балла)?

Представьте, что пленка пористого кремния была термически окислена на воздухе. Как изменится ее показатель преломления и почему (2 балла)?

Решение

Зная значение порядка интерференции m максимума или минимума интерференции на некоторой длине волны λ показатель преломления пленки, спектр которой показан на Рис.1, можно выполнить по следующим формулам (соответственно для максимальных или минимальных значений интенсивности) (1).

$$n = \frac{m \cdot \lambda}{2 d} \text{ (макс); } n = \frac{\left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda}{2 d} \text{ (мин)} \quad (1)$$

$$n 2 d \nu = m \quad (2)$$

$$n = \frac{m_k - m_i}{2 d (\nu_k - \nu_i)} \quad (3).$$

$$n = \frac{3}{2 * 10^{-3} \text{ см} * 1000 \text{ см}^{-1}} = \frac{3}{2} = 1.5 \quad (4)$$

Т.к. волновое число $\nu=1/\lambda$, то (1) можно представить в виде (2) (ограничимся условием для максимумов интенсивности). Тогда, используя рисунок, возьмем 4000 см^{-1} , положим $m_i= m_0$, $m_k= 5000 \text{ см}^{-1}$, $m_k= m_0 +3$, тогда можно записать конечную формулу для показателя преломления (3). Подставляя величины, получим $n= 1.5$ (4).

Итак, получаем показатель преломления пленки пористого кремния $n=1.5$. Данный показатель преломления значительно меньше значения для объемного кристаллического кремния, которое в анализируемом спектральном интервале равно примерно 3.5. Уменьшение значения показателя преломления пористого кремния связано главным образом с тем, что он состоит как из кремниевых остатков, так и из пустот (пор), показатель преломления которых равен 1. Результирующий нанокompозитный материал, очевидно,

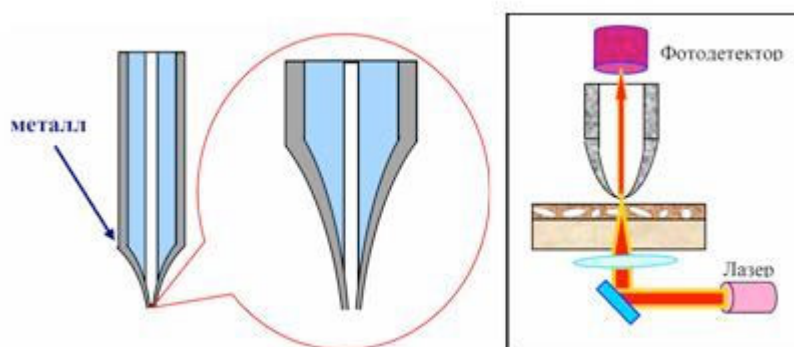
имеет промежуточное значение показателя преломления, которое может быть рассчитано по теории эффективной среды.

Биения в спектре на рис.2 получаются за счет сложения интерференционных спектров с различными периодами осцилляций интенсивности прошедшего света. Известно, что вследствие преимущественного травления (образования пор) в кремнии в кристаллографических направлениях $\{100\}$, в пористых слоях, выращенных на кремниевых пластинах с ориентацией поверхности (110) возникает сильная оптическая анизотропия (двулучепреломление). При этом, оптическая ось лежит в плоскости слоя и обычно совпадает с кристаллографическим направлением $[001]$. Тогда для падающего по нормали неполяризованного света возникает разделение на обыкновенную и необыкновенную волны, которые распространяются в одном направлении, но с разными скоростями. В результате интерференции в тонкой пленке каждая из волн формирует интерференционную картину в спектре пропускания, подобную той, что показана на рис.1. Однако, периоды такой интерференционной картины несколько отличаются для каждой из волн. Сложение двух картин с близкими периодами приводит к появлению биений, как показано на рис.2. Из анализа малого и большого периодов биений можно получить показатель преломления для обыкновенной и необыкновенной волн.

При термическом окислении пленки пористого кремния ее показатель преломления уменьшается. Это связано с образованием оксида кремния SiO_2 сначала на поверхности, а затем (при высокотемпературном продолжительном отжиге) и в объеме нанокристаллов. Так как для SiO_2 , например, аморфного кварца, показатель преломления в анализируемой области прозрачности составляет около 1.4, то с учетом сохранения наноконструктивности и вклада оставшихся пустот (пор) с показателем преломления 1, результирующий показатель преломления может быть в диапазоне от 1 до 1.4.

Оптическое сверхразрешение

Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля (СОМБП) – одна из современных методик получения сверхвысокого разрешения оптического отклика нанообъектов. Разрешающая способность обычной (дальнепольной) оптической микроскопии ограничена снизу дифракционным пределом: при освещении светом с длиной волны, например, $\lambda=450\text{нм}$, современные оптические микроскопы могут обеспечить пространственное разрешение объектов, разнесенных на расстояние не менее $R\approx 200\text{нм}$. В микроскопах, реализующих метод СОМБП, возможно получение разрешения в десятки нанометров.



Метод СОМБП состоит в следующем (рисунки взяты из пособия «Основы сканирующей зондовой микроскопии» В. Л. Миронова). К образцу на расстояние $\sim 10\text{нм}$ подносится зонд – конец оптоволокну, обрезанный и запыленный металлом (обычно алюминием) как показано на рисунке. Конец волокна изготовлен таким образом, что отверстие, через которое в волокно способно проникать излучение, имеет диаметр $d < 100\text{нм}$. Если освещать образец с обратной стороны (см. рисунок), то в волокно будет попадать излучение, собранное с маленького участка образца, по площади сравнимого с площадью

отверстия волокна. Свет через волокно попадает на детектор. Далее, волокно перемещается, и производится измерение интенсивности в новой точке, и так далее (расстояние от конца волокна до поверхности волокна удерживается на постоянном уровне). Результатом измерений является растровое изображение, где координата пикселя соответствует координате в плоскости образца, а цвет пикселя характеризует интенсивность сигнала, принятого в соответствующей точке образца.

Рассмотрим образец, состоящий из двух одинаковых отверстий, сделанных в непрозрачном экране. Диаметр отверстий 200 нм, расстояние между ними 200 нм. Освещение производится с противоположной от наблюдателя стороны образца лазерным пучком с длиной волны $\lambda=500$ нм и плоским волновым фронтом.

Схематично зарисуйте изображение данных объектов, которое может быть получено в обычном оптическом микроскопе (**1 балл**). Предположим, что изображение формируется микроскопом на экране. Какими функциями будет описываться распределение поля в плоскости экрана (**1 балл**)? Постройте одномерное распределение поля на экране в сечении, проходящем через центры изображений отверстий, если используется оптическая система с числовой апертурой $NA=0.95$ (**2 балла**). Какие параметры измерительного прибора можно изменить для достижения наилучшего разрешения (**1 балл**)? Чему равно это разрешение (**1 балл**)?

Постройте растровое изображение образца, которое может быть получено с помощью метода СОМБП, если использовать зонд с диаметром отверстия $d=50$ нм (**3 балла**). Расчет проводить в приближении, когда траектория зонда всегда параллельна экрану и зонд не проваливается в отверстия. Чем определяется разрешающая способность такого метода (**1 балл**)? По ширине на полувысоте графика $I(x,y)$ определите диаметр отверстий; чем вызвано отклонение от действительного значения (**1 балл**)?

Решение

Для начала, рассмотрим оптический отклик одного отверстия в непрозрачном экране в дальней оптической зоне. Решение задачи дифракции на круглом отверстии дает следующее угловое распределение интенсивности ([см. ссылку](#)): (1)

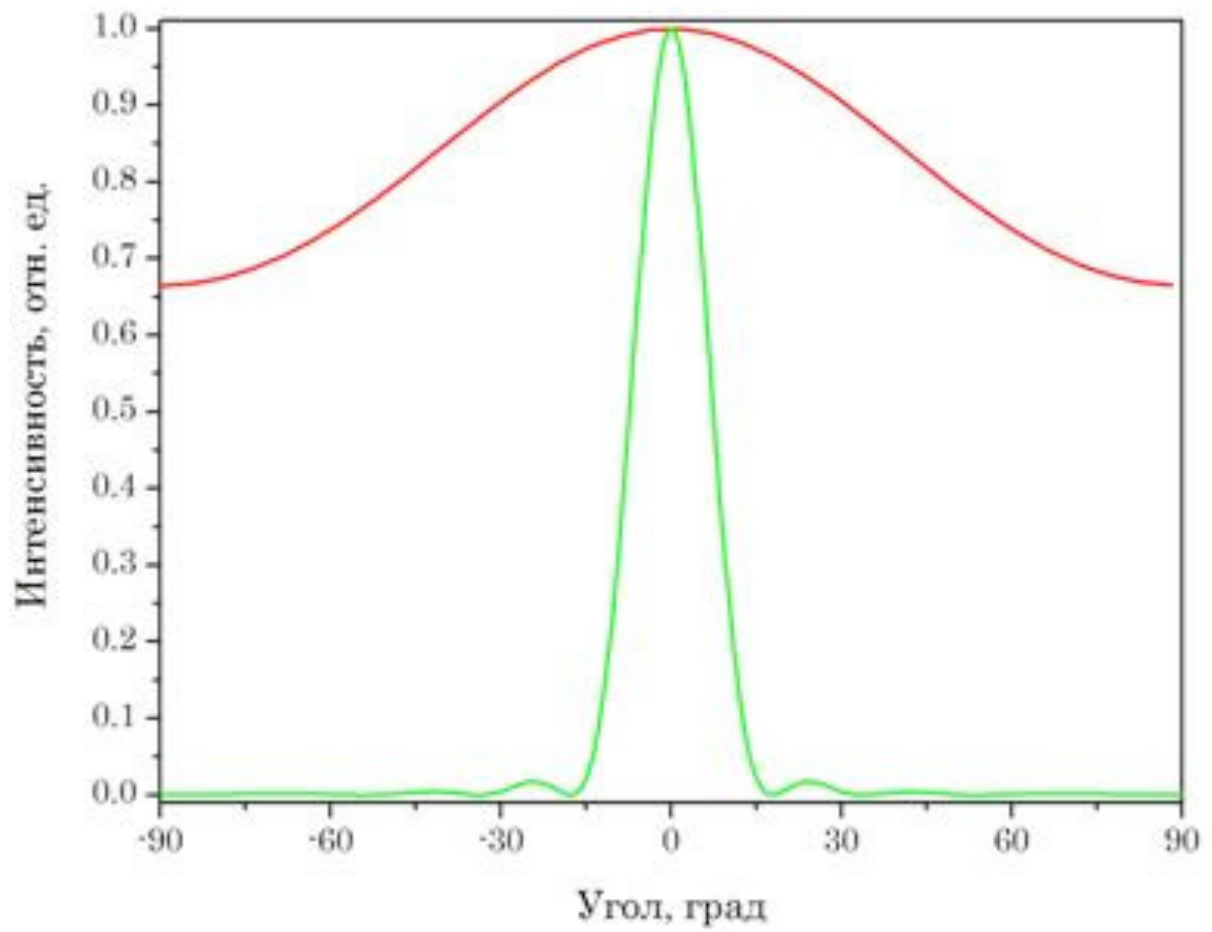


Рис.1. Угловые распределения интенсивности света, рассеянного на микроном отверстии (зеленая линия) и субдлинноволновом отверстии (красная линия).

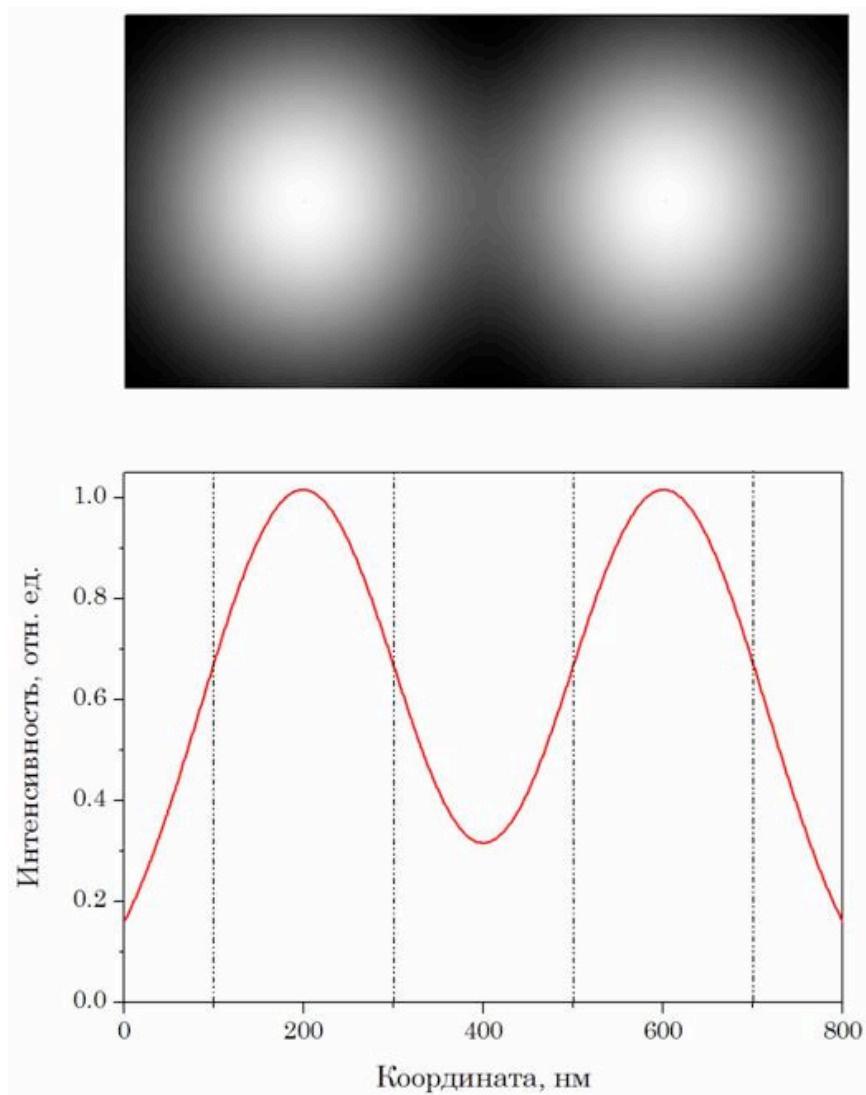


Рис.2. Сверху: изображение отверстий в непрозрачном экране, полученное в идеальном оптическом микроскопе. Числовая апертура оптической системы $NA = 0.95$. Снизу: сечение распределения прямой, проходящей через центры отверстий. Штрих-пунктирными линиями обозначены положения границ отверстий.

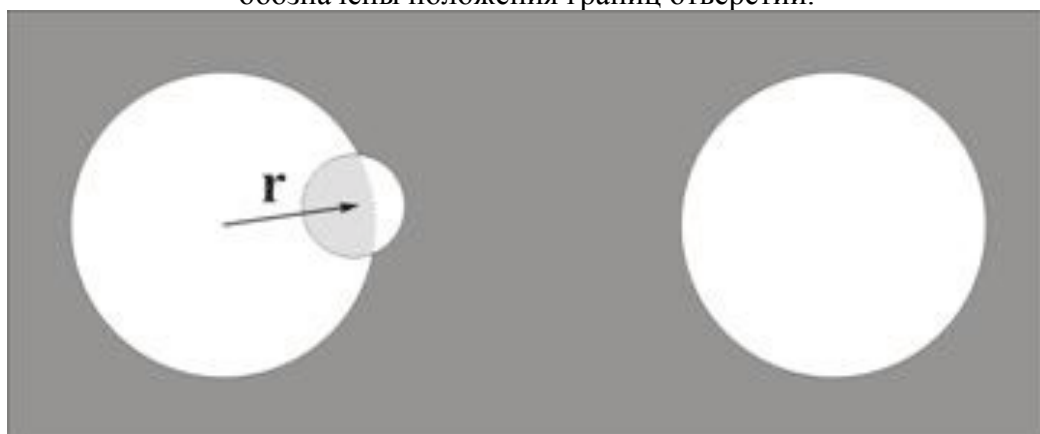


Рис.3. Геометрия задачи определения ближнепольного отклика отверстий в экране. Маленькой окружностью обозначено одно из положений отверстия зонда относительно образца. Сигнал, полученный ближнепольным микроскопом в этой точке положения зонда, пропорционален площади заштрихованной области.

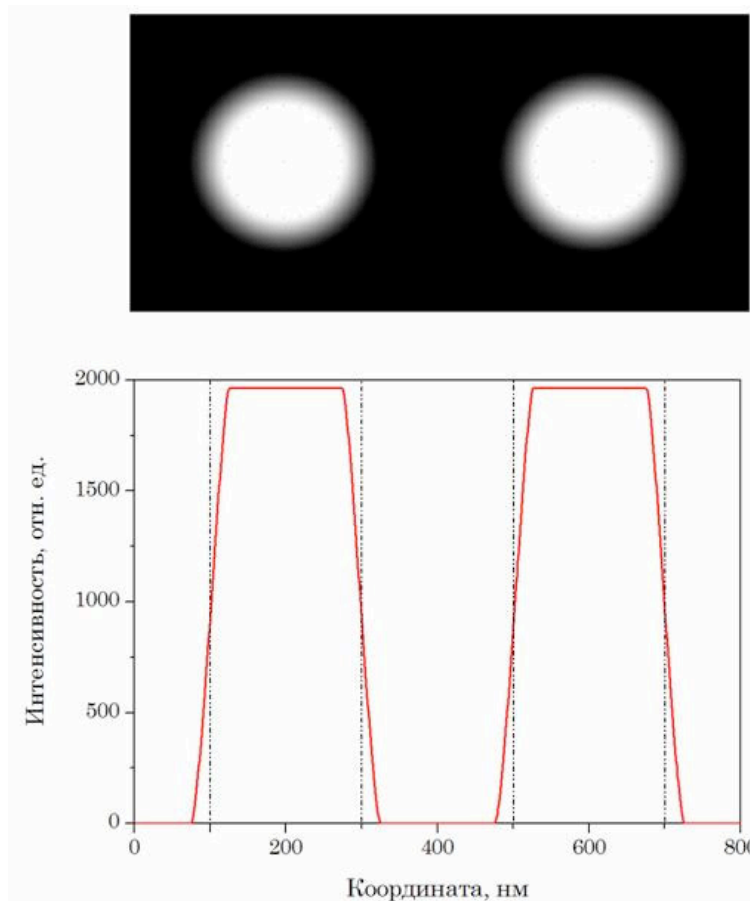


Рис.4. Сверху: изображение отверстий в непрозрачном экране, которое может быть получено с помощью ближнепольного микроскопа. Снизу: сечение распределения поля прямой, соединяющей центры отверстий. Штрих-пунктирными линиями обозначены положения границ отверстий.

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{2J_1(ka \sin \theta)}{ka \sin \theta} \right)^2 \quad (1)$$

$$R = \frac{1.22\lambda}{2NA} \approx 320 \text{ нм} \quad (2)$$

$$R = \frac{1.22\lambda}{2NA} \approx 190 \text{ нм} \quad (3)$$

$$S = \pi r_0^2 - r_0^2 \left(\alpha - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \right) + a^2 \left(\beta - \frac{1}{2} \sin 2\beta \right), \quad (4)$$

$$\alpha = \arccos \left(\frac{r^2 + a^2 - r_0^2}{2ra} \right)$$

$$\beta = \pi - \arccos \left(\frac{r^2 - a^2 + r_0^2}{2rr_0} \right) \quad (5)$$

Здесь a – радиус отверстия, $k=2\pi/\lambda$ – волновое число, $J_1(x)$ – функция Бесселя 1-го рода, I_0 – постоянная, имеющая размерность интенсивности. Такое распределение носит название “пятно Эйри”.

Для большого отверстия $a = 1$ мкм и отверстия с $a = 100$ нм и излучения $\lambda = 500$ нм угловые распределения будут иметь следующий вид: см. рис. 1

В случае маленького отверстия излучение рассеивается во все стороны, причем довольно однородным образом. Мы имеем дело с излучением почти точечного источника. Оптической системой можно построить изображение двух точечных источников на экране, причем разрешающая способность системы будет ограничена снизу так называемым **критерием Рэля**. Если излучение от двух источников, которые надо разрешить, есть сумма двух пятен Эйри, то эти источники можно считать разрешенными, если центральный максимум пятна Эйри одного источника находится в первом минимуме пятна Эйри второго источника или дальше. Для системы с числовой апертурой $NA = 0.95$ и освещением с $\lambda = 500$ нм разрешающая способность равна: **(2)**

Это означает, что на экране, на котором оптической системой сформировано изображение двух отверстий, расстояние от центра изображения одного из отверстий до первого темного кольца пятна Эйри этого же отверстия будет равно 320 нм $\times M$, где M – оптическое увеличение системы, расстояние между центрами изображений отверстий 400 нм $\times M$. Изображение, которое можно получить в оптическом микроскопе с помощью идеальной оптической системы без aberrаций с числовой апертурой $NA = 0.95$, представлено на рис.2.

В двух из предложенных решений было приведено распределение поля в плоскости экрана с учетом интерференции двух точечных источников. Поскольку о когерентности пучка в условии ничего не сказано, предполагалось, что задача будет решаться при условии отсутствия интерференции, однако рассмотренный в приведенных решениях случай интерферирующих источников сообразен с экспериментом и приносил конкурсантам дополнительные баллы.

Увеличить разрешающую способность оптического микроскопа можно уменьшая длину волны излучения, оставаясь в видимом диапазоне, а также используя масляную иммерсию для увеличения числовой апертуры. В современных микроскопах возможно использование иммерсии с показателем преломления $n = 1.5$, а максимальный угол обзора составляет примерно $\theta = 72^\circ$, $\sin \theta \approx 0.95$, тогда $NA = n \sin \theta \approx 1.43$. При использовании света с $\lambda = 450$ нм получим максимально возможную в современных оптических микроскопах разрешающую способность: **(3)**

Прежде чем решать задачу о ближнепольной микроскопии рассматриваемого объекта, необходимо сделать несколько допущений. Во первых, поскольку расстояние между иглой и поверхностью образца составляет величину малую по сравнению диаметром отверстия волокна, пренебрежем угловой расходимостью излучения. Во -вторых, будем считать волновой фронт сразу после отверстий в точности повторяющим форму отверстий. То есть, поле над отверстием и внутри отверстия будем считать однородным по интенсивности, а поле вблизи непрозрачного экрана равным нулю. В реальной системе, где играет роль толщина экрана, материал, из которого он изготовлен, поляризация излучения и множество других факторов, это приближение не всегда можно использовать. Однако наша идеальная система требует принятия такого соглашения для решения задачи. В третьих, будем считать, что отклик структуры на поле является локальным. Это означает, что рассеяние на каждом отверстии происходит независимо, и отклик одного отверстия не зависит от наличия электромагнитного поля вблизи второго.

При расположении острия оптоволокна относительно отверстия в экране, как показано на рисунке 3, интенсивность попадающего внутрь волокна света прямо пропорциональна площади перекрытия окружностей.

Таким образом, задача сводится к установлению вида зависимости площади перекрытия двух окружностей от координат $S(x,y)$. Эта задача решается методами школьной геометрии. Не будем приводить здесь подробное ее решение, а сразу запишем ответ: **(4)**

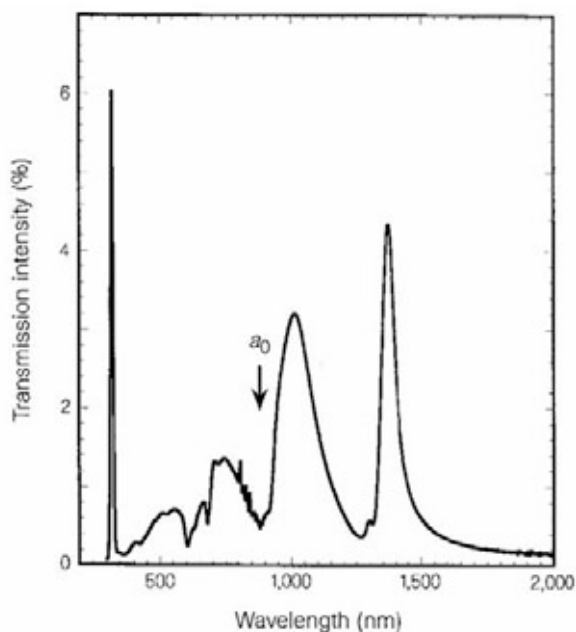
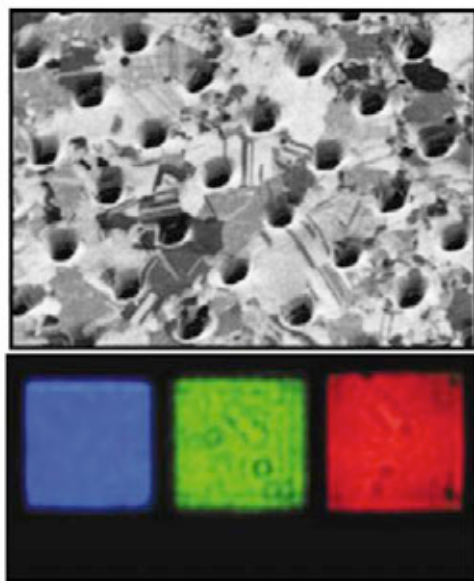
где r_0 – радиус отверстия волокна, a – радиус отверстия в экране, и введены вспомогательные углы, равные: **(5)**

Подставляя $r_0 = 25$ нм, $a = 100$ нм и делая замену $r^2 = x^2 + y^2$, построим растровое изображение объектов в ближнепольном микроскопе, изображенное на рис. 4. Видим, что объекты разрешены лучше, чем в случае дальнепольной микроскопии отверстий. Однако изображение является размытым. Ясно, что использование иглы оптоволокна с меньшим диаметром отверстия позволит получать более контрастные изображения субдлинноволновых объектов. Таким образом, основной параметр, ограничивающий разрешающую способность ближнепольной микроскопии в такой геометрии эксперимента, является размер отверстия зонда.

Ширина графика распределения интенсивности на полувысоте дает значение размера отверстия 198 нм (что в реальной ситуации в точности до ошибки эксперимента совпадает с реальным значением); отклонение от реального значения связано с тем, что площадь перекрытия равна половине площади окружности отверстия волокна в точке, находящейся внутри отверстия в экране, а не на его границе.

Плазмонные пиксели.

Известно, что пленка серебра толщиной 100 нм практически не пропускает видимое излучение. Также известно, что пропускание света через непрозрачный экран с отверстием диаметром $d \ll \lambda$ ничтожно мало и убывает с ростом длины волны по закону $I \sim \lambda^{-4}$. Однако, если в вышеупомянутой пленке проделать упорядоченный массив таких отверстий с периодом $a_0 \sim 900$ нм, в спектре пропускания появятся резонансные особенности (см. рисунок).



Рост пропускания связан с тем, что на периодически модулированных поверхностях металлических пленок возможно резонансное возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов (ПП), которые «просачиваются» через отверстия легче, чем свет. Получите закон дисперсии $\omega(k)$ ПП, распространяющегося по гладкой пленке металла (**1 балл**). Постройте закон дисперсии ПП для серебряной пленки в диапазоне длин волн $\lambda = 400 \div 1000$ нм на одном графике с законом дисперсии света в вакууме (**2 балла**).

Рассмотрим самый простой случай, когда в серебряной пленке проделан массив сквозных щелей шириной $d < 0$. При распространении ПП вдоль периодически модулированной пленки его закон дисперсии модифицируется аналогично закону дисперсии электрона в кристаллической решетке. Схематично изобразите модифицированный закон дисперсии ПП на графике $\omega(k)$ при $a_0 = 900$ нм (**1 балл**). Запишите условие резонансного возбуждения ПП с участием вектора обратной решетки при условии нормального падения

неполяризованного света на образец (**1 балл**). Рассчитайте длины волн в вакууме излучения видимого диапазона, на которых пропускание будет максимальным (**2 балла**).

Предположим, что свет падает на структуру под углом, причем плоскость падения ортогональна щелям. По модифицированному закону дисперсии установите, как будут вести себя положения резонансов пропускания с увеличением угла падения (**1 балл**)? Выберите один из найденных резонансов и рассчитайте, какой «цветовой» диапазон может покрывать такой «пиксел» при изменении угла падения от 0° до 60° (**2 балла**)?

Решение

Найдем закон дисперсии волны, локализованной вблизи границы раздела металл-воздух («Поверхностные поляритоны» под ред. В.М.Аграновича и Д.Л.Миллса, Москва «Наука», 1985). Локализация означает то, что максимум поля достигается непосредственно на границе раздела двух сред (пронумеруем их числами 1 и 2), а при удалении от нее поле спадает по экспоненциальному закону.

$$H = H_- e^{ik_x x + \kappa_1 z}, z < 0 \quad (1)$$

$$H = H_+ e^{ik_x x - \kappa_2 z}, z < 0 \quad (2)$$

$$E_{1y} = E_{2y}, \quad H_{1z} = H_{2z}. \quad (3)$$

$$k_x H_{1,2z} = \frac{\varepsilon_{1,2} \omega}{c} E_{1,2y} \quad (4)$$

$$\varepsilon_1 E_{1z} = \varepsilon_2 E_{2z} \quad (5)$$

$$H_{1y} = H_{2y} \quad (6)$$

$$H_- = H_+ \quad (7)$$

$$\frac{\kappa_1}{\varepsilon_1} = -\frac{\kappa_2}{\varepsilon_2} \quad (8)$$

$$\kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2} \quad (9)$$

$$\kappa_2 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2} \quad (10)$$

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (11)$$

$$k \in \left[-\frac{\pi}{a_0}; \frac{\pi}{a_0} \right] \quad (12)$$

$$k_x = nG = n \frac{2\pi}{a_0}, \quad n \in \mathbf{Z} \quad (13)$$

$$k_x \pm k_{0x} = k_x \pm k_0 \sin \theta = nG, \quad n \in \mathbf{Z} \quad (14)$$

$$k = \frac{E}{\hbar c} \sin \theta \quad (15)$$

$$E = k \frac{\hbar c}{\sin \theta} \quad (16)$$

$$k_x + k_0 \sin \theta = 2G \quad (17)$$

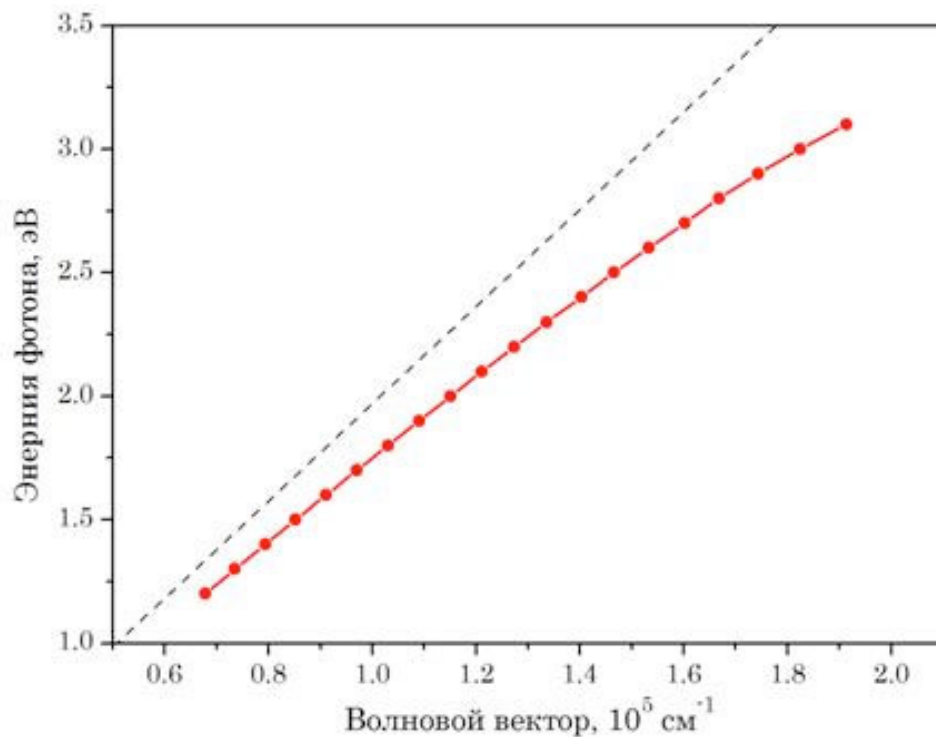


Рис.1. Закон дисперсии ПП (4) на границе раздела серебро-воздух (красная кривая), построенный на основе экспериментальных данных (красные точки), в диапазоне от $\lambda = 400 \text{ нм}$, $E \approx 3.1 \text{ эВ}$ до $\lambda = 1000 \text{ нм}$ ($E \approx 1.2 \text{ эВ}$). Штрихованная линия изображает закон дисперсии фотона в вакууме $E = \hbar ck$.

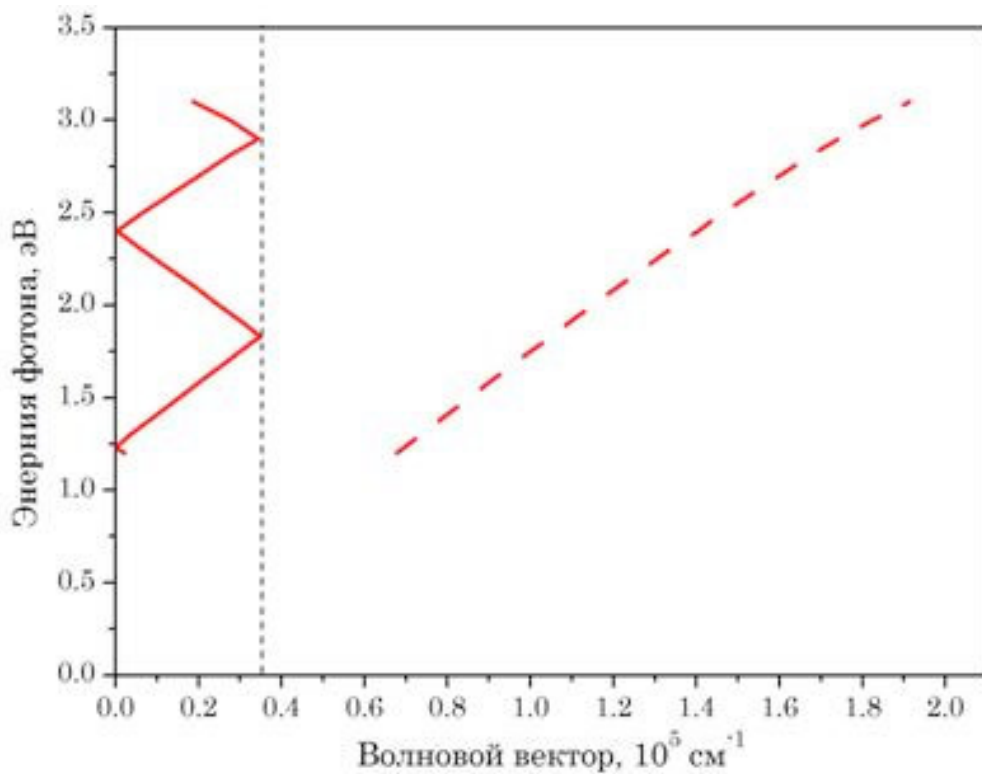


Рис.2. Закон дисперсии ПП на границе раздела серебро-воздух при наличии модуляции поверхности серебра (красная кривая, схематично). Штрихованная линия изображает закон дисперсии ПП на гладкой поверхности металла.

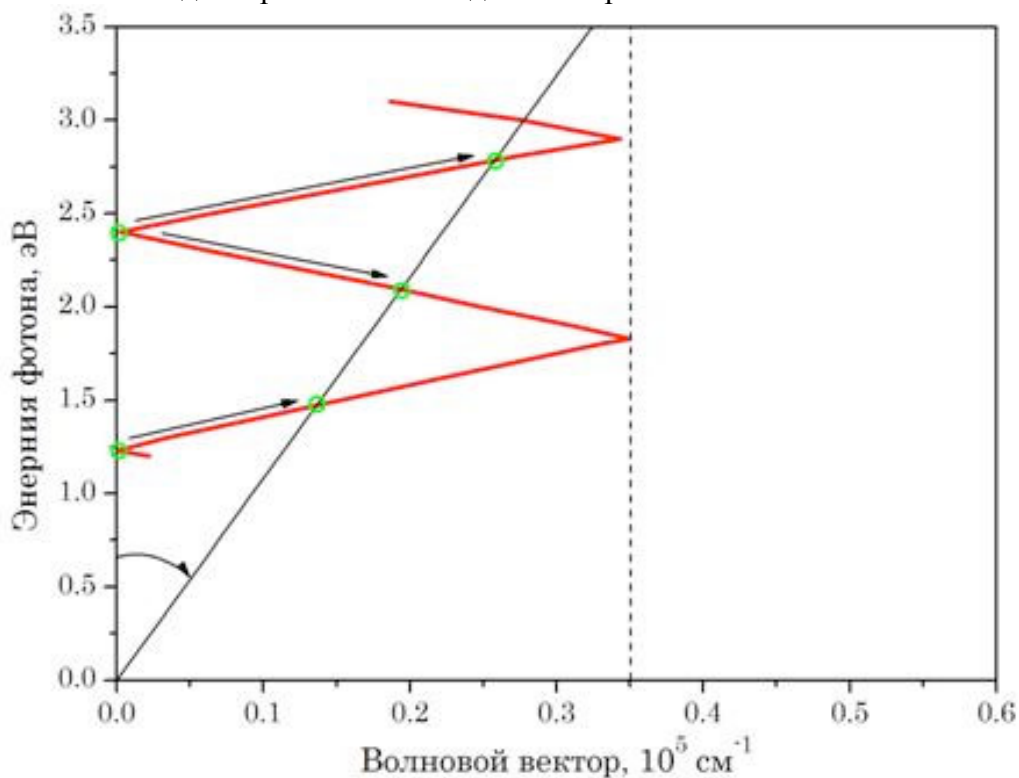


Рис.3. Смещение положения резонансов при изменении угла падения с $\theta=0$ град на $\theta=10$ град. Зелеными кружками обозначены положения резонансов. Сплошная черная прямая имеет вид (16)

Направим оси декартовой системы координат так, чтобы Ox и Oy лежали на границе раздела, т. е. $z=0$ соответствовало точкам границы. Предположим, что поверхностный плазмон-поляритон (ПП) распространяется вдоль Ox .

Будем искать решение в виде: **(1)**, **(2)**

Рассмотрим два случая.

1. Поле **E** направлено вдоль оси **Oy** (TE-мода). Уравнения Максвелла накладывают ограничения на граничные значения $E1y$, $E2y$, $H1z$ и $H2z$: **(3)**

Однако из одного из уравнений Максвелла следует:**(4)**, что в случае скачка входит в противоречие с граничными условиями. Таким образом, поверхностного плазмона с TE-поляризацией не существует.

2. Поле **E** направлено вдоль оси **Ox** (TM-мода). Граничные условия в этом случае: **(5)**, **(6)**, что не противоречит уравнениям Максвелла.

Подставляя решение в виде локализованной TM-волны в уравнения Максвелла, получим условия: **(7)**, **(8)**

Условие **(1)** выполняется только в случае, если диэлектрические проницаемости имеют разные знаки. В нашем случае $\epsilon_1 = 1$ (вакуум), а $\epsilon_2 < 0$ (металл).

Также, из уравнений Максвелла получим, что: **(9)**, **(10)**.

Исключая из **(7)**, **(9)** и **(10)** величины k_1 и k_2 , получим закон дисперсии ПП: **(11)**

Используя базы экспериментальных данных для диэлектрической проницаемости серебра (например, <http://refractiveindex.info/>), поточечно построим закон дисперсии ПП на границе раздела серебро-воздух: (см. рис.1)

Также, можно построить закон дисперсии в модели диэлектрической проницаемости плазмы, используя экспериментальные данные для плазменной частоты серебра. Такое построение хорошо приближает вышеупомянутое и также засчитывалось как правильное при оценке решения задачи.

При появлении периодической модуляции поверхности металла (например, в виде сквозных щелей) ПП уже не может распространяться свободно – он претерпевает многочисленные отражения от щелей. Аналогично закону дисперсии электрона в кристалле, закон дисперсии ПП можно привести к первой зоне **(12)**, аналогичной 1-ой зоне Бриллюэна в кристалле: см. Рис. 2

Для эффективного возбуждения ПП при нормальном падении света на модулированную поверхность необходимо, чтобы все отраженные от щелей волны ПП конструктивно интерферировали. В этом случае образуется стоячая волна, причем между щелями должно укладываться целое число плазмонных длин волн. На языке волновых векторов это условие записывается так (это условие называют условием фазового синхронизма): **(13)**

где G – т.н. вектор обратной решетки. Из рис. 2 видно, что это условие соответствует точкам пересечения закона дисперсии $E(kx)$ с осью ординат. Из графика получим, что длины волн, на которых возбуждение ПП (а значит и пропускание) будет наиболее эффективным, составляют $\lambda = 1015$ нм ($E \approx 1.23$ эВ) до $\lambda = 530$ нм ($E \approx 2.4$ эВ).

Рассмотрим подробнее резонанс $\lambda = 530$ нм. При ненормальном падении света на поверхность металла в условии фазового синхронизма появится еще один член, отвечающий за проекцию волнового вектора k_0 падающей волны на ось **Ox**: **(14)**, где θ – угол падения. Знак означает, что ПП может распространяться как в направлении k_0 , так и в противоположном. Осталось заметить, что ненулевой угол падения смещает положение резонансов – теперь они находятся не на пересечении $kx(E)$ и $k(E)=0$, а на пересечении $kx(E)$ и **(15)**.

На рис. 3 изображено перемещение резонансов при угле падения $\theta=10^\circ$.

Рассмотрим отдельно резонанс, реализуемый при условии: **(17)**.

На рис. 3 при $\theta=10^\circ$ этот резонанс находится на $E=2.1$ эВ. Ранее мы выяснили, что при $\theta=0^\circ$ этот резонанс находится на $\lambda = 530$ нм. При $\theta=60^\circ$ получим $\lambda = 920$ нм ($E \approx 1.36$ эВ), а значит, что путем изменения угла с 0° до 60° , свет, пропущенный благодаря этому резонансу, покрывает диапазон от зеленого до красного цвета, а также позволяет пропускать излучение ближнего ИК-диапазона.

Серебро – и только оно

Серебро – удивительный металл. Оно не только монетарный материал, оно используется в электротехнике, медицине и т. д. В последнее время большие надежды возлагаются на серебро и в области нанотехнологий (какие именно надежды? **2 балла**). Именно поэтому процессы получения наночастиц серебра достаточно подробно изучаются различными группами исследователей.

Можно ли осадить на поверхность в 1см^2 сферические наночастицы серебра радиуса 1нм в один слой для того, чтобы получившаяся плёнка имела оптическую плотность, равную единице (**2 балла**)?

Почему коллоидные растворы металлов, представляющие собой взвесь металлических наночастиц, как правило, отличаются по цвету от голубого неба, хотя размер частиц мал, и должно наблюдаться рэлеевское рассеяние (**2 балла**)? Почему для коллоидных растворов металлов, представляющих собой взвесь металлических наночастиц, цвет сбоку не совпадает с цветом, который они пропускают? (**1 балл**) Почему изображение чёрно-белой фотографии не имеет какой-либо окраски, хотя оно состоит из наночастиц серебра, которые в коллоидных растворах рассеивают свет для разных длин волн по-разному? (**2 балла**)

Известно (постулировано теоретически и в значительной степени подтверждается экспериментально), что существует три стабильных геометрии зародышей наночастиц благородных металлов: икосаэдрическая, декаэдрическая и октаэдрическая. В данных трех геометрических формах, поверхности граней эффективно являют собой (111) плоскости гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковки металлов. Какие еще симметричные формы нанокристаллов можно получить в процессе эпитаксиального роста данных трех зародышей наночастиц, если поверхности граней смогут являться другими стабильными кристаллографическими плоскостями ГЦК упаковки (**4 балла**)? Приветствуется рассмотрение данной проблемы для других типов упаковки, отличных от ГЦК.

Примечания: подумайте (для себя), будет ли разница в оптических свойствах между частицами серебра в 1, 10 и 100 нм. В вопросе о фотографии не заикливайтесь на размере :-)

Решение

$$\sigma_p = \frac{8\pi|\alpha|^2 \omega^4 V^2}{3c^4} \quad (1)$$

Здесь $\omega = 2\pi c/\lambda$ - циклическая частота световой волны, λ - её длина волны, V - объём частицы, c - скорость света в вакууме.

$$\sigma_n = \frac{12\pi \omega a^3 \varepsilon''}{c} \left(\frac{1}{|\varepsilon|^2} + \frac{\omega^2 a^2}{90c^2} \right) \quad (2)$$

Здесь ε - комплексная диэлектрическая проницаемость среды, ε'' - мнимая часть диэлектрической проницаемости, a - радиус частицы.

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon'' = (n + i \cdot k)^2 = n^2 - k^2 + 2ink, \quad (4)$$

где n и k - показатели преломления и поглощения, соответственно, ε' - действительная часть диэлектрической проницаемости. Для серебра при длине волны $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ $n = 0,20$, а $k = 3,44$. Из выражения (4) при этих значениях показателей преломления и поглощения следует, что $\varepsilon' = -11,8736$, $\varepsilon'' = 1,376$, $|\alpha| = 1,358$. Используя полученные значения, а также (3) и (4), из (1) имеем:

$$\sigma_p = \frac{8\pi \cdot 1,844164 \cdot (2\pi)^4 \left(\frac{4}{3} \pi \cdot a^3 \right)^2}{3 \cdot 589,3^4} \cdot 10^{-25} \text{ см}^2 = 3,50126 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$$

и

$$\sigma_n = \frac{12 \cdot 2 \cdot \pi^2 \cdot 1,376 \cdot 10^{-14}}{589,3} \left(\frac{1}{11,953^2} + \frac{10^{-7}}{90 \cdot 589,3^2} \right) \text{ см}^2 = 3,867 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$$

$\tau = -lg T$ (5), где прозрачность плёнки $T = 1 - \Sigma$, а $\Sigma = N \cdot (\sigma_p + \sigma_n)$, N - число осаждённых наночастиц.

Формулы к решению.

Серебро – удивительный металл. Оно не только монетарный материал, оно используется в электротехнике, медицине и т.д. В последнее время большие надежды возлагаются на серебро и в области нанотехнологий (какие именно надежды?).

Предполагаемый ответ:

Бактерицидные и фунгицидные применения

Антиопухолевые агенты (например, основанные на сильном оптическом поглощении в ближнем ИК)

Сенсоры, биосенсоры (основанные на плазмонном резонансе или SERS)

Электроника (нанопроводочки, вискры, тонкие пленки, проводящие нанокомпозиты)

Оптика (метаматериалы, фотонные кристаллы) плазмоника (например, ближнепольная микроскопия)

Рамановская спектроскопия (SERS)

Катализ (особенно реакции окисления, например, алкенов в эпоксида)

Максимальный ответ присуждался за упоминание большинства использований, а не столько за подробный ответ по одному/двум нанотехнологическим применениям.

Можно ли осадить на поверхность в 1 см² сферические наночастицы серебра радиуса 1 нм в один слой для того, чтобы получившаяся плёнка имела оптическую плотность, равную единице?

Эффективное сечение рассеяния малой сферической частицы можно рассчитать по формуле (1). Эффективное сечение поглощения той же частицы будет (2). Для малых частиц верно (3). Известно также, что (4). Отсюда видно, что ослабление света в основном определяется поглощением. Оптическая плотность (5). При максимально возможном однослойном расположении наночастиц на поверхности. Следовательно, однослойная плёнка наночастиц серебра при их радиусе в 1 нм не может иметь оптическую плотность, равную 1. Надо отметить, что при плотной упаковке частиц необходимо учитывать взаимодействие между ними. Если же число частиц взять меньше, так чтобы они не взаимодействовали, то оптическая плотность плёнки будет ещё меньше. Следует отметить, что использование параметров металлического серебра является значительным упрощением для малых частиц, особенно с радиусом 1 нм, которые по существу близки к «кластерам» или «суператомам». Поэтому принимались также ответы, связанные с примерными расчетами на основе плазмонов (и даже свободных электронов) и разумные аргументы качественного анализа.

Почему коллоидные растворы металлов, представляющие собой взвесь металлических наночастиц, как правило, отличаются по цвету от голубого неба, хотя размер частиц мал, и должно наблюдаться рэлеевское рассеяние?

Это происходит потому, что дисперсия диэлектрической проницаемости металлов очень велика, т.е. оптические постоянные сильно зависят от длины волны. Эта зависимость и определяет рассеяние. Дисперсия связана с поверхностным плазмонным резонансом металлических наночастиц. Серебро имеет наименьший показатель поглощения из всех металлов и поэтому имеет наиболее яркие выраженные цвета дисперсий в силу хорошо выраженных пиков плазмонных резонансов.

Почему для коллоидных растворов металлов, представляющих собой взвесь металлических наночастиц, цвет сбоку не совпадает с цветом, который они пропускают?

Спектральные свойства таких растворов в основном определяются рассеянием света. Интенсивность рассеянных лучей зависит от длины волны. Поэтому рассеянный свет и прошедший имеют изменённый спектральный состав по сравнению с падающим. Их спектральный состав отличается, дополняя друг друга. Например, если наночастицы серебра обладают узким плазмонным резонансом в области 500-520 нм, тогда они красные «на просвет» и зеленые «сбоку».

Почему изображение чёрно-белой фотографии не имеет какой-либо окраски, хотя оно состоит из наночастиц серебра, которые в коллоидных растворах рассеивают свет для разных длин волн по-разному?

Это происходит потому, что при проявлении фотоматериала каждая частица серебра формируются в виде клубка тонких нанонитей, который обладают оптическими свойствами, приближающимися к свойствам абсолютно чёрного тела. Также хороший вариант: дендритные частицы серебра эффективно взаимодействующие с фотонами различных энергий. Не совсем правилен ответ о «смеси» частиц различных цветов. Такое не наблюдается для фотоэмульсий, и может быть показано оптической микроспектроскопией.

Известно (постулировано теоретически и в значительной степени подтверждается экспериментально), что существует три стабильных геометрии зародышей наночастиц благородных металлов: икосаэдрическая, декаэдрическая и октаэдрическая. В данных трех геометрических формах, поверхности граней эффективно являют собой (111) плоскости гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковки металлов. Какие еще симметричные формы нанокристаллов можно получить в процессе эпитаксиального роста данных трех зародышей наночастиц, если поверхности граней смогут являться другими стабильными кристаллографическими плоскостями ГЦК упаковки? Приветствуется рассмотрение данной проблемы для других типов упаковки, отличных от ГЦК.

Предполагаемый ответ:

Стабилизация (100) плоскостей/граней позволит получить кубы из октаэдров (и кубооктаэдры, как переходную форму), додекаэдры из икосаэдров (и усеченный икосаэдр с формой фуллерена типа C₆₀, как переходную форму), и пентагональную призму из декаэдров. Стабилизация (110) плоскостей (граней) позволит получить ромбододекаэдры из бездефектных октаэдрических частиц с ГЦК.

Фотонные волны гасят ветер

Над верхней поверхностью стеклянной призмы (см. рис. 1) в воде на расстоянии $l = 200$ нм от поверхности призмы помещена оптически непрозрачная наночастица диаметром $d = 200$ нм. Призма освещается непрерывным лазером с длиной волны излучения 532 нм и интенсивностью 105 Вт/см², как показано на рисунке. Угол падения $\alpha = 75$ градусов. Динамическая вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ (Н*с/м²). Определить силу, действующую на частицу в направлении оси X и установившуюся скорость движения. Показатель преломления стекла $n_1 = 1.4$, показатель преломления воды $n_0 = 1.33$. Нагревом пренебречь. (5 баллов)

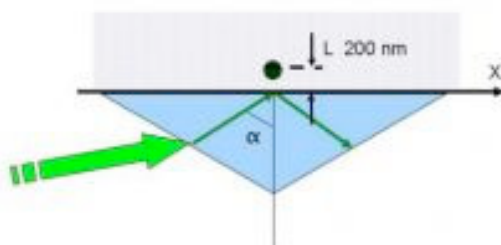


Рис.1

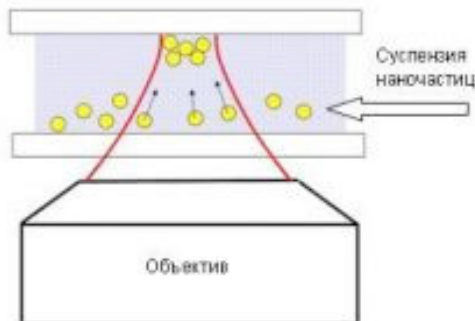


Рис.2

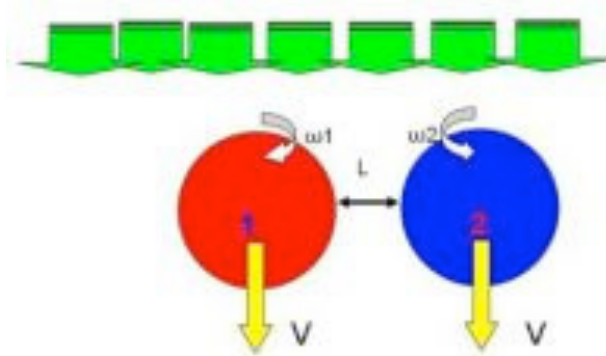


Рис.3

В воде плавает оптически слабопоглощающая частица, обладающая круговым дихроизмом, диаметр частицы 10 мкм. Отношение коэффициентов оптического пропускания

право- и лево-циркулярно поляризованных волн — 0.9. Рядом с этой частицей плавает еще одна частица такого же размера, но не обладающая круговым дихроизмом. Обе частицы освещаются параллельным плоскополяризованным излучением непрерывного лазера с длиной волны излучения 532 нм и интенсивностью 104 Вт/см². Динамическая вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ (Н*с / м²), нагревом пренебречь.

Оценить установившиеся скорости частиц (V), если $n_1 = 1.4$, а окружающей среды $n_0 = 1.33$. (4 балла)

Оценить момент импульса и угловую скорость вращения первой частицы (5 баллов).

Считая, что вторая частица находится на расстоянии L от первой частицы (см. рис. 2) оценить угловую скорость вращения второй частицы. Определить отношение угловых скоростей частиц при расстоянии между ними L = 1 мкм, L = 5 мкм. (5 баллов)

В тонкий зазор толщиной D между двумя плоскими покровными стеклами помещена водная суспензия прозрачных наночастиц диаметром 100 нм (см. рис. 3). Плотность материала частиц — $\rho = 3000$ кг/м³. На верхнюю поверхность описанной ячейки с помощью объектива с числовой апертурой ЧА = 0.8 фокусируется излучение непрерывного инфракрасного лазера (1064 нм), мощность лазера 50 мВт. Определить максимальную толщину зазора, при которой на верхней поверхности еще будут собираться наночастицы. Для вдвое меньшей толщины приближенно определить зависимость от времени числа прижатых к верхней поверхности наночастиц. Считать, что диаметр перетяжки в точке фокуса составляет 1.5 мкм, а концентрация частиц на единицу площади ячейки составляет 1 част/мкм². Динамическая вязкость воды $\eta = 10^{-3}$ (Н*с / м²), нагревом пренебречь. (5 баллов)

Решение

Идея задачи заключается в оценке сил светового давления. Отдельно стоит отметить слово «оценка». В задаче не требовалось точно определить все необходимые значения, хотя такие попытки, конечно, поощрялись.

1) Призма

$$H_2O: \quad k_z^2 = n_{H_2O}^2 k_0^2 - k_x^2 = n_{H_2O}^2 k_0^2 - n_{\text{призм}}^2 \cdot \sin^2 \alpha \cdot k_0^2 = -k_0^2 (-1.33^2 + 1.44^2 \cdot 0.97^2) = -0.17 k_0^2 = -\kappa_z^2 \quad (1)$$

$$I(z) = I_0 \exp(-2\kappa z) \quad (2)$$

$$F = \frac{I(L) \cdot \pi l^2}{4c} = \frac{I_0 \exp(-0.8\kappa_0 L) \cdot \pi l^2}{4c} \approx \frac{I_0 \exp\left(-\frac{5.2L}{\lambda}\right) \cdot \pi l^2}{4c} \approx \frac{0.15 \cdot 10^9 \cdot 3.14 \cdot 0.04}{4 \cdot 3 \cdot 10^8} \cdot 10^{-12} \approx 16 \text{ фН} \quad (3)$$

$$6\pi \frac{d}{2} \eta V = F_{\text{света}} \Rightarrow V = \frac{2F_{\text{света}}}{6\pi d \eta} = \frac{2 \cdot 16 \cdot 10^{-15}}{6 \cdot 3.14 \cdot 0.2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-5} \text{ м/с} = 10 \text{ мкм/с} \quad (4)$$

$$F = 2 \frac{I}{c} \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 S_{\text{эф}} \approx 30 \text{ фН} \quad (5)$$

$$6\pi \frac{d}{2} \eta V = F_{\text{света}} \Rightarrow V = \frac{2F_{\text{света}}}{6\pi d \eta} = \frac{2 \cdot 30 \cdot 10^{-15}}{6 \cdot 3.14 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-6} \text{ м/с} = 1 \text{ мкм/с} \quad (6)$$

$$dM/dt = \frac{Ih}{h\omega_{\text{light}}} S_{\text{эф}} (\kappa_+ - \kappa_-) \approx \frac{I}{\omega_{\text{light}}} S_{\text{эф}} \kappa \cdot 0.1 = 0.1I \frac{S_{\text{эф}} \lambda \kappa}{2\pi c} = 0.1 \frac{IR^2 \lambda \kappa}{2c} \quad (7)$$

$$K \sim R \cdot S_{\text{эф}} \cdot \frac{dV}{dr} \sim R \cdot 2\pi R^2 \cdot \frac{\omega R}{R} = 2\pi \omega R^3 \quad (8)$$

$$dM/dt = K \Rightarrow \omega = 0.1 \frac{I\lambda\kappa}{4\pi R c} \Rightarrow M_{\text{част}} = J\omega = \frac{2}{5} mR^2 0.1 \frac{I\lambda\kappa}{4\pi R c} = \frac{1}{75} \rho R^4 \frac{I\lambda\kappa}{c} \quad (9)$$

$$K \sim RF \sim R\eta \left(S_1 \frac{\partial V_1}{\partial r} - S_2 \frac{\partial V_2}{\partial r} \right) \sim R\eta \pi R^2 (\omega_1 - \omega_2 - 3\omega_2)/4 = 0 \Rightarrow \omega_2 \approx \frac{\omega_1}{4} \quad (10)$$

$$m = \rho \frac{1}{6} \pi d^3 \sim 1.6 \cdot 10^{-18} \text{ кг} \quad (11)$$

$$H \sim \frac{kT}{mg - \rho_0 V g} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{10^{-17}} \sim 400 \text{ мкм} \quad (12)$$

$$mg - \rho_0 V g \sim \frac{I_{\text{мин}}}{c} \frac{\pi d^2}{4}, \text{ где } I_{\text{мин}} = \frac{W}{S_{\text{мин}}} = \frac{W}{\pi R^2} = \frac{W}{\pi R^2} \quad (13)$$

Проверив условия падения излучения на призму можно убедиться, что угол падения больше угла полного внутреннего отражения. Поэтому излучение за поверхностью призмы экспоненциально затухает, имея лишь горизонтальную составляющую волнового вектора. Поэтому на частицу будет действовать сила давления света, направленная вдоль поверхности призмы. Чтобы определить эту силу, надо оценить характерную интенсивность в точке, где находится частица. (1), где - показатель затухания электромагнитной волны. Тогда для зависимости интенсивности от координаты получим: (2)

Силу давления света, оценим как: (3)

Установившаяся скорость движения определится компенсацией силы вязкого трения: (4)

2) Вращающиеся частицы

На частицы действуют силы давления света. Именно эти силы являются определяющими в данной задаче. При движении частиц в воде они компенсируются силой вязкого трения. Силу давления света оценим следующим образом (поглощением пренебрежем): (5)

Установившиеся скорости будут равны: (6)

Поскольку частица обладает дихроизмом, она начнет вращаться вследствие закона сохранения момента импульса. Импульс фотона равен h . Импульс, передаваемый частице в единицу времени, равен разнице числа поглощенных право- и лево- поляризованных фотонов в единицу времени. Получим: (7)

На вращающуюся частицу будет действовать момент сил вязкого трения. Можно точно решить задачу о гидродинамике вращающегося шара. Однако для оценки этой величины можно поступить проще: (8), где- угловая скорость вращения шара. Приравняв эти два соотношения, определяем угловую скорость вращения и момент импульса: (9)

Теперь оценим, какой импульс передается второй частице. Пусть первая частица вращается с угловой скоростью ω , а вторая - ω' . Грубая оценка момента силы вязкого трения для второй частицы дает: **(10)**

Такая оценка справедлива как для расстояния в 1 мкм, так и для расстояния в 5 мкм, рассмотренные в задаче, поскольку основной вклад в обоих случаях вносит центральная часть шара (расстояние между частицами меньше их размеров).

3) Наночастицы

Числовая апертура определяет угол сходимости лучей после объектива. Поскольку перетяжка лазерного луча находится на верхнем стекле, зная толщину зазора между стеклами и ЧА, можно определить диаметр пятна на нижнем стекле.

На наночастицу действуют три силы:

- сила тяжести
- сила светового давления
- сила вязкого трения

Максимальная толщина зазора, при которой частицы все еще будут собираться на верхней грани, определяется из следующих соображений. Чтобы частицы тащило вверх, силам светового давления необходимо скомпенсировать силу тяжести.

Масса частицы: **(11)**

Характерную высоту от нижней грани образца, на которой собрано большинство частиц, оценим из распределения Больцмана: **(12)**

Получается, что частицы практически равномерно распределены по толщине образца, составляющей порядка 400 мкм. Поэтому вопрос о критической толщине образца, при которой частицы еще будут собираться на верхней поверхности, получается с подвохом. Если бы все частицы были собраны на нижней поверхности, тогда критическая толщина оценивалась бы из соображений, что сила тяжести (за вычетом архимедовой силы) уравновешивается силой давления света: **(13)**

В нашем же случае, характерную толщину можно оценить как 400 мкм. Если толщина будет больше, то рядом с перетяжкой не найдется частиц, а с расстояния в 400 мкм сил давления света не хватит, чтобы преодолеть силу тяжести.

Для этой толщины и оценим временную зависимость. Размер перетяжки – 1.5 мкм, получается, что в перетяжке помещается порядка 100 частиц. В конусе фокусировки луча число частиц $\sim 10^4$, что много больше. Следовательно, можно считать, что дойдя до насыщения (100 частиц в ловушке), распределение частиц в луче не успеет сильно измениться. Получается, что характерная зависимость числа «захваченных» частиц имеет следующий вид: сначала линейный рост, затем выход на насыщение (~ 100 частиц). Проведя более аккуратные расчеты, в принципе, можно оценить и характерный наклон этой прямой.

Фотонные кристаллы

Фотонные кристаллы являются средой, в которой созданы искусственные оптические неоднородности. Характерная длина неоднородностей («период оптической сверхрешетки») обычно на порядки больше периода решетки несущего кристалла. Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла.

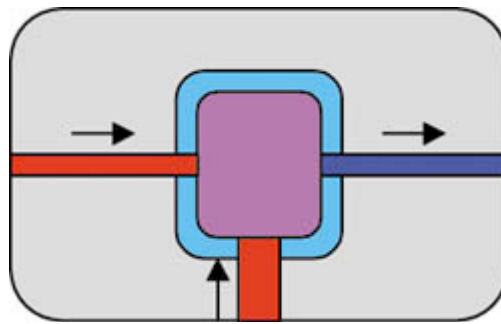


Рис.1



Рис.2

В вакууме и в обычных средах фотоны движутся с большими скоростями, и если мы пытаемся их «остановить», то они поглощаются, т.к. вся их энергия связана с движением. Но в фотонных кристаллах ситуация иная. Свободные фотоны превращаются в квазичастицы, образованные когерентным взаимодействием света с кристаллом – их иногда называют тяжелыми фотонами (heavy photons). Явление захвата, или пленения (confinement), излучения давно знакомо оптикам по ряду эффектов, наблюдавшихся в спектрах газового разряда. Однако захват излучения в фотонных кристаллах является принципиально новым явлением, так как происходит без многократного поглощения и испускания фотонов. Оно здесь невозможно в силу определенных соотношений между параметрами фотонных и электронных энергетических зон. Перенос излучения при его пленении в фотонном кристалле носит упорядоченный характер, существенно отличаясь от известного ранее хаотического движения в газовой среде.

Какие существуют теоретические подходы к описанию фотонных кристаллов и тяжелых фотонов? (1 балл). В чём принципиальные отличия одномерных, двумерных и трёхмерных фотонных кристаллов? (1 балл). Что такое «фотонная запрещённая зона», и чем определяются её границы (приведите определение, формулы и пояснения) (2 балла).

Проводя аналогию между тяжелыми фотонами и электронами, фотонные кристаллы можно разделить на проводники, полупроводники, изоляторы и сверхпроводники. Фотонная «сверхпроводимость», в отличие от электрической, не представляет больших трудностей.

Нарисуйте схему взаимного расположения фотонных и электронных энергетических (разрешённых) зон в фотонном проводнике, полупроводнике, изоляторе и сверхпроводнике (1 балл).

Использование фотонных полупроводников удобно для организации управления световыми потоками. Это можно делать, например, влияя на положение и ширину электронных и фотонных запрещённых зон. Поэтому фотонные кристаллы сулят большие возможности для создания фотонных диодов, транзисторов, логических элементов, лазеров нового типа, оптических компьютеров, хранения и передачи информации.

Объясните возможное устройство и принцип работы фотонного диода и фотонного транзистора. Фотонный диод – элемент, пропускающий свет в одном направлении и не пропускающий в другом. Какие преимущества имеют эти устройства перед электронными аналогами? (3 балла).

Еще одна возможность, предоставляемая фотонными кристаллами, – создание нового типа волноводов. Радиус изгиба обычного стекловолокна не может быть очень маленьким, иначе свет покинет волновод. Поэтому для изменения направления движения в олны, например, на угол 90 градусов требуется расстояние порядка десяти длин волн (рис. 2). А в волноводе из фотонных кристаллов потребуется расстояние порядка одной длины волны и

даже меньше (рис. 3). Это позволяет эффективно увеличивать плотность элементов фотонных систем.

Объясните, за счёт чего достигается этот эффект. Перечислите способы управления распространением фотона в фотонном кристалле (**3 балла**).

В работах, выполненных в исследовательских центрах Гарвардского университета, сообщалось об "остановке" света. Волновой пучок, занимающий в вакууме несколько километров, был сжат до размеров в несколько миллиметров, что соответствует снижению групповой скорости света до сотни метров в секунду. Экспериментаторы записывали во входном световом сигнале информацию с частотой модуляции 1 кГц, а затем восстанавливали ее из сжатого состояния. Таким образом, было непосредственно продемонстрировано создание элементов памяти на тяжелых фотонах. Каково предельно возможное снижение скорости фотона в фотонном кристалле, и какова предельная плотность записи информации указанным способом (в битах)? (**2 балла**).

Технология фотонных кристаллов позволяет создавать вещества с отрицательным показателем преломления. Такие материалы открывают путь к созданию новых уникальных оптических приборов. Английский физик Джон Пендри показал, что возможно создание "суперлинзы", которая будет фокусировать свет в область, размером в сотни раз меньшую, чем длина волны падающего света.

Чем обусловлен отрицательный показатель преломления материала с физической точки зрения, и как можно создать такие материалы на практике? (**4 балла**). Нарисуйте схему распространения света в «суперлинзе». Возможно ли создать аналог «суперлинзы» из материалов с положительным показателем преломления? (**1 балл**).

Какие явления могут произойти, если фотон будет сфокусирован в область, в сотни раз меньшую длины его волны? (**2 балла**).

Что изменится, если размеры субмикронных элементов в этой задаче уменьшить до размеров квантовых точек (**5 баллов**)?

Прим.: Ваша версия решения или КРИТИЧЕСКОГО обсуждения задачи будут равноправно рассмотрены.

Решение

1. Подход к описанию фотонных кристаллов.

Для описания фотонных кристаллов используется понятие разрешенных и запрещенных энергетических зон, хорошо известное в твердотельной электронике. В оптике твердого тела аналогичное понятие появилось в 1987 году, когда Эли Яблонович, ныне профессор Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе, ввел понятие запрещенной зоны для электромагнитных волн (фотонная запрещенная зона, electromagnetic band gap). Оказалось, что поведение фотона в фотонном кристалле с хорошей точностью можно описать как поведение электрона в обычных кристаллах, если приписать электрону определённую эффективную массу.

С общей точки зрения, фотонный кристалл является сверхрешеткой (crystal superlattice) - средой, в которой искусственно создано дополнительное «поле» (подобно тому, как электроны в обычном кристалле находятся в электрическом поле ядер атомов) с периодом, на порядки превышающим период основной решетки.

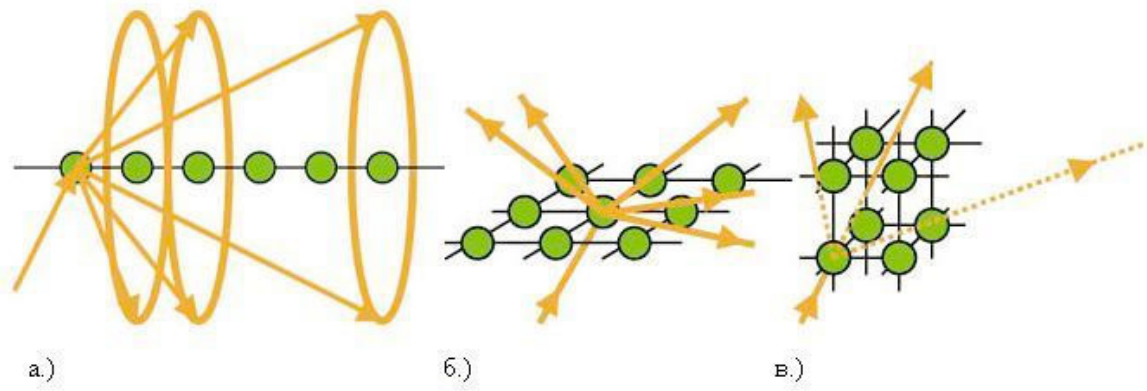


Рис.1

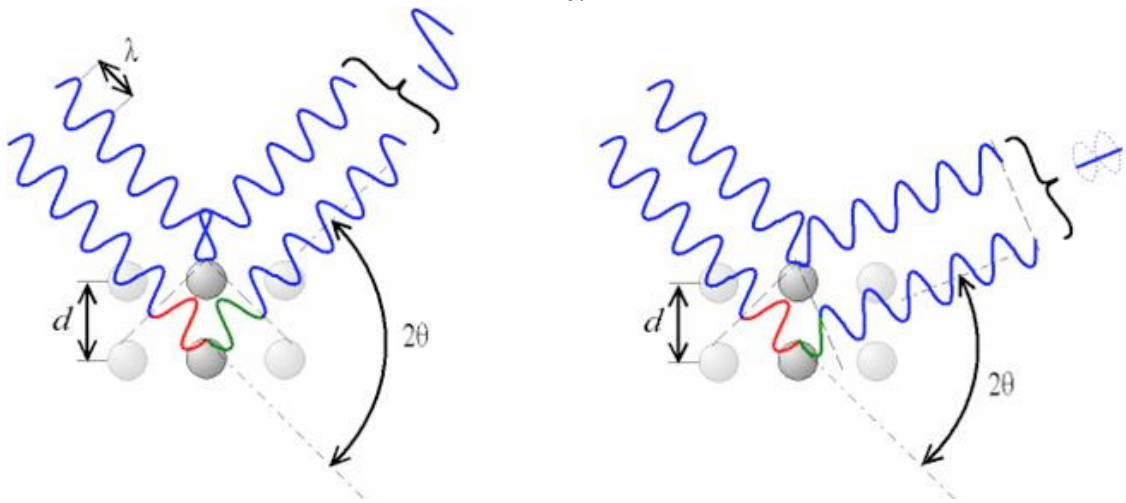


Рис.2

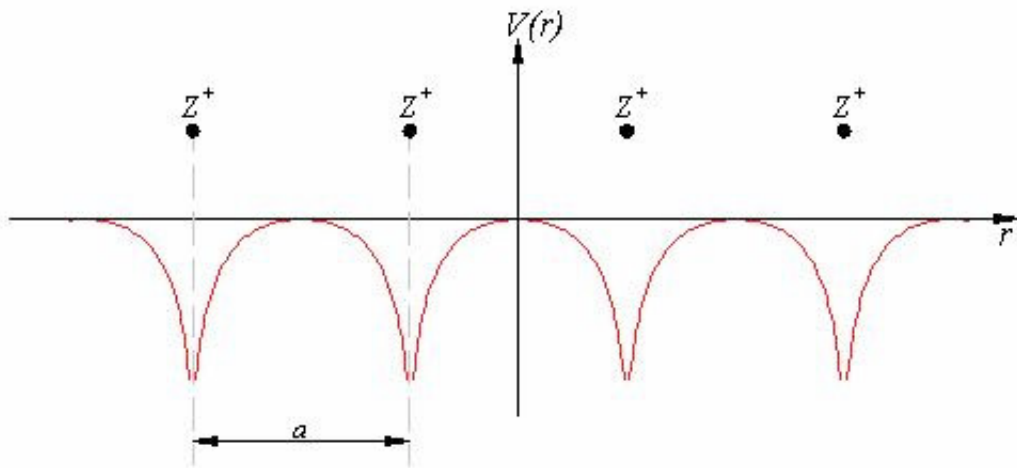


Рис.3

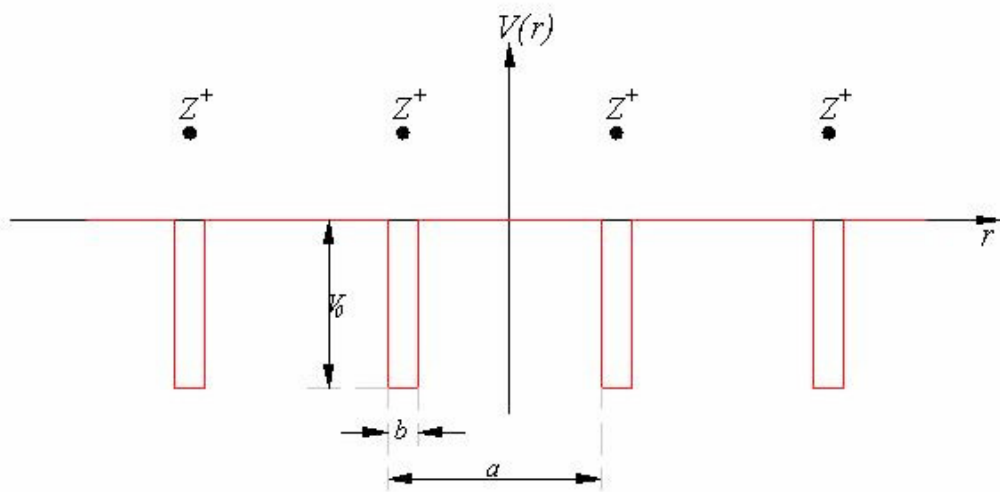


Рис. 4

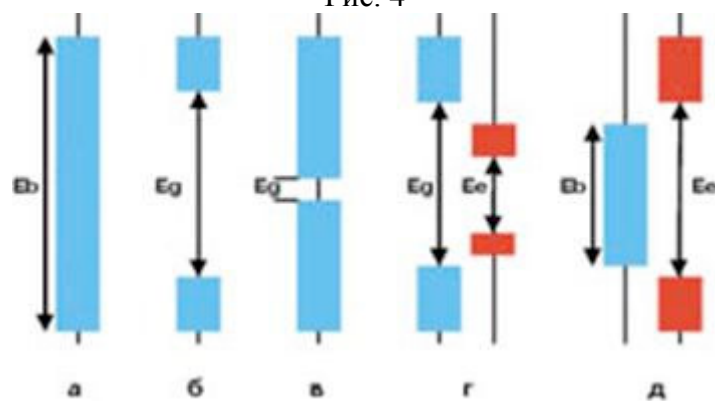


Рис. 5

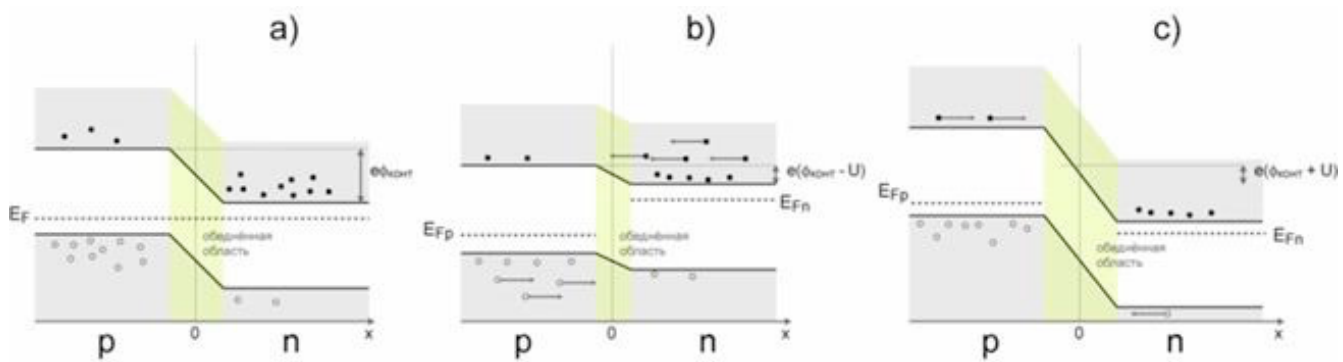


Рис.6

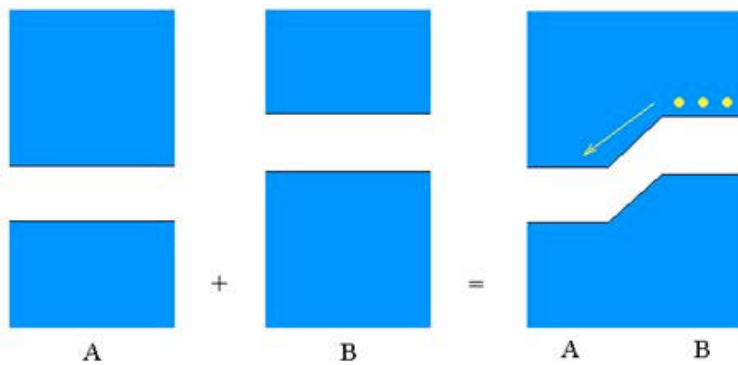


Рис.7

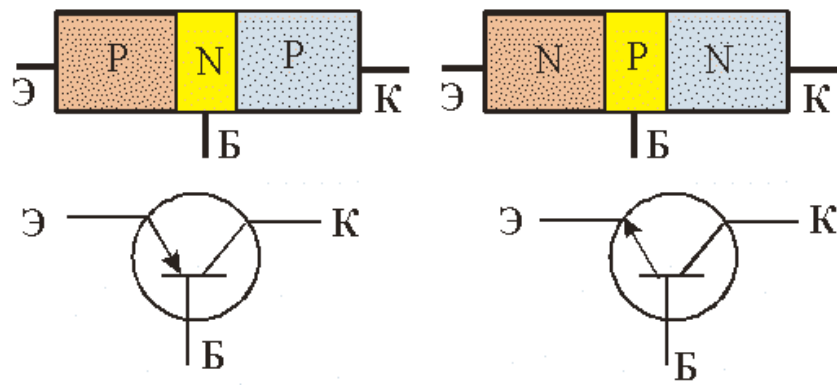


Рис.8

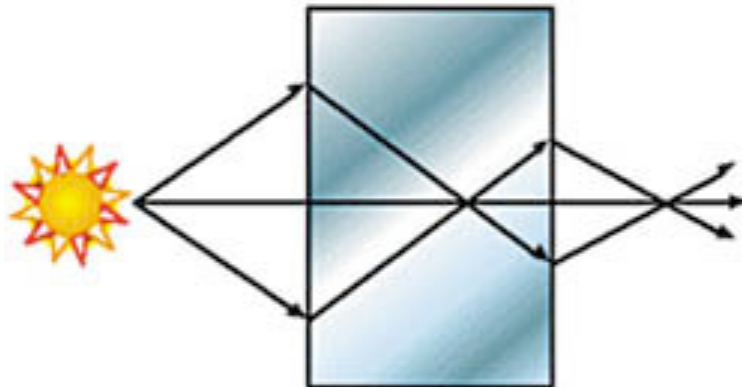


Рис.9



Рис.10

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

$$2d \sin \theta = (n + \frac{1}{2})\lambda \quad (2)$$

$$b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty, V_0 b = \text{const} \quad (3)$$

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) - P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} k &= \frac{2\pi}{\lambda} \\ \alpha^2 &= \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \beta^2 &= \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2} \\ P &= \frac{\beta^2 ab}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\rho = -d\vec{E} = -pE^2 \quad (6)$$

$$V_0 \approx \frac{pE^2}{n} \sim \frac{pE^2}{a^3} \quad (7)$$

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{v_{\min}}{\lambda_{\min}} \sim \frac{v_{\min}}{a_0} \quad (8)$$

$$v_{\min} \sim \frac{a_0}{\lambda} c \quad (9)$$

$$n = \pm \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (10)$$

Для фотонов такое поле получают периодическим изменением показателя преломления среды – в одном, двух или трех измерениях (1D-, 2D-, 3D-фотонные структуры соответственно). Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла, узлы которого находятся друг от друга на расстоянии, много меньшем длины волны света. Поэтому такие решетки и получили название «фотонные кристаллы».

2; 3. Одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы. Фотонная запрещённая зона.

Распространение излучения в фотонных кристаллах определяется условием максимума интерференции волн (при рассмотрении отражения света от кристаллографических плоскостей сверхрешётки его можно приближённо заменить условием Вульфа-Брэгга), рассеянных на разных узлах решётки, и зависит от угла между направлением волнового вектора и осями фотонного кристалла.

На рисунке 1 схематично показана дифракция света на периодических структурах различной размерности. При рассеянии фотонов на 1D- и 2D-структурах всегда находятся такие направления распространения дифрагировавших лучей, для которых условие максимума интерференции выполнено. Для одномерного кристалла - нити (а), такие направления образуют конические поверхности, а в двумерном случае (б) - совокупность отдельных, изолированных друг от друга лучей.

Трёхмерный случай (в) принципиально отличается от одномерного и двумерного тем, что условие максимума интерференции для данной длины волны может оказаться невыполнимым ни для одного из направлений в пространстве. Распространение фотонов с такими длинами волн в трёхмерном кристалле невозможно, а соответствующие им энергии образуют запрещённые фотонные зоны.

Условие Вульфа-Брэгга (оно, впрочем, для данной задачи имеет характер лишь грубой оценки и интерпретации рисунков типа (а), (б) и (в) выше, приводимых в ряде популярных статей) имеет вид: **(1)**, где d -межплоскостное расстояние (в случае фотонного кристалла – период сверхрешётки), θ -угол скольжения падающего луча, n -порядок отражения, λ -длина волны. При выполнении этого условия волна отражается от плоскости.

А при выполнении условия минимума **(2)** волна не отражается (полностью проходит сквозь данную плоскость). Этими условиями регулируется возможность прохождения или отражения волны в том или ином направлении, а следовательно – наличие разрешённых и запрещённых зон. (рис. 2)

Для более точного нахождения разрешённых и запрещённых зон нужно провести аналогию с зонной теорией твёрдых тел. Основная задача (в одномерном случае) этой теории ставится так: рассматривается электрон в периодическом потенциале и для него решается уравнение Шредингера. (рис. 3)

В самом простом случае потенциал можно считать прямоугольным (модель Крони-Пенни) (рис. 4), или свести задачу к известной в квантовой механике задаче о дираковской гребёнке, которая является предельным случаем модели Крони-Пенни при условиях **(3)**

Условием существования решений (волновых функций) в этой задаче, как известно, является уравнение **(4)**, где **(5)**.

Решения существуют не для любых α и β . Те значения параметров, при которых решений нет, определяют границы запрещённой зоны электронов. Их можно вычислить, учитывая, что левая часть (4) по модулю не больше единицы, и преобразуя правую часть методом вспомогательного угла.

Проведём теперь аналогию между этой моделью и фотонными кристаллами. Очевидно, что b – это период основной решётки, а a – период сверхрешётки. Параметр V_0 определяет энергию взаимодействия фотона с веществом кристалла, приходящуюся на один узел сверхрешётки. Плотность энергии взаимодействия (в случае линейной среды) можно оценить как **(6)**, где d – дипольный момент единицы объёма, p – поляризуемость среды. Тогда **(7)**.

В этой формуле E – напряжённость электрического поля фотонов в кристалле, а в формулах **(5)** E – это энергия частицы («тяжёлого фотона»), то есть фотона, взаимодействующего с кристаллом. Из условия разрешимости **(4)**, с учётом **(5)** и проведённой аналогии, можно оценить ширину и набор возможных положений запрещённой зоны.

В более общем трёхмерном случае положение разрешённых и запрещённых зон определяется так называемыми зонами Бриллюэна. Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие брэгговского отражения, и электронная волна отражается от границы зоны. Это равносильно тому, что возникает стоячая волна, и групповая скорость данной волны равна нулю.

4. Фотонные проводники, полупроводники, сверхпроводники и изоляторы.

Фотонные проводники обладают широкими разрешёнными зонами. Это прозрачные тела, в которых свет пробегает большое расстояние, практически не поглощаясь.

Фотонные изоляторы обладает широкими запрещенными зонами. Фотонные полупроводники обладают более узкими по сравнению с изоляторами запрещенными зонами. На рисунке 5 показано соотношение разрешенных и запрещенных энергетических зон, соответствующих различным случаям: фотонного проводника (а), фотонного изолятора (б), фотонного полупроводника (в), подавителя спонтанного излучения (г) и фотонного идеального проводника (д). Здесь E_b - ширина разрешенной фотонной зоны, E_g - ширина запрещенной фотонной зоны, E_e - ширина запрещенной электронной зоны, голубым цветом показаны разрешённые фотонные зоны, красным - электронные.

5. Фотонный диод и транзистор.

Чтобы объяснить возможные принципы их работы, продолжим аналогию с теорией твёрдого тела. Как известно, работа обычных диодов и транзисторов основана на р-п-переходе между двумя полупроводниками, один из которых имеет электронную проводимость, а другой – дырочную. На рисунке 6 изображены энергетические диаграммы р-п-перехода (для электронов и для дырок).

а.) Состояние равновесия (разность уровней энергии соответствует так называемой контактной разности потенциалов);

б.) При приложенном прямом напряжении (переход открыт);

в.) При приложенном обратном напряжении (переход закрыт).

Как создать фотонный диод? Во-первых, это можно сделать просто соединением двух фотонных кристаллов-полупроводников (см. ответ на предыдущий вопрос) с различными положениями запрещенной зоны. На рисунке 7 показан переход между двумя такими кристаллами А и В.

При этом никакой приложенной разности потенциалов, как в случае электронного диода, нет, но направление из В в А является прямым (фотон легко проходит через переход в этом направлении), а из А в В – обратным (фотон не проходит через переход, если разность энергий взаимодействия фотона с кристаллом достаточно велика).

Но можно пойти ещё дальше и создать полный аналог электронного диода, в котором энергетическая диаграмма будет зависеть от «приложенного напряжения» (то есть, от разности концентраций фотонов в кристаллах А и В вблизи перехода). Предположим, что кристаллы представляют собой нелинейную среду, параметры которой (в частности, нижняя граница запрещённой зоны) зависят от концентрации фотонов. Пусть с ростом концентрации фотонов в материале А запрещённая зона понижается, а в материале В – повышается. Тогда, если фотоны распространяются из В в А (в прямом направлении), они при подходе к границе окажутся выше по энергии, чем граница запрещённой зоны в А, и переход будет энергетически выгодным. При распространении фотонов в обратном направлении произойдёт обратное: их уровень энергии в А понизится, и переход будет энергетически невыгодным (причём запирающий эффект усиливается с концентрацией).

Имея возможность создания фотонных диодов, можно создать и аналог транзистора в полном соответствии с электронным устройством. Как известно, транзистор состоит из двух р-п-переходов (или, во введённых нами для фотонных кристаллов обозначениях, А-В-переходов). Принципы работы фотонных транзисторов полностью аналогичны принципам работы электронных. Рис. 8

Одним из примеров работ являются исследования, проведенные в университете Торонто, в которых использовалась кремниевая реплика искусственного опала (если узлы обычного опала представляют собой огромные по атомным меркам шары, то узлами реплики будут того же размера шарообразные пустоты). Полученный кристалл не пропускал свет в узкой полосе длин волн от 1,38 мкм до 1,62 мкм. Дополнительные свойства ему придали, покрыв внутреннюю поверхность узлов - пустот - тонким слоем вещества с другим коэффициентом преломления. В Торонто для этого использовали жидкокристаллическую композицию, что позволило управлять положением запрещенной зоны с помощью магнитного и электрического полей и таким путем - манипулировать световыми потоками в кристалле.

Преимущества.

В случае тяжелых фотонов, скорость которых можно понизить до необычайно малой величины, нелинейные процессы идут с большой эффективностью, и для реализации нелинейного режима требуется гораздо меньшая плотность излучения.

При распространении света в фотонных кристаллах не происходит диссипации энергии, как при прохождении тока в обычных проводниках. Другими словами, в таких кристаллах легко реализовать «фотонную сверхпроводимость». Это позволяет создать из фотонных транзисторов интегральные схемы с высокой плотностью упаковки элементов. В случае электронных устройств этому препятствует выделение тепла в схеме.

Ещё одно преимущество фотонных элементов – их быстродействие. Обычные сверхпроводники не могут работать при очень большой частоте переключения, так как она ограничена сравнительно малым значением ширины запрещенной зоны.

6. Световоды в фотонных кристаллах и управление световыми потоками.

Общий принцип работы световодов в фотонных кристаллах прост: световод представляет собой фотонный проводник, окружённый фотонным изолятором. Нежелательный выход света из такого проводника исключается тем, что уровень энергии фотона в проводнике приходится на запрещённую зону в изоляторе.

При управлении световыми потоками в фотонном кристалле важную роль играет нелинейность среды (об этом мы говорили выше). Управление потоками возможно за счёт:

-Нелинейной зависимости поляризации или намагничённости среды от величины соответствующего поля (то есть, концентрация фотонов влияет на показатель преломления);

-Нелинейной зависимости этих величин от внешних полей (электрического, т. е. от приложенного напряжения, или магнитного, т. е. от токов). Это позволяет создавать электронно-фотонные схемы.

7. Предельное снижение скорости фотона и предельная плотность информации.

Скорость фотона уменьшается тем больше, чем сильнее его когерентное взаимодействие с кристаллом и уменьшение длины волны. Но очевидно, что возможность уменьшения длины волны ограничена: фотон в кристалле нельзя сосредоточить в область, размеры которой меньше размера атома. Запишем связь между частотой и длиной волны (частота фотона при переходе из одной среды в другую не меняется): (8), откуда (9).

Здесь a_0 – боровский радиус, – минимальная скорость. Взяв длину волны из инфракрасного диапазона $\lambda = 10000$ нм, получим: $v_{\min} \sim 150$ м/с. То есть, учёные из Гарварда замедлили свет практически до предела.

Оценим предельную плотность информации. Из сделанной оценки следует, что при предельной плотности на один атом кристалла приходится в среднем один фотон. Если бы каждый фотон мог хранить один бит информации, то предельная плотность информации была бы равна концентрации атомов в кристалле n_0 . В принципе, фотон может хранить один бит информации (например, если считывающее устройство фиксирует киральность фотона, левую или правую). Но в гарвардском эксперименте запись информации осуществлялась другим механизмом, и плотность информации определялась предельной частотой модуляции. Модуляция предполагает наличие в волне такой концентрации фотонов, чтобы её можно было приближённо считать классической (а не квантовой волной вероятности). Это означает, что число фотонов в объёме, равном кубу длины волны (в вакууме, где происходит запись информации), много больше единицы. Но минимальный акт модуляции производится с цугом, равным одной длине волны, и в одном акте модуляции может записываться порядка 1 бита информации. Это означает, что предельная плотность записи информации равна n , где N – число фотонов в объёме, равном кубу длины волны (в вакууме). Число N можно оценить как отношение частоты волны к частоте модуляции. В описанном эксперименте $N \sim 10^9$, тогда как концентрация атомов имеет порядок $n_0 \sim 203 \cdot 10^{27} = 1030$ м⁻³. Значит, предельная плотность записи информации в таком эксперименте $n \sim 1020$ бит/м³.

8. Отрицательный показатель преломления и суперлинза.

Отрицательный показатель преломления обусловлен свойством некоторых сред изменять киральность фотонов, падающих на границу этой среды. В обычных средах векторы \mathbf{k} , \mathbf{E} и \mathbf{H} образуют правую тройку, но на некоторых границах раздела сред киральность может меняться. Так происходит в описываемых кристаллах. Схема распространения света в простейшей модели «суперлинзы» (простая пластина) следующая: (рис. 9)

Свет распространяется так, как будто выполняется закон Снеллиуса с отрицательным показателем преломления n . Он действительно полагается отрицательным, что согласуется с уравнениями Максвелла, из которых следует, что **(10)**, причём диэлектрическая и магнитная проницаемость среды в общем случае комплексны.

Для практической реализации такой необычной среды учеными Калифорнийского института (UCSD) была изготовлена структура, представляющая собой периодический набор расщепленных медных круговых резонаторов и проводов, полученных методом масочного травления в стеклянном волокне толщиной 0,25 мм (рис. 10). Результаты измерений дали величину показателя преломления $n = -2,7 \pm 0,1$.

С помощью линзы из обычного материала (без дополнительных приспособлений) свет нельзя сфокусировать в область, много меньшую длины его волны, из-за различных видов аберрации (в частности, дифракции и хроматической аберрации).

Что может произойти с фотоном, если его сфокусировать в область, много меньшую длины волны? Естественно, он может поглотиться веществом или быть запертым (образовать стоячую или почти стоячую волну) в фотонном кристалле. Сечение взаимодействия фотона с веществом, как мы упоминали, увеличивается при уменьшении длины волны с помощью фотонных кристаллов. Может также происходить многофотонное поглощение (многофотон-ные переходы). В вакууме может происходить рождение пар безмассовых частиц (частица-античастица), например, нейтрино-антинейтрино, которые по современным представлениям безмассовы (хотя сечение и вероятность такого процесса остаются малыми и при сильном «сжатии» фотона). В присутствии других частиц или полей, а также в веществе возможно рождение пар массивных частиц (для этого нужны фотоны рентгеновского диапазона или выше по энергии). Другой интересный эффект – самофокусировка луча, которая может происходить как в среде, так и в вакууме. С точки зрения квантовой электродинамики, диаграмма распространения фотона может включать в себя фермионные петли.

ШКОЛЬНИКИ - ФИЗИКА

Аэрозоль

В ряде методов химического синтеза (и не только) требуется воду или водные растворы превратить в аэрозоль – взвесь мельчайших капель в газовой среде. Рассмотрите следующий способ получения «нанокапель» воды: Из вертикального сопла вылетает параллельная струя воды со скоростью V , которая ударяется нормально к твёрдой поверхности и разбивается на мелкие капли различного диаметра. Оцените скорость струи воды V , необходимую для получения капель размером порядка 100 нм; 10 нм. (Поверхностное натяжение воды $\sigma = 0.07$ Н/м). Можно ли услышать эту струю? (5 баллов)

Решение

При ударе о твёрдую поверхность струя разбивается на множество капелек различного диаметра. За счёт поверхностного натяжения потенциальная энергия струи, разбившейся на капельки, увеличится. Для оценки примем, что для образования капелек определённого диаметра при ударе необходимо, чтобы кинетическая энергия выделенного объёма капли в струе была больше потенциальной энергии поверхностного натяжения капли после ее выделения из струи. По закону сохранения энергии: (1), где S – площадь поверхности капли, m_0 – масса капли, V' – скорость капли после удара. Процесс образования капли определённого диаметра имеет порог по кинетической энергии (кинетическая энергия капли после удара равна нулю). Таким образом, условие порога образования капли: (2).

$$\frac{m_0 V^2}{2} = S \cdot \sigma + \frac{m_0 V'^2}{2} \quad (1)$$

$$4\pi\sigma R^2 = \frac{2}{3}\pi\rho R^3 V'^2$$
$$V = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho R}} \quad (2)$$

$$V = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho R}} \approx 92 \frac{\text{м}}{\text{с}} \quad (3)$$

$$V = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho R}} \approx 290 \frac{\text{м}}{\text{с}} \quad (4)$$

Для капель диаметром 100 нм получим следующую оценку: (3)
что меньше скорости звука в воздухе. Следовательно, эту струю будет слышно.
Для капель диаметром 10 нм: (4)
что также немного меньше скорости звука.

Как измерить наносилы, нанопрофиль и нанотрение

Сканирующая силовая микроскопия – один из наиболее мощных методов изучения объектов нанотехнологии. Самой распространенной разновидностью силовой микроскопии является атомно-силовая микроскопия, которая использует для изучения объектов зонд нанометровых размеров, закрепленный на «микропружине» – кантилевере (см. рис.1). (Из каких материалов состоит кантилевер и как их изготавливают? (5 баллов))

Силовое взаимодействие конца зонда с изучаемым нанобъектом приводит к изгибу кантилевера, который обычно детектируется с помощью оптической системы, выполненной по схеме оптического рычага (см. рис.2). В этой схеме изгиб кантилевера приводит к перемещению пятна отраженного лазерного луча на четырехсекционном фотодиоде. Это перемещение изменяет соотношение фототоков от различных секций, которое измеряется с помощью электронных схем.

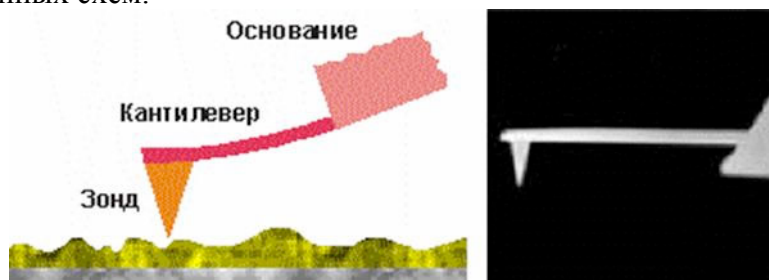


Рис.1. Схематическое изображение и электронная микрофотография типичного кантилевера с зондом

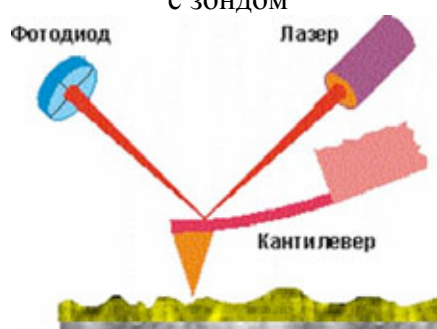


Рис.2. Схема системы детектирования изгиба кантилевера оптической системой

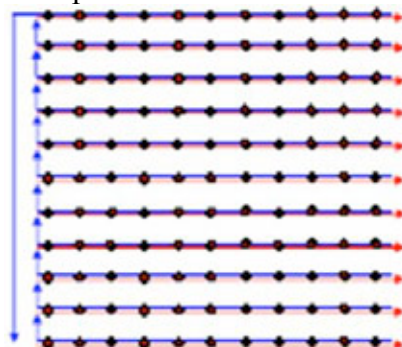


Рис.3. Схематическое изображение процесса сканирования: прямой ход обозначен красными стрелками, обратный - синими; регистрация информации производится в выделенных точках при прямом проходе

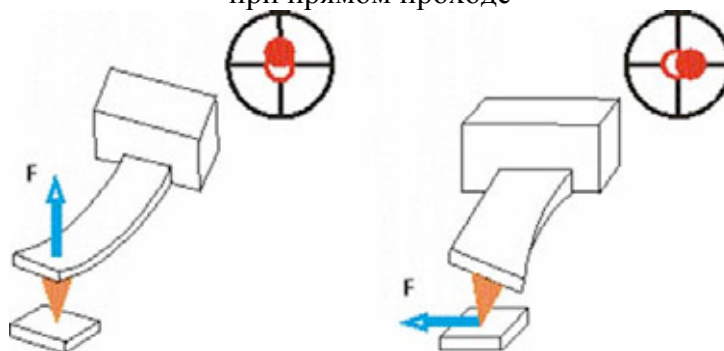


Рис.4. Изгиб и кручение кантилевера, детектируемые при исследовании нанорельефа (слева) и локальной силы трения (справа), а также силы, которые их вызывают и соответствующие смещения пятна на фотодиоде

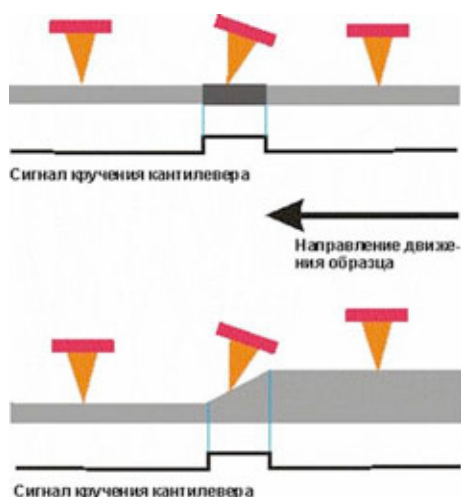


Рис.5. Схема формирования сходных сигналов кручения кантилевера за счет различных коэффициентов трения (вверху) и особенностей рельефа (внизу)

Оценить, как зависит от геометрических параметров схемы соотношение смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом (**3 балла**), используя следующие предположения:

- при взаимодействии зонд перемещается на расстояние, много меньшее, чем длина кантилевера;
- длина пути лазерного луча от кантилевера до фотодиода много больше, чем длина кантилевера;
- лазерный луч идет вдоль длинной стороны кантилевера;
- угол падения лазерного луча на кантилевер равен $\pi/4$, а отражение лазерного луча от кантилевера зеркальное;
- изгиб кантилевера можно представить как его поворот вокруг оси, проходящей по линии его крепления к основанию;
- сила взаимодействия острия зонда с нанообъектами направлена перпендикулярно плоской части кантилевера.

Типичный кантилевер для контактных режимов имеет длину 300 *микрон*, ширину 30 *микрон* и толщину 1 *микрон*. Жесткость такого кантилевера составляет 0.1 Н/м.

Предполагая, что расстояние от кантилевера до фотодиода составляет 10 *см*, а фотодиод может зарегистрировать смещение лазерного пятна на 100 *нм*, оценить минимальную силу взаимодействия острия зонда с нанообъектом, которую можно зарегистрировать (**2 балла**).

Самым простым режимом работы атомно-силового микроскопа является измерение нанорельефа поверхности. При этом образец перемещается под зондом по растру (см. рис.3), а с помощью оптической системы детектирования стабилизируется изгиб кантилевера (и сила взаимодействия конца зонда с участком поверхности). Кроме рельефа поверхности на нанометровых масштабах с помощью сканирующей силовой микроскопии можно исследовать и другие характеристики, например локальную силу трения. Для этого при перемещении образца с помощью оптической системы детектируется не только изгиб, но и кручение кантилевера (см. рис.4). При этом одновременно регистрируется два сигнала: сигнал, соответствующий рельефу и сигнал, соответствующий кручению кантилевера. К сожалению, изгиб кантилевера вызывается не только трением, но и рельефом поверхности. На наклонных участках сила нормальной реакции образца имеет горизонтальную составляющую (см. рис.5). Поэтому регистрируемые латеральные силы несут информацию как о распределении силы трения, так и о рельефе поверхности.

Предложите способ или способы, с помощью которых можно было бы отделить информацию о локальном коэффициенте трения от информации о рельефе образца (**3 балла**).

Какие еще режимы «съемки» используются в сканирующей зондовой микроскопии и в чем их суть (**4 балла**)?

Решение

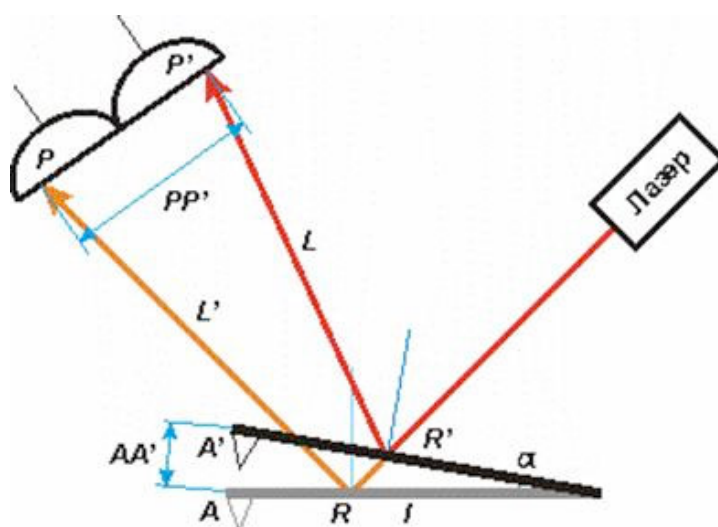


Рис.і. Действие системы детектирования изгиба кантилевера схемой типа оптического рычага

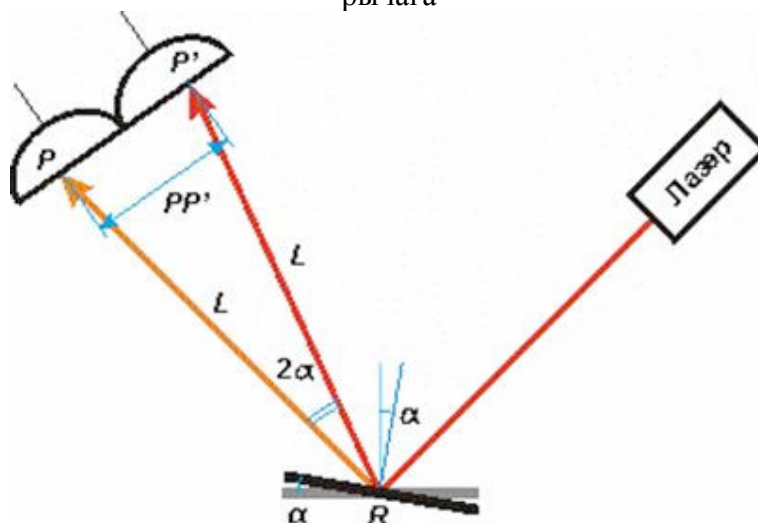


Рис.іі. Упрощенная схема оптического рычага

Вопрос: Из каких материалов состоит кантилевер и как их изготавливают? (5 баллов)

Ответ: При производстве самих кантилеверов («микропружин») чаще всего используются два материала – кремний и нитрид кремния. Для улучшения светоотражающих свойств обратную сторону кантилевера часто покрывают алюминием или золотом. Значительно реже встречаются кантилеверы, изготовленные из металлов (золото, вольфрам, сплав платины с родием или иридием) или полимерных материалов (обычно – фоторезистов).

Для реализации различных режимов работы зонды, обычно предварительно изготовленные из кремния или нитрида кремния, часто покрывают слоями различных материалов - нитрида титана, карбида вольфрама, алмаза, платины, золота, а также ферро- и ферромагнитных материалов (таких как кобальт, сплавы железа с никелем или самария с кобальтом).

Изготовление кантилеверов с зондами представляет собой достаточно сложный технологический процесс. Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления, а также нанесения покрытий. Покрытия чаще всего наносятся методами термического испарения в вакууме или магнетронного распыления.

Встречаются и гораздо более сложные кантилеверы, которые могут при соответствующем управляющем воздействии изменять свою форму и/или детектировать собственный изгиб. Для выполнения этих функций обычно используются дополнительно нанесенные на кантилевер пьезоэлектрические материалы – оксид цинка и цирконат-титанат свинца.

Вопрос 1. Решение. Рассмотрим рис.і. Предположим, для определенности, что сила взаимодействия конца зонда с нанообъектом является силой отталкивания. В этом случае, при взаимодействии с нанообъектом зонд переместится из точки А в точку А1, а кантилевер длиной l повернется на угол α . Расстояние AA_1 по условию много меньше l и угол может быть определен из условия $\alpha \approx \sin(\alpha) \approx AA_1/l$ (здесь использовано приближенное равенство $\alpha \approx \sin(\alpha)$ при $\alpha \ll 1$; угол при этом измеряется, естественно, в радианах). Угол падения лазерного луча при этом изменится на тот же угол альфа, а угол, под которым идет отраженный луч – на 2 альфа. Изменением положения точки, в которой происходит отражение лазерного луча (с R на R_1) можно пренебречь вследствие малости AA_1 по сравнению с l (по порядку величины $RR_1 = AA_1 \alpha \ll l \approx L$). С учетом этих упрощений заменим поворот кантилевера вокруг оси, проходящей по линии его крепления к основанию, поворотом кантилевера вокруг оси, проходящей через точку R , в которой отражается лазерный луч (см. рис.ii).

Считая смещение пятна лазерного луча на фотодиоде PP_1 малым по сравнению с L и учитывая малость углов α и 2α и получаем $PP_1 \approx \sin(2\alpha)L \approx 2\alpha L$. Выразим угол через смещение зонда $PP_1 \approx 2\alpha L \approx 2 * AA_1 * L/l$, откуда для соотношения смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда получаем $PP_1/AA_1 = 2L/l$. Таким образом, отношение смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом, прямо пропорционально отношению расстояния от кантилевера до фотодиода к длине кантилевера. Типичный кантилевер для контактных режимов имеет длину 300 микрон, ширину 30 микрон и толщину 1 микрон. Жесткость такого кантилевера составляет 0.1 Н/м.

Ответ. При выполнении предположений, перечисленных в вопросе, отношение смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом пропорционально отношению расстояния от кантилевера до фотодиода к длине кантилевера.

Вопрос 2. Решение. Используя соотношение между смещением пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом, полученное в ответе на Вопрос 1, получим, что минимально детектируемое отклонение кантилевера составит $AA_1 \approx PP_1 * l / 2L = 100 \text{ нм} * 300 \text{ мкм} / 2 * 10 \text{ см} = 1,5 * 10^{-10} \text{ м} = 0,15 \text{ нм}$. Учитывая жесткость кантилевера, получаем минимальную силу $0,15 \text{ нм} * 0,1 \text{ Н/м} = 0,015 \text{ нН}$.

Ответ. Минимальная сила, которую можно зарегистрировать составляет 15 пН.

Самым простым режимом работы атомно-силового микроскопа является измерение нанорельефа поверхности. При этом образец перемещается под зондом по растру (см. рис.А), а с помощью оптической системы детектирования стабилизирует изгиб кантилевера (и сила взаимодействия конца зонда с наночастицей поверхности).

Кроме рельефа поверхности на нанометровых масштабах с помощью сканирующей силовой микроскопии можно исследовать и другие характеристики, например локальную силу трения. Для этого при перемещении образца с помощью оптической системы детектируется не только изгиб, но и кручение кантилевера (см. рис.В).

При этом одновременно регистрируется два сигнала: сигнал, соответствующий рельефу и сигнал, соответствующий кручению кантилевера. К сожалению, изгиб кантилевера вызывается не только трением, но и рельефом поверхности. На наклонных участках сила нормальной реакции образца имеет горизонтальную составляющую (см. рис.С).

Поэтому регистрируемые латеральные силы несут информацию как о распределении силы трения, так и о рельефе поверхности.

Вопрос 3. Решение. Наиболее распространенным способом разделения сигналов кручения кантилевера, обусловленных разницей в коэффициентах трения и особенностями рельефа является проведение второго сканирования поверхности в обратном направлении. Сила трения при этом меняет знак, а нормальная сила реакции образца остается прежней (см. рис.iii). Разность результатов первого и второго проходов будет давать удвоенное значение силы трения, а среднее по двум проходам – наклон того или иного участка образца (см. рис.iii).

В качестве альтернативного способа можно предложить осуществить сканирование одного и того же участка в перпендикулярных направлениях – один раз поперек длинной стороны кантилевера, а другой – вдоль нее. При втором способе сигнал кручения кантилевера будет отражать только особенности рельефа и может быть вычтен из результата сканирования поперек длинной стороны кантилевера.

В принципе, вероятно, возможны и другие варианты – предложения будут рассматриваться.

Ответ. Разделение сигналов кручения кантилевера, обусловленных разницей в коэффициентах трения и особенностями рельефа возможно, например, путем проведения второго сканирования поверхности в обратном направлении. Разность результатов первого и второго проходов будет давать удвоенное значение силы трения, а среднее по двум проходам – наклон того или иного участка образца.

Вопрос: Какие еще режимы «съемки» используются в сканирующей зондовой микроскопии и в чем их суть (**4 балла**)?

Ответ: В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств производится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах составляет, по порядку величины, 0.1 – 10 нм. В основе работы всех зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Единой классификации всех методов и методик сканирующей зондовой микроскопии в настоящее время, видимо, не существует. Например, на сайте ведущего российского производителя зондовых микроскопов – компании «НТ-МДТ» - приводятся данные о примерно сорока методиках сканирующей зондовой микроскопии (большая часть которых может быть определена как «режим съемки») и это далеко не все существующие методики. Поэтому ответ на вопрос предполагает описание наиболее часто встречающихся методик с кратким описанием их сути.

Среди всего разнообразия режимов можно выделить три исторически сложившиеся группы: сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая силовая микроскопия и оптическая микроскопия ближнего поля.

Все методики туннельной микроскопии основаны на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом. Наиболее распространенными методиками сканирующей туннельной микроскопии являются:

Метод постоянного тока (режим измерения топографии), который предполагает поддержание в процессе сканирования постоянной величины туннельного тока с помощью системы обратной связи. При этом вертикальное смещение сканера (сигнал обратной связи) отражает рельеф поверхности.

Метод постоянной высоты (режим измерения вариаций туннельного тока), при котором сканер перемещает зонд в плоскости, так что изменения тока между острием зонда и поверхностью образца отражают рельеф поверхности.

Метод отображения работы выхода, позволяющий получать информацию о пространственном распределении микроскопической работы выхода поверхности. В этом методе в каждой точке измеряется чувствительность туннельного тока к изменениям

расстояния зонд-образец и, таким образом, получается информация о локальной высоте потенциального барьера, который необходимо преодолеть электронам для туннелирования.

Метод отображения локальной плотности электронных состояний, регистрирующий чувствительность туннельного тока к изменениям разности потенциалов между зондом и поверхностью в каждой точке сканирования.

Все методики сканирующей силовой микроскопии основаны на детектировании сил той или иной природы, возникающих между острием зонда и поверхностью. По тому, какие силы – отталкивания или притяжения – используются при формировании полезного сигнала, силовую микроскопию обычно разделяют на контактные методики, при которых изгиб кантилевера отражает силу отталкивания между острием зонда и поверхностью образца; бесконтактные методики, при которых изгиб кантилевера отражает силу притяжения между острием зонда и поверхностью образца и полуконтактные методики, при которых зонд совершает колебания в каждом периоде которых его острие пребывает как в области, где преобладают силы притяжения, так и в области, где преобладают силы отталкивания. Прерывисто-контактные методики обладают определенными преимуществами по сравнению с контактными. При использовании этого метода давление кантилевера на поверхность образца существенно меньше, что позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как полимеры и биоматериалы. Прерывисто-контактные методики более чувствительны к различным взаимодействиям с поверхностью, что дает возможность ряд характеристик поверхности – распределение вязкости и упругости, электрических и магнитных доменов.

Наиболее распространенными методиками сканирующей силовой микроскопии являются:

Контактная методика постоянной силы, при которой величина изгиба кантилевера поддерживается в процессе сканирования постоянной при помощи системы обратной связи. При этом вертикальные смещения сканера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

Контактная методика постоянной высоты, при которой сканер микроскопа поддерживает закрепленный конец кантилевера на постоянной высоте. При этом отклонения кантилевера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

Методика измерения латеральных сил («сил трения»), при котором в процессе сканирования по контактной методике постоянной силы перпендикулярно продольной оси кантилевера помимо изгиба кантилевера в нормальном направлении измеряется также и его торсионный изгиб (закручивание). Он обусловлен моментом силы действующей на зонд. Для малых отклонений угол закручивания пропорционален поперечной (латеральной) силе. Торсионное закручивание кантилевера измеряется оптической следящей системой микроскопа. Методика позволяет различать области с различными коэффициентами трения, а также подчеркивать особенности рельефа поверхности.

Методика отображения сопротивления растекания, которая возможна при использовании проводящего зонда, находящегося в контакте с поверхностью образца. В этой методике между зондом и образцом прикладывается разность потенциалов и измеряется ток через образец в зависимости от положения зонда, одновременно с получением данных о рельефе по методике постоянной силы. В предположении постоянного контактного сопротивления зонд-поверхность при заданной разности потенциалов величина измеряемого тока пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца.

Методика модуляции силы, при которой одновременно со сканированием образца в соответствии с контактной методикой постоянной силы сканер (или образец) совершает вертикальные периодические колебания. При периодическим движением кантилевер «чувствует» поверхность образца. При этом давление зонда на поверхность образца не остается постоянным, а содержит периодическую (обычно синусоидальную) компоненту. В соответствии с локальной жесткостью образца амплитуда колебаний зонда будет изменяться в процессе сканирования. На жестких участках поверхности образца амплитуда будет

больше, а на мягких участках – меньше. Отслеживание рельефа поверхности образца при этом проводится с использованием усредненного изгиба кантилевера.

Прерывисто-контактная методика постоянной силы. В этой методике кантилевер колеблется и контакт зонда с поверхностью образца в процессе колебаний не является постоянным. Только в течение короткой части периода колебаний зонд «ощущает» контактные отталкивающие силы. Обратная связь стабилизирует значение силы, усредненной по периоду колебаний, и отслеживает, таким образом, рельеф поверхности.

Прерывисто-контактная методика отображения фазы. В процессе колебаний острие зонда касается поверхности образца и зонд испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. При этом происходит сдвиг не только частоты, но и фазы колебаний. Если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, неоднородным будет и фазовый сдвиг. Распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать распределение характеристик материала образца. Такая методика сканирования, является весьма полезной для исследований материалов.

Прерывисто-контактная методика отображения сигнала рассогласования, при которой измеряется распределение по поверхности сигнала ошибки обратной связи (сигнала рассогласования), возникающего при сканировании по прерывисто-контактной методике. Этот сигнал содержит дополнительную информацию о рельефе поверхности, и может быть использован для получения более точных данных о рельефе.

Бесконтактная методика постоянной силы, которая аналогична прерывисто-контактному варианту за исключением того, что колебания кантилевера происходят таким образом, что острие зонда всегда находится в области, где преобладают силы притяжения. Отсутствие сил отталкивания позволяет использовать эту методику при исследованиях «мягких образцов».

Двухпроходная методика электро-силовой микроскопии. В этой методике, как и во всех двухпроходных, зонд проходит один и тот же участок поверхности дважды. При первом проходе получается информация о рельефе поверхности (обычно используется прерывисто-контактная методика постоянной средней силы). Полученная информация о рельефе используется при втором проходе, при котором кантилевер приводится в колебательное состояние на резонансной частоте. При этом кантилевер заземлен или между ним и образцом приложена постоянная разность потенциалов. Емкостная сила взаимодействия зонд-образец (или скорее ее производная) приводит к сдвигу резонансной частоты. Соответственно амплитуда колебаний кантилевера уменьшается и фаза его колебаний сдвигается. При этом и амплитуда и фаза колебаний могут быть измерены и использованы для отображения распределения электрического потенциала по поверхности образца. Отображение отклонений амплитуды или фазы определяются второй производной емкости зонд-образец. Бесконтактная электро-силовая микроскопия позволяет получать высокое разрешение, поскольку отношение паразитной емкости конуса зонда и плоской части кантилевера к полезной емкости кончик зонда-образец минимизируется.

Двухпроходная методика зонда Кельвина, при которой на втором проходе этот рельеф отслеживается при прохождении над образцом на некоторой высоте для определения поверхностного электрического потенциала. При втором проходе колебания кантилевера возбуждаются не механически, а электрически путем приложения к зонду разности потенциалов относительно поверхности образца. Эта разность потенциалов содержит статическую и динамическую компоненты. Система обратной связи изменяет переменную составляющую напряжения на зонде до тех пор, пока колебания кантилевера не прекратятся. В результате распределение напряжения будет отражать распределение поверхностного потенциала по поверхности образца. Если на зонд не подается постоянное смещение, то это распределение представляет распределение контактной разности потенциалов.

Двухпроходная методика динамической магнитно-силовой микроскопии. В этой методике на втором проходе каждой линии сканирования (или изображения в целом) кантилевер приподнимается над поверхностью и сканирование осуществляется в

соответствии с запомненным рельефом. В результате на втором проходе расстояние между сканируемой поверхностью и закрепленным концом кантилевера поддерживается постоянным. При этом расстояние зонд-поверхность должно быть достаточно большим, чтобы пренебречь силами Ван-дер-Ваальса, так что на втором проходе кантилевер подвергается воздействию только дальнедействующей магнитной силы. В соответствии с этим методом и изображение рельефа и магнитное изображение могут быть получены одновременно. Получаемы с помощью магнитно-силовой микроскопии изображения являются пространственным распределением параметра, характеризующего магнитное взаимодействие зонд-образец. Зонд при этом должен быть покрыт слоем магнитного материала.

Методика пропускания ближнепольной оптической микроскопии, в которой оптическое изображение со сверхвысоким разрешением получается путем регистрации излучения, проходящего через отверстие с размерами менее длины волны при сканировании объекта. Отверстие такого размера в настоящее время обычно формируется на конце заостренного оптического волокна. Чтобы получить оптическое сверхразрешение необходимо, чтобы это отверстие (с размером, много меньшим, чем длина волны света) находилось вблизи поверхности образца. Чаще всего для этого используется измерение поперечно-силового взаимодействия ближнепольного зонда с образцом. В методике пропускания регистрируется локальное пропускание образца.

Методика отражения ближнепольной оптической микроскопии, аналогичная методике пропускания за исключением того, что детектируется отраженное излучение.

Люминесцентная методика ближнепольной оптической микроскопии, позволяющая получать информацию о распределении люминесценции вдоль поверхности образца. В этой методике при сканировании люминесценция образца возбуждается облучением его через отверстие с размерами, много меньшими длины волны. Излучение люминесценции фильтруется по длине волны от возбуждающего излучения и детектируется.

Локальное поле

К тонкому металлическому зонду с радиусом заострения кончика $R = 200$ нм подносят электрически заряженную наночастицу серебра ($r = 10$ нм, $q = 10e$, e – заряд электрона). Определить, во сколько раз сила взаимодействия частицы и зонда больше, чем взаимодействие этой же частицы с ровной металлической поверхностью, при одинаковом расстоянии между ними, $l = 100$ нм. **(4 балла)** Для чего могут использоваться такие проводящие зонды на практике, в том числе в области нанотехнологий **(2 балла)**?

Решение

Сначала ответим на фундаментальную часть задачи, определив искомые соотношения сил. Заряженную наночастицу можно считать точечным зарядом, поскольку ее характерные размеры (10 нм) много меньше размеров всех остальных объектов, рассмотренных в задаче.

Определим сначала силу взаимодействия заряженной частицы с проводящей поверхностью. Здесь удобно воспользоваться методом электростатических изображений. Подробно описание этого метода можно найти, как в учебниках, так и в [сети](#).

$$F = k \frac{q^2}{4l^2} \quad (1)$$

$$F = k \frac{q \cdot q_2}{d^2} \quad (2)$$

$$q_2 = q \frac{R}{R+l} \quad (3)$$

$$d = R+l - \frac{R^2}{R+l} = \frac{2Rl+l^2}{R+l} = l \frac{2R+l}{R+l} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{зонд}}}{F_0} &= \frac{4l^2 \frac{R}{R+l}}{\left[l \frac{2R+l}{R+l} \right]^2} = \frac{4 \frac{R}{R+l}}{\frac{(2R+l)^2}{(R+l)^2}} = \frac{4R(R+l)}{(2R+l)^2} = \frac{4 \cdot 200 \text{ нм} (200 \text{ нм} + 100 \text{ нм})}{[2 \cdot 200 \text{ нм} + 100 \text{ нм}]^2} = \\ &= 0.96 \end{aligned} \quad (5)$$

$$E_0 = k \frac{2q}{l^2} \quad (6)$$

$$E_1 = k \frac{q}{l^2} + k \frac{q_2}{(d-l)^2} = k \frac{q}{l^2} \left(1 + \frac{R}{R+l} \frac{R+l}{R} \right) = E_0 \quad (7)$$

Для случая однородной поверхности получим значение для силы (эквивалентно силе взаимодействия двух одинаковых по модулю точечных зарядов, расположенных на расстоянии

друг от друга): (1)

Для случая зонда ситуация немного сложнее. Вблизи заряженной наночастицы металлический зонд поляризуется, при этом, поскольку, частица находится в непосредственной близости от закругления металлического зонда, последний можно аппроксимировать сферой. В итоге сведем задачу к определению силы взаимодействия между точечным зарядом и проводящим шаром. Эту задачу опять же можно свести к взаимодействию двух точечных зарядов. Получим: (2), где эффективный заряд: (3), а эффективное расстояние: (4).

Теперь найдем искомое отношение сил (2)/(1): (5)

Оказалось, что сила в случае зонда окажется *меньше*, чем в случае однородной металлической поверхности.

Однако, не все так плохо. Посчитаем теперь отношение напряженностей электрического поля вблизи рассмотренных металлических поверхностей. Максимальные значения напряженностей поля для поверхности и для зонда: (6), (7)

Чем же тогда может оказаться полезным такой нанозонд? Оказывается, что будучи помещенным во внешнее электрическое поле, острие зонда локально усиливает электрическое поле. В этом нетрудно убедиться, опять же воспользовавшись методом электростатических изображений.

Подобные проводящие зонды применяются на практике при изучении микро и нанообъектов, поскольку позволяют концентрировать электромагнитное поле и локально его усиливать. К примеру, так добиваются усиления различных оптических эффектов, таких как генерация гармоник и гигантское комбинационное рассеяние света.

Луч света в полупроводниковой сверхрешетке

Сверхрешетка представляет собой периодическую структуру тонких чередующихся слоев различных полупроводников. Такие структуры применяют в полупроводниковых электронных и светоизлучающих приборах. Важным примером является использование сверхрешеток в полупроводниковых лазерах на основе GaAs/AlGaAs. За разработку принципов создания и использования таких структур, называемых также гетероструктурами, российскому ученому Ж.И.Алферову была вручена Нобелевская премия 2000 г.

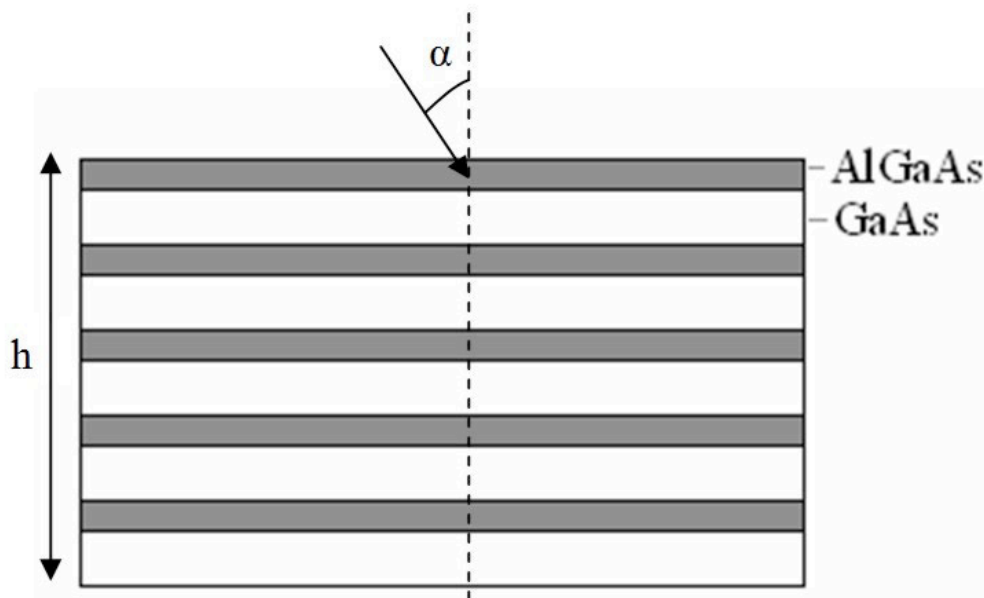


Схема сверхрешетки

Рассмотрим сверхрешетку толщиной $h=350$ нм, состоящую из $N=10$ чередующихся пар слоев, на которую падает луч света под углом $\alpha=30^\circ$. Интенсивность света, вышедшего из сверхрешетки, уменьшилась в 3 раза.

Найти толщины слоев (**3 балла**) и расстояние по горизонтали, на которое относительно точки входа сместится луч после прохождения сверхрешетки (**3 балла**). Коэффициенты поглощения света $k_{\text{GaAs}}=6 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, $k_{\text{AlGaAs}}=2 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, показатели преломления света $n_{\text{GaAs}}=3,3$ и $n_{\text{AlGaAs}}=3$.

Решение

Пренебрегая потерями на отражение, можно записать закон Бугера — Ламберта — Бера, описывающий ослабление света в поглощающей среде: (1), где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность света после прохождения гетероструктуры, k — коэффициент поглощения, d — толщина слоя.

Тогда для данной задачи этот закон запишется в виде: (2), (3)

Поскольку толщина сверхрешетки h , то можно записать второе уравнение: (4), где N — число чередующихся пар слоев.

Имеем систему двух уравнений: (5), (6)

Для нахождения расстояния, на которое сместится прошедший луч, запишем закон преломления на границе воздух-AlGaAs: (7), (8), (9)

и на границе AlGaAs-GaAs: (10)

Тогда общее смещение луча света равно: (11)

$$I = I_0 e^{-kx} \quad (1)$$

$$I = I_0 e^{-(k_1 N h_1 + k_2 N h_2)} \quad (2)$$

$$-N(k_1 h_1 + k_2 h_2) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \ln \frac{1}{m} = -\ln m \quad (3)$$

$$N(h_1 + h_2) = h \quad (4)$$

$$\begin{cases} k_1 h_1 + k_2 h_2 = \frac{\ln m}{N} \\ h_1 + h_2 = \frac{h}{N} \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} k_1 \frac{h}{N} - h_2 (k_1 - k_2) = \frac{\ln m}{N} \\ h_1 = \frac{h}{N} - h_2 \end{cases}$$

$$h_2 = \frac{1}{N(k_1 - k_2)} (k_1 h - \ln m) = \frac{1}{10 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 10^2 (3-1)m^{-1}} (6 \cdot 10^4 \cdot 10^2 \cdot 350 \cdot 10^{-9} - 1.1) \approx 25 \text{ HM} \quad (6)$$

$$h_1 = \frac{1}{N} \frac{(\ln m - k_2 h)}{(k_1 - k_2)} = \frac{1}{10} \frac{1.1 - 350 \cdot 10^{-9} \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 10^2}{2 \cdot 10^4 \cdot 10^2 (3-1)m^{-1}} \approx 10 \text{ HM}$$

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = n_2 \quad (7)$$

$$\sin \gamma = \frac{\sin \alpha}{n_2}, \operatorname{tg} \gamma = \frac{\sin \gamma}{\sqrt{1 - \sin^2 \gamma}} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (8)$$

$$d_2 = h_2 \operatorname{tg} \gamma = h_2 \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (9)$$

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$\sin \beta = \frac{n_2 \sin \gamma}{n_1} = \frac{n_2 \sin \alpha}{n_1 n_2} = \frac{\sin \alpha}{n_1}, \operatorname{tg} \beta = \frac{\sin \beta}{\sqrt{1 - \sin^2 \beta}} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (10)$$

$$d_1 = h_1 \operatorname{tg} \beta = h_1 \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}}$$

$$d = Nd_2 + Nd_1 = N \sin \alpha \left(\frac{h_2}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \alpha}} + \frac{h_1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}} \right) = 10 \frac{1}{2} \left(\frac{25}{\sqrt{3^2 - 1/4}} + \frac{10}{\sqrt{3.3^2 - 1/4}} \right) \text{nm} \approx 58 \text{nm} \quad (11)$$

Пористый кремний

Электронные и оптические свойства кремния можно значительно изменить, формируя наноструктуры в виде пространственно разделённых кристаллических участков с минимальными размерами несколько нанометров (нанокристаллы). Кремниевые нанокристаллы могут быть получены простым способом электрохимического травления кристаллического кремния (с-Si) в растворе плавиковой кислоты (HF), как схематично показано на рис.1. (Объясните, как это происходит, **2 балла**) При этом из объема исходного материала селективно удаляется (вытравливается) вещество и формируется плотная сеть мельчайших пор, разделяющих непротравленные участки, где атомы кремния занимают те же места, что и в исходном кристалле с-Si. В результате получается так называемый пористый кремний (ПК). На рис.2 показано изображение участка ПК в просвечивающем электронном микроскопе.

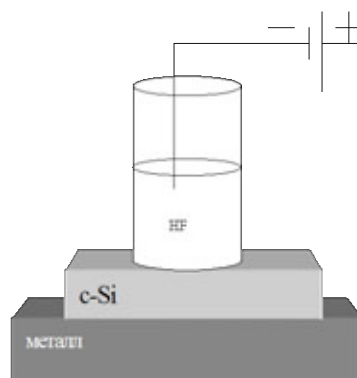


Рис. 1

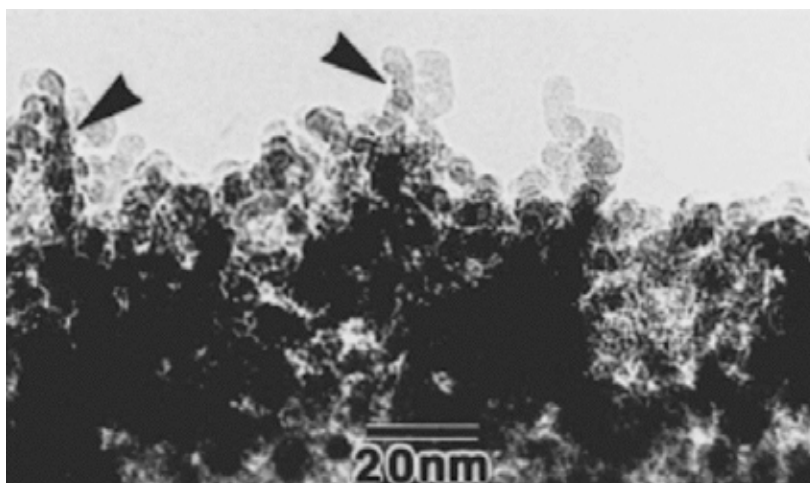


Рис.2
ПК

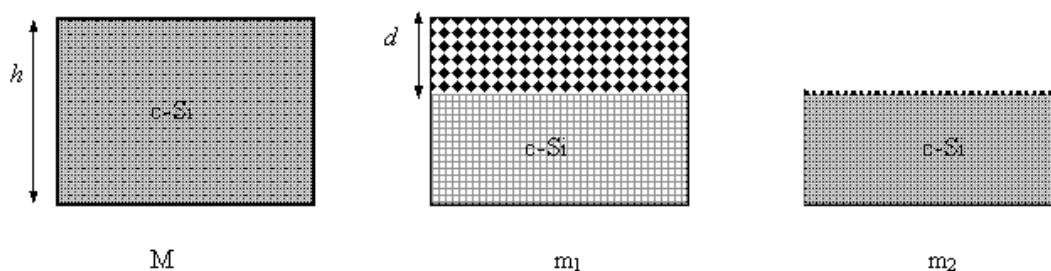


рис.3

$$V = V_{\text{пор}} + V_{\text{Si}}$$

Важнейшей характеристикой ПК является так называемая **пористость** (P), определяемая как отношение объема пор (объема удаленного при травлении вещества) к полному объему пористого слоя (исходному геометрическому объему до травления). Иногда пористость выражают в процентах, что подчеркивает ее значение как меры удаленного при травлении объема вещества. При этом, очевидно, справедливо равенство, указанное слева (где V_{Si} - суммарный объем кремниевых нанокристаллов в ПК). В случае достаточно высокой пористости (обычно $P > 0,6-0,7$) оставшиеся кремниевые «остатки» имеют нанометровые размеры и являются сетью нанокристаллов, в которых носители заряда приобретают специфические свойства вследствие квантового размерного эффекта (Что это за свойства? (1 балл)). Это приводит к изменению электронных и оптических свойств материала. В частности, ПК становится оптически более прозрачным и менее электропроводящим, чем исходный кристаллический кремний. При оптическом или электрическом возбуждении в ПК наблюдается эффективная люминесценция в видимом диапазоне спектра, спектральные характеристики которой позволяют судить о размерах кремниевых нанокристаллов, составляющих ПК (люминесцирует ли «объемный кремний» или только ПК, и почему? 2 балла).

Зная параметры исходной кремниевой пластины, используемой для получения ПК, а также результаты взвешиваний пластины после формирования пористого слоя, можно определить важные характеристики полученных наноструктур. Так, рассмотрим исходную пластину кристаллического кремния (плотность равна 2 г/см^3) в форме диска толщиной $h=1$ мм и массой $M=10$ г. В процессе электрохимического травления часть пластины стала пористой (Рис.3). Масса пластины после формирования на ней слоя ПК составила $m_1=6$ г, а после удаления данного слоя она оказалась равна $m_2=5$ г.

Какова величина пористости P получившегося ПК (2 балла)?

Предполагая, что ПК представляет собой слой на поверхности оставшейся кремниевой пластины, определить его толщину d (2 балла).

Предполагая, что ПК состоит из слабо связанных сферических нанокристаллов с радиусом $R=2$ нм, определить их число в получившемся пористом слое (1 балл) и полную площадь их поверхности (1 балл).

Решение

Задача 1. Зная значение порядка интерференции m максимума или минимума интерференции на некоторой длине волны λ показатель преломления пленки, спектр которой показан на Рис.1, можно выполнить по следующим формулам (соответственно для максимальных или минимальных значений интенсивности): (1)

$$n = \frac{m \cdot \lambda}{2d} \quad (\text{макс}); \quad n = \frac{(m + \frac{1}{2}) \cdot \lambda}{2d} \quad (\text{мин}) \quad (1)$$

$$n \cdot 2d \cdot \nu = m \quad (2)$$

$$n = \frac{m_k - m_i}{2d (\nu_k - \nu_i)} \quad (3)$$

$$n = \frac{3}{2 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot 1000 \text{ см}^{-1}} = \frac{3}{2} = 1.5 \quad (4)$$

Т.к. волновое число $n=1/l$, то (1) можно представить в виде: (2)

(ограничимся условием для максимумов интенсивности).

Тогда, используя рисунок, возьмем $n_i=4000 \text{ см}^{-1}$, положим $m_i=m_0$, $n_k=5000 \text{ см}^{-1}$, $m_k=m_0+3$, тогда можно записать конечную формулу для показателя преломления: (3).

Подставляя в (3) значения всех известных величин, имеем: (4)

Итак, получаем показатель преломления пленки пористого кремния $n=1.5$. Данный показатель преломления значительно меньше значения для объемного кристаллического кремния, которое в анализируемом спектральном интервале равно примерно 3.5. Уменьшение значения показателя преломления пористого кремния связано главным образом с тем, что он состоит как из кремниевых остатков, так и из пустот (пор), показатель преломления которых равен 1. Результирующий нанокompозитный материал, очевидно, имеет промежуточное значение показателя преломления, которое может быть рассчитано по теории эффективной среды.

Задача 2. Биения в спектре на рис.2 получаются за счет сложения интерференционных спектров с различными периодами осцилляций интенсивности прошедшего света. Известно, что вследствие преимущественного травления (образования пор) в кремнии в кристаллографических направлениях $\{100\}$, в пористых слоях, выращенных на кремниевых пластинах с ориентацией поверхности (110) возникает сильная оптическая анизотропия (двулучепреломление). При этом, оптическая ось лежит в плоскости слоя и обычно совпадает с кристаллографическим направлением $[001]$. Тогда для падающего по нормали неполяризованного света возникает разделение на обыкновенную и

необыкновенную волны, которые распространяются в одном направлении, но с разными скоростями. В результате интерференции в тонкой пленке каждая из волн формирует интерференционную картину в спектре пропускания, подобную той, что показана на рис.1. Однако, периоды такой интерференционной картины несколько отличаются для каждой из волн. Сложение двух картин с близкими периодами приводит к появлению биений, как показано на рис.2. Из анализа малого и большого периодов биений можно получить показатель преломления для обыкновенной и необыкновенной волн.

Задача 3. При термическом окислении пленки пористого кремния ее показатель преломления уменьшается. Это связано с образованием оксида кремния SiO_2 сначала на поверхности, а затем (при высокотемпературном продолжительном отжиге) и в объеме нанокристаллов. Так как для SiO_2 , например, аморфного кварца, показатель преломления в анализируемой области прозрачности составляет около 1.4, то с учетом сохранения нанокompозитности и вклада оставшихся пустот (пор) с показателем преломления 1, результирующий показатель преломления может быть в диапазоне от 1 до 1.4.

Разбиваем лед на нанопарикли

Получение наноматериалов по технологиям «сверху вниз» – достаточно энергоемкий процесс. Оцените, например, энергию взаимодействия между молекулами воды во льду (**3 балла**), а также энергию, которую нужно потратить, чтобы разбить 1 грамм льда на сферические наночастицы диаметром 100 нм. (**5 баллов**). Удельные теплоты плавления льда и парообразования, а также коэффициент поверхностного натяжения воды считать известными (найти самостоятельно).

Решение

Оценим среднюю энергию связи молекулы H_2O в кристалле льда, то есть энергию, необходимую, чтобы «выдернуть» молекулу из общей массы льда. Пусть d - среднее расстояние между молекулами в кристалле льда, m_0 - масса молекулы воды. Количество молекул H_2O в 1 кг: (1)

$$N = \frac{1\kappa\mathcal{Z}}{m_0} \quad (1)$$

$$m_0 = 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 18\kappa\mathcal{Z} = 3 \cdot 10^{-26} \kappa\mathcal{Z}$$

$$N \approx 3.3 \cdot 10^{25}$$

$$\rho = \frac{m_0}{d^3} \quad (2)$$

$$d \approx \sqrt[3]{\frac{m_0}{\rho}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0.3 \text{ нм}$$

$$E_{12} = \frac{C_{na} \cdot 1\kappa\mathcal{Z}}{N} = C_{na} \cdot m_0 \approx 10^{-20} \text{ Дж} \quad (3)$$

$$E_{23} = 2 \cdot \sigma \cdot S = 2 \cdot \sigma \cdot d^2 \approx 1.26 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 10^{-20} \text{ Дж} \quad (4)$$

$$E_0 = E_{12} + E_{23} = 2 \cdot \sigma \cdot d^2 + C_{na} \cdot m_0 \approx 2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \quad (5)$$

$$N_0 = \frac{12p / \rho}{\frac{4}{3} \pi R^3} \approx 2 \cdot 10^{15} \quad (6)$$

$$S = 4\pi R^2 \quad (7)$$

$$N = \frac{4\pi R^2}{d^2} \approx 3 \cdot 10^5 \quad (8)$$

$$N_{total} = N \cdot N_0 = 6 \cdot 10^{20} \quad (9)$$

$$E_{nano} = \frac{1}{2} N_{total} \cdot E_0 \approx 6 \text{ Дж} \quad (10)$$

$$E = \frac{Q_{ин} + Q_{кин}}{2N} = \frac{(6+44) \cdot 10^3}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \quad (11)$$

$$E = 3kT = 1.5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \quad (12)$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N}} = \sqrt[3]{\frac{18 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/см}^3 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0.3 \text{ нм} \quad (13)$$

$$\frac{V_{воз}}{V_{вс}} = \frac{\frac{\pi D^3}{6} - \frac{\pi(D-2d)^3}{6}}{\frac{\pi D^3}{6}} = 1 - \left(1 - \frac{2d}{D}\right)^3 \approx \frac{6d}{D} = 1.8 \cdot 10^{-2} \quad (14)$$

$$\left(\frac{1}{18} \cdot 6 \cdot 10^{23}\right) \cdot (1.8 \cdot 10^{-2}) \cdot (3.25 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}) \approx 19 \text{ Дж} \quad (15)$$

Зная плотность льда, можно оценить среднее расстояние между молекулами H₂O: (2)

Изменение энергии связи молекулы при переходе из льда в воду можно оценить как (3)

Энергию связи молекулы воды можно оценить из энергии поверхностного натяжения (считая энергию связи молекулы в объёме жидкости в два раза большей чем на поверхности). Энергия связи молекулы воды (энергия необходимая для того, чтобы «вырвать» молекулу из воды) может быть оценена как (4)

Таким образом, получим оценку общей энергии связи молекулы H_2O в кристалле льда: (5)

Рассмотрим теперь наночастицы льда радиусом $R=50$ нм.

Для того, чтобы разбить 1 грамм льда на такие наночастицы, нужно затратить энергию, равную половине энергии связи молекул (найденную в предыдущем пункте), находящихся на поверхности наночастиц. Будем считать, что среднее расстояние между молекулами в жидком и твёрдом состояниях одинаково (для оценки величин различием можно пренебречь).

Количество наночастиц льда в 1 грамме: (6)

Площадь поверхности одной наночастицы: (7)

Количество молекул, расположенных на поверхности одной наночастицы: (8), где d – среднее расстояние между молекулами, оцененное ранее.

Таким образом, общее число частиц, находящихся на поверхности, равно (9)

а оценка для полной энергии, необходимой для разделения 1 грамма льда на наночастицы: (10)

Замечание: В данной задаче необходимо **оценить** энергии на наноуровне, исходя из макроскопических параметров и значений. Поэтому существует несколько различных подходов к решению этой задачи. Например, можно оценить энергию связи молекул в кристалле льда как энергию, необходимую для того, чтобы перевести лёд из твёрдого состояния в пар. Отметим, что при таком подходе в оценку этой энергии войдёт также энергия, потраченная на увеличение кинетической энергии молекул пара.

Ниже приведён пример альтернативного решения задачи.

Возьмем 1 моль воды, он содержит $N = 6 \times 10^{23}$ молекул H_2O , каждая из которых связана с четырьмя ближайшими соседями водородными связями. В одной связи участвуют две молекулы, поэтому общее число связей: $N \times 4 / 2 = 2N$.

Для разрушения всех связей переведем (мысленно) молекулы в газовую фазу. Теплота плавления льда – 6 кДж/моль, теплота испарения воды при $0^\circ C$ – 44 кДж/моль. Отсюда находим оценку энергии одной связи: (11)

Оценка энергии, необходимой для «вырывания» молекулы из кристалла льда: 8×10^{-20} Дж.

Получившийся результат несколько превышает предыдущую оценку, так как в эту энергию включена также кинетическая энергия молекул пара. Попробуем учесть эту энергию. Для многоатомного газа кинетическая энергия: (12)

тогда итоговая энергия $E = 6.5 \times 10^{-20}$ Дж, что уже ближе к предыдущей оценке.

2) Для разбиения льда на шарики необходимо разорвать часть связей между молекулами воды, а именно – между теми, которые находятся на поверхности (у каждой молекулы, находящейся на поверхности, останутся связи с внутренними молекулами). Будем считать, что у каждой поверхностной молекулы разорвалось две связи. Поскольку в одной связи участвуют две молекулы, то число разорванных связей равно числу молекул на поверхности.

Оценим долю молекул на поверхности наночастиц диаметром 100 нм. Диаметр молекулы воды во льду можно оценить через плотность: (13)

Объем поверхностного слоя равен разности между объемом наночастицы $\pi D^3/6$ и «внутренним объемом», соответствующим диаметру $D-2d$. Доля частиц на поверхности равна отношению объема поверхностного слоя к объему наночастицы: (14)

Энергия, необходимая для разбиения равна общему числу молекул в 1 г, умноженному на долю молекул на поверхности наночастицы и на энергию одной связи: (15)

Сколько вешать в нанограммах?

Процесс осаждения вещества из жидкой или газовой фазы на твердую поверхность играет чрезвычайно важную роль во многих областях нанотехнологий. Например, используя последовательные процедуры нанесения тонких пленок различных веществ сквозь специально подготовленные трафареты (называемые масками), получают транзисторы размером в несколько десятков нанометров. Другим примером могут служить сенсоры, определяющие концентрации веществ в газовой фазе или растворе. Для того чтобы прибор «почувствовал» определяемое вещество, его молекулы, как правило, должны связаться с чувствительной поверхностью сенсора.

$$\Delta m = -C \Delta f$$

C – коэффициент чувствительности резонатора, определяющий взаимосвязь между "изменением массы" и изменением "резонансной частоты".

$$C = \frac{A \sqrt{\rho_{кв} \mu_{кв}}}{2f_0^2}$$

C – коэффициент чувствительности резонатора, A – площадь пластины, f0 – исходная частота резонанса

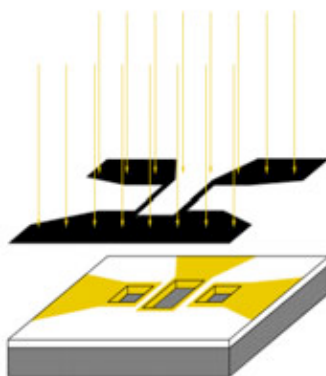


Рисунок 1. Схематическое изображение изготовления электродов транзистора с использованием масочного напыления.

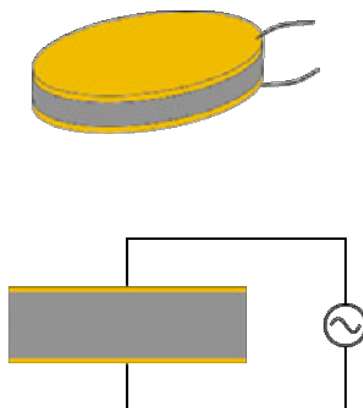


Рисунок 2. Общий вид QCM-сенсора и сдвиговые колебания, возникающие в пластине при приложении переменного напряжения.

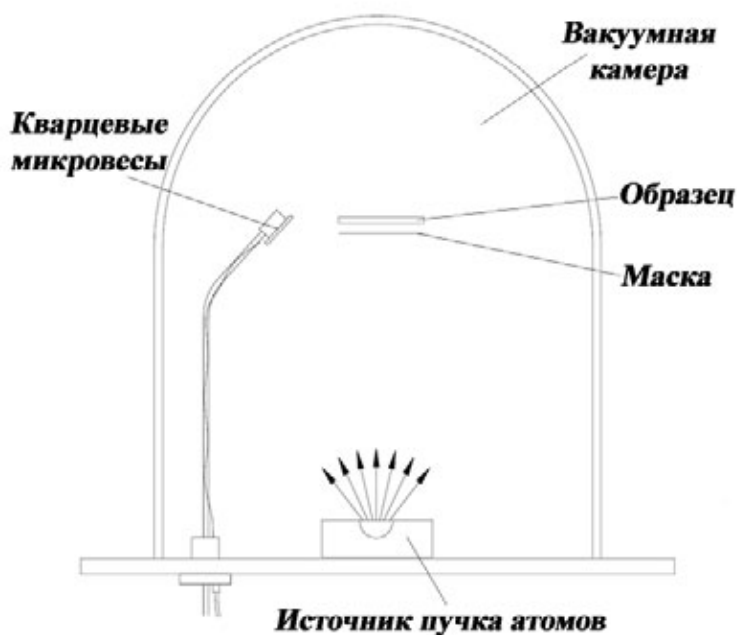


Рисунок 3. Установка для масочного нанесения элементов интегральных схем.



Рисунок 4. Наногравиметрический иммунобиосенсор.

Как же контролировать процесс осаждения вещества на поверхность? Взвесить! Но для этого нам понадобятся очень чувствительные весы. Они называются кварцевые микровесы (quartz crystal microbalance, QCM). Основу этого прибора составляет кварцевая пластина. Сверху и снизу этой пластины нанесены золотые электроды. При подключении к этим электродам переменного напряжения пластина начинает колебаться за счет явления обратного пьезоэффекта.

Что такое прямой и обратный пьезоэффект (**1 балл**)? Почему при приложении переменного напряжения пластина начинает колебаться (**2 балла**)? Почему при этом была взята именно кварцевая пластинка, а не стеклянная (того же состава) (**1 балл**)?

За счет того, что пластина вырезана из кристалла кварца под определенным углом, она совершает так называемые сдвиговые колебания, как бы покачиваясь из стороны в сторону. При определенной частоте переменного напряжения в такой колебательной системе наступает резонанс. Казалось бы, какое отношение к весам имеет эта дергающаяся пластинка? Оказалось, что при осаждении вещества на поверхности этого устройства происходит понижение резонансной частоты пластины (вспомним изменение резонансной частоты пружинного маятника при изменении массы груза). Масса осажденного вещества связана с изменением резонансной частоты соотношением Сауэрбрея (см. уравнения слева, А

– площадь пластины, $\rho_{кв}$ – плотность кварца, $\mu_{кв}$ – сдвиговый модуль упругости кварца, f_0 – исходная частота резонанса).

Рассчитайте коэффициент чувствительности кварцевых микровесов с резонансной частотой 12 МГц и площадью 22 мм², если $\rho_{кв} = 2.648$ г/см³, $\mu_{кв} = 2.947 \cdot 10^{11}$ г/(см \times с²). (1 балл)

С помощью кварцевых весов контролируют также процесс нанесения элементов интегральных схем.

Принимая, что точность определения резонансной частоты кристалла в вакууме составляет 0.03 Гц, рассчитайте минимальную массу золота, которую можно «взвесить» на таких весах (1 балл). Сколько атомарных слоев золота содержится в этом количестве, если считать, что золото равномерно покрывает пластину с одной стороны (1 балл)?

Благодаря тому, что кварцевые микровесы могут работать не только в вакууме и на воздухе, но и в жидкости, они получили широкое распространение в биохимии. Например, закрепив (иммобилизовав) на поверхности весов распознающие биомолекулы, специфически захватывающие из раствора определяемое вещество, мы получаем один из вариантов биосенсора. Наибольшее распространение получили иммунобиосенсоры (распознающие молекулы – антитела, чаще всего моноклональные) и ДНК-биосенсоры (распознающие молекулы – короткие фрагменты ДНК или РНК).

Какие классы биомолекул можно определять при помощи наногравиметрических биосенсоров, используя в качестве распознающих элементов а) антитела; б) короткие одноцепочечные фрагменты ДНК (РНК), в) аминокислоты. Объясните принципы распознавания определяемого вещества в указанных Вами случаях (2 балла). Оцените, какое минимальное число молекул белка с молекулярной массой 150 000 могут «взвесить» кварцевые микровесы из пункта 2, если точность определения резонансной частоты в жидкости составляет 0.1 Гц (1 балл). В каких еще областях науки, техники, медицины Вы бы предложили использовать «нановесы» (1 балл)? Какие еще бывают конструкции у «нановесов» (1 балл)?

Решение

Прямой пьезоэлектрический эффект заключается в возникновении поляризации диэлектрика (или электрического напряжения, если цепь незамкнута, на противоположных гранях кристалла) под действием механических напряжений.

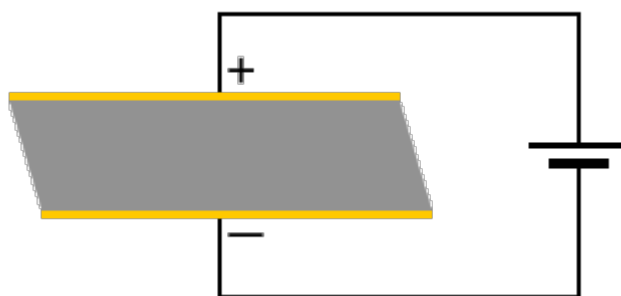


Рисунок 1. Сдвиговая деформация, возникающая под действием постоянного напряжения.

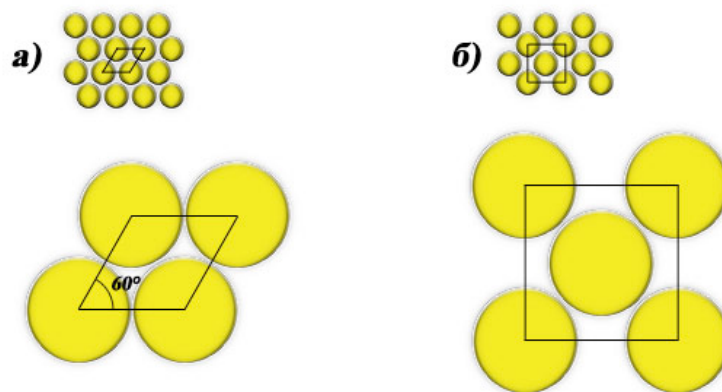


Рисунок 2. Упаковка атомов в монослое золота. а) гексагональная упаковка, соответствующая грани $\langle 111 \rangle$; б) упаковка, соответствующая грани $\langle 100 \rangle$.

а) Type: RNA Length: 27
 Itob A 1 GGCACGAGGUUUAGCUACACUCGUGCC 27
 10 20

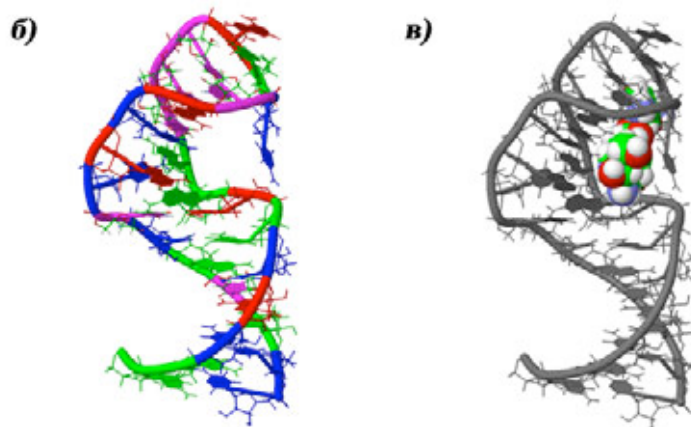


Рисунок 3. РНК-аптамер, специфически связывающий олигосахарид. а) первичная последовательность нуклеотидов; б) трехмерная структура аптамера; в) комплекс аптамера с трисахаридом.

$$C = \frac{A \sqrt{\rho_{\text{не}} \mu_{\text{не}}}}{2 f_0^2} = \frac{0.22 \text{ см}^2 \sqrt{2.648 \text{ з/см}^2 \times 2.947 \cdot 10^{11} \text{ з/см}^2}}{2 \times (1.2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1})^2} = 6.75 \cdot 10^{-10} \text{ з/Гц} \quad (0.675 \text{ нз/Гц}) \quad (1)$$

$$N = \frac{\Delta m}{M} \times N_a = \frac{2.02 \cdot 10^{-11} \text{ з}}{197 \text{ з/моль}} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ атомов/моль} = 6.19 \cdot 10^{10} \text{ атомов} \quad (2)$$

$$S_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{\text{Au}}^2 = 0.0718 \text{ нм}^2 \quad (7.18 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2) \quad (3)$$

$$N_{\text{монотвер}} = \frac{S}{S_0} = \frac{0.22 \text{ см}^2}{7.18 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{атом}} = 3.06 \cdot 10^{14} \text{ атомов} \quad (4)$$

$$\frac{N}{N_{\text{монотвер}}} = \frac{6.19 \cdot 10^{10}}{3.06 \cdot 10^{14}} = 0.0002 \quad (0.02\% \text{ монослоя}) \quad (5)$$

$$S_0 = \frac{a^2}{2} = \frac{(0.408 \text{ нм})^2}{2} = 0.0832 \text{ нм}^2 \quad (8.32 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2) \quad (6)$$

$$N_{\text{монотвер}} = \frac{S}{S_0} = \frac{0.22 \text{ см}^2}{8.32 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{атом}} = 2.64 \cdot 10^{14} \text{ атомов} \quad (7)$$

$$\frac{N}{N_{\text{монотвер}}} = \frac{6.19 \cdot 10^{10}}{2.64 \cdot 10^{14}} = 0.00023 \quad (0.023\% \text{ монослоя}) \quad (8)$$

$$V = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{Au}}} = \frac{2.02 \cdot 10^{-11} \text{ з}}{19.32 \text{ з/см}^3} = 1.05 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \quad (9)$$

$$d = \frac{V}{S_{\text{мастель}}} = \frac{1.05 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3}{0.22 \text{ см}^2} = 4.75 \cdot 10^{-12} \text{ см} \quad (4.75 \cdot 10^{-5} \text{ нм}) \quad (10)$$

$$\frac{d}{d_0} = \frac{4.75 \cdot 10^{-5} \text{ нм}}{0.288 \text{ нм}} = 0.00017 \quad (0.017\% \text{ монослоя}) \quad (11)$$

$$\Delta m = 6.75 \cdot 10^{-10} \text{ з/Гц} \times 0.1 \text{ Гц} = 6.75 \cdot 10^{-11} \text{ з} \quad (12)$$

$$N = \frac{\Delta m}{M} \times N_a = \frac{6.75 \cdot 10^{-11} \text{ з}}{150000 \text{ з/моль}} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} = 2.7 \cdot 10^8 \text{ молекул} \quad (13)$$

Обратный пьезоэлектрический эффект – возникновение механических деформаций под действием электрического поля (электрического напряжения, приложенного к противоположным граням кристалла). **(1 балл)**

Наличие пьезоэлектрического эффекта объясняется особенностями кристаллической структуры вещества. Необходимым условием возникновения пьезоэффекта является наличие пространственного разделения зарядов (как правило, в ионных кристаллах). Это позволяет мысленно разделить кристаллическую структуру на положительную и отрицательную подрешетки. Возникновение пьезоэффекта связано с различиями в деформациях этих

подрешеток (реализуется при отсутствии центра симметрии в решетке) при приложении механического напряжения.

Приложение постоянного напряжения вызывает сдвиговую деформацию вследствие обратного пьезоэффекта, как показано на рисунке 1. Переменное напряжение представляет собой периодическое изменение разности потенциалов. Через половину периода произойдет изменение полярностей, что вызовет противоположную деформацию. Периодическое чередование таких деформаций представляет собой механические колебания. Эти колебания совершаются на частоте переменного напряжения, как и в любой системе с вынужденными устоявшимися колебаниями. **(2 балла)**

Стеклообразный кварц, в отличие от кристаллического, не обладает пьезоэлектрическими свойствами вследствие изотропности свойств. **(1 балл)**

2) Подставляя все величины в формулу коэффициента чувствительности, получаем: **(1) (1 балл)**

3) Если $\Delta f = -0.03 \text{ Гц}$ (частота резонанса снижается), то $\Delta m = -6.75 \cdot 10^{-10} \text{ г/Гц} \times (-0.03 \text{ Гц}) = 2.02 \cdot 10^{-11} \text{ г}$ **(1 балл)**

а) Первый путь решения:

В этой массе золота содержится: **(2) (0.5 балла)**

Атомарные слои золота представляют собой гексагональную упаковку атомов золота (рисунок 2а). Рассмотрим элементарную ячейку такого слоя. Она представляет собой параллелограмм со стороной, равной двум атомарным радиусам золота ($2 \times 0.144 \text{ нм}$) и углом при вершине 60° . Ячейка содержит 1 атом золота и имеет площадь **(3)**. Монослой золота, покрывающий всю площадь кристалла, будет содержать **(4)**. Следовательно, кварцевые микровесы способны «почувствовать» осаждение атомов золота задолго до того, как будет напылен хотя бы один монослой. Не забывая о том, что монослой – структура дискретная, вычислим эффективную чувствительность весов: **(5)(0.5 балла)**.

Так как кристаллографическое направление 100 ста слоев золота в случае эпитаксиального роста задается типом кристаллической грани подложки, то вместо грани $\langle 111 \rangle$ можно рассмотреть грань $\langle 100 \rangle$ (рисунок 2б). Площадь, занимаемая одним атомом золота в таком монослое, равна **(6)**. Рассуждения, аналогичные вышеприведенным, дают **(7)** и эффективная чувствительность весов **(8)**

б) Второй путь решения:

Исходя из плотности золота, рассчитаем его объем: **(9)**. Разделив объем на площадь, получим эффективную толщину слоя золота: **(10)**.

Принимая, что толщина монослоя золота имеет величину порядка двух атомных радиусов золота ($2 \times 0.144 \text{ нм}$), приходим к выводу, что чувствительность кварцевых весов много меньше монослоя, **(11)**.

4) Для начала, стоит перечислить вообще, какие бывают классы биомолекул. Это биополимеры: белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды, и несчетное множество низкомолекулярных веществ, из которых, прежде всего, надо отметить липиды, моно- и олигосахариды, аминокислоты и пептиды, моно- и олигонуклеотиды.

а) Общее название для молекул, связывающихся с антителами, антигены. Но «антиген» является лишь исторически сложившимся названием для широкого спектра молекул, способных вызывать иммунный ответ организма, в том числе выработку («genes», греч. – рождающий) антител. Так как взаимодействие антитела с антигеном реализуется по принципу геометрического соответствия участков поверхности антитела и антигена, то антигенами могут быть любые достаточно большие биомолекулы, т. е. все классы биополимеров: белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Также в отдельных случаях антиген может представлять собой большую мономерную органическую молекулу, например стероидные гормоны или олигосахариды. Такие органические молекулы называются гаптенами. **(1 балл)**

Стоит отметить, что вирусы, упоминавшиеся многими участниками, не представляют собой какого-то класса биомолекул, а являются сложными комплексами, состоящими из белковой оболочки и упакованной в нее нуклеиновой кислоты.

б) Короткие одноцепочечные фрагменты ДНК используются для специфического распознавания комплементарных последовательностей в молекулах нуклеиновых кислот – ДНК и РНК. (1 балл)

В последнее время большое внимание уделяется изучению т.н. аптамеров – относительно коротких одноцепочечных фрагментов ДНК (или РНК), нуклеотидная последовательность которых подобрана так, чтобы за счет комплементарности отдаленных участков цепи образовывалась сложная трехмерная структура (рисунок 3). Аптамеры, как и антитела, способны специфически связывать биомолекулы по принципу геометрического соответствия участков поверхности. (+0.2 экстра-балла).

Используя рассчитанный в п.2 коэффициент чувствительности, получаем:

$$\Delta m = 6.75 \cdot 10^{-10} \text{ г/Гц} \times 0.1 \text{ Гц} = 6.75 \cdot 10^{-11} \text{ г} \text{ (12), (13) (1 балл)}$$

Стоит отметить, что при «взвешивании» биомолекул в жидкости при помощи кварцевых микровесов, молекулы воды, как структурно связанные с белковой глобулой, так и просто захваченные в полости белковой пленки, движутся с ней совместно. Это приводит к увеличению эффективной молекулярной массы биомолекулы, и, как следствие, к более высокой чувствительности.

Помимо уже упомянутых применений в качестве устройства для контроля осаждения тонких пленок в микроэлектронике и сенсорных приложений (для определения концентраций веществ в газовой и жидкой фазе), кварцевые весы используются:

а) в науке: для получения кинетических характеристик (исследование, насколько быстро идет реакция) реакций между молекулами, для исследования процессов коррозии поверхностей, для изучения действия моющих средств на загрязняющие пленки, для изучения процессов трения в т.н. точечных контактах (соприкосновении частиц, площадь контакта между которыми много меньше площади частиц).

б) в технике: датчик загрязненности в чистых помещениях, датчик влажности.

в) в медицине: контроль процессов коагуляции крови, роста и разрушения т.н. биопленок (колоний бактерий, водорослей и грибов) на различных поверхностях.

Поскольку кварцевые микровесы не являются весами в привычном нам понимании этого слова (вместо этого они, фактически, «взвешивают» самих себя вместе с веществом, прочно прикрепленным к их поверхности), то взвешивать на кварцевых микровесах лекарственные препараты для точной дозировки, наночастицы для раковой терапии и т.п. не получится.

Другие конструкции нановесов подразумевают использование кантилеверов – тонких гибких балок, способных изгибаться под действием сил порядка десятков пиконьютонов (как в кантилевере атомно-силовой микроскопии, только без иглы зонда). Для более точных и стабильных измерений их проводят в колебательном режиме, фиксируя смещение частоты резонанса, как и в случае с QCM. Наиболее чувствительные на настоящий момент лабораторные прототипы нановесов получены на основе углеродных нанотрубок в качестве гибких балок.

Упругие свойства макромолекул

Давно идут споры, относить ли высокомолекулярные соединения, дендримеры, белки и пр. к нанобъектам. В любом случае, это вещества, которые самым непосредственным образом используются для создания наноматериалов и наноустройств. Число атомов, входящих в состав макромолекул, имеет порядок сотен тысяч или миллионов. Атомы, из которых состоят полимеры, образуют линейные или разветвлённые цепи, а также пространственные трёхмерные структуры, в том числе упорядоченные. Исследование полимеров чрезвычайно важно и с фундаментальной, и с практической точек зрения.

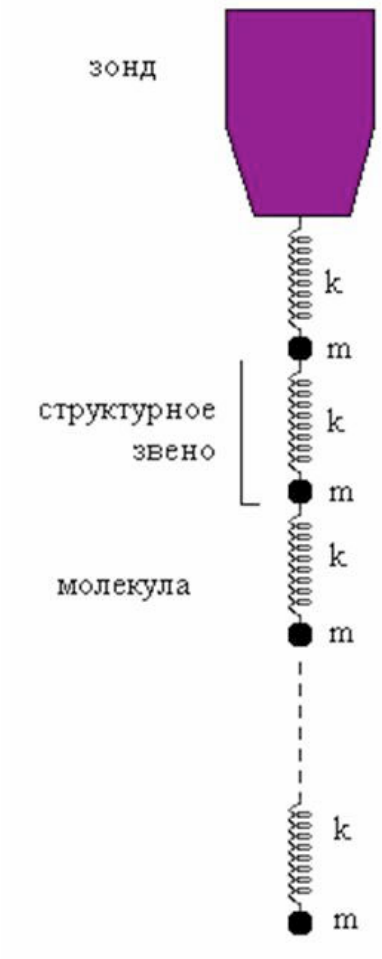


Рис.1



Рис.2

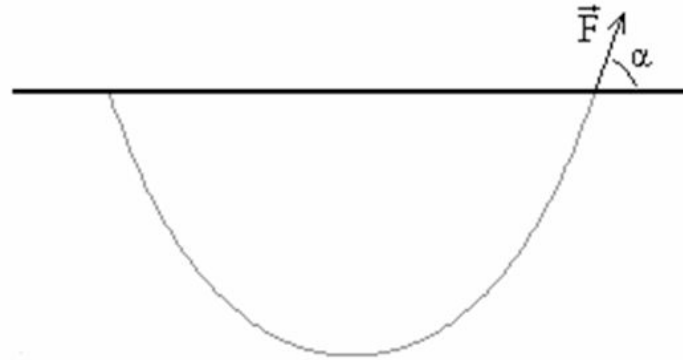
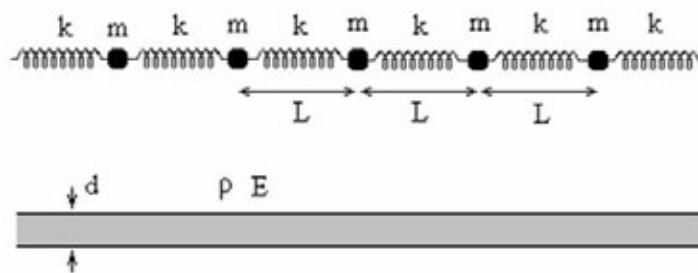


Рис.3

Дискретная модель



Непрерывная модель

Рис.4

Приведите примеры использования макромолекул в нанотехнологиях (**3 балла**).

Представим, что мы изучаем упругие свойства линейных макромолекул (неразветвлённых цепочек из повторяющихся структурных звеньев). При небольшом растяжении эти молекулы подчиняются закону Гука. Наша задача – измерить коэффициент жёсткости молекулы или отдельного структурного звена.

Некто предложил для этого следующий эксперимент. Измерим длину молекулы в недеформированном состоянии. Молекула состоит из $n = 200000$ структурных звеньев. Каждое звено будем считать состоящим из «пружинки», жёсткость которой требуется измерить, и «грузика», масса которого известна и равна $m = 1,8 \cdot 10^{-25}$ кг. Затем подвесим молекулу за один конец на острое специальное зонда в сосуде, в котором создан высокий вакуум. Молекула растянется под действием силы тяжести. Измерив длину растянутой молекулы, можно вычислить коэффициент жёсткости k одного структурного звена.

Вычислите, насколько изменится длина молекулы под действием силы тяжести, если коэффициент жёсткости её структурного звена равен $k = 0,04$ Н/м. Сделайте вывод о том, можно ли было измерить этот коэффициент в предложенном эксперименте (**3 балла**).

Предложен другой эксперимент. Возьмём макромолекулу (пусть число её структурных элементов равно $n = 200000$), подвесим её за один конец в сосуде, где создан высокий вакуум, как в предыдущем эксперименте. К нижнему концу молекулы прикрепим микрочастицу, масса которой много больше массы молекулы (пусть масса этой микрочастицы равна $m = 1,2 \cdot 10^{-16}$ кг). Вблизи сосуда (сверху над зондом) поместим источник звука. Будем менять частоту источника и выясним, при какой частоте амплитуда колебаний микрочастицы максимальна. По этим данным можно вычислить коэффициент жёсткости k одного структурного звена. Представим, что такой эксперимент проведён, и максимум амплитуды колебаний микрочастицы наблюдается, когда длина звуковой волны в воздухе равна $\lambda = 15$ см.

Вычислите коэффициент жёсткости k одного структурного звена по этим данным. Массами структурных звеньев для простоты пренебречь (**3 балла**).

«Среднее звено». Представим, что длинная макромолекула общей массой $M = 10^{-18}$ кг подвешена за два конца к горизонтальной подложке. При этом оказалось, что силы, действующие на молекулу в точках подвеса, образуют угол $\alpha = 60^\circ$ с горизонтом.

Найдите силу натяжения среднего звена молекулы (**3 балла**).

«Дискретность и непрерывность». При рассмотрении упругих свойств можно пользоваться различными моделями макромолекулы. В первых вопросах этой задачи была рассмотрена дискретная модель молекулы: молекула состоит из конечного числа структурных звеньев, каждый из которых можно приближённо смоделировать грузиком и пружинкой. Параметрами этой модели являются масса «грузика» m , коэффициент жёсткости пружинки k и длина структурного звена L .

Однако в некоторых случаях может оказаться существенной «эффективная толщина» молекулы d . В этом случае молекулу можно модельно рассматривать как упругий жгут диаметра d , сделанный из материала плотностью ρ с модулем упругости (модулем Юнга) E . Параметрами этой модели являются d , ρ и E , причём последние два из них необходимо вычислить, зная параметры дискретной модели m , k и L .

Выведите формулы, позволяющие рассчитывать параметры ρ и E , если известны параметры дискретной модели m , k и L , а также эффективный диаметр молекулы d (**2 балла**).

Насколько увеличится длина резинового жгута, имеющего в недеформированном состоянии длину $L_0 = 1$ м, плотность $\rho = 400$ кг/м³ и модуль упругости $E = 16000$ Н/м², если его вертикально подвесить за один конец (**3 балла**)?

Решение

Использование макромолекул в нанотехнологиях разнообразно, желательно, чтобы участники отметили хотя бы следующие моменты:

Создание композитов полимер – наночастицы с различными оптическими и механическими характеристиками,

Стабилизация наночастиц (например, в растворе) и их самосборка (как вариант – использование биомолекул ДНК)

Использование блоксополимеров для создания суспензий (в качестве поверхностно-активных веществ), мезопористых систем (в качестве «шаблонов»), создания «наношаблонов» при расслаивании систем, содержащих блоксополимеры

Применение полимеров для создания «микропечатей» в «мягкой литографии»

Использование специальных светочувствительных, электропроводящих и т. д. полимеров для создания микрокомпозитов и гибридных материалов

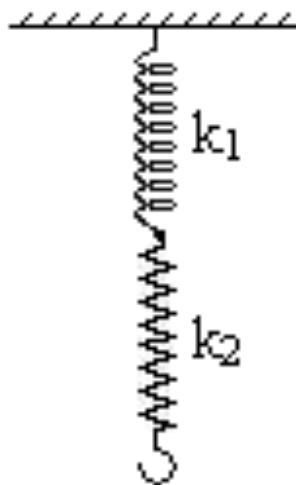


Рис.1

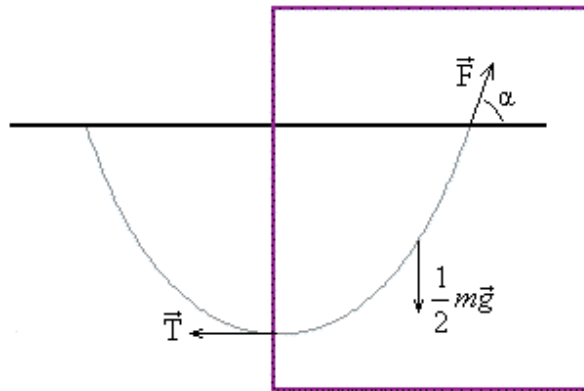


Рис.2

$$S_n = \frac{2a_1 + d(n-1)}{2} n \quad (1)$$

$$S_n = \frac{2x + x(n-1)}{2} n \approx \frac{xn^2}{2} = \frac{mgn^2}{2k} \approx 9 \cdot 10^{-13} \text{ М.} \quad (2)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots + \frac{1}{k_n} \quad (4)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{n}{k_0}, \text{ или } k_0 = nk \quad (5)$$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (6)$$

$$T = \frac{\lambda}{v} \quad (7)$$

$$k = \frac{4\pi^2 m v^2}{\lambda^2} \quad (8)$$

$$k_0 = \frac{4\pi^2 m v^2 n}{\lambda^2} \approx 0,0046 \text{ Н/м} \quad (9)$$

$$\bar{T} + \bar{F} + \frac{1}{2} m \bar{g} = 0 \quad (10)$$

$$T = \frac{1}{2} m g c t g \alpha \quad (11)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{\pi d^2}{4} L} = \frac{4m}{\pi d^2 L} \quad (12)$$

$$E = \frac{kL}{S} = \frac{4kL}{\pi d^2} \quad (13)$$

$$S_n = \frac{2x_0 + d(n-1)}{2} n \approx \frac{dn^2}{2} = \frac{d L_0^2}{2 L^2} = \frac{mg L_0^2}{2k L^2} = \frac{\rho L S g L_0^2}{2 \frac{ES}{L^2}} = \frac{\rho L^2 S g L_0^2}{2ES} = \frac{\rho g}{2E} L_0^2 \quad (14)$$

1. Рассмотрим сначала самое нижнее звено макромолекулы. Найдём величину его растяжения из закона Гука. $F = kx$, откуда $x=F/k$. Сила натяжения нижнего звена равна силе тяжести, действующей на нижний грузик массой m : $F = mg$. Получаем, что нижнее звено растянется на величину $x=mg/k$.

Второе снизу звено растянется на величину $2x$ (т.к. общая сила тяжести уже в 2 раза больше), третье – на $3x$, четвёртое – на $4x$, и так далее. Получается арифметическая прогрессия. Сумма n членов арифметической прогрессии равна $S_n(1)$. В нашей прогрессии и первый член a_1 , и разность d равны величине x . Поэтому общее изменение длины равно: (2) $S_n \approx 9 \cdot 10^{-13}$ м.

Первое приближённое равенство выполняется потому, что n много больше единицы.

Такое растяжение трудно зафиксировать экспериментально, и более того, оно сравнимо с растяжениями от других факторов (например, теплового движения атомов макромолекулы). Поэтому данный метод измерения неприменим.

2. Обозначим коэффициент жёсткости одного звена за k_0 . Чему равен общий коэффициент жёсткости молекулы из n звеньев? Решим вспомогательную задачу. Две пружины с коэффициентами жёсткости k_1 и k_2 соединены так, как показано на рисунке 1. Чему равен общий коэффициент жёсткости получившейся конструкции?

Представим, что конструкцию растянули некоторой силой F . Так как нижняя пружина находится в равновесии, то на неё со стороны верхней пружины действует сила, тоже равная F (массу пружин не учитываем, как и в предыдущих задачах). Значит, обе пружины растянуты с силой, равной F . Удлинение системы равно сумме удлинений каждой из пружин: $x=x_1+x_2$. Пусть k – коэффициент жёсткости системы. По закону Гука, $F=kx=K(x_1+x_2)$. Теперь x_1 и x_2 нужно выразить через F , k_1 и k_2 : $x_1=F/k_1$, $x_2=F/k_2$. Эти выражения подставим в предыдущую формулу, F сократится, и можно будет выразить из получившегося равенства k . Получается следующее: (3)

Этот результат можно сообщить и на случай, когда соединены не две, а n пружин: (4)

В нашем случае коэффициенты жёсткости всех «пружин» (звеньев молекулы) одинаковы и равны k_0 , и всего их n штук. Поэтому имеем: (5)

Мы выразили коэффициент жёсткости одного звена через коэффициент жёсткости всей молекулы, который теперь надо найти.

Максимум амплитуды колебаний молекулы свидетельствует о резонансе: период собственных колебаний молекулы равен периоду звуковой волны. Период собственных колебаний пружинного маятника равен (6). Период звуковой волны равен (7), где v – скорость звука в воздухе. Приравнивая эти величины и выражая k , имеем: (8). Тогда коэффициент жёсткости одного звена равен (9) $\approx 0,0046$ Н/м.

3. Нужно рассмотреть половину цепочки (левую или правую) и записать условие равновесия.

Рассмотрим правую половинку. Векторная сумма всех действующих на неё сил (это три силы, изображённые на рисунке 2) равна нулю: (10).

Спроецируем это векторное равенство на горизонтальную ось: $T=F\cos(\alpha)$, и на вертикальную ось: $0,5mg=F\sin(\alpha)$. Деля одно уравнение на другое и выражая T , получим ответ: (11) $= 2,88 \cdot 10^{-18}$ Н.

4. Каждый грузик в дискретной модели приходится на длину L в непрерывной модели. По определению плотности, имеем: (12).

Коэффициент жёсткости цилиндрического тела с площадью основания S и высотой L связан с модулем упругости материала, из которого оно сделано, следующим образом (это следует из определения модуля упругости): $k=ES/L$. Отсюда выражаем (13).

5. Чтобы решить последнюю часть задачи, проще всего сделать обратный переход: от непрерывной модели к дискретной. Однако этот переход нельзя сделать однозначно. Например, покопавшись с формулами, вы могли убедиться, что нельзя однозначно определить длину дискретного звена L из параметров непрерывной модели. Как же заменить непрерывную модель дискретной? При этой замене длину структурного звена нужно устремить к нулю (или, что эквивалентно, число структурных звеньев устремить к бесконечности).

Введём сначала модель, в которой длина структурного звена равна L (а число звеньев равно $n=L_0/L$), а потом устремим L к нулю.

Подобно первой части этой задачи, рассмотрим сначала нижнее звено. Его удлинение равно $x_0=mg/k$. Удлинение каждого звена на $d=mg/k$ больше, чем удлинение предыдущего. Имеем арифметическую прогрессию. Сумма n членов арифметической прогрессии равна (14)

Видим, что L и S сократились. Поэтому сумма членов арифметической прогрессии при стремлении L к нулю не меняется. Она вообще не зависит от L , хотя число n членов прогрессии и сами эти члены от L зависят. Таким образом, полученная формула является окончательной, и остаётся подставить числа и посчитать.

Вычисления дают: 12,5 см.

Человек-Паук: миф или реальность?

Области биомиметики и бионики – одни из самых перспективных и интересных областей науки и техники.

Природа часто вдохновляет учёных на создание "умных" материалов. Так, известно, что маленькая тропическая ящерица – геккон – обладает удивительной способностью. Она без особого труда может бегать не только по отвесным стенам, но и по потолку. Сила сцепления лап ящерицы с поверхностью составляет 10 Н/см².

Расскажите, за счёт чего ей это удастся? (1 балл)

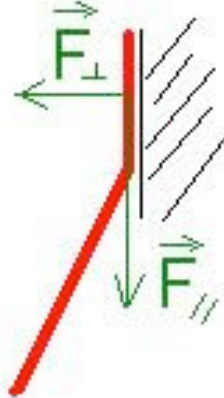
Оцените массу геккона, если при беге он использует только 3% от «силы сцепления»? Считайте, что площадь лапки ящерицы составляет 100 мм². (1 балл) Оцените максимальный теоретический груз, который может удерживать геккон, если известно, что он использует всего 0,04% поверхности своих удивительных лапок. (1 балл)

Рассчитайте, какого минимального размера должна быть обувь Человека-Паука, если она изготовлена из материала, используемого гекконом, и имеет такой же запас прочности? (2 балла) Сможет ли обычный человек быстро передвигаться по стенам в такой амуниции (1 балл)? А по грязной стене (1 балл)?

Предложите искусственный материал, похожий на то, что имеется на лапках геккона?
(1 балл)

Решение

Цель задания: самостоятельно разобраться в занимательной физике передвижения геккона. Оценить характеристики материала «липучки», возможности его применения для ботинок Человека-Паука, предсказать возникающие при этом проблемы.



$$F = S_{\text{паты}} \cdot F_{\text{удельная}} = 10H \quad (1)$$

$$m = S_{\text{паты}} \cdot F_{\text{удельная}} \cdot \frac{n \cdot \text{эффективность}}{g} = \frac{2 \cdot 1\text{см}^2 \cdot 10\text{Н/см}^2 \cdot 0,03}{10\text{Н/кг}} = 0,06\text{кг} = 60\text{грамм} \quad (2)$$

$$m = F \cdot \frac{n}{g} - m_{\text{геккона}} = S_{\text{паты}} \cdot F_{\text{удельная}} \cdot \frac{n}{g} - m_{\text{геккона}} \quad (3)$$

$$\sqrt{\frac{m_{\text{человека}} \cdot g}{n \cdot F_{\text{удельная}} \cdot \text{эффективность}}} = \sqrt{\frac{60\text{кг} \cdot 10\text{Н/кг}}{n \cdot 10\text{Н/см}^2 \cdot 0,03}} = \frac{45\text{см}}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

$$\frac{S_{\text{ботинка}} \cdot F_{\text{удельная}}}{g} = \frac{a^2 \text{см} \cdot 10\text{Н/см}^2}{10\text{Н/кг}} = a^2 \text{кг} \quad (5)$$

$$F_{\text{удельная}} = \frac{0,03\text{кг} \cdot 10\text{Н/кг}}{1\text{см}^2} = 0,3\text{Н/см}^2 \quad (6)$$

1) (1 балл) Лапка геккона имеет особую структуру, обеспечивающую большую площадь контакта с поверхностью. «Липучка» на каждом пальце состоит из большого числа щетинок, на щетинках – более маленькие ворсинки с лопатообразными кончиками. Притяжение отдельных ворсинок к поверхности происходит за счёт сил Ван-дер-Ваальса, которые действуют на очень маленьких расстояниях и резко уменьшаются при увеличении расстояния между поверхностями. Эта сила универсальна и ее величина мало зависит от типа поверхности, а разветвленная структура ворсинок позволяет получить хороший контакт с поверхностью любой текстуры и разделить вес геккона на множество маленьких сил.

Щетинка «прилипает» к поверхности как лента скотча: ее сложно отклеить, прикладывая силу вдоль поверхности, но гораздо легче отсоединить, если потянуть перпендикулярно поверхности.

Количественные характеристики «липучек»:

14400 щетинок на 1 мм²,
длина щетинки 100 мкм,
на каждой щетинке 400-1000 ответвлений,
ширина лопаточек 200 нм,
силы притяжения отдельных ворсинок-лопаточек (десятки мкН)

Примечание: наиболее весомым аргументом при выставлении оценки являлось упоминание межмолекулярного взаимодействия – сил Ван-дер-Ваальса.

2) (1 балл) Расчет массы геккона.

Сила сцепления одной лапки с поверхностью: (1)

(каждая лапка способна выдержать груз в 1 кг)

Масса геккона: (2)

n – минимальное количество точек опоры (при беге геккон в каждый момент времени опирается **только на 2 лапки**, две другие оторваны от поверхности).

Примечание: балл снижался за

·расчет для $n=1$ (геккон не прыгает на одной лапке!) или $n=4$ (при беге геккону все же приходится отрывать лапки от поверхности);

·расчет для 3-х лап (снижался в меньшей степени).

3) (1 балл) Для удержания геккона (60 г) используется лишь 0,04% щетинок. Оставшаяся часть щетинок либо не «приклеивается» к поверхности, либо служит «неиспользованным» запасом прочности. Поэтому, если к поверхности «прилипнут» и будут предельно нагружены **все** щетинки, то они смогут выдержать максимальный груз:

0,06 кг удерживают 0,04% щетинок

x кг удержат 100% щетинок

$x = 0,06 * 100\% / 0,04\% = 150$ кг

Для сравнения: в среднем, когда прилипают не все щетинки, но используется весь запас прочности прилипших щетинок, геккон способен выдержать груз: (3)

То есть, при опоре на 4 лапки это примерно 4 кг.

Примечание: балл снижался за

·умножение на долю используемых ворсинок вместо деления на нее.

4) (2 балла) Для Человека-Паука примем массу равной 60 кг.

Считаем липучку квадратом, сторона которого будет равна: (4), где n – минимальное число конечностей при передвижении.

Для $n=1$ (если считать, что основная нагрузка идет на 2 ноги Человека-Паука) минимальная сторона квадрата равна 45 см, для $n=3$ (если считать, что Человек-Паук передвигается на 4-х конечностях с одинаковыми «липучками») минимальная сторона квадрата равна 26 см (засчитывался любой из ответов).

Примечание: балл снижался за

·расчет площади, без оценки линейных размеров из полученной величины;

·расчет на 2 либо 4 точки опоры (меньший запас прочности в момент, когда одна конечность отрывается);

·расчет без учета эффективности.

5) (2 балла).

Один ботинок может выдержать параллельную поверхности нагрузку, равную: (5)

Что для стороны квадрата 26 см и 45 см составляет, соответственно, 376 и 2025 кг.

Как было упомянуто в первом пункте, перпендикулярная нагрузка будет меньше (т.к. меньше). Ее можно оценить из следующих соображений: когда геккон бежит по потолку, то каждая его лапа выдерживает перпендикулярную нагрузку не меньше $0,06/2 = 0,03$ кг. При этом (6), что в 33 раза меньше. Поэтому минимальная предельная перпендикулярная нагрузка составит соответственно 11,3 и 60,8 кг.

Однако такой ботинок тяжело резко оторвать от поверхности, но можно отклеить, медленно потянув с небольшим усилием за край. Как же геккон ухитряется быстро бегать? Лапка геккона – сложный живой механизм. При «отклеивании» лапки отрываются не все

щетинки сразу, лапка разбивается на отдельные маленькие одновременно и независимо открепляемые поверхности благодаря одновременному напряжению множества разных групп мышц. Поэтому, чтобы научиться быстро бегать, на ботинках Человека-Паука необходимо дополнительно создать специальный механизм «отлипания» от поверхности.

Таким образом, быстрое передвижение *затрудняют* либо *большая сила отрыва* от поверхности, либо *большое время отрыва*. Или необходимо особое строение лапок, как у геккона, и его особые навыки.

Все это *не даст* Человеку-Пауку возможности быстро передвигаться. Ситуация в некотором смысле эквивалентна передвижению человека по мокрой грязи, при котором сила отрыва конечности (за счет атмосферного давления, $F = S \cdot p$) может достигать до нескольких тысяч ньютонов, что сравнимо с максимальными нагрузками, которые способна выдержать «липучка» Человека-Паука.

Еще одно «волшебное» свойство лапок геккона – способность к самоочищению: мелкие пылинки легко «стряхиваются» с лапок. Это дает геккону возможность передвигаться по широко распространенным в природе пыльным поверхностям. Однако пылинки уменьшают площадь контакта с поверхностью, таким образом, уменьшая силу связывания с поверхностью. Поэтому «липучка» будет легче отрываться, что может привести к *увеличению* скорости передвижения, но при очень *значительном* загрязнении – к *невозможности удержаться* на поверхности.

б) (1 балл) Краткий рассказ про наноматериал с похожей иерархической структурой. Наиболее очевидный пример – искусственные «щетинки» на основе углеродных нанотрубок (есть на сайте nanometer.ru)

Примечание: наиболее частым аргументом для снижения оценки было отсутствие описания конкретного материала, наличие только размытого описания принципа его работы.

Общее примечание:

Баллы снимались за:

- отсутствие в расчетных пунктах решения каких-либо расчетных формул (непонятно, каким образом полученные цифры);

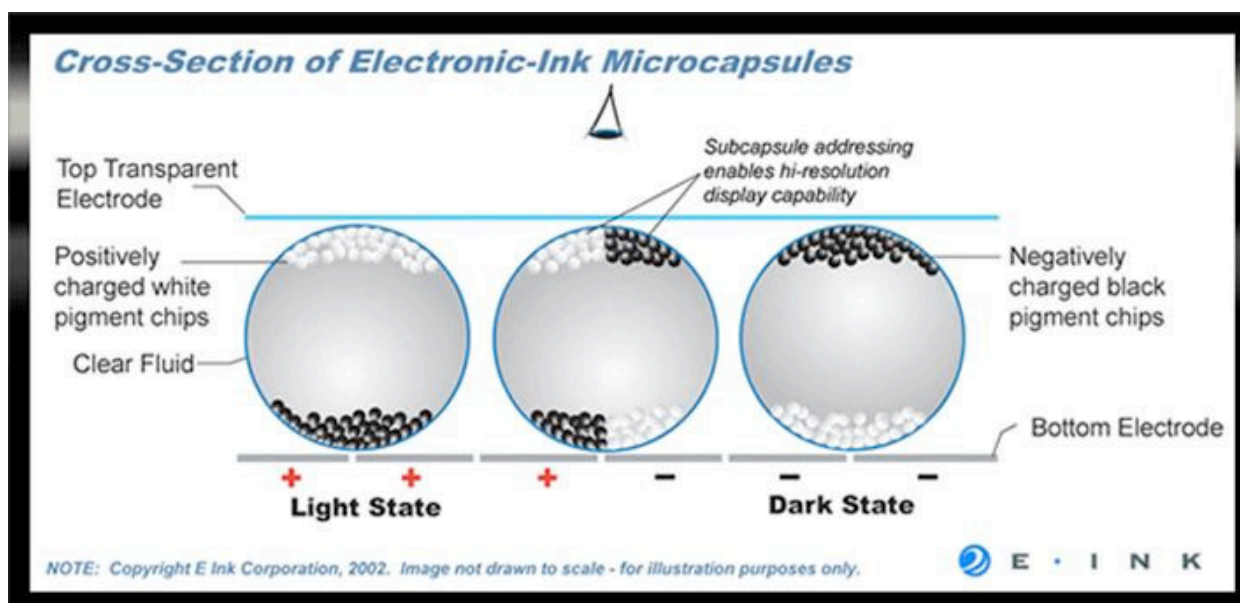
- арифметические ошибки, приводящие к кардинально другому результату, и, как следствие, к неверным выводам.

Авторам решений, продемонстрировавшим хорошее понимание сути вопроса или предложившим оригинальные идеи, за недочеты и ошибки снижалось меньше баллов.

Результаты **идентичных решений** делились на количество представивших их авторов.

ИТОГО: 8 баллов.

Электронная бумага



"Строение" одного из типов "электронной бумаги"

Сравнительно недавно рядом компаний была разработана и внедрена в производство так называемая «электронная бумага». В настоящее время электронная бумага применяется в портативных электронных устройствах («электронные книги», мобильные телефоны и т.п.).

Принцип работы электронной бумаги в простейшем случае основан на следующем. Суспензия черных и белых микрочастиц (черные заряжены положительно, белые — отрицательно) помещается в зазор от 10 мкм до 100 мкм между двумя прозрачными электродами. Каждый из электродов разделен на сетку пикселей. После приложения положительного или отрицательного напряжения к пикселю, к верхнему электроду за счет электростатических сил притянутся черные или белые частицы. Тем самым, данный пиксель окрашивается в черный или белый цвет. (Как окрасить пиксель в «серый цвет»? (1 балл))

Достоинствами электронной бумаги являются в первую очередь компактность (толщина «листа» такой бумаги сравнима с обычной) и низкое энергопотребление, которое затрачивается в основном лишь на переключение состояний.

Считая микрочастицы сферическими частицами радиуса R и обладающими зарядами q , оценить минимальное напряжение, необходимое для переключения пикселя (с черного на белый и наоборот). Плотность частиц $\rho_1 = 2000 \text{ кг/м}^3$, плотность жидкости $\rho_2 = 1000 \text{ кг/м}^3$. Считая динамическую вязкость жидкости, в которую помещены частицы, заданной (η), определить время отклика. Определить зависимость времени отклика дисплея от толщины зазора. (5 баллов) Каким должно быть напряжение на электродах, чтобы время отклика дисплея не было заметно глазом? Рассмотреть случай зазора между электродами $d = 10 \text{ мкм}$ и $d = 100 \text{ мкм}$, $R = 1 \text{ мкм}$, $q = 10e$ (e – заряд электрона), $\eta = 0.01 \text{ Па}\cdot\text{с}$. (5 баллов)

На каких еще принципах могут быть основаны технологии создания «электронной бумаги» различных видов (3 балла)?

Решение

Сравнительно недавно, рядом компаний была разработана и внедрена в производство так называемая «электронная бумага» ([e-paper](#)).

В настоящее время электронная бумага применяется в портативных электронных устройствах (устройства для чтения электронных книг, мобильные телефоны и т. п.).

Принцип работы электронной бумаги в простейшем случае основан на следующем. Суспензия черных и белых микрочастиц (черные заряжены положительно, белые — отрицательно) помещается в зазор от 10 мкм до 100 мкм между двумя прозрачными электродами. Каждый из электродов разделен на сетку пикселей. После приложения положительного или отрицательного напряжения к пикселю, к верхнему электроду за счет

электростатических сил притянутся черные или белые частицы. Тем самым, данный пиксель окрашивается в черный или белый цвет.

Достоинствами электронной бумаги являются в первую очередь компактность (толщина «листа» такой бумаги сравнима с обычной) и низкое энергопотребление.

Считая микрочастицы сферическими частицами радиуса R обладающими зарядами q , оценить минимальное напряжение, необходимое для переключения пикселя (с черного на белый и наоборот). Плотность частиц $\rho_1 = 2000 \text{ кг/м}^3$, плотность жидкости $\rho_2 = 1000 \text{ кг/м}^3$. Считая динамическую вязкость жидкости, в которую помещены частицы, заданной (η), определить время отклика. Определить зависимость времени отклика дисплея от толщины зазора.

Каким должно быть напряжение на электродах, чтобы время отклика дисплея не было заметно глазом? Рассмотреть случай зазора между электродами $d = 10 \text{ мкм}$ и $d = 100 \text{ мкм}$, $R = 1 \text{ мкм}$, $q = 10e$ (e – заряд электрона), $\eta = 0.01 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

$$F_E = Eq = \frac{\Delta U}{d} q \quad (1)$$

$$F_g = (\rho_1 - \rho_2) V g = \frac{4\pi R^3 (\rho_1 - \rho_2) g}{3} \quad (2)$$

$$\Delta U \gg F_g d / q = \frac{4\pi R^3 (\rho_1 - \rho_2) g d}{3q} \sim 0.3 + 3B \quad (3)$$

$$\Delta U = kT / q \sim 3 \cdot 10^{-3} B \quad (4)$$

$$F_{\text{вязк}} = 6\pi R \eta v \quad (5)$$

$$\tau = \frac{d}{v_{\text{вязк}}} \quad (6)$$

$$v_{\text{вязк}} = \frac{F_E}{6\pi R \eta} = \frac{\Delta U q}{6\pi R \eta d} \quad (7)$$

$$\tau = \frac{6\pi R \eta d^2}{\Delta U q} \quad (7)$$

$$v(t) = v_{\text{уст}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \gamma = 6\pi R \eta v \quad (8)$$

$$S(\tau) = \int_0^{\tau} v(t) dt = v_{\text{уст}} \left[\tau - \frac{m}{\gamma} \left(1 - \exp\left(-\frac{\gamma \tau}{m}\right) \right) \right] \quad (9)$$

$$F_E \gg F_{\text{эзиз}} \Rightarrow m\dot{v} \gg F_{\text{эзиз}} \quad (10)$$

$$v = \frac{F_E}{m} t \Rightarrow \tau = \sqrt{\frac{2dm}{F_E}} \quad (11)$$

$$v_{\text{уст}} = \frac{\Delta U q}{6\pi R \eta d} \sim \frac{F_E}{m} \sqrt{\frac{2dm}{F_E}} = \sqrt{\frac{2dF_E}{m}} = \sqrt{\frac{2d\Delta U q}{m}} \quad (12)$$

$$d^2 \sim \frac{\Delta U q m}{2(6\pi R \eta)^2} \quad (*) (13)$$

$$\tau = \frac{6\pi R \eta d^2}{\Delta U q} \Rightarrow \Delta U = \frac{6\pi R \eta d^2}{\tau} \sim 3 \cdot 10^4 \text{ В} \quad (14)$$

Рассмотрим силы, действующие на микрочастицы «электронной бумаги». Чтобы переключение происходило в любом случае, необходимо, чтобы электростатические силы, действующие на частицу, превышали силу тяжести и температурные флуктуации. Будем считать, что частица находится в однородном электрическом поле электродов, взаимодействием частиц друг с другом пренебрегаем. Электростатическая сила, действующая на частицу равна: (1)

Равнодействующая силы тяжести и силы Архимеда, которая должна быть гарантированно скомпенсирована управляющей электростатической силой, равна: (2)

Характерную энергию заряженной частицы в электрическом поле оценим как $W = \Delta U q$, а характерную энергию тепловых флуктуаций - как kT . Таким образом, для нормальной работы должны выполняться условия $F_E \gg F_g$ и $W \gg kT$.

Отсюда получаем оценки для минимального напряжения: (3)

Таким образом, температурные флуктуации в этом случае пренебрежимо малы. Минимальное напряжение определяется гравитационными силами.

При рассмотрении динамических характеристик, таких, как, например, время отклика дисплея, необходимо учесть силу вязкого трения, действующую на частицу - (4) - формула Стокса для силы вязкого трения, действующей на шар, движущийся в вязкой среде со скоростью v . Время отклика можно оценить из следующего соотношения: (5), где установившаяся скорость равна: (6). В итоге, для времени отклика получаем оценку: (7).

Однако, в случае тонкого зазора между электродами скорость частицы может не успеть установиться: необходимо рассмотреть ускоренное движение частицы при включении управляющего потенциала. Рассмотрев движение сферической частицы в вязкой среде, можно получить зависимость скорости от времени: (8).

Чтобы определить время отклика, нужно определить время, необходимое частице, чтобы преодолеть расстояние между электродами: (9).

Для точного определения времени отклика нужно решить трансцендентное уравнение $S(\tau) = d$ относительно τ . Это можно сделать только численно. Однако можно аналитически рассмотреть два крайних случая. Случай толстого зазора был рассмотрен выше. В случае тонкого зазора, когда скорость частицы мала, и, соответственно, выполняется условие (10). Получим зависимость скорости на начальных этапах и время отклика для тонкого зазора: (11).

Определим, какой зазор можно считать тонким, а какой – толстым. Будем считать, что если на толщине зазора частица набирает скорость, сравнимую с максимальной установившейся, то зазор толстый. Другими словами: (12) , откуда: (13)

Критической частотой, которую еще воспринимает человеческий глаз принято считать 25 Гц (25 кадров в секунду). Таким образом, для критического времени отклика получим 0.04 с. Оценим напряжение, исходя из предположения, что зазор «толстый» для случая $d=100$ мкм: (14).

Проверим теперь, как соотносится полученный результат с оценкой (*). Получается, что зазор является толстым и оценка произведена правильно. Такая большая величина напряжения указывает на недостаток «электронной бумаги» - ее инерционность. Поэтому она, как правило, используется лишь для отображения более-менее статических изображений, например, текста. Возможный путь улучшения временных характеристик лежит в уменьшении зазора.

Проведем те же вычисления для $d=10$ мкм. Аналогичная оценка для напряжения дает: 300 В . Проверив критерий «толщины», можно убедиться, что зазор также является «толстым», следовательно, сделанная оценка верна.

Другими технологиями создания «электронной бумаги» является использование двухцветных магнитных частиц, электрохромных материалов, жидких кристаллов и светоизлучающих диодов.

Школьники - Химия

Вот в чем загвоздка!

В качестве материала для протезов и имплантантов, а также соединительной «арматуры» в современной медицине все чаще используют легкий, тугоплавкий и твердый серебристо-белый металл (кстати, из него же часто делают прочные корпуса подводных лодок). Обладая сравнительно высокой химической активностью, он не окисляется на воздухе при комнатной температуре благодаря прочной оксидной пленке. Недавно ученые научились придавать образцам этого металла наноструктуру (ультрамелкозернистую структуру), характеризующуюся размером зерен в 100 нм по сравнению с размером зерна в 25 мкм в исходном материале. Наноструктурированные образцы обладают большей прочностью по сравнению с исходными, адгезия клеток на них происходит значительно быстрее и эффективнее, чем на образцах, не обладающих наноструктурой.

Назовите металл (1 балл)

Что служит сырьем для его производства? Напишите уравнения реакций, описывающие процесс его получения из наиболее распространенного минерала (2 балла).

Какими методами удастся придать металлу такую наноструктуру и почему она оказывается эффективной для улучшения ряда механических характеристик (4 балла)?

Приведите другие примеры, когда наноструктурированный материал оказывается более прочным, чем материал того же состава, но не обладающий наноструктурой (2 балла).

Какими свойствами должен обладать материал, используемый в качестве имплантанта (2 балла)?

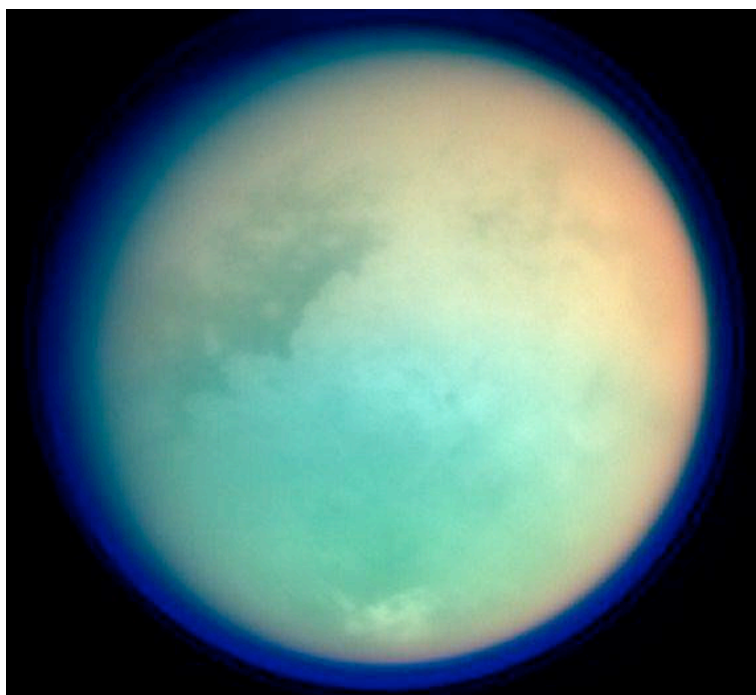
Благодаря чему клетки оказываются биосовместимыми с металлом, и как влияет наноструктурирование на этот параметр (2 балла)?



Подводная лодка тоже использует этот металл...

Решение

1. Металл, о котором идет речь – титан. Только он отвечает перечисленным свойствам (легкий, твердый, тугоплавкий, нетоксичный).



Титан - спутник...

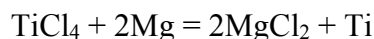
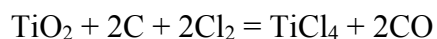


Титан - божество...



Титан - металл "для всего"...

2. Сырьем для его производства служит рутил TiO_2 . Рутил хлорируют в присутствии восстановителя, а полученный хлорид титана(IV) восстанавливают магнием или натрием.



Полученный продукт представляет собой пористую губчатую массу (титановую губку), которую переплавляют в вакууме или очищают методом иодидного рафинирования.

3. Для придания титану наноструктуры используют методы интенсивной пластической деформации кручением, угловым прессованием, ковкой.

4. Дамасская сталь намного прочнее обычной стали

5. Биосовместимость (отсутствие негативных факторов при взаимодействии с тканями организма), значительная механическая прочность, особенно под действием циклических нагрузок, легкость механической обработки, сравнительно низкая стоимость

6. Поверхность титана покрыта прочной тонкой пленкой оксида, которая и определяет его биосовместимость. Наноструктурирование увеличивает площадь поверхности зерен благодаря уменьшению их размера и кроме того изменяет морфологию оксидной пленки, увеличивая протеиновое взаимодействие.

7. Объем пленки примерно равен объему кольца, представляющему собой разность объемов двух цилиндров с радиусами $R_1 = 7 \times 10^{-3}$ м и $R_2 = (7 \times 10^{-3} + 10^{-8})$ м:

$$V = \pi(R_2^2 - R_1^2) = 6,6 \times 10^{-11} \text{ м}^3 = 6,6 \times 10^{-5} \text{ см}^3.$$

$$m = \rho V = 264 \text{ мкг}, n(TiO_2) = n(Ti) = m/M = 26,4/79,88 = 3,3 \text{ мкмоль}$$

$$N = nN_A = 3,3 \times 10^{-6} \times 6,02 \times 10^{23} \sim 2 \times 10^{18}$$

Ответ: 2×10^{18}

Кто сказал, что «вечные ценности» не стареют?..



Обычное золото...

Органические соединения нередко используются для стабилизации неорганических наночастиц, образуя на поверхности последних своеобразный защитный слой, препятствующий агрегации наночастиц, их окислению и протеканию других нежелательных химических реакций. Обычно для этой цели применяют различные тиолы, амины, фосфины, фосфиноксиды и другие вещества, содержащие атом с неподеленной парой электронов. Например, при восстановлении HAuCl_4 борогидридом натрия в присутствии додецилтиола образуются наночастицы золота диаметром 3,9 нм, покрытые монослоем тиола. При стоянии на воздухе этот «раствор» постепенно «старееет». При этом средний диаметр наночастиц золота увеличивается до 6,2 нм.

Какая часть (в %) молекул додецилтиола при «старении» перейдет в раствор? В виде каких соединений они будут находиться в растворе? (3 балла)

Другой метод получения наночастиц золота заключается в восстановлении NaAuCl_4 цитратом натрия (тринатриевой солью 3-гидрокси-3-карбоксопентандиовой кислоты) в присутствии 12-аминододецилтиола.

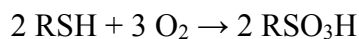
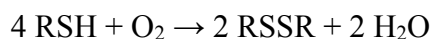
Напишите уравнения протекающих при этом реакций. Рассчитайте объем газа, выделившегося при образовании 1 г наночастиц золота. (4 балла)

Обе указанные реакции проводили в двухфазной системе октанол-вода. В какой фазе будут находиться полученные «растворы» наночастиц золота? Обоснуйте Ваш ответ. (2 балла)

Решение

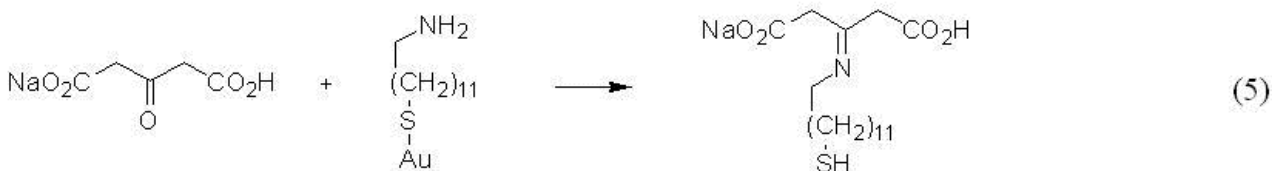
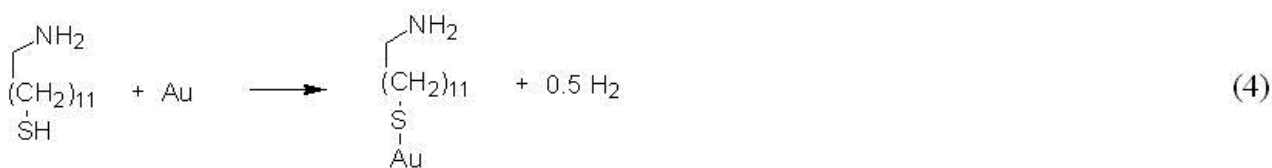
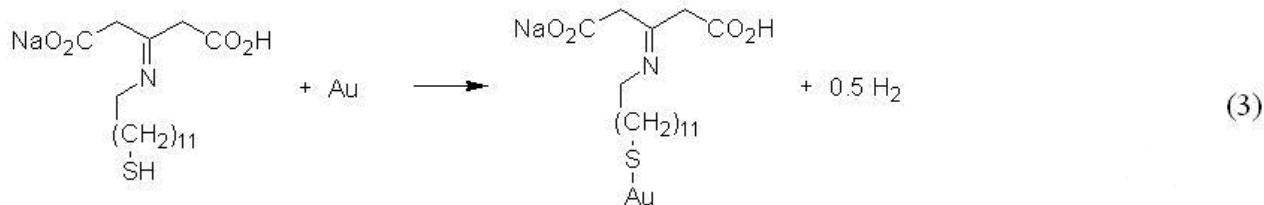
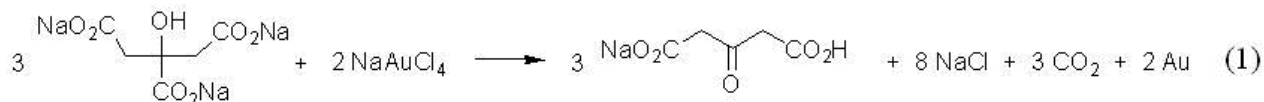
1. Пусть было x см³ золота. Поскольку $v = (4/3)\pi r_s^3$, количество наночастиц до «старения» равно $x / (4/3) \pi r_s^3$. Площадь поверхности одной частицы $4\pi r_s^2$. Суммарная площадь поверхности равна $4\pi r_s^2 x / (4/3) \pi r_s^3 = 3x / r_s$. Аналогично, суммарная площадь поверхности частиц после «старения» равна $3x / r_f$. Тогда площадь поверхности частиц после «старения» равна $r_s / r_f = 3,9 / 6,2 = 0,63$ от площади поверхности свежееобразованных частиц.

Следовательно, 37% додецилтиола перешло в раствор. На воздухе додецилтиол окисляется с образованием дисульфида или додецилсульфоновой кислоты.



Расчет доли молекул, перешедших в раствор, – 1 балл. Превращение в сульфиды – 1 балл, в сульфоновые кислоты – еще 1 балл. Всего 3 балла.

2. Первая реакция – восстановление тетрахлораурата цитратом (1)



Кроме нее будут протекать реакция между карбонильной группой продукта окисления цитрат-иона и аминогруппой аминотиола и реакция тиола с поверхностью частиц золота. Любая последовательность таких реакций считается правильной. (2), (3), (4), (5).

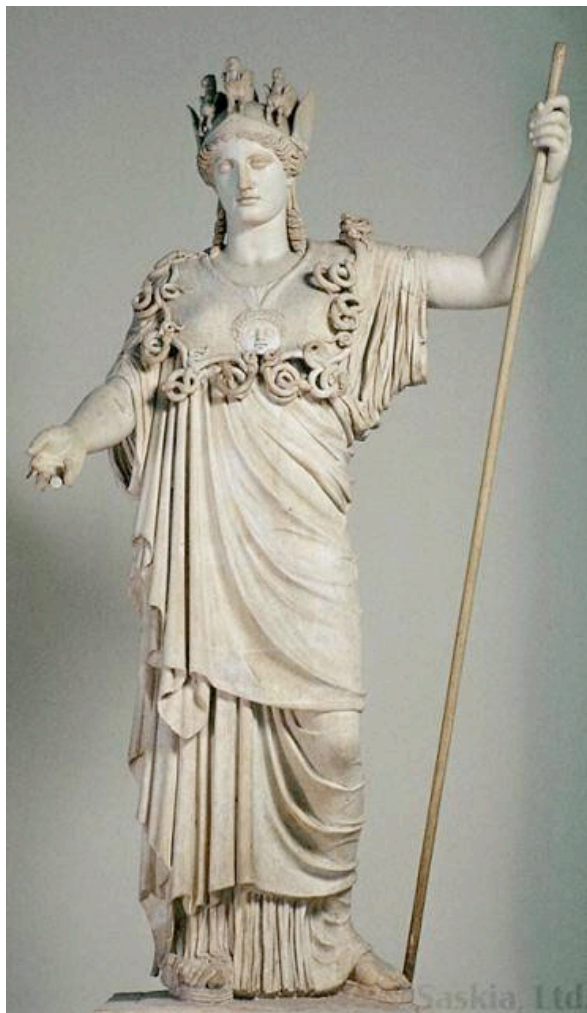
Согласно первому уравнению реакции, образование 2 моль золота сопровождается выделением 3 моль CO_2 . Следовательно, при образовании 1 г наночастиц золота выделится $67,2/394 = 0,17 \text{ л } \text{CO}_2$.

Уравнение реакции цитрата с тетрахлорауратом – 1 балл. Уравнение реакции образования имида – 1 балл. Уравнение реакции тиола с поверхностью частиц золота – 1 балл. Расчет объема выделившегося газа – 1 балл. Всего 4 балла.

3. В первом случае на поверхности наночастиц золота находятся гидрофобные группы $C_{12}H_{25}$. Поэтому наночастицы золота будут смачиваться толуолом с образованием «раствора» в толуоле. Во втором случае на поверхности наночастиц будут находиться заместители, содержащие терминальные карбоксильные группы, что делает наночастицы «растворимыми» в воде. В обоих случаях мы имеем дело не с истинным раствором, но это не влияет на ответ.

Два ответа по 1 баллу. Всего 2 балла.

Металл победоносной богини



Победоносная Богиня...

Пиролизом в присутствии водорода на оксидном катализаторе при 950°C получены диаметром 3 – 6 нм, состоящие из двух- трех Полученный продукт очищали от примеси катализатора, обрабатывая его, а затем высушивали в вакууме. Комплекс палладия с дибензилиденацетоном (dba) состава $\text{Pd}2(\text{dba})3$ растворили в толуоле, раствор профильтровали и внесли в него в атмосфере аргона полученные ранее

..... Выделившийся при охлаждении черный осадок нанокатализатора отделили от желтого раствора, фильтрованием, промыли и высушили. Испарением фильтрата можно регенерировать весь, использованный для синтеза комплекса.

Заполните многоточия в тексте словами (3 балла).

Что представляет собой катализатор (2 балла)? Как он влияет на равновесие в обратимой химической реакции (2 балла)?

В какой степени окисления находится палладий в исходном комплексе (1 балл)?

Полученный катализатор можно использовать для гидрирования непредельных соединений. Назовите два вещества, не являющиеся изомерами, которые можно получить гидрированием дифенилацетилена (2 балла).

Какие модификации углерода способны образовывать комплексы с палладием? Приведите примеры подобных соединений (2 балла).

Какова природа связи металл-углерод в этих соединениях (1 балл)?

Применяется ли палладий в топливных ячейках и почему (2 балла)?

Решение



Слиток (одна унция) палладия.

1) Пиролизом метана (возможно – этана) в присутствии водорода на оксидном катализаторе при 950°C получены углеродные нанотрубки диаметром 3 – 6 нм, состоящие из двух- трех слоев. Полученный продукт очищали от примеси катализатора, обрабатывая его кислотой, а затем высушивали в вакууме. Комплекс палладия с дибензилиденацетоном (dba)

состава $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ растворили в толуоле, раствор профильтровали и внесли в него в атмосфере аргона полученные ранее нанотрубки. Выделившийся при охлаждении черный осадок нанокатализатора отделили от желтого раствора, фильтрованием, промыли и высушили. Испарением фильтрата можно регенерировать весь дибензилиденацетон, использованный для синтеза комплекса.

2) Катализатор представляет собой π -комплекс палладия с углеродной нанотрубкой.

3) В степени окисления 0. Это следует из того, что лиганд dba находится в комплексе в нейтральной форме.

4) При гидрировании дифенилацетилена образуются цис-дифенилэтилен и дифенилэтан.

5) Комплексы с палладием помимо нанотрубок могут образовывать фуллерены, двойные связи в которых обладают повышенной реакционной способностью. Например, известны соединения $(\text{C}_{60})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ и $(\text{C}_{70})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$, где R – органический радикал.

6) В этих соединениях реализуется π -связь – между d-орбиталями атома палладия и не участвующими в гибридизации p-электронами углерода (формирующими собственную π -систему).

Смотри статью В. И. Соколов, Н.А. Бумагин, Э.Г. Раков, И.В. Аношкин, М.Г. Виноградов, Российские нанотехнологии, 2008, т. 3, номер 9 – 10, с. 84

7) Палладий может быть использован в топливных ячейках как катализатор окисления водорода кислородом.

Мыльная опера



Знакомые всем с детства мыльные пузыри...

Каждый из вас, безусловно, имел дело с мылом. Обыкновенное мыло – это натриевая соль стеариновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COON}$. Однако в воде с ним начинают происходить самые настоящие чудеса, поскольку оно – поверхностно-активное вещество.

Что такое ПАВ? (1 балл) Как они используются в нанотехнологиях? (2 балла)

Чем обусловлено моющее действие мыла? (1 балл) Почему мыло лучше моет в теплой воде? (1 балл) Почему начиная с некоторой концентрации мыла оно начинает мыть

гораздо лучше, а потом – гораздо хуже? (3 балла) Почему стирка становится затруднительной в «жесткой» воде и как с этим бороться? (2 балла)

Смегма – по гречески «мыло». Что такое смектики и как такие системы могут использоваться при получении наноструктурированных материалов (2 балла)?

Мыло образует сферические мицеллы радиусом 12.5 нм. Площадь поперечного сечения «аниона мыла» в адсорбционном насыщенном слое равна 0.25 нм². Длина «аниона мыла» составляет приблизительно 2.5 нм. Мицеллы мыла начинают появляться, если концентрация мыла превышает $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Сколько пачек мыла нужно растворить в луже, расположенной перед зданием Химического факультета, чтобы полностью покрыть ее адсорбционным монослоем? Площадь лужи 50 м², масса пачки 100 г. (2 балла)

Сколько «анионов мыла» формируют мицеллу? Сколько мицелл может образоваться из пачки мыла? (2 балла)

Каково среднее расстояние между «анионами мыла» в растворе, концентрация которого $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л? (2 балла)

Решение

1) ПАВ (поверхностно-активные вещества) – это вещества, которые самопроизвольно концентрируются на поверхности раздела фаз и снижают межфазное поверхностное натяжение. В общем случае частицы ПАВ дифильное строение, то есть состоят из полярной группы и неполярного углеводородного радикала.

50% ПАВ применяется в бытовой химии (моющие и чистящие средства, косметические препараты). Кроме того, ПАВ используются в следующих процессах:

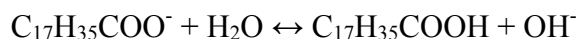
- диспергирование с образованием наночастиц и наносистем, а также для их стабилизации;
- регулирование структурообразования и устойчивости дисперсных систем (производство стройматериалов, реология почв, бурение);
- управление процессом смачивания (флотация, разделение и концентрирование горных пород, руд и минералов).

2) Обыкновенное мыло представляет собой соль, хорошо растворимую в воде и диссоциирующую на ионы. Стеарат-анион намного больше по размерам, чем катион натрия, и со держит гидрофильную (гидроксильная группа) и гидрофобную (углеводородный радикал) части. Моющее действие мыла в общем заключается в следующем:

а) стеарат-анионы располагаются вдоль поверхности раздела мыльный раствор-воздух, ориентируясь гидрофильными частями к раствору, а гидрофобными – на воздух. В результате поверхностное натяжение мыльного раствора по сравнению с чистой водой сильно снижается, и мыльный раствор существенно легче смачивает загрязнения. В частности, поверхностное натяжение чистой воды при температуре 293 К составляет 72.75 мДж/м², а для 0.005 молярного раствора мыла эта величина уже равна 30 мДж/м², т.е. почти в 2.5 раза меньше.

б) при некоторой концентрации мыла (так называемой ККМ – критической концентрации мицеллообразования) анионы мыла образуют в растворе мицеллы, то есть наноразмерные агрегаты. На первом этапе мицеллы адсорбируются на поверхности частиц загрязнений, а на втором частицы загрязнений внедряются в мицеллы и переходят вместе с ними в раствор (так называемая солубилизация, то есть растворение нерастворимых веществ в присутствии поверхностно-активных добавок).

в) важную роль в моющем действии обыкновенного мыла играют также процессы гидролиза. Стеариновая кислота – слабая (константа кислотности около $1.5 \cdot 10^{-5}$), и ее соли гидролизуются по аниону. Схему гидролиза можно представить так:



Хотя константа гидролиза равна $K_w/K_a = 10^{-14}/1.5 \cdot 10^{-5} = 6.7 \cdot 10^{-10}$, этого вполне достаточно, например, 0.1 молярный раствор мыла имеет pH около 9.

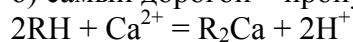
3) Для эффективного моющего действия концентрация мыла в растворе должна быть достаточной. Растворимость мыла, как и многих других солей, в воде заметно возрастает с ростом температуры. Кроме того, при повышении температуры воды заметно снижается ее поверхностное натяжение, что также способствует лучшему смачиванию частиц грязи.

4) Начиная с некоторой концентрации мыла (так называемой ККМ – критической концентрации мицеллообразования) в системе происходит образование мицелл. Для обыкновенного мыла эта величина довольно мала и составляет $1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поэтому ниже ККМ моющее действие мыла обусловлено только снижением поверхностного натяжения, а выше ККМ – еще и солубилизацией (см. выше). Если мыла становится слишком много, то оно начинает расходоваться впустую, так как, во-первых, формируются многослойные цилиндрические мицеллы, а во-вторых, часть мыла образует гелеобразные или твердообразные агрегаты и не участвует в моющем процессе, кроме того, изолируя отмываемую поверхность от воды.

5) Жесткая вода – это вода с повышенным содержанием ионов кальция и магния, которые образуют нерастворимые в воде стеараты $Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$ или $Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$. С жесткостью можно бороться разными способами:

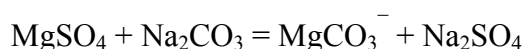
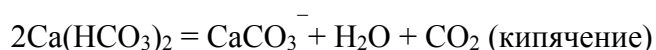
а) радикальный – использовать другое моющее средство, не образующее малорастворимых соединений с кальцием и магнием.

б) самый дорогой – пропускать воду через ионообменные смолы, например



Затем воду пропускают через анионит для удаления протонов.

в) самый простой – кипячение (только для карбонатной жесткости) или замена катионов кальция и магния на другие, с которыми мыло не дает осадка.



Замечание: предложенный некоторыми авторами решений способ борьбы с жесткой водой «мыть мыло до тех пор, пока все соли жесткости не выпадут в осадок», не может

быть признан оптимальным, поскольку это долго и неэкономично. Современные ученые не могут советовать такой подход современным домохозяйкам.

б) Сметтики – это самая упорядоченная разновидность жидких кристаллов. Особенностью сметтиков является то, что молекулы располагаются в двумерных слоях, причем центры тяжести молекул, формирующих слои, подвижны в двух измерениях (на сметтической плоскости). Формирование сметтических фаз характерно для жидкокристаллических соединений, молекулы которых содержат длинные концевые алкильные либо алкоксильные группировки.

В нанотехнологиях жидкие кристаллы используются как шаблоны для управляемого создания упорядоченных наноструктур, нанобиосенсоров, микромодуляторов света, различных встраиваемых датчиков.

При оценке ответов на предыдущие вопросы учитывалась не только правильность, но и полнота ответа, а также четкость ответа на конкретно поставленный вопрос. К сожалению, некоторые ответы грешили излишним объемом (по другому это называется «лить воду на мельницу») в сочетании с неконкретностью и размытостью (а посему больше походили на эссе на тему «Все, что я смог найти о мыле в Интернете»).

7) Площадь лужи 50 м^2 , площадь поперечного сечения "аниона мыла" в адсорбционном насыщенном монослое равна 0.25 нм^2 , отсюда число "анионов мыла", необходимо для создания монослоя, равно $50 \text{ м}^2 / 0.25 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 = 2 \cdot 10^{20}$, что составляет $2 \cdot 10^{20} / 6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} = 3.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$. Молярная масса мыла равна 306.52 г/моль , откуда искомая масса мыла составляет $3.32 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 306.52 \text{ г/моль} = 0.1 \text{ г}$. То есть одной пачки будет достаточно, более того, ее хватит на 1000 таких луж!

8) Площадь поперечного сечения "аниона мыла" 0.25 нм^2 , длина аниона мыла составляет 2.5 нм , отсюда объем одной "молекулы мыла" приблизительно равен $0.25 \text{ нм}^2 \cdot 2.5 \text{ нм} = 0.625 \text{ нм}^3$. Объем "мицеллы мыла" $V = 4/3\pi r^3 = 4/3 \cdot \pi \cdot (12.5 \text{ нм})^3 = 8181 \text{ нм}^3$. Тогда число "анионов мыла" (исходя из предположения, что "анионы мыла" в мицелле уложены плотно и без пустот) равно $8181 \text{ нм}^3 / 0.625 \text{ нм}^3 = 13090$. 1 пачка мыла весит 100 г, т.е. в ней содержится 0.326 моль или $1.96 \cdot 10^{23}$ молекул мыла. Отсюда нетрудно подсчитать, что из пачки мыла может образоваться $1.48 \cdot 10^{19}$ мицелл.

Принимались и другие разумные оценки числа молекул в мицелле, если они давали величины того же порядка.

9) Концентрация $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ означает, что в 1 дм^3 раствора находится $1.8 \cdot 10^5 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.08 \cdot 10^{19}$ анионов. Тогда объем раствора, приходящийся на один анион, равен $V = 0.001 \text{ м}^3 / 1.08 \cdot 10^{19} = 9.26 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$. Если это пространство аппроксимировать кубом с анионом мыла в центре, то сторона такого куба равна $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, то есть расстояние между анионами в этом случае порядка 45 нм. Здесь опять же принимались любые разумные способы расчета – можно было, например, аппроксимировать пространство вокруг аниона не кубом, а сферой.

О золоте Фарадея за чашкой кофе



Просто чашка кофе для повышения настроения...

Уже во времена Майкла Фарадея было хорошо известно, что чем мельче размер частиц молотого кофе, тем дольше эти частицы будут плавать в воде и тем полнее и насыщеннее будет вкус напитка. Минимальный размер зерен кофе, который удавалось получить в начале 19 века, составлял 10 микрон.

Почему частицы кофе в чашке Фарадея не оседали на дно мгновенно под действием силы тяжести? (1 балл)

В каких условиях частицы могли бы не оседать на дно чашки, а наоборот всплывать на поверхность? Как этого добиться? (3 балла)

В течение какого времени после приготовления кофе Фарадей мог спокойно завтракать, не боясь полного осаждения всех частиц кофе? Высота чашки Фарадея 15 см. (2 балла)

Примечание: скорость оседания частиц в жидкости можно оценить по формуле $v = 2(\rho_1)g^2(\rho - \rho_0)g/9\eta$, где g – размер частиц, ρ – плотность материала частиц, ρ_0 – плотность воды, g – ускорение свободного падения, η – вязкость воды. Плотность кофе примите равной 1.1 г/см^3 , остальные данные найдите самостоятельно.

Фарадей сумел решить проблему получения наночастиц, взвешенных в жидкости, правда, не для кофе, а для золота. Полученные им в 1845 г. золи золота не выказывали никаких признаков формирования осадка вплоть до смерти ученого в 1867 году. Более того, эти золи без осадка сохранились до сих пор и демонстрируются в Британском музее.

Оцените по этим данным размер наночастиц золота, полученных Фарадеем. Высота уровня жидкости в пробирке Фарадея 25 см. (2 балла)

Каким же образом Фарадею без использования современных синтетических методов удалось получить частицы столь малого размера? Напишите уравнения реакций, которые могут приводить к образованию золь золота. Почему частицы в золе Фарадея не «слипаются» в более крупные агрегаты? (3 балла)

Осаждение взвешенных в жидкости наночастиц может быть ускорено при помощи ультрацентрифугирования.

На чем основан этот способ? (1 балл)

За какое время можно полностью осадить золь Фарадея в ультрацентрифуге, ротор которой вращается со скоростью 1000 оборотов в секунду? Высота уровня жидкости в пробирке с золем Фарадея 25 см. (3 балла)

Не произойдет ли разрушение пробирки при ультрацентрифугировании с такой скоростью? Масса содержимого пробирки 27 г. (2 балла)

Решение



Майкл Фарадей (22 сентября 1791 — 25 августа 1867) — английский физик, химик и физико-химик, основоположник учения об электромагнитном поле, член Лондонского королевского общества (1824)

1) Мгновенное оседание частиц не происходит, так как силе тяжести, действующей на частицу, противодействует сила трения, которая возникает при движении частицы в жидкости. Броуновское движение, о котором писали многие авторы решений, начинает оказывать заметное влияние на скорость осаждения частиц только в том случае, когда частиц очень малы и сопоставимы с размерами молекулы воды. Вряд ли это применимо к частицам кофе, которые в 10^5 раз больше. Аналогия: будут ли влиять на скорость падения футбольного мяча радиусом 10 см пылинки радиусом 1 микрон?

2) Очевидно, что частицы будут всплывать на поверхность, если плотность частиц будет меньше плотности жидкости (тогда это уже не сила тяжести, а наоборот Архимедова сила). В случае чашки кофе можно попробовать следующие подходы:

- Вывести соответствующий сорт кофе – дорого и долго, но надежно;
- Заменить воду на более плотную жидкость – в простейшем случае хорошенько подсластить кофе – просто, но не факт, что сильно поможет, хотя известно, что, например, яйцо или картофеляина тонут в чистой воде, но всплывают в соленой;
- Охладить кофе до 4°C (именно при этой температуре вода имеет наибольшую плотность) – опять очень просто, но невкусно и, по-видимому, еще менее надежно, т.к. необходимо, чтобы плотность кофе почти равнялась плотности воды.

$$t = 9h\eta / 2r^2(\rho - \rho_0)g = 9 * 0.15\text{ м} * 10^{-3} (\text{Па} * \text{с}) / 2 * (10^{-5}\text{ м})^2 * (1100 - 1000 \text{ кг/м}^3) * 9.8\text{ м/с}^2 = 6888 \text{ с} = 1.9 \text{ ч.} \quad (\text{Формула 1})$$

$$r^2 = 9h\eta / 2(\rho - \rho_0)gt = 9 * 0.25 \text{ м} * 10^{-3} (\text{Па} * \text{с}) / 2 * (19320 - 1000 \text{ кг/м}^3) * 9.8 \text{ м/с}^2 * 5.17 * 10^9 \text{ с} = 1.21 * 10^{-18} \text{ м}^2, \text{ т.е. } r = 1.1 * 10^{-9} \text{ м, т.е. } 1.1 \text{ нм.} \quad (\text{Формула 2})$$

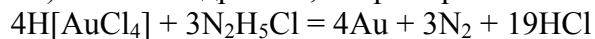
$$t = 9h\eta / 2r^2(\rho - \rho_0)a = 9 * 0.25 \text{ м} * 10^{-3} (\text{Па} * \text{с}) / 2 * (6.2 * 10^{-10})^2 \text{ м}^2 * (19320 - 1000 \text{ кг/м}^3) * 9.86 * 10^6 \text{ м/с}^2 = 16202 \text{ с или } 4.5 \text{ часа.} \quad (\text{Формула 3})$$

Принимались и другие реалистичные предложения, например, вывести сорт кофе с пористыми микрозернами.

3) Скорость осаждения v равна длине пути частицы h , деленной на время t , за которое этот путь пройден. Тогда для указанных условий получаем **формулу 1**

4) По этой же формуле, учитывая, что плотность золота равна около 19320 кг/м^3 , а временной промежуток составляет $(2009-1845)*365*24*3600 = 5.17*10^9 \text{ с}$ получаем **Формулу 2**

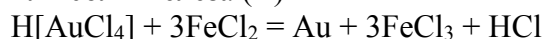
5) Фарадей использовал восстановление тетрахлороаурата (III) водорода («золотой кислоты») солями гидразина, например:



Можно использовать и другие восстановители, в частности формальдегид



или соли железа (II)



«Слипание» частиц не происходит, по-видимому, из-за того, что на поверхности формирующихся наночастиц происходит избирательная адсорбция каких-либо ионов (например, протонов). В результате образующиеся частицы становятся одинаково заряженными, и их агрегации препятствуют силы электростатического отталкивания.

6) Ультрацентрифугирование основано на том, что при быстром вращении пробирки возникает центростремительное ускорение, на несколько порядков превосходящее ускорение свободного падения.

7) Длина окружности l , по которой происходит вращение, равна $2 * \rho * 0.25 \text{ м} = 1.57 \text{ м}$, тогда скорость частицы в центрифуге w равна $1.57 \text{ м} * 1000 \text{ с}^{-1} = 1570 \text{ м/с}$. Отсюда центростремительное ускорение $a = w^2/r = (1570 \text{ м/с})^2/0.25 \text{ м} = 9.86*10^6 \text{ м/с}^2$. Тогда время оседания частиц из золя Фарадея составит **Формулу 3**

8) Оценка силы, действующей на дно пробирки, дает величину $F = ma = 0.027 \text{ кг} * 9.86*10^6 \text{ м/с}^2 = 266220 \text{ Н}$. Эта сила эквивалентна силе тяжести, действующей на тело массой 27165 кг , т. е. больше 27 тонн. Очевидно, что дно обычной пробирки такой силы не выдержит. Без использования специальной пробирки для центрифугирования здесь не обойтись.

Важное замечание: в данном случае для упрощения задачи из условия был убран радиус ротора центрифуги, и подразумевалось, что дно пробирки лежит на оси вращения (то есть длина пробирки есть радиус оси вращения). Если авторы предлагали свои разумные варианты решений, в частности с использованием собственных значений радиуса ротора центрифуги, то эти решения, безусловно, принимались. Полную версию задачи такого типа (с решением) Вы можете найти в учебнике Д. Джанколи «Физика» (М : Мир, 1989 г.) на стр. 130-131 первого тома.

Примечание: формулы указанные в решении находятся в прикрепленном файле

Он сделал это SAM!

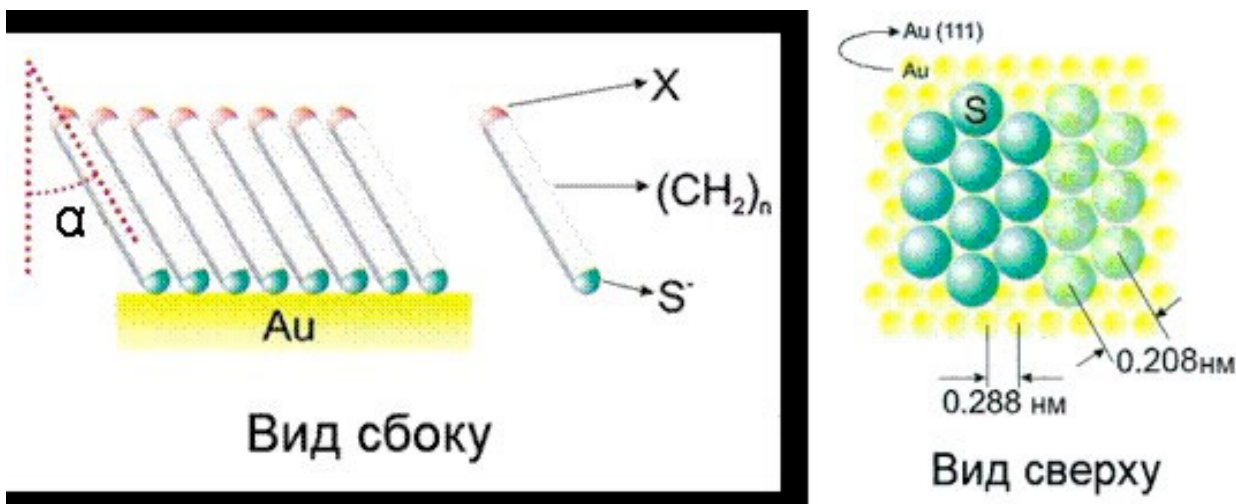
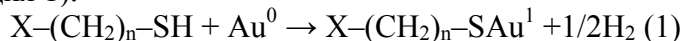


Схема образования SAM

Длинноцепочечные алкантиолы образуют упорядоченные плотноупакованные самособирающиеся монослои на поверхности золота и некоторых других металлов. Формально при этом происходит разрыв тиольной связи S–H с образованием связи Au–S (реакция 1).



При этом атомы серы размещаются на поверхности золота (111), как показано на рисунке 1, что приводит в оптимальных условиях к образованию плотноупакованного слоя. Кроме того, как правило, молекулы алкантиолов выстраиваются на поверхности не строго перпендикулярно ей, а под некоторым углом.

Почему молекулы в таком «самособирающемся слое» (self-assembling monolayer, SAM) расположены не хаотично, а образуют упорядоченную структуру (**2 балла**)? Почему в качестве подложки применяют обычно золото и серебро (**2 балла**)?

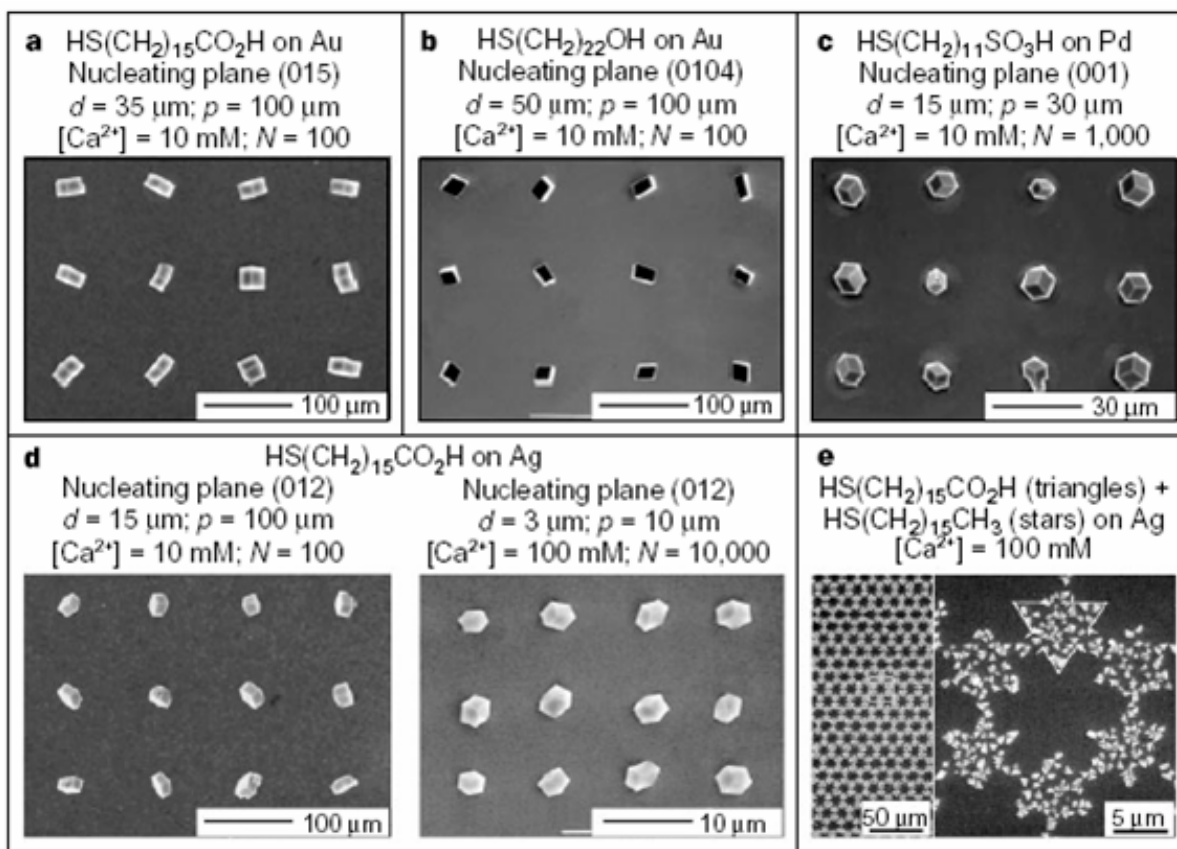
Рассчитайте массу монослоя октадеканантиола ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SH}$) на поверхности золота, представляющей собой квадрат со стороной 0.1 см. (**3 балла**)

Сколько атомов серы приходится на 1 атом золота на поверхности? (**2 балла**)

Толщина самособирающегося слоя зависит не только от длины алкановой цепи, но и от угла наклона, который образуют молекулы алкантиолов по отношению к поверхности. Рассчитайте, во сколько раз слой из идентичных молекул алкантиолов будет толще на поверхности серебра, чем на поверхности золота, если в первом случае (Ag) угол, обозначенный α на рис. 1, составляет 10° , а во втором (Au) – 30° . (**3 балла**) Для расчетов примите диаметр атома золота равным 0.288 нм, а серы – 0.208 нм.

Прим.: диаметр серы исправлен на величину 0.208 нм.

Решение



Практическое использование монослоев - контактная микропечать самособирающимися монослоями с последующим формированием ориентированных эмбриокристаллов кальцита (CaCO₃).

SAM - англоязычная аббревиатура, **Self-Assembling-Monolayers**, **самособирающиеся монослои**.

а) Самосборка упорядоченного слоя – самопроизвольный процесс, так как при этом уменьшается энергия Гиббса за счет энтальпийного фактора.

б) Золото и серебро образуют прочную ковалентную связь с атомом серы.

(1). Атомы серы на поверхности золота образуют плотнейшую упаковку. При этом количество молекул октадеканотиола на поверхности площадью 0.1 см² будет равно произведению числа молекул в ряду (N_M) на количество рядов (N_P).

N_M = 0.1 см / d_S = 0.1 см / 0.208 нм = 0.1 10⁻² м / 0.208 10⁻⁹ м = 4.8 10⁶ атомов серы в ряду.

$$N_p = 0.1 \text{ см} / (d_s \cos 30^\circ) = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / (0.208 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 0.866) = 5.55 \cdot 10^7 \text{ рядов}$$

$$N \text{ (молекул октадеканетиола)} = 4.8 \cdot 10^6 \cdot 5.55 \cdot 10^6 = 2.7 \cdot 10^{13}$$

$$n \text{ (CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{16}\text{CH}_2\text{SH)} = 2.7 \cdot 10^{13} / 6.02 \cdot 10^{23} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ моль}$$

$$M \text{ (CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{16}\text{CH}_2\text{SH)} = 12 \cdot 18 + 38 + 32 = 286 \text{ г/моль}$$

$$m \text{ (CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{16}\text{CH}_2\text{SH)} = M \cdot n = 286 \text{ г/моль} \cdot 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ моль} = 1.3 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 13 \text{ нг}$$

(2) Количество атомов золота равно произведению числа атомов золота в ряду на число рядов.

$$N_{\text{ат}} \text{ (Au)} = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / 0.288 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0.347 \cdot 10^7 \text{ атомов золота в ряду}$$

$$N_p \text{ (Au)} = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м} / (0.288 \cdot 10^{-9} \cdot 0.866) = 0.401 \cdot 10^7 \text{ рядов}$$

$$N \text{ (Au)} = 0.347 \cdot 10^7 \cdot 0.401 \cdot 10^7 = 13.91 \cdot 10^{12} \text{ атомов}$$

$$N \text{ (CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_{16}\text{CH}_2\text{SH)} / N \text{ (Au)} = 2.7 \cdot 10^{13} / 13.91 \cdot 10^{12} = 1.94$$

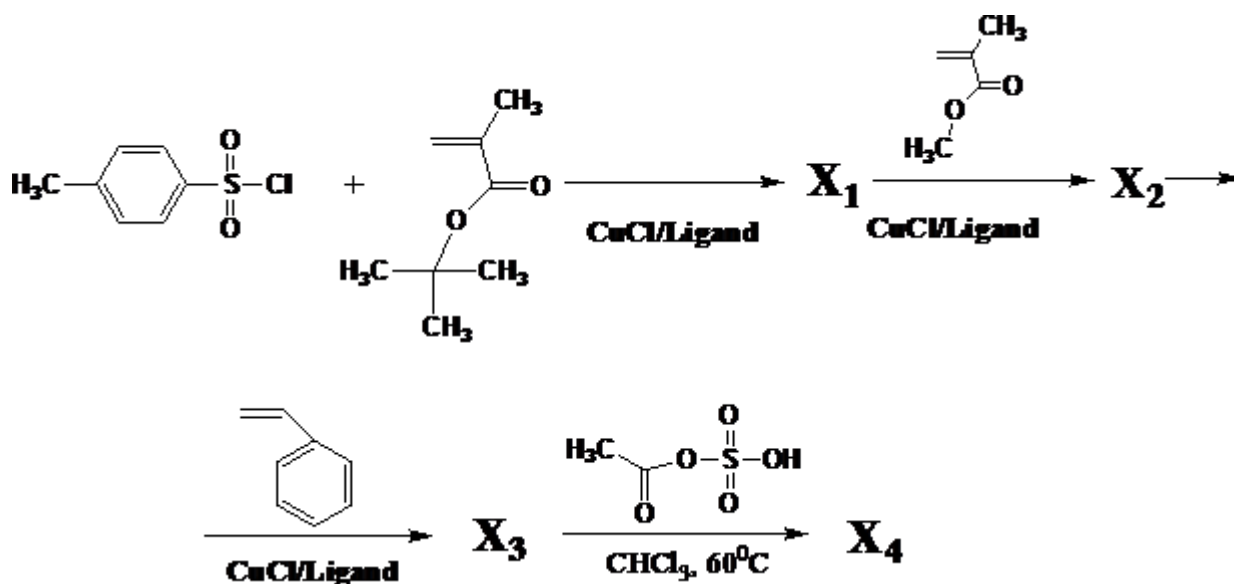
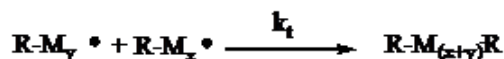
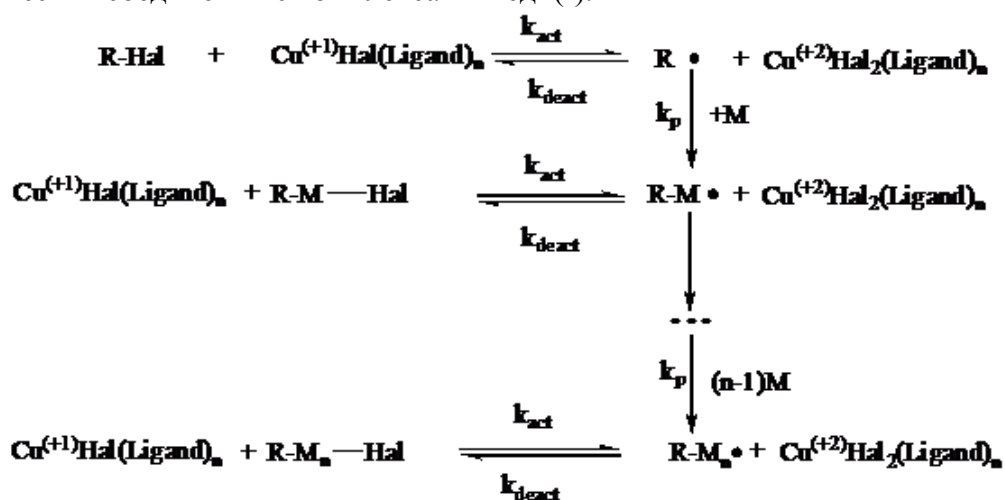
(3). Пусть длина молекулы алканотиолата – L, тогда толщина слоя: Lcosα.

Толщина слоя на поверхности серебра больше, чем на поверхности золота в Nраз, где N = Lcos10°/Lcos30° = 0.985/0.866 = 1.14 раза

Примечание. В ранних текстах условия задачи был принят диаметр атома серы 0.501 нм. Такого большого диаметра у серы, конечно, быть не может. Под этим подразумевался диаметр площадки, которую на поверхности занимает атом серы. Решения с диаметром 0.501 нм принимались как правильные. Ответы с этим диаметром были такие: 1) 2.18 нг; 2) S : Au = 1 : 3.

Радикальное решение

Полимеры широко используются в современной технологии, в том числе при создании высокотехнологичных наноустройств и наноматериалов. При этом важно контролировать процесс синтеза полимеров (молекулярную массу, состав и строение макромолекул). Эти задачи решает метод ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома), основанный на окислительно-восстановительной реакции галогенсодержащих органических соединений с комплексами меди(I).



Рассмотрим одно из применений функционального полимера, полученного этим способом. Наночастицы железа служат эффективным средством очистки грунтовых вод от хлорорганических соединений за счет протекания в кислой среде окислительно-восстановительной реакции.

Запишите уравнение реакции, протекающей при разложении хлорорганических соединений: а) на примере тетрахлорэтилена, б) в общем виде **(3 балла)**

Почему применение наночастиц железа более эффективно, чем высокодисперсного порошка? **(2 балла)**

Для улучшения эффективности очистки было предложено модифицировать наночастицы различными сополимерами (полимерами, содержащими звенья разной химической природы). Ниже приведена схема синтеза одного из таких сополимеров путем ATRP:

На каждой стадии проводили выделение и очистку продукта. После обработки ацетилсульфатом полимер стал водорастворимым и приобрел способность прочно связываться с частицами Fe(0) в водных средах.

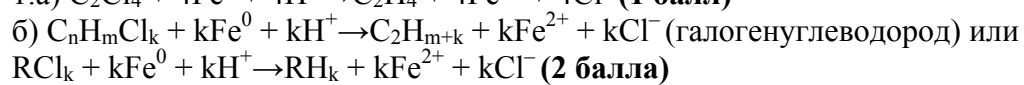
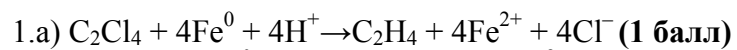
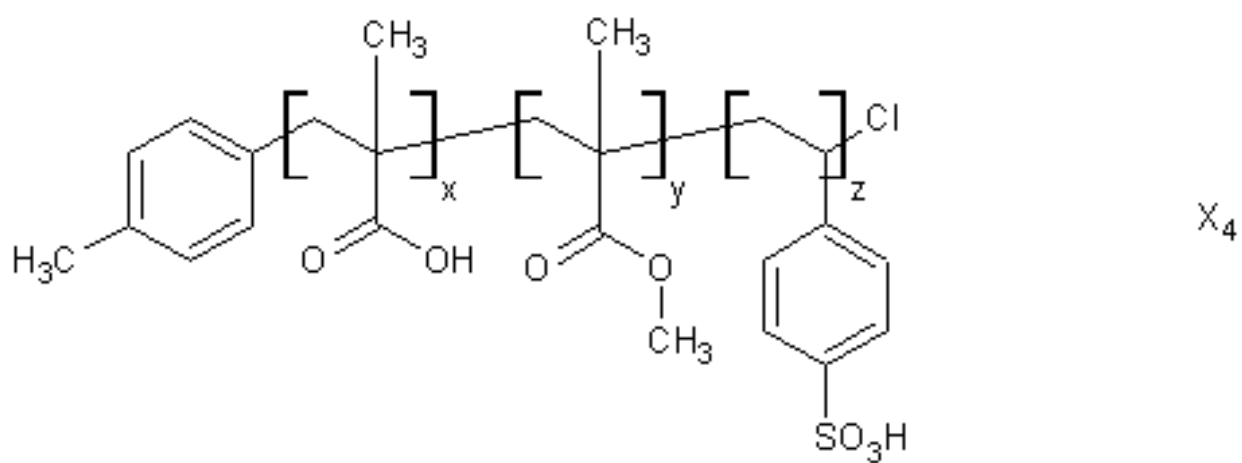
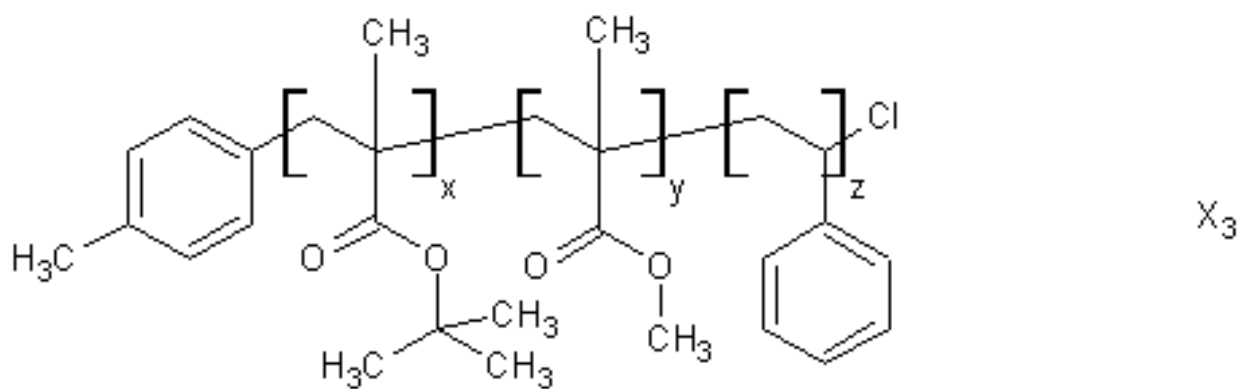
Приведите структурные формулы полимеров X₃ и X₄ отражающие порядок соединения звеньев в сополимере и строение концевых групп полимера. **(4 балла)**

В таблице перечислены свойства и функции полимеров. Какими из них обладает данный сополимер? Укажите, какое (какие) из звеньев сополимера отвечает(ют) за это. Для этого в соответствующих ячейках приведите структурные формулы выбранных звеньев. **(5 баллов)**

Повышенная устойчивость частицы к агрегации и седиментации	
Возможность образования компактных наночастиц, способных эффективно восстанавливать хлорорганику	
Увеличение эффективной поверхности частицы, ускоряющее процесс восстановления хлорорганики	
Способность адсорбировать несмешивающиеся с водой хлорорганические соединения	
Улучшение проникновения воды к поверхности наночастицы, ускоряющее окисление железа	
Образование комплексов с железом, способствующее прочному связыванию полимера с железной наночастицей	
Биодеградируемость полимера	
Придание полимеру окраски	
Увеличение растворимости в воде	
Защита частицы железа от коррозии	

Полимеризация по методу ATRP – дорогой по сравнению с классической радикальной полимеризацией процесс. Кратко мотивируйте, почему описанный сополимер нельзя получить классической радикальной полимеризацией, а необходимо использовать более дорогой и сложный метод. **(2 балла)**

Решение



Повышенная устойчивость частицы к агрегации и седиментации	3
Возможность образования компактных наночастиц, способных эффективно восстанавливать <u>хлорорганику</u>	-
Увеличение эффективной поверхности частицы, ускоряющее процесс восстановления <u>хлорорганики</u>	-
Способность адсорбировать несмешивающиеся с водой хлорорганические соединения	2
Улучшение проникновения воды к поверхности <u>наночастицы</u> , ускоряющее окисление железа	-
Образование комплексов с железом, способствующее прочному связыванию полимера с железной <u>наночастицей</u>	1
<u>Биодеградируемость</u> полимера	-
Придание полимеру окраски	-
Увеличение растворимости в воде	3
Защита частицы железа от коррозии	2

(по 1 баллу за каждое верное отнесение, штраф -1 балл за каждое неверное отнесение, но не менее 0 баллов за вопрос)

2. Это связано, по меньшей мере, с двумя основными факторами. Во-первых, суммарная площадь поверхности, а значит, и количество атомов железа, доступных для взаимодействия, существенно выше, чем у той же массы более крупных частиц порошка. Кроме того, наночастицы могут образовывать стабильную взвесь в воде, не седиментируя в поле силы тяжести, в отличие от более крупных частиц. Таким образом, для их воздействия становится доступным весь объем сточной воды, а не только придонный.

(2 балла за оба фактора, 1 балл за один фактор, иные разумные реплики оцениваются индивидуально, до 2 баллов за вопрос)

3. (X3 – 2.5 балла, X4 – 1.5 балла, штраф за не блочное строение 1 балл, штраф за неверные концевые группы 2*0.5 – до 1 балла) (см. рис. 1)

4. Обозначения: 1 – звенья акриловой кислоты, 2 – звенья метилметакрилата, 3 – звенья стирольсульфоновой кислоты (см. табл. 1).

(по 1 баллу за каждое верное отнесение, штраф -1 балл за каждое неверное отнесение, но не менее 0 баллов за вопрос)

5. Основная причина в том, что классической радикальной полимеризации всегда сопутствует необратимый обрыв цепной реакции полимеризации (по механизму рекомбинации или диспропорционирования). Это приводит к практической невозможности получения методом классической радикальной полимеризации сополимеров блочного строения. В то же время, блочное строение полимера – необходимое условие для выполнения им своих функций. Кроме того, в классическом варианте полимеризации затруднен контроль молекулярной массы (степени полимеризации) каждого из блоков. Таким образом, и получение каждого из блоков классическим методом и их последующее связывание подходящей реакцией также не решает проблемы. **(До 2 баллов в зависимости от разумности аргументации)**

Свет + катализ + нано

Одно из интересных и многообещающих применений наночастиц связано с фотокаталитическими реакциями. Это и очистка сточных вод, и самоочищающиеся покрытия и даже ... водородная энергетика.

Объясните (коротко), что такое фотокатализ и чем он отличается от обычного катализа. На примере одного из веществ опишите механизм действия фото-катализаторов (2 балла). Где они применяются (2 балла)?

В одной из научных лабораторий исследовали кинетику фотоокисления тиофена, растворенного в смеси н-октан/вода = 1:1, кислородом воздуха в присутствии катализатора – порошка TiO_2 . Порошок был приготовлен золь-гель методом и имел удельную поверхность 110 м²/г.

Как вы думаете, почему исследователей заинтересовал такой раствор? Какую роль в нем играет вода? Напишите уравнение полного окисления тиофена кислородом в растворе. (3 балла)

Считая, что порошок катализатора состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана и кислорода входят в состав одной наночастицы? Плотность TiO_2 примите равной 3.6 г/см³. (4 балла)

Результаты кинетических экспериментов приведены в таблице:

Масса TiO_2 на 100 мл раствора	Зависимость концентрации тиофена c (мг/л) от времени t (ч)
0	$\ln c(t) = -0.159t + \text{const}$
0.05	$\ln c(t) = -0.334t + \text{const}$
0.1	$\ln c(t) = -0.641t + \text{const}$
0.15	$\ln c(t) = -0.447t + \text{const}$

Каково оптимальное количество катализатора? Предположите, почему увеличение массы катализатора тормозит реакцию. (2 балла)

При оптимальном количестве катализатора:

- определите порядок реакции окисления тиофена;
- рассчитайте константу скорости и период полураспада тиофена;
- используя уравнение Аррениуса, оцените, насколько катализатор снижает энергию активации. (4 балла)

Решение

1. Фотокатализ – это изменение скорости реакции, вызванное совместным действием света и катализатора. Различают несколько типов фотокаталитических реакций: в одних свет действует на катализатор, переводя его в активное состояние, после чего происходит обычная химическая реакция; в других свет поглощается субстратом, а катализатор ускоряет фотохимическое превращение. Механизм действия фотокатализаторов рассмотрим на примере одного из самых распространенных – диоксида титана, TiO_2 . Это – полупроводник, у которого энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости составляет 3.2 эВ (см. рис. 1).

Принцип действия полупроводникового фотокатализатора

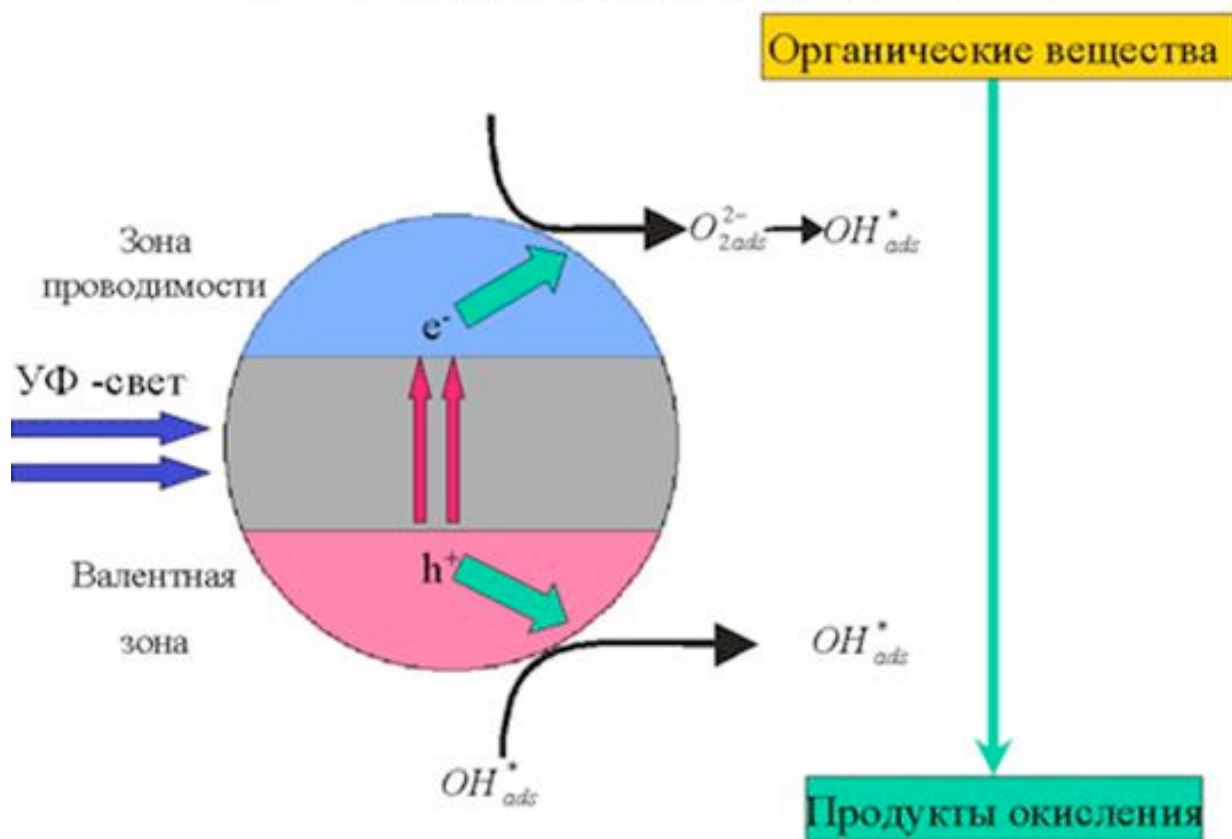


Рис. 1



Рис. 2

$$\begin{cases} S = 4\pi r^2 n = 1.1 \cdot 10^6 \\ V = \frac{4}{3} \pi r^3 n = 0.28 \end{cases} \quad (1)$$

$$\ln c(t) = -0.641t + \text{const} \quad (2)$$

$$c(t) = c(0)e^{-kt} \quad (3)$$

$$\ln c(t) = -kt + \ln c(0) \quad (4)$$

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = e^{\Delta E / (RT)} \quad (5)$$

$$\Delta E = RT \ln \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \quad (6)$$

$$\Delta E = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0.641}{0.159} = 3500 \text{ Дж/моль} = 3.5 \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

Рис. 3

Когда это вещество поглощает фотон длиной волны 320-400 нм, электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, а в валентной зоне остается положительно заряженная «дырка». Если на поверхности TiO_2 адсорбирован кислород воздуха, электроны присоединяются к его молекулам, образуя реакционноспособные ионы-окислители O_2^{2-} . Дырка реагирует либо с водой, либо с любым адсорбированным органическим (в некоторых случаях и неорганическим) соединением. Образующиеся радикалы OH также способны окислить любое органическое соединение. Вредные органические и неорганические загрязнители, бактерии и вирусы, адсорбируются на поверхности фотокатализатора TiO_2 , нанесенного на пористый носитель (фотокаталитический фильтр). Под действием света от УФ лампы они окисляются до углекислого газа и воды. О применении фотокатализа сказано в условии задачи.

2. Данная смесь моделирует бензин, полученный каталитическим крекингом нефти. Тиофен (см. рис. 2) - одна из главных серосодержащих примесей в таком бензине. Задача состоит в удалении этой примеси из бензина. Один из способов – фотоокисление. Вода необходима для производства свободных радикалов OH , ускоряющих реакцию окисления тиофена. При полном окислении в присутствии воды сера переходит в сульфат-ион:



3. Возьмем 1 г TiO_2 объемом $1/3.6 = 0.28 \text{ см}^3$. Пусть в этом объеме содержится n наночастиц радиуса r . Общий объем наночастиц составляет 0.28 см^3 , а общая поверхность – $1.1 \times 10^6 \text{ см}^2$. Решив систему уравнений: (1) находим: $r = 7.6 \times 10^{-7} \text{ см} = 7.6 \text{ нм}$, $n = 1.5 \times 10^{17}$. Число формульных единиц TiO_2 (это вещество – немолекулярного строения) в 1 г составляет: $1/80 \times 6 \times 10^{23} = 7.5 \times 10^{21}$. В составе одной наночастицы содержится $7.5 \times 10^{21} / 1.5 \times 10^{17} = 50000$ единиц TiO_2 , то есть 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O .

4. С наибольшей скоростью концентрация тиофена убывает при содержании катализатора 0.1 г на 100 мл раствора. Это и есть оптимальное количество. Исследователи, которые провели этот эксперимент, считают, что при большем количестве TiO_2 рассеивает УФ излучение. В одном из решений была предложена такая идея: при большом количестве катализатора сера, образующаяся при неполном окислении тиофена, будет отравлять катализатор.

5. Зависимость концентрации тиофена от времени при оптимальном количестве катализатора описывается уравнением: (2)

а) Это уравнение описывает кинетику разложения по реакции 1-го порядка: (3) или (4) (см. В.В. Еремин, Теоретическая и математическая химия для школьников. – М.: МЦНМО, 2007, стр. 266, 267).

б) Сравнивая последнее уравнение с экспериментальной зависимостью, находим константу скорости:

$$k = 0.641 \text{ ч}^{-1}$$

и период полураспада тиофена:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 1.08 \text{ ч} = 65 \text{ мин}$$

в) Без катализатора константа скорости равна 0.159 ч^{-1} , а с катализатором – 0.641 ч^{-1} . Выигрыш в скорости связан с понижением энергии активации DE (см. В.В. Еремин, стр. 341): (5), откуда (6)

В задаче температура не указана. Понятно, что она невелика, так как реакция идет в жидком растворе. Для оценки разницы энергий примем комнатную температуру: (7)

Старая как мир фотография

Мы будем счастливы - благодаренье снимку,
Пусть жизнь короткая пронесется и тает.
На веки вечные мы все теперь в обнимку.
На фоне Пушкина, и птичка вылетает.
Б.Окуджава

Некоторые нанотехнологии имеют более чем столетнюю историю, и среди них – фотография. Вытесняемая из повседневного обихода цифровыми камерами, классическая фотография становится уделом художников (или, напротив, имеет узкоспециальное техническое значение). Вспомним некоторые фотографические процессы, тем более, что большая их часть – все еще в арсенале изобразительного искусства современной художественной фотографии.

1. Вероятно, одним из первых был изобретен *даггеротип-процесс*.

а) Что являлось фотоматериалом в этой технологии (как его изготавливали) и за счет чего происходит формирование изображения (**1 балл**)?

б) В чем заключался процесс проявления и фиксации (закрепления) изображения (**2 балла**)?

Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

2) *Цианотип-процесс* – один из наиболее применяемых сегодня фотографических процессов (позволяет проводить фотопечать на практически любой поверхности: камне, металле, стекле), хотя история его столь же почтенна, как и в случае даггеротипа. Разработано несколько модификаций этой технологии.

а) Как происходит формирование изображения в современном варианте цианотип-процесса (**1 балл**)? В чем заключается процесс проявления и фиксации (**2 балла**)?

б) Один из вариантов цианотипа называют *хризотип-процессом*. В чем заключается его разница по сравнению обычным цианотипом (**1 балл**)?

в) Предложите свои модификации (если это возможно) цианотипа, где изображения составлены наночастицами Cr, Cu или Pt. Обоснуйте свои решения (**2 балла**).

Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

3) Не секрет, что отнюдь не все фотопроцессы используют соли серебра. Одна из таких групп фототехнологий основана на применении бихроматов калия (или аммония).

а) Рассмотрим два конкретных примера: *гумм-бихроматный* и *карботип процессы*. Как происходит формирование изображения, в чем заключаются проявление и закрепление (2 балла)? Возможно ли на основе этих процессов реализовать технологию цветной фотографии (1 балл)? Дайте обоснованный ответ.

б) В чем состоит современное техническое применение фотопроцессов, использующих бихроматы (2 балла)?

Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

И, наконец, когда мы с вами уже «подкованы» в химии фотопроцессов, нам предстоит идентифицировать работы современных фотомастеров, т. е. указать, в какой технике (дагерротипа, цианотипа, хризотипа, карботипа или гумм-бихроматной) выполнены представленные ниже снимки (2 балла). Ответ должен быть, разумеется, обоснованным.



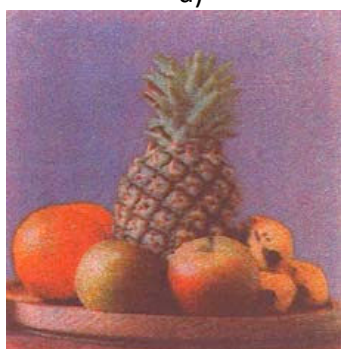
а)



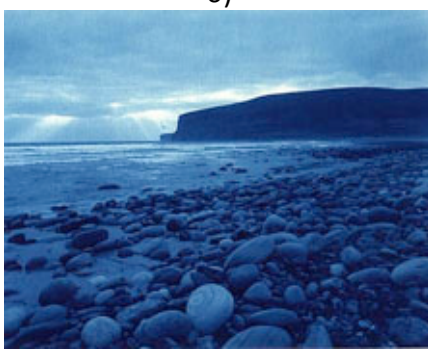
б)



в)



г)



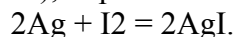
д)

Решение

1. Дагерротип-процесс.

а) Что являлось фотоматериалом в этой технологии (как его изготавливали) и за счет чего происходит формирование изображения?(1 балл)

Фотоматериалом является серебряная пластина (или, скорее, посеребренная медная пластина), обработанная в парах иода при комнатной температуре:



Поскольку иодид серебра чувствителен к синей и УФ -части спектра, в некоторых модификациях дагерротип-процесса (в том числе и в классической ртутной схеме, разработанной Дагерром), применяется дополнительная обработка в парах брома и/или хлора для сдвига максимума чувствительности в среднюю часть спектра (сенсбилизация), при этом образуются соответствующие галогениды серебра.

Таким образом, стадии изготовления включают:

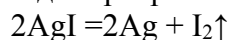
1. Полировку медной пластины
2. Серебрение

3. Иодирование

4. Сенсibiliзацию

Утверждается, что размеры кристаллов иодида серебра на дагерротипе, меньше чем в современных серебряных фотоматериалах. Несомненно одно - толщина слоя иодида серебра на дагерротипе может быть действительно меньше, чем эмульсионный слой на современной фотопленке, и это приводит к своеобразной тональности дагерротип-снимков (от слабо желтого через пурпурный к зеленоватому у исходных материалов, до желто-голубоватых у экспонированных и проявленных снимков).

Формирование изображения происходит за счет фотохимического разложения галогенида серебра:

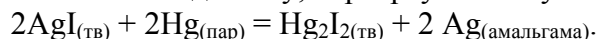


Следует отметить, что эта реакция не протекает до конца. В результате в каждом кристаллике иодида серебра (вернее на его поверхности) присутствует определенное количество атомов серебра. Однако оптические свойства (способность пропускать и рассеивать свет) не слишком отличаются от исходных кристаллов. Естественно, что степень протекания фотохимической реакции зависит от освещенности - в области света и светотени снимка она, естественно, выше, чем в теневых и полутеневых областях; от времени выдержки (в дагерротипии от нескольких минут до получаса). На глаз это различие практически не заметно, поэтому получившееся изображение называют «скрытым» (в реальности, на экспонированных дагерротипах при тщательном осмотре все-таки можно выявить контуры будущего изображения).

б) В чем заключался процесс проявления и фиксации (закрепления) изображения? (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

В любом фотопроцессе, использующем соединения серебра, процесс проявления – это химическая реакция восстановления этого соединения до металлического серебра. Причем скорость этого восстановления больше, если в кристалле серебряной соли (иодида в нашем случае) уже присутствуют атомы (вернее, скопления атомов серебра), выполняющие роль зародышей (центров кристаллизации) металлического серебра. Важно подобрать правильно время проявления и не «перепроявить» снимок, в противном случае (протекание реакции на 100%) металлическое серебро будет равномерно распределено по площади снимка.

Дагерр использовал обработку снимка в парах ртути (50-60°C) для проявления скрытого изображения. Принято считать, что металлическое серебро скрытого изображения взаимодействует с парами ртути с образованием серебряной амальгамы – сплава ртути и серебра. Тем не менее, вряд ли данное объяснение можно признать удовлетворительным, поскольку малые размеры центров скрытого изображения приведут к таким же размерам частиц серебряной амальгамы; этого явно недостаточно для визуализации скрытого изображения. По-видимому, пары ртути выступают в качестве восстановителя:

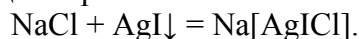


Скорость этой реакции выше в тех участках снимка, где присутствуют центры кристаллизации (скрытое изображение).

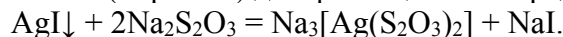
Современная дагерротипия использует процесс Беккереля, идея которого состоит в контролируемом увеличении размеров центров скрытого изображения. Для этого используют упомянутую выше реакцию фотохимического разложения иодида серебра в условиях красного освещения (т.е. минимальной фоточувствительности). При этом скорость реакции сильно зависит от наличия или отсутствия центров кристаллизации (скрытого изображения). Практически проявление по Беккерелю выполняют, накрыв экспонированный снимок красным стеклом и оставив его на солнечном свете на длительное время (порядка суток).

Основной особенностью дагерротипии является то, что в результате проявления получается *позитивное изображение*. Процесс фиксации (закрепления) заключается в удалении непрореагировавшего иодида серебра с незасвеченных участков снимка. Для этого используются химические реагенты, которые переводят нерастворимый иодид в

растворимые комплексные соединения. Дагерр использовал концентрированный раствор хлорида натрия:



Позже (Гершель) для фиксации был предложен тиосульфат натрия:



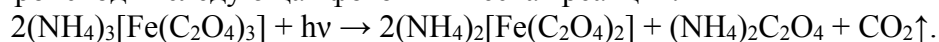
Для увеличения долговечности снимка иногда применяют золочение:



2) *Цианотип-процесс – один из наиболее применяемых сегодня фотографических процессов (позволяет проводить фотопечать практически на любой поверхности: камне, металле, стекле), хотя история его столь же почтенна, как и в случае даггеротипа. Разработано несколько модификаций этой технологии.*

а) Как происходит формирование изображения в современном варианте цианотип-процесса? (1 балл) В чем заключается процесс проявления и фиксации? (2 балла).

В современном цианотипе используют комплексную соль трехвалентного железа с оксалат-ионом в качестве лиганда, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ - триоксалатоферрат(III) аммония. На свету происходит следующая фотохимическая реакция:



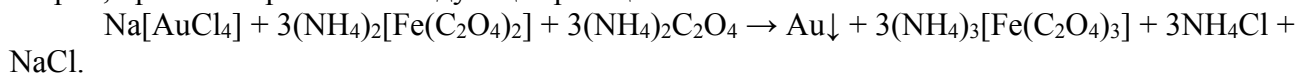
Для проявления используют цветную качественную реакцию на трехвалентное железо (для позитивного изображения) или на двухвалентное (для негатива). В случае позитивной печати:



Образующийся осадок ферроцианида железа-калия окрашен в синий цвет. Фиксации, как таковой, не нужно, т.к. оксалатоферраты уходят в раствор при проявлении.

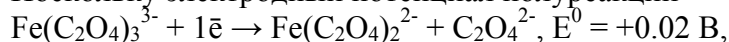
б) Один из вариантов цианотипа называют хризотип-процессом. В чем заключается его разница по сравнению обычным цианотипом? (1 балл).

В хризотипе изображение образовано наночастицами золота, которые в большинстве случаев придают изображению характерный пурпурный оттенок (так же, как и в случаях коллоидных растворов золота, или окрашенных мелкодисперсным золотом стекол; в основе этого лежит поглощение наночастицами золота света в зеленой части спектра вследствие так называемого плазмонного резонанса). Для проявления используют раствор хлораурата натрия, при этом протекает следующая реакция:

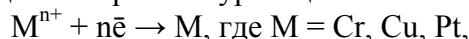


в) Предложите свои модификации (если это возможно) цианотипа, где изображения составлены наночастицами Cr, Cu или Pt. Обоснуйте свои решения. (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

Поскольку электродный потенциал полуреакции

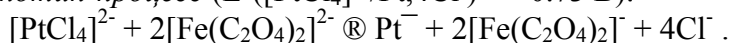


то возможность соответствующей модификации цианотипа связана с тем, что потенциал второй полуреакции:



должен превышать 0.02 В. Это возможно для платины и меди, но невозможно для хрома (достаточно активный металл). При практической реализации процессов следует учесть возможные конкурирующие реакции и, прежде всего, реакции обмена проявителя с оксалатом аммония, который образуется при фотохимическом разложении триоксалатоферрата (III) аммония. Большинство оксалатов переходных металлов плохо растворимы, поэтому во избежание осаждения оксалата необходимо будет использовать в качестве проявителя комплексные соли меди или платины. Однако, в случае меди, использование комплексных соединений сразу уводит потенциал ниже 0 В, например:

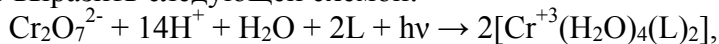
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$, $E^0 = -0.07 \text{ В}$, менее стойкие комплексы будут разрушаться с осаждением оксалата меди. Таким образом, практически реализуем только *платинотип-процесс* ($E^0([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}, 4\text{Cl}^-) = +0.73 \text{ В}$):



3) *Не секрет, что отнюдь не все фотопроцессы используют соли серебра. Одна из таких групп фототехнологий основана на применении бихромата калия или аммония.*

а) Рассмотрим два конкретных примера: гумм-бихроматный и карботип процессы. Как происходит формирование изображения, в чем заключаются проявление и закрепление? (2 балла) Возможно ли на основе этих процессов реализовать технологию цветной фотографии? (1 балл) Дайте обоснованный ответ.

В обоих процессах используется фотохимическое восстановление бихромата, которое можно выразить следующей схемой:



где L - это донорная группа (лиганд) различных полимеров. В качестве таких групп выступают, например, гидроксильные и карбоксильные группы в природных полисахаридах и полипептидах. Важно отметить, что образующийся при восстановлении трехвалентный хром связывает боковые функциональные группы соседних полимерных молекул, фактически «сшивая» их. Это приводит к значительному ухудшению растворимости полимера. Иногда такой процесс называют дублированием, имея в виду, что помимо ухудшения растворимости, полимер становится тверже.

Проявление сводится к растворению полимера в теплой воде. В засвеченных местах, где произошло дублирование полимера за счет фотохимического восстановления бихромата, растворения не происходит. Визуализация изображения достигается предварительным добавлением краски к полимеру, в незасвеченных местах краска вымывается вместе с полимером, в засвеченных местах она остается. Помимо окраски изображение обладает также слабым рельефом. Фиксации в данной технике не требуется.

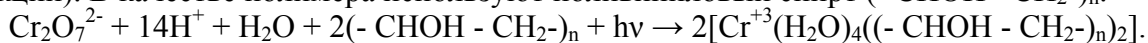
В гумм-бихроматном процессе в качестве полимера используется гуммиарабик – камедь (смола) акации, основным компонентом которой является хорошо растворимый полисахарид поли-D-галактоза, связанная через гликозидную связь с другими сахарами (молекулярная масса полимера до 460000). Для окрашивания полимера используют пигменты различных цветов. В карботип-процессе (другое название – угольная печать), в качестве полимера используют желатин, продукт частичной денатурации животного белка коллагена. В качестве пигмента традиционно используют черные вещества (сажа, тушь и т.д.), но, в принципе, цвет пигмента может быть любым. Карботип-процесс знаменит тем, что плотность изображения (насыщенность окраски) прямо пропорциональна освещенности, т.е. карботип правильно передает контраст изображаемого на снимке объекта.

В реальности эти процессы используют не для фотографирования, а скорее для фоторепродуцирования уже готовых изображений. Если изображение цветное, то используя различные издательские программы (например, известный Adobe Photoshop), можно разложить изображение на 3 цвета (3 отдельных канала в указанной программе), изготовить 3 соответствующих изображения. Эти изображения можно последовательно отпечатать в трех последовательно наносимых слоях с пигментами соответствующих цветов, используя гумм-бихроматную или карботипную технику печати. Наложение 3 цветных слоев даст цветную фотографию.

б) В чем состоит современное техническое применение фотопроцессов, использующих бихроматы? (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

Применение бихроматных процессов в технике использует, главным образом, рельеф, возникающий после проявления. Этот рельеф в сочетании с последующей гальванопластикой может быть использован для офсетной печати, литографии. Весьма характерное применение – шелкография, создание форм для цветной печати

полиграфической продукции с умеренным разрешением (наклеек, этикеток, оберток продукции). В качестве полимера используют поливиниловый спирт (-СНОН - СН₂-)_n.



4) И, наконец, когда мы с вами уже «подкованы» в химии фотопроцессов, нам предстоит идентифицировать работы современных фотомастеров, т.е. указать, в какой из техник (дагерротипа, цианотипа, хризотипа, карботипа или гумм-бихроматной) выполнен каждый из представленных ниже снимков. Ответ должен быть, разумеется, обоснованным.

Обратимся к цветовой палитре снимков. Синий цвет снимка д) может относиться к цианотипу, а пурпурный б) - к хризотипу. Осязаемо-фактурная передача контраста на снимке а) в сочетании с характерной угольной гаммой снимка заставляет предположить, что это карботип. Тогда цветной снимок г) относится к гумм-бихроматной технике. Методом исключения получаем, что в) - это дагерротип. Неужели снимок в) дагерротип? Ведь он кажется цветным! Увеличьте в несколько раз снимок, и убедитесь, что его цветность – это иллюзия. Кроме того, обратите внимание на необычную окантовку снимка со срезанными уголками и фасками. Такое впечатление, что он сделан не на бумаге, а на массивной пластине. Да, это как раз и есть посеребренная медная основа дагерротипа. Обратите еще раз внимание на воздушную легкость снимка в сочетании с очень тонкой проработкой деталей и характерный желтовато-голубой оттенок - так выглядит современный дагерротип (проявленный по Беккерелю).

НАНОХИМИЯ

Наноалмаз детонационного синтеза

Наноалмаз детонационного синтеза (НДС) – это новый углеродный материал. Его получают, например, при взрыве тринитротолуола или гексагена в бескислородной атмосфере. Структурная единица НДС – первичный кристалл алмаза диаметром 4-5 нм.

Оцените количество атомов углерода в первичной частице. **(2 балла)**

Многие химические и физические свойства материала определяются атомами поверхностного слоя. Его толщина – около 0.5 нм. Какая доля (%) атомов углерода находится в поверхностном слое первичной частицы НДС? Предложите формулу для оценки доли поверхностных атомов в частицах любого диаметра. **(3 балла)**

Известно, что размер первичного кристалла НДС – величина постоянная. Она хорошо воспроизводится в опытах различных исследователей. С чем это связано? **(1 балл)**

Предложите качественную модель образования первичного кристалла НДС при взрывах, объясняющую постоянство размера. Какова роль термодинамических и кинетических факторов в этом процессе? **(3 балла)**

Известно, что при температурах выше 1800К и нормальном давлении происходит графитизация НДС. Термодинамические или кинетические причины определяют возможность подобного перехода? **(1 балл)** Обычный алмаз не превращается в обычный графит при тех же условиях. Почему? **(2 балла)**

Строение первичной частицы НДС остается предметом дискуссии.

Из чего состоит оболочка частицы? Есть ли там графит, или это алмаз с меньшей степенью упорядоченности? **(1 балл)**

Назовите три экспериментальных метода, которые могут дать ответы на эти вопросы. Опишите экспериментальные результаты, которые могут быть получены. **(5 баллов)**

Решение

1) Диаметр первичной частицы наноалмаза составляет 4.5 нм. Плотность алмаза 3.52 г/см³. Следовательно(1).

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = 47.7 \text{ nm}^3; n = \frac{d \times V \times N_A}{12} = 8435 \approx 10000 \text{ атомов.} \quad (1)$$

$$\frac{d \times V}{d \times V_0} = \left(\frac{R^3 - r^3}{R^3} \right) = \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right) = \left(1 - \frac{(R-k)^3}{R^3} \right) = \left(1 - \left(1 - \frac{k}{R} \right)^3 \right) \quad (2)$$

$$\mu(\text{спжв, нм}) < \mu(\text{графит, нм}) < \mu(\text{графит, микро}) < \mu(\text{спжв, микро}) \quad (3)$$

Участники Олимпиады предложили несколько способов оценки n . Для расчета использовались объём элементарной ячейки алмаза, коэффициент упаковки решетки и объём атома углерода, среднее расстояние С-С в решетке. Всякое разумное рассуждение приводит к $n = 8000-15000$. Такие цифры считались правильным ответом.

2) Формула для оценки количества атомов в поверхностном слое (2)

Если $k=0,5 \text{ nm}$ и $R=2,25 \text{ nm}$, доля атомов в поверхностном слое составляет 53%. Некоторые авторы предлагали формулу $3k/R$, добавляя условие $K < R$. Эта формула даёт завышенную оценку и в нашем случае не годится.

3) Во время взрыва на короткое и строго определенное время достигаются температура и давление, при которых энергия Гиббса алмаза меньше, чем энергия Гиббса графита. Возникают термодинамические условия, допускающие образование алмаза. Рост кристалла алмаза происходит с определенной скоростью, и это является кинетическим фактором. В результате размер кристалла определяется произведением скорости роста (кинетический фактор!) на время, в течение которого рост возможен. Возможное время роста определяется термодинамическими причинами.

Некоторые участники Олимпиады указывали на то, что химический потенциал наноалмаза ниже химического потенциала алмаза в объёмной фазе, и возможно, при детонационном синтезе выполняются неравенства (3)

Пока алмаз имеет наноразмеры, он является фазой с минимальной энергией Гиббса. По мере роста объёма, графит и алмаз меняются местами, т.е. энергия Гиббса объёмной фазы графита ниже, чем у алмаза. За счёт этого рост алмазного кристалла прекращается.

Такое рассуждение подходит для CVD синтеза, но для детонационного синтеза не годится. Считается, что этот синтез происходит в области диаграммы, где равновесной фазой является алмаз. Если бы температура и давление, возникающие в момент взрыва, держались дольше, размер алмазного кристалла продолжал бы увеличиваться.

4) При указанных температурах и давлениях графит устойчивее алмаза. Его химический потенциал ниже, и это термодинамическое условие делает графитизацию возможной. Отсутствие графитизации может быть объяснено только низкой скоростью этого процесса, т.е. кинетическими причинами. В случае наночастиц из наноалмаза образуется не обычный графит, а графитовые луковички (изогнутые графитовые листы), фрагменты нанотрубок. Энергии Гиббса всех этих форм неизвестны. Однако, ответ на вопрос не меняется. Возможность графитизации объясняется термодинамическими причинами. Обычный алмаз должен превращаться в графит при температурах выше 1800К

5) В поверхностном слое первичной частицы наноалмаза возможно присутствие (sp^2) углерода. Это графит или элементы фуллереновых структур. Вопрос состоит в том, какими методами можно отличить углерод (sp^2) от углерода (sp^3)?

В литературе есть примеры использования трех методов.

Это ЯМР C^{13} , КР (Рамановские спектры) и рентгенофазовый анализ.

В ЯМР C^{13} MAS спектре алмазный углерод (sp^3) даёт линию 37 ppm.

Углерод графита (sp^2) даёт линию в районе 124-130 ppm. Речь идёт о твердых образцах, поэтому «вращение под магическим углом» (MAS) обязательно!

В КР спектрах (возбуждающий сигнал 325 нм) характерны линии 1600 см^{-1} и 1320 см^{-1} . Первая линия указывает на присутствие графита (sp^2), вторая - алмаза (sp^3).

Рентгенофазовый анализ проводится методом WAXS (wide-angle x-ray scattering). При работе с нанокристаллами линии уширены. Уширение позволяет оценить размер кристалла по уравнению Шерера. Пик алмаза наблюдается при $2\theta=42^\circ$. Пик графита наблюдается при $2\theta=13^\circ$.

Участники Олимпиады отмечали, что на внешней поверхности алмазной наночастицы могут находиться адсорбированные молекулы и ионы. Эти поверхностные группы можно обнаружить методом ИК-спектроскопии.

Эмбриокристаллы

Квантовые точки являются одним из классических нанообъектов, обещающих широкий диапазон практических применений. Однако фактически они являются «эмбриокристаллами», недалеко ушедшими от «зародышей». Согласны ли Вы с этим утверждением (**1 балл**)? При получении квантовых точек остро встает проблема получения монодисперсных наночастиц. При каких же условиях возможно формирование монодисперсных частиц (**2 балла**)?

На рисунке приведена так называемая диаграмма ЛаМера, схематически представляющая процесс осаждения частиц из раствора. Представим себе, что в результате какого-либо процесса в среде начинает образовываться вещество S (рис. А). Когда концентрация этого вещества в растворе достигнет значения C_{\min}^* , начинается формирование зародышей. Обратите внимание, что в течение некоторого времени после этого концентрация вещества S в растворе продолжает расти, однако после достижения значения C_{\max}^* концентрация вещества S начинает уменьшаться (Почему? – **2 балла**). Параллельно с зародышеобразованием происходит процесс роста зародышей. После падения концентрации ниже C_{\min}^* зародышеобразование прекращается, однако рост зародышей продолжается с заметной скоростью вплоть до достижения концентрацией вещества S значения C_s .

На рис. Б тот же процесс представлен в координатах «скорость осаждения–концентрация». Рассмотрим два варианта реализации процесса осаждения. В первом случае скорость процесса зародышеобразования очень сильно зависит от концентрации осаждающегося вещества (Зародышеобразование 1), а во втором – максимальная скорость зародышеобразования достигается лишь при приближении концентрации осаждающегося вещества к значению C_{\max}^* (Зародышеобразование 2).

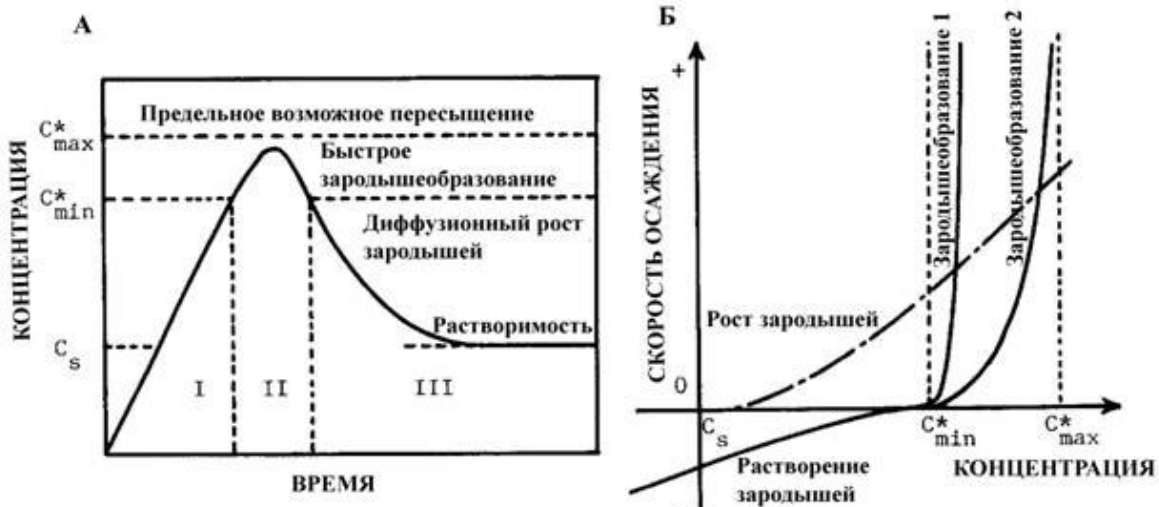


Диаграмма ЛаМера. А – зависимость концентрации осаждаемого вещества от времени, Б – зависимость скорости осаждения от концентрации осаждаемого вещества. Cs – растворимость вещества S при данных условиях.

В каком из двух приведенных случаев возможно формирование частиц осаждаемого вещества одинакового размера? Почему? – **(3 балла)**.
Если рассмотреть реальные процессы осаждения из растворов, регулирование каких параметров позволит добиться условий, в которых формируются монодисперсные частицы? (предложите как можно больше вариантов) – **(до 4 баллов)**.
Существует прием получения квантовых точек на подложках, который связывают с самоорганизацией квантовых точек. Опишите фундаментальные основы (механизм реализации) данного явления **(2 балла)**. Можно ли в действительности это процесс называть самоорганизацией **(1 балл)**?

Решение

Терминология – очень сложный вопрос. Обычно считают, что «зародыш», который может иметь и до- и закритический размер, является более общим понятием. При этом получается, что эмбриокристалл – растущий закритический зародыш. Квантовые точки обычно стабилизируют различными поверхностно – активными веществами, которые «понижают» их поверхностную энергию (энергия границы раздела со средой), поэтому квантовые точки могут иметь размер, меньший размера критического зародыша!

На начальном этапе скорость формирования осаждающегося вещества превышает скорость роста. Максимум кривой соответствует точке, в которой скорости этих процессов равны. Далее скорость осаждения / роста превышает скорость формирования вещества {Примечания других членов жюри: лучше говорить о плотности вероятности образования новых зародышей и скорости роста закритических зародышей}.

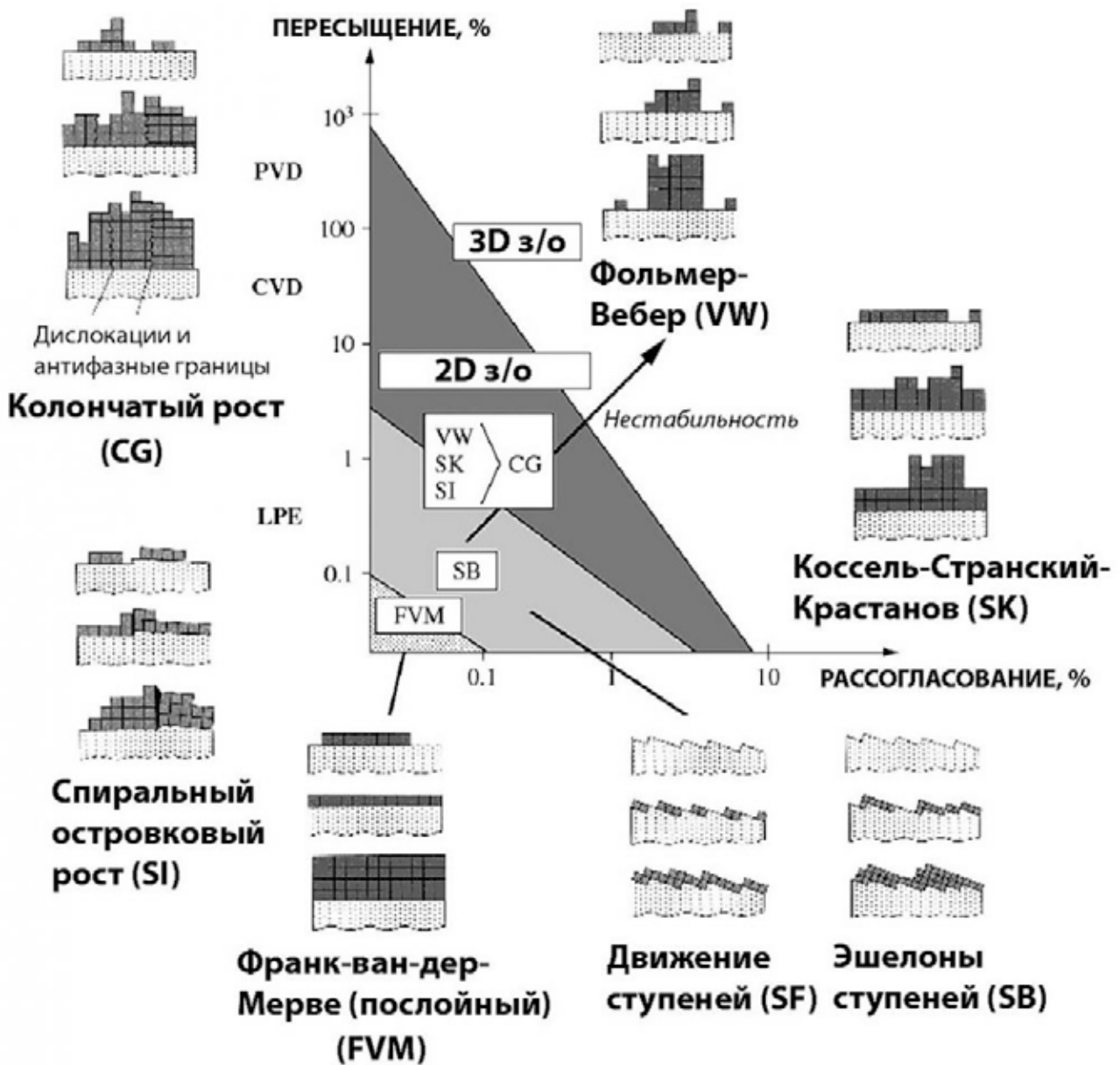


Рис. 1

Формирование моодисперсных частиц происходит в первом случае (Зародышеобразование 1). Основным условием для формирования моодисперсных частиц является разделение стадий зародышеобразования и роста зародышей или, другими словами, необходимо, чтобы на стадии зародышеобразования скорость роста была бы минимальной {Примечания других членов жюри: при этом должна быть велика вероятность образования самих зародышей}. Очевидно, что если в ходе зародышеобразования скорость роста зародышей тоже достаточно высока, то зародыши, сформировавшиеся раньше, будут крупнее образовавшихся позднее и, таким образом, моодисперсность частиц нарушится. {Примечания других членов жюри: обычно именно так и происходит в большинстве случаев}

Самосборка (поле упругих напряжений)

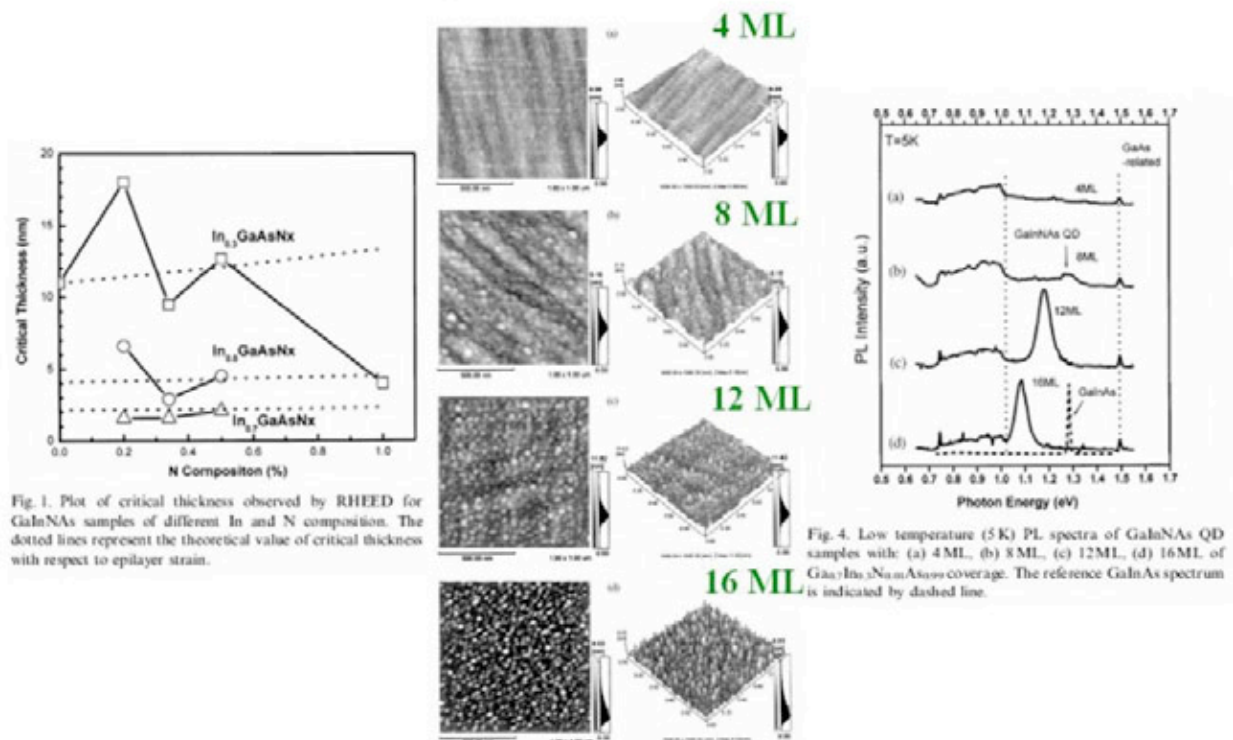


Рис. 2

Решение задачи получения монодисперсных частиц имеет два аспекта: 1) формирование монодисперсных частиц и предотвращение их неконтролируемого роста и 2) предотвращение агрегации и сращивания сформировавшихся частиц.

Основным условием для синтеза монодисперсных частиц являются низкие концентрации реагентов, что обеспечивает проведение процесса в области невысокого пересыщения вблизи точки C^*_{min} . {Примечания других членов жюри: противоположный подход – большое, мгновенное, пересыщение и стабилизация зародышей ПАВ, предотвращающая их дальнейшую эволюцию}

Для этого часто используются химические процессы, при которых происходит медленное выделение одного из реагентов пары осадитель/осаждаемое вещество. Так, осадитель может формироваться в процессе разложения какого-либо инертного вещества в растворе (мочевина, гексаметиленetetрамин), либо осаждение можно проводить за счет медленной замены растворителя; медленное выделение осаждаемого иона может обеспечить введение в систему комплексообразователя, связывающего этот ион. Также осаждаемое вещество может формироваться в растворе результате медленной окислительно-восстановительной реакции

Другим способом влияния на систему является подавление роста частиц непосредственно после их формирования за счет резкого изменения температуры или pH реакционной смеси или сильного разбавления.

Предотвращение агрегации и сращивания образовавшихся частиц связано в первую очередь со стабилизацией двойного электрического слоя и, таким образом, обеспечивается проведением процесса осаждения в условиях значительного отклонения от потенциала точки нулевого заряда и в растворах с низкой ионной силой. Также возможно введение ПАВ или проведение процесса осаждения в изолирующей матрице (пористый полимер, гель и т.п.).

При «осаждении» квантовых точек на подложки, обычно с достаточно большим рассогласованием параметров, можно добиться протекания процесса осаждения пленки не в режиме послойного осаждения (наслаивания), а, например, по механизму Странского – Крастанова, которое приводит к образованию «островков» (см. рисунок 1). Это гетерогенный

процесс, который происходит легче (с меньшей «энергией активации»), чем гомогенное зародышеобразование. Для его реализации используют химические или, чаще, физические методы, которые классически реализуются также при получении тонких пленок и гетероструктур.

Это можно очень условно назвать самоорганизацией, однако лучше считать давно известным и достаточно распространенным режимом роста тонких пленок, приводящих к «шероховатым» пленкам (см. Рисунок 2).

После определенного количества наслоившихся молекулярных слоев (ML) происходит «срыв» эпитаксиального наслаивания и формируются островки. Возможны и другие варианты.

Телевизор в трубочку

Хотите телевизор, который сворачивается в трубочку или сотовый телефон толщиной с листок бумаги? Тогда придумайте, как получить OLED – органические светоизлучающие диодные элементы, из которых все чаще изготавливают пиксели бытовых устройств отображения, передачи и обработки информации. Для того, чтобы разработка подобных устройств будущими молодыми кадрами наноиндустрии проходила эффективно, необходим экскурс в базовые закономерности поведения различных люминесцирующих молекул. Квантовый выход флуоресценции определяется соотношением процессов излучательной и безызлучательной дезактиваций энергии. Скорость безызлучательных процессов обычно примерно одинакова как в случае процессов флуоресценции, и фосфоресценции. В то время как скорость излучательных процессов (Γ) изменяется значительно. Спектры фотолюминесценции, наблюдаемые времена жизни (τ) возбужденных состояния и квантовые выходы (Θ) для молекул эозина и эритрозина (Er B) приведены на рисунке 1.

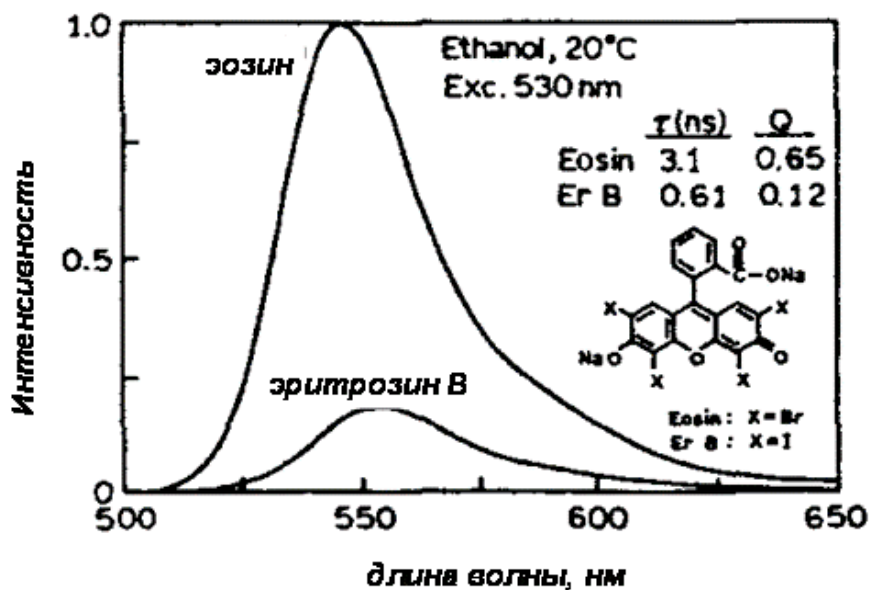


Рис. 1

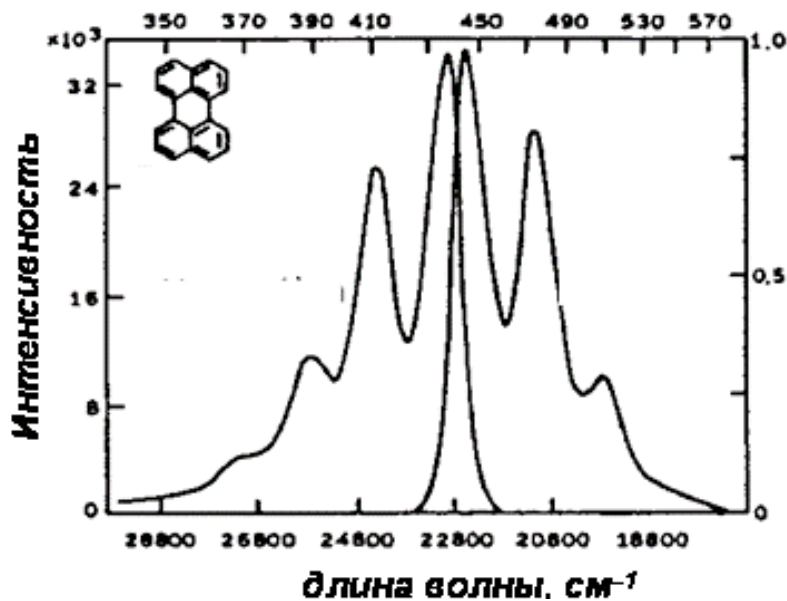


Рис. 2

Вычислите время жизни возбужденного состояния в отсутствие безызлучательных процессов (тау-н), а также скорости затухания для безызлучательных и излучательных процессов в случае эозина и ЕгВ (3 балла). Какая из скоростей вносит больший вклад в понижение квантового выхода ЕгВ (1 балл)?

Время затухания фосфоресценции обычно составляет примерно 1–10 мс. Принять: 1) время затухания фосфоресценции в отсутствие безызлучательных процессов для обоих этих соединений равным 10 мкс; 2) скорости безызлучательной дезактивации равными для обоих соединений, при чем как при переходах с возбужденного синглетного, так и триплетного состояний. Оцените квантовые выходы фосфоресценции эозина и ЕгВ при комнатной температуре (2 балла).

Согласно правилу Каша, излучение всегда происходит с низшего возбужденного состояния (например, S_1). Если молекула находится в возбужденном состоянии S_2 , то в течение примерно 10–13с она переходит в состояние S_1 (из которого в последствии и происходит излучение). Используя скорость излучательной дезактивации вычисленную для эозина в предыдущей задаче, определите квантовый выход S_2 состояния (1 балл).

Спектр люминесценции перилена (см. рисунок 2, правая кривая) содержит несколько максимумов излучения, связанных с различными переходами энергии внутри молекулы (см. диаграмму Яблонского). Используя распределение Больцмана, оцените долю молекул, находящихся в основном состоянии, которые могут находиться в первом возбужденном колебательном состоянии при комнатной температуре (2 балла).

Затухание люминесценции триптофана при $pH = 7$ представляет собой биэкспоненциальную зависимость. При 320 нм изменение интенсивности люминесценции со временем может быть описано уравнением

$$I(t) = 0.19 \cdot \exp(-t/0.62 \text{ нс}) + 0.81 \cdot \exp(-t/3.33 \text{ нс})$$

Оцените вклад компоненты излучающей с $(\Theta) = 0.62 \text{ нс}$ (f_1) в общую интенсивность люминесценции при 320 нм (2 балла).

Решение

I. t_n и скорости излучательной дезактивации могут быть оценены, зная квантовые выходы и экспериментальные значения времен жизни возбужденных состояний по формуле: (1)

Отсюда, эозин и ЕгВ имеют близкие t_n , а также скорости излучательной дезактивации (2) равные $\sim 2.1 \times 10^8$. Это связано с тем, что молекулы имеют близкие длины волн поглощения и излучения, а также коэффициенты экстинкции.

Скорости безызлучательной дезактивации могут быть вычислены из уравнения (3). Таким образом получаем: (4).

Для эозина и ЕгВ k_{nr} равны $1.1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $1.44 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Более высокое значение скорости безызлучательной дезактивации ЕгВ является причиной, меньшего времени жизни и более низкого квантового выхода этого соединения по сравнению с эозином.

$$\tau_M(\text{eosin}) = \frac{\tau}{Q} = \frac{3.1}{0.65} = 4.77 \text{ нс} \quad (1)$$

$$\tau_M(\text{ErB}) = \frac{\tau}{Q} = \frac{0.61}{0.12} = 5.08 \text{ нс}$$

$$\left(\tau_M = \frac{1}{\Gamma} \right) \quad (2)$$

$$\left(\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_M} = k_{nr} \quad (4)$$

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (5)$$

$$Q_p = \frac{\Gamma_p}{\Gamma_p + k_{nr}} \quad (6)$$

$$Q_2 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (7)$$

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_j \alpha_j \tau_j} \quad (8)$$

II. Квантовый выход фосфоресценции (Q_p) может быть оценен из уравнения (5), а именно: (6).

Используя данное значение для t_N фосфоресценции равное 10 мс и $k_{nr} = 1 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, $Q_p = 10^{-6}$ для эозина. В случае ЕгВ значение k_{nr} больше, Q_p меньше, то Q_p в этом случае равно 10^{-7} .

Именно поэтому и трудно наблюдать процессы фосфоресценции при комнатной температуре, поскольку для большинства молекул наблюдается процесс внутренней конверсии и молекулы переходят в основное состояние за счет процессов безызлучательной дезактивации.

III. Квантовый выход (Q_2) для S_2 может быть оценен из уравнения: (7). Величина k_{nr} определяется скоростью внутренней конверсии и из условий задачи равна 10^{13} с^{-1} . Используя величину $\Gamma = 2.1 \times 10^8$ (из предыдущей задачи) $Q_2 = 2 \times 10^{-5}$.

IV. Расстояние между различными колебательными состояниями перилена можно вычислить исходя из его спектра люминесценции. Максимумы излучения (колебательные уровни энергии) расположены на расстоянии 1500 см^{-1} друг от друга. Больцмановское распределение описывает число молекул перилена находящихся в 0 и 1 колебательных состояниях. Отношение молекул (R) находящихся в первом колебательном возбужденном состоянии к числу молекул находящихся в основном состоянии можно описать следующим уравнением: , где DE – разница между энергиями двух состояний, k – константа Больцмана, T – температура в Кельвинах. Принимая температуру равной 300 К, это соотношение равно 0.001. Значит, большинство молекул будет присутствовать в низшем колебательном состоянии, и поглощение света происходит в основном именно этими молекулами. В силу большей разницы между состояниями S_0 и S_1 величина Rстановится еще более маленькой и в сущности ни один из флюорофоров не может заселить состояние S_1 только в результате термического воздействия (комнатная температура).

V. Это значение может быть вычислено из уравнения: (8). Отсюда $f_1 = 0.042$ или 4%.

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Да будет свет!

Очень простой вопрос с непростым ответом, который принципиально важен для понимания того, что ждет нас в недалеком будущем в связи с созданием различных устройств, использующих органические светоизлучающие диоды (ОСИД).

Опишите основные механизмы инжекции и транспорта зарядов в ОСИД (до 10 баллов).

Решение

Ответ: В настоящее время для описания инжекции носителей зарядов в структуре ЭЛУ используются два классических механизма:

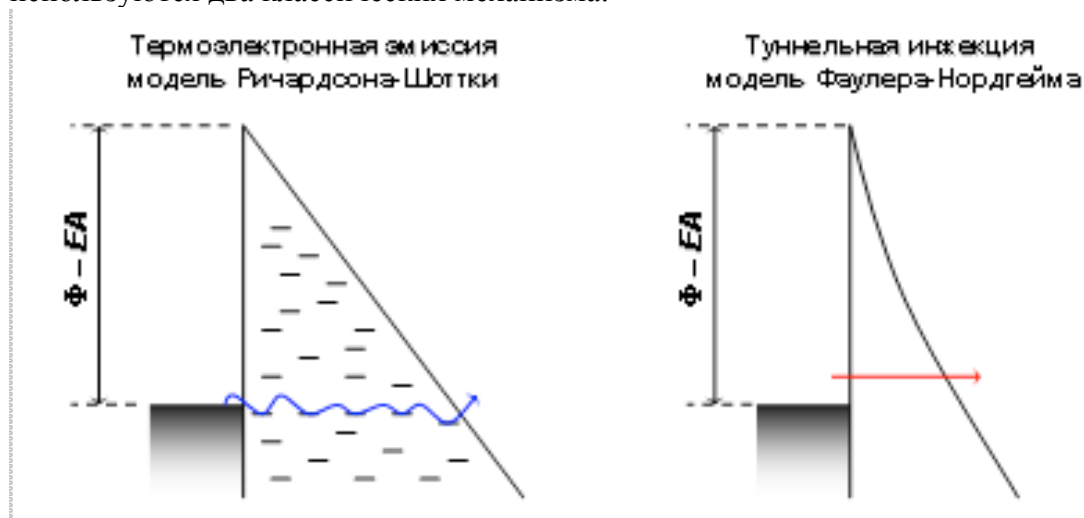


Рис. 1. Модели инжекции носителей зарядов.

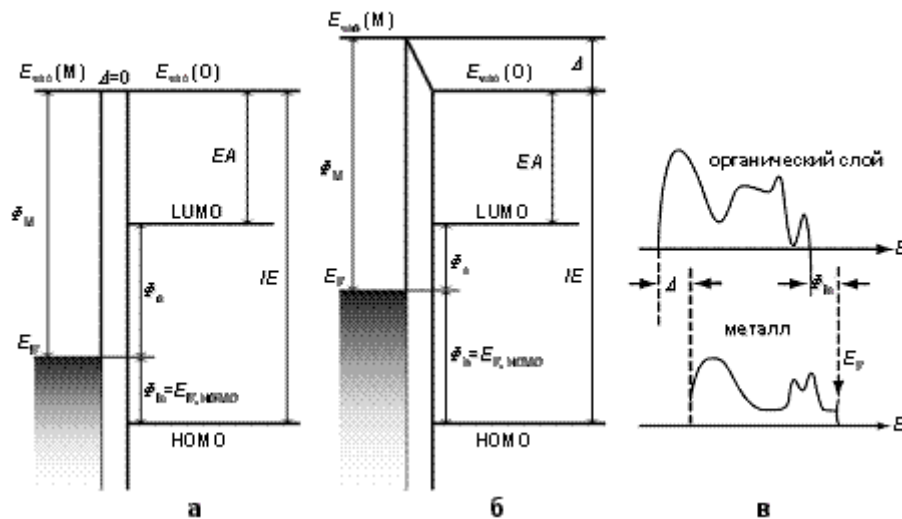


Рис. 2. Схематическая энергетическая диаграмма границы раздела металл/органический слой при (а) отсутствии и (б) образовании диполей ($\Phi_{\text{д}} > 0$), (в) фотоэлектронные спектры металла и органического слоя.

$$J_{FN} = \frac{Ae^2 F^2}{\Phi \alpha^2 k^2} \exp\left(\frac{2\alpha\Phi^{3/2}}{3eF}\right) \quad (2-1)$$

$$J_{RS} = AT^2 \exp\left(\frac{\Phi - \delta\sqrt{E}}{kT}\right) \quad (2-2)$$

- 1) туннельной инжекции Фаулера-Нордгейма и
- 2) термоионной эмиссии Ричардсона-Шоттки (рис. 1).

Исследования показали, что при больших электрических полях имеет место туннельная инжекция, а при малых – термоионная эмиссия. плотность тока туннельной инжекции определяется формулой: (2-1), где A – постоянная Ричардсона, e и m – заряд и масса электрона, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, Φ – работа выхода, F – напряженность электрического поля.

Ток термоионной эмиссии: (2-2), где ϵ – диэлектрическая постоянная, T – температура.

Как следует из формул (2-1), (2-2) ток инжектированных носителей определяется, главным образом, величинами напряженности электрического поля и работы выхода, или барьером, зависящим от сродства к электрону или потенциала ионизации органического материала.

Форрестс сотр. предсказывают также механизм инжекции, связанный с заполнением ловушек на границе металл/органический слой. В действительности для описания работы реальных ЭЛУ используется комбинация существующих механизмов инжекции.

Необходимо отметить, что, так как ЭЛУ представляет собой многослойную структуру, явления на границах раздела металл/органика и органика/органика играют очень важную роль при работе устройств. На границе металл/органика, величина барьеров, которые необходимо преодолеть электронам (Φ_e) и дыркам (Φ_h), зависит от положения НОМО и LUMO органического слоя по отношению к уровню Ферми (E_F). Если построить энергетическую диаграмму относительно уровня вакуума (E_{vac}), Φ_h будет равен разнице между потенциалом ионизации (IP) и работой выхода металла (Φ_M) ($\Phi_h = IP - \Phi_M$), а Φ_e – разнице между Φ_M и сродством к электрону (EA) органического слоя ($\Phi_e = \Phi_M - EA$). IP и E_F могут быть определены из фотоэлектронных спектров органической и металлической пленок, соответственно. Величина EA обычно оценивается по величине IP и разнице между уровнями НОМО и LUMO; последняя может быть определена на основе оптических

измерений. В реальных системах предположение о существовании общего уровня вакуума не является вполне обоснованным. В большинстве случаев при осаждении пленок органических материалов на металлическую поверхность возникает “дипольный слой” на границе металл/органика. Образование такого слоя может быть результатом действия многих факторов, например, переноса заряда через границу раздела, перераспределения электронных облаков, химической реакции, а также других типов перераспределения электронного заряда. Это приводит к резкому смещению электрического потенциала вдоль дипольного слоя и, как следствие, к “смещению” на величину Δ идеального уровня вакуума на границе раздела. Величина Δ зависит от величины дипольного момента. Схематическая энергетическая диаграмма расположения уровней на границе раздела металл/органика в случае отсутствия и при образовании дипольного слоя представлена на рис. 2а и 2б, соответственно. Так, во втором случае, $\Phi_e = \Phi_M - EA - \Delta$, а $\Phi_h = IP - \Phi_M + \Delta$. Экспериментальные данные фотоэлектронной спектроскопии для металлической и органической пленок представлены на рис. 2в.

Приведем некоторые выводы, сделанные на основании анализа экспериментальных данных:

1) В общем случае, энергетическая разница между металлическим и органическим слоем отрицательна (уровень вакуума понижается, $\Delta < 0$). Исключение составляют случаи, когда сильные электроноакцепторные группы, такие как, например, атомы фтора, контактируют с поверхностью;

2) Чем больше величина работы выхода металла, тем больше величина смещения Δ ;

3) Дипольный слой на границе органика/органика обычно пренебрежимо мал; только в случае границ раздела между сильным донором и сильным акцептором может существовать барьер $\sim 0.2-0.3$ эВ за счет процессов переноса заряда;

4) В целом же, образование дипольного слоя на границах раздела металл/органика является очень многофакторным процессом, и требует дальнейшего изучения.

Дисперсные системы

Мы живем в мире дисперсных систем. Посмотрите внимательно вокруг себя. Туман, пыль, снег – все это не только случайные маленькие неприятности, но и примеры дисперсных систем. Охарактеризовать дисперсную систему, на первый взгляд, формально достаточно просто, если есть что-то, что раздроблено (дисперсная фаза) в чем-то (в дисперсионной среде). Дисперсная система (ДС) – это система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Важнейшими отличительными чертами ДС являются: непрерывность дисперсионной среды, раздробленность дисперсной фазы и наличие границы раздела фаз, которая обусловлена гетерогенностью [1, 2]. Получение любого материала, и хорошо известного, широко применяемого и суперсовременного, находящегося на стадии разработки, – это эволюция дисперсной системы. Чтобы охарактеризовать дисперсную систему, следует определить дисперсную фазу и дисперсионную среду, содержание фаз, размер частиц дисперсной фазы и т.д.



Рис.1. Схема получения керамики на основе гидроксиапатита.

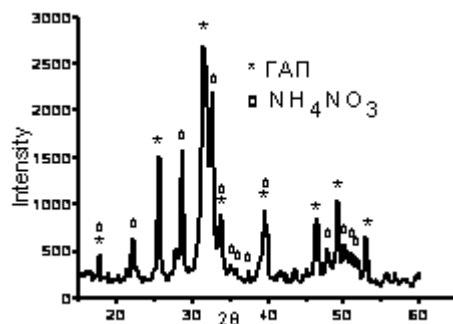


Рис.2. РФА ГАП после синтеза

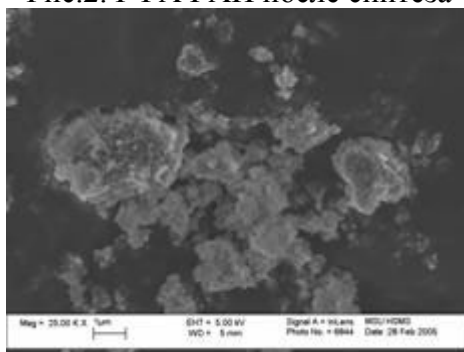


Рис.3. Микрофотография порошка ГАП.

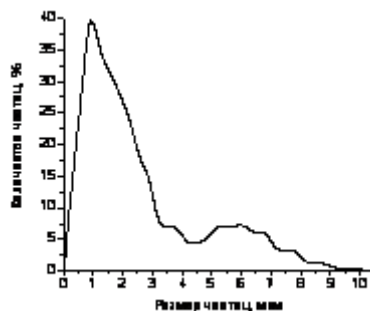


Рис.4. Распределение частиц по размерам.

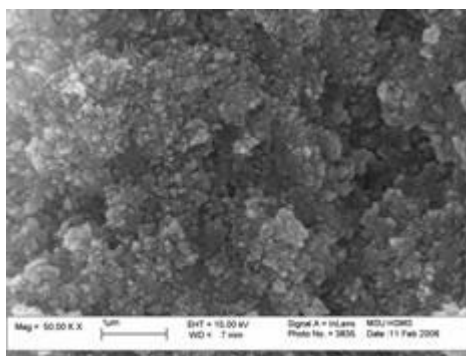


Рис.5. Микрофотография прессовки ГАП

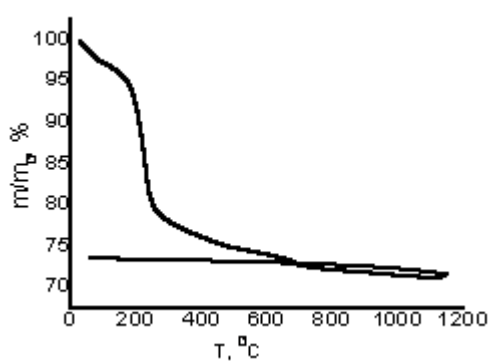


Рис.6. Зависимость изменения массы порошка после синтеза и дезагрегации от температуры при скорости нагрева/охлаждения 10°C/мин

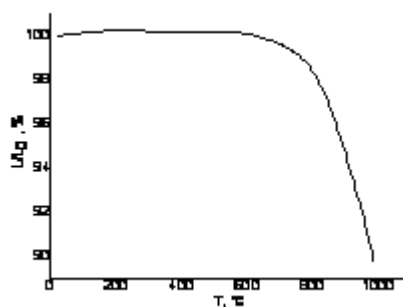


Рис.7. Изменение линейных размеров прессовки ГАП при нагревании со скоростью 10°C/мин

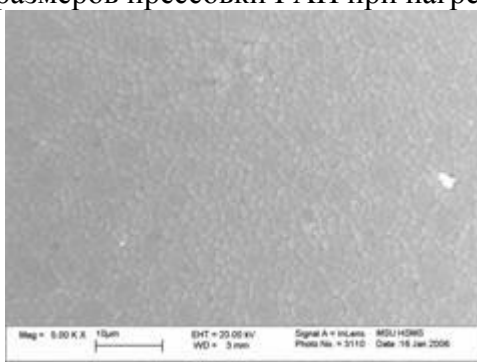


Рис.8. Микрофотография керамики ГАП (1100°C, 6 часов).

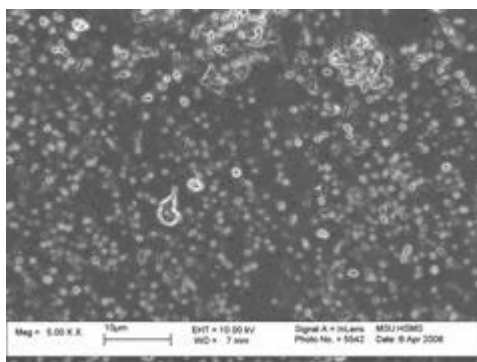


Рис.10. Распределение зерен по размерам в керамике ГАП.

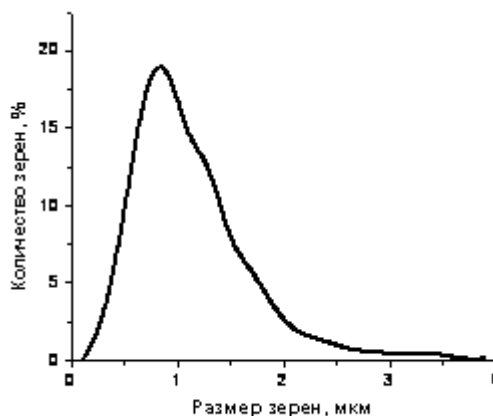


Рис.9. Распределение зерен по размерам в керамике ГАП

В настоящей задаче требуется, опираясь на представленные экспериментальные данные и схему получения керамики на основе гидроксипатита (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), описать эволюцию ДС при получении данного вида функциональной керамики, описав дисперсную систему на каждой стадии.

Опишите эволюцию ДС при переходе от одной стадии к другой **(4 балла)**.

Что произойдет с ДС изображенной на рис.9, если время выдержки при конечной температуре обжига будет очень большим, например 2 года? **(1 балл)**

Охарактеризуйте количественно ДС на стадии «суспензия ГАП в растворе нитрата аммония», зная, что для синтеза использовали 1 л 0,5М раствора нитрата кальция и 1 л 0,3М раствора гидрофосфата аммония. **(1 балл)**

Насыпная плотность порошка составила 0.36 г/см^3 . Каково объемное содержание дисперсной фазы, если теоретическая плотность ГАП составляет $3,16 \text{ г/см}^3$? **(1 балл)**

Какова пористость прессовки, если относительная плотность прессовки составляет 40%? **(1 балл)**.

На какой стадии агрегация порошка происходит в максимальной степени? **(1 балл)**

Что по Вашему мнению происходит при сливании растворов: (1) образование нового вещества или (2) образование новой поверхности? **(1 балл)**

[1] А.Д.Зимон. Коллоидная химия. – М.: Агар 2003. - 320 с.

[2] Ю.Г.Фролов. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). – М.:Химия, 1982. - 400 с.

Решение

Дисперсные системы в технологии тонкой ГАП-керамики

	Технологическая стадия, продукт	Описание дисперсной системы и процессов
1	Порошки солей	ДС (твердое в газообразном)

	(NH ₄) ₂ HPO ₄ и Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	
2	Приготовление гомогенных растворов	ДС (твердое в жидком)
3	Раствор	Исчезновение ДС
4	Синтез высокодисперсного порошка ГАП Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ из гомогенных растворов	Образование ДС (твердое в жидком) с использованием метода конденсации. Протекание агрегации.
5	Отделение осадка ГАП от маточного раствора – раствора нитрата аммония NH ₄ NO ₃	Изменение характеристики ДС (Т/Ж) – увеличение содержания твердой фазы. Затем образование ДС (Т,Г/Ж). Протекание агрегация
6	Сушка осадка	Преобразование предыдущей ДС(Т,Г/Ж) в ДС (Т,Ж/Г), а затем в ДС (Т/Г). Уменьшение поверхностной энергии за счет агрегации, которая неизбежна, нежелательна и не поддается контролю.
7	Деагрегация высушенного	Образование ДС (Т/Ж). Изменения качества ДС (поверхности и размера частиц дисперсной фазы: разрушение агрегатов частиц).
8	Сушка после деагрегации порошка ГАП/ NH ₄ NO ₃ в ацетоне	Преобразование ДС (Т/Ж) в ДС (Т,Ж/Г), затем в ДС (Т/Г). Уменьшение поверхностной энергии за счет агрегации из других стартовых условий, чем при протекании агрегации на предыдущих стадиях
9	Формование образца или изделия при прессовании	Образование связнодисперсной ДС (Т/Г)
10	Обжиг	
	Уплотнение за счет плавления NH ₄ NO ₃	ДС (Т,Г) в ДС (Ж,Т/Г), затем в ДС (Г,Т/Ж) и далее в предельном случае в (Т/Ж).
14	Удаление NH ₄ NO ₃ , который в данном случае выступал в роли ВТС при нагревании	Преобразование предыдущей ДС в ДС (Т/Г)
15	спекание: * начальная стадия * развитие процесса спекания благодаря диффузии при твердофазном спекании ГАП *заключительная стадия	Развитие (изменение) ДС: * ДС (Т/Г) * ДС (Т/Г, затем Г/Т) *Образование жесткосвязанной ДС(Тзерна/Тграницы), которая представляет собой конгломерат тонких поликристаллических частиц
16	охлаждение	Фиксирование желаемого состояния ДС (Т/Т): фазовой структуры и размера зерен

3. Содержание осадка - твердой фазы в маточном растворе составляла 2,6%.

4. 11,39 %.

5. 60%

6. На стадии сушки.

7. И то и другое.

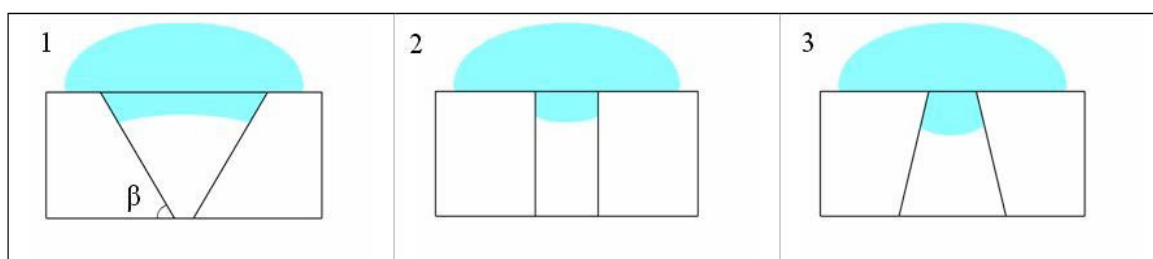
2. Дальнейшее нагревание при высокой температуре может привести к деградации поликристаллической структуры керамики за счет рекристаллизации и в предельном случае приведет к образованию монокристалла, т.е. к гибели данной ДС.

Капельки

Для проведения каталитических реакций в нано- и микрореакторах возникает задача нанесения катализатора на поверхность пористого материала. Одним из путей такого нанесения является адсорбция полимолекулярных слоев катализатора на стенки пор из жидких смесей.

1) Какие из конфигураций жидкого мениска в пирамидальной поре способствуют заполнению поры жидкой смесью и, следовательно, максимальной площади поверхности материала, покрытой каталитически активным компонентом системы **(2 балла)**?

2) Определите предельное значение угла наклона β стенок поры к горизонтали, при котором еще будет происходить заполнение поры смесью **(2 балла)**. Юнговский угол смачивания поверхности пор составляет 95° .



Для управления массопереносом жидкостей различной природы в микро- и наноканалах в ряде случаев приходится модифицировать внутреннюю поверхность каналов нанесением монослоев поверхностно-активных веществ (ПАВ). Простейшая технология такого нанесения предполагает пропитку каналов раствором ПАВ, адсорбцию на стенки канала из растворов в течение некоторого времени, удаление раствора и просушку каналов. При этом объемная концентрация ПАВ в растворе стандартизуется и используется для обработки каналов с широким диапазоном радиусов. Оцените приблизительно минимальный радиус R канала, стенки которого могут быть покрыты плотноупакованным монослоем ПАВ из раствора, содержащего $\nu=1$ об.% ПАВ **(3 балла)**. Длину молекулы ПАВ в адсорбированном состоянии принять равной $l=1.5$ нм. Какие параметры рассматриваемой системы необходимы для точной оценки **(1 балл)**?

Решение

Для проведения каталитических реакций в нано- и микрореакторах возникает задача нанесения катализатора на поверхность пористого материала. Одним из путей такого нанесения является адсорбция полимолекулярных слоев катализатора на стенки пор из жидких смесей.

1) Какие из конфигураций жидкого мениска в пирамидальной поре способствуют заполнению поры жидкой смесью и, следовательно, максимальной площади поверхности материала, покрытой каталитически активным компонентом системы?

2) Определите предельное значение угла наклона β стенок поры к горизонтали, при котором еще будет происходить заполнение поры смесью. Юнговский угол смачивания поверхности пор составляет 95° .

1) Конфигурация 1. В этом случае и сила поверхностного натяжения, приложенная к линии контакта мениска со стенками поры, и вес мениска направлены вниз, способствуя заполнению поры. В конфигурациях 2 и 3 сила поверхностного натяжения направлена вверх и движение мениска остановится, когда гидростатическое давление уравнивается капиллярным.

2) $\theta < 85^\circ$. При большем значении угла наклона сила поверхностного натяжения, приложенная к линии контакта мениска со стенками поры, будет направлена вверх.

Для управления массопереносом жидкостей различной природы в микро- и наноканалах в ряде случаев приходится модифицировать внутреннюю поверхность каналов нанесением монослоев поверхностно-активных веществ (ПАВ). Простейшая технология такого нанесения предполагает пропитку каналов раствором ПАВ, адсорбцию на стенки канала из растворов в течение некоторого времени, удаление раствора и просушку каналов. При этом объемная концентрация ПАВ в растворе стандартизуется и используется для обработки каналов с широким диапазоном радиусов. Оцените приблизительно минимальный радиус R канала, стенки которого могут быть покрыты плотноупакованным монослоем ПАВ из раствора, содержащего $c = 1$ об.% ПАВ. Длину молекулы ПАВ в адсорбированном состоянии принять равной $L = 1.5$ нм. Какие параметры рассматриваемой системы необходимы для точной оценки?

Приближенная оценка минимального радиуса канала, стенки которого могут быть покрыты плотноупакованным монослоем ПАВ из раствора, опирается на два приближения. Это, во-первых, предположение о том, что коэффициент распределения ПАВ между поверхностью твердого тела и объемной фазой раствора велик, и можно полагать, что при контакте с твердой поверхностью все молекулы окажутся на ней. Это приближение достаточно надежно работает для ПАВ, характеризующихся высокой энергией адсорбции. Во-вторых, можно полагать, что объем, приходящийся на молекулу ПАВ в монослое, совпадает с объемом молекулы ПАВ в конденсированном состоянии. Имея в виду эти два приближения, получаем, что для образования плотноупакованного монослоя ПАВ на поверхности канала длиной h необходим объем молекул ПАВ $V(\text{ПАВ}) = A \times L \times 2\pi R h / A = L \times 2\pi R h$ (A – посадочная площадь молекулы ПАВ). При этом объем молекул ПАВ V' в объеме исходного раствора должен быть не меньше объема на внутренней поверхности после адсорбции. Учитывая, что $V' = c \times \pi R^2 h$, легко записать условие на минимальный радиус капилляра: $R > 2L/c = 300$ нм.

Другая, более точная оценка радиуса капилляра в данной задаче основывается на сравнении числа молекул на поверхности канала $N = 2\pi R h / A$ с числом молекул в растворе $N' = c \times \pi R^2 h d N_A / M$, где d , N_A и M – плотность, число Авогадро и молекулярная масса ПАВ, соответственно. Обозначая коэффициент распределения молекул между поверхностью и объемным раствором через K для оценки минимального радиуса канала получаем: $R > 2 M / A d N_A c \times (1 + 1/K)$.

Таким образом, для более точной оценки необходимо знать молекулярную массу и плотность ПАВ в конденсированном состоянии, площадь, приходящуюся на 1 молекулу ПАВ в монослое и коэффициент распределения молекул между поверхностью и объемным раствором, который можно определить через энергию адсорбции.

Наноклеточные термоэлектрики

Термоэлектрические материалы предназначены для превращения электрической энергии в тепловую и наоборот, что используется для охлаждения без использования компрессоров и для выработки электрического тока под действием разности температур. В основе их работы лежат эффекты Зеебека, Пельтье и Томпсона. (Что это за эффекты? (1 балл)) Мерой добротности термоэлектрических материалов служит безразмерный коэффициент ZT , определяемый формулой 1

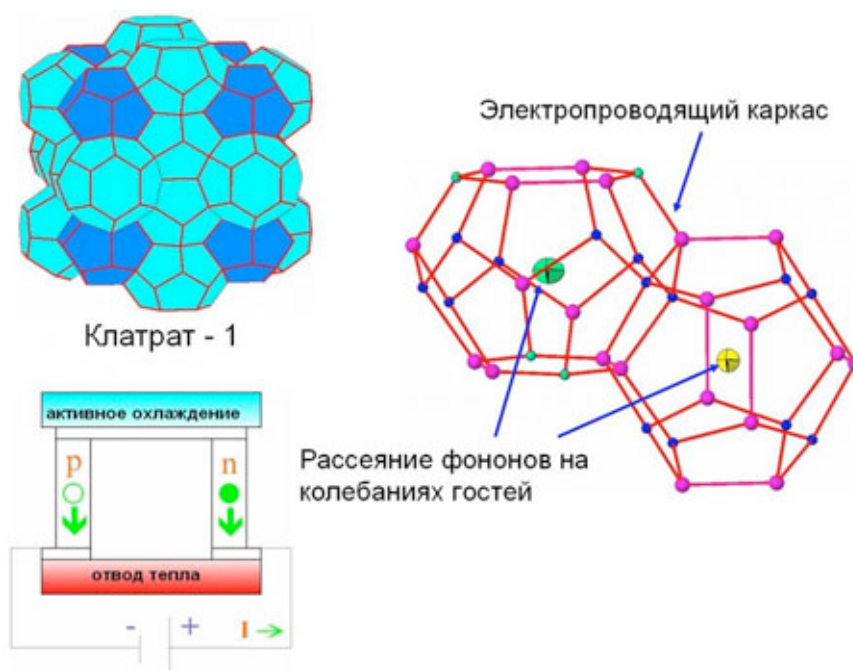
$$ZT = S^2 \cdot T \cdot \sigma / \kappa,$$

где S – коэффициент Зеебека в В/К, T – абсолютная температура в К, σ – электропроводность в См/м, κ – теплопроводность в Вт/м/К.

Для повышения термоэлектрической добротности требуется одновременно увеличить электропроводность и коэффициент Зеебека и понизить теплопроводность.

Одним из подходов к решению такой задачи является метод наноструктурирования. Опишите, каким образом создание наноразмерных объектов может привести к повышению термоэлектрической добротности (4 балла).

К перспективным термоэлектрическим материалам относится нанокompозит, состоящий из наночастиц висмута (размером порядка 50 нм), внедренных в матрицу теллурида свинца PbTe. Предложите объяснение явления повышения термоэлектрической добротности материала при создании нанокompозита (2 балла). Аналогичный композит, содержащий наночастицы сурьмы, демонстрирует похожие свойства, тогда как композит с мышьяком вместо сурьмы не обладает перспективными термоэлектрическими свойствами. Объясните, почему (2 балла).



Один из подходов к созданию новых термоэлектриков

Кремний и германий относятся к узкозонным полупроводникам, имеющим высокие значения теплопроводности, однако теплопроводность твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в 10-15 раз меньше теплопроводности исходных веществ, а легирование бором (менее 0.3 масс.%) приводит к снижению теплопроводности еще на 15-20%. Объясните эти явления (2 балла).

Для создания прямых преобразователей тепловой энергии солнечного света в электрическую разрабатываются новые типы термоэлектрических материалов, к числу которых относятся наноблочные оксиды. Эти соединения построены в результате чередования слоев, отвечающих за высокую электропроводность, со слоями, определяющими низкую теплопроводность. Теплопроводность таких соединений относительно высока – более 5 Вт /м/К. Предложите объяснения, почему наноблочные структуры на основе кобальта выбраны для создания такого типа термоэлектрических материалов и почему наибольшую добротность демонстрируют блочно-несоразмерные соединения (2 балла). Предложите другие классы неорганических соединений для создания указанных материалов (2 балла).

Решение

1) В основе применения наноразмерных объектов лежат два физических явления. Первое заключается в том, что особенности электронной структуры наноразмерных частиц, которые приводят к падению электропроводности, могут одновременно приводить к более значимому увеличению коэффициента Зеебека, в результате чего добротность

наноразмерного термоэлектрика возрастает в сравнении с объемным керамическим образцом. Эти особенности обусловлены тем, что в наноразмерном состоянии ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается, однако, одновременно увеличивается и плотность состояний вблизи уровня Ферми. Второе явление связано с возникновением большого числа границ раздела, которые эффективно рассеивают фононы, но оказывают малое влияние на транспорт носителей заряда ввиду очень малого размера частиц.

2) Создание нанокompозита приводит к искусственному созданию границ раздела, что способствует снижению теплопроводности. Одновременно внедрение узкозонных полупроводниковых или полуметаллических наночастиц может приводить к повышению электропроводности композита, тогда как внедрение полупроводников с большой по отношению к материалу матрицы шириной запрещенной зоны приводит к резкому понижению электропроводности. Висмут, будучи металлом в объемном состоянии, приобретает полупроводниковые свойства в наноразмерном состоянии, тогда как мышьяк имеет слишком широкую запрещенную зону, которая еще больше увеличивается в наноразмерном состоянии.

3) Твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ имеет структуру алмаза с неупорядоченным чередованием атомов кремния и германия. Такая неупорядоченность приводит к рассеянию фононов на чередованиях масс элементов и, тем самым, к понижению теплопроводности. Внедрение малого количества бора вызывает локальные искажения структуры, также приводящие к более эффективному рассеянию фононов.

4) Материалы для прямых преобразователей тепловой энергии солнечного света в электрическую должны работать на воздухе при температурах 700-1000 °С (фокусирование ИК части солнечного света). Оксиды элементов в высоких степенях окисления, в частности, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, обладают достаточной термической и химической устойчивостью в этих условиях. К другим неорганическим узкозонным полупроводникам, обладающим подобной устойчивостью, относятся силициды и бориды некоторых переходных металлов. Блочно-несоразмерная структура обладает большей по сравнению с соразмерной структурой неупорядоченностью, которая приводит к значительно меньшим величинам теплопроводности при сходных электропроводности и коэффициенте Зеебека.

См. также [статью о термоэлектриках](#).

Ну просто вылитый ... магнит

Постоянные магниты, устройство записи информации, гипертермия и векторная доставка лекарств, да мало ли еще что могут магнитные наночастицы... Одним из эффективных способов их получения, оказывается, является кристаллизация из аморфных матриц (стекол), и этот процесс практически тождественен тому, что происходит при формировании стеклокерамики.

Что такое стеклокерамика и по каким температурным режимам ее обычно получают **(2 балла)**? Объясните необходимость использования именно таких режимов и опишите процессы, происходящие на каждой стадии термообработки **(2 балл)**. В чем преимущества использования методики кристаллизации из стеклообразных матриц по сравнению, скажем, с получением твердой фазы из паровой или жидкой фазы (раствора, расплава...)? **(3 балла)**

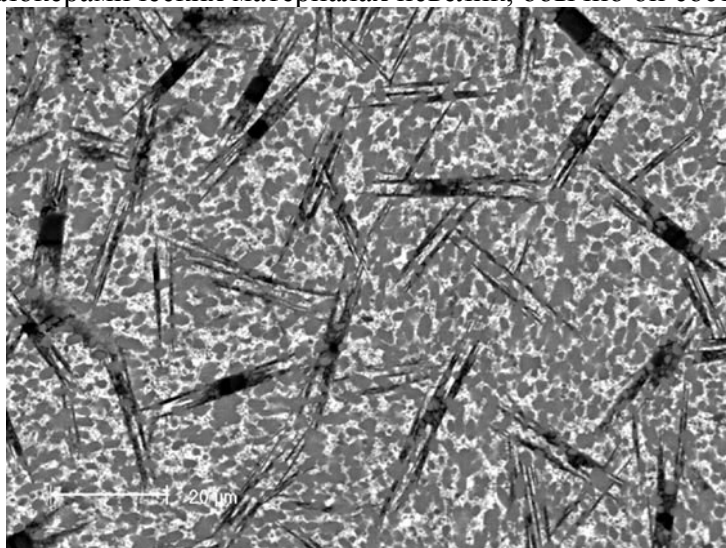
Стеклокерамика может быть использована и сама по себе («as is»). Так, она может применяться для разработки новых типов компьютерных жестких дисков (кстати, в чем ее преимущества в этом случае по сравнению с другими типами материалов, используемых для таких же целей? **(2 балла)**).

К сожалению, в случае магнитной записи технология еще далека от совершенства, поэтому давайте предположим, что в таком диске равномерно распределены монодисперсные сферические наночастицы гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), имеющие диаметр 3 нм. Возможно ли будет осуществить запись и считывание информации с такого

диска, если он охлажден жидким гелием, жидким азотом и почему? Подтвердите расчетами ($K_1 (\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 3.3 \times 10^5 \text{ Дж/м}^3$) (5 баллов). Как можно модифицировать используемый для записи композит, чтобы повысить температуру, при которой возможна его эксплуатация, но не понизить при этом плотность записи информации? (2 балла) Какие современные разработки в области магнитных носителей информации Вам известны? (2 балла)

Решение

1,2) Стеклокерамика – материал, полученный в ходе контролируемой кристаллизации стекла. Такая обработка приводит к появлению кристаллических зародышей и их росту в матрице стекла. Этап зародышеобразования обычно проводят при температурах, которые близки к температуре стеклования, когда скорость роста кристаллов мала. После этого стекло нагревают до более высоких температур, и начинается рост кристаллов на поверхности образовавшихся зародышей. Часто в результате этого происходит полная кристаллизация образца, иногда в образце присутствует остаточное количество стеклообразной фазы. Вследствие того, что концентрация зародышей велика, и они равномерно распределены в объеме стекла, каждый из них вырастает очень незначительно, после чего он сталкивается с соседним растущим зародышем. Таким образом, размер кристаллитов в стеклокерамических материалах невелик, обычно он составляет 0.01-1 мкм.



Магнитный субмикрокомпозит на основе гексаферрита стронция. Получен из стекла системы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при его термической обработке. Характеризуется высокими значениями коэрцитивной силы, перспективен для изготовления постоянных магнитов.

3) Преимущества использования кристаллизации стекла по сравнению с использованием раствора, расплава или паровой фазы – возможность контролировать размер частиц в широком диапазоне, варьируя температуру и время термообработки.

4) Преимуществами стеклокерамики могут быть – химическая устойчивость, что позволит обходиться без защитного слоя на носителе, и как следствие приблизить считывающую головку и увеличить точность считывания информации; структура стеклокерамики, в которой магнитные частицы распределены в немагнитной матрице – каждая частица может быть битом информации, что увеличит плотность записи.

5) Запись или считывание информации с данного жесткого диска нельзя будет осуществлять в том случае, если частицы гексаферрита находятся в суперпарамагнитном состоянии. Переход ферромагнетика в суперпарамагнитное состояние происходит, если тепловая энергия становится сравнимой или большей энергии анизотропии $K_{\text{eff}}V$ (где K_{eff} отражает все возможные вклады в анизотропию). Для спонтанного перемагничивания величина $K_{\text{eff}}V$ должна составлять около 25 кТ, где k – постоянная Больцмана, а T – температура. В случае частиц сферической формы разница размагничивающих факторов

будет равна 0, и вклад в энергию анизотропии будет вносить только магнитокристаллическая анизотропия.

Тогда для спонтанного перемагничивания частиц требуется выполнение условия $25kT=K_1V$. При температуре кипения жидкого гелия 4,2 К объем частицы, переходящей в суперпарамагнитное состояние составит $25kT/K_1 = 25 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 4.2/3.3 \cdot 10^5 = 4.39 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$, $V=4/3\pi R^3 \Rightarrow R=1 \text{ нм}$, диаметр 2 нм.

При температуре кипения жидкого азота 77 К объем частицы, переходящей в суперпарамагнитное состояние составит $25kT/K_1 = 25 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 77/3.3 \cdot 10^5 = 8.05 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$, $V=4/3\pi R^3 \Rightarrow R=2.65 \text{ нм}$, диаметр 5.3 нм.

Сравнив с диаметром 3 нм, получаем, что при температуре жидкого гелия жесткий диск работать будет, а при температуре жидкого азота – нет.

6) Чтобы повысить температуру, при которой возможна эксплуатация композита, но не понизить при этом плотность записи информации. Можно получить композит, содержащий частицы гексаферрита с тем же диаметром, что и сферы – но имеющих форму палочек. Плотность записи при этом останется той же, а температура при которой будет возможна эксплуатация возрастет. Это произойдет за счет того, что, во-первых, увеличится объем частиц, если палочки будут достаточно длинными, а, во-вторых, увеличится энергия анизотропии K_{eff} за счет вклада форм-фактора.

7) Современные разработки в области современных носителей информации, описаны например, на [сайте Нанометр](#).

О лазерном диске

Цифровая информация представляет собой последовательность единиц и нулей. На разных носителях используются разные физические принципы для ее записи. На CD-ROM информация наносится в виде выступов и углублений – питов. Рельеф отпечатывается на разогретом поликарбонате при помощи специальных штампов, а затем покрывается отражающим металлом (алюминий, серебро, золото и др.) и защитным лаком, поверх которого клеится наклейка. Вся информация записывается в одну спиральную дорожку без промежутков между соседними символами.

На рисунке 1 приведено изображение поверхности CD-диска, полученное при помощи атомно-силового микроскопа. Размер кадра: $1200 \times 1200 \text{ нм}^2$. Используя также данные из стандарта для CD-дисков (рисунок 2) ответьте на следующие вопросы:

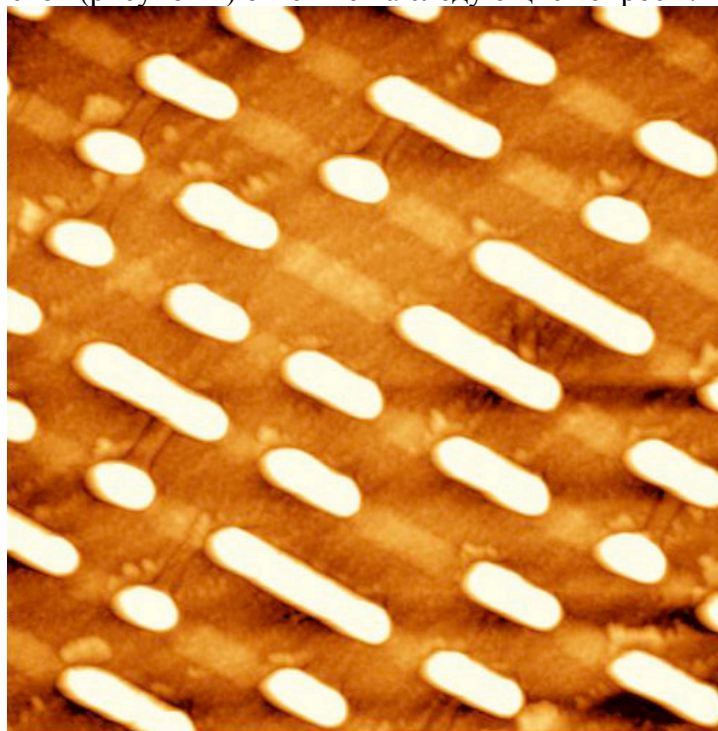


Рисунок 1. АСМ-изображение поверхности CD-диска.



Рис. 2. CD-Rom. Ниже приведены стандартные размеры дисков.

Оцените, какое количество данных можно записать на диск (2 балла)

Сравните получившийся у Вас результат с реальным объемом CD. Объясните получившийся результат (2 балла).

Оцените, какие размеры должен иметь пит на DVD-диске (1 балл).

Внешний диаметр диска - 120 ± 0.3 мм,

Диаметр внутреннего отверстия - 15 ± 0.1 мм.

Зона, где непосредственно записана информация, называется программной зоной.

Внутренний диаметр программной зоны имеет диаметр 50 мм.

Внешний диаметр программной зоны имеет диаметр 116 мм.

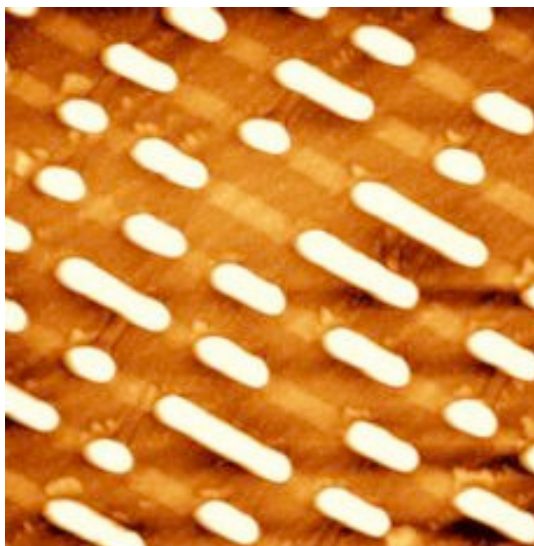
Перед программной зоной находится вводная зона, минимальный диаметр которой равен 46 мм. В этой зоне записывается информация о содержимом диска.

За программной зоной находится выводная зона, ширина которой равна 1 мм.

Прижимная зона используется для фиксирования компакт-диска в приводе. Ее внутренний диаметр равен 26 мм, а внешний - 33 мм.

Решение

По Рис. 1 можно оценить размер одного бита около: длина 1000 нм (на самом деле 830 нм) и ширина 500 нм (на самом деле 600 нм). Площадь, которую занимает один бит, $5 \cdot 10^5$ нм². Площадь программной зоны $86 \cdot 10^{14}$ нм². Не вся эта площадь занята спиральной бороздкой с информацией, значительная часть уходит на промежуток, который отчетливо виден на рисунке 1. Оценим ширину этого промежутка и бороздки с информацией. Их отношение – это отношение свободной и занятой информацией площадей на поверхности. Из рисунка можно грубо оценить это отношение как 2:1 (на самом деле 10:6).



Теперь находим площадь, занятую информацией: $28,7 \cdot 10^{14} \text{ нм}^2$. На этой площади поместится $5,7 \cdot 10^9$ питов.

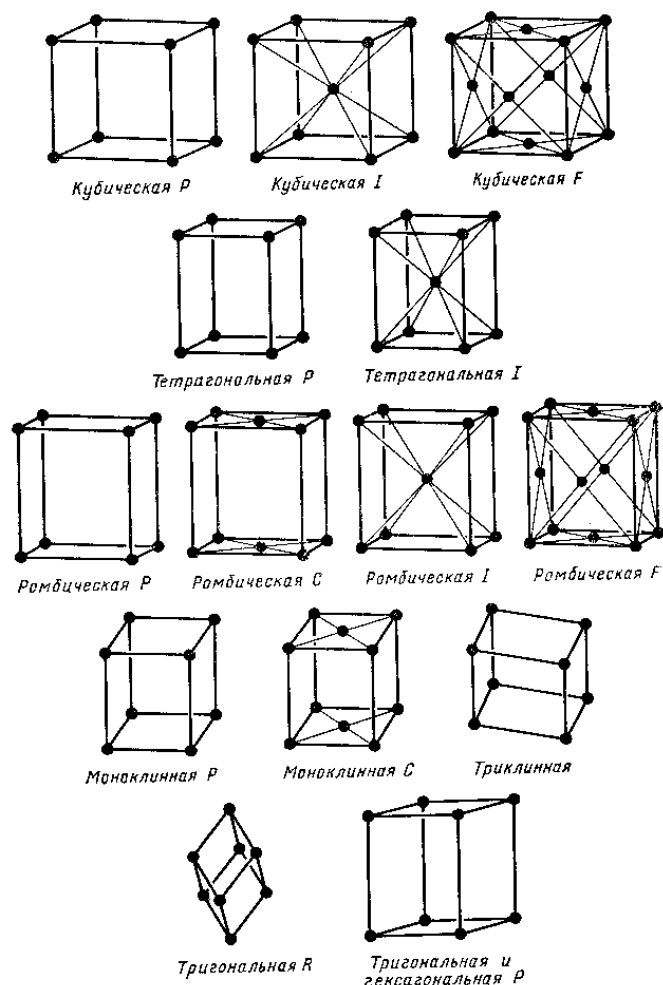
1 байт информации – это 8 бит. То есть $5,7 \cdot 10^9$ питов = 716 705 000 байт = 684 Мбайт.

На диске может быть записано 700 Мбайт информации. У нас получилось немного меньше (хотя и с хорошей точностью). Ошибка связана с погрешностью измерений. На самом деле, на диске существуют контрольные суммы, то есть некоторое количество данных (процентов 10) используется для сохранности данных. Так что резонно ожидать большее число, около 770 Мбайт.

Объем информации, которую можно записать на DVD-диск 4,7 Гб. То есть в 6,88 раз больше, чем на CD. Естественно предположить, что питы в DVD-дисках просто уменьшены с соблюдением всех остальных пропорций, а программная зона имеет ту же площадь. Это значит, что площадь пита у DVD в 6,88 раз меньше, чем у CD и составляет 72723 нм^2 . То есть длина пита около 380 нм, а ширина 190 нм. (на самом деле длина пита в DVD около 140 нм, а ширина дорожки 320 нм)

ОКР

С порошка наночастиц, имеющих примитивную кубическую структуру (пространственная группа), снята рентгенограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$). По данным рентгеновской дифракции положения отражений (100) и (200) составили $2\theta_{100}=29.74$ и $2\theta_{200}=61.78^\circ$, а полная ширина на половине высоты составила $\text{FWHM}_{100}=0.994$ и $\text{FWHM}_{200}=1.140^\circ$, соответственно.



Что такое ОКР (1 балл) и как эта величина коррелирует с размером частиц (1 балл)?

Найти линейную зависимость уширения дифракционных отражений от вектора рассеяния и путем экстраполяции этой зависимости на нулевое значение вектора рассеяния определить размер частиц (3 балла).

По наклону зависимости уширения от вектора рассеяния определить микродеформацию в наночастицах (2 балла).

Найти число атомов в объеме и на поверхности одной наночастицы и рассчитать долю поверхностных атомов (1 балл).

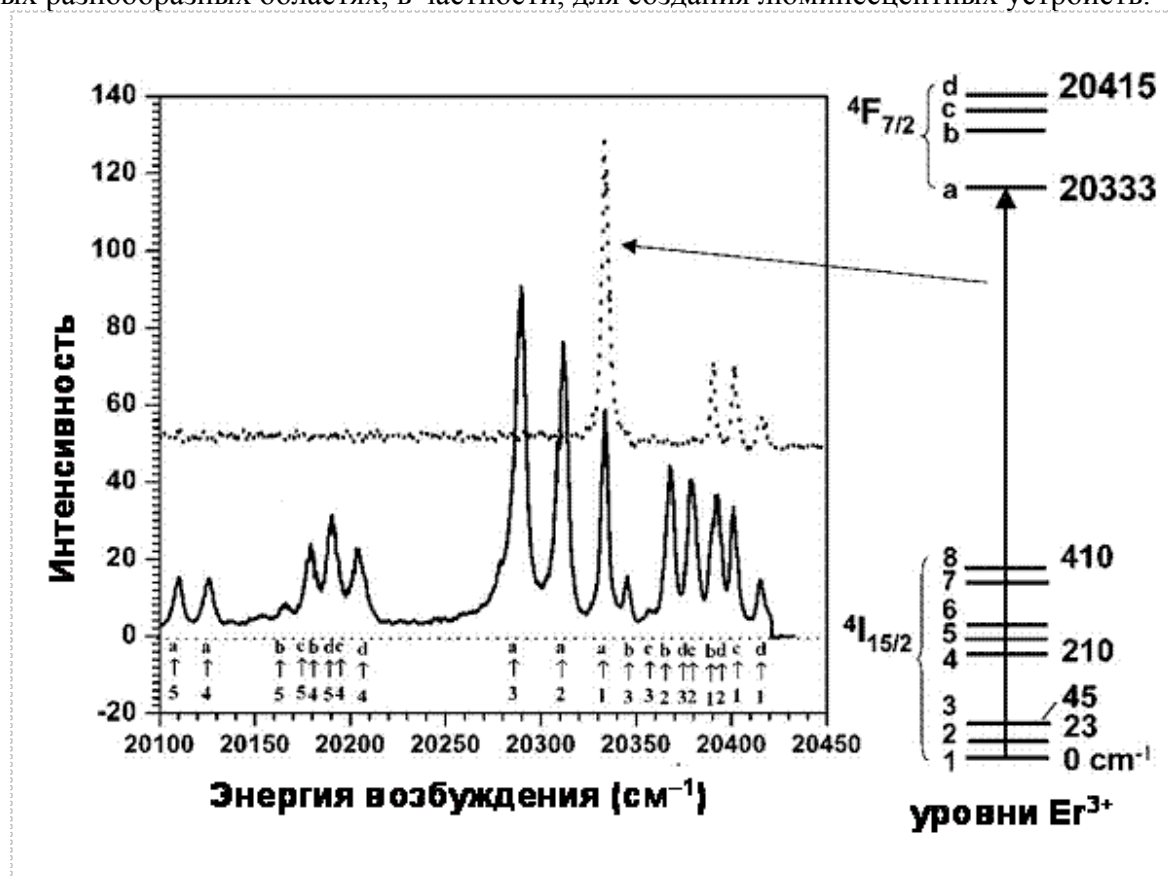
Решение

Размерное уширение дифракционных отражений определяется формулой Шеррера (см. файл). Для порошка одинаковых кристаллитов кубической формы для различных кристаллографических индексов (hkl) кубической кристаллической решетки можно вычислить по оптической формуле Джеймса (см. файл). Легко посчитать, что для отражений (100) и (200) $K_{hkl} = 1$. Таким образом, размер частиц $D_{100} = 9.18$ нм и $D_{200} = 9.02$, средняя величина – 9.1 нм (см. файл). Результат для разных пиков получился разным, поскольку уширение дифракционных линий также обусловлено микродеформацией наночастицы. Для правильного и количественного определения размера частиц и величины микродеформации необходимо построить график зависимости эффективного уширения (см. файл). Для вычисления значений эффективного уширения можно воспользоваться результатами, полученными выше для размера частиц. Построим график с прямой проходящей через две точки: (0.109; 3.33) и (0.111; 6.67). Экстраполяция прямой даст вклад размерного уширения. Поскольку деформационный вклад в уширение имеет известную зависимость (см. файл), можно найти микронапряжения, которые равны 0.06 % (см. файл).

Чтобы найти количество атомов в частице, необходимо определить период элементарной ячейки. Так как структура простая кубическая, то d_{100} и есть параметр элементарной ячейки $a=0.3$ нм. (см. файл). Согласно рентгено-дифракционным данным размер наночастицы составил $D=9.3$ нм, тогда число трансляций элементарной ячейки $N_{\text{трансл}}=D/a=31$. Таким образом, вдоль ребра расположены 32 атома. Тогда всего атомов в частице $N_{\text{атом}}=32^3=32\,768$ атомов. Найдем число атомов на поверхности кубической частицы. Так одна грань куба представлена 32^2 атомами с учетом атомов на ребрах. Данные ребра не следует учитывать на других сторонах, поэтому четыре смежные грани куба представлены уже 31^2 атомами (32 атома ребра – 1 учтенный для другой грани). Тогда у грани, противоположной первой, следует считать только 30^2 атомов. Всего $N_{\text{поверх}}=32^2+4*31^2+30^2=5\,768$ атомов. Тогда доля поверхностных атомов в частице размером 9.3 нм составляет $P=N_{\text{поверх}}/N_{\text{атом}}=17.6\%$.

Редкие земли

Материалы на основе редкоземельных элементов находят широкое применение в самых разнообразных областях, в частности, для создания люминесцентных устройств.



Спектры

В общем случае, какие преимущества и недостатки использования ультрадисперсных люминесцентных материалов по сравнению с «объемными»? Вы можете назвать? (2 балла)

На рисунке приведены спектры возбуждения ионов Er^{3+} в объемном и наноразмерном образцах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ ($T = 2.6$ К). Какой из спектров принадлежит наноразмерному образцу (1 балл)? За счет чего наблюдается такое различие в спектрах объемного и наноразмерного образцов (2 балла)? На этом же рисунке слева приведены уровни Er^{3+} . Что означают символы $7F_{5/2}$ и $4I_{15/2}$ (2 балла)?

Решение

Непрерывная кривая принадлежит наноразмерному образцу, а прерывистая – объемному.

Термы

Термы [англ. term, лат. terminus граница, предел] - энергетические (квантовые) уровни, на которых могут находиться атомы (молекулы) (схема Рассела-Саундерса)



Символ терма	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
Квантовое число <i>L</i>	0	1	2	3	4	5

$$J = \underbrace{L-S, \dots, L+S}_{2S+1 \text{ значений}}$$

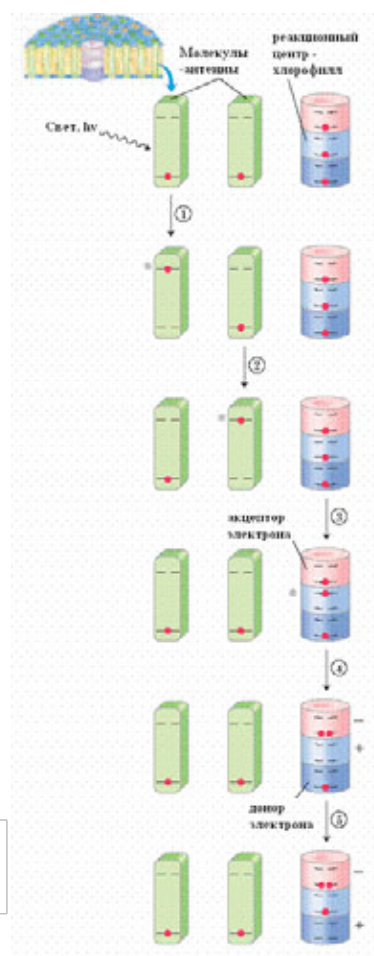
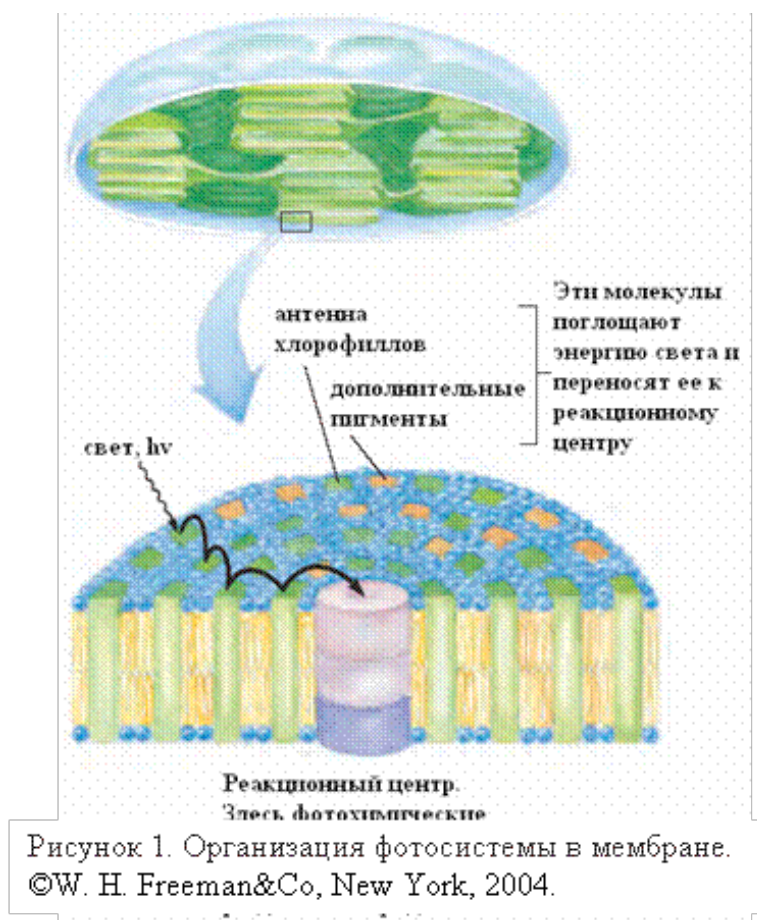
Появление дополнительных полос в спектре наноразмерного образца связано с исчезновением зонной структуры и эффектом квантового ограничения, которые возникают при переходе от объемного образца к наноразмерному.

Символы ${}^7F_{5/2}$ и ${}^4I_{15/2}$ обозначают термы или энергетические уровни атома, при чем, в общем эти символы можно обозначить как ${}^{2S+1}L_J$ (где *S* – спиновый момент, *L*– орбитальный момент, *J*– полный угловой момент движения электрона).

Школьники - Биология

Биологическая нанобатарея

Фотосинтез – это процесс преобразования световой энергии Солнца в химическую энергию тканей фотосинтезирующих организмов. Источником углерода для построения молекул органических соединений служит углекислота атмосферы.



Запишите суммарное уравнение химических реакций, протекающих при фотосинтезе (2 балла).

В какой области спектра (укажите диапазон длин волн в нанометрах) поглощают свет молекулы хлорофилла, если мы их видим зелеными (1 балл)? Оцените энергию поглощенного хлорофиллом моля квантов света в джоулях (приведите расчеты) (3 балла).

Несмотря на простое суммарное уравнение, механизм фотосинтеза невероятно сложен. Весь процесс фотосинтеза может быть разделен на две стадии: световую и темновую.

В первичной (световой) энергия поглощенных квантов света ($h\nu$) используется в окислительно-восстановительной реакции для разрыва химических связей восстановителя (в случае высших растений для фотолиза воды), и часть энергии, в конечном счете, запасается в новых химических связях. В последующей (темновой) стадии фотосинтеза запасенная энергия используется в другой окислительно-восстановительной реакции для восстановления углекислоты до сахаров.

Объясните, почему природе пришлось организовать две системы фотосинтеза, ФС1 и ФС2 (3 балла)?

Суммарное увеличение свободной энергии при фотосинтезе у растений составляет примерно 120 ккал/моль кислорода. Каждый поглощенный фотон теоретически может привести к переносу одного электрона.

Сколько квантов поглощенного хлорофиллом света нужно затратить на образование молекулы кислорода, если максимальная эффективность преобразования энергии красного света – около 50% (**2 балла**)?

Разберем световую стадию фотосинтеза подробнее. Первичные процессы фотосинтеза (ППФ) включают несколько этапов:

I. поглощение света хлорофиллом и миграцию энергии поглощенных квантов к реакционным центрам (РЦ) фотосистем (рис.1)

Весь комплекс ППФ осуществляется во внутренних мембранах хлоропластов, содержащих хлорофилл. Для эффективного поглощения энергии квантов света молекулы хлорофилла сгруппированы по несколько сотен, образуя специальные «антенные» комплексы. Мембраны состоят из двух слоев молекул липидов (липидный бислой), в которые включены фотосинтетические белковые комплексы. В антенных комплексах происходит миграция энергии поглощенных квантов света к РЦ с небольшими энергетическими потерями, от больших энергий к меньшим.

Расположите хлорофиллы разных типов в порядке приближения к реакционному центру от места поглощения кванта света (в нижнем индексе указаны длины волн света в максимуме поглощения у данного типа хлорофилла):

а) Chl₆₈₀ б) Chl₅₇₀ в) Chl₆₂₀ г) Chl₅₂₀ . Объясните (**3 балла**).

II. фотохимическое разделение зарядов.

После того, как энергия поглощенного кванта света передана на предпоследнюю молекулу-хромофор, происходят следующие события (рис. 2). Поглощенный свет придает дополнительную энергию молекуле (1). При этом один из электронов переходит в возбужденное состояние, на более высокий энергетический уровень (обозначен звездочкой).

Энергия в возбужденного электрона хлорофилла передается на электрон соседней молекулы за счет резонансного переноса энергии (2).

Молекула, находящаяся рядом с РЦ, передает ему энергию, приводящую к возбуждению одного из электронов в РЦ (3).

РЦ состоит из нескольких сопряженных молекул, одна из которых является акцептором электронов (красного цвета), а другая (синего цвета) – донором электронов; донор и акцептор отделены друг от друга в пространстве и находятся на разных сторонах мембраны. Возбужденный электрон РЦ переходит к молекуле-акцептору (4). Образующийся в РЦ дефицит электрона восполняется переносом электрона от донора (5).

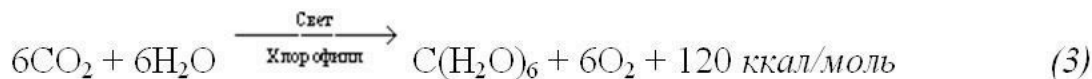
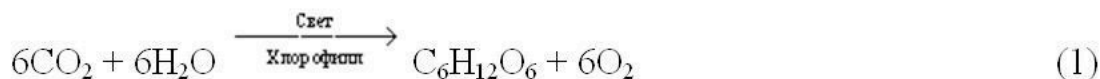
Таким образом, энергия поглощенного фотона вызвала разделение зарядов в РЦ, то есть получилась батарейка. С учетом ее размера – нанобатарейка.

Каков заряд нанобатарейки в кулонах (**4 балла**)? Рассчитайте разность потенциалов на ее концах считая, что толщина мембраны составляет 5 нм, диэлектрическая проницаемость белка равна 3.

Решение

ответ 1.

Суммарное уравнение химических реакций, протекающих при фотосинтезе: (**1**)



Разные организмы используют в качестве источника водорода разные вещества – это может быть не только вода, как у растений, но и сероводород, лактаты и другие соединения. Таким образом, уравнение фотосинтеза можно записать следующим образом: (2)

(где H_2X – донор водорода, а X – окисленная форма этого вещества, например, вода - кислород, изопропанол - ацетон).

2 балла

Ответ 2. Если мы их видим зелеными, значит они поглощают свет, дополнительный к зеленому, то есть красный. Диапазон длин волн поглощаемого света примерно 600-750 нм.

1 балл

Ответ 2а. Энергия моля квантов (Эйнштейна) красной части спектра составляет около 40 ккал/моль (из справочника) или поскольку 1 Джоуль = 0,24 калори, то примерно 179 кДж/моль

Расчеты:

1) по формуле Эйнштейна

$$E = h\nu$$

где $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ м}^2 \text{ кг} / \text{с}$ постоянная Планка

ν = частота излучения, которая связана с длиной волны через скорость света по формуле

$$\lambda = c/\nu,$$

следовательно

$$E = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times c \times 300\,000\,000 \text{ м/с} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ 1/моль} / 700 \times 10^{-9} \text{ м}$$

или примерно 170 кДж/моль

Можно просуммировать энергию из двух диапазонов поглощения хлорофилла, 380-500 и 600-750 нм, тогда получится примерно (с учетом 50% из одного диапазона и 50% из другого диапазона) 280 кДж/моль.

3 балла

Ответ 3. Проблемой, с которой сталкиваются проводящие кислородный фотосинтез организмы, является различие окислительно-восстановительных потенциалов окисления воды (для полуреакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ $E_0 = +0,82 \text{ В}$) и восстановления CO_2 до сахаров ($E_0 = -0,32 \text{ В}$). Хлорофилл при этом должен иметь в основном состоянии потенциал больший +0,82 В чтобы окислять воду, но при этом иметь в возбужденном состоянии потенциал меньший, чем -0,32 В, чтобы восстанавливать CO_2 . Одна молекула хлорофилла не может отвечать обоим требованиям. Поэтому сформировалось две фотосистемы и для полного проведения процесса необходимо два кванта света и два хлорофилла разных типов.

3 балла

ответ 4. Суммарное уравнение фотосинтеза выражается как: (3)

для фотосинтеза, идущего в соответствии с приведенным уравнением, было бы достаточно поглощения энергии 3 квантов на выделение молекулы O_2 , поскольку, как мы посчитали в ответе на вопрос 2, энергия 1 моля квантов составляет 40 ккал/моль. Однако в окислительно-восстановительной реакции от воды должны быть перенесены 4 электрона: (4)

Логично, что 1 квант света может вызвать перенос не более чем одного электрона. С учетом того, что максимальная эффективность преобразования энергии красного света составляет около 30-50%, то квантовый расход при оптимальных условиях составляет 8–12 квантов на молекулу O₂.

2 балла

Ответ 5.

Поскольку идет перенос от больших энергий к меньшим, то, следовательно, длина волны в максимуме поглощения должна меняться от меньшей к большей (так как $E = hc/\lambda$, то есть энергия и длина волны обратно пропорциональны), поэтому первый г)Chl₅₂₀ затем б)Chl₅₇₀, потом в)Chl₆₂₀ и уже последний собственно хлорофилл реакционного центра а)Chl₆₈₀

3 балла

Ответ 6.Поскольку в результате разделения зарядов в батарейке находится только одна пара электрон-дырка, то общий заряд равен заряду одного электрона, или $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, заряд q_1 на расстоянии r от себя создает, в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , электрическое поле с потенциалом

$$j = q_1/\epsilon r$$

и взаимодействует с находящимся на этом расстоянии зарядом q_2 с энергией (то есть с разностью потенциалов)

$$U = j q_2 = q_1 q_2 / \epsilon r$$

Или, переходя в систему СИ

$$U = q_1 * q_2 / \epsilon * \epsilon_0 * r$$

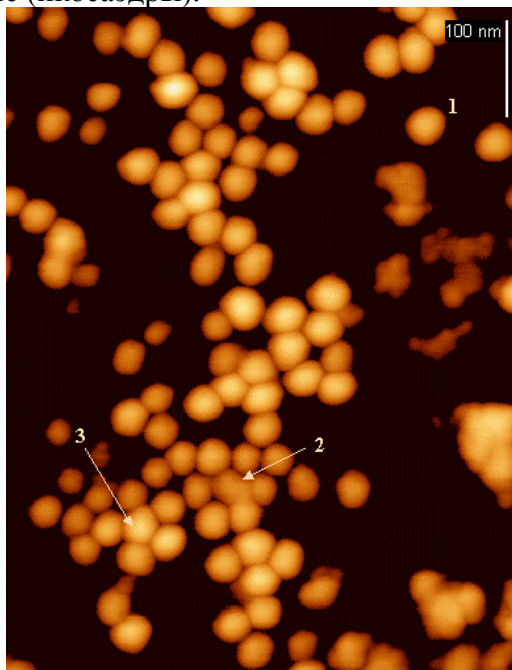
$$U = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{Кл} / (3 * 8,85 \cdot 10^{-12} \text{Ф/м} * 5 \cdot 10^{-9} \text{м})$$

поскольку $\Phi = \text{Кл/В}$, то разность потенциалов получается 1,2 В.

4 балла.

Вирус Менго

Известно, что вирусные оболочки, построенные из большого числа копий одинаковых белковых субъединиц, должны иметь симметричное строение. Почему? (**2 балла**) По типу симметрии об олочки (капсиды) вирусы подразделяются на спирально-симметричные (палочки) и икосаэдрические (икосаэдры).



Вирус Менго – это икосаэдрический РНК-содержащий вирус диаметром около 30 нм, вызывающий невропатию грызунов. При сорбции на слюду вирус агрегирует и образует плотные слои или отдельные островки в зависимости от концентрации. На рисунке 1 приведено изображение вируса Менго на слюде, полученное при помощи атомно-силового

микроскопа. Рассмотрите изображение и объясните, почему высота частицы 1 составляет 25 нм, частицы 2 – 26 нм, а частицы 3 – 29 нм (**5 баллов**).

Решение

В результате сорбции на слюду и под действием силы со стороны зонда АСМ вирус выглядит немного ниже 30 нм. Поэтому, все три частицы ниже 30 нм. При этом, изолированно лежащие частицы деформируются сильнее, чем те, которые лежат группами. Одиночная частица 1 ниже, чем 2 и 3, лежащие в группах.

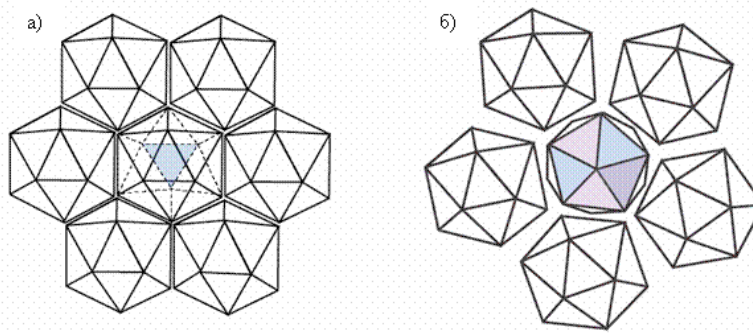


Рис. 1. Варианты расположения вирусных частиц на плоскости.

$$r = \frac{1}{4\sqrt{3}}(3 + \sqrt{5})a \quad (1)$$

$$R = \frac{1}{4}\sqrt{2(5 + \sqrt{5})}a \quad (2)$$

$$\Delta = \frac{R-r}{(R-r)/2} \approx 0,24 \quad (3)$$

Рассмотрим подробнее ситуацию с 2 и 3 частицами. Вирус Менго представляет собой икосаэдр. Разумеется, АСМ не позволяет визуализировать форму изолированной частицы: такие частицы выглядят на изображении скорее как шарики. Но, когда частицы агрегируют на поверхности слюды, сформированная ими пленка, как и сами частицы, имеет определенную симметрию. Как правило, при сорбции на слюду вирус ложится на ее поверхность одной из двадцати граней. При этом его проекция на плоскость представляет собой шестиугольник, и вплотную с ним могут расположиться шесть частиц (см. Рисунок).

Именно так расположена частица 2. Если же икосаэдр касается подложки одной из вершин, то в проекции получается пятиугольник (см. рисунок) как в случае с частицей 3. Подсчитаем, какая должна быть разница в высоте таких частиц.

Радиус сферы, вписанной в икосаэдр со стороной a : **(1)**

Радиус сферы, описанной вокруг икосаэдра со стороной a : **(2)**

Разница между ними оказывается сравнительно велика: **(3)** и должна быть хорошо заметна на АСМ-изображениях.

Можно взглянуть на эти три частицы иначе. Если вирусная частица лежит, опираясь на ребро, то ее проекция на плоскость так же представляет собой шестиугольник. В этом случае можно считать, что одиночная частица 1 лежит на грани, частица 2 на ребре, а 3 — на вершине.

Ответ на первый вопрос задачи должен содержать три основные идеи. Во-первых, вирус, по понятным причинам, не должен быть слишком большим, а нагромождение произвольного количества одинаковых белков может приводить к созданию неожиданно крупных оболочек. Во-вторых, образование замкнутой оболочки из определенного числа белков должно быть энергетически выгодно, то есть должно реализовывать минимум

энергии. Значит, нельзя допустить, чтобы одинаковые белки оказались в разных внешних условиях: при этом у одних энергия будет минимальна, зато другие будут иметь большую энергию связей. Чтобы одинаковые субъединицы были химически эквивалентны, нужна их эквивалентность в пространстве, то есть симметрия.

Киборги

Извечная мечта многих членов технократического общества – быстрая замена или даже улучшение «природных» человеческих органов – частей тела. Очень спорный вопрос, но... соединение электроники и живых клеток все равно является одним из наиболее интересных направлений нанотехнологий, биотехнологий, биофизики и медицины и с точки зрения фундаментальных исследований, и практической значимости полученных результатов.

Может ли полупроводниковый транзистор принимать сигналы от нервной клетки? (1 балл)

Может ли нервная клетка принимать сигналы от электронной микросхемы? (1 балл)

Может ли нервная клетка обмениваться сигналами с электродами микрометровых и нанометровых размеров электронных устройств? (1 балл) Обоснуйте свои ответы.

Из каких материалов должны быть изготовлены электроды, контактирующие с нервными клетками? (2 балла)

Каково преимущество наноматериалов при изготовлении таких электродов? (1 балл).

Каков механизм передачи сигналов между нервной клеткой и транзистором (или электродом), если это возможно? (2 балла)

Какими характеристиками должен обладать транзистор, чтобы была возможна передача сигналов между ним и нервной клеткой? (2 балла)

Какие характеристики должны иметь сигналы от электронного устройства, чтобы нервная клетка могла их воспринять? (3 балла)

Какие факторы могут препятствовать передаче сигналов между нервной клеткой и транзистором (или электродом)? (2 балла)

Можно ли ввести электрод нанометровых размеров в клетку, не повредив ее? Предложите свой способ введения. (3 балла)

Решение

Извечная мечта многих членов технократического общества – быстрая замена или даже улучшение «природных» человеческих органов – частей тела. Очень спорный вопрос, но... соединение электроники и живых клеток все равно является одним из наиболее интересных направлений нанотехнологий, биотехнологий, биофизики и медицины и с точки зрения фундаментальных исследований, и практической значимости полученных результатов.

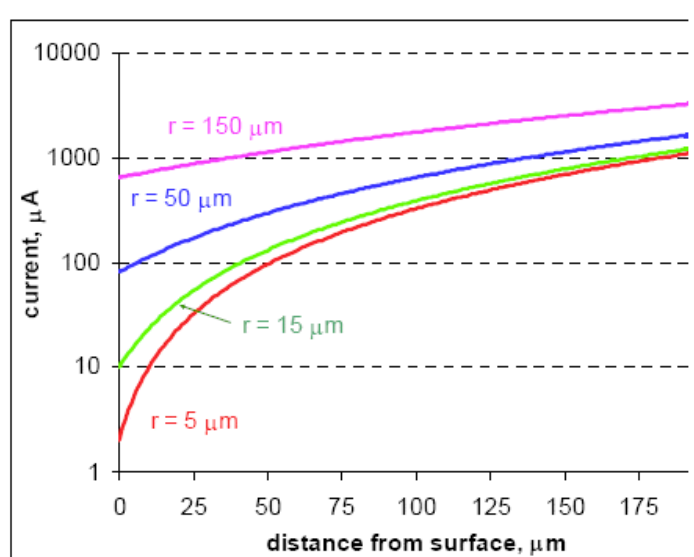


Рис 1. Зависимость силы тока (в мкА), генерирующей падение напряжения

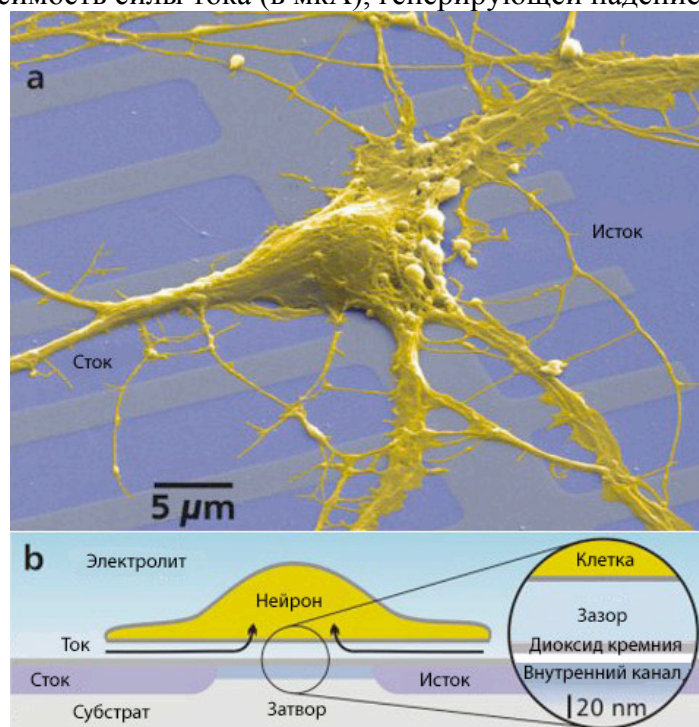


Рис. 2. Один нейрон крысы на микросхеме. Ионный поток в клетке превращает её в составную часть полевого транзистора, позволяя клетке влиять на работу электроники. Опыт Петера Фромхерца (фото с сайта biochem.mpg.de)

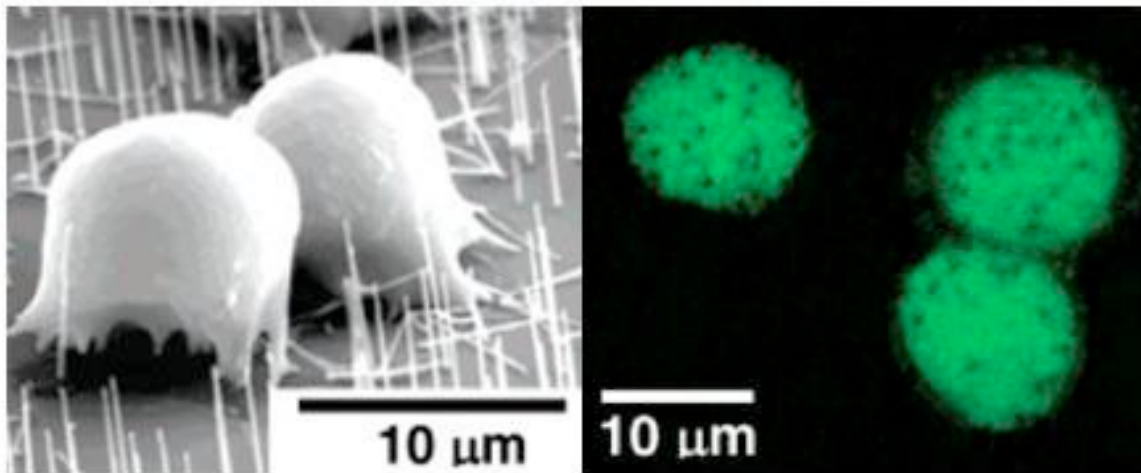


Рис. 3. Пара мышечных клеток, пронизанных кремниевыми нанoeлектродами (слева) Флуоресцирующие клетки мыши (справа) хорошо показывают точки проникновения проводов (фото Peidong Yang et al)

Может ли полупроводниковый транзистор принимать сигналы от нервной клетки? (1 балл)

Может. При возбуждении нервной клетки происходит изменение локального заряда мембраны, которое воспринимает транзистор.

Может ли нервная клетка принимать сигналы от электронной микросхемы? (1 балл)

Может. Возбуждение нейрона возникает при деполяризации мембраны до или выше порогового уровня; этот процесс называется также стимуляцией, или раздражением. Стимулом может служить приложенный извне электрический ток, во время протекания которого происходит деполяризация мембраны нейрона.

Может ли нервная клетка обмениваться сигналами с электродами микрометровых и нанометровых размеров электронных устройств? (1 балл) Обоснуйте свои ответы.

Может. При этом стимулирующим нервную клетку (т.е. вызывающим деполяризацию мембраны клетки) электродом является катод. Он должен иметь наименьшую поверхность, т.е. быть максимально острым. Анод должен располагаться на как можно большем расстоянии и иметь большую поверхность, т.к. он вызывает гиперполяризацию нейронов. Анод является индифферентным электродом.

Из каких материалов должны быть изготовлены электроды, контактирующие с нервными клетками? (2 балла)

Электроды, контактирующие с нервными клетками, должны быть изготовлены из химически и инертных материалов, обладающих высокой электропроводностью. Т.к. при функционировании электродов в живых тканях электрохимические влияния, возникающие при увеличении плотности электрического заряда ведут к эрозии металлических электродов, то в качестве материалов для их изготовления должны быть выбраны металлы и их оксиды, обеспечивающие наибольшее сохранение заряда: платина (Pt), золото (Au), хлорид серебра (AgCl) и оксид иридия (IrOx). Можно использовать также кремниевые электроды и электроды из электропроводящих полимеров, например, из полипирролов. Материалы для изготовления электродов должны обладать высокой биосовместимостью по отношению к нервным клеткам.

Каково преимущество наноматериалов при изготовлении таких электродов? (1 балл).

Перспективными наноматериалами для изготовления электродов, контактирующих с нервными клетками, являются углеродные нанотрубки и кремниевые нанонити. Возможно также изготавливать электроды из нанонитей на основе платины, золота, хлорида серебра и

оксида иридия, а также электропроводящих полимеров. Чем меньше электрод, тем меньшая нужна сила тока, чтобы возбудить рецепторный потенциал. Кроме того, чем меньше расстояние от электрода до клетки, тем меньше электрохимические влияния, происходящие из-за появления ёмкостной связи и увеличения плотности электрического заряда, и нагрев тканей, происходящие из-за рассеивания тепла при электрическом потоке в проводящей среде живых тканей. Из вышесказанного следует, что чем меньше отдельный электрод и чем он ближе к стимулируемым клеткам, тем меньше энергопотребление в целом, и тем выше эффективность (и ниже наличие побочных влияний) имплантируемого электрического устройства. Следует также принять во внимание значительное уменьшение инвазивности (повреждения) тканей при имплантации электродов нанометровых размеров.

Каков механизм передачи сигналов между нервной клеткой и транзистором (или электродом), если это возможно? **(2 балла)**

Взаимодействие между нейроном и транзистором (или электродом) происходит благодаря перемещению ионов натрия через ионные каналы в клеточной мембране, что приводит к развитию потенциала действия и изменению локального заряда мембраны (деполяризации), на который и реагирует транзистор. В свою очередь, управляемый электроникой заряд на конденсаторе смещает заряд на мембране до порогового значения, что приводит к развитию потенциала действия за счет потока ионов натрия через мембрану, что и является реакцией нейрона на сигнал извне. Такой же механизм обмена сигналами нейрона с электродами с учетом геометрических и электрохимических особенностей электродов.

Какими характеристиками должен обладать транзистор, чтобы была возможна передача сигналов между ним и нервной клеткой? **(2 балла)**

Творческий вопрос. Для этих целей необходимо использовать полевой металл-оксид (диэлектрик)-полупроводниковый (МО(Д)П) транзистор на основе кремния и оксида кремния. Транзистор должен обладать пониженным шумом, эффективно усиливать сигнал от клетки и работать в микроощном режиме (мкВт), т. к. культивируемая на нем клетка становится частью транзистора. Поэтому электромагнитный ток, проходящий через клетку должен по своим параметрам соответствовать параметрам сигналов, которыми обмениваются сами нейроны. Возможны и другие параметры.

Какие характеристики должны иметь сигналы от электронного устройства, чтобы нервная клетка могла их воспринять? **(3 балла)**

Творческий вопрос. Сигнал должен представлять собой постоянный, а не переменный электрический ток. Предпочтительно приложение прерывистого постоянного тока. В этом случае временной интервал между последовательными сигналами не должен быть меньше 2 мс или частота возбуждения нервной клетки не должна быть более 500 Гц, т.к. минимальный период рефрактерности нейрона составляет 2 мс. Для возбуждения нейрона требуется приложить напряжение в 25-30 мВ: от потенциала покоя (-80 мВ) до порога потенциала действия (-50 мВ). Сила тока сигнала должна быть минимальной: от 10 нА до 10 мкА в зависимости от размеров и материала электрода. Возможны другие характеристики.

Какие факторы могут препятствовать передаче сигналов между нервной клеткой и транзистором (или электродом)? **(2 балла)**

Низкая биосовместимость по отношению к нервным клеткам, низкое электрохимическое сопряжение между мембраной нейрона и материалом транзистора (для предотвращения этого эффекта транзистор покрывают специальными белками); слишком высокое (низкое) напряжение; слишком высокая (низкая) сила тока; наводка между соседними электродами, если их несколько; эрозия металлических электродов при их функционировании, низкий уровень энергосбережения электродов; нагрев тканей и др.

Можно ли ввести электрод нанометровых размеров в клетку, не повредив ее? Предложите свой способ введения. **(3 балла)**

Творческий вопрос. Одним из оригинальных способов неинвазивного введения нанoeлектродов в клетку является культивирование клеток на подложке с кремниевыми нанонитями. В этом случае клетки оказываются пронизанными кремниевыми нанонитями,

но при этом не получают никаких повреждений за счет медленного обволакивания нанонитей. Возможны другие способы.

Микроманипулятор

Микроскопическое устройство (не путать с нанороботами!), способное захватывать скопление клеток, а затем переносить в другое место, создали инженеры из университета Джона Хопкинса в Балтиморе. В отдалённой перспективе такая способность новинки может привести к прорыву в хирургии: через миниатюрный надрез медики смогут отправить в кровеносные сосуды, сердце или мозг пациента подобные устройства с тем, чтобы провести операцию на самых мелких сосудах изнутри. Манипулятор, похожий по форме на краба (он составлен из шести пальцев, по три сочленения в каждом), может перемещаться внутри кровотока при помощи внешнего магнита, хотя пока учёные испытывали устройство только в пробирках. Сочленения этого микрозахвата активируются изменением температуры или при химическом воздействии. Никелевые тело и лапки микрокраба покрыты золотом. А вот сочленения лапок сделаны из трехслойной тонкой пленки меди, хрома и специального полимера. Механические характеристики этой пленки таковы, что в нормальном состоянии она держит лапки согнутыми, а для того, чтобы ее выпрямить, необходимо это тонкопленочное металлическое сухожилие растянуть. В растянутом состоянии ее удерживает полимер. При нагреве до 40°C полимерная пленка растягивается, ослабляя крепление. В этот момент щипцы сжимаются и захватывают кусочек ткани. В перспективе исследователи предполагают значительно уменьшить размеры этого устройства.



Захват

Какими размерами должен обладать подобный микроманипулятор, чтобы беспрепятственно циркулировать по большому кругу кровообращения? Чтобы захватить отдельно: а) лимфоцит, б) эритроцит, в) вирус гриппа, г) антитело, д) молекулу альбумина? **(2 балла)**

Какие процессы могут происходить при длительном пребывании подобного устройства в кровяном русле? Могут ли они принести вред организму? **(2 балла)**

Что может препятствовать функционированию подобного устройства в кровеносных сосудах? **(2 балла)**

Как можно усовершенствовать это устройство для повышения его функциональности? **(3 балла)**

Решение

Микроскопическое устройство (не путать с нанороботами!), способное захватывать скопление клеток, а затем переносить в другое место, создали инженеры из университета Джона Хопкинса в Балтиморе. В отдалённой перспективе такая способность новинки может привести к прорыву в хирургии: через миниатюрный надрез медики смогут отправить в

кровеносные сосуды, сердце или мозг пациента подобные устройства с тем, чтобы провести операцию на самых мелких сосудах изнутри. Манипулятор, похожий по форме на краба (он составлен из шести пальцев, по три сочленения в каждом), может перемещаться внутри кровотока при помощи внешнего магнита, хотя пока учёные испытывали устройство только в пробирках. Сочленения этого микрозахвата активируются изменением температуры или при химическом воздействии. Никелевые тело и лапки микрокраба покрыты золотом. А вот сочленения лапок сделаны из трехслойной тонкой пленки меди, хрома и специального полимера. Механические характеристики этой пленки таковы, что в нормальном состоянии она держит лапки согнутыми, а для того, чтобы ее выпрямить, необходимо это тонкопленочное металлическое сухожилие растянуть. В растянутом состоянии ее удерживает полимер. При нагреве до 40°C полимерная пленка растягивается, ослабляя крепление. В этот момент щипцы сжимаются и захватывают кусочек ткани. В перспективе исследователи предполагают значительно уменьшить размеры этого устройства.

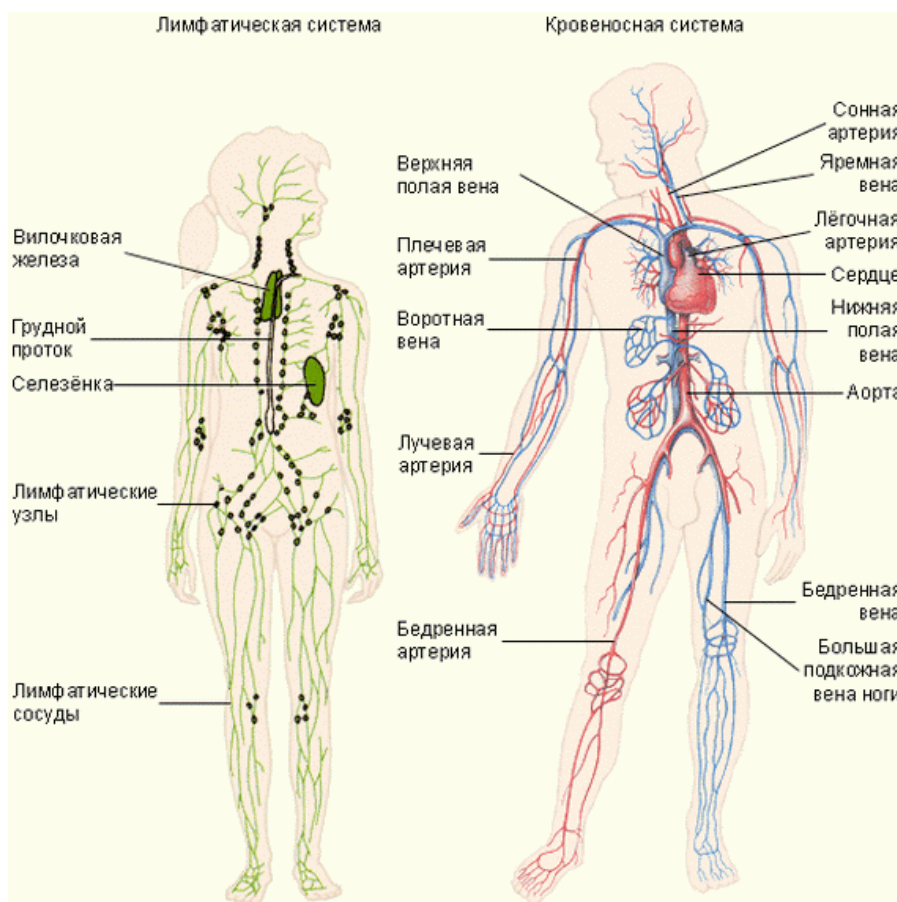
Какими размерами должен обладать подобный микроманипулятор, чтобы беспрепятственно циркулировать по большому кругу кровообращения? Чтобы захватить отдельно: а) лимфоцит, б) эритроцит, в) вирус гриппа, г) антитело, д) молекулу альбумина? **(2 балла)**

менее 5 мкм; а) и б) около 5-10 мкм; в) около 100 нм; г) около 10-15 нм; д) около 4 нм

Какие процессы могут происходить при длительном пребывании подобного устройства в кровяном русле? Могут ли они принести вред организму? **(2 балла)**

Тромбообразование, вызванное активацией каскадов комплимента и свертываемости крови при контакте химически активных частей микроманипулятора с клетками и белками крови; повреждение клеток (эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов) и эндотелия сосудов микроманипулятором, что также может вызывать тромбообразование; адгезия устройства на эндотелии сосуда может приводит к тромбообразованию, сужению сосуда, гипертрофии сосудистой стенки и воспалительным процессам; повреждение капилляров и мелких сосудов микроманипулятором может вызвать кровотечение; возможна иммунная реакция на устройство, что может вызвать воспалительные процессы.

Что может препятствовать функционированию подобного устройства в кровеносных сосудах? **(2 балла)**



Творческий вопрос. Тромбообразование на сочленениях лапок микроманипулятора может снизить его функциональность, адгезия клеток крови на устройстве или адгезия устройства на эндотелии сосудов может снизить его мобильность и т.п.

Как можно усовершенствовать это устройство для повышения его функциональности? **(3 балла)**

Творческий вопрос. Уменьшение размеров устройства за счет использования наноматериалов; использование биосовместимых и химически инертных материалов, автономное снабжение энергией для передвижения и функционирования и т.п.

Микроэнергогенераторы

Серьезной проблемой наномедицины является снабжение электроэнергией уже применяющихся или активно разрабатываемых имплантируемых электрических медицинских изделий: электростимуляторов, диагностических устройств, устройств контролируемой подачи лекарственных препаратов, искусственных органов. Для этих целей конструируются автономные имплантируемые микроэлектрогенераторы, созданные в том числе с использованием нанотехнологий.

За счет каких процессов в организме подобные микроэлектрогенераторы могут вырабатывать электроэнергию? **(до 5 баллов)**

В какие области в организме будет целесообразнее всего имплантировать подобные устройства (в зависимости от механизма генерации электроэнергии этим устройством)? **(до 5 баллов)**

Какой максимальной мощностью могут обладать такие микроэлектрогенераторы? **(3 балла)**

Какие проблемы могут возникнуть при длительной эксплуатации подобных устройств? Могут ли подобные устройства неблагоприятным образом воздействовать на организм человека? **(2 балла)**

Решение

Серьезной проблемой наномедицины является снабжение электроэнергией уже применяющихся или активно разрабатываемых имплантируемых электрических медицинских изделий: электростимуляторов, диагностических устройств, устройств контролируемой подачи лекарственных препаратов, искусственных органов. Для этих целей конструируются автономные имплантируемые микроэлектрогенераторы, созданные в том числе с использованием нанотехнологий.

За счет каких процессов в организме подобные микроэлектрогенераторы могут вырабатывать электроэнергию? (до 5 баллов)

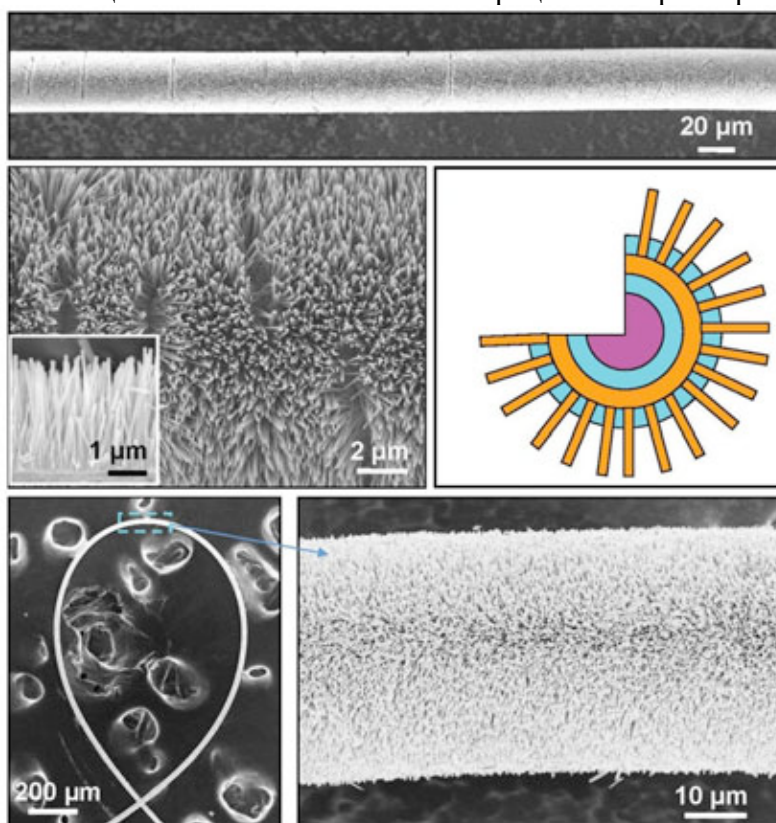
Творческий вопрос. За счет небольших перепадов температуры (на основе термопар) (а); за счет колебательных движений при передвижении человека или сокращении сердца, сосудов и мышц (б); за счет электрохимических процессов в клетках (на основе электрохимических топливных элементов) (в); за счет энергии химических веществ в крови и тканях (на основе окислительных топливных элементов) (г).

В какие области в организме будет целесообразнее всего имплантировать подобные устройства (в зависимости от механизма генерации электроэнергии этим устройством)? (до 5 баллов)

Творческий вопрос. Устройства, получающие энергию за счет (а) – под кожу в области наиболее интенсивного теплообмена (лоб, щеки, ладони), за счет (б) – под кожу кистей рук и стоп, под кожу в области крупных мышц рук и ног, под кожу левой стороны груди; за счет (в) и (г) – в непосредственной близости с мелкими кровеносными сосудами.

Какой максимальной мощностью могут обладать такие микроэлектрогенераторы? (3 балла)

30-200 мкВт при напряжении - 3-10 В и силе тока – 10-20 мкА для устройств получающих энергию за счет перепадов температуры (на основе термопар), т.к. при перепаде температур в 5 градусов напряжение, создаваемое на термопарах одного из устройств, составляет 3 вольт, ток же составляет около 10 микроампер. Мощность элемента, таким образом, составляет около 30 микроватт при данном перепаде температур. Разумеется, мощность устройства всецело зависит от способа генерации электроэнергии.



Например, генератор на основе нановискеров оксида цинка, см. "[Умная одежда зарядит батарейки](#)"

Какие проблемы могут возникнуть при длительной эксплуатации подобных устройств? Могут ли подобные устройства неблагоприятным образом воздействовать на организм человека? (2 балла)

Творческий вопрос. Может возникнуть хроническая воспалительная и аллергическая реакции на имплантированный микроэлектрогенератор, возможно токсическое воздействие веществ, выделяющихся при функционировании микроэлектрогенераторов, например, при окислении электродов на ткани и др.

Нанотоксикология

Человечество с самого начала своего возникновения живет среди наночастиц, которые присутствуют в окружающей среде, в продуктах питания и т. д. Наши клетки содержат большое количество молекулярных машин – органелл клеток, наши кости построены из наночастиц гидроксилпатита... Тем не менее, с увеличением объемов промышленного производства концентрация и «ассортимент» наночастиц вокруг нас все больше и больше увеличивается и остро начинает вставать вопрос о безопасности наноматериалов и нанообъектов.

Предположите, какие физико-химические свойства наноматериалов являются наиболее важными при оценке их токсичности для человека? Обоснуйте свой ответ. (до 5 баллов).

Каков механизм повреждения культивируемых *in vitro* живых клеток млекопитающих следующими техногенными наночастицами: а) оксида железа (III) (2 балла), б) диоксида кремния (1 балл), в) золота (2 балла), г) диоксида титана (2 балла), д) оксида алюминия (1 балл) (все наночастицы имеют примерно одинаковый размер: 20-40 нм). В каких условиях возможно повреждение клеток этими наночастицами (до 5 баллов).

Перечислите возможные пути попадания в организм человека наночастиц, используемых в промышленности и медицине? (до 5 баллов). При каком из этих путей попадания в организм, например, техногенных наночастиц диоксида кремния, они наиболее токсичны для человека (2 балла)?

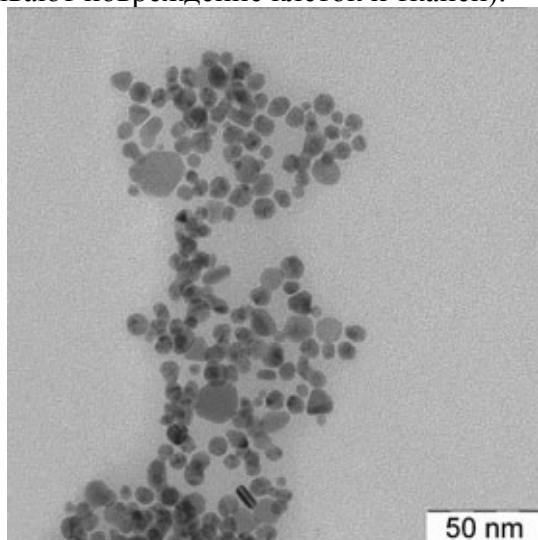
В каких органах аккумулируются наночастицы при их внутривенном введении лабораторным мышам? (до 5 баллов).

Решение

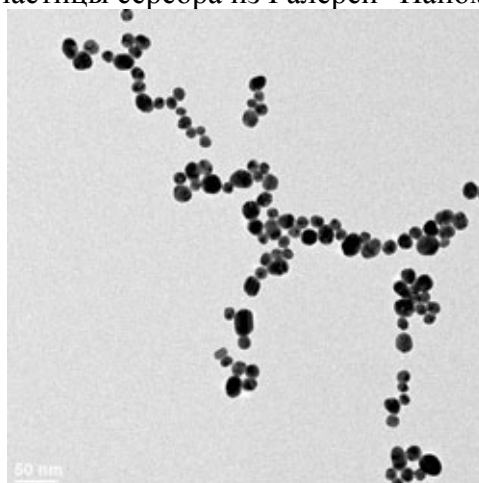
Человечество с самого начала своего возникновения живет среди наночастиц, которые присутствуют в окружающей среде, в продуктах питания и т. д. Наши клетки содержат большое количество молекулярных машин – органелл клеток, наши кости построены из наночастиц гидроксилпатита... Тем не менее, с увеличением объемов промышленного производства концентрация и «ассортимент» наночастиц вокруг нас все больше и больше увеличивается и остро начинает вставать вопрос о безопасности наноматериалов и нанообъектов. Предположите, какие физико-химические свойства наноматериалов являются наиболее важными при оценке их токсичности для человека? Обоснуйте свой ответ. (до 5 баллов).

Размер (и удельная площадь поверхности) (менее 50-100 нм – проникновение через физиологические барьеры, свободная циркуляция в крови и лимфе, нечувствительность клетками иммунной системы; менее 5-10 нм – возникающая из-за высокой кривизны поверхности повышенная химическая активность, резкое изменение физических свойств и т.п.), растворимость в воде и биологических жидкостях (чем меньше – тем выше токсичность, т. к. токсичность растворимых наночастиц не отличается от токсичности обычных молекулярных растворов их компонентов), заряд (чем выше заряд – тем выше токсичность, т. к. повышается химическая активность наночастиц и уменьшается

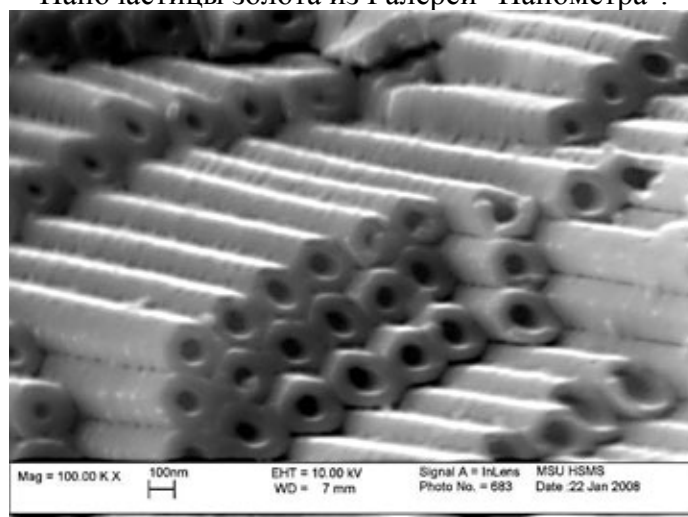
способность к агрегации наночастиц), способность генерировать свободные радикалы (свободные радикалы вызывают повреждение клеток и тканей).



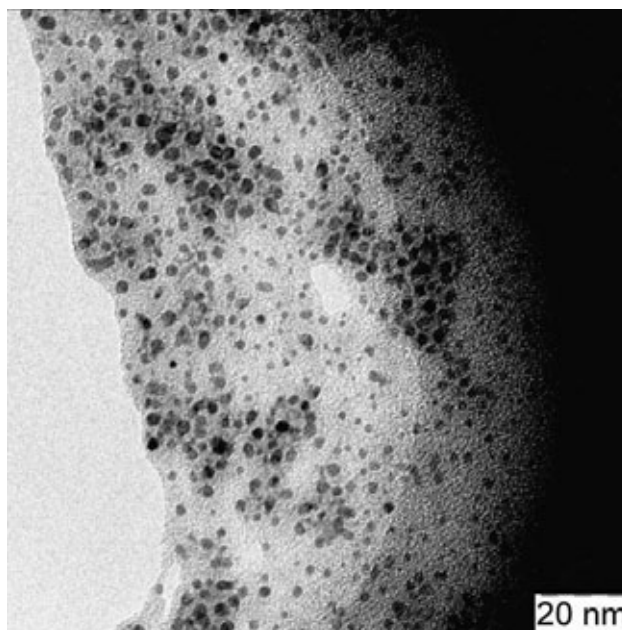
Наночастицы серебра из Галереи "Нанометра".



Наночастицы золота из Галереи "Нанометра".



Нанотрубки диоксида титана из Галереи "Нанометра".



Оксид железа (III), [модифицированный гумусом](#).

Каков механизм повреждения культивируемых *in vitro* живых клеток млекопитающих следующими техногенными наночастицами: а) оксида железа (III) (**2 балла**), б) диоксида кремния (**1 балл**), в) золота (**2 балла**), г) диоксида титана (**2 балла**), д) оксида алюминия (**1 балл**) (все наночастицы имеют примерно одинаковый размер: 20-40 нм). В каких условиях возможно повреждение клеток этими наночастицами (**до 5 баллов**).

а) за счет химического повреждения липидов и белков самими наночастицами и сгенерированными ими свободными радикалами, за счет денатурации белков при разогреве под воздействием переменного магнитного поля; б) за счет химического повреждения липидов и белков самими наночастицами и сгенерированными ими свободными радикалами; в) за счет химического повреждения липидов и белков самими наночастицами и за счет денатурации белков при разогреве под воздействием электромагнитного излучения; г) за счет химического повреждения липидов и белков самими наночастицами и сгенерированными ими свободными радикалами, за счет повреждения свободными радикалами белков и липидов при их генерации под воздействием электромагнитного излучения; д) за счет химического повреждения липидов и белков самими наночастицами и сгенерированными ими свободными радикалами.

Повреждения возможны а) в темноте в стандартных условиях (наночастицы оксида железа, диоксида кремния, золота, диоксида титана, оксида алюминия); б) под воздействием электромагнитного излучения (наночастицы золота и диоксида титана; в) под воздействием переменного магнитного поля (наночастицы оксида железа).

Перечислите возможные пути попадания в организм человека наночастиц, используемых в промышленности и медицине? (**до 5 баллов**). При каком из этих путей попадания в организм, например, техногенных наночастиц диоксида кремния, они наиболее токсичны для человека (**2 балла**)?

Основными путями поступления наночастиц в организм человека являются: ингаляционный, пероральный и перкутанный (через кожу). Возможно также поступление наночастиц в организм человека с парентерально вводимыми лекарствами и миграция из протезного материала.

Наночастицы диоксида кремния наиболее токсичны для человека при ингаляционном и парентеральном (внутривенном) введении, т. к. в обоих случаях вероятность аккумуляции наночастиц в токсичных концентрациях в жизненно-важных органах наиболее высока. Сравнить токсичность при ингаляционном и внутривенном введении проблематично, т.к. в первом случае используется сухой нанопорошок, а во втором случае – водная суспензия наночастиц.

В каких органах аккумулируются наночастицы при их внутривенном введении лабораторным мышам? (до 5 баллов).

Наночастицы (на примере наночастиц оксида титана) внутривенном введении аккумулируются в наибольшей степени в печени, в меньшей степени: в легких, почках, селезенке, сердце, половых железах, в наименьшей степени – в мозгу. В зависимости от типа наночастиц профиль их распределения в различных органах может сильно изменяться. Эта проблема находится в стадии изучения и в настоящее время еще недостаточно данных для точного ответа на этот вопрос. Однако, основная функция печени - обезвреживание и удаление из организма различных чужеродных веществ делает этот орган основным фильтром для наночастиц (несмотря на то, что некоторая часть наночастиц благодаря своим размерам может проникать и накапливаться в других органах). Важной функцией легких также является неспецифическая защита организма от чужеродных веществ, которая осуществляется альвеолярными макрофагами, поэтому часть наночастиц задерживается в легких. Аналогичные функции выполняет селезенка - удаляет из крови бактерии, форменные элементы крови и инородные частицы, поэтому во многих работах показано значительное накопление наночастиц в селезенке. Несмотря на способность к прохождению через гематоэнцефалический барьер для значительной части наночастиц он может служить препятствием для попадания из кровотока в мозг, поэтому в мозгу, как правило, аккумулируется наименьшее количество наночастиц. Возможны и другие предположения.

Напечатанный хомо сапиенс

В последние несколько лет активно разрабатывается технология печати биологических тканей. Принцип печати биологических тканей простой: наращивание клеточной ткани слой за слоем при помощи принтера, напоминающего по устройству обычный. С помощью этой технологии биотехнологи уже создали функциональные ткани. В экспериментах используется трёхмерный биопринтер, заправляемый «живыми чернилами», представляющими собой конгломераты живых клеток. Биопринтер по командам компьютера выстраивает нужную "конструкцию" органа слой за слоем. В перспективе при применении биопринтеров, созданных с использованием нанотехнологий, такая методика позволит печатать отдельные клетки и клеточные структуры.

Что может использовать такой принтер в качестве «бумаги»? Зачем нужна такая «бумага» для создания искусственного органа? (2 балла)

Каким образом должны повести себя клетки, нанесенные на «бумагу» при помощи подобного принтера, чтобы произошло формирование искусственного органа? (2 балла)

Если подобный принтер (печатающий конгломератами клеток) напечатает хотя бы объемный фрагмент почки, что будет препятствовать нормальному функционированию почечных тканей? Как можно преодолеть эти препятствия? (2 балла)

Как Вы думаете, возможно ли получение следующего результата:

фрагмент ткани, напечатанный смесью различных клеток сердца, через несколько суток культивирования начинает синхронно сокращаться (1 балл)? Опишите физиологические механизмы поведения клеток, которые способствуют или препятствуют «самостоятельному» формированию функционирующей ткани. (3 балла)

Решение

В последние несколько лет активно разрабатывается технология печати биологических тканей. Принцип печати биологических тканей простой: наращивание клеточной ткани слой за слоем при помощи принтера, напоминающего по устройству обычный. С помощью этой технологии биотехнологи уже создали функциональные ткани. В экспериментах используется трёхмерный биопринтер, заправляемый «живыми чернилами», представляющими собой конгломераты живых клеток. Биопринтер по командам компьютера выстраивает нужную "конструкцию" органа слой за слоем. В перспективе при применении

биопринтеров, созданных с использованием нанотехнологий, такая методика позволит печатать отдельные клетки и клеточные структуры.

Что может использовать такой принтер в качестве «бумаги»? Зачем нужна такая «бумага» для создания искусственного органа? **(2 балла)**

"Бумагой" в таком принтере являются подложки из биополимеров: коллагена, хитозана или сополимеров полимолочной и полигликолевой кислот. Возможно применение и других материалов для ее изготовления. "Бумага" служит каркасом для культивируемых клеток и придает создаваемому органу необходимую форму. Любой орган имеет соединительно-тканый каркас, структурным элементом которого являются волокна "строительных" белков, коллагена и эластина. В идеале такая "бумага" должна быть достаточно прочной, тонкой и подвергаться биодegradации, замещаясь формирующейся тканью. В "бумагу" можно вводить различные вещества (например, гормоны и тканевые факторы роста), которые будут способствовать росту и дифференциации клеток для формирования органа.

Каким образом должны повести себя клетки, нанесенные на «бумагу» при помощи подобного принтера, чтобы произошло формирование искусственного органа? **(2 балла)**

Клетки должны адгезироваться друг к другу, сформировав межклеточные контакты. Должна возникнуть коммуникация между клетками посредством выделяемых ими тканевых факторов и гормонов. Должна произойти дифференциация клеток в соответствии с их типом и функциями в органе.

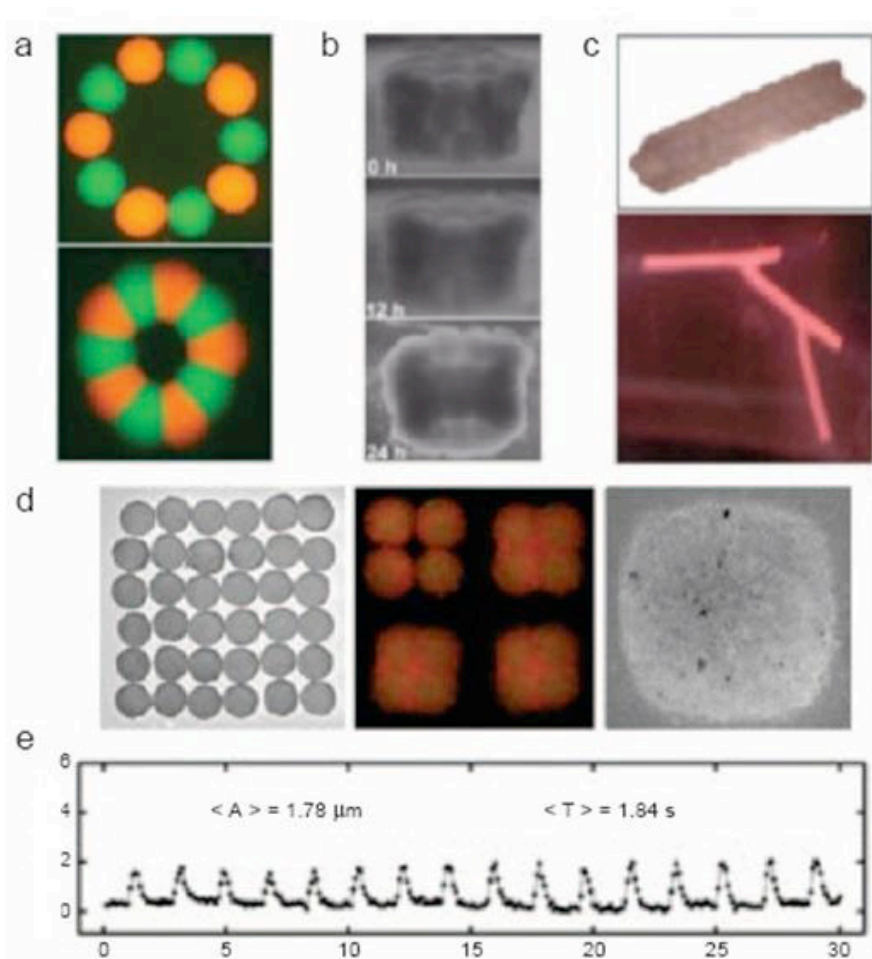
Если подобный принтер (печатающий конгломератами клеток) напечатает хотя бы объемный фрагмент почки, что будет препятствовать нормальному функционированию почечных тканей? Как можно преодолеть эти препятствия? **(2 балла)**

Препятствовать нормальному функционированию почечных тканей может отсутствие или недостаточное формирование сложной разветвленной системы нефронов – основных структурно-функциональных единиц почки, а именно почечных канальцев и клубочков, а также оплетающих их капилляров и сосудов, которые осуществляют процессы фильтрации, секреции и реабсорбции, определяющие выделительную функцию почки. Кроме того, в почечных тканях, как и в любых других, должна быть создана разветвленная капиллярная и сосудистая сеть, которые обеспечивают орган питательными веществами и кислородом. Для "печати" этих структур требуется гораздо более сложная и точная технология – "печать" отдельными клетками. Возможны другие способы преодоления этих препятствий.

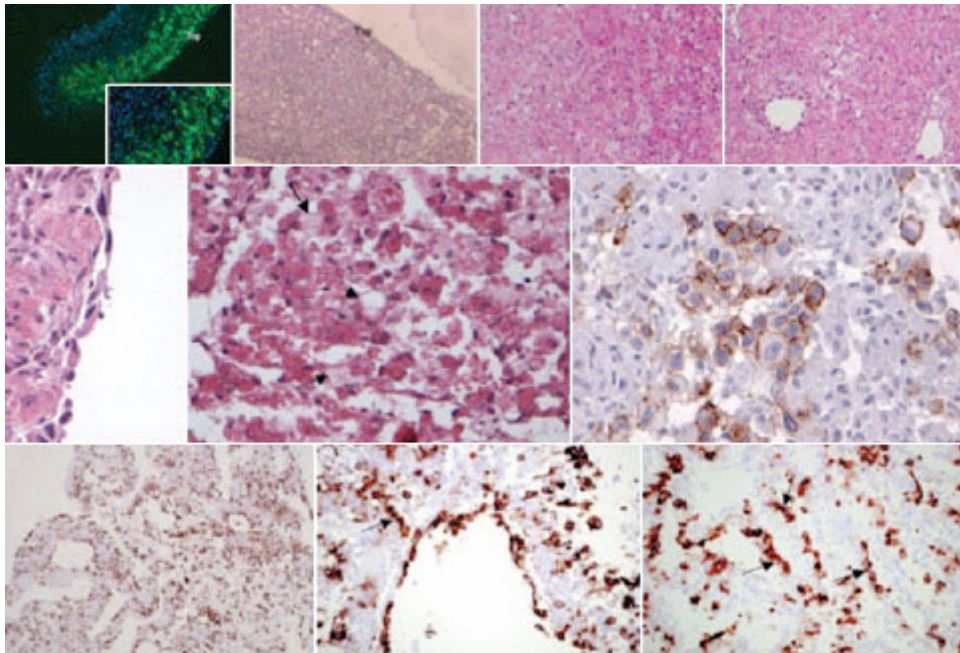
Как Вы думаете, возможно ли получение следующего результата:

фрагмент ткани, напечатанный смесью различных клеток сердца, через несколько суток культивирования начинает синхронно сокращаться **(1 балл)**? Опишите физиологические механизмы поведения клеток, которые способствуют или препятствуют «самостоятельному» формированию функционирующей ткани. **(3 балла)**

Творческий вопрос. Да, возможно, и было показано экспериментально. Наличие межклеточной коммуникации с использованием различных сигнальных молекул (гормонов и ростовых факторов) в значительной степени способствует самоорганизации клеток в новые функционирующие ткани. Подобные процессы самоорганизации клеток и формирования новых тканей происходят в процессе эмбриогенеза. Причем, клетки различных типов могут самостоятельно формировать те структуры, в состав которых они входят в организме, например, клетки эндотелия сосудов формируют трубчатые структуры, мышечные клетки – мышечное волокно и т.п.



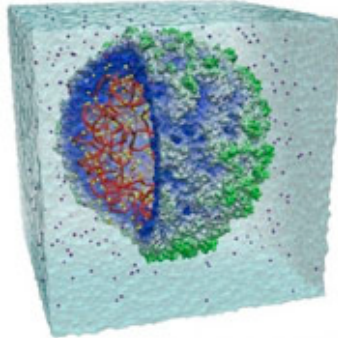
Примеры напечатанных тканей и биологических "запчастей": (a) расположенные кольцом частицы "биочернил" (флуоресцирующие благодаря красителю двумя цветами) сразу после печати и через 60 часов; (b) эволюция трубки, набранной из колец, показанных на картинке (a); (c, сверху) 12-слойная трубка, составленная из клеток гладких мышечных волокон пуповины; (c, внизу) разветвлённая трубка (прообраз сосудов для трансплантации); (d) построение сокращающейся сердечной ткани. Слева показана решётка (6 x 6) из сфероидов с клетками сердечной мышцы (без эндотелия), распечатанных на коллагеновой "биобумаге". Если в те же "чернила" добавляются клетки эндотелия (второй рисунок — красный цвет, кардиомиоциты же тут показаны зелёным), они заполняют сначала пространство между сфероидами, а через 70 часов (d, справа) вся ткань становится единым целым. Внизу: график сокращения клеток полученной ткани. Как видно, амплитуда (отмерена по вертикали) сокращений составляет примерно 2 микрона, а период — около двух секунд (время отмечено по горизонтали) (фото и иллюстрации Forgacs et al, в ответе взята из работы Артура Емельянова).



Структура полученных после печати тканей сердца (фотографии Forgacs et al, в ответе взята из работы Артура Емельянова).

Франкенштейн

Создание полностью искусственных организмов с появлением нанобиотехнологий уже перестает быть фантастикой. Огромный прогресс в коммерческой биотехнологии, многократное удешевление и ускорение синтеза "на заказ" генетических конструкций и белков значительным образом способствует развитию этого направления. Отдельный интерес представляют вирусы, которые не только могут быть весьма болезнетворными, но и использоваться практически, например, при доставке лекарств и т.д.



Реконструкция строения вируса...

Что такое вирус и каков его типичный размер (**2 балла**)?

Можно ли создать искусственный вирус, например, искусственный вирус полиомиелита, генетический материал которого был бы составлен из химически синтезированных нуклеотидов или олигонуклеотидов? (**2 балла**)

Если ввести этот искусственный вирус лабораторным животным, сможет ли он вызывать полиомиелит? (**2 балла**)

Какие методы лучше использовать для создания других компонентов вирусной частицы (вируса полиомиелита) за исключением нуклеиновых кислот: генетической инженерии или химического синтеза? (**1 балл**)

Опишите схему создания этих компонентов для следующих вирусов: а) вируса полиомиелита (**2 балла**), б) вируса герпеса (**2 балла**), в) ВИЧ (**2 балла**).

Как Вы думаете, искусственный геном каких организмов создать проще – ВИЧ или бактерии *Mycoplasma genitalium*? Обоснуйте свой ответ. (**3 балла**)

Решение

Создание полностью искусственных организмов с появлением нанобиотехнологий уже перестает быть фантастикой. Огромный прогресс в коммерческой биотехнологии, многократное удешевление и ускорение синтеза "на заказ" генетических конструкций и белков значительным образом способствует развитию этого направления. Отдельный интерес представляют вирусы, которые не только могут быть весьма болезнетворными, но и использоваться практически, например, при доставке лекарств и т.д.

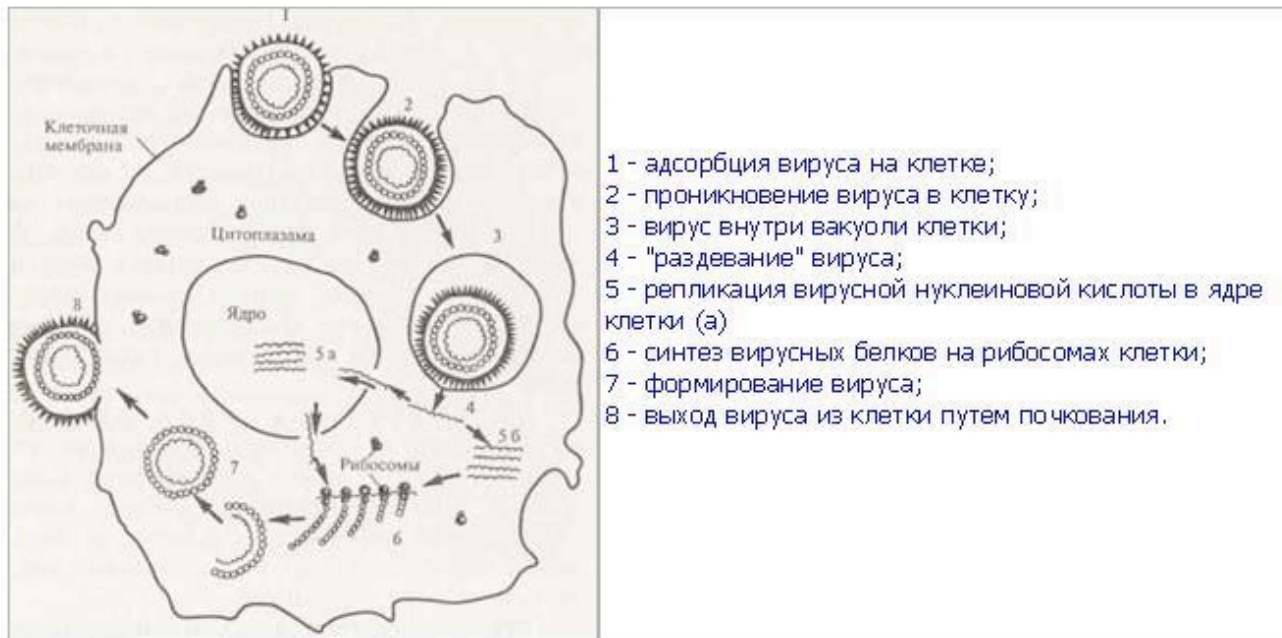


Рис.1

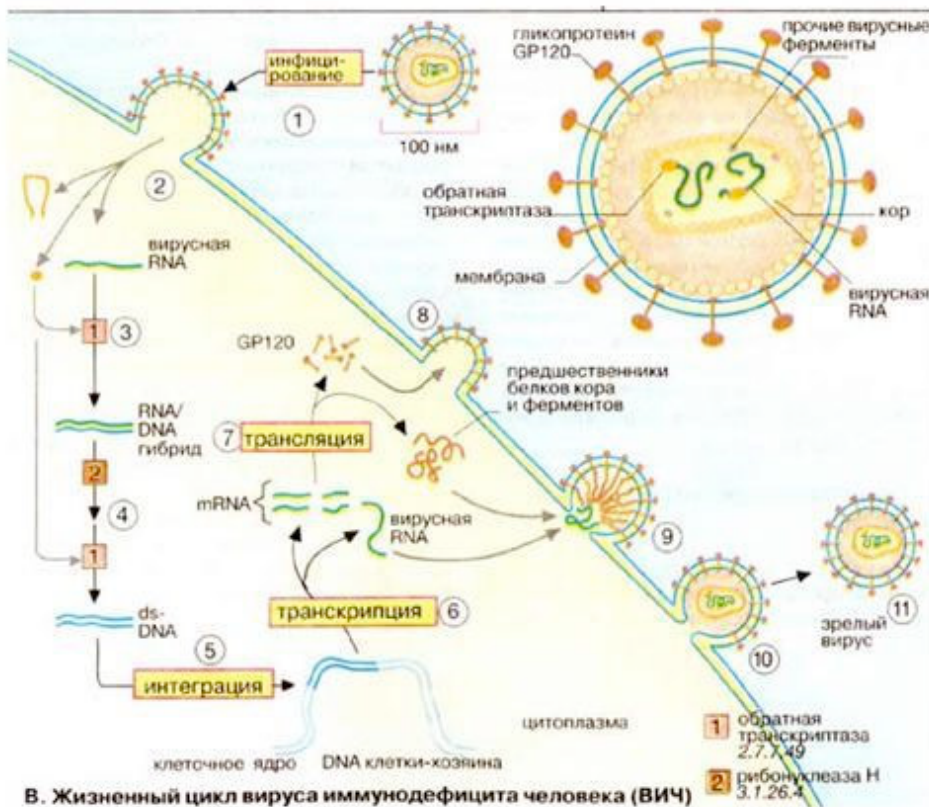


Рис. 2

Что такое вирус и каков его типичный размер (2 балла)?

Вирус – неклеточная примитивная форма жизни, представляющая собой нуклеопротеидную частицу. Вирусы являются облигатными паразитами — они не способны размножаться вне клетки, не имеют собственных ферментативных систем, обеспечивающих энергетический обмен, процессы синтеза и распада веществ. Вирусы состоят из нуклеиновой кислоты (РНК или ДНК), заключенной в белковую оболочку (капсид). Многие вирусы имеют дополнительную оболочку, окружающую капсид. Она состоит из липидной мембраны с встроенными в нее гликопротеиновыми комплексами. Очень часто дополнительная оболочка вируса построена из мембранного материала зараженной клетки. Размеры различных вирусов колеблются от 20 (пикорнавирусы) до 500 (мимивирусы) и более нанометров.

Можно ли создать искусственный вирус, например, искусственный вирус полиомиелита, генетический материал которого был бы составлен из химически синтезированных нуклеотидов или олигонуклеотидов? **(2 балла)**

Можно, т. к. вирус полиомиелита является РНК-содержащим пикорновирусом примитивного строения. Геномная РНК представлена в виде одноцепочечной плюс-цепи РНК, имеет длину около 7500 пар нуклеотидов и кодирует 9 белков. Вирусная частица состоит из молекулы РНК и белкового капсида [Cello J, Paul AV, Wimmer E. [Chemical synthesis of poliovirus cDNA: generation of infectious virus in the absence of natural template](#). Science. 2002, 297(5583):1016-1018].

Если ввести этот искусственный вирус лабораторным животным, сможет ли он вызывать полиомиелит? **(2 балла)**

Сможет, т. к. строение этого вируса полностью определяет его функциональность. Однако, далеко не у каждого лабораторного животного этот вирус сможет вызвать заболевание. а только у обезьян. У обезьян, как и у человека в плазматических мембранах нервных и некоторых других клеток присутствует особый белок, который является рецептором для вируса полиомиелита. Однако, специальных трансгенных мышей, мембраны нервных клеток которых несут этот белок-рецептор, искусственный вирус может "заразить" [Cello J, Paul AV, Wimmer E. [Chemical synthesis of poliovirus cDNA: generation of infectious virus in the absence of natural template](#). Science. 2002, 297(5583):1016-1018].

Какие методы лучше использовать для создания других компонентов вирусной частицы (вируса полиомиелита) за исключением нуклеиновых кислот: генетической инженерии или химического синтеза? **(1 балл)**

Нужно использовать методы генетической инженерии: необходимо трансфецировать культивируемые опухолевые клетки человека или обезьяны РНК вируса, после чего произойдет сборка вирусной частицы из белков, синтезированных на РНК вируса.

Опишите схему создания этих компонентов для следующих вирусов: а) вируса полиомиелита **(2 балла)**, б) вируса герпеса **(2 балла)**, в) ВИЧ **(2 балла)**.

а) трансфекция культивируемых опухолевых клеток человека или обезьяны РНК вируса, белки капсида и РНК-полимераза синтезируются в цитоплазме культивируемых клеток на РНК вируса с использованием аппарата трансляции клетки;

б) трансфекция культивируемых опухолевых клеток млекопитающих ДНК вируса, синтез РНК на ДНК вируса с использованием ферментативного аппарата транскрипции клетки, синтез вирусных белков в цитоплазме культивируемых клеток на синтезированной РНК с использованием аппарата трансляции клетки, сборка вирусной частицы, выход частицы из клетки путем почкования с захватом плазматической мембраны клетки;

в) синтез ДНК на РНК вируса при помощи обратной транскриптазы вируса *in vitro*, трансфекция культивируемых опухолевых клеток человека синтезированной ДНК, синтез мРНК на РНК вируса на синтезированной ДНК с использованием ферментативного аппарата транскрипции клетки, синтез вирусных белков в цитоплазме культивируемых клеток на синтезированной РНК с использованием аппарата трансляции клетки, сборка вирусной частицы, выход частицы из клетки путем почкования с захватом плазматической мембраны клетки;

Творческий вопрос. Ответ не исчерпывается приведенными схемами. Имеют место многие другие варианты синтеза компонентов искусственного вируса.

Как Вы думаете, искусственный геном каких организмов создать проще – ВИЧ или бактерии *Mycoplasma genitalium*? Обоснуйте свой ответ. (3 балла)

ДНК *Mycoplasma genitalium* состоит из 582 970 пар нуклеотидов и кодирует всего 485 белков, что свидетельствует об ее крайне примитивном строении. ДНК ВИЧ состоит из 9000 пар нуклеотидов и кодирует 15 белков. Поэтому, несмотря на то, что ВИЧ имеет сложное строение и сложный жизненный цикл, создать искусственный геном вируса представляется проще, чем даже самой примитивной бактерии. Однако, принимая во внимание повышенную склонность ВИЧ к мутациям, вопрос не имеет точного решения. Следует отметить, что ДНК *Mycoplasma genitalium* уже создана, а геном ВИЧ еще нет.

НАНОБИОТЕХНОЛОГИЯ

A new biosensor for cancer

A new biosensor for cancer consists of fluorescent quantum dots (core-shell CdSe/ZnS nanoparticles) with smaller gold nanoparticles covalently attached via a short (10-15 amino acid) peptide. This sensor utilizes the fact that certain types of cancer cells express unique proteases not present in normal cells. In a typical experiment, cells obtained from a biopsy are treated by a suspension of these nanoparticles and fluorescence of quantum dots is monitored. Observation of fluorescence indicates presence of cancer (Fig. 1), while in normal cells fluorescence is not observed.

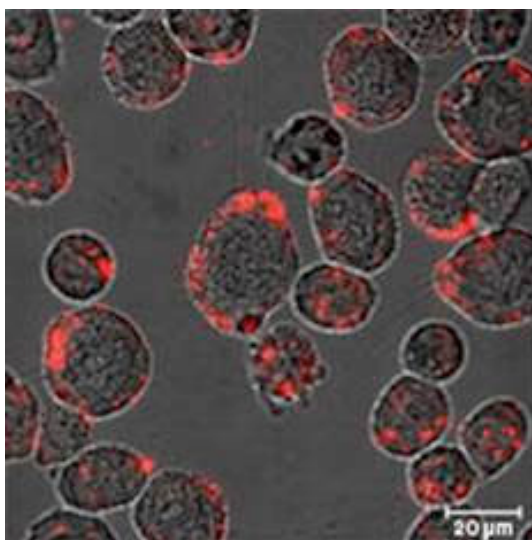


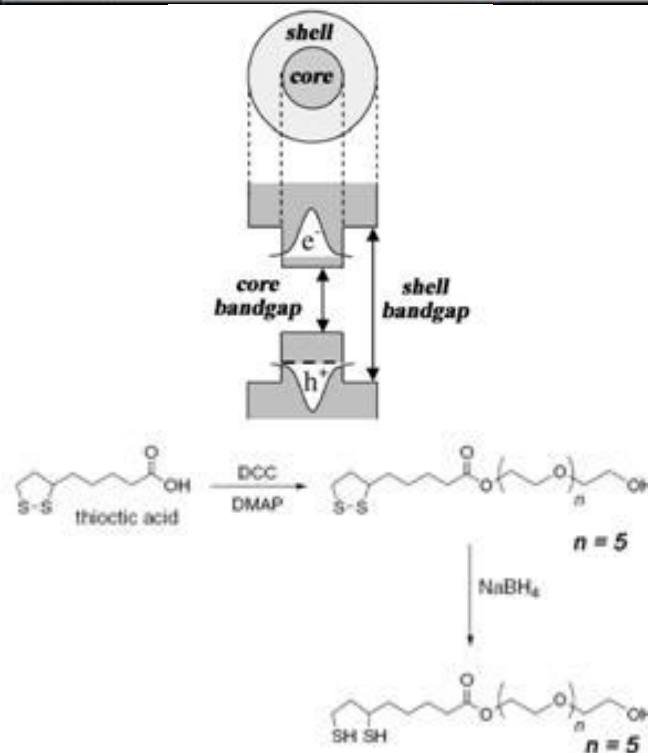
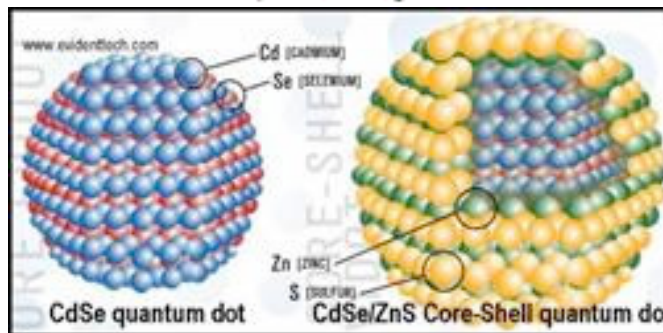
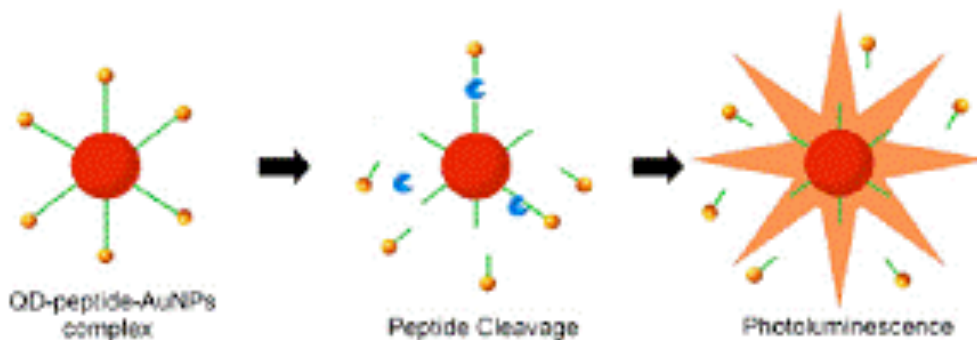
Fig. 1

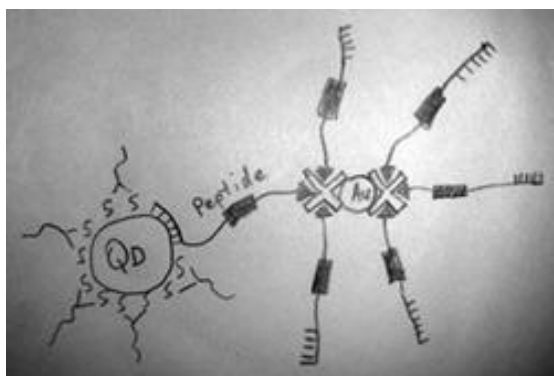
- A) Explain the principle of work of this biosensor (2 балла).
- B) Why fluorescence is not observed in the case of normal cells? (2 балла)
- C) Explain why uncoated CdSe quantum dots cannot be used instead of core-shell CdSe/ZnS quantum dots. (1 балл)
- D) What can you tell about amino acid sequence of the peptide used for the attachment of Au nanoparticles to core-shell CdSe/ZnS quantum dots? (1 балл)
- E) Describe a detailed synthetic route to prepare the nanodevices described above. You can use any commercially available reagents (for uncommon reagent, please provide the name of the supplier and verifiable catalog number). (2 балла)
- F) Researchers decided to use the system described above to monitor the progression of metastasis for a squamous cell carcinoma in a mouse model. What modifications should be done to the sensor so that it could be used for this in vivo study? (1 балл)
- G) Would you recommend in vivo use of this biosensor in human patients? Provide your arguments. (2 балла)

При ответе на английском языке – плюс три балла.

Решение

A) The idea of such biosensor has been recently published by researchers from Rice university (see E. Chang, J.S. Miller, J.T. Sun, W.W. Yu, V.L. Colvin, R. Drezek, J.L. West, Protease-activated quantum dot probes, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, v. 334 (4), pp. 1317-1321 (2005)).





B) Presence of Au nanoparticles in the proximity of fluorescent quantum dots results in the quenching of fluorescence.

C) Quantum yield of fluorescence is too low for uncoated quantum dots because electrons excited into conduction band have high probability of hitting a solvent or stabilizer molecule just outside the nanoparticle. Such events result in a non-radiative loss of energy and decreased quantum yield. If CdSe is coated by a larger-bandgap semiconductor, excited electrons are localized in the core because conduction band of the core has lower energy (see schematic below). This dramatically reduces non-radiative loss of energy due to collisions with the outside molecules and increases the quantum yield.

D) For detection of cancer, the cross-linking peptide should contain a sequence recognized only by tumor-specific protease.

E) There are many possibilities, any correct route is acceptable. Points to watch for: if you decided to synthesize core-shell quantum dots instead of buying them, be sure to include hydrophilization step: synthesis of fluorescent quantum dots is performed in hydrophobic medium (using TOPO as a solvent), and they would not form a stable suspension in water unless hydrophilized (e.g., by mercaptoacetic acid, but many other ways are available).

F) The biosensors prepared as described would not be able to reach the tumor site(s). They will be quickly uptaken by reticuloendothelial system (RES) in vivo and will end up in liver in few minutes. To prolong their half-life in the circulation and mask them from the RES, additional coating by polyethyleneglycol is required. In addition, since red light is easily adsorbed by the tissues, fluorescence would not be easily detectable in a live mouse. Use of quantum dots that fluoresce in the near-infrared part of the spectrum should be considered because absorption of near infrared radiation by tissues is much weaker.

G) Although solubility of CdSe is quite low and CdSe-containing nanoparticles were shown to have low short-term toxicity, it is unlikely they will ever be used in vivo in human patients. The reason is that long term degradation pathway for these nanoparticles is not known and all soluble cadmium and selenium compounds are known to be highly toxic. Very long term studies (tens of years) on large number of volunteers are needed to determine the safety of these nanoparticles; however the risk of such studies is too high and it is unlikely they will ever be conducted.

В качестве более подробного решения в данной задаче размещается ответ на задачу одного из участников (Е.Г.Евтушенко), поскольку оно лучше и подробнее стандартного решения, предоставленного автором, кроме того, это единственное решение, получившее максимальное количество баллов.

A) Explain the principle of work of this biosensor

This biosensor utilizes the quenching of quantum dot fluorescence by a proximal gold nanoparticle. Due to biologists are not experts in physics, I can't give a strict physical explanation of this phenomenon. Briefly, four models were suggested:

- 1) Förster dipole–dipole resonance energy transfer (FRET), with r^{-6} distance dependence;
 - 2) Nanosurface energy transfer (NSET), which is similar to FRET, following a r^{-4} distance dependence;
 - 3) Dipole–metal particle energy transfer;
- Or even

4) Charge transfer, when Au NP donates an electron to valance band of excited QD with near exponential distance dependence.

Experiments show that such interactions extend significantly beyond the classical Förster range.

This phenomenon could find a practical application in many fields of nanotechnology, like nanoscale rulers, sensing of molecular interactions or enzymatic activity sensors. The latter should consist of QD and Au NP, joined with short cleavable linker. The enzyme (e.g. protease) with substrate specificity to linker sequence cleaves the linker, causing the restoration of fluorescence. If such protease is expressed by some cell types, this nanobiosensor could be used to visualize such cells.

B) Why fluorescence is not observed in the case of normal cells?

As it was noted in the statement of a problem, normal cells don't express protease, specific to linker sequence and QD fluorescence remains quenched.

C) Explain why uncoated CdSe quantum dots cannot be used instead of core-shell CdSe/ZnS quantum dots.

Uncoated CdSe QDs contains structural defects, such as vacancies, local lattice mismatches, or dangling bonds at the surface. This defects act as effective traps for both holes and electrons in excited QD. The recombination of trapped charge carriers occurs in a nonradiative way. Thus, quantum yield of uncoated QDs is very low. If the CdSe core is coated with wide bandgap semiconductor, like ZnS, both electrons and holes remain localized in a core. At the same time structural defects are compensated. As a result quantum yield rises considerably. Even better quantum yield could be achieved with CdSe/Zn_xCd_{1-x}S (x = 0.7, approx. 5 monolayers of Zn_xCd_{1-x}S alloy) core-shell QDs.

D) What can you tell about amino acid sequence of the peptide used for the attachment of Au nanoparticles to core-shell CdSe/ZnS quantum dots?

First, it should contain a specific sequence, a substrate for cancer cell expressed protease. Second, to be specific, this sequence should not contain cleavage sites for other possible proteases. Furthermore, peptide sequence should not be a partner for any strict biomolecular interaction, because it could sterically block the cleavage by target protease. Third, peptide sequence must not exceed the energy transfer distance necessary for AuNPs to suppress QD fluorescence. Designing peptide sequence, we should take into account possible α -helical or any other secondary structure of the peptide, which shortens effective peptide length. We could use it, or we could disrupt it by introduction of several glycines. Glycine residue is very flexible and incompatible with α -helix.

Fourth, if we use a dihydrolipoic acid-PEG capped QDs, we could utilize a self-assembly strategy for peptide attachment to QD. In this case peptide should have so called basic leucine zipper or polyhistidine tag (His₆) on its end.

E) Describe a detailed synthetic route to prepare the nanodevices described above. You can use any commercially available reagents (for uncommon reagent, please provide the name of the supplier and verifiable catalog number).

To synthesize the nanobiosensor we will use the following strategy:

- 1) Synthesize TOP/TOPO-capped CdSe/ZnS Core/Shell QDs;
- 2) Exchange native TOP/TOPO ligands with dihydrolipoic acid (DHLLA)-PEG. Such coating results in water-soluble, highly fluorescent and highly stable QDs with reduced nonspecific binding to cells;
- 3) Buy an engineered peptide, containing His₆ tag on C-terminus and biotin on N-terminus;
- 4) Buy streptavidin-coated 2 nm Au NPs (typically 3-4 streptavidin molecules per NP);
- 5) Conjugate peptide with Au NPs using biotin-streptavidin interaction;
- 6) Fluorometrically titrate DHLLA-PEG QDs with Au-NP-Peptide conjugate until total quenching of fluorescence. Peptide will attach to QD via His₆ tag.

Detailed protocol:

- 1) Synthesis of CdSe/ZnS Core/Shell QDs.

Se precursor, tributylphosphine selenide (TBP-Se) is prepared by dissolving 0.15 mmol of selenium shot in 100 mL of TBP under inert atmosphere and stirring vigorously overnight, forming a 1.5 M TBP-Se solution.

A Cd+Se precursor solution containing 0.5 mmol cadmium 2,4-pentanedionate ($\text{Cd}(\text{acac})_2$), 0.25 mL dodecanal (DDA), and 2.8 mL tri-*n*-octylphosphine (TOP) should be degassed at 100 °C for 1 h, followed by the addition of 3.3 mL of 1.5 M TBP-Se after cooling to 24°C. This mixture is loaded into a syringe under dry N_2 atmosphere. In a separate 3-neck round bottom flask, 6.25 g of 90% tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) and 5.75 g of 90% hexadecylamine (HAD) are degassed at 135°C for 2 h and back-filled with N_2 . The temperature is increased to 360 °C before rapidly injecting the precursor solution. The temperature of QD growth should be maintained at 280°C. During the growth stage the aliquots of reaction mixture are examined on fluorimeter to control the QDs size. Reaction stops when cores reached a first absorbance maximum at 565 nm. After cooling to 80°C, 4 mL of butanol is added to prevent solidification of the product. The sample is kept for 1 h at 24°C and then centrifuged at 3000 g for 4 min. The pellet is discarded and acetone is added to the colored supernatant to precipitate the cores, followed by another round of centrifugation.

The pellet is re-dispersed in hexane, filtered through a 0.2 μm filter, and injected into a degassed solution of 10 g 99% TOPO and 0.4 g *n*-hexylphosphonic acid. After removing the hexane under reduced pressure at 80°C, the flask should be back-filled with dry N_2 and the temperature is increased to 130°C before adding 0.25 mL of decylamine and stirring for 30 min. Precursor solutions of ZnEt_2 and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ are prepared by dissolving the appropriate amounts of each in 4 mL of TOP and loading them into two separate syringes under inert atmosphere. The amount of ZnEt_2 is calculated by assuming a 3 monolayer overcoat according to the methods of Dabbousi. Typical mass is 56 mg. A two-fold molar excess of $(\text{Me}_3\text{S})_2\text{S}$ is used. The precursor solutions are injected simultaneously into the 130°C bath at a rate of 4 mL/h. Aliquots should be taken in 10 min intervals to monitor the red-shift of the photoluminescence spectrum upon over-coating, and the injection is terminated after the desired wavelength is achieved, typically after the addition of three monolayers. The sample is annealed overnight at 80°C, and 4 mL butanol is added. The QDs are stored in growth solution under ambient conditions and centrifuged once more before use.

2) Synthesis of capping ligand dihydrolipoic acid (DHLLA)-PEG.

First stage: a round bottomed flask is filled with thioctic (lipoic) acid (5.16 g, 25 mmol), 4-dimethylamino-pyridine (915 mg, 7.5 mmol), poly(ethylene glycol) (125 mmol) and CH_2Cl_2 (300 mL). The mixture is stirred under nitrogen and cooled to 0°C while a solution of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (5.67 g, 27.5 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) is added dropwise over 0.5 h. The reaction should be allowed to warm to room temperature and stirred for 20 h. The solution is filtered over a bed of Celite and rinsed with chloroform. The organics is washed repeatedly with water and brine to remove the unreacted poly(ethylene glycol). The combined extracts are dried over MgSO_4 , filtered and evaporated to give a viscous yellow oil. The crude product is chromatographed on silica, using a solvent system consisting of CHCl_3 , methanol and acetone.

Second stage: a round bottomed flask is filled with the pegylated lipoic acid derivative (1 mmol), ethanol (10 mL), and water (2 mL). NaBH_4 (150 mg, 4 mmol) is added and the reaction is heated gently until the yellow color vanished to give a cloudy colorless solution. The mixture is diluted with CHCl_3 (200 mL), dried over MgSO_4 , filtered and evaporated to give a colorless oil.

3) The replacement of native TOP/TOPO ligands with DHLLA-PEG.

0.2 mL QDs in growth solution are precipitated by adding 2 mL of methanol, centrifuged at 3000g. Clear supernatant is discarded; the precipitate is washed by 0.5 mL methanol and centrifuged again. QDs are dried using N_2 .

50 μL of DHLLA-PEG and 10 μL of methanol are added to 10 mg of dry QDs. The mixture is stirred gently under N_2 at 60°C for 2.5 h and precipitated by adding 0.3 mL of ethanol, 0.05 mL of CHCl_3 , and 0.5 mL of hexane in succession. Centrifugation at 3000g for 2 min yielded a clear supernatant, which should be discarded. The precipitate is re-suspended in 0.5 mL of PBS (pH = 7.4) and filtered through a 0.2 μm filter. The sample should be purified using gel filtration

chromatography in order to remove aggregated QDs, and the fractions are concentrated at 3500g using a Vivaspin-6 10 000 MW cutoff spin concentrator.

4) Engineered peptide

Peptide, containing His₆ tag on C-terminus and biotin on N-terminus could be purchased from Elim Biopharmaceuticals, [Inc.](#)

5) Streptavidin-coated Au NPs

Highly spherical, non-aggregated Au NPs with narrow size distribution, with streptavidin corona could be purchased from [BBI](#).

Catalog numbers are EM.STP2, EM.STP5, EM.STP10 and EM.STP15 for 2, 5, 10 or 15 nm Au NPs. The optical density at 520 nm varies from 3.1 to 15 depending on NP's size.

6) Preparation of peptide-AuNP conjugate.

0.2 mL of 1.5 μ M streptavidin-coated 2 nm Au NPs in PBS (pH = 7.4) is incubated with 0.2 mL of 14 μ M biotinylated peptide for 1 h. Excess peptide is removed by ultrafiltration on Vivaspin-6 using 10 000 MW cutoff filter. Additionally, we have a possibility to recover the excess peptide using His₆ tag.

7) Titration of DHLA-PEG-capped QDs with peptide-AuNP conjugate.

10 μ L of 8 μ M DHLA-PEG-capped QDs in PBS (pH = 7.4) is placed in Corning Black 384-Well Polypropylene Assay Plate. 10 μ L portions of 1.5 μ M peptide-AuNP in PBS (pH = 7.4) are added with subsequent 30 minutes incubation and fluorescence measurements using FLUOstar Omega microplate reading fluorometer. Synthesis is finished when the fluorescence is totally quenched. Biosensor conjugate should be purified using gel filtration chromatography in order to remove aggregates (binding of His₆ to QDs is stochastic, so we have two multivalent partners and minor amounts of polymer could occur as a result) and free Au NPs.

Possible structure of the sensor is shown on the left picture. If we want to obtain the sensor with better sensitivity, we could use concurrent principle in stage 6, mixing biotinylated peptide with free biotin in defined ratio. Using this approach, we can decrease the average number of peptides down to 2-3 per Au NP. The number of biotin binding sites per Au NP could be determined using fluorometric titration with biotin-FITC.

F) Researchers decided to use the system described above to monitor the progression of metastasis for a squamous cell carcinoma in a mouse model. What modifications should be done to the sensor so that it could be used for this in vivo study?

Biological tissues are not transparent in visible region, but they have a “transparency window” in near infrared (NIR) region, 700-1000 nm. NIR radiation penetrates few centimeters deep into the tissue. Thus, we have to change visible fluorescent CdSe QDs to NIR fluorescent PbS, PbSe, PbTe or HgCdTe QDs, combining such core with appropriate wide bandgap semiconductor.

G) Would you recommend in vivo use of this biosensor in human patients? Provide your arguments.

This biosensor is a perfect tool for visualization of cancer cells in biopsy, but I'm afraid it will be not so efficient *in vivo*. Although NIR region is called a “transparency window”, the biological tissue is not so transparent to allow NIR radiation penetration through the whole human body. So, deep tumors can't be visualized. The second reason is the cytotoxicity of small Au NPs. It was shown, that certain cells could uptake 2 nm Au NPs. These NPs alter the expression of genes involved in processes of transcription, cell growth, and response to viruses. Also the products of QDs degradation, such as cadmium, lead, mercury, selenium and tellurium ions are highly toxic

Protein unfolding

Scientists envision many functions transferred to the molecular machines instead of man-made devices in the future. In order to create molecular machine mechanical stability of the protein complex has to be well understood.

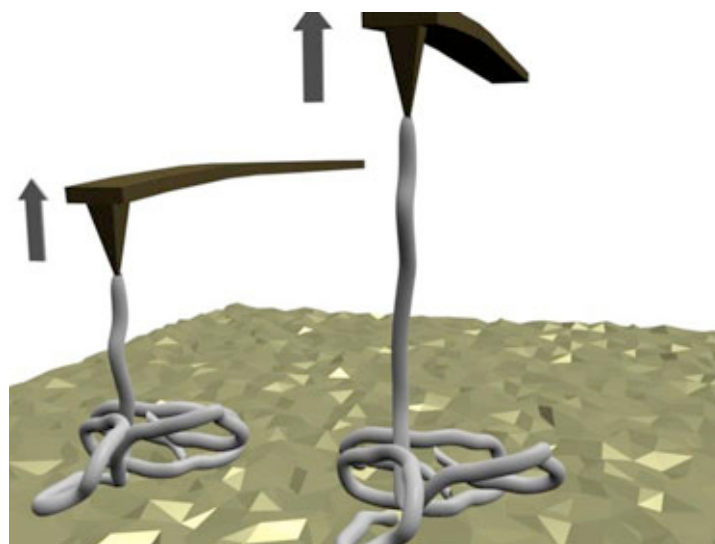


Схема (очень приблизительная) процесса.

Considering small size of the proteins (what is the range of sizes of the tertiary structure of proteins? **(1 балл)**) atomic force microscope seems to be good tool for studies of the mechanical properties of the proteins, specifically unfolding. The size of the proteins implies that unfolding force will be quite small as well (what is the range of unfolding forces for different proteins? **(2 балла)**). The standard experiment for measuring protein unfolding is approaching surface with adsorbed proteins with microscope tip, until tip touches the surface, then pull the tip off the surface (please draw schematically force curve as function of tip displacement in experiment described above, consider two cases: molecule/no molecule between tip and the surface. Please describe physical processes happening at each step. **(4 балла)**). As an experimentalist in this project you have to work with small displacements and small forces, what internal standard you would use to calibrate your system (please list several types of proteins you would use. **(2 балла)**).

При ответе на английском языке – плюс три балла.

Решение

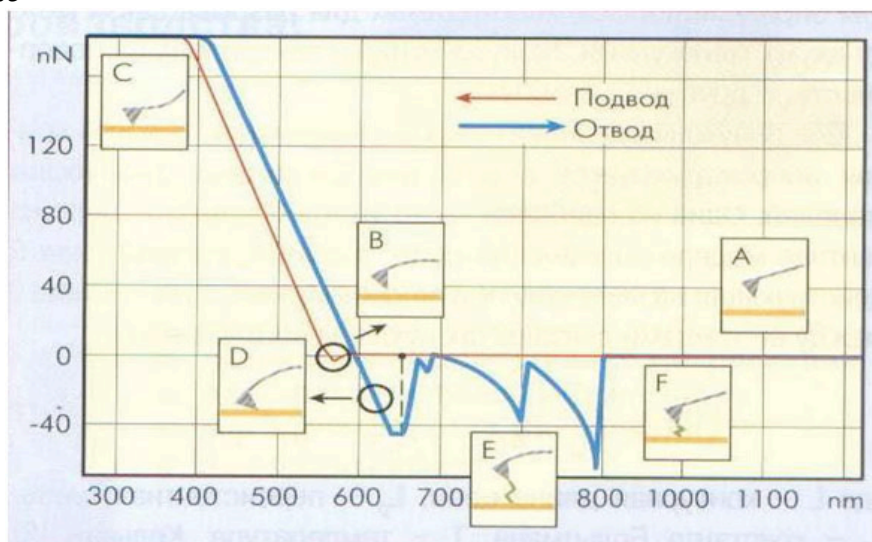


Fig.1. Силовая кривая. А – свободное состояние кантилевера при подводе к поверхности; В – притяжение к образцу перед контактом; С – контакт с поверхностью; D – удержание силами адгезии иглы кантилевера у поверхности образца после начала отвода; E – растяжение связавшейся макромолекулы; F – разрыв молекулы и переход кантилевера в недеформированное состояние. (the picture was reproduced from Н.Темкина, А.Филонов, И.Яминский “Силовая спектроскопия единичных макромолекул и их комплексов с использованием АСМ”, Бионанотехнологии, 2007, iss. 6)

Scientists envision many functions transferred to the molecular machines instead of man-made devices in the future. In order to create molecular machine mechanical stability of the protein complex has to be well understood.

Considering small size of the proteins (what is the range of sizes of the tertiary structure of proteins?) (1 балл).

Q1 ::: Answer :::

The size of the protein ranges from ~ 2-5 nm (globular protein) to several micrometers (for example, elastin in sarcomere).

Atomic force microscope seems to be good tool for studies of the mechanical properties of the proteins, specifically unfolding. The size of the proteins implies that unfolding force will be quite small as well (what is the range of unfolding forces for different proteins?) (2 балла).

Q2 ::: Answer :::

Unfolding force for the protein depends on many factors with pulling speed being the main one. In general the range for unfolding forces accessible by AFM is ~40pN – 500 pN (for more details see A. Borgia, P.M. Williams, J. Clarke, “Single-molecules studies of protein folding”, Ann. Rev. of Biochem., 2008, 77, 101-125.). Depending on the rate and force unfolding pathways of the protein can be very different.

The standard experiment for measuring protein unfolding is approaching surface with adsorbed proteins with microscope tip, until tip touches the surface, then pull the tip off the surface (please draw schematically force curve as function of tip displacement in experiment described above, consider two cases: molecule/no molecule between tip and the surface. Please describe physical processes happening at each step. (4 балла).

Q3 ::: Answer :::

The process of tip approach is presented on the figure 1. Far away from the surface only long range Van-der-Waals (VdW) forces are acting between tip and the surface. As tip approaches the surface the magnitude of long-range VdW increases (see region B on the image, brown curve). When tip is close enough to the surface, it snaps into contact with the surface (brown curve). While in contact short range VdW forces are acting between tip and the surface (brown curve). Let's assume no molecule situation: when tip is retracted from the surface (blue curve), the contact force is responsible for the increase in the force on the region D. As soon as pulling force exceeds contact force the force on the tip zeros and the tip will continue to follow (brown curve). So the retraction curve will look like blue curve in the range from 400 nm to 700 nm, than it will continue as brown curve. Let's assume that tip picks up molecule: the tip will still follow blue curve in the distance ranges between 400 – 700 nm. Then protein starts to stretch (700 – 750 nm), protein unfolds at ~ 750nm. Number of domains in the protein determines the maximum number of unfolding cycles. Sometimes protein detaches from either tip or surface.

As an experimentalist in this project you have to work with small displacements and small forces, what internal standard you would use to calibrate your system (please list several types of proteins you would use. (2 балла).

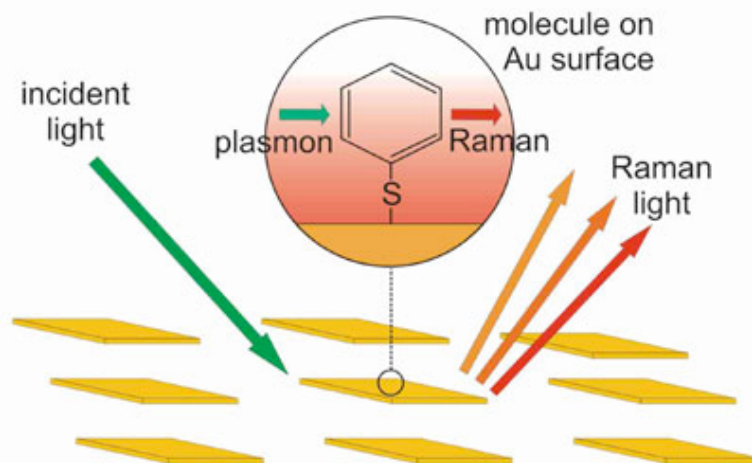
Q4 ::: Answer :::

There are several requirements for the proteins to be standards for protein unfolding: reproducible unfolding pattern, known parameters of domain lengths and unfolding forces for selected protein, the presence of multiple domains in protein structure. Well known structure of protein helps to correlate unfolding events with the change in protein structure. Usually titin I27 is used as standard. Sometimes it is beneficial to have protein of similar structure as the sample of interest and use that one as standard. For example for filamentous protein spectin might be a good standard, because its unfolding curve is well known.

При ответе на английском языке – плюс три балла.

Гиганское комбинационное рассеяние

В спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) для усиления сигнала от исследуемого объекта используют коллоидные растворы наночастиц (НЧ) серебра или золота. Диаметр частиц варьирует от 10 до 200 нм и их поверхность несет заряд. Вашими исследуемыми объектами являются эритроциты, дендритные клетки, нейроны, миелиновые нервные волокна, макрофаги, нейтрофиллы, фибробласты и простейшее амеба [Entamoeba dispar](#).



Один из примеров SERS

Напишите, в цитоплазму каких клеток наночастицы будут проникать самопроизвольно и сравните эффективность проникновения частиц в разные типы клеток (3 балла).

Предложите способы, при помощи которых можно вызвать проникновение частиц в цитоплазму клеток (2 балла).

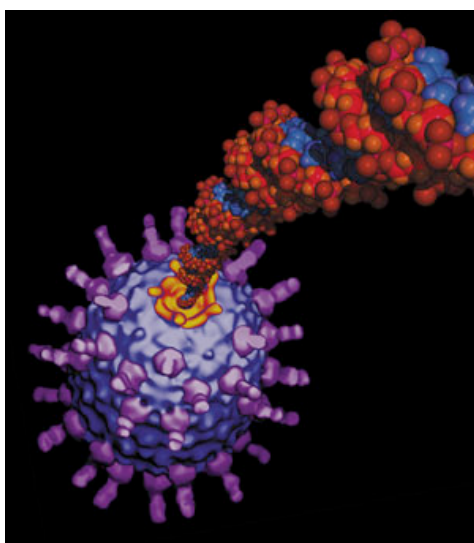
Для регистрации сигнала SERS необходимо получить препарат живых клеток, на поверхности которых адсорбировано максимальное количество наночастиц. Предложите методы адсорбции наночастиц на поверхности клеток (2 балла).

Решение

Самопроизвольно НЧ могут проникнуть в клетки, обладающие фагоцитозом. Это макрофаги, нейтрофилы, дендритные клетки, фибробласты и такие простейшие, как амеба. При этом перечисленные объекты будут отличаться по эффективности проникновения НЧ в цитоплазму, что связано с различной фагоцитирующей активностью клеток. Эффективность поглощения НЧ определяется двумя факторами: активностью и специфичностью фагоцитоза. Наибольшей активностью к фагоцитозу обладают макрофаги, нейтрофилы и амеба. Фибробласты способны к фагоцитозу, однако этот процесс для них является менее характерным, чем для клеток, перечисленных выше. Специфичность фагоцитоза также отличается для всех клеток. Для большинства фагоцитирующих клеток фагоцитоз является рецептор-опосредованным процессом, инициируемым связыванием интернализуемых лигандов со специфическими рецепторами на поверхности клетки, с последующим формированием окаймленных пузырьков и отделением таких первичных эндосом от плазматической мембраны. В случае НЧ фагоцитоз будет неспецифичным, поскольку отсутствует связывание НЧ с рецепторами на поверхности клетки. Наиболее активным неспецифическим эндоцитозом обладают некоторые простейшие, в частности, амебы. Для тех клеток, у которых фагоцитоз инициируется преимущественно связыванием интернализуемого лиганда с рецепторами, поглощение НЧ не будет очень эффективным. К таким клеткам относятся, в первую очередь, дендритные клетки – одни из основных иммунных антиген-представляющих клеток, у которых фагоцитоз является строго рецептор-

специфическим, и в меньшей степени нейтрофиллы и макрофаги. В нейроны, эритроциты и, особенно, миелиновые нервные волокна НЧ проникать не будут, во всяком случае, без нарушения структурной целостности плазматической мембраны. Суммируя: НЧ могут самопроизвольно по механизму фагоцитоза проникать в цитоплазму амебы, макрофагов, нейтрофилов, дендритных клеток и фибробластов. Амебы, макрофаги и нейтрофилы будут обладать наибольшей эффективностью к поглощению НЧ. Логично предположить, что преимущественно в цитоплазме клеток будут накапливаться более мелкие НЧ, хотя все перечисленные клетки способны к фагоцитозу НЧ указанных размеров (10-200 нм).

Вызвать или усилить проникновение НЧ в цитоплазму клеток можно путем присоединения к наночастице участков соответствующих антител, узнающих рецепторами на поверхности клеток, что будет вызывать образование окаймленной ямки и активировать фагоцитоз. (2) Кроме того, поскольку НЧ несут заряд на своей поверхности, то для всех типов клеток можно использовать электрофорез. В простейшем случае клетки находятся на горизонтальной подложке или в растворе, куда помещаются два электрода и создается разность потенциалов. Разность потенциалов на электродах будет приводить к появлению направленного горизонтального движения частиц в растворе и "бомбардированию" наночастицами поверхности клеток. Для того, чтобы избежать чрезмерного повреждения плазматической мембраны клеток, следует использовать коллоидные растворы наночастиц с наименьшим диаметром. Второй вариант электрофореза: в электрофоретическую камеру с двумя вертикально опущенными электродами помещается вертикальная перегородка с порами, на которой иммобилизованы клетки. Создаваемая разность потенциалов на электродах приводит к горизонтальному движению наночастиц и их ударению с поверхностью клеток. Этот вариант отличается от первого тем, что увеличивается число ударений НЧ о поверхность клеток. (3) Третий способ – это использование "электромагнитной пушки", создающей направленный сильный поток НЧ на клетки. (4) Четвертый способ – ультразвуковое озвучивание суспензии клеток с раствором наночастиц. Ультразвук будет приводить к нанометровым повреждениям мембран, в результате чего НЧ самого маленького размера могут проникать в цитоплазму клеток. (5) Наночастицы можно заключить внутрь липосом. При добавлении липосом к клеткам и совместной инкубации будет происходить слияние липосомальной мембраны с плазматической мембраной и попадание наночастиц в цитоплазму. (6) Микроинъекция наночастиц в клетки при помощи нанотрубок и стеклянных микроэлектродов.



Для адсорбции наночастиц на поверхности клетки можно применить:

Механическое осаждение: «мягкое» центрифугирование — совместное осаждение клеток и коллоидных частиц приведет к осаждению частиц на поверхности клеток.

Агрегация коллоидных частиц на поверхности клетки – происходит самопроизвольно или при изменении ионной силы окружающего раствора. Поверхность клетки будет служить центром агрегации.

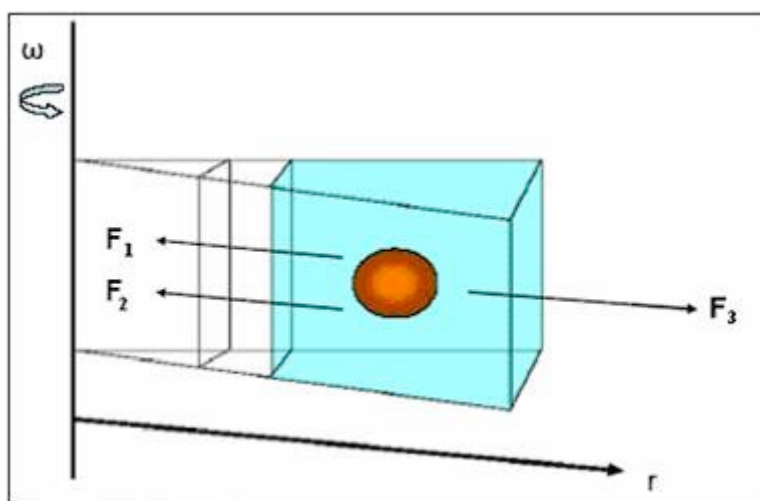
Изменение заряда на поверхности клетки или на поверхности частиц. Частицы коллоидов металлов несут заряд. Поверхностный заряд может препятствовать адсорбции коллоидов на поверхности клетки. Для снятия заряда можно изменить рН среды, добавить соответствующие противоионы или изменить заряд на мембране клетки. Заряд на мембране можно изменить путем добавления ионофора – снимает градиент ионов и заряд на мембране, или, для возбудимых клеток – путем де- или гиперполяризации.

Модификация поверхности коллоидных частиц путем добавления органических соединений, хорошо взаимодействующих с поверхностью частицы и, другой своей частью, взаимодействующая с поверхностью клетки.

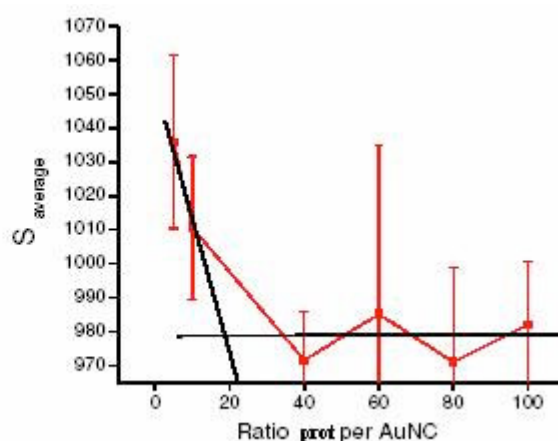
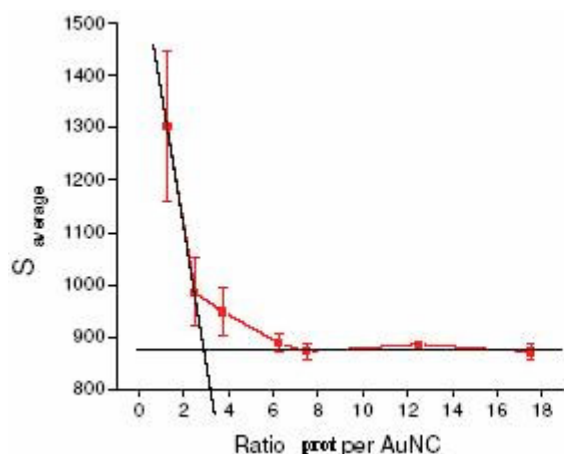
Синтез антител к белкам клеточной поверхности, к которым присоединены коллоидные частицы.

Исследование био-нано-конъюгатов

Ряд научных групп во всем мире занимается изучением био-нано-конъюгатов, что может дать положительные результаты при практической реализации ряда бионанотехнологических подходов. При этом часто возникает задача найти метод, способный разделять и анализировать взаимодействия белков и наночастиц золота, которые уже традиционно используются для проведения экспериментов в области наномедицины, биологии, в фундаментальных исследованиях (Почему именно золото? **(1 балл)**). Согласно определению, конъюгаты состоят из наночастиц, которые связаны с одной или несколькими активными биомолекулами, позволяющими наночастицам эффективно взаимодействовать с биологическими системами. Конъюгаты нанокристаллов золота и антител уже используются для многих целей, от введения биологических меток до методов детекции ДНК. Хотя эти частицы и имеют невероятный успех в био-нано мире, новые данные о взаимодействиях белок-частица позволят значительно лучше понять возможности этих конъюгатов. С помощью метода аналитического ультрацентрифугирования ученым удалось провести количественный анализ взаимодействий белок-нанокристалл. Путем слежения за стехиометрическими кривыми для двух белков были точно предсказаны уровни насыщения связывания по белку. Так, исследователи изучали такие белки, как иммуноглобулин G (IgG) и миоглобин (Mb), обычно присутствующие в крови человека.



Основной принцип аналитического ультрацентрифугирования.



Copyright©2005 American Chemical Society

Какие еще методы исследования взаимодействия наночастиц с биологическими молекулами Вы знаете (перечислите хотя бы два метода)? Укажите, почему они не могут эффективно использоваться в данном случае (**3 балла**).

Основные результаты были интерпретированы с использованием уравнения Сведберга. Из этого уравнения можно получить коэффициент седиментации, являющийся мерой того, как быстро частица может двигаться через раствор. Назовите силы, действующие на частицу при центрифугировании (F_1 , F_2 , F_3) (**1 балл**). Какая из них зависит а) от вязкости среды, б) от скорости вращения ротора? (**1 балл**)

Какие параметры системы нужно знать, чтобы вычислить коэффициент седиментации наночастицы (**1 балл**)? Как рассчитать константу седиментации $S_{20,w}$, если опыт проводился а) в воде б) в какой-то другой среде (**1 балл**)? Укажите, какие величины в Ваших формулах нужно знать? Предложите схему экспериментального определения константы седиментации (**1 балл**).

Добавление молекул белка к наночастице изменяет гидродинамические свойства частицы, уменьшая константу седиментации.

Укажите минимум 2 фактора, влияющие на скорость движения нанокристалла золота с «прилипшими» к нему молекулами белка (**1 балл**).

На рисунке приведены экспериментальные кривые зависимости константы седиментации от соотношения молекула белка/нанокристалл золота.

Какой из графиков (см. рис. 2) соответствует IgG, а какой миоглобину? Почему? (**2 балла**) Предложите метод определения количества белка, связавшегося с наночастицами (**1 балл**).

Рассчитайте полное время оседания смеси всех частиц (нанокристаллов золота, наноконъюгатов с миоглобином и наноконъюгатов с IgG) в разбавленном буфере для ультрацентрифуги, если для него известно: значение расстояния от оси вращения до мениска жидкости в пробирке $r_{min} = 6,6$ см, расстояние от оси вращения до конца пробирки $r_{max} = 15,2$ см, а число оборотов составило 50 000 rpm. Приведите свои расчеты (**2 балла**).

Решение

Ответ 1.

Преимущества золотых наночастиц вкратце:

Интенсивная окраска, молярный коэффициент поглощения составляет $107-109 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$

Высокая стабильность наночастиц в коллоидной системе и множество вариантов дополнительной стабилизации (покрытие полиэлектролитами или монослоем бифункциональных органических молекул, содержащих $-SH$ группу на одном конце (для взаимодействия с золотом) гидрофобной цепи и заряженную группу на другом)

Простота получения конъюгатов с биомолекулами – за счет адсорбции или через тиолы.

золото – биосовместимый материал

золото химически инертно

наночастицы золота способны нагреваться под действием инфракрасного излучения, безопасного для организмов.

Ответ 2.

Методов разделения как биомолекул, так и наночастиц существует очень много, основной вопрос состоит в детекции. Как же можно определить, сколько молекул белка связалось с наночастицей, и связались ли вообще?

Например, УФ -спектроскопия. Не подходит, поскольку золотые нанокристаллы поглощают ультрафиолетовый свет значительно сильнее, чем белковые молекулы, поэтому взаимодействия белок-нанокристалл будут незаметными.

Еще один метод, электронная микроскопия, например ТЕМ, не дает достаточно четких и точных картинок, поскольку в белковых молекулах есть только легкие атомы.

Ответ 3.

F1 – выталкивающая сила (сила Архимеда), или сила плавучести; F2 – сила трения; F3 – центробежная сила. От вязкости среды зависит сила трения, а от скорости вращения – центробежная сила и сила трения.

Ответ 4.

Коэффициент седиментации представляет собой отношение скорости оседания частицы при центрифугировании (v) к $\omega^2 r$, то есть $S = v/\omega^2 r$, где ω – угловая скорость вращения ротора, а r – расстояние от оси вращения до местоположения наночастицы. Угловая скорость вращения задается исследователем, а скорость оседания и расстояние, на котором находится наночастица, нужно определить.

$$S_{20,w} = \frac{D^2(\rho - \rho_{20,w})}{18 \times \eta_{20,w}} \quad (1)$$

$$S_{20,w} = \frac{\nu \times (\rho - \rho_{20,w}) \times \eta_c}{\omega^2 r \times \eta_{20,w} \times (\rho - \rho_c)} \quad (2)$$

$$S_{20,w} = \frac{10^6 \times \nu}{4 \times N^2 \times r_{\min}} \times \left[\frac{r_{\min} \times (\rho - \rho_{20,W}) \times \eta_c}{r \times (\rho - \rho_c) \times \eta_{20,W}} \right] \quad (3)$$

$$S = \frac{\nu}{\omega^2 r} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{dr}{dt} \quad (5)$$

$$S = \frac{dr}{\omega^2 r dt} \quad (6)$$

$$dt = \frac{dr}{S \omega^2 r} \quad (7)$$

$$t = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dr}{S \omega^2 r} \quad (8)$$

$$t = \frac{1}{S \omega^2} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dr}{r} \quad (9)$$

$$t = \frac{1}{850 \times 10^{-13} c \cdot (2\pi \frac{1}{60} \frac{MHz}{})^2} (\ln 15.2 \times 10^{-2} M - \ln 6.6 \times 10^{-2} M) \quad (10)$$

$$\approx 429c \cdot \ln \left(\frac{15.2 \times 10^{-2} M}{6.6 \times 10^{-2} M} \right) \approx 358c \approx 6 MHz \quad (11)$$

$$t = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dr}{\nu} \quad (12)$$

$$t = \frac{10^5}{s_{20,W} \times N^2 \times 0,4 \times r_{\min}} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dr}{\alpha} \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{r \times (\rho - \rho_c) \times \eta_{20,W}}{r_{\min} \times (\rho - \rho_{20,W}) \times \eta_c} \quad (14)$$

$$\Sigma = \frac{1}{0,4 \times r_{\min}} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dr}{\alpha} \quad (15)$$

$$t = \frac{10^5 \times \Sigma}{s_{20,w} \times N^2} \quad (16)$$

$$t = \frac{10^5 \times \Sigma}{s \times N^2} = \frac{100000 \times 3,5}{850 \times 50^2} \approx 0,1654 \approx 10 \text{ мин} \quad (17)$$

а) Согласно формуле для определения константы седиментации сферической частицы: **(1)** нужно знать диаметр частицы и ее плотность, потому что плотность и вязкость воды при 20С – табличные величины.

б) Для определения константы седиментации опыты проводят в специальных растворах. Поэтому пользуются другой формулой: **(2)** или **(3)**

где v – скорость оседания частицы, см/час, N – число тысяч оборотов в минуту, r_{\min} – расстояние мениска пробирки от оси вращения, величина известная для данного ротора с данным типом пробирок.

При этом нужно знать скорость частицы и ее плотность, а также плотность и вязкость раствора, в котором происходит центрифугирование. Остальные величины или задаются экспериментатором, или табличные.

Конечно, для экспериментального определения константы пользуются стандартными веществами, константы седиментации которых известны. Кроме того, используют раствор с градиентно изменяющимися свойствами среды, так называемый градиент плотности. Причем профиль градиента должен быть таков, что увеличение расстояния от оси вращения компенсируется изменениями плотности и вязкости среды вдоль него, и все частицы движутся с постоянными скоростями, которые определяются только их размерами. В этом случае отношение констант седиментации двух частиц будет равно отношению расстояний от мениска жидкости до зоны, где находится частица, к моменту окончания эксперимента: $S_{20,w1} / S_{20,w2} = 11/12$

Ответ 5.

Силы, противодействующие движению частицы, увеличиваются, поскольку 1) меняется общая плотность частицы и 2) меняется форма, то есть жидкости приходится обтекать уже не сферический нанокристалл, а сферу, на которой выпячиваются молекулы белка. Это приводит к уменьшению $S_{20,w}$ в зависимости от числа молекул белка, «прилипшего» к наночастице.

Ответ 6.

Молекулярная масса белка иммуноглобулина IgG 167000, а миоглобина 16700, то есть в 10 раз меньше. Поскольку масса = плотность*объем, следовательно, увеличение массы в 10 раз при той же плотности означает увеличение объема в 10 раз. А это означает, что на одной наночастице может разместиться молекул IgG в 10 раз меньше, чем молекул Mb.

Следовательно картинка слева соответствует IgG, а картинка справа – миоглобину.

Для определения количества белка в полученном конъюгате можно белок пометить, например радиоактивной меткой, и посчитать количество метки в полученной суспензии, то есть радиоактивность.

Другой вариант – определить концентрацию белка методом Лоури или Бредфорд, если концентрация находится в необходимом интервале концентраций для данного метода, а в растворе нет веществ, мешающих определению.

Ответ 7.

Сначала общее замечание. Поскольку в смеси присутствуют частицы двух типов – собственно золотые нанокристаллы, и наноконъюгаты, то время полного оседания всех

частиц будет равно времени оседания самой легкой частицы, то есть той, у которой меньше всего коэффициент седиментации. Исходя из приведенных графиков, он составляет около 850S.

Далее эту задачку можно решать двумя способами:

Способ 1. Поскольку коэффициент седиментации, как уже указывалось в решении вопроса 3, (4), а скорость седиментации, по определению скорости (5) то, подставляя выражение для скорости в выражение для коэффициента седиментации, получим (6).

Из последнего выражения получаем (7), т. е. для вычисления скорости надо проинтегрировать полученное выражение в пределах r_{\min} до r_{\max} , т.е. (8).

Поскольку не зависят от r , то их можно вынести за знак интеграла, т.е. (9).

Подставляя значения, получаем (10), (11)

Способ 2. Оценочный, хотя и не совсем верный.

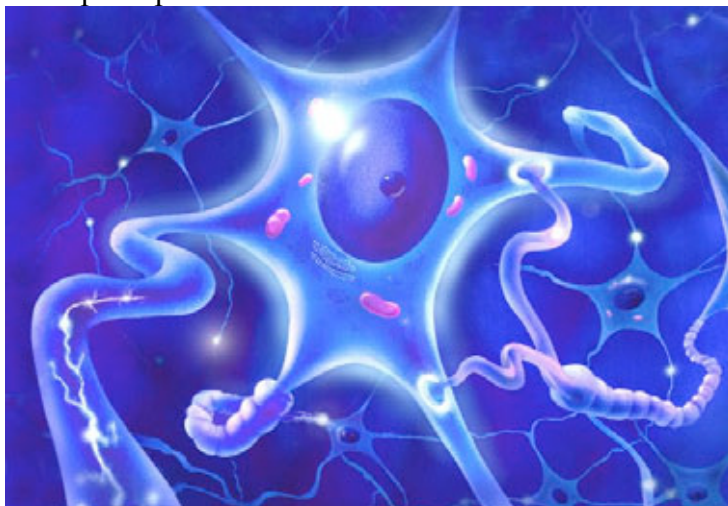
Этот способ подходит именно для оценки общего времени оседания, и ответ будет отличаться от точно рассчитанного предыдущим способом, но не более чем в несколько раз, то есть с точностью до порядка. Поскольку (12), то можно провести графическое интегрирование. Величины коэффициента седиментации и угловой скорости вращения не зависят от расстояния, пройденного частицей, поэтому (13), где (14).

Если обозначить (15) то получается простое выражение для времени: (16), величина Σ зависит от среды, в которой происходит центрифугирование, и для всех роторов данного типа ($r_{\max} = 1,25 \cdot r_{\min}$) может быть найдено по номограммам. В данном случае, когда центрифугирование происходило в разбавленном буфере, можно взять номограмму из учебника Л.А. Остермана по методам исследования белков и нуклеиновых кислот, раздел ультрацентрифугирование, рис. 59 для градиента сахарозы 5-20% (поскольку плотность сахарозы в этих пределах не сильно отличается от 1). Из этой номограммы при 20С $\Sigma = 3,5$, тогда (17).

Этот ответ, конечно, не совпадает с точным ответом, рассчитанным первым способом, но отличается от него незначительно. Различия связаны в основном с тем, что разбавленный буферный раствор сильно отличается от раствора сахарозы по вязкости, хотя и практически не отличается по плотности.

Клеточное лежбище

Известно, что одна из основных проблем в работе с культурами клеток – это создание оптимальных подложек, соответствующих естественному окружению клеток как по химическому составу, так и по наноструктуре. Представьте, что Вы можете создать поверхность с любыми характеристиками.

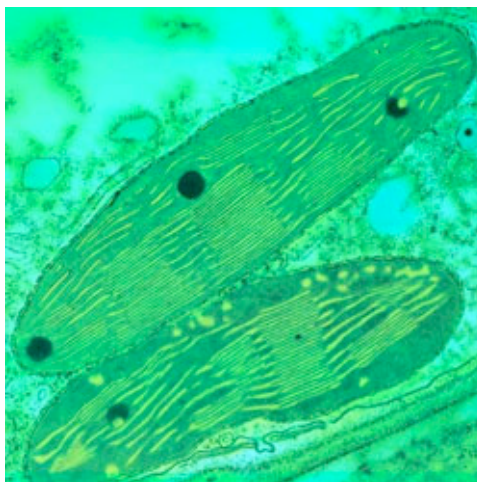


Напишите общие требования (**3 балла**) к подложкам для (а) длительного выращивания клеточных культур; (б) иммобилизации клеток для кратковременных исследований и (в) изучения клеточной подвижности.

Какие материалы для изготовления подложки и какую наноструктуру поверхности можно использовать для усиления интенсивности флуоресценции окрашенных клеток или интенсивности комбинационного рассеяния? (**2 балла**)

Какой должна быть поверхность имплантантов, чтобы обеспечить ее биосовместимость? (**2 балла**)

Решение



А. Основные требования к подложке для длительной культивации клеток – это : (1) геометрическая наноструктура поверхности, соответствующая размерам компонентов экстраклеточного матрикса клеток данного типа. Например, для культуры фибробластов необходима наноструктура поверхности в виде тонких длинных тяжей с характерными размером коллагеновых волокон; (2) использование материалов, обеспечивающих хорошую клеточную адгезию; (3) нетоксичность и устойчивость материалов.

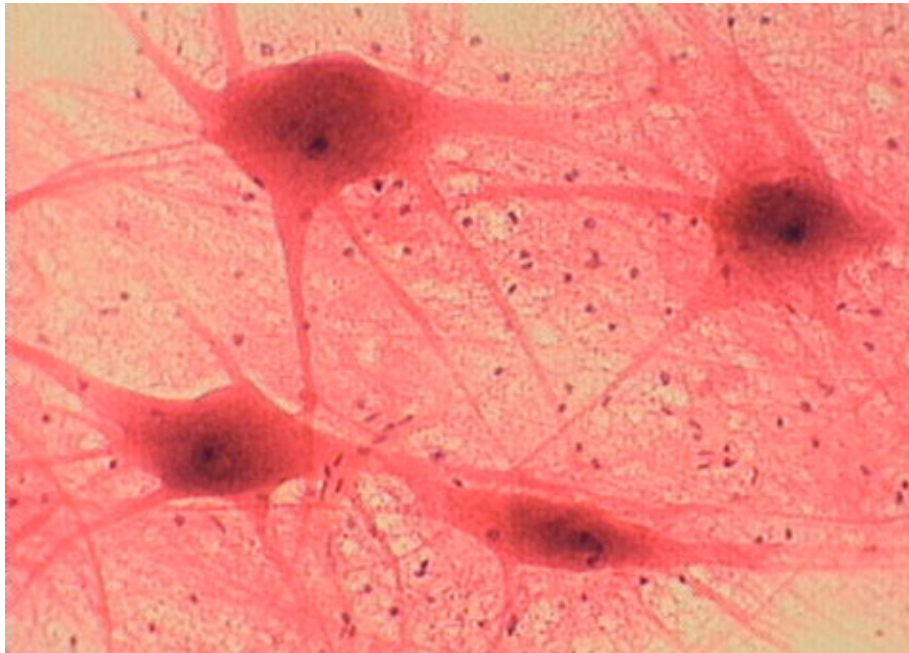
Б. В этом случае основным требованием является зафиксировать клетки на подложке, при этом наноструктура ее поверхности менее важна, чем в предыдущем случае. Для фиксации клеток можно использовать иммобилизованные на подложке антитела, связывающиеся с рецепторами на плазматической мембране клеток, а также положительно заряженные полимеры, покрывающие подложку. Поскольку поверхность клеток несет отрицательный заряд, то клетки будут связываться с положительно заряженными группами полимеров подложки.

В. В этом случае необходимо создать подложку с наноструктурой, соответствующей структуре экстраклеточного матрикса. При этом нельзя использовать материалы, обеспечивающие сильную адгезию, поскольку они будут препятствовать движению клеток.

Для усиления интенсивности флуоресценции или интенсивности комбинационного рассеяния клеток используют подложки из золота или серебра. Напыление из золота и серебра делают неоднородным, а с созданием "наношероховатостей", благодаря которым на поверхности металла возникает плазмонный резонанс и усиливается интенсивность комбинационного рассеяния или флуоресценции.

Нанотрубочки

Несколько лет назад в нервной системе были открыты так называемые туннелирующие нанотрубочки – длинные цилиндрические структуры-выросты плазматической мембраны нейронов и глиальных клеток, посредством которых нейрон или глиальная клетка соединяются с соседней клеткой. При помощи этих нанотрубочек цитоплазмы соседних клеток оказываются соединенными друг с другом. Средний диаметр нанотрубочек – 80 нм.



Клетки ... с отростками...

Перечислите вещества, органойды и структуры, которыми нейроны и глиальные клетки могут обмениваться друг с другом при помощи нанотрубочек. Ответ обоснуйте. (2 балла)

Перечислите возможные функции нанотрубочек и их значение в межклеточной сигнализации. (3 балла)

Решение

Через нанотрубочки (НТ) свободно проходят ионы. Наиболее важное значение в этом случае играют ионы Ca^{2+} , поскольку Ca^{2+} является одной из основных сигнальных молекул в клетках. Увеличение внутриклеточной концентрации Ca^{2+} в одной клетке приведет к увеличению концентрации Ca^{2+} во всех связанных с ней нейронах и глиальных клетках и последующим процессам – экзоцитозу медиатора, активации Ca^{2+} -зависимых генов и т. д. Через НТ свободно переносятся молекулы аминокислот, АТФ и глюкоза. Таким образом, происходит "обмен" внутриклеточными источниками энергии и строительным материалом.

Через НТ свободно проходят цитоплазматические водорастворимые белки и другие макромолекулы, диаметр которых не превышает диаметр НТ. Таким образом, клетки сообщаются друг с другом и при помощи сигнальных белков, например, белка c-fos – белка раннего ответа и белков-прионов. Кроме того, по НТ могут проходить белки и собранные комплексы белков-ДНК/РНК многих вирусов, в результате чего происходит распространение вируса по большому числу клеток.

Органойды (митохондрии и крупные везикулы с диаметром порядка 50-100 нм и выше) проходить не могут, поскольку их транспорт осуществляется при помощи микротрубочек, а суммарный диаметр микротрубочек и транспортируемого органоида превышает внутренний диаметр НТ.

По плазматической мембране НТ путем латеральной диффузии от клетки к клетке переносятся липиды и, кроме того, возможна латеральная диффузия трансмембранных белков.

Оболочки

Известно, что фосфолипиды, являющиеся основными компонентами клеточных мембран, способны самопроизвольно образовывать в воде замкнутые мембранные оболочки. Эти оболочки захватывают в себя часть окружающего водного раствора, а образующая их фосфолипидная мембрана обладает свойствами полупроницаемого барьера, легко

пропускающего воду, но препятствующего диффузии растворенных в ней веществ. Такие оболочки получили название липосом (от греч. «липос» – жир и «сома» – тельце или частица). Липосомы обладают рядом характеристик, которые подразделяются на физические, химические и биологические.

Физические характеристики липосом:

- Форма липосом и морфология поверхности
- Средний диаметр липосом и распределение по размерам
- Поверхностный заряд
- Поверхностный электрический потенциал
- Количество липидных бислоев
- Устойчивость двойного слоя липидов
- Эффективность инкапсулирования (процент невключившегося препарата/процент включения)

Высвобождение препарата *in vitro*

Химические характеристики липосом:

- Концентрация фосфолипидов
- Концентрация холестерина
- Перекисное окисление фосфолипидов
- Гидролиз фосфолипидов, самоокисление холестерина
- Осмолярность

Биологические характеристики липосом:

- Стерильность
- Пирогенность
- Токсичность

Как устроены липосомы (**1 балл**)? Известно, что в состав липосом входят холестерин, лецитин и полиэтиленгликоль. Какие свойства придают эти компоненты липосоме (**1 балл**)? Приведите свою классификацию липосом и укажите, какие из них являются наноструктурами, аргументируйте свой ответ (**2 балла**).

Исходя из перечисленных характеристик липосом, предложите возможные методы или приборы для их определения и дайте обоснование выбора того или иного метода (**2 балла**).

Для каждого из перечисленных препаратов подберите наиболее подходящий метод (методы) загрузки в липосомы, объясните свой выбор (**2 балла за все**):

1. доксорубицин
2. ибупрофен
3. индометацин
4. циклоспорин
5. пилокарпин
6. винкристин
7. пироксикам
8. тимолол
9. дофамин
10. ципрофлоксацин
11. эпинефрин
12. хинин
13. кодеин
14. лидокаин
15. налидиксовая кислота

Каким образом липосомы используются в био(нано)технологии (**2 балла**)?

Решение

Как устроены липосомы (**1 балл**)?

Липосомы (от греч. lípos - жир и soma - тело) (липидные везикулы)— **искусственно получаемые частицы, образованные од ним или несколькими concentрическими замкнутыми липидными бислоями, аналогичными по строению с липидной компонентой биологических мембран**, при этом внутренний водный объем липосом изолирован от внешней среды. В липосомах внутренняя водная фаза отделена от внешнего раствора. Такая организация позволяет использовать липосомы для исследования барьерных свойств липидного бислоя и некоторых других специальных задач.

Приведите свою классификацию липосом и укажите, какие из них являются наноструктурами, аргументируйте свой ответ (2 балла).

В зависимости от размера частиц и числа образующих их липидных слоев различают следующие типы липосом: **мультиламеллярные (многослойные) и моноламеллярные (однослойные) липосомы**. Мультиламеллярные липосомы состоят из нескольких concentрических липидных бислоев. Их средний диаметр в зависимости от приготовления составляет 0,3-0,4 мкм или даже достигать нескольких микрон (до 10) в диаметре. Таким образом, **мультислойные липосомы не могут быть отнесены к наночастицам. Однако, поскольку толщина липидного бислоя составляет менее 10 нм, можно определить такие частицы как микрочастицы, имеющие наноструктурированную поверхность**. Мультиламеллярные липосомы осмотически активны: они изменяются в объеме при изменении осмотических свойств внешней среды. Моноламеллярные липосомы состоят из одного бислоя. Различают малые моноламеллярные (диаметр 20-50 нм) и крупные моноламеллярные, (диаметр 50-200 нм и выше). Согласно определению ИЮПАК, наночастицами являются частицы с размерами 100 и менее нм, поэтому **моноламеллярные липосомы можно отнести к наночастицам**. Моноламеллярные липосомы широко и эффективно используют в разнообразных исследованиях биологического и медико-биологического характера а также различных био(нано)технологических процессах. Также возможна классификация веществ в зависимости от типа веществ, входящих в состав липосом: например если в состав липосом входят белки их называют **протеолипосомы**. Кроме того возможно классифицировать липосомы в зависимости от **формы**: шарообразные, дискообразные, неправильной формы (если в состав липосомы инкорпорирована твердая частичка), тубулярные липосомы; **поверхностного заряда**: положительно нейтрально или отрицательно заряженные; **морфологии поверхности**: гладкие, негладкие; **наличию осмотической активности**: осмотически активные или неактивные и др.

Таблица 1

Характеристики липосом	Методы определения/приборы
Форма липосом и морфология поверхности	Трансмиссионная электронная микроскопия, электронная микроскопия по методу замораживания-скалывания
Средний диаметр липосом и распределение по размерам	Динамическое светорассеяние, фотонная корреляционная спектроскопия, лазерное светорассеяние, гель-фильтрация
Поверхностный заряд	Свободный электрофорез
Поверхностный электрический потенциал	Измерение дзета-потенциала
Количество липидных бислоев	Малоугловое рентгеновское рассеяние, ³¹ P-ЯМР, электронная микроскопия по методу замораживания-скалывания
Устойчивость двойного слоя липидов	Электронная микроскопия по методу замораживания-скалывания, дифференциальная сканирующая колориметрия
Эффективность инкапсулирования (процент невключившегося препарата/процент включения)	Центрифугирование, ионообменная хроматография, тест с использованием радиометки, гель-фильтрация с последующим спектрофотометрическим определением эффективности инкапсулирования
Высвобождение препарата <i>in vitro</i>	Диализ, спектрофлуориметрия
Концентрация фосфолипидов	ВЭЖХ
Концентрация холестерина	ВЭЖХ, холестерин-оксидазный метод
Перекисное окисление фосфолипидов	УФ-спектрофотометрия, йодометрическое титрование
Гидролиз фосфолипидов, самоокисление холестерина	ВЭЖХ и ТСХ
Осмолярность	Осмометр
Стерильность	Тест с использованием анаэробных и аэробных культур
Пирогенность	LAL-тест, испытания на кроликах
Токсичность	По выживаемости животных, гистопатологическое определение

Известно, что в состав липосом входят холестерин, лецитин и полиэтиленгликоль. Какие свойства придают эти компоненты липосоме?

Наличие холестерина в липидном бислое приводит к увеличению жесткости мембран липосом, уменьшает текучесть липидного бислоя и ограничивают проницаемость липидных мембран для малых водорастворимых молекул, а также увеличивает упругость и механическую прочность бислоя. Таким образом, присутствие холестерина способствует увеличению стабильности липосомы. Лецитин (здесь используется как синоним фосфолипида фосфатидилхолина) — один из основных четырех мембранообразующих фосфолипидов в мембранах живых клеток. Фосфатидилхолин является наиболее распространенным фосфолипидом в мембранах клеток, достаточно легко способен к самопроизвольному образованию липидного бислоя в водной среде. Это что делает его наиболее одним из наиболее удобных веществ для изготовления липосом. При некоторых методах приготовления однослойных липосом из различных фосфолипидов, молекулы фосфатидилхолина обнаруживаются главным образом, в наружном монослое, что, вероятно, определяет ассиметричное расположение некоторых белков, встроившихся в бислои. Полиэтиленгликоль (очень часто при работе с липосомами используются конъюгаты

содержащие остатки фосфолипидов, например фосфатидилэтаноламина, и полиэтиленгликоля, что обеспечивает лучшее проникновение таких молекул в бислой) — полимер с гибкой гидрофильной цепью, содержащей различное количество звеньев, в зависимости от условий синтеза. Это вещество является универсальным стабилизатором, достаточно слабо взаимодействующим с мембранами (концевыми заряженными группами) и действующим независимо от липидного состава липосом, наличие полиэтиленгликоля приводит к экранированию поверхностного заряда липосом. Кроме того молекулы ПЭГ создают в примембранной области избыточное осмотическое давление, что позволяет загружать в липосомы больше вещества, предотвращая осмотический разрыв. Одной из основных причин использования полиэтиленгликоля является его способность предохранять липосомы от поглощения их макрофагами, что приводит к увеличению времени циркуляции в кровеносном русле и способствует накоплению в тканях-мишенях (напр., различных опухолях).

Исходя из перечисленных характеристик липосом, предложите возможные методы или приборы для их определения и дайте обоснование выбора того или иного метода.

При помощи липосом решаются различные задачи, соответственно, в зависимости от типа задачи необходимо использовать методы, оценивающие различные характеристики липосом. Ниже очень приведено краткое описание нескольких таких методов. Так, при необходимости оценки **формы и морфологии** образцов используют различные виды микроскопий. При этом в случае оценки липосом малых (нано)размеров используются различные **электронные микроскопы** (при этом образцы, как правило, разрушаются); **сканирующие зондовые микроскопы**, напр., **атомно-силовые** (в этом случае используются как фиксированные липосомы, так и, особенно в последнее время, форма и размер липосом оценивается *in situ*, без дополнительного воздействия); различные виды **лазерных интерференционных микроскопов**, позволяющих *in situ* оценить форму и состояние отдельной липосомы. Для оценки липосом микронных размеров можно использовать различные разновидности **фазово-контрастной микроскопии**, поскольку, как правило, препараты на основе липосом обладают очень низкой контрастностью. Вышеописанные микроскопические методы с высокой точностью позволяют оценивать форму и состояние отдельных липосом, однако они малоприспособлены для массовых поточных исследований или тестов препарата. Поэтому для оценки **среднего размера липосом** обычно используются различные разновидности метода **динамического светорассеяния**. Основная трудность здесь состоит в корректном использовании заложенных методик при оценке частиц субмикро- и наноразмеров. Существует ряд приборов позволяющих это сделать с достаточно высокой точностью (напр., Submicron Particle Sizer в различных модификациях).

Используя метод **динамического светорассеяния** в сочетании с **электрофоретическими** методами можно оценивать такие характеристики липосом как **подвижность** и **поверхностный заряд**. Используя различные **флуоресцентные красители** можно оценить величину **заряда поверхности** (в довольно грубом приближении), **вязкость**, а также ряд других характеристик мембран и веществ, инкорпорированных в липосомы. Метод **электронного парамагнитного резонанса** позволяет оценить изменение **вязкости** мембран липосом не только локально (в плоскости), но также и оценить профиль изменения вязкости внутри липидного бислоя. Для **оценки состояния инкорпорированных в липосомы веществ на молекулярном уровне** используется **спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)**. Для оценки **количества вещества**, загруженного в липосомы, можно использовать различные **аналитические методы**, например, различные методы хроматографии, **после разрушения липосом**. При использовании липосом для введения различных веществ в живые организмы, включая людей, необходимо оценивать **стерильность** используемых растворов липосом. Проще всего это сделать поместив бактерии в питательную среду, благоприятствующую росту различных

микроорганизмов, и после некоторого времени оценить количество образовавшихся бактерий. В настоящее время все большую популярность получает использование методов генной инженерии для определения микроорганизмов по наличию специфических ДНК или белков в растворах липосом. Для разделения липосом по фракциям или отделения липосом, содержащих некое вещество, от этого же вещества, находящегося в том же растворе используют ультрацентрифугирование или различные хроматографические методы. При работе с живыми организмами очень важно оценивать токсичность образцов, различных препаратов, созданных на основе липосом. Традиционно, в первую очередь, оценивают острую токсичность препаратов для оценки полудетальной дозы (ЛД50) — концентрации вещества при которой половина объектов, подвергшихся действию препарата, погибает. Для оценки более длительного действия препаратов проводятся более длительные исследования, направленные на более точную оценку состояния организмов, подвергшихся действию препаратов.

Для каждого из перечисленных препаратов подберите наиболее подходящий метод (методы) загрузки в липосомы, объясните свой выбор (2 балла):

доксорубицин

ибупрофен

индометацин

циклоспорин

пилокарпин

винкристин

тироксикам

тимолол

дофамин

ципрофлоксацин

эпинефрин

хинин

кодеин

лидокаин

налидиксовая кислота

После спонтанной перегруппировки безводных фосфолипидов в присутствии воды в гидратированную бислойную структуру часть водной фазы захватывается внутрь замкнутой бислойной структуры. С помощью этого процесса водорастворимые вещества пассивно загружаются в липосомы. Кроме пассивного инкапсулирования существуют методы активной загрузки, к которым относятся: метод рН-градиента через липидную мембрану, загрузка с помощью градиента сульфата аммония, градиента ацетата кальция или натрия, градиента иона переходного металла и трансмембранного фосфатного градиента. Загрузка за счет различных градиентов используется для конкретных препаратов, которые могут находиться как в заряженной, так и в незаряженной форме в зависимости от рН среды. Такие вещества можно добавлять в водную фазу в незаряженном состоянии для проникновения внутрь липосом через липидный бислой. Далее внутри липосом устанавливается значение рН, необходимое для возникновения заряда на молекуле вещества. Заряженные молекулы не способны пройти через липидный бислой и вернуться во внешнюю среду.

Слабые амфифильные основания загружаются в липосомы с помощью градиента рН, а также ионных градиентов неорганических солей аммония и трансмембранного фосфатного градиента. Загружаемое основание в нейтральной форме способно проникать через бислой, однако, приобретая положительный заряд в кислой среде внутреннего объема липосом, почти полностью теряет эту способность, т.к. коэффициент проницаемости для заряженной молекулы значительно меньше, чем для незаряженной. Этот процесс можно описать как обмен через мембрану аммиака и загружаемого основания (антипорт).

К амфифильным соединениям с о слабыми основными свойствами относятся: доксорубицин, пилокарпин, винкристин, тимолол, дофамин, эпинефрин, хинин, кодеин,

лидокаин и др. Для загрузки слабых кислот используется градиент ацетата кальция; в этом случае движущей силой загрузки является антипорт уксусной кислоты и загружаемой слабой кислоты. К соединениям со слабыми кислотными свойствами относятся: ибупрофен, индометацин, пироксикам, ципрофлоксацин, налидиксовая кислота и др. Соединения, растворимые в органических растворителях (циклоспорин), распределяются в двойном слое липидов. Такие соединения растворяют вместе с фосфолипидами в подходящем органическом растворителе. Полученную смесь вначале высушивают под вакуумом до полного удаления растворителя, а затем к ней непосредственно добавляют водную фазу.

(Альтернативный ответ: Липосома состоит из гидрофобного липидного бислоя, который отделяет внутренний водный объем от внешней среды. Соответственно, если вещество, которое необходимо загрузить в липосому гидрофильно, то его помещают во внутренний объем, если гидрофобно, то оно может оказаться в липидном бислое. Обычно для переноса водорастворимых веществ используются крупные моноламеллярные липосомы, поскольку для них удается достичь наибольшей величины внутреннего объема при сохранении стабильности. Для гидрофобных веществ, накапливающихся в липидном бислое, гораздо выгоднее использовать малые моноламеллярные и многослойные липосомы. К гидрофильным веществам, предложенным в вопросе, относятся: доксорубицин, циклоспорин, пилокарпин, винкристин+, д офамин, ципрофлоксацин, эпинефрин, кодеин, лидокаин; к гидрофобным: ибупрофен, индометацин, пироксикам, тимолол (гель), хинин, налидиксовая кислота;

Вводить вещества в липосомы можно на стадии их получения или позднее, водорастворимые вещества можно загружать во внутренний объем липосом при помощи создания осмотического градиента. Так, традиционный способ загрузки водорастворимых веществ в липосомы основан на регидратацию липидных пленок в присутствии буфера, содержащим исходные вещества. При правильном подборе компонентов и оптимальных условий проведения процедуры эффективность введения препарата составляет более 50%. В случае гидрофобных веществ, хорошо растворимых в липидном бислое, целесообразным является добавление необходимых веществ прямо в липидную фазу, после чего следуя стандартной процедуре формирования липосом. Разумеется, следует учитывать возможность взаимодействия вводимых веществ с детергентами, иногда используемыми для формирования липосом. Например, ряд водорастворимых гидрофильных препаратов (напр. Пилокарпин и тимолол) смешивают с растворителем, содержащим фосфолипиды (или другими компонентами липосом), и затем получают из этой смеси эмульсию. После удаления растворителя из эмульсии формируется нестабильный, содержащий водорастворимое вещество, липидный монослой из которого можно получить липосомы с высоким содержанием лекарства внутри. Помимо этого, используя ряд методических приемов, можно достичь высокой эффективности загрузки искомым веществ в липосомы. Так, в частности, для амфифильных веществ (напр., доксорубицин, пилокарпин, тимолол, дофамин, эпинефрин, хинин, кодеин и лидокаин) используется разница в проницаемости мембраны для нейтральных (несущих суммарный нулевой заряд) и заряженных форм молекул. Незаряженные молекулы более гидрофобны и лучше растворимы в липидной мембране клеток и липосом. При добавлении таких веществ в раствор, содержащий липосомы, они по градиенту концентрации будут проникать внутрь липосом через мембрану. Если при этом подкислить внутренний объем липосом, то проницаемые в него нейтральные молекулы присоединяют протон, приобретают положительный заряд и, в результате, эффективность их выхода из внутреннего объема липосом резко снижается. Наиболее распространенный способ создания протонного градиента (увеличения количества протонов во внутреннем объеме липосом) это помещение липосом в раствор, содержащий ионы аммония NH_4^+ . Данные ионы проникают по градиенту концентрации во внутренний объем липосом пока концентрация между ним и наружным объемом не выровняется, затем разбавлением уменьшают концентрацию ионов аммония во внешнем

растворе. Это приводит к диффузии нейтральных молекул аммиака во внешний объем, что приводит к подкислению внутреннего объема липосом.)

Каким образом используются липосомы в био(нано)технологии?

В настоящее время липосомы являются одним из наиболее активно используемых средств доставки различных веществ, включая растительные препараты к живым клеткам. Основным преимуществом липосом перед другими средствами доставки является сходство липосом с природными мембранами клеток по химическому составу, поскольку главным компонентом мембран живых клеток являются фосфолипиды. Кроме того, благодаря относительно простой процедуре изготовления липосом можно широко варьировать их размеры, характеристики, состав поверхности, что позволяет использовать липосомы для транспорта широкого круга фармакологически активных веществ: противоопухолевых и противомикробных препаратов, гормонов, различных ферментов, вакцин, а также дополнительные источники энергии для клетки (например Q10), и генетический материал (нуклеиновые кислоты), а также позволяет адресно доставлять вещества к тканям и клеткам. Липосомы сравнительно легко разрушаются в организме, высвобождая доставленные вещества, при этом до взаимодействия с клетками, липосомы защищают свое содержимое от контакта с иммунной системой, что может вызвать последующее разрушение данного вещества и/или стать причиной развития аллергических реакций. Используя липосомы можно доставлять до тканей-мишеней водонерастворимые или токсичные вещества (например, если возникает необходимость доставить ядовитые вещества к клеткам опухолей, не повреждая при этом здоровые клетки). Таким образом, липосомы помогают дольше сохранять высокий уровень концентрации лекарственных препаратов в крови и клетках, а также помогают веществам проникать к тканям и клеткам, недоступным для этих веществ при обычном способе доставки в организм.

В настоящее время липосомы широко используются в косметологии как основа для различных кремов, наносимых на кожу и волосы, а также в пищевой промышленности (напр. в сыроварении, хлебопечении и производстве кондитерских изделий), а также в ряде других областей. Помимо этого липосомы по-прежнему остаются удобным экспериментальным объектом, моделью клеточной мембраны, используемой для проведения различных исследований (оценка транспорта веществ, процессов слияния, работы различных каналов и др.).

Примеры заданий творческого тура

Гуманитарные аспекты нанотехнологий

Условия для конкурсов по журналистике и психологии: Участникам предлагалось представить продукт, соответствующий их области деятельности.

1. Взгляд журналиста (для профессионалов в области журналистики). Используя приведенные ниже темы, участники должны были представить их в одной или нескольких из следующих форм:

- Интервью известного человека (необходимо «сгенерировать» его «из головы», умозрительно)
- Пресс-релиз о великом открытии в области нанотехнологии (реальном или, лучше, гипотетическом, которое произойдет в будущем)
- Как писать статьи в СМИ-журналистике в области нанотехнологий (статья о статьях для коллег по перу)
- Скандальная новость в области нанотехнологий (сообщение в стиле «желтой прессы»)
- Рецензия на книгу в области нанотехнологий (на выбор участника)
- «Поток мыслей» по теме

Темы:

1. **«Нанопурга»**. Критический взгляд на вещи. Сочинить привлекательную нанопургу и опровергнуть ее. Найти и обосновано разоблачить нанопургу в интернете, газетах, книгах.
2. **«Наномедицина»**. Средства доставки лекарств, диагностика и терапия заболеваний. Создание имплантов и «киборгов». Нейроинтерфейс.
3. **«От молекулы к микросхеме»**. Молекулярная и наноэлектроника. Одноэлектронные устройства. МЭМС-НЭМС. Молекулярные моторы, актуаторы, контроллеры.
4. **«Многоликий углерод»**. Углеродные наноматериалы и их применение.
5. **«Светить всегда, светить везде!»**. Светоизлучающие элементы нового поколения с использованием нанотехнологий, элементы фотоники.
6. **«Железный дровосек»**. «Умные» сплавы, металлы нового поколения, созданные благодаря нанотехнологиям.
7. **«Рекорды во всем»**. Новые типы наноматериалов с рекордными свойствами.
8. **«Манипуляции атомами»**. Работа с нанообъектами и поверхностью материалов
9. **«Красота наномира»**. Многообразие реальных объектов наномира.
10. **«Саморганализация и самосборка»**. Формирование наноматериалов и других сложных структур за счет самосборки, самоорганизации и темплатного синтеза.
11. **«Вспомнить все»**. Наноматериалы и информационные технологии. Запоминающие устройства со сверхвысокой плотностью записи. Кубиты и квантовый компьютер. Борьба с «законом Мура». Спинтроника. Фотоника.
12. **«Отечественные истоки нанотехнологий»**. Рассказ о российских ученых, внесших лепту в становление научных и научно-производственных направлений, связанных с развитием нанотехнологий в стране и мире.
13. **«Нанотехнологии в нашей жизни»**. Предсказания и фантазии на тему нанотехнологий недалекого будущего.
14. **«Вклад России в мировой опыт развития нанотехнологий»**. Роль, место и перспективы современной России в развитии нанотехнологий в мире.
15. **«Манна небесная»**. Возможности нанотехнологий в развитии инфраструктуры сельского хозяйства.
16. **«Искусство требует жертв»**. Вклад нанотехнологий в развитие *техник декоративно-прикладного искусства*.
17. **«Космические нанотехнологии»**. Возможности нанотехнологий в освоении воздушного и безвоздушного пространства, а также их роль в разгадке тайн Космоса. Нанотехнологии экстремальных воздействий.

18. **«Нанотехнологии и инновационная экономика».** Может ли развитие нанотехнологий дать импульс к развитию инновационной экономики в России?
 19. **«Перекуем орала на мечи».** Военные нанотехнологии.
 20. **«Современные сказки».** Нанотехнологии в современной фантастике и/или классической литературе.
2. *Взгляд психолога (для участников, ориентирующихся на изучение психологических проблем). Необходимо было представить структурированный миниреферат по следующим темам:*
1. Нанофобии
 2. Нанозйфории
 3. Нанотехнологии – благо, блеф или грядущая катастрофа
 4. Нанотехнологии и религия
 5. Комплексная гуманитарная экспертиза нанотехнологий: проблемы и перспективы. (На примере одной отрасли.)
 6. Психологический портрет учёного, работающего с нанотехнологиями.
 7. Эргономические особенности трудовой деятельности учёного, работающего в области нанотехнологий.
3. *В конкурсе «логические игры социологов» был представлен кроссворд.*

Мощь альтернативы

Участникам предлагалось самостоятельно выбрать интересующую их тему из списка номинаций и подготовить материал к конкурсу в виде аналитического миниобзора, в котором было желательно использовать реальные факты или обоснованные идеи о практическом использовании наносистем, наноматериалов и нанотехнологий.

Номинации:

1. **Наноматериалы – путь к «терраэкономике».** Новейшие разработки и перспективы применения наноматериалов для перехода к экономике нового типа (нановолокна, наноалмазы, функциональные нанокомпозиты, мембранные технологии, катализаторы).
2. **Инвестиции в нанотехнологии - альтернатива нефтедолларам.** Диверсификация источников финансирования. Вовлечение малого и среднего бизнеса России в высокотехнологичные отрасли.
3. **Энергосбережение – прощай, лампочка Ильича!** Современные технологии энергосбережения. Новые области применения энергоэффективных источников света(LED, OLED, катодолюминесцентные источники света и др.).
4. **Инфраструктура – Сады Семирамиды или план Футурамы.** Многофункциональный научно-технологический центр нового поколения. Привлечение молодых специалистов в российские наноцентры. Репатриация «мозгов».
5. **Альтернативная энергетика – думая о будущем планеты Земля.** Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) как залог устойчивого развития современного общества. Новейшие разработки, возможности для повышения эффективности ВИЭ за счет создания гибридных установок и применения нанотехнологий. «Экодом» (проект энергоэффективного города, здания, космического корабля, подводной лодки и т.п.).

Нанознайка

*Участникам предлагалось самостоятельно выбрать **Слово**. Слово «с большой буквы», яркое, красивое, емкое, значимое, которое должно было связано с нанотехнологиями или наноматериалами (в качестве подсказки можно было смотреть статьи в разделе ABC сайта «Нанометр»). Нужно было коротко и ясно рассказать, как участник понимает это слово (термин) в виде миниэссе или иллюстрации, да так, чтобы и другие сразу разобрались с самым интересным и самым главным в этом слове.*

Нанометрология

Участникам необходимо было рассмотреть и предложить оптимальное решение реальных задач нанометрологии по следующим тематикам:

1. Лазерные системы измерений.

Представьте себя инженером-разработчиком компании Ренишау. Для создания нового измерительного стенда на основе линейных энкодеров Вам необходимо измерять перемещения объекта, позиционируемого с помощью совмещенной системы микроприводов и пьезоактюаторов в диапазоне расстояний от 0,1 до 4 м. Разработайте систему измерений, обладающей максимальной точностью и разрешением на основе He-Ne лазера со следующими характеристиками:

- HeNe Laser Class II 300 μW
- Диаметр пучка 3 мм
- NTP длина волны при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1013.25 \text{ мбар}$, $RH = 50\%$
- 632.818270 nm Axis 1
- 632.819719 nm Axis 2
- Точность длины волны в вакууме $\pm 0.1 \text{ ppt}$ более трех лет
- Стабильность частоты $< \pm 1 \text{ ppb}$ 1 минуту $< \pm 2 \text{ ppb}$ 1 час $< \pm 20 \text{ ppb}$ 8 часов

Для создания системы измерений можно использовать любые оптические и электронные устройства. Учтите, что даже высокотехнологичные компании опираются на принцип – чем дешевле, тем лучше.

2. Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)

Рамановская спектроскопия является общепризнанным методом для определения химического состава и структуры веществ по уникальным низкочастотным колебаниям молекул или фононным спектрам кристаллов. Однако в реальных научных экспериментах часто возникает проблема выделения нужного колебательного сигнала на фоне шумов, что и определяет качество исследовательского оборудования. Предположите, какие компоненты шума могут наблюдаться в КР -спектрах реальных веществ и чем они могут быть обусловлены. Оцените величины эффектов. Предложите подходы позволяющие уменьшить интенсивность фона и выделить необходимый сигнал.

Популярно о НАНО

Участникам необходимо было выбрать интересующую их тему из списка и подготовить материал в виде научно-популярной статьи, монолога - рассуждения, диалога с воображаемым собеседником и т.д. Были выдвинуты 2 номинации:

1. Научно-популярные материалы на тему нанотехнологий
2. Материалы футурологического характера на тему нанотехнологий.

Темы:

1. «**Нанопурга**». Критический взгляд на вещи (для любого участника). Сочинить привлекательную нанопургу и опровергнуть ее. Найти и обосновано разоблачить нанопургу в интернете, газетах, книгах (можно в форме научной рецензии).
2. «**Наномедицина**». Средства доставки лекарств, диагностика и терапия заболеваний. Создание имплантов и «киборгов». Нейроинтерфейс.
3. «**От молекулы к микросхеме**». Молекулярная и наноэлектроника. Одноэлектронные устройства. МЭМС-НЭМС. Молекулярные моторы, актуаторы, контроллеры.
4. «**Искусственный нос и язык**». Биомедицинские и газовые сенсоры.
5. «**Многоликий углерод**». Углеродные наноматериалы и их применение.
6. «**Разделяй и властвуй**». Мембраны для очистки воды, разделения газовых смесей и тонкого химического синтеза, молекулярные сита.
7. «**Светить всегда, светить везде!**». Светоизлучающие элементы нового поколения с использованием нанотехнологий, элементы фотоники.

8. **«Чище и быстрее»**. Нанотехнологии в гетерогенном катализе.
9. **«Не тонет и не горит»**. Полимерные нанокомпозиты: настоящее и будущее.
10. **«Железный дровосек»**. «Умные» сплавы, металлы нового поколения, созданные благодаря нанотехнологиям.
11. **«Рекорды во всем»**. Новые типы наноматериалов с рекордными свойствами.
12. **«Манипуляции атомами»**. Работа с нанообъектами и поверхностью материалов с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии.
13. **«Красота наномира»**. Многообразие реальных объектов наномира.
14. **«Саморганизация и самосборка»**. Формирование наноматериалов и других сложных структур за счет самосборки, самоорганизации и темплатного синтеза.
15. **«Нанобиотехнологии»**. Выделение и иммобилизация биологических веществ с применением наноматериалов, молекулярные биологические машины, биочипы.
16. **«Вспомнить все»**. Наноматериалы и информационные технологии. Запоминающие устройства со сверхвысокой плотностью записи. Кубиты и квантовый компьютер. Борьба с «законом Мура». Спинтроника. Фотоника.
17. **«Отечественные истоки нанотехнологий»**. Рассказ о российских ученых, внесших лепту в становление научных и научно-производственных направлений, связанных с развитием нанотехнологий в стране и мире.
18. **«Периодический закон Д. И. Менделеева и закономерности формирования наноматериалов»**. К 175 – летию Д.И. Менделеева.
19. **«Умные наноматериалы»**. Создание материалов с нелинейными свойствами при помощи нанотехнологий. Метаматериалы.
20. **«Многоликие композиты»**. Нанокерамика, нанокомпозиты и их свойства.
21. **«Нанотехнологии в нашей жизни»**. Предсказания и фантазии на тему нанотехнологий недалекого будущего.
22. **«Вклад России в мировой опыт развития нанотехнологий»**. Роль, место и перспективы современной России в развитии нанотехнологий в мире.
23. **«Познать непознанное»**. Создание новых научных приборов с помощью нанотехнологий.
24. **«Манна небесная»**. Возможности нанотехнологий в развитии инфраструктуры сельского хозяйства.
25. **«Искусство требует жертв»**. Вклад нанотехнологий в развитие *техник декоративно-прикладного искусства*.
26. **«Космические нанотехнологии»**. Возможности нанотехнологий в освоении воздушного и безвоздушного пространства, а также их роль в разгадке тайн Космоса. Нанотехнологии экстремальных воздействий.
27. **«Корабль капитана Немо»**. Возможности нанотехнологий в создание судов и подводных лодок.
28. **«Нанотехнологии и инновационная экономика»**. Может ли развитие нанотехнологий дать импульс к развитию инновационной экономики в России?
29. **«Перекуем орала на мечи»**. Военные нанотехнологии.
30. **«Современные сказки»**. Нанотехнологии в современной фантастике и/или классической литературе.

Сам себе нанорежиссер

Участникам предлагалось разработать сценарий и хронометраж своего собственного, оригинального, ранее нигде не публиковавшегося, короткого видеоклипа до 5 минут в области нанотехнологий.

Необходимо было прислать план сюжета в виде таблицы:

№ фрагмента	Примерная длительность (сек)	Описание видеоряда*	Текст**

* примеры: «микрофотография нанотрубки», «видеокадры, показывающие учёного, работающего на атомно-силовом микроскопе»

****** текст может быть закадровым, его также может произносить диктор в студии, в таком случае в разделе «видеоряд» вам необходимо будет это указать

Углеродное чудо

Участникам предлагается представить реалистичный минипроект по практическому использованию углеродных нанотрубок (УНТ).

Темы:

1. оптимизация процессов получения УНТ, включая получение особых типов нанотрубок
2. описание структуры УНТ
3. анализ физических, химических, физико-химических свойств УНТ
4. сепарация различных типов УНТ
5. приемы целевой химической модификации УНТ
6. УНТ в медицине
7. УНТ в изготовлении композитных материалов
8. УНТ в сканирующей зондовой микроскопии
9. Метрология и УНТ
10. УНТ в микро- и нанoeлектронике
11. новые области использования УНТ (прогноз и его обоснование)
12. свободная тема (необходимо сделать акцент на обоснование ее актуальности в работе)

Учителя

Участникам предлагалось разработать детальный план или предложить готовую учебно-методическую разработку (в рамках школьных дисциплин естественнонаучного цикла), предназначенную для использования в средней школе или учреждении СПО.

Учебно-методические разработки должны были нацелены:

- на интегрирование сведений о нанотехнологиях в общеобразовательные или углубленные школьные курсы дисциплин естественнонаучного цикла,
- на использование в рамках дополнительного образования школьников и студентов СПУ.

Эра совершенных компьютеров

Участникам олимпиады предлагалось составить своё видение того, каким образом возможно было бы осуществить моделирование сложных наноустройств со степенью реалистичности, достаточной для практической разработки и решения прикладных задач, а также дать оценку необходимых для этого вычислительных ресурсов и того времени, когда такое моделирование и проектирование станет доступно.

Авторами заданий творческого тура Интернет-олимпиады выступили: физический, химический, социологический, психологический факультеты МГУ, ФНМ МГУ, РОСНАНО, группа ОНЭКСИМ, корпорация Байер, Т-Платформы, Ренишау, INFOX.

Секции творческого тура Интернет-олимпиады:

1. Гуманитарные аспекты нанотехнологий, организаторы психологический, социологический факультеты МГУ, факультет журналистики МГУ.
2. Мощь альтернативы, организатор группа ОНЭКСИМ
3. Нанознайка, организатор ФНМ МГУ имени М.В.Ломоносова
4. Нанометрология, организатор компания Renishaw
5. Популярно о НАНО, организатор ГК «Роснанотех»
6. Сам себе нанорежиссер, организатор портал INFOX.RU
7. Углеродное чудо, организатор Bayer MaterialScience

8. Учителя, организатор Малая Академия МГУ факультета дополнительного образования МГУ имени М.В. Ломоносова
9. Эра совершенных компьютеров, организатор компания Т -Платформы (производство суперкомпьютеров).

Очный тур

Очный тур Олимпиады 2009 г. состоял из компьютерного тестирования, защиты заданий творческого конкурса и экспериментальной задачи на современном оборудовании [отделения ФНМ ЦКП МГУ](#). Каждому участнику очного тура выдавался пакет участника Олимпиады. Пакет участника содержал: буклет с информацией о спонсорах, буклет факультета Наук о материалах, программу основных мероприятий Олимпиады, значок олимпиады, блокнот для записей, ручку с символикой Олимпиады, бэйдж. Для участия в очном туре Олимпиады было приглашено 130 талантливых юношей и девушек из России и стран ближнего зарубежья (Казахстан, Таджикистан, Беларусь). Школьники (78 чел.) участвовали в Олимпиадах по математике, физике, химии и биологии, а также в творческом туре. Студентам, аспирантам и молодым ученым был предложен тест с 60 вопросами по основным направлениям, отраженным в заочном туре, и экспериментальные задачи на оборудовании ЦКП ФНМ МГУ. По совокупности баллов, набранных в очном и заочном турах, были определены победители и призеры олимпиады.

ВИКТОРИНА ОЧНОГО ТУРА ИНТЕРНЕТ-ОЛИМПИАДЫ

Тесты - "угадайки" несовершенны по своей природе. Их единственное преимущество - возможность быстрого проведения и экспресс-оценки знаний, часто - в автоматизированной форме. Обычно можно оспорить, что среди предлагаемых ответов на вопрос существует только один правильный ответ (а при придирчивом рассмотрении можно даже считать, что вообще, строго говоря, правильный ответ и не назван вовсе в той формулировке, которая должна быть), поэтому обычно приходится отвечать на подразумеваемые правильные ответы. Тем не менее, викторина очного тура преследовала цель определить, есть ли среди участников очного тура такие люди... которые не знакомы с решенными ими же задачами. Викторина в основном содержала вопросы, составленные по мотивам задач различных предметных секций и имела оценку "зачет" или "незачет". С учетом того, что в каждой предметной секции было 10 задач и что по вероятностным критериям случайно отвечающий на вопросы участник должен был бы набрать только около одной шестой баллов, было решено, что дисквалификации должны подвергаться участники, набравшие 10 и менее баллов, при этом, конечно, учитывалось, что их основные правильные ответы должны приходиться на вопросы, связанные с задачами секции, по которой участник был приглашен на очный тур. **Итак, дисквалификация - лишь 10 правильных ответов и менее (из максимального балла 60).** Результаты участников:

- **Абсолютный лидер** - Е.Г.Евтушенко (46 баллов! несмотря на то, что Е.Г.Евтушенко был абсолютным и недостижимым лидером на заочном туре только по нанобиотехнологиям, а остальные секции решал лишь для интереса, вероятно, с целью экономии времени).
- **Больше половины:** М.В.Харламова (30 баллов, ожидалось бы больше!), Э.Р.Булатов - 30, А.Л.Восков - 31, Ю.М.Ефремов - 32, Е.В.Дзюбенко - 33, Е.А.Смирнов - 34, А.И.Степанович - 34, А.Р.Набиуллин - 37, С.А.Евфратов - 38, Е.А.Макеева - 41 (второй по весу результат)
- **Около половины:** А.А.Семенова - 29, С.Р.Мадуар - 29, А.В.Андреев - 29,
- **Достаточно узкие специалисты:** А.В.Бондарев - 20, А.В.Максаков - 20, А.И.Алехин - 22, Х.Э.Еров - 22, Г.Ю.Алешин - 22, А.С.Букатин - 23, С.В.Венев - 23, А.М.Негру - 23,

К.А.Гончар - 24, К.В. Малютин - 24, С. Н.Филиппов - 26, Д.А.Решетов - 26, М.Ю.Татульченков - 26

- **Неуверенные:** Г.Г.Ильинская - 13, Д.А.Лазарев - 13, А.В.Шакина - 15, А.В.Сагитова - 15, В.С.Роговский - 15, А.В.Уласов - 17
- **Активные зрители:** А.Л.Кусов (творческий тур) - 14, Н.В.Малащенко (школьник) - 23, А.С.Самардак (творческий тур) - 16.

Вопросы викторины:

Кто из перечисленных ниже ученых впервые предложил метод атомно-слоевого осаждения?

- Р.Фейнман
- Э.Дрекслер
- Ю.Д.Третьяков
- В.Б.Алесковский
- П.А.Ребиндер
- Ж.И.Алферов

Какой из законов (правил) описывает, как считается, механические свойства нанокристаллических материалов?

- Холла
- Холла-Петча
- Мура
- Стендаля
- Данкова-Конобеевского
- Гиббса-Вульфа

Для каких изделий бесполезен «эффект лотоса»?

- зонтик
- ветровое стекло автомобиля
- катодный материал
- антикоррозионное покрытие
- антипригарное покрытие
- солнцезащитные очки

Какой из материалов должен иметь наибольшую удельную (м²/г) площадь поверхности?

- ксерогель
- аэрогель
- гель
- керамика
- тонкая пленка
- микропористая пленка

За счет чего, скорее всего, будет происходить пластическая деформация нанокристаллического материала?

- зернограничное проскальзывание
- скольжения дислокации Франка
- перемещения дислокационных стенок
- переползания дислокационных петель
- поперечного скольжения винтовых дислокаций
- изменения концентрации плоскостей кристаллографического сдвига

Считается, что введение 0.1 масс.% углеродных нанотрубок в цемент может улучшить его прочность. Укажите причину такого воздействия

- концентрирование нанотрубок на границах раздела зерен
- армирование материала нанотрубками
- влияние на зародышеобразование фаз
- улучшение макродиффузионных процессов за счет капиллярного эффекта
- сорбция излишка воды внутри ОУНТ

Механоактивация при интенсивном механическом помолу не связана напрямую с...

- увеличением концентрации дислокаций
- увеличением концентрации точечных дефектов
- аморфизацией вещества
- уменьшением среднего размера частиц
- увеличением концентрации микротрещин
- увеличением концентрации микровключений

Какая из указанных ниже методик не позволяет эффективно получать планарные наноструктуры?

- FIB-литография
- ИК-литография
- СЗМ-литография
- контактная микропечать
- микросферная литография
- расслаивание блоксополимеров

Треугольные ямки анизотропного травления кремния означают, что это плоскость...

- 111
- 110
- 100
- 030
- 600
- 123

Какой из параметров является наименее важным при создании полевого транзистора на основе углеродных нанотрубок?

- толщина диэлектрического слоя
- хиральность нанотрубки
- тип проводимости полупроводника
- толщина слоя проводника
- длина углеродной нанотрубки

Какой из параметров является наиболее важным при создании диода (типа Шоттки) на основе одиночной нанотрубки?

- величина деформации / изгиба / скрутки разных частей одностенной нанотрубки
- диаметр всей нанотрубки
- легирование всей нанотрубки
- наличие функциональных групп на всей поверхности УНТ
- многослойность нанотрубки

Когда впервые появились статьи о получении углеродных нанотрубок?

- 1952
- 1959
- 1986
- 1991
- 1996
- 2003

Спиновой вентиль для спинтроники требует наличия...

- сверхпроводника
- суперионного проводника
- ферромагнетика
- ферроэлектрика
- ферроэластика
- системы кубитов

Какой из шаблонов наиболее эффективно может быть использован для калибровки СЗМ?

- пленка мезопористого диоксида кремния
- пленка анодированного алюминия
- пленка OLED
- пленка для магнитофонной записи
- DVD – диск с питами, кодирующими запись информации
- упорядоченная пленка бактериородопсина

Какие из приведенных ниже металлов используют в электрокаталитическом слое топливных элементов?

- золото
- осмий
- палладий
- платина
- серебро
- медь

Максимальная полезная работа, совершенная системой над внешними телами, равна...

- уменьшению внутренней энергии системы, компенсированному увеличением энтропии
- уменьшению энергии Гиббса системы
- изменению химического потенциала системы
- увеличению энтальпии системы
- увеличению энтропии системы

При уменьшении размера частиц фазы алмаза ниже 5 нм при комнатной температуре...

- сингония решетки остается прежней (кубической)
- сингония решетки изменяется (становится гексагональной)
- формируются нанокластеры, которые не могут быть «уложены» в плотную трехмерную структуру
- формируются псевдожидкие кластеры с хаотической структурой
- формируются кубические наночастицы с усеченными углами (комбинация куба и октаэдра) с повышенной концентрацией точечных дефектов

Какой из указанных ниже материалов является наиболее термодинамически стабильным при нормальных условиях?

- графит
- алмаз
- фуллерен
- углеродные нанотрубки
- наноалмаз детонационного синтеза
- карбин

Какое из перечисленных ниже веществ может позволить сформировать самособирающиеся монослои на золотой подложке?

- длинноцепочечные галогениды
- олеиновая кислота
- длинноцепочечные тиолы
- ЦТАБ (цетилтриметиламмония бромид)
- додецилсульфат натрия
- поливиниловый спирт

Чем может быть обусловлена структурная селективность цеолитных катализаторов по отношению к неразветвленным / разветвленным алканам при гидрокрекинге?

- силой льюисовских центров
- силой бренstedовских центров
- микроструктурой
- структурными полостями
- гидрофильностью поверхности
- дисперсностью частиц

Критический радиус зародыша означает, что ...

- он не может раствориться
- он самопроизвольно растет
- дальнейшее увеличение размера сопровождается уменьшением энергии Гиббса
- начинается формирование граней-фасеток
- он снимает вокруг себя пересыщение в питающей среде
- он изменяет квазжидкую структуру на нанокристаллическую

Что наименее значительно влияет на зародышеобразование в твердой фазе?

- замедленность диффузионных процессов
- возникновение упругих напряжений при появлении новой фазы
- изменение уровней Ферми фаз
- возникновение ассоциатов точечных дефектов

Какой из методов лучше всего использовать для получения монослоев бактериородопсина?

- самособирающиеся монослои
- графоэпитаксия
- метод Лэнгмюра-Блоджетт
- кристаллизация белка из раствора высаливанием
- химическое осаждение из газовой фазы
- диализ

Терм нормального состояния молекулы кислорода обозначается символом

- S
- T
- P
- F
- I

Схема Рассела-Саундерса учитывает в своей основе...

- спин-орбитальное взаимодействие
- спин-спиновое взаимодействие
- правило Хунда

- орбиталь-орбитальное взаимодействие
- эффект Яна-Теллера

К безызлучательным переходам в молекулах относится...

- внутренняя конверсия
- фосфоресценция
- люминесценция
- комбинационное рассеяние
- флюоресценция
- электронные переходы

Какие из указанных ниже элементов часто используются для создания OLED?

- Tb³⁺
- Na⁺
- Cs⁺
- Ca²⁺
- MnO₄⁻
- Co³⁺

Нанофлуктуации состава в неодим-бариевых купратах являются...

- центрами пиннинга
- стопорами дислокаций
- элементами дисперсионного упрочнения
- F-центрами
- магнитными центрами

Для работы молекулярных моторов используется...

- АТФ
- глюкоза
- соляная кислота
- аскорбиновая кислота
- РНК
- этанол

Для получения пористого кремния используется...

- щавелевая кислота
- хлористоводородная кислота
- плавиковая кислота
- янтарная кислота
- царская водка
- перекись водорода

Оптическое сверхрешение СОМБП связано с ...

- использованием ультрафиолетового источника освещения
- использованием асферической оптики
- применением отверстия размером много меньшим, чем длина волны, в непрозрачном экране
- специальной когнитивной обработкой изображения
- использованием иглы СЗМ, покрытой люминофором
- применением оже-излучения

Метод гигантского комбинационного рассеяния связан с ...

- использованием ультрафиолетового источника освещения
- использованием наночастиц золота и плазмонного резонанса
- применением тонкого оптоволокна
- специальной когнитивной обработкой изображения
- использованием иглы СЗМ, покрытой люминофором
- применением оже-излучения

Что не влияет на частоту плазмонного резонанса наночастиц серебра?

- анизотропия
- размер
- модификатор поверхности
- наличие точечных дефектов и F-центров (центров окраски)
- температура
- давление

Какие из перечисленных ниже «соединений» имеют наименее прочные химические связи (между составляющими их компонентами)?

- катенаны, ротаксаны
- соединения внедрения в графит
- клатраты хлора
- криптанды
- электриды
- фуллериды

ОКР не могут отделяться друг от друга...

- дислокационными стенками
- высокоугловыми границами
- двойниковыми границами
- точечными дефектами
- специальными границами

«Самосборка» квантовых точек на подложке при осаждении из газовой фазы вызвана...

- флуктуациями (модуляцией) состава питающей среды
- химическим взаимодействием квантовых точек с подложкой
- эпитаксиальным ростом пленок
- рассогласованием параметров решеток пленки и подложки
- осаждением полупроводниковых «островков» на вицинальных выходах винтовых дислокаций подложки
- затрудненной миграцией ростовых блоков по боковой поверхности эшелонов ростовых ступеней подложки

Какие из белков «используются» в молекулярных моторах?

- кинезин
- бактериородопсин
- альбумин
- миоглобин
- казеин
- трипсин

Действие оптического пинцета основано на...

- создании градиента температур и микроконвективных потоков
- возбуждении энергетических уровней захватываемого объекта или повышении его внутренней энергии
- локальном изменении плотности среды, в котором находится захватываемый объект
- изменении трибологических характеристик подложки
- изменении заряда двойного электрического слоя
- действии градиентных сил давления света

Пористый кремний получают с помощью...

- наноиндентирования
- электронно-лучевой эпитаксии
- электрохимически
- химическим осаждением из газовой фазы
- импульсного лазерного облучения
- самосборкой кремниевых микросфер

Показатель коэффициента преломления у метаматериалов...

- равен нулю
- положительный
- отрицательный
- его нельзя определить
- мнимый
- широко варьирующийся

На периодически модулированных поверхностях металлических пленок возможно резонансное возбуждение поверхностных...

- экситонов
- магнонов
- фотонов
- фононов
- плазмон-поляритонов
- поляронов

Гашение люминисценции квантовых точек в присутствии наночастиц золота может происходить за счет...

- FRET
- сульфидирования поверхности золота при химическом взаимодействии с квантовыми точками
- поглощения золотом всего падающего на квантовую точку возбуждающего излучения
- поглощением золотом всего излучения, испущенного квантовой точкой
- восстановлением металлических катионов квантовой точки с образованием интерметаллидов

При получении монослоев методом Лэнгмюра-Блоджетт Y-тип пленки означает...

- голова к голове, хвост к хвосту
- голова к хвосту
- хвост к голове
- комбинация X и Z – типов
- латеральное упорядочение в пленке
- периодически гофрированный монослой

При получении методом Лэнгмюра-Блоджетт пленки Y-типа двумерное давление следует...

- периодически увеличивать скачком
- поддерживать постоянным
- монотонно увеличивать
- монотонно уменьшать
- сначала увеличивать, а потом уменьшать
- в силу способности системы к самоорганизации о давлении можно не заботиться

Какой из приведенных ниже процессов приводит к самопроизвольному («безактивационному») формированию смеси фаз?

- Оствальдовское старение
- спинодальный распад
- расстекловывание
- собирательная рекристаллизация

- перитектоидный распад
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Какой из указанных ниже компонентов не входит в состав липосом?

- фосфолипиды
- холестерин
- лецитин
- полиэтиленгликоль
- дофамин

К одной из важных особенностей бактериородопсина относится...

- перенос протонов из клетки во внешнюю среду под действием света
- изменение осмотического давления в мембране под действием света
- генерация потока электронов через мембрану под действием света
- работа в качестве «фотонного конвертера»
- перемещение в пространстве под действием света

В какой области поглощает бактериородопсин (для осуществления своей нормальной «работы»)?

- в пурпурной
- в зеленой
- в инфракрасной
- в ультрафиолетовой
- во всей области видимого света
- в микроволновой области

Что не является признаком сверхпроводящего состояния?

- эффект Джозефсона
- отсутствие электрического сопротивления
- диамагнетизм
- пиннинг
- эффект «горячей точки»
- наличие критической температуры (бозе-конденсация)

Какой из механизмов является общепринятым для описания инъекции носителей зарядов в структуре ЭЛУ?

- эффект Джозефсона
- эффект Яна-Теллера
- термоионная эмиссия Ричардсона-Шоттки
- безызлучательный перенос энергии
- эффект сенсibilизации
- Ферстеровский резонансный перенос энергии

Какие из указанных ниже объектов нельзя рассматривать в качестве нанокомпозитов?

- частицы Януса
- фотонные кристаллы
- ферромагнитная проволока в мезопористой матрице
- квантовые точки ядро-оболочка
- гетероструктуры для гигантского магнетосопротивления
- полупроводниковые лазеры

Какие из систем не являются коллоидной системой «газовая фаза - вещество»?

- аэрогель
- аэросил
- аэрозоль
- туман
- зыбучий песок
- смог

Какие эффекты / законы не лежат в основе функционирования термоэлектриков?

- Зеебека
- Пельтье
- Томпсона
- Шоттки
- Ома

Какие (магнитные) частицы будут обладать максимальной коэрцитивной силой?

- монокристаллические
- монодоменные
- суперпарамагнитные
- поликристаллические
- полидоменные
- парамагнитные

Какой состав имеют стенки пор анодированного алюминия?

- алюминий
- корунд
- оксид корунда
- аморфный гидратированный оксид алюминия
- монокристаллический лейкосапфир
- гамма-оксид алюминия

Выберете наиболее подходящий способ направленной неинвазивной доставки квантовой точки или другой наночастицы в клетку...

- электропорация клетки
- инъекция в клетку при помощи микроэлектрода
- конъюгация нанобъекта с антителом к рецептору на мембране клетки, инициирующему эндоцитоз
- смешивание нанобъектов с клетками для пассивной диффузии в цитоплазму
- изменение баланса калия и натрия вне клетки для обратного осмоса через калиевые каналы
- использование ПАВ для уменьшения толщины билипидной мембраны

Какой из РЗЭ не используется при создании люминесцентных устройств?

- Yb
- Tb
- Pm
- Sm
- Tm
- Nd

Какой из методов анализа доказал свою эффективность при исследовании структуры ОУНТ?

- анализ ОКР
- СКР
- ЯКР
- ЯМР
- ЯГР
- РФА

Что представляет собой ВКВС?

- Неорганический полимер
- Гибридный материал
- Суспензия
- Наноструктурированный high-k материал
- Стеклокерамический материал
- Поликристаллический однофазный материал

Укажите, каким свойством не должна обладать подложка для длительных выращивания и исследований клеток...

- Отсутствие цитотоксичности
- Хорошая клеточная адгезия
- Структура, сходная с геометрией естественного окружения клеток
- Индукция изменений морфологии и мембранного потенциала клеток
- Отсутствие собственной флуоресценции и комбинационного рассеяния

Правильные ответы:

Кто из перечисленных ниже ученых впервые предложил метод атомно-слоевого осаждения?

Правильный ответ: В.Б.Алесковский

Очевидно, это не знаменитый физик Фейнман, не фантаст Дрекслер, не декан ФНМ МГУ академик Ю.Д.Третьяков. Не академик Ребиндер, сделавший немало в области физикохимии дисперсных систем. Не Нобелевский лауреат академик Алферов, хотя именно он занимался пленочными гетеротруктурами, не имевшими, однако, прямого отношения к текущему вопросу теста. Это - член-корреспондент РАН В. Б.Алесковский, открывший простой и эффективный химический метод послойного осаждения (ALD - atomic layer deposition по западной номенклатуре).

Какой из законов (правил) описывает, как считается, механические свойства нанокристаллических материалов?

Правильный ответ: Холла-Петча

Датчики Холла широко известны и не связаны с анализом механических свойств наноматериалов, закон Мура обычно связывают с эволюцией производительности компьютеров, теорема Гиббса-Вульфа относится к анализу равновесной формы кристаллов, правило Данкова-Конобеевского определяет поведение дефектов в твердом теле, Стендаль тут совсем ни при чем. Остается, и это правильно, закон Холла-Петча, который описывает изменение механических свойств при изменении размера.

Для каких изделий бесполезен «эффект лотоса»?

Правильный ответ: катодный материал

Очевидно, если зонтик, ветровое стекло или днище автомобиля, покрытое антикоррозионным покрытием, не смачиваются водой, это хорошо, точно так же, если солнцезащитные очки совсем не запотевают. Наверное, антипригарное покрытие близко по функциям к антикоррозионному. Остается катодный материал. И действительно, если он не будет смачиваться электролитом, нормальной работы батарейки или аккумулятора ожидать не приходится...

Какой из материалов должен иметь наибольшую удельную (m^2/g) площадь поверхности?

Правильный ответ: аэрогель

Гель, керамика, тонкая пленка имеют площадь, определяемую их геометрическими размерами. Микропористая пленка имеет поры микронного размера, в то время как ксерогель и аэрогель имеют поры значительно меньшего размера, причем в аэрогеле их, исходя из способа получения (сверхкритическая сушка и пр.), гораздо больше, в силу чего он должен быть и обычно является, рекордсменом по площади поверхности, обусловленной наличием пористой структуры.

За счет чего, скорее всего, будет происходить пластическая деформация нанокристаллического материала?

Правильный ответ: зернограничное проскальзывание

Если справедливо считать, что в нанокристаллических материалах дислокаций - как протяженных дефектов - фактически быть не должно, и что изменение концентрации ПКС - экзотика, можно правильно предположить, что пластическая деформация будет происходить за счет зернограничного проскальзывания.

Считается, что введение 0.1 масс.% углеродных нанотрубок в цемент может улучшить его прочность. Укажите причину такого воздействия

Правильный ответ: влияние на зародышеобразование фаз

Вариант с сорбцией излишка воды и улучшением макродиффузионных процессов стоит отклонить как явно бредовые. Армирование таким малым количеством нанотрубок вряд ли будет эффективно, сегрегация на границах зерен может просто пойти во вред, самый вероятный механизм влияния - воздействие на зародышеобразование фаз при схватывании цемента.

Механоактивация при интенсивном механическом помолу не связана напрямую с...

Правильный ответ: увеличением концентрации микровключений

Механоактивация, очевидно, приводит к увеличению концентрации микротрещин, дислокаций, прочих дефектов, вплоть до аморфизации фаз. Очевидно, что помол делается как раз для уменьшения размера частиц. И хотя намола при механоактивации происходит, это совсем не то же самое, что "увеличением концентрации микровключений", с которым механоактивация напрямую не связана.

Какая из указанных ниже методик не позволяет эффективно получать планарные наноструктуры?

Правильный ответ: ИК-литография

Разрешение ИК-литографии (если бы это вообще не было бы экзотикой) не позволяет эффективно получать планарные наноструктуры из-за достаточно большой длины волны инфракрасного излучения (около микрона).

Треугольные ямки анизотропного травления кремния означают, что это плоскость...

Правильный ответ: 111

"Треугольники" отвечают наличию оси симметрии третьего порядка. Для кубической (гранецентрированной) структуры кремния это направление - 111 (и соответствующая плоскость).

Какой из параметров является наименее важным при создании полевого транзистора на основе углеродных нанотрубок?

Правильный ответ: толщина слоя проводника

Проводник в конструкции транзистора на основе углеродной нанотрубки играет простейшую роль токовода. Хиральность нанотрубки может определять ее электрофизические характеристики. Через диэлектрический слой происходит инжекция носителей заряда, поэтому его толщину нужно контролировать. Тип проводимости полупроводника и длина углеродной нанотрубки также определяют функциональные характеристики транзистора.

Какой из параметров является наиболее важным при создании диода (типа Шоттки) на основе одиночной нанотрубки?

Правильный ответ: величина деформации / изгиба / скрутки разных частей одностенной нанотрубки

Для создания такого диода в нанотрубке необходимо создать дефект, в результате которого проводимость разных участков нанотрубки будет различна - как у металла и как у проводника, поэтому манипуляции со всей трубкой целиком желаемого результата не принесет, однако деформация различных частей одностенной нанотрубки может привести к созданию диода.

Когда впервые появились статьи о получении углеродных нанотрубок?

Правильный ответ: 1952

Вопрос не о том, что Ииджима в 1991 г. опубликовал статью о нанотрубках и был признан их первооткрывателем, а о том, что углеродные нанотрубки были обнаружены в 1952 г. сотрудниками ИФХЭ РАН Л.В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем («О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте», Журнал физической химии. 1952. Т.26, № 1. С. 88-95)

Спиновой вентиль для спинтроники требует наличия...

Правильный ответ: ферромагнетика

Спинтроника, как известно, использует факт наличия у электронов (фермионов) спина, поэтому сверхпроводники, в которых присутствуют "бесспиновые" куперовские пары электронов или "дырок" (бозоны), совсем не подходят. Суперионные проводники с ионами как носителями заряда тоже совсем ни при чем. Ферроэлектрики (сегнетоэлектрики) и ферроэластики - материалы, разбивающиеся на домены под действием электрического поля или, соответственно, деформации. Система кубитов - неопределенная вещь, не говорящая ни о чем. И только ферромагнетики могут дать спин-поляризованные носители заряда, которые могут использоваться спинтроникой.

Какой из шаблонов наиболее эффективно может быть использован для калибровки СЗМ?

Правильный ответ: пленка мезопористого диоксида кремния

Пленки OLED, обычная магнитофонная лента или DVD - диск содержат "грубые" элементы с достаточно широко варьирующимися размерами (или шероховатостью). Вряд ли даже упорядоченная пленка белка может быть стабильным и воспроизводимым по параметрам шаблоном для калибровки. Выбор между анодированным алюминием и мезопористым диоксидом кремния стоит сделать в пользу последнего, поскольку жидкокристаллические системы (упорядоченные мицеллы), использующиеся для его получения в качестве темплата, имеют вполне подходящий размер около 10 нм, который связан с наличием на фазовой диаграмме вполне определенной (по строению, структуре) жидкокристаллической фазы, в то время как морфология пористого оксид алюминия в гораздо большей степени зависит от условий проведения эксперимента.

Какие из приведенных ниже металлов используют в электрокаталитическом слое топливных элементов?

Правильный ответ: платина

До сих пор в ставших уже классическими конструкциях лучшие результаты показывала платина.

Максимальная полезная работа, совершенная системой над внешними телами, равна...

Правильный ответ: уменьшению энергии Гиббса системы

Химический потенциал СИСТЕМЫ - неверное сочетание, может быть (по определению) химический потенциал КОМПОНЕНТА (и пр.). Изменение энтропии или энтропии, в общем случае, не описывает поведение системы в целом, для этого сконструирован специальный термодинамический потенциал - свободная энергия (энергия Гиббса), поэтому верен ответ, приравнивающий максимальную (это тоже важно) полезную работу, совершенную системой над внешними телами, уменьшению энергии Гиббса системы.

При уменьшении размера частиц фазы алмаза ниже 5 нм при комнатной температуре...

Правильный ответ: формируются нанокластеры, которые не могут быть «уложены» в плотную трехмерную структуру

При уменьшении размера частиц фазы алмаза ниже 5 нм при комнатной температуре образуется икосаэдрический алмаз - нанокластеры, которые не могут быть «уложены» в плотную трехмерную структуру.

Какой из указанных ниже материалов является наиболее термодинамически стабильным при нормальных условиях?

Правильный ответ: графит

Только не алмаз! Графит несколько стабильнее алмаза и это является верным ответом. Все "наноформы" не могут рассматриваться как стабильные формы хотя бы из-за высокой площади их поверхности и наличия большого количества "поверхностных" атомов. Карбин является полимером с чередующимися ненасыщенными связями.

Какое из перечисленных ниже веществ может позволить сформировать самособирающиеся монослои на золотой подложке?

Правильный ответ: длинноцепочечные тиолы

В принципе, многие из этих ПАВ могут формировать упорядоченные слои и другие упорядоченные структуры, однако только тиолы используются в "штатном" режиме для "самосборки" монослоев, поскольку золото имеет особое сродство к халькогенидам (сере) и длинноцепочечные тиолы легко "прививаются" к поверхности золота.

Чем может быть обусловлена структурная селективность цеолитных катализаторов по отношению к неразветвленным / разветвленным алканам при гидрокрекинге?

Правильный ответ: структурными полостями

Разветвленные и неразветвленные алканы отличаются по размеру и селективность при гидрокрекинге будет определяться размером (в ряде случаев - и формой) структурных полостей цеолита.

Критический радиус зародыша означает, что ...

Правильный ответ: дальнейшее увеличение размера сопровождается уменьшением энергии Гиббса

Изменение квазижидкой фазы на нанокристаллическую - бред. На самом деле, достижение зародышем критического размера ЕЩЕ не означает, что он не может раствориться, просто дальнейшее увеличение размера сопровождается уменьшением энергии Гиббса, и лишь потом (при несколько большем, чем критический, размере) он самопроизвольно растёт.

Что наименее значительно влияет на зародышеобразование в твердой фазе?

Правильный ответ: изменение уровней Ферми фаз

Эволюция ассоциаты точечных дефектов может привести к зарождению новой фазы, при котором диффузионные процессы играют существенную роль, а при рассогласовании параметров новой фазы и матрицы могут естественным образом возникать упругие напряжения. В меньшей степени может сказываться изменение уровней Ферми фаз, которое может происходить независимо при формировании новой фазы.

Какой из методов лучше всего использовать для получения монослоев бактериородопсина?

Правильный ответ: метод Лэнгмюра-Блоджетт

Кристаллы бактериородопсина, действительно, получали графоэпитаксией, хотя никак нельзя ожидать, что белок, даже такой неприхотливый, можно осадить в виде пленки из газовой фазы или путем какого-то диализа (чего?)... Высаливание кристаллов белка из раствора - надуманный способ, обычно используют совсем другие модификации метода. Вряд ли такая большая молекула будет формировать самособирающиеся монослои. Остается стандартный метод Лэнгмюра-Блоджетт, который может быть использован для указанной цели.

Терм нормального состояния молекулы кислорода обозначается символом

Правильный ответ: T

Молекула кислорода - парамагнитна и ее основное состояние - триплет (T). "Синглетный кислород" (S) является химически более активным возбужденным состоянием.

Схема Рассела-Саундерса учитывает в своей основе...

Правильный ответ: спин-орбитальное взаимодействие

Про эффект Яна-Теллера здесь совсем не к месту. Схема Рассела-Саундерса, или схема LS-связи, исходит из предположения, что спин-орбитальное взаимодействие может учитываться после того, как все орбитальные моменты суммируются в результирующую сумму L, а все спиновые моменты - в некоторую сумму S.

К безызлучательным переходам в молекулах относится...

Правильный ответ: внутренняя конверсия

Фосфоресценция, люминесценция, флюоресценция - конечно, излучательные переходы, что-то обычно излучается и при (других) электронных переходах, а также при комбинационном рассеянии (Раман-спектроскопия). Только внутреннюю конверсию можно отнести к безызлучательным переходам.

Какие из указанных ниже элементов часто используются для создания OLED?

Правильный ответ: Tb³⁺

Несомненно, это многие катионы РЗЭ - элементов (Tb).

Нанофлуктуации состава в неодим-бариевых купратах являются...

Правильный ответ: центрами пиннинга

Наверное, с большой натяжкой можно гипотетически предположить, что нанофлуктуации состава могли бы останавливать движение дислокаций и как-то упрочнять материал, но в данном конкретном примере они, в первую очередь, являются центрами пиннинга вихрей Абрикосова, причем достаточно эффективными.

Для работы молекулярных моторов используется...

Правильный ответ: АТФ

Конечно, работа на соляной или аскорбиновой кислоте - это, скорее, фантастика. Сами молекулярные моторы могут состоять и состоят из биополимеров. Этанол в организме не выполняет функцию "топлива", а вот если выбирать между глюкозой и аденозинтрифосфатом, то стоит отдать предпочтение более универсальному энергетическому агенту - АТФ.

Для получения пористого кремния используется...

Правильный ответ: плавиковая кислота

Из перечисленных реагентов лишь плавиковая кислота эффективно растворяет диоксид кремния и используется для получения пористого кремния.

Оптическое сверхразрешение СОМБП связано с ...

Правильный ответ: применением отверстия размером много меньшим, чем длина волны, в непрозрачном экране

Применением оже-излучения, ультрафиолета и асферической оптики тут ни при чем. Игла СЗМ, покрытая люминофором, и когнитивная ("распознавательная") обработка изображения относятся к категории бреда. Ответом (как пояснялось в задаче на заочном туре) является применение отверстия в непрозрачном экране размером много меньшим, чем длина волны.

Метод гигантского комбинационного рассеяния связан с ...

Правильный ответ: использованием наночастиц золота и плазмонного резонанса

... использованием наночастиц золота и плазмонного резонанса, остальные варианты не подходят.

Что не влияет на частоту плазмонного резонанса наночастиц серебра?

Правильный ответ: наличие точечных дефектов и F-центров (центров окраски)

Размер и анизотропия наночастиц существенно влияют на частоту плазмонного резонанса. На влиянии модификаторов поверхности на эту частоту основано использование наночастиц в чувствительных оптических сенсорах. В определенной степени давление и температура могут оказывать влияние на плазмонный резонанс. А вот влияние того, чего обычно не бывает в наночастицах - точечных дефектов и центров окраски - можно отметить как несущественное.

Какие из перечисленных ниже «соединений» имеют наименее прочные химические связи (между составляющими их компонентами)?

Правильный ответ: катенаны, ротаксаны

В крипандах, электридах и фуллеридах имеет место достаточно сильная связь (донорно-акцепторная или связанная с кулоновским взаимодействием со "свободными" носителями заряда). В СВГ (соединениях внедрения в графит), как правило, существуют заряженные слои и компоненты, многие из них вообще "солеподобны". Остаются клатраты с вандерваальсовыми взаимодействиями и... так называемые "соединения без химической связи" (катенаны, ротаксаны), в пользу которых и следует сделать вывод.

ОКР не могут отделяться друг от друга...

Правильный ответ: точечными дефектами

Области когерентного рассеяния могут отделяться друг от друга практически любыми протяженными дефектами (для блоков мозаики кристаллитов это обычно дислокационные стенки), но не точечными.

«Самосборка» квантовых точек на подложке при осаждении из газовой фазы вызвана...

Правильный ответ: рассогласованием параметров решеток пленки и подложки

Положение выходов дислокаций на подложке фиксировано и вряд ли это инициирует самоорганизацию. Эпитаксиальный рост исключает шероховатость (то есть само наличие островков - квантовых точек). А вот если есть рассогласование параметров пленки и подложки, то становится возможной реализация роста пленок не по чистому механизму послойного осаждения, а по механизму Странского-Крастанова. В этом случае образуются островки - квантовые точки...

Какие из белков «используются» в молекулярных моторах?

Правильный ответ: кинезин

Альбумин - обычный яичный белок, казеин содержится в сыре (и то, и другое мы обычно ежедневно едим). Бактериородопсин - "фоточувствительный" белок. Трипсин - фермент класса гидролаз, расщепляющий пептиды и белки. Миоглобин - кислород-связывающий белок скелетных мышц и мышцы сердца. Нам нужен кинезин, именно он используется в "молекулярных моторах".

Действие оптического пинцета основано на...

Правильный ответ: действию градиентных сил давления света

Изменение трибологических характеристик подложки или заряда двойного электрического слоя тут ни при чем. Наверное, при использовании лазерного излучения в среде создаются градиенты температур и микроконвективные потоки, а также локально изменяется плотность среды. Может также возбуждаться (ну и что?) и сам объект перетаскивания. Однако основной вклад в действие оптического пинцета оказывает действие градиентных сил давления света.

Пористый кремний получают с помощью...

Правильный ответ: электрохимически

Самосборка КРЕМНИЕВЫХ микросфер и химическое осаждение из газовой фазы в данном случае выглядят достаточно экзотическими методами, как и электронно-лучевая эпитаксия (а что это в данном случае могло бы быть?). Наноиндентирование, и, аналогично, сверление "дырочек" лазерными импульсами трудно применимы и не позволяют достичь нужного результата. А вот электрохимический способ чрезвычайно эффективен.

Показатель коэффициента преломления у метаматериалов...

Правильный ответ: отрицательный

Метаматериалы имеют не положительный, а отрицательный коэффициент преломления - и в этом их специфика.

На периодически модулированных поверхностях металлических пленок возможно резонансное возбуждение поверхностных...

Правильный ответ: плазмон-поляритонов

Наверное, для металлов не стоит в данном случае говорить об экситонах. Речь не идет о "поверхностных" фотонах. Наверное, особого интереса в данном случае не представляют и тепловые колебания. Как в задаче, ответ должен быть связан с плазмонами (плазмон-поляритонами).

Гашение люминисценции квантовых точек в присутствии наночастиц золота может происходить за счет...

Правильный ответ: FRET

Совершенной нелепицей выглядит реакция с образованием интерметаллидов или сульфидирование поверхности золота. Диапазоны длин волн излучения и поглощения квантовых точек и наночастиц металлов лежат в разных областях и все совершенно поглотиться не может. А вот резонансная передача энергии (FRET), как известно, способствует гашению квантовых точек (и это было в задачах).

При получении монослоев методом Лэнгмюра-Блоджетт Y-тип пленки означает...

Правильный ответ: голова к голове, хвост к хвосту

Два последних ответа - бред. Из трех первых нужно выбрать самый первый.

При получении методом Лэнгмюра-Блоджетт пленки Y-типа двумерное давление следует...

Правильный ответ: поддерживать постоянным

В ваннах ЛБ обратная связь (изменение площади свободной поверхности жидкости с ПАВ) создается как раз для того, чтобы при вытягивании пленки двумерное давление оставалось постоянным, а морфология пленки была совершенной.

Какой из приведенных ниже процессов приводит к самопроизвольному («безактивационному») формированию смеси фаз?

Правильный ответ: спинодальный распад

Речь идет о том, что все процессы зародышеобразования требуют преодоления активационного барьера для формирования новой границы раздела при образовании новых фаз, поэтому расстекловывание, рекристаллизация перитектоидный распад и СВС не могут рассматриваться как "безактивационные". Оствальдовское старение связано с изменением распределения частиц (часто - одной и той же фазы) за счет растворения мелких и роста более крупных. Естественно, только спинодальный распад, связанный с самопроизвольным "усилением" флуктуаций состава, формирующих на конечной стадии смесь фаз, отвечает поставленному условию.

Какой из указанных ниже компонентов не входит в состав липосом?

Правильный ответ: дофамин

Конечно, в состав липосом входят фосфолипиды. Входят также холестерин, лецитин, ПЭГ, дофамин не входит.

К одной из важных особенностей бактериородопсина относится...

Правильный ответ: перенос протонов из клетки во внешнюю среду под действием света

Бактериородопсин не преобразует для внешнего наблюдателя одну длину света в другую, не работает в качестве "морлекулярного мотора" и не вырабатывает поток электронов при облучении, однако этот белок может вызывать перенос протонов из клетки во внешнюю среду под действием света.

В какой области поглощает бактериородопсин (для осуществления своей нормальной «работы»)?

Правильный ответ: в зеленой

Бактериородопсин - сам по себе пурпурный белок, поэтому максимум поглощения у него не может быть "пурпурным". Он может поглощать и в ИК, и в УФ и в МВ областях, однако максимум поглощения все же приходится на 570 нм. (зеленый цвет)

Что не является признаком сверхпроводящего состояния?

Правильный ответ: эффект «горячей точки»

Эффект Джозефсона (туннелирование куперовской пары через диэлектрическую прослойку), отсутствие сопротивления, диамагнетизм фундаментально являются признаками сверхпроводящего состояния, в котором реализуется бозе-конденсация и образование "бесспиновых" пар - носителей заряда. Для сверхпроводников второго рода требуется также наличие центров пиннинга вихрей Абрикосова. Поэтому только "горячая точка", образующаяся, когда в нормальной, несверхпроводящей, фазе начинает выделяться джоулево тепло при протекании большого тока, не является признаком сверхпроводящего состояния.

Какой из механизмов является общепринятым для описания инжекции носителей зарядов в структуре ЭЛУ?

Правильный ответ: термоионная эмиссия Ричардсона-Шоттки

Эффекты Джозефсона (туннелирование сверхпроводящих носителей заряда через диэлектрическую прослойку), эффект Яна - Теллера (снятие вырождения), сенсibilизация не имеют никакого отношения к рассматриваемому вопросу, как, собственно, и резонансный перенос энергии. Безызлучательный перенос энергии - нечто не вполне определенное в данном случае, а конкретный механизм - термоионная эмиссия Ричардсона-Шоттки.

Какие из указанных ниже объектов нельзя рассматривать в качестве нанокompозитов?

Правильный ответ: фотонные кристаллы

Ферромагнитная проволока в мезопористой матрице и гетероструктуры для гигантского магнетосопротивления (чередование слоев), конечно, относятся к композитам и нанокompозитам. В наночастицах ядро-оболочка ядро и оболочка имеют разный состав, следовательно, их формально можно считать различными фазами, а такие частицы - нанокompозитами. Частицы - янусы представляют собой композит из двух различных по свойствам фаз, которые "склеены" друг с другом "с разных сторон" (двуликий Янус), то есть это тоже нанокompозиты. Полупроводниковые лазеры представляют собой подложку (одна фаза), на которую нанесены слои или островки полупроводника (другой фазы), это можно

считать наноккомпозитом для определенного класса устройств. А вот фотонные кристаллы (не путать с коллоидными кристаллами и сверхрешетками) имеют размер элементов, сопоставимый с длинами волн видимого света или ИК-излучения, то есть в лучшем случае являются МИКРОкомпозитами.

Какие из систем не являются коллоидной системой «газовая фаза - вещество»?

Правильный ответ: аэросил

Аэрогель - нанопористый материал, то есть может рассматриваться как система твердое вещество - газ (находящийся в порах), аэрозоль, как и туман, - капли жидкости, распределенные в газовой фазе, для близкой к ним взвеси твердых частиц и жидких капель в воздухе существует название "смог". Зыбучий песок - известная тиксотропная коллоидная система. И только аэросил представляет собой "просто" высокодисперсный диоксид кремния...

Какие эффекты / законы не лежат в основе функционирования термоэлектриков?

Правильный ответ: Шоттки

эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона определяют в совокупности функционирование термоэлектрика, закон Ома применим тоже, поскольку термоэлектрик - не сверхпроводник. Лишний - Шоттки...

Какие (магнитные) частицы будут обладать максимальной коэрцитивной силой?

Правильный ответ: монодоменные

Для парамагнитных и суперпарамагнитных частиц понятие "коэрцитивная сила" имеет мало смысла. Монокристаллические и поликристаллические частицы могут быть полидоменными, поэтому реальный выбор можно делать между полидоменными и монодоменными частицами. Монодоменные частицы (если они, конечно, не дошли до суперпарамагнитного предела по размеру) должны иметь максимум коэрцитивной силы.

Какой состав имеют стенки пор анодированного алюминия?

Правильный ответ: аморфный гидратированный оксид алюминия

Самый бессмысленный ответ - оксид корунда ("оксид оксида алюминия"), это несуществующий термин. В процессе анодирования алюминий окисляется, поэтому стенки пор анодированного алюминия не могут состоять из чистого алюминия. Более того, вряд ли они монокристаллические (монокристаллический лейкосапфир отпадает, хотя это название одной из форм оксида алюминия). Реальный выбор следует делать между корундом (альфа-оксидом алюминия), гамма-оксидом алюминия и аморфным гидратированным оксидом алюминия. Последнее - самое правильное, поскольку процесс обычно происходит в водной среде при температурах ниже комнатной.

Выберете наиболее подходящий способ направленной неинвазивной доставки квантовой точки или другой наночастицы в клетку...

Правильный ответ: конъюгация нанообъекта с антителом к рецептору на мембране клетки, инициирующему эндоцитоз

Варианты ответов с использованием обратного осмоса и ПАВ, строго говоря, - откровенный бред. Электропорация и инъекция - инвазивные методы. Ключевое слово - эндоцитоз, "заглатывание" нанообъекта, конъюгированного с антителом. В этом случае клетка сохраняет свою целостность, а квантовая точка целевым образом доставляется в клетку.

Какой из РЗЭ не используется при создании люминесцентных устройств?

Правильный ответ: Рm

Хотя все приведенные элементы являются лантанидами, выбор между иттербием, тербием, прометием, самарием, тулнием и неодимом, следует, конечно, сделать в пользу прометия как единственного РАДИОАКТИВНОГО элемента данного семейства, который не встречается в природе и был получен лишь искусственно (в 1945 г.).

Какой из методов анализа доказал свою эффективность при исследовании структуры ОУНТ?

Правильный ответ: СКР

Очевидно, использование рентгенофазового анализа (РФА) и тем более (это бред) анализ размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) ничего хорошего не дадут. При чем тут ЯГР (ядерная гамма-резонансная или Мессбауэровская спектроскопия) или ЯКР (ядерный квадрупольный резонанс) - непонятно. А среди ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР или Раман-спектроскопия) следует выбрать второе. СКР позволяет, в силу известных особенностей спектров, определить (даже) диаметр и тип хиральности ОУНТ.

Что представляет собой ВКВС?

Правильный ответ: Суспензия

Ответ очевиден из расшифровки аббревиатуры, ВКВС - это высококонцентрированные вяжущие СУСПЕНЗИИ...

Укажите, каким свойством не должна обладать подложка для длительных выращивания и исследований клеток...

Правильный ответ: Индукция изменений морфологии и мембранного потенциала клеток

Подложка не должна изменять свойства клетки, поэтому не должна наблюдаться индукция изменений морфологии и мембранного потенциала клеток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

При организации экспериментального тура заранее предрекаемыми проблемами были отсутствие подготовки у многих участников к работе на современном оборудовании, а также проблема учета в экспериментальном туре специфики секций, по которым участники попали на очный тур. Поэтому в 2009 году экспериментальный тур фактически состоял из трех частей - короткой серии лекций для участников, случайного распределения по смешанным командам в результате жеребьевки, а также, собственно, анализа предложенных неизвестных материалов и индивидуальных письменных отчетов (после необходимого обсуждения в рамках "мозгового штурма" своей команды). Объекты исследования ("черные ящики") не были простыми. Это было "нутро" литий-ионного аккумулятора от сотового телефона Nokia (основное составляющее - высокодисперсный кобальтит лития), речной перламутр (природный нанокompозит, содержащий карбонат кальция), окисленный графит (из Института Новых Углеродных Материалов и Технологий), порошок фотохромного стекла от "очков-хамелеонов" (в котором при освещении образуются наночастицы металлического серебра), одностенные углеродные нанотрубки (из Института Кристаллографии РАН), наноалмазы... Баллы участникам ставились за работу на приборах [отделения факультета наук о материалах](#) Центра Коллективного Пользования МГУ "Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование", за анализ собственноручно полученных результатов, за комментирование аналогичных отчетов своих коллег по команде, за ответы на дополнительные вопросы. Экспериментальный тур был ориентирован, в конце концов, на "среднего" участника и, тем не менее, в рамках того регламента, который был предложен, экспериментальный тур в целом можно оценить положительно. Он дал возможность очень многим участникам почувствовать себя исследователями, узнать новые приборы, проявить умение работать в команде, свои знания и научную интуицию.

Для работы участников очного экспериментального тура с помощью операторов – магистрантов и аспирантов ФНМ МГУ было задействовано несколько единиц дорогостоящего научного оборудования отделения ФНМ Центра Коллективного Пользования МГУ «**Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование**».

Анализатор поверхности Quantachrome NOVA 4200e



Год установки: 2005

Характеристика оборудования: Прибор предназначен для анализа порошковых и пористых материалов, измеряемая площадь поверхности 0.01 – 2000 м²/г, диаметр пор: 3.5 - 2,000Å

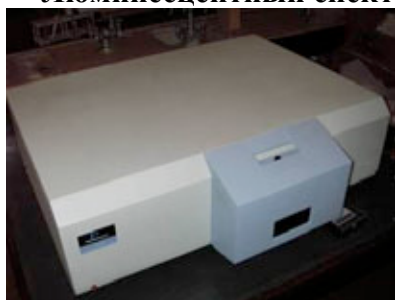
Рентгеновский дифрактометр D/MAX-2500V/PC с вращающимся анодом



Год установки: 2006

Характеристика оборудования: рентгеновский порошковый дифрактометр с вращающимся анодом, максимальная мощность рентгеновского излучения 18 кВт, излучение Cu K α ср., автоматически варьируемые щели, Theta-2Theta вертикальный гониометр (геометрия Брегга-Брентано), установлен графитовый монохроматор на дифрагированном пучке, в качестве детектора – сцинтилляционный счетчик. В дополнение к стандартным держателям образца имеются: револьверный держатель на 6 образцов, термокамера с возможностью исследования образцов в вакууме и различных атмосферах при температурах от комнатной до 1250С. Управление работой прибора от персонального компьютера.

Люминесцентный спектрометр Perkin-Elmer LS-55



Год поставки: 2004

Характеристика оборудования: однолучевой люминесцентный спектрометр, работающий в режимах флуоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции, источник: ксеноновая лампа, работающая в пульсирующем режиме с частотой 50-60 Гц, монохроматоры: типа Монка-Джиллисона, область длин волн: возбуждение 200-800 нм, эмиссия 200-900 нм, спектральная ширина щели: возбуждение 2.5-15 нм, эмиссия 2.5-20 нм, инкремент 0.1 нм, точность установки длины волны: 1 нм, отношение сигнал/шум: 2000:1 (RMS) при измерении базовой линии, не хуже 500:1 для полосы комбинационного рассеяния воды при длине волны возбуждающего излучения 350 нм, скорость сканирования: 10-1500 нм/мин, управлением прибором осуществляется с ПК под управлением ПО FL WinLab

Рамановский микроскоп Renishaw inVia Reflex



Год поставки: 2007

Характеристика оборудования: Конфокальный микроскоп: микроскоп Leica DMLM с разрешением до 2,5 мкм, освещение в отражённом свете, тринокулярный тубус с 2 окулярами и цветной видеокамерой. Спектрометр inVia Reflex: фокусное расстояние: 250 мм, размер пятна лазера: 1 – 300 мкм, система автоматической смены Рэлеевских фильтров, комплект фильтров для съёмки спектров, начиная с 100 см⁻¹ на каждой используемой длине волны, К-т дифракционных монохроматоров 3600, 2400 и 1200 линий/мм, CCD-детектор 576x384 пикселей с Пельтье-охлаждением (до -70 оС). Автоматизация оптики, включая автоматический чейнджер с 16 ND-фильтрами для контроля мощности в диапазоне 0,00005-100%, автоматическая подстройка

мощности лазера. Набор лазеров для возбуждения на длинах волн 785, 633, 514 и 244 нм. Автоматизированный XYZ-столик, позволяющий работать в режиме «картирования». Комплект поляризаторов и анализаторов для каждой длины волны и видимого света. Высокотемпературный предметный столик (до 1500 оС) с набором длиннофокусных объективов (10x, 20x, 50x, 100x). Управление температурной программой должно производиться из базового ПО спектрометра. Криостат MicrostatHe для работы с образцами в диапазоне 2,2-500 К.

Сканирующий зондовый комплекс INTEGRA AURA



Год поставки: 2006

Характеристика оборудования: универсальный СЗМ комплекс, сочетающий в себе возможности сканирующего туннельного и атомно-силового микроскопа. Позволяет производить исследования как топологии поверхности, так и электрофизических свойств наночастиц и материалов. Атмосфера: съемка на воздухе или в вакууме до 10-2 Торр, температура съемки: от комнатной до 1500°С, внешнее магнитное поле: до 0.2 Тл, максимальное поле сканирования: 110 x 110 мкм, минимальные достижимые шумы: менее 1 Å

Система для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano ZS



Год поставки: 2007

Характеристика оборудования: Zetasizer Nano ZS применяется для изучения седиментационной устойчивости высокодисперсных систем и молекулярных растворов. Измерение размеров частиц в диапазоне от 0.6 нм до 6000 нм. Измерение дзета-потенциала частиц размером 5 нм – 10 мкм. Измерение абсолютной молекулярной массы в диапазоне от 1×10^3 до 2×10^7 Дальтон. Возможность проведения измерений при высоких концентрациях пигментов, чернил, эмульсий. Высокая чувствительность позволяет производить измерения в сильно разбавленных растворах белков и полимеров. Возможность использования различных дисперсантов. Уникальная одноразовая капиллярная кювета для определения дзета-потенциала позволяет полностью исключить возможность «перекрёстного» загрязнения.

Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy+



Год поставки: 2003

Характеристика оборудования: растровый электронный микроскоп высокого разрешения, оснащен полевым высоковольтным источником электронов с катодом Шоттки. Паспортное разрешение прибора 1 нм. Микроскоп оснащен 2 детекторами вторичных электронов детектором обратно рассеянных электронов, комбинированной системой волнового и энергодисперсионного микроанализа. Размер камеры прибора позволяет работать с образцами большого размера до 15 см в диаметре и высотой не более 5 см, вес образцов не более 0,5 кг. Микроскоп оснащен также системой анализа объектов в режиме низкого вакуума при парциальном давлении азота до 133 Па. Большинство операций по подготовке микроскопа к работе, перемещению образцов и настройке оптики выполняется с помощью компьютера.

Очный тур для школьников в рамках Интернет-олимпиады "Нанотехнологии - прорыв в Будущее!" впервые проходил в форме конкурсного решения задач, которые были проще, чем на заочном туре, но по его мотивам. Здесь приводятся тексты задач, их решения, а также неофициальная информация об очном туре. Очный тур Интернет-олимпиады преследовал две цели - конкурсную и внеконкурсную. Олимпиадные задачи участники решали по 4 предметам - физика, химия, математика, биология. Начиналось все с шифрования работ, затем в течение двух часов участники решали тот набор задач, который был определен по результатам заочного тура. По результатам проверки формировался рейтинговый список участников по каждому из предметов.

Задания первой олимпиады и их решения

1. «Честность и справедливость» (максимум 5 баллов, задание для всех, авторы задания – к.х.н. И.В.Гольдт, Самсунг, и проф. Е.А.Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ):

В одном из фильмов с актером-единоборцем Джеки Чаном герой фильма выясняет "Who am I?" («Кто я?»). Интернет – олимпиада не подразумевает в этом году очного общения с участниками (за исключением процедуры награждения призеров), но нам хотелось бы все же узнать, кто Вы. Пожалуйста, сообщите правдивую информацию о себе и Ваше мнение о наноматериалах и нанотехнологиях. Это самая простая задача. Зачем терять баллы, если каждый из них может оказаться решающим?

Сведения об участнике: логин при регистрации, ФИО (полностью), страна, регион, организация (в том числе, для школьников – номер школы, для студентов и аспирантов -институт, кафедра), адрес организации, сайт организации, класс / курс / год обучения (для школьников, студентов или аспирантов), ФИО и телефон учителя / куратора / научного руководителя, телефон для связи, почтовый адрес для переписки, адреса электронной почты для связи (альтернативные).

Минианкета

1. Откуда Вы слышали о наноматериалах и нанотехнологиях?
2. Скажется ли и как скоро внедрение наноматериалов и нанотехнологий на Вашей жизни?
3. Хотели бы Вы посвятить карьеру нанотехнологиям и в какой области их приложения?
4. Что бы Вы хотели узнать о нанотехнологиях и наноматериалах?



2. «Подтемы эмблемы»_(максимум 5 баллов, задание для всех, автор доц. А.В.Лукашин, ФНМ МГУ)

Обычно эмблемы различных соревнований имеют определенный смысл. Мы попытались сделать эмблему Олимпиады в качестве «героя» будущей задачи, вложив в ее название и графические элементы определенное историческое содержание. Предложите объяснение взаимосвязи графической части эмблемы олимпиады и ее названия e-NANOS (3 балла). Что именно, как Вам кажется, изображено на заднем фоне эмблемы и каким методом могло быть получено это изображение (2 балла)?



Эмблема олимпиады. В чем ее "секреты"?

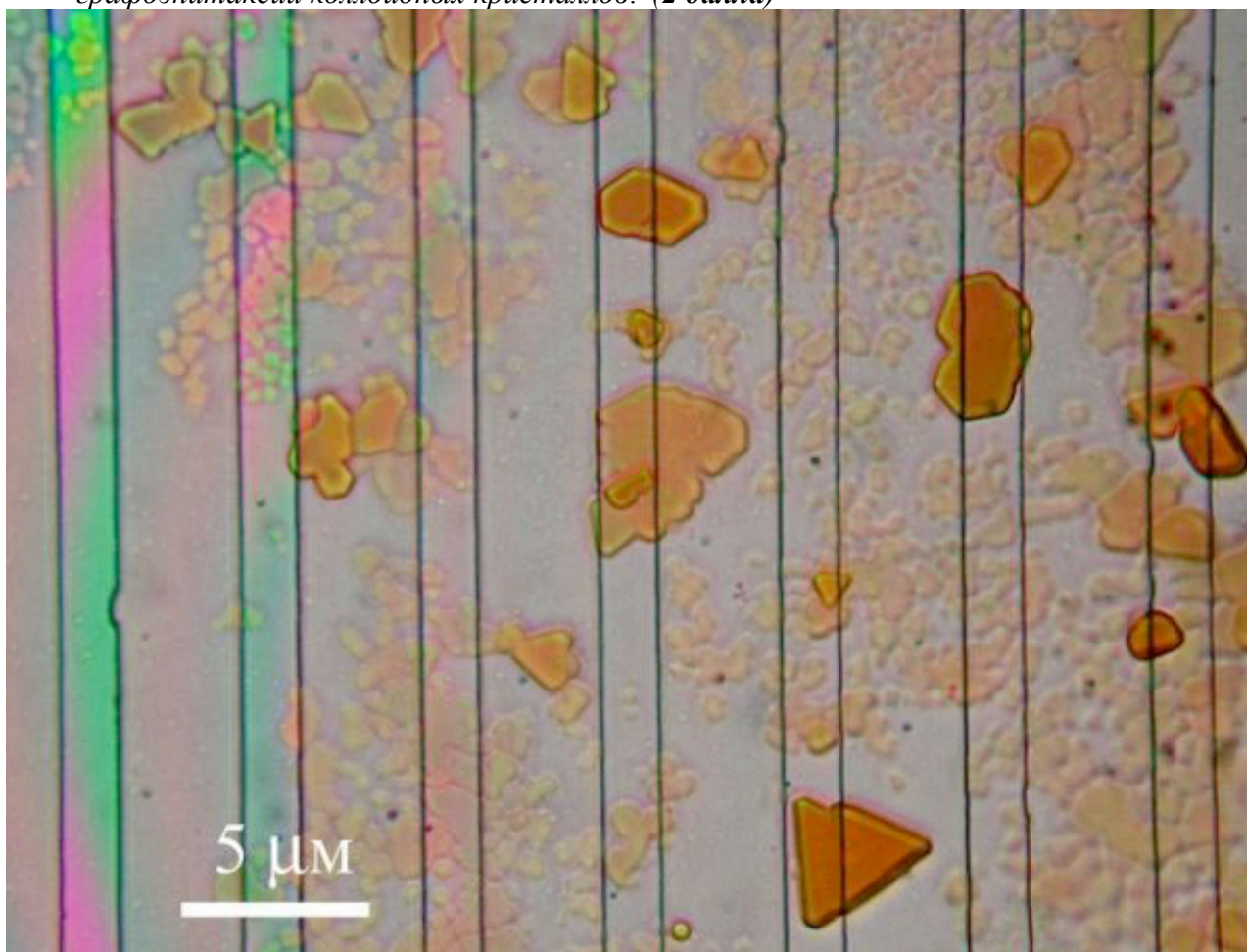
Типичное решение

Приставка «напо» («нано») - произошла от греческого слова «nanpos», что означает карлик. На эмблеме изображён не просто карлик, а гном (есть длинная борода, кирка, кольчуга). Гномы - хранители кладов, они неохотно уступают свои сокровища людям с корыстными помыслами. В данном случае клад гнома - нанотехнологическое знание. Изображение на заднем плане получено методом атомно-силовой микроскопии. На изображении видны отверстия диаметром около 40 нм. Возможно это система упорядоченных пор, которые перпендикулярны поверхности. Такую структуру можно получить, например, анодным окислением алюминия.

3.«Сверхрешетка» (максимум 5 баллов, студенческий уровень, автор асп. Л.Бурова, ФНМ МГУ, дополнительные задания – проф. Е.А.Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

*Достаточно часто наночастицы могут самопроизвольно формировать пространственно-упорядоченные агрегаты - «сверхрешетки» - и даже видимые невооруженным глазом коллоидные кристаллы достаточно большого объема (по сравнению с объемом частицы). Предположим, что сверхрешетка состоит из сферических наночастиц: **A**, которые образуют гранецентрированную кубическую плотноупакованную решетку, и **B**, меньших по размеру, которые занимают 25 % тетраэдрических пустот в плотноупакованной структуре наночастиц **A**.*

1. *Напишите эмпирическую формулу для сверхрешетки (AB_n) (1 балл)*
2. *Каково должно быть оптимальное соотношение между диаметрами **A** и **B** для создания такой сверхрешетки? (2 балла)*
3. *Каковы, на Ваш взгляд, причины возникновения ориентации отдельных коллоидных кристаллов на рисунке относительно элементов искусственного рельефа (канавок) – графоэпитаксии коллоидных кристаллов? (2 балла)*



"Графоэпитаксия" коллоидных кристаллов, образуемых квантовыми точками селенида кадмия

Типичное решение

А) В ГЦК решетке на каждый «атом» А приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты. Если одна четверть из этих пустот заполнена атомами В, то состав можно выразить брутто-формулой A_2B или $AB_{0,5}$.

Б) Наночастица В должна полностью уместиться в тетраэдрической пустоте. Рассмотрим в заполненной тетраэдрической пустоте треугольник АВА: стороны АВ равны сумме радиусов А и В ($R+r$); сторона АА равна 2 радиусам А ($2R$); угол АВА равен 109 градусов 28 минут, тогда угол ВАА равен $(180-109.46)/2=35,27$. $\cos(35,27) = R/R+r$; $0,816r=0,184R$; $r/R=0,22$. Более подробное альтернативное объяснение: наночастицы типа А максимально приближены друг к другу, т. к. это плотноупакованная структура, а наночастицы типа В равноудалены от наночастиц типа А, составляющих тетрапору. Рассмотрим сечение основания тетраэдра. Центры трех сферических частиц А составляют равносторонний треугольник, в центре которого находится проекция центра частицы В. Пусть радиус наночастицы А равен a , тогда сторона равностороннего треугольника равняется $2a$, а расстояние от центра частицы А до проекции центра частицы В равно $a/\cos 30^\circ$ и составляет $2a/(3^{1/2})$. Рассмотрим сечение в плоскости, проходящей через одно ребро тетраэдра и центры соседних граней. Ребро тетраэдра равно $2a$, так как сферические частицы А касаются друг друга именно в середине ребер, а длины двух других сторон треугольника равны $a*3^{1/2}$ (расстояние от центра частицы А до проекции центра частицы В составляет $2/3$ от длины стороны треугольника, т. к. центр частицы В (обозначим S)- центр тяжести треугольника в основании тетраэдра, в котором медианы пересекаются в отношении $2:1$, считая от вершины). Найдем медиану тетраэдра $AS = 2*(2^{1/3}/3)*a$. Медианы в тетраэдре пересекаются в одной точке и делятся в отношении $3:1$ считая от вершины. Тогда сумма радиусов $a + b = 3/4 AS$, $a + b = (3^{1/3}/2)*a$, $b = a((\sqrt[3]{3}/2) - 1) = 0,22a$, то есть оптимальное соотношение между диаметрами составляет $d_B : d_A = 0,22 : 1$.

В) Преимущественная ориентация граней коллоидных кристаллов связана с преимущественной ориентацией осей элементарной ячейки решетки относительно канавок рельефа. Предложим возможный механизм, объясняющий причины этого явления. Из теории кинетики роста кристаллов известно, что при малых степенях пересыщения скорость-лимитирующим процессом является образование затравки – кристалла наименьшего размера, с равной вероятностью способного к дальнейшему росту или распаду на составляющие его частицы. Данный процесс можно рассматривать как энергетический барьер на пути образования кристалла. Также известно, что образование затравок меньшей размерности более выгодно, т. е. энергетический барьер на пути гетерогенного образования одномерного зародыша меньше такового для гетерогенного образования двумерного зародыша, который в свою очередь меньше барьера гомогенного образования трехмерной затравки. Следовательно, первичным процессом образования кристалла будет процесс выстраивания одномерной цепочки квантовых точек вдоль границы стенки и дна канавки. Данная цепочка является зародышем для роста двумерного кристалла на поверхности подложки, построенного по принципу слоя ПШУ. Одновременно с ростом двумерного кристалла на его границе со стенкой канавки начинается процесс роста второго слоя частиц. Результатом данного процесса является ориентация оси симметрии ячейки второго порядка параллельно стенке канавки и оси симметрии ячейки третьего порядка перпендикулярно поверхности. К другим причинам графоэпитаксии относятся: различного рода эффекты смачивания, распределения поверхностного натяжения, мениска, перераспределение компонентов (в случае нескольких сортов наночастиц), капиллярные явления, возникновение дополнительных напряжений при кристаллизации, взаимодействие с внешними полями (например, плотность-гравитационное поле; поляризация-электрическое поле).

4. «Дендримеры – искусственные фотоантенны» (максимум 10 баллов, задание для всех, автор проф. В.В.Еремин, Химфак МГУ)

Помните ли вы, чем грозили ужасные, зловердные семена баобабов планете Маленького Принца из сказки Антуана де Сент-Экзюпери? Один лентяй на своей планете не выполнил вовремя всего три кустика баобабов и ... согласно сказке из этих кустиков вырасти огромные деревья, которые завладели всей планетой и разорвали ее. Дендримеры, конечно же, не столь ужасны и даже полезны, хотя само слово «дендример» и происходит от греческого: «dendron» - дерево. Дендримеры относятся к классу полимерных соединений, молекулы которых имеют большое число разветвлений. При их получении с каждым элементарным актом роста молекулы количество разветвлений увеличивается. В результате, с увеличением молекулярной массы таких соединений изменяются форма и жесткость молекул, что, как правило, сопровождается изменением физико-химических свойств дендримеров, таких как характеристическая вязкость, растворимость, плотность и др.

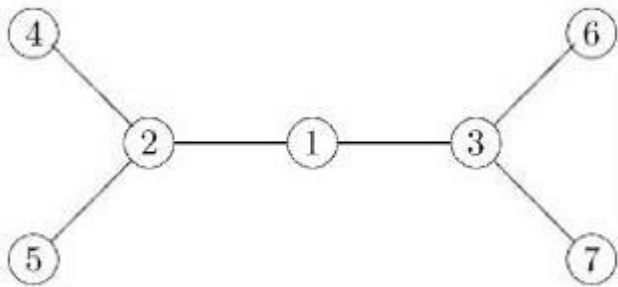
Одни из наиболее эффективных природных наноструктур – светособирающие фотоантенны, которые играют ключевую роль на ранних стадиях фотосинтеза. Антенны состоят из нескольких десятков пигментов порфиринового типа, находящихся в белковом окружении. При поглощении света антенна переходит в возбужденное состояние и направляет полученную энергию к реакционному центру фотосинтеза, где она используется для последующих окислительно-восстановительных реакций.

В искусственных фотосинтетических устройствах роль фотоантенн играют супермолекулы-дендримеры, имеющие иерархическую структуру. Рассмотрим один из классов дендримеров. Молекулы этого класса состоят из одного реакционного центра (РЦ) и некоторого количества пигментов, причем РЦ соединен с двумя пигментами, а каждый пигмент (кроме внешних) – с тремя соседями.

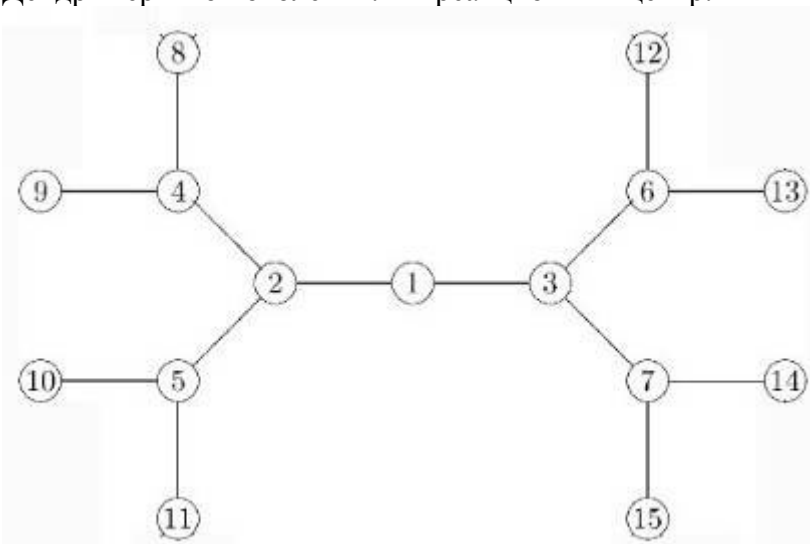
- 1. Сколько пигментов включает дендример n -го поколения? (2 балла)*
- 2. Будем считать, что при поглощении света с равной вероятностью возбуждается любой из пигментов, а миграция энергии происходит только в сторону РЦ по кратчайшему пути, причем время миграции между любыми двумя элементами структуры – одно и то же, обозначим его символом t . Рассчитайте среднее время, за которое возбуждение дойдет до РЦ в дендримере n -го поколения. (2 балла)*
- 3. При миграции энергии от пигментов к РЦ часть энергии теряется. Эффективность фотоантенны определяется долей энергии, дошедшей от исходного возбужденного пигмента до РЦ. Пусть доля энергии, которая передается на каждом шаге, равна p ($p = 1$). Рассчитайте среднюю эффективность дендримера n -го поколения, считая, что все маршруты миграции энергии равновероятны. (2 балла)*
- 4. Пусть пигменты – это бензольные кольца, соединенные тройной связью. Сколько поколений пигментов уместятся в супермолекуле диаметром 10 нм, если диаметр РЦ составляет 4 нм (размерами РЦ пренебрегаем)? Каково среднее время возбуждения РЦ в такой молекуле, если $t = 5$ пс? Чему равна эффективность такого дендримера, если $p = 0.95$? (4 балла)*



Баобабы, разрывающие корнями небольшую планету (сказочн.)



Дендример 2-го поколения. 1 – реакционный центр.



Дендример 3-го поколения. 1 – реакционный центр.

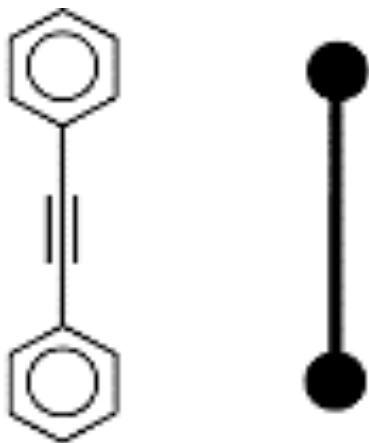


Схема строения "пигмента"

Авторское решение

1. n -е поколение – 2^n пигментов.

2. Время по пути от пигмента m -ого поколения равно mt . Среднее время по всем пигментам (n поколений):

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_{m=1}^n mt2^m}{\sum_{m=1}^n 2^m} = \frac{2^n(n-1)-1}{2^n-1}t$$

При больших n , $\langle t \rangle \rightarrow (n-1)t$

3. На маршруте длиной mt (от пигмента m -го поколения до РЦ) доля переданной РЦ энергии составляет p^m , число таких маршрутов равно числу пигментов, то есть 2^m . Средняя доля энергии, дошедшей до РЦ:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{m=1}^n p^m 2^m}{\sum_{m=1}^n 2^m} = \frac{(2p)^{n+1} - 2p}{(2p-1)(2^{n+1} - 2)} = \frac{p}{2p-1} \frac{(2p)^n - 1}{2^n - 1}$$

С увеличением размера молекул дендримеров скорость и эффективность передачи энергии уменьшаются.

4. Расстояние между центрами бензольных колец составляет:

$$r = 2 \cdot 0.140 + 2 \cdot 0.154 + 0.120 = 0.708 \text{ нм}$$

(0.140 нм – радиус бензольного кольца, 0.154 нм – длина одинарной, 0.120 нм – длина тройной связи). За два поколения расстояние между РЦ и граничным пигментом увеличивается на $1.5r$, то есть на 1 нм. На расстоянии $(10-4)/2 = 3$ нм уместятся 3 пары, то есть 6 поколений пигментов.

Среднее время переноса:

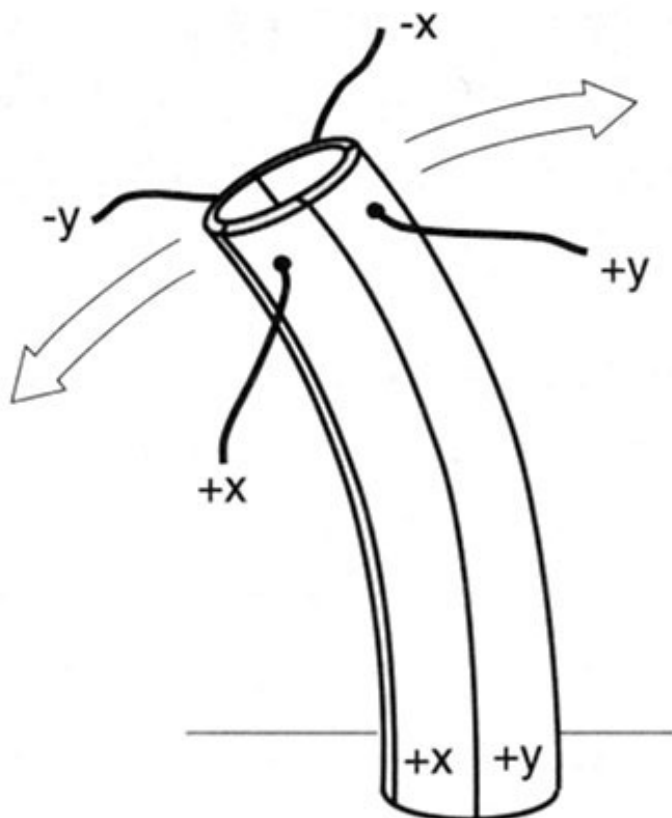
$$\langle t \rangle = \frac{2^6(6-1)-1}{2^6-1} \cdot 5 = 25 \text{ пс.}$$

Средняя эффективность:

$$\langle E \rangle = \frac{0.95}{2 \cdot 0.95 - 1} \frac{(2 \cdot 0.95)^6 - 1}{2^6 - 1} = 0.77$$

5. «Сердце атомно-силового микроскопа» (максимум 10 баллов, студенческий уровень, автор проф. Е.А.Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

Альфа – кварц – самый известный пьезоэлектрик, в котором прикладываемое напряжение вдоль определенных граней кристалла вызывает его направленную деформацию. Это явление лежит в основе работы пошаговых двигателей, кварцевых резонаторов и пр. Однако при использовании поликристаллического материала (керамики), полученного из кварца, суммарное перемещение будет равно нулю, так как при случайной ориентации кристаллитов суммарный вектор, складывающийся из отдельных хаотических векторов перемещений, будет ничтожно мал. Титанат бария – тоже пьезоэлектрик, однако керамическая трубка из твердых растворов на основе $BaTiO_3$ может служить сердцевиной пьезодвигателя зонда. Опишите кристаллическую структуру альфа-кварца и титаната бария (1 балл). В чем принципиальная разница между этими материалами (1 балл)? Как именно нужно «обработать» керамический титанат бария, чтобы керамическая деталь смогла работать в самом сердце атомно-силового микроскопа (5 баллов)? В чем причина так называемого «крипа» при получении АСМ изображений (3 балла)?



Схематическое изображение пьезотрубки



Сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия)

Решение

α -кварц (α -SiO₂) образует каркасную кристаллическую структуру с гексагональной элементарной ячейкой, обладающую параметрами: $a = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 5.40 \text{ \AA}$, $Z = 3 (\text{SiO}_2)$, $V = 113 \text{ \AA}^3$. (пространственная группа $P3_121$). Основным мотивом заполнения являются тетраэдры [SiO₄], каждый атом О одновременно является вершиной двух тетраэдров (рис.1, вид структуры правовращающего α -кварца вдоль оси z). В структуре α -кварца можно выделить несколько уровней структурной организации. Тройки тетраэдров образуют однократные спирали, параллельные оси z (рис.2). На более высоком уровне организации каждый тетраэдр участвует в образовании двух трехкратных и двух шестикратных спиралей, обладающих противоположной закрученностью (рис.3). Спирали образуют каналы в структуре кварца, сама структура (Рис.4) обуславливает наличие двух энантиомерных модификаций – право- и левовращающей. α -кварц – пьезоэлектрик.

Титанат бария (BaTiO₃) имеет пять полиморфных модификаций: ромбоэдрическую, ромбическую, тетрагональную, кубическую и гексагональную. При обычных условиях стабильной является тетрагональная структура ($a = 3.99 \text{ \AA}$, $c = 4.04 \text{ \AA}$, $V = 64.4 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P4mm$), имеющая искаженную структуру перовскита (рис.5). Атом Ti может смещаться внутри кислородных октаэдров на огромные величины $\sim 0.013 \text{ \AA}$. Титанат бария – (многоосный) сегнетоэлектрик, то есть может «разбиваться» при определенных условиях (ниже температуры Кюри) на сегнетоэлектрические домены, в результате чего возникающая спонтанная поляризация не приводит к возникновению макроскопически разделенных зарядов. В зависимости от того, какая из кристаллических модификаций охлаждена ниже температуры Кюри, возникшие домены симметрично располагаются по принципу «глова к хвосту» так, чтобы «замкнуть», компенсировать электрическое поле. Неискаженная кубическая модификация титаната бария, имеющая центр инверсии, не является сегнетоэлектриком. Сегнетоэлектрики являются подклассом пьезоэлектриков, то есть далеко не все пьезоэлектрики могут одновременно быть и сегнетоэлектриками, однако все сегнетоэлектрики – это пьезоэлектрики.

Пьезоэлектрический эффект – явление возникновения электростатических зарядов под действием механических напряжений, причем величина этих зарядов обычно пропорциональна механическому напряжению и меняют знак вместе с ним, исчезая при его

снятии. Наряду с прямым существует обратный пьезоэлектрический эффект, заключающийся в возникновении механических деформаций материала под действием приложенного к нему электрического поля, причем величина механической деформации пропорциональна напряженности электрического поля. Пьезоэлектрический эффект появляется только в том случае, когда упругая деформация кристалла сопровождается изменением взаимного положения структурных элементов элементарной ячейки кристалла, вызывая в силу такого перемещения возникновение дипольных моментов и затем макроскопической электрической поляризации. В структурах, имеющих центр симметрии, деформация не может нарушить внутреннее равновесие кристаллической решетки, и, следовательно, пьезоэлектрическими свойствами обладают только материалы, в кристаллической ячейке которых отсутствует центр симметрии. Отсутствие центра симметрии является необходимым, но недостаточным условием существования пьезоэлектрического эффекта. Пьезоэлектрические эффекты не могут наблюдаться в твердых порошкообразных материалах, так как частицы порошка имеют случайную ориентацию. Именно по этой причине поликристаллический кварц не обладает свойствами пьезоэлектрика.

По тем же самым причинам поликристаллический титанат бария без специальной обработки также не может работать в качестве пьезоэлектрика. Однако различие между титанатом бария и α -кварцем заключается в том, что первый является сегнетоэлектриком (и поэтому и пьезоэлектриком тоже), а последний – не сегнетоэлектрик, а «только» пьезоэлектрик. Рассмотрим подробнее процесс спонтанной поляризации титаната бария. Маленький Ti^{4+} в кислородных октаэдрах имеет некоторую «свободу» перемещения в кислородном октаэдре путем проскока через метастабильное симметричное положение в центре октаэдра в равновесное положение «вверху» или «внизу» искаженного октаэдра (бистабильная система). При достаточно высоких температурах тепловая энергия иона титана достаточна для того, чтобы он непрерывно мигрировал внутри кислородного октаэдра, поочередно приближаясь то к одному, то к другому концу октаэдра. Усредненное положение иона титана находится в центре октаэдра, поэтому элементарная ячейка является симметричной – кубической.

Понижение температуры ведет к снижению тепловой энергии колебаний титана, и ниже температуры Кюри он локализуется ближе к одному из концов кислородного октаэдра. В результате элементарная ячейка приобретает дипольный момент. Тем не менее, макроскопически материал не становится однородно поляризованным, а состоит из доменов – областей с различными направлениями спонтанной поляризации. Таким образом, при отсутствии внешних воздействий суммарный электрический дипольный момент образца в целом практически равен нулю.

Для того, чтобы поликристаллический образец титаната бария приобрел свойства пьезоэлектрика, его необходимо поместить в сильное внешнее электрическое поле. Во внешнем электрическом поле домены, направление поляризации которых совпадает с направлением поля, имеют более низкую энергию. Происходит процесс смещения доменных границ, домены, поляризованные по полю, растут за счет доменов, поляризованных против поля: микросталл $BaTiO_3$ целиком поляризуется по полю и становится однодоменным. Если говорить точнее, они получают так называемую сегнетоэлектрическую текстуру, сохраняющуюся частично после снятия поля, поскольку для титаната бария достаточно велика остаточная поляризация, а для того, чтобы образец вновь приобрел равное количество противоположно направленных доменов, необходимо приложить «разъэлектризирующее» поле, равное величине так называемой коэрцитивной силы (сегнетоэлектрики характеризуются гистерезисом поляризации, поскольку для «переэлектризации» доменов необходимо совершить работу за счет внешних сил). Для ускорения процесса создания пьезоэлектрической текстуры его проводят следующим образом: нагревают керамическую пьезотрубку выше температуры Кюри, помещают в сильное внешнее электрическое поле (около 3 кВ/см), а затем медленно охлаждают.

Крип-эффект (от англ. creep - ползти, медленно продвигаться) заключается в запаздывании реакции (изменении размеров) на изменение величины управляющего электрического поля. На рис. 6 схематически показаны приложенное напряжение и размер пьезоэлектрика в зависимости от времени. Из рисунка видно, что изменение напряженности электрического поля характеризуется быстрым первичным изменением размеров образца, однако затем наступает фаза медленного изменения его размера. Крип всегда наблюдается в направлении, совпадающем с направлением основного изменения размера. Типичные величины крипа варьируются от 1 до 20% с характерными временами релаксации 10-100 секунд. Возможное объяснение крип-эффекта заключается в том, что реальный пьезоэлектрик всегда частично деполяризован – имеется небольшая часть доменов с поляризацией против поля. Переход $-180^\circ \rightarrow +180^\circ$ происходит через энергетически невыгодную 90° поляризацию, приводя к запаздыванию отклика пьезокерамики.

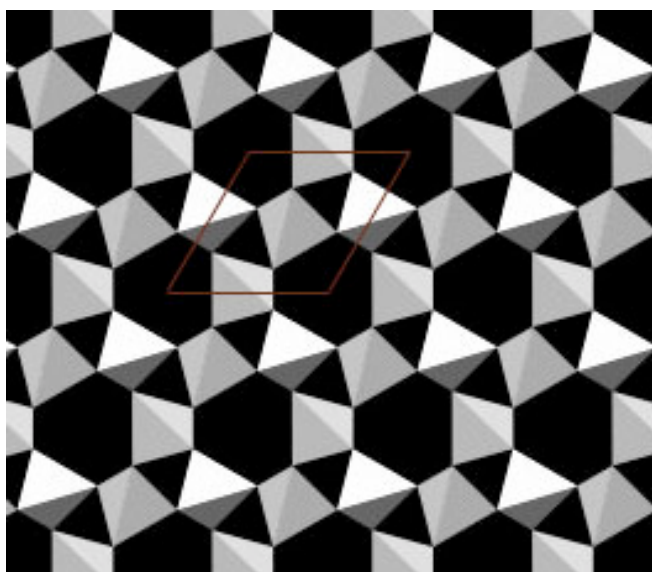


Рис.1. Вид структуры правовращающего α -кварца вдоль оси z.

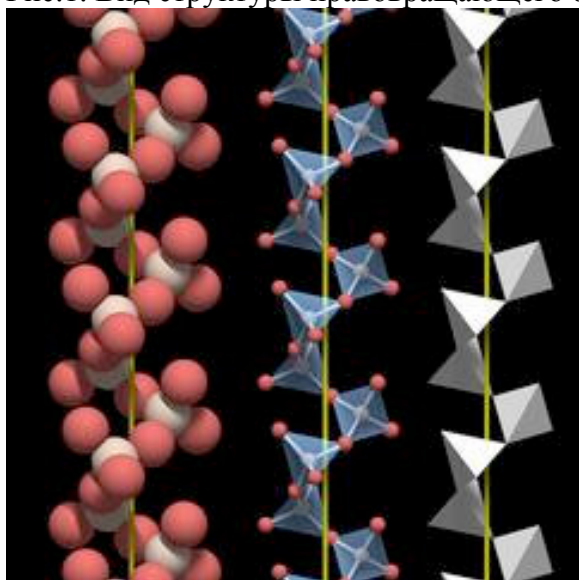


Рис.2. Строение единичной спирали в структуре α -кварца

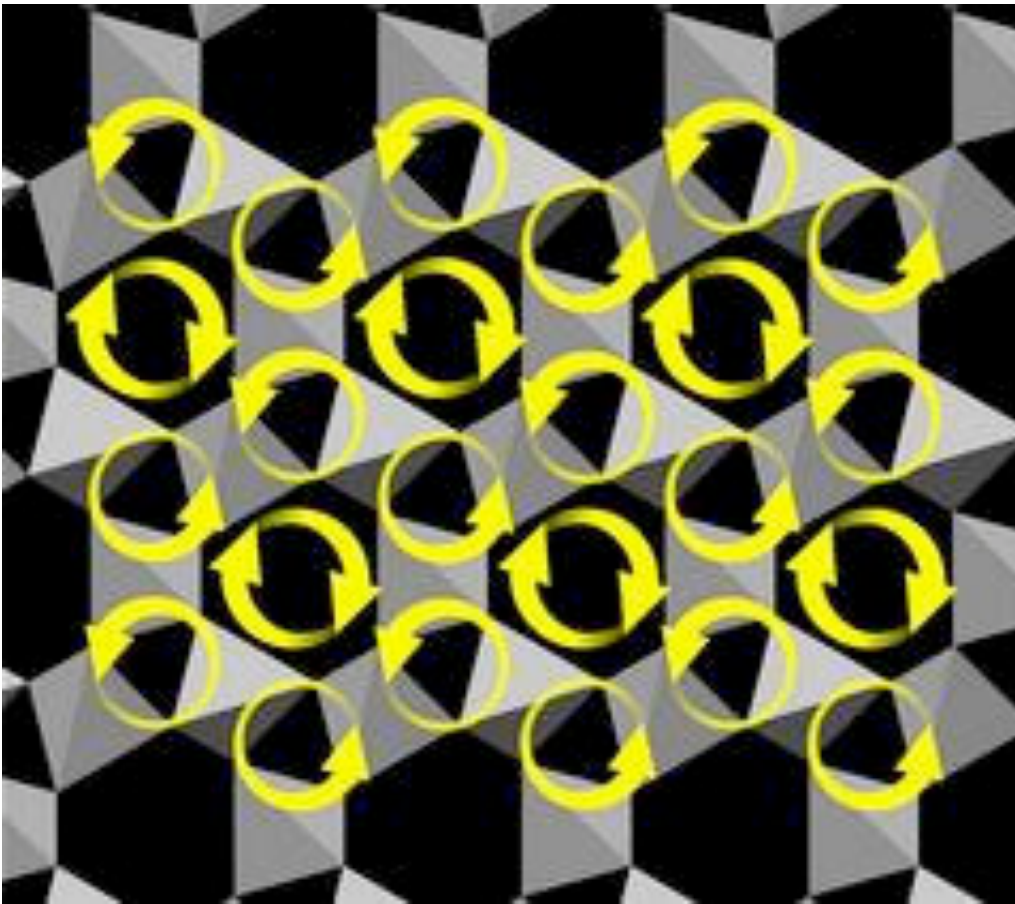


Рис.3. Вид структуры правовращающего α -кварца вдоль оси z, стрелками показано направление закручивания тройных и шестикратных спиралей

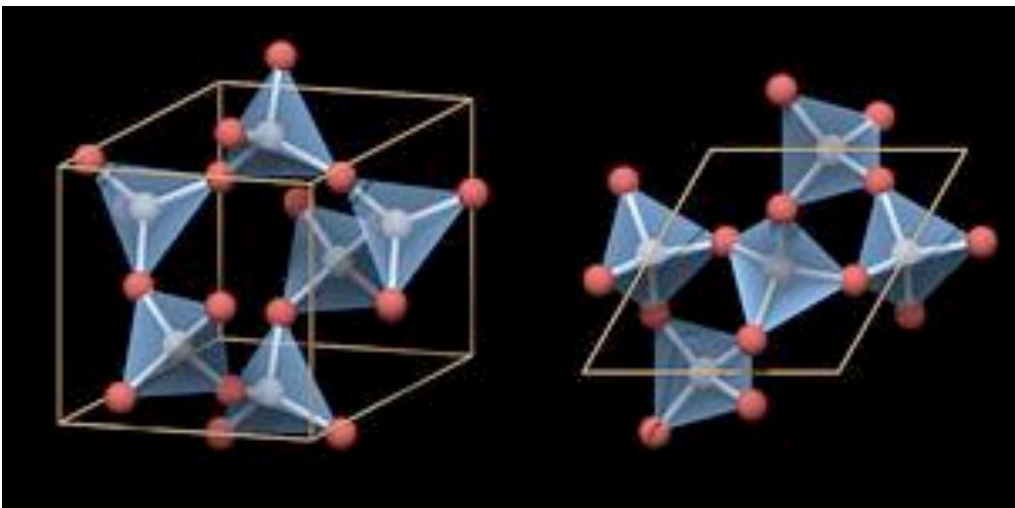


Рис.4. Элементарная ячейка правовращающего α -кварца

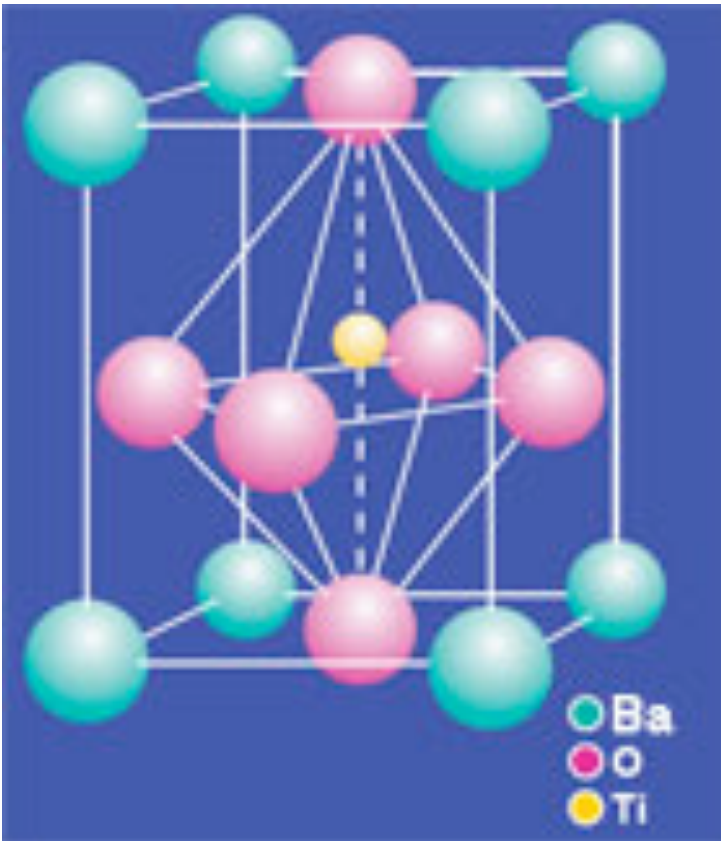


Рис. 5. Элементарная ячейка тетрагонального титаната бария

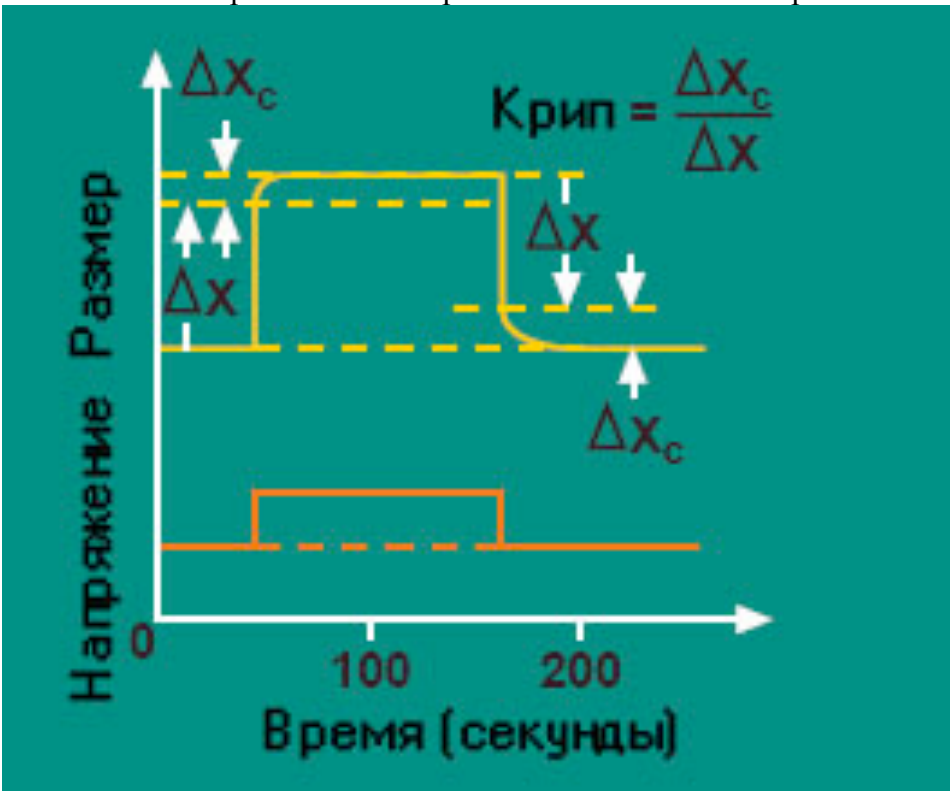


Рис. 6. Крип-эффект - явление запаздывания реакции (изменении размеров) на изменение величины управляющего электрического поля

(основано на решении победителя Интернет-олимпиады по данной номинации асп. МГУ Е.Г.Евтушенко)

Примечания к задаче 5.

Указанные ниже иллюстрации не требовались в качестве обязательной части решения, тем не менее, они приводятся здесь для того, чтобы более детально ознакомить с существом обсуждаемого вопроса.

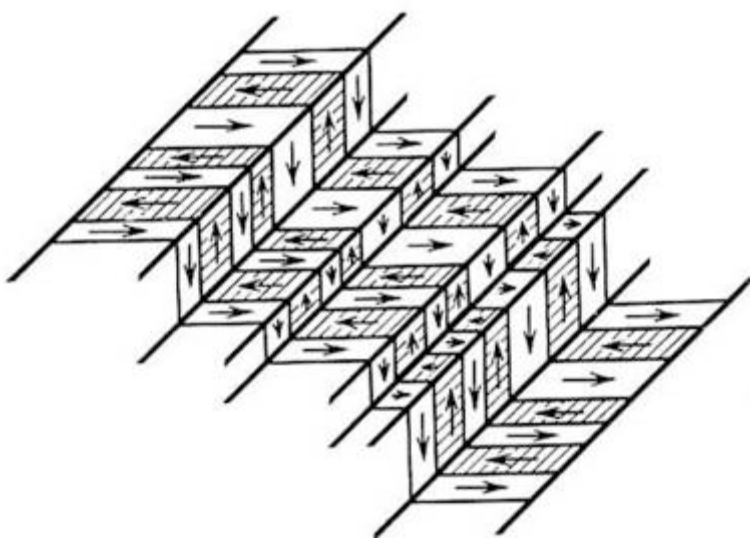
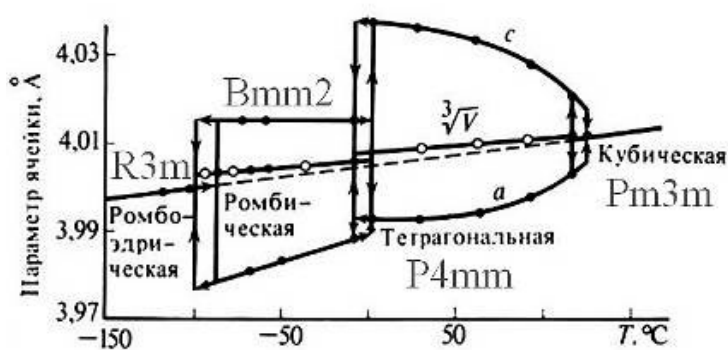
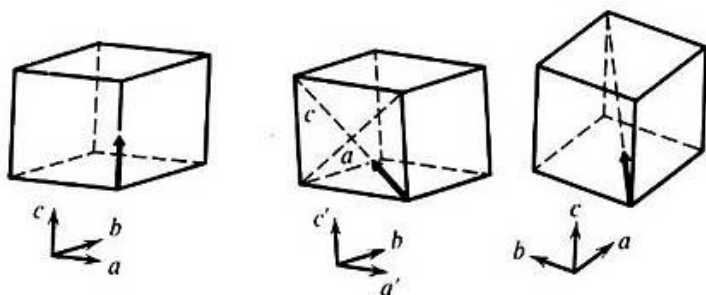
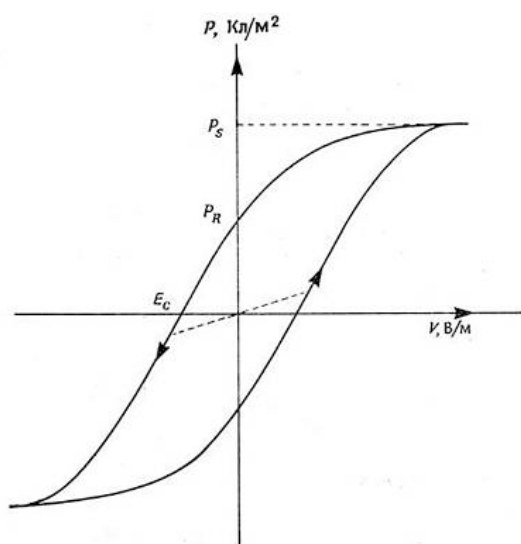


Схема строения одной из возможных доменных структур в титанате бария (видна в оптическом микроскопе в поляризованном свете в виде «двойников»).

а. б. в.



Кристаллические модификации, сегнетоэлектрические переходы и направления спонтанной поляризации в титанате бария как многоосном сегнетоэлектрике (а. тетрагональная модификация, поляризация вдоль одной из осей, ребер элементарной ячейке, б. ромбическая модификация, поляризация вдоль диагонали грани, в. ромбоэдрическая модификация, поляризация вдоль объемной диагонали).

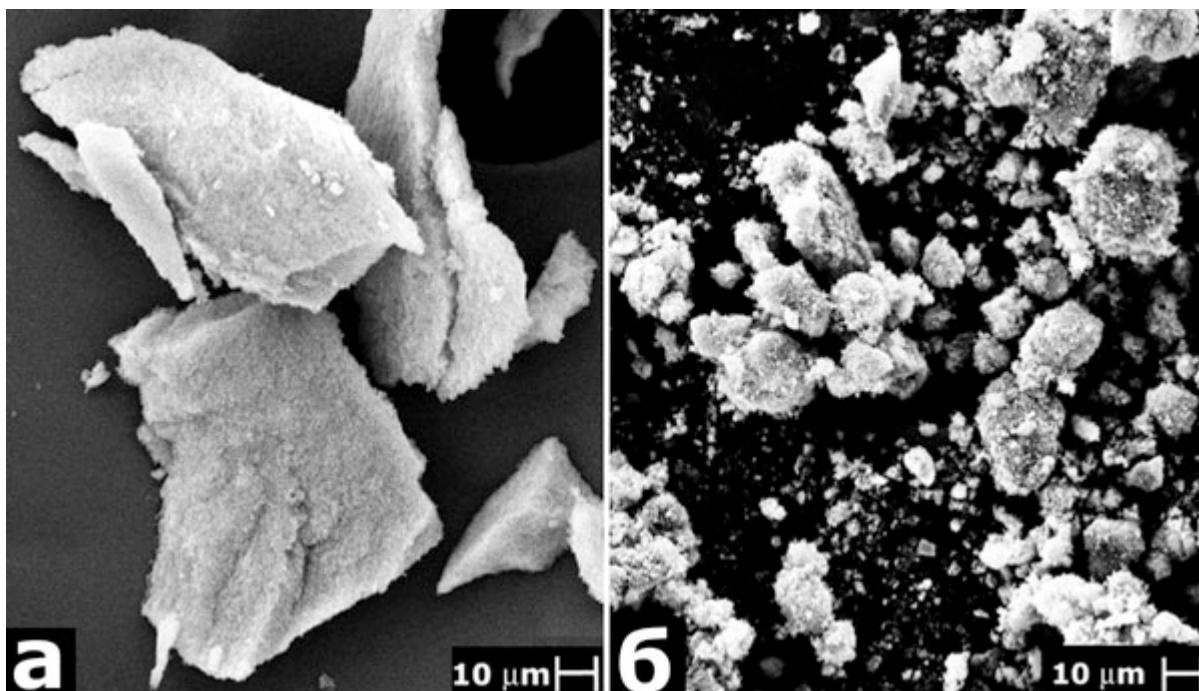


P_s – поляризация насыщения, P_R – остаточная поляризация (после снятия поля), E_c – коэрцитивная сила («стирание» остаточной поляризации)

Поляризация сегнетоэлектриков – особый тип поляризации (формирование доменов). Приложение поля вызывает рост доменов, ориентированных по полю, макрополяризацию, то есть поляризацию всего образца. Разбиение на домены происходит за счет понижения энергии всей системы в целом при «внутреннем» замыкании поля за счет возникновения противоположно ориентированных доменов, в стенках доменов запасается в основном упругая энергия.

6. «Лунный воздух» (максимум 10 баллов, задание для тех, кто знает основы химии, авторы проф. Е.А.Гудилин, проф. Б.Р.Чурагулов, дополнительные вопросы – акад. Ю.Д.Третьяков, Химфак-ФНМ МГУ)

Аэрогели – удивительный класс нанопористых материалов, которые на 99% состоят из воздуха (99% пористости, соответствует площадь поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность около $0.05 \text{ г}/\text{см}^3$). Они очень красивы внешне – похожи на «лунный камень». Традиционным способом получения аэрогелей является использование приема так называемой сверхкритической сушки. В чем сущность и практическая значимость этого приема (2 балла)? Как с помощью сверхкритической сушки получить аэрогели SiO_2 , BaTiO_3 , V_2O_5 (3 балла)? Для чего можно использовать полученные материалы (2 балла)? Почему такие материалы на ощупь кажутся «горячими»? (1 балл) В чем отличие структуры аэрогелей от структуры «обычных» гелей? (2 балла)

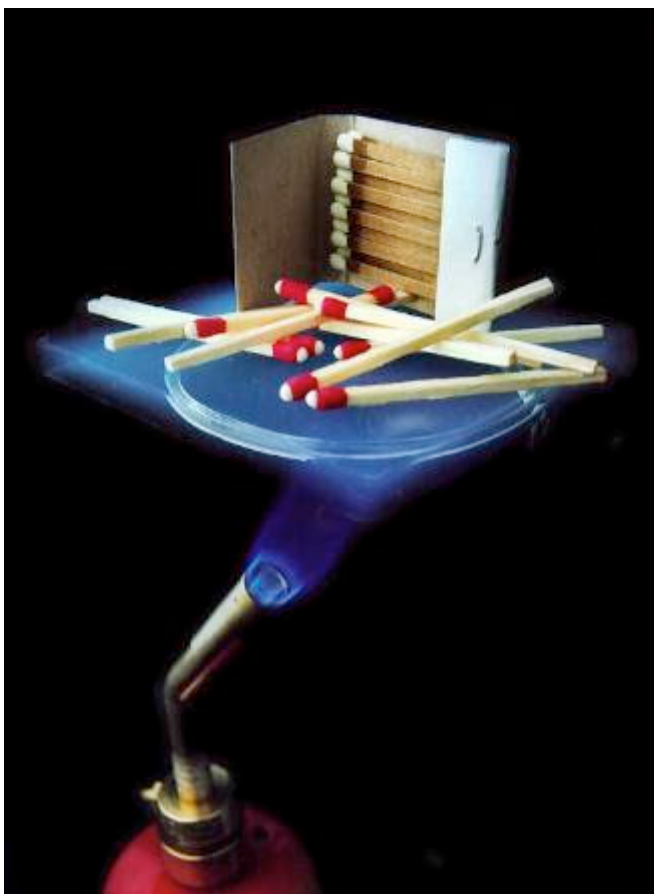


Внешний вид кусочков аэрогеля и вид электронным микроскопом (фото - Химический факультет МГУ)

Решение

Аэрогели, будучи внешне похожи на «лунный камень» из-за рассеяния света на микроскопических неоднородностях, являются одним из самых удивительных примеров неупорядоченных пористых материалов, размер пор в которых сопоставим с размером структурных полостей в гелях. Это весьма своеобразный материал с большим количеством потенциальных практических применений, который представляет собой фактически макроскопический (иногда говорят, что фрактальный) кластер, состоящий из жестко связанных наночастиц (обычно размером около 2-10 нм), при этом сам каркас занимает малую часть объема, и почти весь объем приходится на поры размером менее 100 нм (до 99% пор). Первая часть названия «аэро» как раз и характеризует малую плотность аэрогелей. Уже первые образцы аэрогеля двуокиси кремния, полученные Самюэлем Кистлером в конце 1920-х г.г. XX века, имели плотность всего 20 кг/м³. Для известных аэрогелей эта величина варьируется в пределах 1 - 150 кг/м³. Несмотря на это в целом аэрогель весьма прочный материал — образец аэрогеля может выдержать нагрузку в 2000 раз больше собственного веса

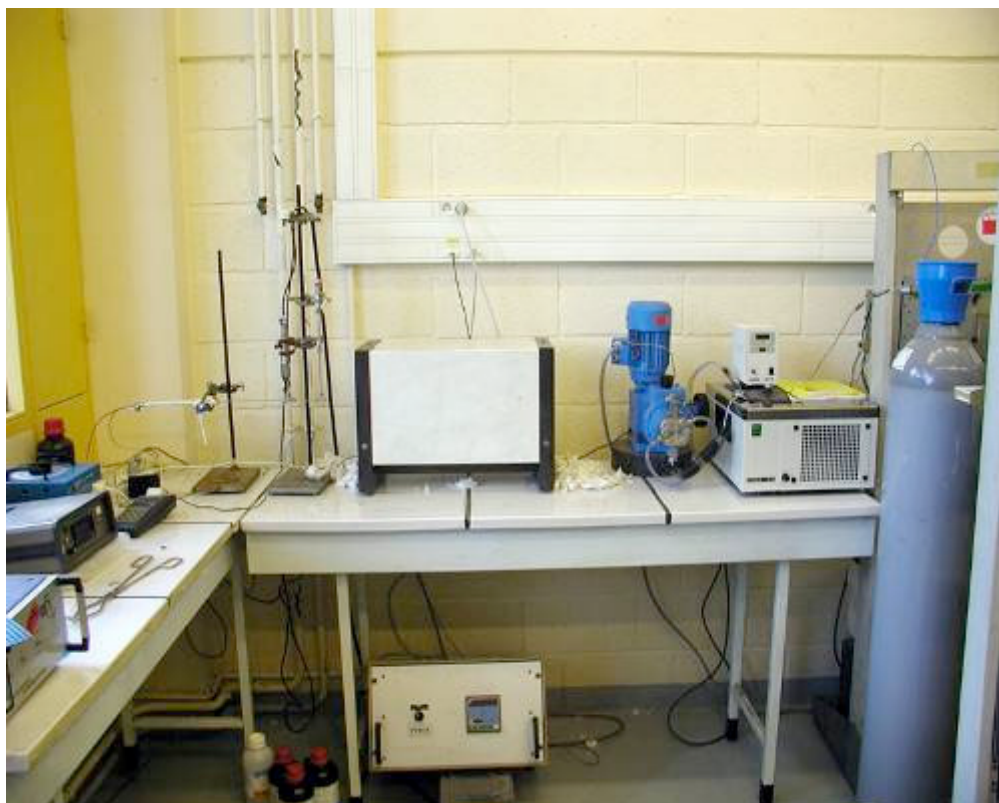
Аэрогели известны уже давно, однако интерес к ним сильно повысился в последние время в связи с отличными перспективами практических применений. Так, будучи высокопористым веществом с большой площадью поверхности (достигающей часто 1000 м²/г) аэрогели могут быть использованы в качестве катализаторов (носителей катализаторов) в тонкой химической технологии. Кроме того, большая внутренняя емкость аэрогеля может быть использована для хранения различных газов и жидкостей. Основная часть получаемого аэрогеля двуокиси кремния используется в качестве материала в черенковских детекторах. Например, детектор на ускорителе DESY (Гамбург) включает в себя 1700 л аэрогеля двуокиси кремния. Из-за очень низкой теплопроводности аэрогеля, которая сравнима с теплопроводностью газа, его можно использовать в качестве высокоэффективного изолятора. В силу своей структуры аэрогель характеризуется низким модулем Юнга и малой скоростью распространения звука в нем, которая даже ниже скорости звука в газах. Это представляет интерес для различных акустических применений— в разработках линий задержки звука, звуконепропускаемых и звукоотражающих перегородок и т. д. Аэрогели обладают низкими диэлектрическими константами, и использование их, например, в качестве изоляционных слоев в многослойных печатных платах позволяет значительно повысить быстродействие электроники. Благодаря большой суммарной площади пор аэрогеля на его основе можно изготавливать высокоэффективные фильтры и сорбенты различного назначения. Из некоторых типов аэрогелей можно делать несмачивающиеся полупрозрачные тигли для плавления металлических сплавов. Аэрогель оксида ванадия было предложено применять в качестве электродного материала в химических источниках тока, в том числе в составе композитного материала с углеродными нанотрубками, с полипирролом. Есть попытки применения аэрогелей в фотокатализе (TiO₂). Аэрогель титаната бария интересен как материал с сегнетоэлектрическими свойствами, на его основе создан композитный материал с проводящим полимером.



Демонстрация низкой теплопроводности аэрогеля.

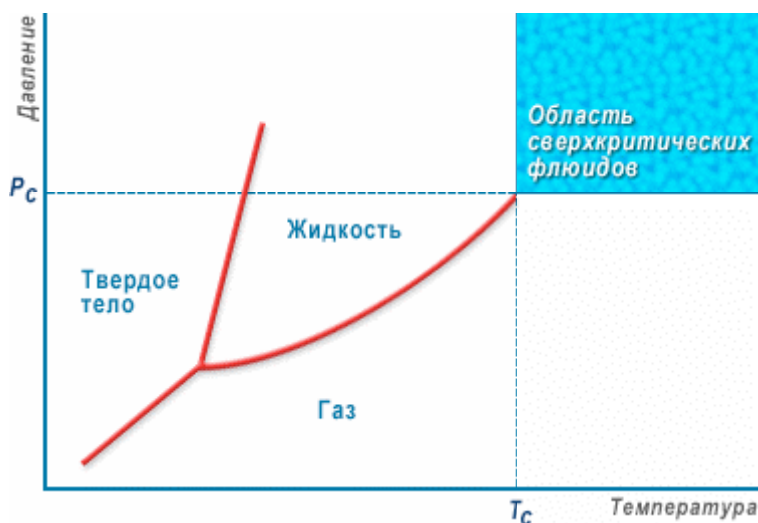
При обычном способе удалении растворителя из геля, представляющего собой трехмерный каркас из коллоидных частиц, заполненный растворителем, структура геля, как правило, разрушается. Это, в частности, происходит при нагревании, ведущем к испарению растворителя. Чтобы этого избежать, используют метод сверхкритической сушки, который основан на «неразрушающем» удалении растворителя из структуры геля при температуре, выше так называемой критической температуры (растворителя). Дело в том, что выше критической точки не существует различий между жидким и газообразным состоянием вещества. Поэтому метод сверхкритической сушки позволяет избежать процесса испарения растворителя с частиц геля, который разрушает систему пор геля.

Выделяют высокотемпературную и низкотемпературную сверхкритическую сушку. Удаление смешанного растворителя, например, вода - спирт методом высокотемпературной сверхкритической сушки осуществляется при температуре около 250°C и давлении 5 – 8 МПа. Этому процессу сопутствует процесс старения и деградации структуры геля. При низкотемпературной сверхкритической сушке исходный растворитель замещают (экстрагируют), например, на жидкую двуокись углерода. Нагревание под давлением 8 МПа до температуры выше критической точки CO_2 (это всего лишь $30 - 40^{\circ}\text{C}$) приводит к переходу CO_2 в «текущее» состояние, и он легко покидает поры геля (то ли как газ, то ли как жидкость), так что при снятии внешнего давления в них оказывается только газ (остатки CO_2) – получается аэрогель, сохранивший каркас своего прародителя-геля. Коэффициент диффузии сверхкритического газа более чем в десять раз выше, чем у жидкости. Этот метод применяют и для неорганических, и даже для органических материалов с целью получения аэрогелей.



Установка для сверхкритической сушки (кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова)

Таким образом сверхкритический газ / жидкость может лучше, чем классический растворитель, проникать в экстрагируемый материал, поглощать и транспортировать его составляющие. Применение углекислого газа позволяет в щадящем режиме полностью отделять его от экстракта и материала - носителя в противовес классическим растворителям, выведение которых не всегда оказывается полным. Сверхкритические газы обладают высокой экстрагирующей способностью и, при соответствующих условиях, достаточной селективностью; простое изменение параметров давления и температуры как во время экстракции, так и при процессе отделения позволяет регулировать концентрацию веществ в экстракте.



Типичная диаграмма состояния растворителя с критической точкой

Наименование газа	Температура критической точки (°C)	Давление к ритической точки (атм)	Критическая плотность (г/см ³)
Трифторметан	25.9	46.9	0.52
Углекислый газ	31.0	72.9	0.47
Этан	32.2	48.2	0.2
Гексафторид серы	45.6	37.7	0.73
Пропилен	91.9	45.4	0.22
Пропан	96.8	42.4	0.22

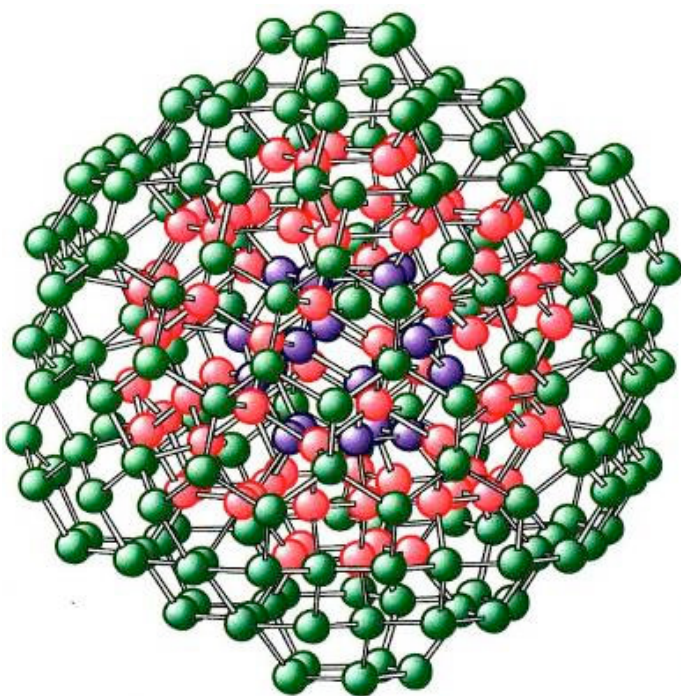
Синтез аэрогелей осуществляют из гидрогелей, которые обычно получают по золь-гель технологии. Аэрогель SiO₂ можно получить высушиванием геля SiO₂·nH₂O, формирующегося при гидролизе тетраэтоксисилана или даже обычного силиката натрия. Эти гели имеют достаточно крупные поры, что делает их структуру стабильной в условиях сверхкритической сушки. Аэрогель состава BaTiO₃ может быть, например, получен золь-гель методом из коммерчески доступного алкоголята Ti(OC₄H₉)₄ и алкоксида бария после их контролируемого гидролиза. Синтез аэрогелей оксида ванадия осуществляется из гидрогеля V₂O₅·nH₂O, который обычно получают гидролизом алкоксидных прекурсоров состава VO(OR)₃, взаимодействием оксида ванадия (V) с перекисью водорода, кислотной «полимеризацией» метаванадата аммония, приводящей к формированию изополиванадиевых кислот и, в конечном итоге, геля V₂O₅·nH₂O.

При соприкосновении с поверхностью кожи, аэрогель, обладающий очень низкой теплопроводностью и очень малой площадью контакта с кожей, «обманывает» тактильные и температурные рецепторы, благодаря чему он воспринимается как «горячий» материал.

7. «Изысканные формы наномира» (максимум 10 баллов, студенческий уровень, автор проф. Е.А.Гудилин, дополнительные вопросы акад. Ю.Д.Третьяков)

Кубическая структура алмаза (одного из самых твердых веществ в мире, твердость 10 по шкале Мооса) – один из самых известных структурных типов. Тем не менее, оказывается, что при переходе к «наноалмазу» атомы углерода с легкостью изменяют своей обычной упаковке, в результате чего наночастицы приобретают икосаэдрическую форму.

- *Опишите, как устроена кристаллическая решетка алмаза в объемном состоянии (1 балл)?*
- *Опишите, как может быть устроена «кристаллическая решетка» икосаэдрического наноалмаза (2 балла)?*
- *Какая из решеток стабильнее и почему (3 балла)?*
- *Как изменятся химические, механические и электрофизические свойства наноалмаза по сравнению с объемным кристаллом? (4 балла)*



Строение нанокластера (из работ академика РАН В.Я.Шевченко)

Решение участников

Алмаз образует гранецентрированную кубическую решетку. Параметр ячейки: $a = 3.56 \text{ \AA}$, $Z = 4 (C)$, $V = 45.1 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Элементарная ячейка кристаллической решетки алмаза (рис.1) представляет собой гранецентрированный куб, в котором в четырех секторах, расположенных в шахматном порядке, находятся атомы углерода. Иначе алмазную структуру можно представить как две кубических гранецентрированных решетки, смещенных друг относительно друга по главной диагонали куба на четверть её длины. В результате возникает структура, в которой каждый атом углерода окружен по тетраэдру четырьмя соседями. Отметим одну важную особенность структуры алмаза. Если повернуть структуру алмаза таким образом, чтобы одна из осей третьего порядка приняла вертикальное положение (рис.2), можно заметить сходство строения алмаза и графитового слоя (но не структуры графита в целом, так как в его структуре графитовые слои сдвинуты друг относительно друга). Алмазные «слои» складчаты, связи углерод-углерод между слоями имеют ту же длину (1.54 \AA), что и внутри слоев. Графитовые же слои плоские и расстояние между слоями больше, чем длина связи углерод-углерод внутри слоя.

Имеющий икосаэдрическую симметрию кластер наноалмаза можно представить как набор оболочек (естественно, между оболочками имеются связи углерод-углерод той же длины 1.54 \AA). Стоит отметить, что для образования выпуклой замкнутой структуры, состоящей из пяти- и шестиугольников, количество пятиугольников должно равняться точно 12, следовательно, простейшей оболочкой является додекаэдр. Общая формула для количества атомов в таких оболочках $C(k) = 20 \cdot k^2$ (20, 80, 180, 320, 500, ...), общее количество атомов в нанокластере $20 \cdot k \cdot (k + 1) \cdot (2k + 1) / 6$ (20, 100, 280, 600, 1100, ...). Экспериментальные данные рассеяния электронов и рентгеновских лучей на икосаэдрических кластерах наноалмаза показывают, что они всегда имеют внешнюю фуллереноподобную оболочку (точнее, переходную между алмазоподобной с гибридизацией орбиталей sp^3 и фуллереноподобной с гибридизацией sp^2) толщиной 2-3 слоя. Это происходит из-за энергетической невыгодности существования неспаренных электронов в sp^3 -гибридизации. Поэтому без разрыва каких-либо связей внутри слоя происходит переход нескольких внешних слоев в фуллереноподобную конфигурацию. Взаимная топологическая эквивалентность алмазоподобных и фуллереноподобных оболочек пояснена на рис.3.

Наночастицы (и наноалмаз в том числе) являются неравновесным состоянием вещества. Если говорить о структурных особенностях, то более стабильной является структура обычного алмаза. Во-первых, на поверхности алмазных нанокластеров существуют некомпенсированные, оборванные связи (данный вклад несколько ослаблен за счет образования внешних фуллереноподобных оболочек), во-вторых, структура содержит пятичленные плоские кольца, образование которых связано с возникновением существенных торсионных и валентных напряжений в структуре.

Поскольку для частицы размером, например, ~ 4 нм (средний размер алмазных нанокластеров) доля атомов, находящихся на поверхности, составляет более 15%, то состояние поверхности существенно сказывается на свойствах такого кластера. А поскольку структура поверхности сильно зависит от способа получения, то нанокластеры, полученные различными способами, могут иметь разные свойства. Общей чертой всех наноалмазов является тенденция к агрегации. Стоит ожидать, что материал, состоящий из частиц наноалмаза, будет химически активен, возможно, химическое поведение будет сходно с полиароматическими соединениями.

Кажущаяся величина твердости наноалмазов зависит от величины приложенной силы. Поскольку верхние слои наноалмаза фуллереноподобны, то при малой силе твердость такого материала будет значительно ниже твердости нормального алмаза за счет того, что при приложении небольшой внешней силы будут деформироваться внешние оболочки. Более того, наноалмазом не получится «поцарапать» какую-либо поверхность при малых силах, наоборот, внешние рыхлые оболочки придают таким наночастицам свойства смазки. Если же прикладываемая сила будет велика, то внешние оболочки полностью деформируются и выше некоторого предела дальнейшая деформируемость материала резко уменьшится, сравниваясь с таковой для обычного алмаза. В результате ультрадисперсные алмазы могут использоваться, как ни странно, в качестве компонентов смазок. Наноалмаз является также полупроводником с большой шириной запрещенной зоны. Как и другие наноструктурированные углеродные материалы, частицы наноалмаза, нанесенные на поверхность вольфрама, могут быть использованы в качестве полевого электронного эмиттера (field electron emitter), работающего при низких напряжениях (порядка 200 В) и относительно низком вакууме. Ультрадисперсные алмазы могут использоваться в гальванических покрытиях, для модифицирования пластмасс, в качестве специального класса сорбентов, для векторной доставки лекарств.

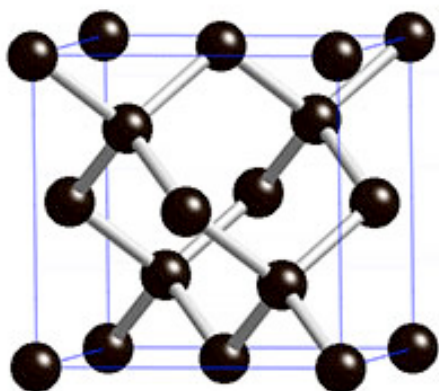


Рис. 1. Элементарная ячейка алмаза

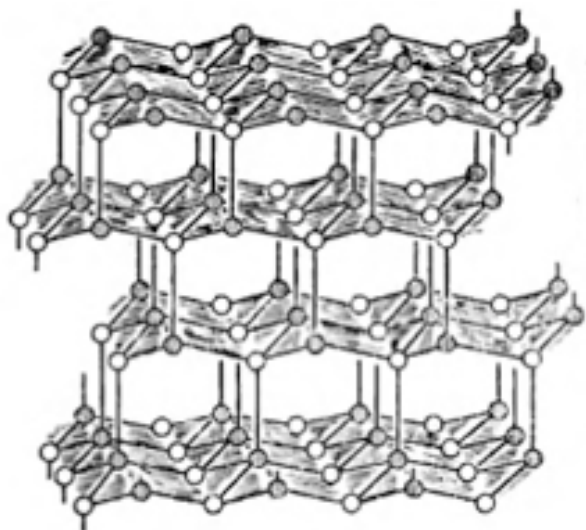


Рис. 2. Вид структуры алмаза перпендикулярно оси третьего порядка

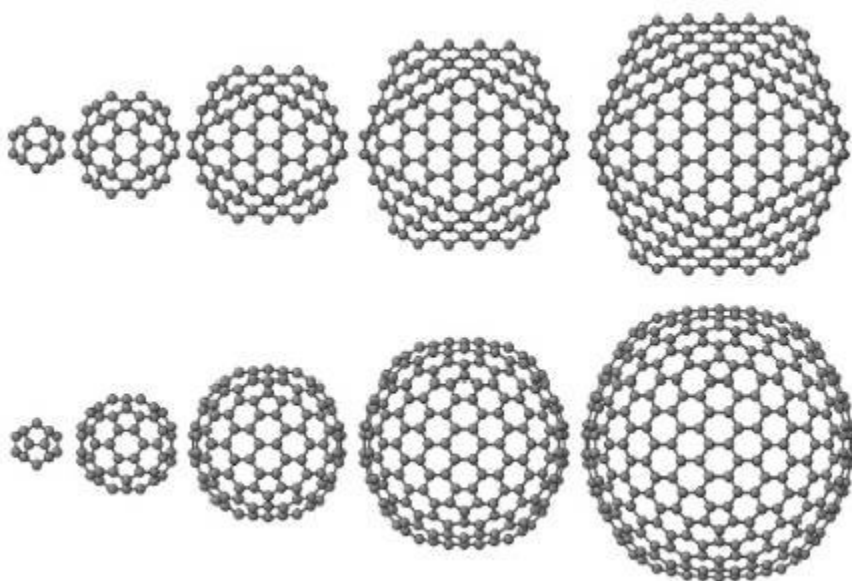


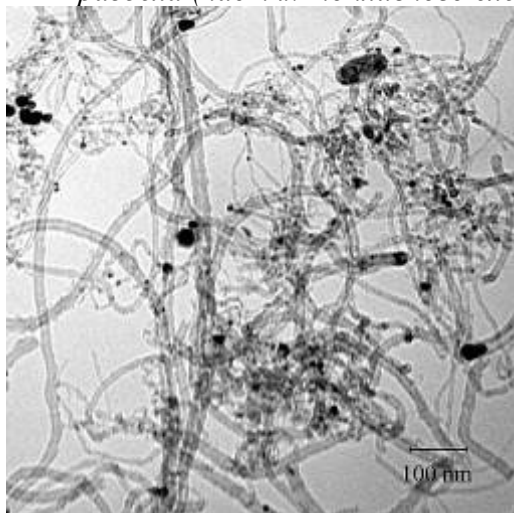
Рис. 3. Топологическая эквивалентность алмазоподобных и фуллереноподобных оболочек

8. «Платинированная углеродная бумага» (максимум 15 баллов, студенческий уровень, автор к.х.н. О.А.Брылев, оформление проф. Е.А.Гудилин)

Для создания каталитического слоя низкотемпературного топливного элемента обычно используют газопроницаемую углеродную бумагу, состоящую из углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы платины. Предположим, что платину наносили электроосаждением из электролита состава $0.1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ (площадь электрода $A_g = 1 \text{ cm}^2$, потенциал 0.1 В относительно стандартного водородного электрода) в течение $t = 4 \text{ мин}$.

1. Рассчитайте удельную массу осажденного металла (W , в мкг на 1 cm^2 подложки), если средняя сила тока I при электролизе составила 0.09 mA . (2 балла)
2. Реальная поверхность полученного платинового покрытия A_p , определенная электрохимически, составила 1.9 cm^2 . Рассчитайте его удельную поверхность S (m^2/g). (1 балл)
3. Предполагая, что частицы платины имеют сферическую форму и образуют монослой на подложке, рассчитайте их средний диаметр d (нм) и плотность N (cm^{-2}). (1 балл)

4. Крайне важной характеристикой каталитической активности является отношение активной поверхности катализатора $A_{rк}$ занимаемому им объёму ($см^2/см^3$). Рассчитайте его: (а) для данного случая, (б) для монослоя атомов платины на поверхности подложки, (в) для платинового шара объёмом $1 см^3$. Как Вы считаете, почему именно электроосаждение широко применяется для получения покрытий металлов платиновой группы? (2 балла)
5. Для чего, помимо основного компонента H_2PtCl_6 , в электролите присутствует и $HClO_4$? (1 балл)
6. Как, на Ваш взгляд, изменится плотность частиц платины N при уменьшении потенциала электроосаждения? (1 балл)
7. Как на размере частиц платины d отразится увеличение концентрации H_2PtCl_6 в электролите (при отсутствии перемешивания во время электроосаждения)? (1 балл)
8. Зачем «углеродную бумагу» для каталитического слоя топливных элементов платинируют? (1 балл) Предложите способы платинирования и напишите уравнения реакции (1 б.). Опишите детально с помощью химических реакций работу метанольного топливного элемента – события происходящие на различных границах раздела (частях топливного элемента). (4 балла)



"Нано"кластеры платины на углеродных волокнах по данным просвечивающей электронной микроскопии (фото института проблем химической физики Российской Академии Наук, г.Черноголовка)

Авторское решение

- 1) Согласно первому закону электролиза Фарадея, масса вещества, выделившегося на электроде прямо пропорциональна электрическому заряду, прошедшему через электролит: $m = I \cdot t \cdot M / n \cdot F = 1.09 \cdot 10^{-5} г = 11 мкг$. Удельная масса осажденной Pt $W = m / A_r = 11 мкг / см^2$.
- 2) $S = A_r / m = 17 м^2 / г$.
- 3) Считая, что при переходе от объемного образца платины к наночастице плотность ее не изменится, суммарный объем осажденной платины $V_r = m / \rho = 5.1 \cdot 10^{-7} см^3$. Для частицы диаметром d отношение объема к поверхности $V_1 / S_1 = [1/6 \cdot \pi \cdot d^3] / [\pi \cdot d^2] = d/6$. Для ансамбля одинаковых частиц $V_r / S_1 = V_r / A_r = 2.7 \cdot 10^{-7} см = 2.7 нм$. Отсюда $d = 16 нм$. Вычислим объем единичной наночастицы $V_1 = 2.2 \cdot 10^{-18} см^3$. Отсюда поверхностная плотность расположения осажденных частиц $N = V_r / (V_1 \cdot A_r) = 2.3 \cdot 10^{11} см^{-2}$.
- 4) Используем ранее выведенную формулу для сферических частиц $S/V = 6/d$.
 - а) $S/V = 3.7 \cdot 10^6 см^3 / см^2$.
 - б) Рассмотрим слой атомов толщиной $2 \cdot r = 2.6 \cdot 10^{-8} см$. Объем dV части слоя, ограниченного внешней поверхностью dS $dV = 2 \cdot r \cdot dS$. Отношение $S/V = dS/dV = 1/2 \cdot r = 3.9 \cdot 10^7 см^3 / см^2$.
 - в) вычислим диаметр такой сферы: $d = [6 \cdot V / \pi]^{1/3} = 1.24 см$. Отсюда $S/V = 4.8 см^3 / см^2$.

Применение метода электроосаждения для получения покрытий металлов платиновой группы основано на том, что их потенциал восстановления положителен и возможно осаждение металла без побочного выделения водорода (в отличие от многих более активных металлов). Кроме того, возможности данного метода подробно изучены, понятны механизмы процессов и возможные мешающие факторы. Таким образом, электрохимическое осаждение платины на твердых подложках является дешевым, простым и эффективным методом получения наночастиц. Основным параметром, «контролирующим» процесс, является потенциал восстановления. А в целом, можно получать наночастицы платины на углеродных подложках и иными методами, например восстановлением водородом ацетилацетоната платины в метаноле, однако данный метод родился сравнительно недавно и пока «далек от совершенства».

5) В электролите для проведения электроосаждения платины необходимо поддерживать значение pH около 1 для предотвращения образования гидроксокомплексов платины (IV).

Ионы ClO_4^- слабо адсорбируются на центрах восстановления платины (в противоположность ионам Cl^-), вместе с тем, выполняя роль вспомогательного электролита, понижают скачок потенциала на внешней плоскости Гельмгольца (эффект Фрумкина), понижая перенапряжение восстановления ионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Таким образом, HClO_4 как и H_2SO_4 , используемые в качестве вспомогательного электролита, ускоряют реакцию электроосаждения платины на углеродных подложках.

6) Изучение процессов электроосаждения металлов на поверхностях с низкой поверхностной энергией методами SEM и AFM показывает, что на ранних стадиях они протекают по модели Волмера-Вебера, то есть модели островкового роста. В данной модели предполагается, что на поверхности существует фиксированное число равноценных сайтов нуклеации, количество растущих затравок достигает насыщения во времени по экспоненциальному закону:

$N(t) = N_0 \cdot [1 - \exp(-A \cdot t)]$, где N_0 – поверхностная плотность доступных сайтов нуклеации, A – константа скорости нуклеации.

Согласно модели зародышеобразования, предложенной Scharifker & Hills, зародышеобразование в процессе электрохимического осаждения металлов, может происходить в двух режимах: быстрое зародышеобразование, когда $N(t) \approx N_0(A \cdot t \gg 1)$, или прогрессирующее, когда N развивается во времени. Из экспериментов по электроосаждению платины из растворов $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих или не содержащих HClO_4 в качестве сопутствующего электролита, известно, что при положительных потенциалах процесс нуклеации идет по прогрессирующему механизму, при переходе в отрицательные потенциалы – по быстрому, следовательно, при понижении потенциала перенапряжения за одно и то же фиксированное время будет образовываться большее количество затравок.

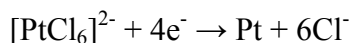
7) Поскольку при положительных потенциалах скорость процесса лимитируется скоростью электровосстановления, а не диффузии, увеличение концентрации $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ существенно не изменит размер получаемых наночастиц.

8) Поясним принцип работы прямого метанольного топливного элемента. Он состоит из двух разделенных мембраной частей. В одной из них происходит электрохимическая реакция окисления метанола: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$. Ионы водорода диффундируют через ионопроницаемую мембрану во вторую часть, где происходит электрохимическое восстановление кислорода (из воздуха): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$. Электроны от анода к катоду транспортируются через внешнюю цепь, выполняя требуемую работу при замыкании цепи. Общая реакция для топливного элемента: $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

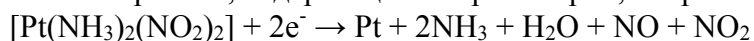
«Углеродную бумагу» платинируют, поскольку платина является катализатором обеих протекающих полуреакций. Платину на поверхность углеродной бумаги можно наносить как электрохимически, так и обычными химическими методами. При этом в обоих способах возможно использовать целый спектр соединений платины в качестве прекурсоров.

Электрохимические методики:

- Уже упомянутое в задаче электровосстановление $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:



- Электровосстановление цис-динитродиминокомплекса платины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ в электролите, содержащем нитрат натрия, нитрит аммония и аммиак:

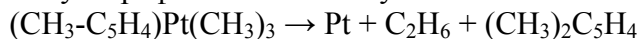


Химические методики:

- Восстановление ацетилацетоната платины (II) водородом в метаноле:



- Фотохимическое разложение органических комплексов платины под действием ультрафиолетового излучения:



9. «Краткость – сестра таланта». За и против нанотехнологий (максимум 20 баллов, задание для всех творчески настроенных участников, автор тем проф. Е.А.Гудилин, подборка эссе – по рекомендациям демократического большинства членов жюри, комментарии – Е.А.Гудилин).

*На сайте [Нанометр \(www.nanometer.ru\)](http://www.nanometer.ru) порой разворачивались горячие дискуссии по поводу опубликованных заметок. Теперь у Вас есть шанс поспорить не только со своими оппонентами, но и с самим собой. Наши предки считали, что тот мудрец, кто сможет дважды доказать, что белое – это черное, а черное – это белое. Представьте на мгновение, что перед Вами – совершенно неподготовленный человек. Докажите ему важность (научную, практическую, социальную или любую другую) одной из тем, которые приведены ниже. А потом убедительно опровергните свое же собственное мнение. **На это своеобразное эссе у Вас не больше 4000 знаков** (считая пробелы и знаки препинания). Факты приветствуются, для ссылок на любые источники (книги, журналы, сайты) отводится не больше одной страницы текста, которая не входит в зачет. **По этой задаче назначена отдельная премия за лучшее эссе!***

Тема на выбор:

1. «**Эта музыка будет вечной, если я заменю батарейки**» (наноэнергетика и наноионика),
2. «**Труба зовет**» (углеродные и неуглеродные нанотрубки),
3. «**Точка, точка, запятая...**» (получение и использование квантовых точек),
4. «**Ау, Демоны Максвелла!**» (нанороботы и наномедицина),
5. «**Атом – это сила!**» (атомно-силовая микроскопия)
6. «**Гремучий газ**» (водородная энергетика)
7. «**Да здравствуют киборги!**» (биоматериалы и имплантанты на основе наноматериалов)
8. «**Там внизу – много места**» (социальные аспекты нанотехнологий.)
9. «**Вспомнить все... по нанотехнологически**» (наноматериалы информационных технологий)
10. «**Встал утром – прибери Планету**» (наноматериалы и экология)



Решение

Задание «За» и «Против» нанотехнологий было достаточно провокационным. С одной стороны, мы хотели, чтобы участники попробовали свои силы в жанре научно-популярной литературы. Это совсем непросто – объяснить другим «на пальцах» свою сложную, глубинную мысль, причем так, чтобы слушатель действительно понял и сказал «Эврика!». Ведь, в какой-то степени, любой будущий ученый, и тем более - любой будущий преподаватель, политик, маркетолог «хай-тека» должен уметь объяснять и убеждать. Поэтому и те, кто собирается связать свою судьбу с нанотехнологиями – одной из самых междисциплинарных областей знаний – должен, как минимум, уметь писать «сочинения», и хорошо, если еще и ораторский талант при этом присутствует. С другой стороны, смысл задания, помимо прочего, был в том, чтобы разобраться для себя самого в том, что никакие нанотехнологические достижения не могут быть однозначными, что везде есть несомненные «плюсы», иногда уживающиеся, а когда и – нет, с «минусами». Поэтому мы считали данное задание важным, более того, раскрывающим творческие наклонности и личность участника. Именно поэтому за него отводилось столько много баллов.

Большинство участников справилось с заданием достаточно успешно, и поэтому мы приводим ниже подборку из запомнившихся членам жюри эссе (в авторской редакции) по основным темам «микросочинений».

Кабаченко Л.А.

«Эта музыка будет вечной, если я заменю батарейки» (нанознергетика и наноионика)

Часть членов жюри считало, что в этом эссе не раскрыта тема. Но, на самом деле, если писать о «нанобатареях» по сути, могло бы получиться полезно, но скучно. Да, это не идеальный вариант, но написан с душой, за что мы его и отметили.

ПОЧТИ «ЗА»

Хочется вечной музыки? Пожалуйста. А какой именно из музык? Известно, что Боэций, философ времен античности, разделил понятие «музыка». Он выделил космическую музыку - "musica mundana" (музыка мироздания), человеческую музыку - "musica humana" (гармония духа и тела (поступков и убеждений)) и инструментальную музыку - "musica

instrumentalis". При этом «...инструментальную музыку Боэций признавал самой низкой и наименее важной частью музыки»[1]. Если оттолкнуться от этой теории, так мы отлично звучим и без батареек! Космос – звучит сам по себе где-то там потихонечку, дух и тело современного человека в вечном противоборстве и поиске гармонии надрывается не своим голосом, а вот инструментальная музыка, музыка, созданная человеком... Да, тут загвоздка. А как Вам хотелось бы? Чтобы она звучала в прямом смысле? Или в переносном? В переносном, предположим, «мелодия» продолжает звучать в воспоминаниях человека, в его памяти. Другое дело, если у человека плохая память и нет внутреннего слуха. Новое поколение элементов питания максимально продлит удовольствие таким меломанам, только нужно ли это? Представьте, Вас положат в гроб с плеером в ушах, и вы будете гнить годами под музыку «Beatles». А запрограммированная скрипка, лежащая в ваших ногах, будет вечно из под земли наигрывать «Лунную сонату», чтобы ваши потомки могли легко найти вас. Пессимизм, конечно. Но есть и оптимистичное. К примеру, заблудились вы в тайге или вас захватили в заложники, а электронная атрибутика (телефон в сережке или плеер, встроенный в сандалии) бесконечно работает. Тогда вас легко найти и спасти вам жизнь.

СОВСЕМ «ПРОТИВ»

Абсолютная вечность действия технических и творческих процессов понадобится только тогда, когда в один прекрасный день появится бессмертный Нанон Нанович Нанберг. Но и он, думаем, будет рад чему-то конечному, хотя бы для разнообразия. В современном развивающемся мире стремление человека к бесконечности звучания музыки когда-нибудь обязательно сменится желанием посидеть в тишине, и задуматься над тем, что передозировка не только наркотиков, но и музыки - тоже несчастье. Вот, вечной молодости люди хотят, о вечной любви мечтают, о вечном везении, о вечном состоянии покоя, о неумещающихся деньгах. Люди мечтают, но не задумываются, что к Вечному они не готовы. А спросил ли человек своих потомков, хотят ли они вечного звука в ушах (хоть песни Агузаровой, хоть звуков трубы Амстронга), да еще и не живого звука, а электрического, пусть и музыкального? Ведь мало кому нравится жить на космодроме или жить под вечный шум дождя. Всегда должен быть выбор, в том числе и в том, какую батарейку зарядить. Человечество борется одновременно и за универсализацию бытия и за индивидуальность, какие же мы смешные, так противоречивые с батарейкой за щекой и умрем. А пока, будем ценить все, что имеем и не имеем, перефразируя слова известной песни «Если у Вас нету Нанобатарейки, то неизвестно кому повезло...».

[1] Герцман Е.В Музыка Древней Греции и Рима. - М.: Аллетя, 1995. – С. 110.

Список использованной литературы

Адорно Т.В. Избранное: Социология музыки. – СПб.: Унив. книга, 1998. – 445 с.

Герцман Е.В. Музыкальная Боэциана.

Иванченко Г.В. Психология восприятия музыки, проблемы, перспективы. – М.: Смысл, 2001. – 264 с.

Розинер Ф. Ахилл бегущий // Нева. – 1994. – №7. – С. 7 – 122, №8. – С. 5 – 145.

Романов А.С.

«Труба зовет» (углеродные и неуглеродные нанотрубки)

Это эссе правильное, но какое-то оно... немножко суховатое. К сожалению, именно так пыталось писать большинство участников, что было их упущением. Это ведь был, в отличие от других заданий, не экзамен на знания, а тест на эмоции и силу убеждения. Все равно спасибо большое автору!

«ЗА»

Углеродные нанотрубки – одна из форм существования углерода. Они представляют из себя протяженные молекулы, напоминающие трубку, диаметр которых - порядка десятков

нанометров. Впервые были обнаружены в продуктах горения вольтовой дуги. Стенка этих трубок может быть однослойной или многослойной и состоит из правильных шестиугольников. Концы НТ могут быть закрыты полусферическими крышечками.

Нанотрубки - очень прочный материал. Они в 50 раз прочнее и в 6 раз легче стали, при этом они обладают большой гибкостью. Под действием больших нагрузок они не ломаются и не рвутся, а перестраивают свою структуру. Нить диаметром один миллиметр, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 тонн. Это единственный материал, из которого можно сделать трос для лифта в космос. Из них можно создавать легкие и прочные композитные материалы.

Электропроводность нанотрубок может быть очень велика. Из них можно делать сверхпроводящие кабели, позволяющие передавать энергию без потерь. Также, можно создавать транзисторы, память для компьютеров и плоские дисплеи высокой четкости.

Нанотрубки обладают капиллярным эффектом, т.е. могут втягивать в себя вещество и хранить его. После заполнения, концы нанотрубки запаиваются, и вещество не может выйти наружу. Из них можно сделать контейнер для безопасного хранения водорода или химически активных веществ, что позволит создавать экологически-чистый транспорт. При помощи этой технологии можно осуществлять адресную доставку лекарств, увеличивающую их эффективность.

Помимо углеродных нанотрубок возможно их создание из других материалов, например, протеиновые нанотрубки могут служить заменителем гемоглобина.

«ПРОТИВ»

Длина получаемых нанотрубок составляет около 4 мкм и эти нанотрубки содержат большое количество дефектов, что снижает их прочность. Поэтому трос из такого материала будет не достаточно прочен для поднятия грузов и, возможно, не выдержит даже сам себя. Дефекты в нанотрубках очень сильно снижают ее проводящие свойства, поэтому невозможно создание длинных сверхпроводящих кабелей. Также получаемые нанотрубки очень сильно отличаются по диаметру друг от друга. Массовое производство одинаковых по свойствам транзисторов, необходимых для электронных схем, дисплеев и памяти на их основе, будет невозможно. В местах соединений нанотрубок с металлами возникают значительные потери энергии.

Для хранения водорода и других веществ необходимы нанотрубки с относительно большим диаметром внутренней полости. Такие нанотрубки получать не удастся.

Для осуществления адресной доставки лекарств необходим механизм, который позволит точно направлять их к больному органу, а после доставки открывать их. Этого механизма не существует. Также после доставки лекарства может происходить накопление их в организме, что при большой химической активности нанотрубок может приводить к заболеваниям.

Диаметр капилляров в организме человека может быть около 5 нм и протеиновые нанотрубки будут перекрывать их.

Производство нанотрубок требует больших энергозатрат и времени. Очистка и разделение нанотрубок еще больше усложняет этот процесс. Поэтому их цена очень велика, что не позволит применять их повсеместно.

П.Н. Дьячков «Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения» 2006.

<http://old.nanonewsnet.ru/index.php?module=Pagesetter&func=viewpub&tid=4&pid=200>

<http://www.nanometer.ru/2007/06/02/nanotubes.html>

http://www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2006/04/03/198929_2

<http://www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2006/04/03/198929>

<http://journal.issep.rssi.ru/page.php?year=1999&number=3&page=111> (111-115)

«Ау, Демоны Максвелла!» (нанороботы и наномедицина)

Это эссе написано по сути и со знанием дела. Про нанороботов писало большинство участников, не задумываясь, будут ли они созданы на самом деле или нет. Это и не важно. Нанороботы – символ и, можно даже сказать, футуристический жупел нанотехнологий. Как бы хотелось, чтобы они были! И к чему это приведет? Впрочем, смотрите эссе...

Чтобы говорить о нанороботах и наномедицине, надо сначала определить эти понятия. Попробуем это сделать.

«ЗА»

Наномедицина – слежение, исправление, конструирование и контроль над биологическими системами человека на молекулярном уровне, с использованием наноустройств и наноструктур [1]. Т.е. наномедицина – медицина использующая достижения нанотехнологии. Однако, наномедицина должна не просто улучшить существующие методы лечения, но и привнести качественно новые методы лечения. Этот качественный скачок в медицине должен воплотиться за счёт использования нанороботов.

Наноробот, во-первых, должен быть роботом, т. е. электронно-механическим устройством, которое способно к целесообразному поведению в условиях изменяющейся внешней обстановки и выполняющим рабочие операции со сложными пространственными перемещениями [2]. А во-вторых, наноробот должен быть «нано», т. е. его размер должен быть от 1 до 100 нанометров. В-третьих, понятие наноробота связывают с манипуляцией отдельными атомами [3], благодаря которым можно собирать из атомов различные предметы (в том числе и свою копию), а также разбирать предметы на отдельные атомы.

Нанороботы смогут самостоятельно передвигаться в организме человека. При этом они будут исправлять повреждённые клетки, очищать организм от микробов, молодых раковых клеток и отложений холестерина [4]. Внося изменения в ДНК, нанороботы смогут вылечивать патологии. Нанороботы станут универсальным лекарством, которое сможет лечить любые заболевания вирусного, бактериального или генетического происхождения [5]. Кроме того, нанороботы позволят расширить человеческие способности. Они улучшат человеческое мышление и память [6].

«ПРОТИВ»

После описанных возможностей можно задуматься о том, насколько безопасны будут нанороботы для человека и человечества, не приведёт ли создание нанороботов к появлению ещё более страшного и разрушительного оружия массового поражения. Но сейчас это лишь философские вопросы фантастического мира, т. к. на сегодняшний день нет ни одного наноробота или даже его проработанной модели. Составим список основных частей наноробота, необходимых для его работы [7]:

1. средства приёма и передачи информации;
2. устройства получения и/или аккумуляции энергии;
3. вычислительная система достаточной мощности, оборудованная достаточной памятью;
4. сенсоры для навигационной системы и определения атомов и молекул;
5. манипуляторы для перемещения и выполнения технологических операций.

И всё это должно уместиться в пределах одного наноробота! Т.е. примерно в одном миллиарде атомов. Реализация каждого пункта представляет собой огромную проблему не только для прикладной, но и фундаментальной науки. Можно с большой долей уверенности сказать, что перед тем, как будут созданы нанороботы, станет обычным использование беспроводных систем передачи информации с сверхвысокой пропускной способностью в нано- и субнанометровом диапазоне, один «размер» бита информации уменьшится до одного атома, появятся нанометровые квантовые компьютеры, произойдёт качественный скачок в аналитической химии. Нет уверенности в том, что на пути к созданию частей наноробота не возникнут фундаментальные ограничения.

Однако даже создание всех компонентов наноробота не откроет его создателям лёгкого пути к конечной цели. Диффузия атомов, силы поверхностного натяжения, силы Ван-дер-Ваальса, броуновское движение, собственные колебания, локальные электромагнитные поля, вездесущий ядерный распад, «горячие» частицы – неполный список «мелких» проблем наноробототехники.

Если создание нанороботов маловероятно, то не является ли наномедицина столь же эфемерной? Помимо нанороботов у наномедицины есть в запасе реально существующие квантовые точки для диагностики заболеваний, наночастицы для адресной доставки лекарств, гипертермия и бактерицидных средств на их основе.

Таким образом, несмотря на то, что нанороботы остаются пока лишь фантастическими персонажами, медицина начинает использовать достижения нанотехнологии, и появляется её новый раздел – наномедицина.

[1] <http://ru.wikipedia.org/wiki/Наномедицина>

[2] http://slovari.yandex.ru/art.xml?art=gl_natural/136/136_223.HTM&encpage=gl_natural&mrkp=http%3A//hghltd.yandex.com/yandbtm%3Furl%3Dhttp%253A//encycl.yandex.ru/texts/gl_natural/136/136_223.HTM%26text%3D%25F0%25EE%25E1%25EE%25F2%26reqtext%3D%25F0%25EE%25E1%25EE%25F2%253A%253A35498%26%26isu%3D2

[3] <http://www.membrana.ru/articles/global/2002/01/04/215000.html>

[4] <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2007/nanoroboty-mogut-stroit-mogut-razrushat>

[5] <http://itc.ua/article.phtml?ID=17200&IDw=60>

[6] <http://www.cbio.ru/modules/news/article.php?storyid=520>

[7] <http://www.old.nanonewsnet.ru/index.php?module=Pagesetter&func=viewpub&tid=6&pid=24>

Горлачев Е.С.

«Атом – это сила!» (атомно-силовая микроскопия)

Это эссе подкупает тем, что у автора уже есть установка, мотивация на дальнейшую деятельность, причем эта установка осознанная и основанная на необходимом минимуме знаний, которые позволяют уже почти свободно, и в то же время без внутренних профессиональных ограничений судить о теме «микросочинения».

Я решил посвятить свое эссе атомно-силовой микроскопии (АСМ), потому что в моей учебе и работе я непосредственно имею дело с этим методом. Это технология, которой я не устаю восхищаться!

«ЗА»

Прошло всего 20 лет с момента изобретения АСМ Биннигом, но этот метод получил широчайшее применение, потеснив ветерана – электронную микроскопию. И это при том, что АСМ был всего лишь ответвлением СТМ. Первоначальной идеей был именно туннельный эффект, но со временем АСМ начал играть главную роль. Во многом, благодаря огромному числу «мод»: контактная и резонансная, магнитная, электро-силовая, даже электрохимическая! Соответственно, и материалы исследований – от биообъектов до магнитных доменов. Масштаб исследований при этом простирается от истинного атомарного уровня (сверхрешетки Si, HOPG) до микрохиллоков. Такого широкого спектра не предлагает ни один другой метод исследования. Выпущенные российской компанией НТ-МДТ новые зонды с алмазными DLC-иглами позволили не много ни мало отсканировать молекулу ДНК! А огромная область исследования гетероэпитаксиальных наноструктур (Ge/Si, PbSe/PbEuTe etc.) просто обязана своим существованием АСМ и СТМ методикам. Проводя АСМ-измерения, мы имеем на руках не картинку (как с РЭМ), а массив данных с огромным разрешением, позволяющий детальнейшим образом анализировать особенности рельефа (или магнитных, электрических свойств материала), проводить статистическую обработку, получать актуальные изображения.

АСМ прочно вошел в экспериментальную технику, но перспективы только начинают разворачиваться! Теперь реально исследуется возможность не только микроскопии как таковой, но и создания наноструктур, рабочих наноэлементов. Прототипы создаются в лабораториях по всему миру, включая Россию. Суть метода в том, что рисунок создается прямым рисованием зондом, который локально окисляет Si. Главной задачей является постановка такой техники на поток. Принципиальное решение уже найдено – это использование «многоножек» – мультикантилеверных систем. Традиционная литография как известно уже подошла к своим физическим пределам. А что же предлагает АСМ? Мы можем строить необходимые элементы с точностью до атома! Действительно, АСМ – это сила!

«ПРОТИВ»

Но есть ли у АСМ недостатки? Конечно, и гораздо больше, чем хотелось бы... Да и по сути своей метод не так уж хорош и универсален. «Мод» много, но они все носят лишь вспомогательный характер, а по сути дела АСМ это всего лишь сверхвысокотехнологичный инструмент для определения шероховатости поверхности. АСМ остается *bona fide* профилографом-профилометром.

Но и после получения «скана» поверхности задача не решена. Нет ни одного другого метода исследования с таким набором ошибок-артефактов. Большая часть АСМ-измерений состоит не в сканировании, а в попытках «отфильтровать» результат. Прилипание зонда к грязной поверхности, нелинейность и крип пьезокерамики, а также вездесущие вибрации делу явно не помогают. Оказывается, и форма острия зонда определяет получаемую картину, и разработчики прикладывают большую часть усилий не на «нанотехнологии», а на элементарные острия!

Много говорится сейчас о «революционной» технологии построения наноструктур поатомно на СТМ/АСМ. Все знают о логотипе IBM из атомов – больше PR-ходе, чем научном достижении. Действительно, подобные «прототипы» создаются, однако дальше дело не идет. О воспроизводимости и говорить не приходится. Соединение кантилеверов в «многоножки» – решение, лежавшее на поверхности – и не выдерживающее никакой критики!

В выводе позволю себе вернуться все-таки к плюсам. Да, недостатки и артефакты есть, но все они конечно же учитываются и преодолимы. Метод уже позволил сделать очень многое, доселе недоступное. Создание новых зондов, сканеров, мультикантилеверных систем открывает широчайшие перспективы для исследовательских и производственных задач. Приятно осознавать присутствие российской науки/технологии в лице НТ-МДТ в этом деле. Уверен, что АСМ/СТМ будет играть одну из ведущих ролей в грядущей нанореволюции!

Василега И.М.

«Гремучий газ» (водородная энергетика)

Сколько же копий было сломано в извечном вопросе «быть» или «не быть» водородной энергетике! Да, не так уж это все однозначно. И в этом эссе коротко и ясно (то есть, по сути, талантливо) схвачены нужные ракурсы и очерчены нужные аспекты проблемы.

«ЗА»

Наш организм для поддержания жизнедеятельности тратит энергию, он берёт её из пищи, а конкретней из глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Без участия кислорода у этого процесса чистый выход 4 молекулы АТФ (универсальный носитель энергии в нашей клетке), но если окислить выделившийся водород от этого процесса, то только это реакция даст 34 АТФ (в 8.5 раза больше)!

Как мы видим живые организмы посредством эволюции перешли на своего рода водородный двигатель, почему бы нам не заменить уже практически израсходованную нефть на такой прекрасный источник энергии? У него есть ряд преимуществ:

1) Его очень много на нашей планете.

2) Водородное топливо очень эффективно: из литра водорода получается столько же энергии, сколько из трех литров бензина, теплота его сгорания составляет 143 кДж/г, то есть примерно в 5 раз выше, чем у углеводородов (29 кДж/г).

3) Это – экологически чистый продукт, отходы водородного двигателя есть вода. Даже при смешанном питании двигателя водородом и бензином выбросы оксида углерода снижаются в 10 раз, выбросы несгоревших углеводородов – в 2-3 раза, окислов азота – в 2 раза.

4) Он не требует гигантских затрат на переоборудование инфраструктуры, т.к. газ как топливо уже используется, т.е. технологии передачи и хранения газа в сжатом виде уже испытаны.

Основное условие перехода к водородной энергетике – создание надежных и экономически выгодных топливных элементов на основе водорода. В таком элементе химическая энергия, высвобождающаяся в реакции водорода с кислородом, превращается непосредственно в электрическую. Коэффициент полезного действия топливного элемента может достигать 90%!

«ПРОТИВ»

Преыдущие 1618 знаков рассказывали о том, как прекрасен водород, но в каждом пункте есть масса трудностей и не выгоды данного вида топлива, т.е. водорода:

1) Да, его очень много, но его практически нет в чистом виде, следовательно, его придется вытаскивать из других веществ (в настоящее время единственным промышленно возможным способом является электролиз воды), что приведёт к дополнительным энергозатратам.

2) Да, по энергоотдаче он превосходит бензин, но чтобы получить топлива, заменяющего один литр бензина, требуется потратить энергию, выделяемую при сжигании шести литров бензина.

3) Водород – экологически чистый продукт, но всё таки и тут есть свои минусы: во-первых водород в свободном состоянии очень взрывоопасен, во-вторых если будет авария или утечка, то этот газ легко поднимется на уровень озонового слоя (т.к. водород самый легкий из газов), где привычная формула O_3 разложится на привычный нам O_2 и свободный (очень активный) O , с которым легко соединится водород, образуя воду, это приведёт к исчезновению озонового слоя.

4) Казалось бы, чем водород отличается от метана? Почему бы его также не транспортировать, как метан? Потому что молекула H_2 очень мала и при очень больших давлениях она просто «просачивается» через стенки баллона/газопровода. Т.е. использовать существующую инфраструктуру транспортировки газа применительно в водороду не получится без серьезной модернизации.

Как мы видим, это топливо превосходит и наши современные энергоносители, но приняв его как источник энергии мы столкнемся и с бо́льшими проблемами.

Семакина К.Э.

«Да здравствуют киборги!» (биоматериалы и имплантанты на основе наноматериалов)

Кто такой «киборг» (кибернетический организм)? Да кто ж его знает! Нет их пока, но вот биоматериалы и наноустройства для создания современных франкенштейнов уже небезуспешно делают, а в кино – в кино показывают «Звездные войны» от Лукаса!

«ЗА»

Человечеству всегда приходилось делать выбор: развиваться по эволюционному или революционному пути, вести войну или жить мирно, осваивать Космос или лишь родную планету? Но сейчас пришло время принять такое решение, которое не касается ни одной из сфер человеческой деятельности. Это решение о судьбе людей, как расы.

Выбор будто заключен между двумя обширными комнатами – настоящим и будущим. Эти комнаты отделяет дверь, в которую можно либо войти, попав в великое будущее, либо остаться в настоящем.

Раньше такой возможности выбора не представлялось, будущее можно было только предсказывать, подсмотрев через замочную скважину некоторые детали комнаты. А сейчас появился ключ к двери, и таким ключом является нанотехнология. Возможно, она позволит превратить все фантастические представления о будущем в реальность. Например, может осуществиться то, что люди станут обладать огромным жизненным потенциалом, способностью восстанавливать утраченные органы, как в фильмах «Пятый элемент» Люка Бессона или «Звездные войны» Джорджа Лукаса.

По-моему, это просто замечательно! Нужно, несомненно, переходить в будущее! Ведь если только представить, проблемы скольких людей разрешатся при использовании биоматериалов и имплантантов на основе наноматериалов...

Самой очевидной и значимой пользой н материалов является то, что при их применении станет гораздо легче устранить две глобальные проблемы человечества – демографическую и проблему здоровья. Инвалиды смогут почувствовать себя полноценными членами общества, многие болезни просто вычеркнут из списка опасных заболеваний, все будут наслаждаться жизнью намного дольше, а может, и бесконечно. Так, американская компания Applied Digital Solutions уже подготовила комплект чипов, предназначенных для вживления в организм человека и способных определять его координаты по сигналам навигационной системы GPS. За первый месяц после анонса комплекта компания получила 2 тысячи заказов. Ученые компании Neural Signals активно занимаются созданием технологий соединения нервных волокон с электроникой. Это облегчит жизнь пациентов, потерявших контроль над своим телом после инсульта или имеющих прогрессирующие заболевания, такие как боковой амиотрофический склероз.

«ПРОТИВ»

Все эти разработки, безусловно, очень интересные, но, возможно, стоит призадуматься над пословицей наученных горьким опытом предков? «Семь раз отмерь, один раз отрежь» – гласит она. И хотя многие измерения покажут, что нужно как можно быстрее начинать масштабное использование биоматериалов и имплантантов на основе наноматериалов, другие, которые покажут обратное, не менее важны. Разве может человек изменять свою сущность, ведь, по религиозным воззрениям, он – лучшее создание Бога? А если все станут бессмертными, и население будет только расти, то как же Земля, запасы которой уже итак исчерпываются очень высокими темпами, сможет обеспечить его всем необходимым?

В любом случае, независимо от выбора, который сделают люди, хорошо, что существуют реальные нанотехнологические решения многих вопросов.

Дьяченко Е.Н.

«Там внизу – много места» (социальные аспекты нанотехнологий.)

Жюри долго спорило, дать ли приз за это эссе по номинации «Романтик нанотехнологий», или нет. В конце концов выбор пал на другого человека. Но присмотритесь к этому эссе – оно написано замечательно! И даже трудно понять, где переплетаются «за» и «против» нанотехнологий. Поздравляем автора с очень удачной жанровой зарисовкой!

- Добрый день, – спокойным и добродушным голосом сказал пожилой человек.
- Такой же добрый, как и все в здешних краях, – с еле заметным немецким акцентом ответил человек в немного устаревшем сером пиджаке и не очень приветливым лицом.
- Приветствую Вас, – ответил второй господин на образцовом английском языке.
- Друзья мои, все больше и больше меня забавляет то, что я выдумал. Слишком часто я становлюсь не в состоянии понять и разобраться с происходящим в мире, и уже ни раз я

обращался к вам за советом и разъяснениями. Пожалуйста, объясните мне, что за суэта возникла вокруг слова «нанотехнологии».

– О! – Воскликнул англичанин, но запнулся, – Альберт, ты позволишь?

– Конечно, Исаак, рассказывай, мне тоже интересно твое мнение.

– Нанотехнологии – это последнее чудо цивилизации. Вы только представьте, люди пытаются научиться управлять отдельными атомами и молекулами, создавая из них необходимые для себя устройства. И у них уже даже кое-что получается. В наше время о таком даже и не мечтали.

– И к чему это может привести? – Задумчиво задал вопрос старик.

– Нанотехнологии изменят облик земли и образ жизни людей, населяющих ее. – Продолжил англичанин. – Представьте себе роботов, которые в тысячи раз меньше вашего волоса. Эти роботы смогут проникать в организм человека и действовать в нем по заданной программе: доставлять лекарства к нужным клеткам или, наоборот, удалять из организма вредные вещества или вирусы, наблюдать за состоянием отдельных клеток и органов и оповещать о необходимости принятия различных мер по поддержанию здоровья. При этом можно будет полностью отказаться от хирургического вмешательства в организм человека – все будет быстро, безболезненно и своевременно. Я считаю, нанороботы позволят продлить срок жизни людей до двух сотен лет, а, может быть, и вообще исполнят заветную мечту живущих людей – бессмертие.

Нанотрубки могут осуществить другую мечту человечества – колонизацию космоса, других планет и звезд. Наш друг Константин, – англичанин оглянулся по сторонам, будто ища глазами, – еще в свое время предложил проект космического лифта – троса в космос, который легко позволит доставлять любые грузы и людей на орбиту. Тогда эта затея провалилась, так как стальной трос не выдержал бы и собственного веса, но сейчас нанотехнологии позволяют создать трос из углеродных нанотрубок, который будет в тысячи раз прочнее при той же массе. Это звучит невероятно, но возможно даже удастся построить лифт между Землей и Луной, а, возможно, и другими планетами.

И еще много полезных вещей способны дать нанотехнологии: новые более долговечные источники энергии и элементы питания; более объемные хранилища информации; материалы, прочность которых во много раз превосходит имеющиеся сейчас; безвредные для планеты технологии, которые позволят сохранить ее красивой и здоровой.

– Альберт, а что ты думаешь – расскажи мне. – Обратился пожилой человек к господину в сером пиджаке.

– У меня несколько более сдержанная точка зрения. Сказанные слова звучат, конечно, впечатляюще, но есть проблемы. Для начала, заметьте: слов много, а сделано пока крайне мало в областях наномедицины, нанороботов, внедрения нанотрубок и других. И, что самое главное, пока не видны пути воплощения задуманного в реальность. Это напоминает мне недавнюю ситуацию с исследованием высокотемпературной сверхпроводимости. Вроде бы и результаты в этом направлении были замечательные, и перспективы огромные, а до применения на практике дело так и не дошло – сейчас почти и не вспоминают об этом явлении. Еще мне кажется странным ажиотаж вокруг слова «нанотехнология»: ведь микропроцессорная техника уже давно создается по технологическим нормам десятков нанометров... Но, в любом случае, тут надо быть осторожнее; сложно определить важность и перспективность нанотехнологий: ведь и я, и ты, Исаак, ни раз ошибались в своих умозаключениях.

– Альберт, – улыбнулся англичанин, – ты, я помню, вообще атеистом был, а посмотри, где мы находимся и с кем беседуем...

Харламова М.

«Встал утром – приberi свою Планету» (наноматериалы и экология)

Ну кто же не знает, что экология и медицина сейчас важны и, может быть, даже важнее всяких там нанотехнологий. Об этом говорят в школе, на улице, в газетах... Так могут ли нанотехнологии помочь? Автор верно многие вещи подметил и раскрыл!

Диалектическое «ЗА»

Сухие сводки радио- и телепередач то и дело сообщают о новых экологических загрязнениях: чудовищные пятна разлившейся нефти обезображивают лицо природы. Со зловещей частотой приносятся вести о разливе нефти на поверхности Ламанша, Босфора, вблизи берегов Испании, Франции вследствие очередной аварии танкера, об утечке “черного золота” из трубопровода на Дальнем Востоке.

На многие десятки километров гибнет все живое. С завидной частотой мы видим на телеэкранах животных и птиц, покрытых толстым слоем нефти и экологов, не успевающих их очищать. И дай Бог, если после этого хотя бы несколько процентов животных выживет и сможет дать здоровое потомство. Все это-обратная сторона научно-технического прогресса. Земной шар стал более доступным и уязвимым для чудовищных экологических катастроф.

Все взаимосвязано в мире: черное и белое, плохое и хорошее. Достижения науки помогают и лечить природу. Для преодоления страшных катастроф на помощь приходят разработки нанотехнологии. В течение последнего года я занимаюсь изучением, по-моему, очень интересного и перспективного материала-оксида титана. Повышенный интерес к TiO_2 обусловлен его фотохимической активностью, позволяющей проводить на поверхности полупроводника окисление токсичных органических веществ до углекислого газа и воды. Под действием ультрафиолетового излучения в оксиде титана происходит образование электрон-дырочной пары, последующий выход носителей заряда на поверхность частицы и их участие в химических реакциях приводит к образованию свободных радикалов, которые могут окислить практически любое органическое соединение. Вот вам и ключ, с помощью которого можно если не избежать, то существенно снизить потери от экологических катастроф. Всю нефть собрать невозможно, но мы можем эффективно и быстро устранить остатки путем добавления несоизмеримо малых количеств фотокатализатора. И вот уже поют птички, весело шелестят листочками деревья и травы на территории, которая обычным способом очищалась бы десятки лет. Разве это не достойное приложение сил и поля деятельности?

Диалектическое «ПРОТИВ»

Диалектика жизни такова, что одно и то же вещество может служить и лекарством, и ядом. Все зависит от того, в чьи руки оно попадет, кто воспользуется плодами цивилизации, достижениями науки. Отечественные и зарубежные блокбастеры с завидной регулярностью пугают нас негативными примерами.

В перспективе для обнаружения некоторых заболеваний человека (иммунодиагностики) планируют применять методы магнитометрического анализа. При заболевании в организме вырабатываются антитела, каждому виду антител соответствует строго определенный антиген, с которым способны связываться так называемые магнитные метки, например наночастицы маггемита или магнетита, которые обратимо влияют на свойства магнитного поля. Но в природе существует невидимое, но очень чувствительное к внешним воздействиям равновесие. В частности, для организма человека характерно постоянство свойств внутренней среды: минеральный баланс, кислотный, температурный,- так называемый гомеостаз. Данный механизм установлен природой и любое неосторожное вторжение в него чревато необратимыми последствиями. В результате мы можем получить такие болезни, о которых раньше и не подозревали. Не таким ли побочным эффектом неразумного творчества ученых являются новоявленные инфекции (СПИД и др.), природу которых ученые до сих пор не установили?

Человек при всем могуществе орудий труда и достижений разума как биологическое существо не изменился за последние десятки тысячелетий. Он хрупок и слаб, поэтому экологические нарушения, обусловленные развитием науки и техники, в частности

нанотехнологии, зачастую могут привести к необратимым последствиям. Сколько новых болезней и эпидемий ожидает человечество при проникновении в глубины, непознанные пока еще уголки природы! Так не будем же базаровыми нового времени, считающими природу не храмом, а мастерской! За самонадеянность и волюнтаризм, за неразумное вторжение в тонкие механизмы ее деятельности природа может ответить нам непредсказуемо...

Поляков А.Ю.

«Точка, точка, запятая...»

Опять-таки, это эссе вызвало споры. С одной стороны, стихотворная форма очень подходит к форме конкурса. С другой стороны, а не легковесно ли? Впрочем, в спорах рождается истина, и жюри решило присудить премию именно за это стихотворение, тем более, что в нем есть реальные стороны физики объекта и явления, отраженные лаконично и пафосно.

Вместо предисловия

Давным-давно, не помню в каком году я сел подписывать дневник. Это было 31 августа, на следующий день должна была быть линейка в школе, настроение было предпраздничным. Я решил, что надо чуть-чуть расслабиться и открыл форзац дневника.

И тут передо мной появилась таблица приставок СИ. Я заинтересовался:

микро - 10^{-6} ;

нано - 10^{-9} ;

пико - 10^{-12} ...

Почему-то это казалось даже интересней, чем кило-, Мега-, Тера- ...

Тогда я ещё не знал, что "Там, внизу, ещё много места", и что НАНО- станет моим кумиром, моей мечтой...

Мой друг, про квантовую точку

Тебе хочу я рассказать.

Обильем терминов, уж точно,

Тебя не буду утруждать.

Она мала; с ней не сравнится

И тонкий волос толщиной ¹,

Но микроскоп, как сокол-птица,

Её рассмотрит под иглой ².

Её нульмерною системой

Иные любят величать,

Другие "ящиком квантовым"

Не постесняются назвать.

Числом немногим электроны

В ней могут быть заключены,

На разных уровнях энергий

В ней расположены они.

На атом тем она походит,

Но в ней ядра не отыскать.

А электроны её могут

Свет поглощать и излучать.

И, как ты догадаться можешь,
Люминесцирует она.
И коль размер её меняешь,
Меняется волны длина.

"Атом искусственный" порой
Её ученый называет;
Из точек делать мыслью одной
Любое вещество желает ³.

В Египте Древнем процветала
Окраска стёкол дорогих
Наночастицами металлов
(Хоть мудрецы не знали их)⁴.

Специально точки получили
(Впервые, для статей и книг)
Из CdSe ⁵. В их структуру
Профессор Санаи проник ⁶.

Потом на кремний научились
Германий тонко осаждать ⁷,
А ныне множеством методик
Ты можешь точки получать.

Их примененье безгранично,
Всего, пожалуй, и не счесть,
Но сообщу, что знаю лично, -
Великий толк от них уж есть:

Создать помогут сверхкомпьютер
И сделать запись поплотней,
На нужной клетке сделать маркер,
Рак обнаружить поскорей.

.....

Но так ли нам необходимы
Герои квантовых миров?
Они, быть может, очень вредны
И для костей, и для мозгов.

Быть может, кто-то очень скоро
Поймет их вредность на себе,
Но спрятано от наших взоров
Всё это в будущего мгле.

Но, что бы ни было, друг мой,
Я рад, что радужной зарёй
Восходит над моей страной
НАНОисследований строй!..

1. Толщина человеческого волоса колеблется в районе 50 мкм - 100 мкм, а размеры квантовой точки не превосходят нескольких десятков нанометров.

2. Имеется в виду атомно-силовой микроскоп.

3. Планируется создание объемных структур из квантовых точек по типу кристаллической решетки полупроводника. Новый материал сможет вести себя и как проводник, и как диэлектрик. При этом такие характеристики как цвет, прозрачность, теплопроводность, и магнитные свойства вещества также могут изменяться в реальном времени.

См. интервью с автором книги "Matter as Software", Wil McCarthy на <http://old.nanonewsnet.ru/index.php?module=pagesetter&func=viewpub&tid=9&pid=3>

4. Это была первая встреча (видимо, неосознанная) человечества с квантовыми точками. См. "Наноазбука": квантовые точки (А.А.Елисеев (ФНМ МГУ), Е.А.Киселева (ФНМ МГУ), С.Авдошенко (ФНМ МГУ), http://www.nanometer.ru/2007/06/06/quantum_dots_2650.html)

5. Предполагаемое прочтение CdSe - "ка'дмий се'лен" (думаю, никто не в обиде).

6. См. "Введение в нанотехнологию" (Н. Кобаяси), с. 56 и http://ru.wikipedia.org/wiki/Квантовая_точка

7. Имеется в виду начальная стадия метода приготовления эпитаксиальных структур германий- кремний с квантовыми точками.

См. статью А. Асеева (академик, директор ИФП СО РАН) "ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА И НАНОТЕХНОЛОГИИ" на http://www.sibai.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=391&Itemid=504

Илин Э.А.

«Там внизу – много места...» (социальные аспекты нанотехнологий)

Это эссе уникально тем, что его написала наша бывшая соотечественница, которая сейчас работает в Германии, занимаясь наноматериалами и нанотехнологиями. Поэтому можно сказать, что стихотворное эссе написано молодым профессионалом и почти профессионально (имея в виду изящные литературные наклонности), с молодым, но по-философски углубленным задором.

TRAUM*

Давно те были времена,
как жизнь была так коротка,
ведь первобытный человек,
прожить мог только тридцать лет.

Не знал наш предок, к сожалению,
к чему приводят труд с ученьем.
Но подсознательно, наверно,
он все же развивал себя.

Он научил письму и чтению
все будущие поколения.
Он понял, что весь смысл в стремленье,
полете мысли и влеченье.

Влеченье к новым горизонтам
и не открытым областям.
Наш предок развивал науку и медицину, и не в скуку,
он научил себя лечить, чтоб дольше и красивей жить.

И вот в наш современный век
прожить возможно сотню лет.
Хоть медицина не для всех бед
нам гарантирует ответ.

Есть в медицине много тем,
что не изведаны совсем.
Давай представим наномир,
где жизнь кипит, как пышный пир.

Огромный наноэкскаватор, или же наномотор
откроет вмиг любой затор.
Пусть то в сосудах, или боль
пришла внезапно где-то в сердце.

А наносенсор для вас вмиг,
напишет, прямо как в дневник,
все об известных вам болезнях,
чтоб за секунду, без претензий,

Вас «нанодоктор» излечил.
Тогда б мир весел был и мил.
Прожить смог каждый тыщу лет.
Скажите, это ли не бред?

Мы бы пошли против природы,
продлив же собственные годы,
мы б заняли чужое место.
И на планете везде вместо

Весёлых радостных детей
встречали б пожилых людей,
которым далеко за триста.
И не причем «*asta la vista*»,

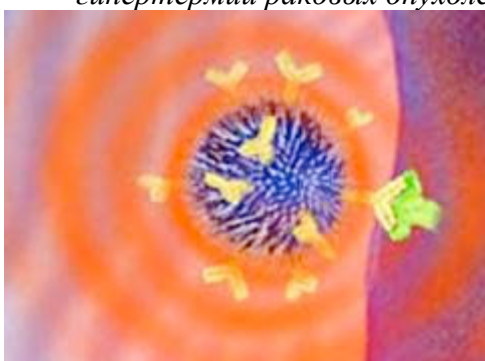
Когда естественный отбор
смог быть нарушен, словно вор,
всё у природы отобрав,
лишив бесповоротно прав.

*) нем. сон или мечта, в данном случае оба значения.

«Очень маленькие магниты» (максимум 20 баллов, студенческий и аспирантский уровень, автор д.х.н. П.Е.Казин, В.А.Амеличев)

Вы, конечно, знаете, что ферромагнитные материалы ниже температуры Кюри имеют определенную доменную структуру (приставка «ферро» означает именно это, а не часть латинского названия железа «феррум»). Если мы начнем уменьшать размер ферромагнитных кристаллов, то в диапазоне микрометров-нанометров происходят определенные качественные изменения магнитных свойств материала.

1. Опишите изменения магнитных свойств, происходящие при уменьшении размера частиц ферромагнетика (2 балла).
2. Какие параметры и как определяют эти эффекты? (3 балла)
3. Нарисуйте схематически зависимость коэрцитивной силы от размера частицы для ансамбля неупорядоченных и фиксированных в пространстве частиц, объяснив основные участки кривых в координатах «размер – индукция магнитного поля» (5 баллов).
4. Нарисуйте схематически кривую гистерезиса намагниченности от магнитного поля для подобного ансамбля частиц с размерами а) в единицы нанометров, б) десятки-сотни нанометров и в) десятки микрон (3 балла). Нарисуйте схематически кривую магнитного гистерезиса для наночастицы никеля, покрытой оболочкой из оксида никеля (1 балл).
5. Оцените время релаксации t до термодинамически стабильного состояния находящейся при $T=300$ К системы сферических наночастиц после отключения внешнего магнитного поля (1 балл). Средний диаметр частиц принять равным $R=30$ нм, а константу магнитной анизотропии $K_{300}=1 \cdot 10^4$ Дж/м³. Определите критический размер наночастицы такого материала $D_{кр}$, при котором он перейдет в суперпарамагнитное состояние при температуре $T=300$ К, полагая время релаксации t равным 100 с (1 балл). Время релаксации описывается следующей формулой: $t = t_0 \exp(E/(k_B T))$, где E – величина энергетического барьера, T – температура, k_B – постоянная Больцмана, t_0 – предэкспоненциальный множитель, принимаемый равным 10^{-9} с. Энергетический барьер представляет собой произведение объема частицы V на константу магнитной анизотропии K (разность энергий, затрачиваемых на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания).
6. При одинаковом диаметре частиц, превышающем суперпарамагнитный предел, и прочих равных условиях, какие из магнитных жидкостей будут лучше разогреваться переменным магнитным полем – содержащие частицы литий-марганцевой шпинели, ортоферрита иттрия, магнетита, маггемита, гематита, альнико, гексаферрита бария, платины или меди (2 балла)? Объясните, каковы могут быть причины разогрева таких магнитных наночастиц в адиабатических условиях (1 балл). Какие из этих частиц будут обладать наименьшей цитотоксичностью при использовании в гипертермии раковых опухолей (1 балл)?



Художественное изображение наночастицы, разогревающейся переменным магнитным полем

Решение

1) Доменная структура объемного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии системы, в которую входят: обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; энергия кристаллографической анизотропии, обусловленная существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов

внутри и на поверхности образца; магнитоэлектрическая энергия, вызванная стремлением доменов изменить свой размер. Замыкание магнитных полей доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим суммарную магнитоэлектрическую энергию.

Домены, которые представляют собой спонтанно намагниченные области ферромагнетика, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания. При уменьшении диаметра частицы магнитоэлектрическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности, поэтому достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными. Однако однодоменная частица при дальнейшем уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как атомные моменты удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Однако с уменьшением объема частицы возрастает вероятность спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц. Этот процесс характеризуется некоторым энергетическим барьером, величина которого прямо пропорциональна объему частицы. Для наночастиц малых размеров (порядка десятков нм) процесс спонтанной разориентации происходит за времена порядка миллисекунд, таким образом малые частицы ферромагнетика будут обнаруживать суперпарамагнитные свойства.

2) Рассмотрим количественные характеристики переходов, описанных в п.1.

Значение предельного, или критического радиуса, R_c , при котором еще сохраняется однородная намагниченность, имеет вид:

$$R_c \approx 0.95/I_s \cdot (10 \cdot A)^{1/2} \cdot [Q - 2 \cdot K/I_s^2 - H/I_s]^{-1/2}$$

где I_s – намагниченность насыщения; A – параметр обменной энергии; K – константа анизотропии; Q – размагничивающий фактор; H – напряженность поля.

Частица с радиусом, удовлетворяющим данному уравнению, при всех значениях поля $H > 2 \cdot K/I_s$ остается однодоменной. Условие однодоменности:

$$R < R_c \approx 0.95/I_s \cdot [10 \cdot c \cdot z^2 \cdot A / (a_0 \cdot Q_R)]^{1/2}$$

где $c = 1/2, 1$ и 2 для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток соответственно; z – число некомпенсированных спинов на атом; A – обменный интеграл; a_0 – параметр кристаллической решетки; Q_R – размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси.

По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц. Чтобы перемагнитить однодоменную сферическую частицу путем когерентного вращения, необходимо приложить обратное поле

$$H_{c,max} = 2 \cdot K_e / I_s$$

где $H_{c,max}$ – максимальная коэрцитивная сила; K_e – эффективная константа анизотропии.

Как уже было сказано, процесс спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц характеризуется энергетическим барьером E . Вероятность такого процесса пропорциональна $\exp[-E/(k_B \cdot T)]$. Вектор суммарного магнитного момента отдельной частицы $\mathbf{M} = V \cdot \mathbf{I}_s$. Суммарная намагниченность $\mathbf{I} = N \cdot \mathbf{M}$ ансамбля из N частиц, возникающая в поле H , после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов \mathbf{M} отдельных частиц, следуя закону:

$$I = I_s \cdot \exp(-t/\tau)$$

где t – время; τ – время релаксации.

Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом \mathbf{M} . Теория предполагает, что время релаксации τ зависит от энергетического барьера $E = K \cdot V$:

$\tau = \tau_0 \cdot \exp[E/k_B \cdot T]$, где τ_0 – частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен 10^9 с.

3) Коэрцитивная сила есть такое размагничивающее магнитное поле напряженностью H , которое необходимо приложить к ферромагнитному образцу, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность. Схематическая зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц представлена на рис.1. Пояснения к рис.1: размагничивание многодоменного объемного материала происходит за счет движения доменных границ, поэтому для осуществления данного процесса необходимо поле относительно небольшой напряженности. При приближении к области однодоменности преимущественным механизмом размагничивания становится когерентное вращение спинов, которое для однодоменного образца становится единственно возможным механизмом размагничивания. Это процесс затруднен, т. к. ему препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц, поэтому для определенном размере наночастиц коэрцитивная сила проходит через максимум. При дальнейшем уменьшении размера, как уже было сказано, происходит скачкообразный переход к спонтанному размагничиванию образца за счет броуновской разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц, т.е. образец становится «суперпарамагнитным».

4) Кривые гистерезиса схематически представлены на рис.2-4. Для суперпарамагнитных частиц петля гистерезиса при комнатной температуре отсутствует, поскольку частицы успевают разориентироваться очень быстро. Для однодоменной частицы коэрцитивность велика, что выражается в широкой петле гистерезиса. При возрастании размера частиц петля гистерезиса приближается к таковой для объемного образца. В случае наночастицы никеля (ферромагнетик), покрытой оксидом никеля (II) (антиферромагнетик) мы сталкиваемся с проявлением т. н. обменного смещения, эффекта, возникающего при контакте ферромагнетика и антиферромагнетика. Дополнительно к этому, возможно ожидать увеличения коэрцитивности такой частицы по сравнению с частицей без оболочки из NiO.

5) Используем формулу для времени релаксации:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp[K \cdot V / k_B \cdot T]$$

$$\text{где } V = 1/6 \cdot \pi \cdot d^3.$$

Подставляя все значения, получим $\tau = 6.8 \cdot 10^5 \text{ с}$ ($\approx 8 \text{ сут}$).

Для вычисления $D_{кр}$ перепишем эту формулу в виде:

$$D_{кр} = [6 \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(\tau/\tau_0) / (K \cdot \pi)]^{1/3} = 2.7 \cdot 10^8 \text{ м} = 27 \text{ нм}.$$

6) Причиной разогрева магнитных наночастиц в переменном магнитном поле является так называемый «гистерезисный нагрев» (hysteresis heating), являющийся частным случаем магнетокалорического эффекта. Суть «гистерезисного нагрева», заключается в выделении энергии частицей при смене ее ориентации с противоположного полю на совпадающее с направлением поля. С термодинамической точки зрения суть эффекта состоит в изменении энтропии образца под воздействием магнитного поля, сопровождающегося выделением теплоты (изменением внутренней энергии материала в адиабатических условиях при совершении работы перемагничивания, то есть на гистерезисные потери). При этом важным оказывается правильно подобрать температуру Кюри ферромагнетика. Выше этой температуры вещество теряет ферромагнитные свойства и перестает нагреваться в осциллирующем магнитном поле. Все перечисленные материалы относятся к разным классам магнитных материалов:

- платина - парамагнетик
- медь - диамагнетик
- LiMn_2O_4 - фрустрированный антиферромагнетик
- YFeO_3 - слабый неколлинеарный ферримагнетик
- Fe_3O_4 - ферримагнетик
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом
- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ферримагнетик
- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - ферримагнетик

- альнико - магнитно-твердый сплав на основе Fe-Co-Ni-Al для постоянных магнитов; получают литьем, из порошков и горячей деформацией слитка (по первым буквам от названий «алюминий», «никель», «кобальт»).

Платина, медь и литий-марганцевая шпинель будут нагреваться в переменном магнитном поле ничтожно мало. Для остальных соединений необходимо привести данные по максимальной намагниченности на единицу объема, чтобы расставить их в ряд по нагревательной способности. Альнико - единственный из всех веществ магнитотвердый сплав, однако он фактически представляет собой композит и приобретает свои выдающиеся магнитные свойства после процедуры отжига в сильном магнитном поле, что невозможно сделать в случае наночастиц - они спекутся. С учетом данной оговорки ряд по гипертермической активности наночастиц будет выглядеть следующим образом: альнико > магнетит > маггемит > гексаферрит бария > ортоферрит иттрия > гематит > литий-марганцевая шпинель > платина ~ медь. Практически безвредными для клеток являются магнитные наночастицы на основе оксидов железа - гематит, маггемит и магнетит.

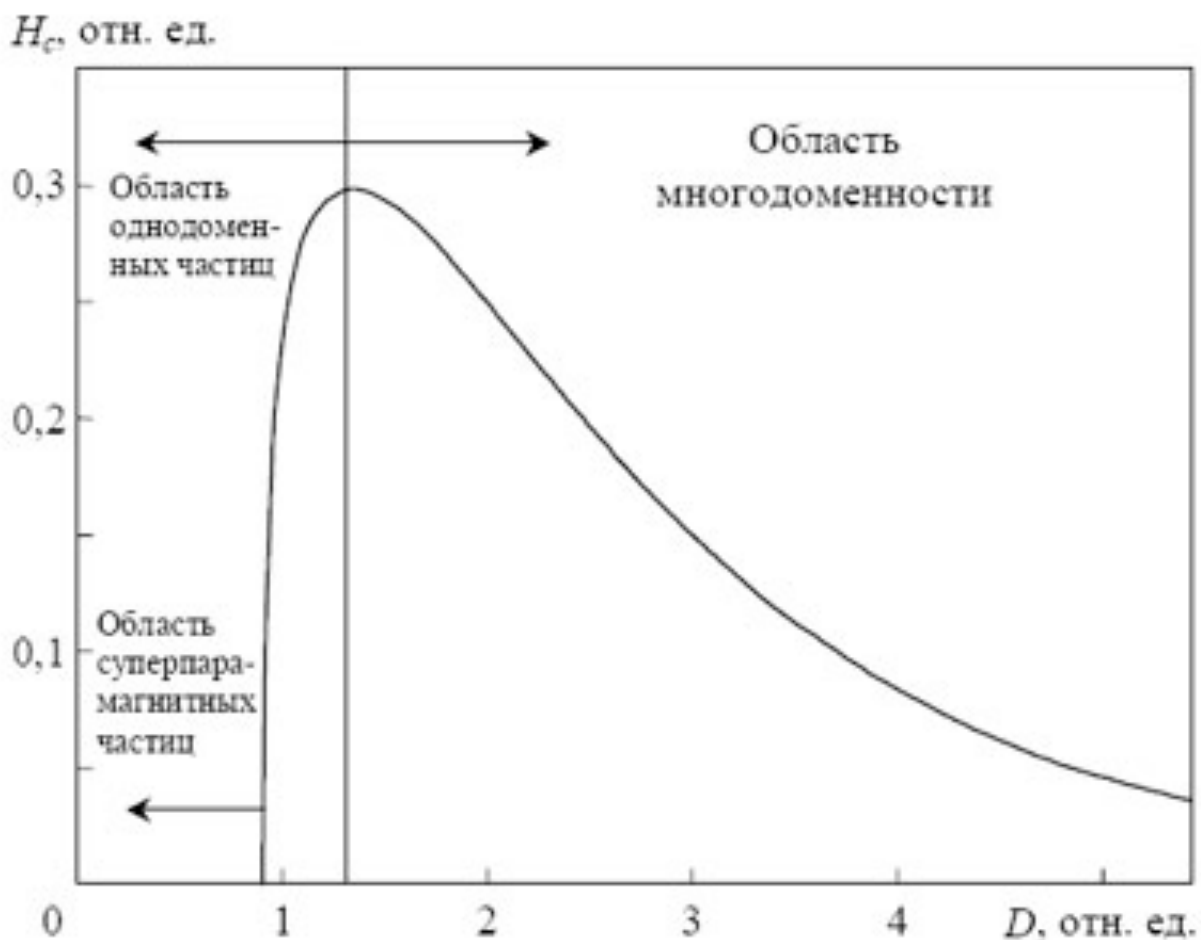


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

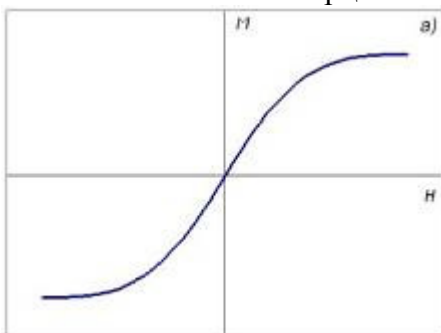


Рис. 2. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для ансамбля суперпарамагнитных частиц

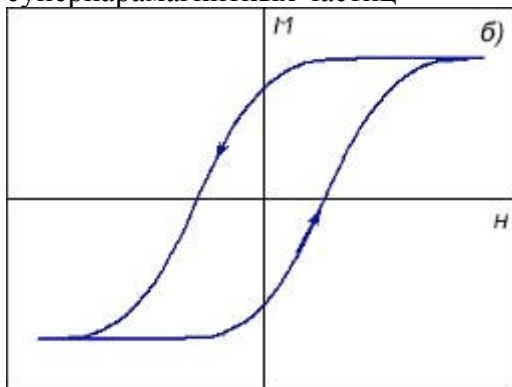


Рис. 3. Кривая гистерезиса для ансамбля однодоменных наночастиц

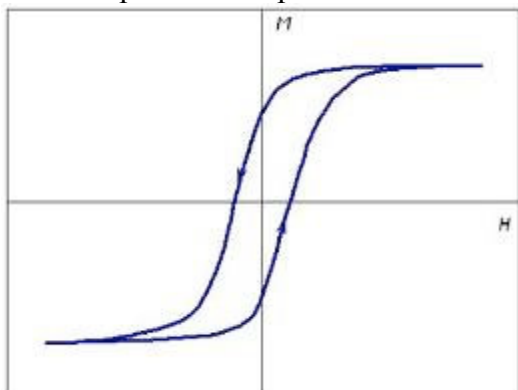


Рис. 4. Кривая гистерезиса для ансамбля мультидоменных частиц

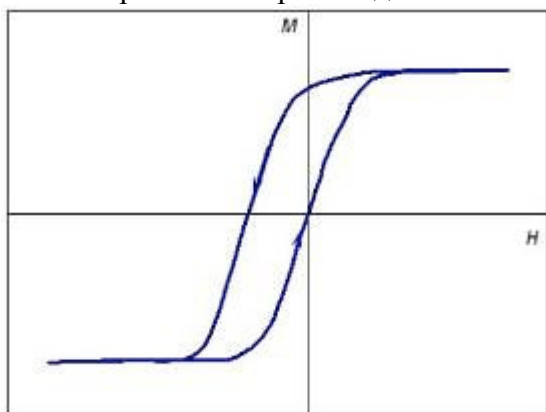


Рис. 5. Кривая гистерезиса для ансамбля ододоменных наночастиц Ni, покрытых оболочкой NiO (масштаб по оси H больше, чем для всех предыдущих рисунков, то есть коэрцитивность такой частицы будет выше, чем коэрцитивность такой же однодоменной частицы никеля без покрытия NiO)

11. «Делаем нанокерамику» (20 баллов, студенческий и аспирантский уровень. автор д.х.н.О.Ю.Горбенко, Химфак МГУ)

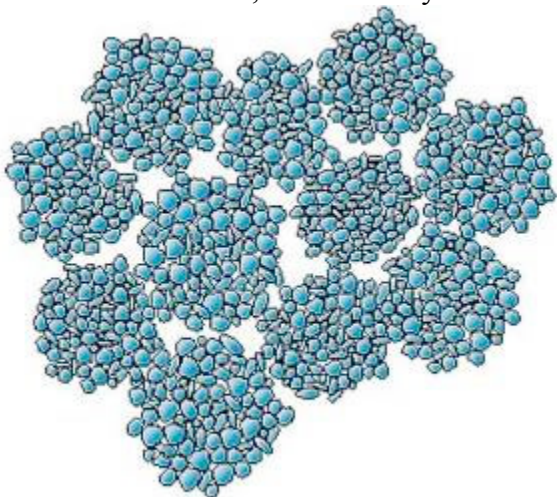
Усилия многих исследователей-материаловедов сосредоточены на разработке топливных ячеек, которые превращают энергию химической реакции непосредственно в электрическую энергию. В топливной ячейке реагенты разделены многослойной мембраной, внешние поверхности которой играют роль анода и катода, а пространство между ними заполняет твердый электролит, способный переносить катионы или анионы. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах топливной ячейки в случае реакции между

кислородом и водородом, если электролит является переносчиком ионов кислорода O^{2-} или ионов H^+ (**3 балла**). Что изменится, если вместо водорода использовать CO ? (**1 балл**)?

В разработке эффективных топливных ячеек свое весомое слово призвана сказать нанотехнология. Ниже описана методика получения материала анода для топливной ячейки, представляющей собой наноструктурированный композит металлический $Ni - ZrO_2(Y_2O_3)$, т.е. оксид циркония, легированный оксидом иттрия. Какие функции выполняют компоненты композита при работе топливной ячейки? (**3 балла**). Напишите уравнения химических реакций, отвечающих разным стадиям синтеза и объясните, как поэтапно формируется структура нанокompозита.

1. $Zr(OC_2H_5)_4$ и $2x$ кратное количество $NaOH$ растворяют совместно в избытке этиленгликоля $(CH_2OH)_2$, затем этиленгликоль отгоняют в вакууме. Какая реакция происходит? Какова роль этиленгликоля? (**2 балла**)
2. Полученный продукт прибавляют к избытку воды с добавками бромида N -цетил- N,N,N -триметиламмония $[(CH_3)_3N(CH_2)_{14}CH_3]Br$ (3 весовых %) и эквивалента $NaOH$. Все перемешивают длительное время. Что происходит? (**2 балла**)
3. Туда же добавляют раствор нитрата никеля в этиленгликоле. Все перемешивают при комнатной температуре. Запишите уравнение реакции (**2 балла**). Где выделяется продукт реакции? (**1 балл**)
4. Далее смесь перемешивают при $80^\circ C$. Что происходит? (**1 балл**)
5. Продукт отделяют фильтрованием и нагревают на воздухе до $450^\circ C$. Что происходит? (**1 балл**)
6. Полученный материал выдерживают в токе водорода при $400^\circ C$. Что происходит? (**1 балл**)

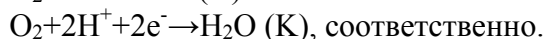
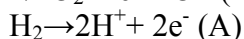
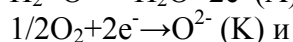
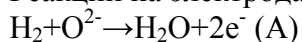
В результате мы получаем нанокompозит, содержащий упаковку ажурных горизонтальных трубок из диоксида циркония с внутренним диаметром и толщиной стенок 3-5 нм, свободно пропускающих газообразный водород, и начиненных нанокластерами металлического никеля. Объясните, как это получилось? (**3 балла**)



Агрегатная структура керамики

Авторское решение

Реакции на электродах



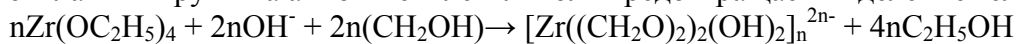
В случае CO будет работать только первая ячейка.

В композите: $ZrO_2(Y_2O_3)$ служит для транспорта ионов O^{2-} , увеличения реакционной поверхности, металлический Ni необходим для отвода электронов и, в некоторой степени,

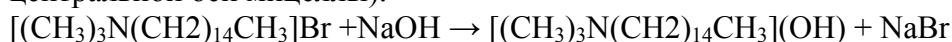
для атомизации молекулярного водорода, он также должен находиться в высокодисперсной форме для увеличения реакционной поверхности.

Этапы формирования нанокompозита:

1. Происходит образование золя, содержащего полимерные анионные цепи гидроксоэтиленгликолята циркония (соединение через мостиковые OH^- группы). Замена этилатных групп на анионы этиленгликоля предотвращает выделение геля.



2. Катионы цетилтриметиламмония при достаточно высокой концентрации формируют в водном растворе мицеллы гидрофильного золя (цетильные радикалы ориентированы к центральной оси мицеллы).

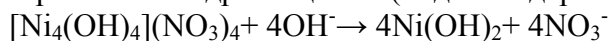


В двойном электрическом слое мицеллы внутреннее ядро заряжено положительно, а внешнюю оболочку занимают анионы полимерных цепей гидроксоэтиленгликолята циркония, которые вытесняют в водный раствор простые анионы за счет энтропийного вклада.

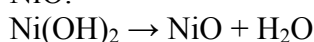
3. Сначала происходит образование гидроксонитрата никеля, то есть катионов $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, которые втягиваются под отрицательную внешнюю оболочку мицеллы (энтропийный и электростатический факторы):



4. При нагревании гидролиз доходит до образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на поверхности положительно заряженного ядра мицеллы (под Zr-содержащей оболочкой).



5. При высушивании происходит агрегация мицелл в виде параллельных трубок (мицеллярные ряды). Органическая часть мицеллы окисляется кислородом воздуха до летучих продуктов (CO_2 , N_2 , H_2O), внутри трубок оксида циркония образуются наночастицы NiO .



6. Наночастицы NiO восстанавливаются до металлического никеля.

Таким образом, используя палочковидные мицеллы СТАБ (цетилтриметиламмоний бромид) в качестве шаблона, удалось на их поверхности «выстроить» гликолятные комплексы цирконила и частицы золя гидроксида никеля. Далее гель гликолята был «состарен» и образовал жесткий каркас, в котором по-прежнему находился мицеллярный шаблон из СТАБ, не позволяя гелю занять свое место. Фильтрация и отжиг на воздухе (в окислительной атмосфере) способствовали переводу металлов в оксидную форму, упрочнению каркаса, выгоранию ПАВ, потере образцом воды и оставшегося этиленгликоля. При этом, однако, температура была явно недостаточна для «залечивания» мезопористой структуры, что потенциально может произойти только при высокотемпературном спекании. Поэтому после отжига остается только оксидный композит, представляющий собой пористый материал, фактически, упаковка ажурных горизонтальных трубок из оксида циркония, начиненных нанокластерами оксида никеля. При восстановительном отжиге в водороде оксид никеля переходит в металлическую форму и получается требуемый кермет.

12. «Органические светодиоды» (максимум 20 баллов, аспирантский уровень, авторы к.х.н. О.В.Котова, С.В.Елисеева)

Недавно ученые из университета Аризоны объявили о создании «белого» органического светодиода (OLED) (Adv. Mater. 2007, 19, 197–202) с высокой квантовой эффективностью.

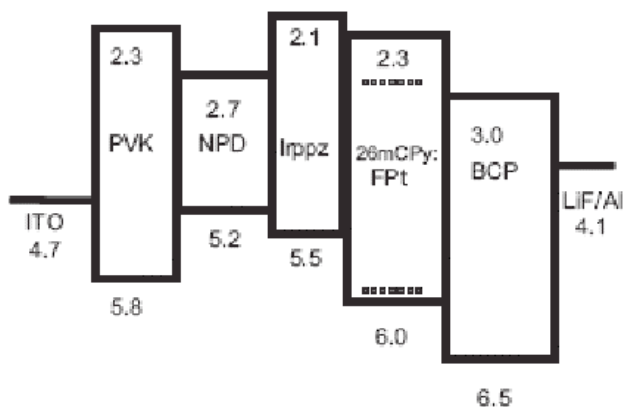
1. Почему именно при использовании фосфоресцентных молекулярных материалов существует принципиальная возможность добиться 100% внутренней квантовой эффективности в OLED (1 балл)? Какие существуют альтернативы

электролюминесцентным материалам на основе фосфоресцентных комплексов иридия(III) и платины(II), для которых также теоретически возможно достижение 100% внутренней квантовой эффективности (3 балла)?

2. Можно ли создать «белые» OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев электролюминесцентных материалов на основе квантовых точек селенида кадмия (2 балла)? Предложите методы их получения (2 балла).
3. Каковы основные ограничения на внешнюю квантовую эффективность OLED (2 балла)? Можно ли добиться ее увеличения в предложенных авторами OLED без изменения общей структуры и состава слоев (2 балла)?
4. Предложите материалы, которые могут заменить наиболее широко используемый в настоящее время материал анода – «индий-оловянный оксид» (ITO) (3 балла)? Какой технологической стадии это позволит избежать (1 балл)?
5. Почему в OLED необходимо использовать тонкие, «наноразмерные» пленки (4 балла)?



Картинка из будущего (фото сайта Трансгуманизм)



Гетероструктура OLED

Предисловие к решению

Проблема создания высокоэффективных «белых» светодиодов является в настоящей момент важной и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения. «Белые» светодиоды уже производятся коммерчески и находят применение в большом количестве устройств. Белое светодиодное освещение используется в разных областях: многоцветные табло и дисплеи; наружная реклама; интерьерная подсветка домов или освещение ландшафта; "здоровое" освещение, устраняющее некоторые из побочных физиологических и психологических эффектов, вызываемых традиционным освещением; подсветка дисплеев портативных электронных приборов; освещение транспортных средств, карманные фонарики,

автомобильное освещение и даже... прожектора. Особенности светодиодов позволяют производить не только белый свет, но и широкую смесь цветовых оттенков с использованием специального управления, тем самым создавая различные цветовые эффекты. В настоящее время потребление белых светодиодов составляет более 50% от общего потребления светодиодов высокой яркости. Световая эффективность, измеряемая в люменах на ватт (лм/Вт, lm/W) - величина, используемая для определения эффективности преобразования энергии в свет. Обычные лампы накаливания работают в диапазоне 10-15 лм/Вт. Эффективность светоотдачи новейших светодиодов достигает 150 лм/Вт (световой поток ~10 лм с цветовой температурой 4600 К при силе тока 20 мА). Это более, чем на порядок, выше по сравнению с лампами накаливания, в ~ 2 раза выше, чем у современных люминесцентных ламп и даже лучше соответствующих показателей натриевых ламп высокого давления, до сих пор являющимися рекордсменами по эффективности источниками света среди традиционных ламп. Основными преимуществами белых светодиодов как новых источников белого света являются:

- долговечность и рекордные коэффициенты полезного действия,
- малое тепловыделение и низкое рабочее напряжение;
- высокая механическая прочность и надежность;
- отсутствие разогрева или высоких пусковых напряжений при включении, безынерционность включения / выключения;
- регулировка яркости и цвета в полном динамическом диапазоне;
- компактность и удобство в установке;
- не применяется опасных веществ (ртути и пр.).

Американские специалисты подсчитали, что при переходе на светодиодные источники света будет ежегодно экономиться около 170 млрд кВт*час электроэнергии, совокупная экономия к 2025 году может составить \$87 млрд, а сэкономленная мощность — 17,2 ГВт, что эквивалентно 29 новым электростанциям по 600 МВт.

Когда свет от всех частей цветового спектра накладывается друг на друга (то есть все цвета присутствуют), совокупная смесь кажется белой. Это так называемый полихроматический белый свет. Основными цветами, из которых можно получить все оттенки, являются красный, зеленый и синий (RGB). На данный момент большинство выпускаемых белых светодиодов и построены по принципу сочетания синего излучения полупроводникового светодиода и излучения соответствующих люминофора(ов) / фосфоров. Естественный («холодный») белый свет с цветовой температурой выше 4000К получают применением желтого или желто-зеленого люминофора. Для того, чтобы получить «теплый» белый свет, необходимо использовать смесь желтого, зеленого и красного люминофоров или люминофора с более широким, чем обычно, спектром излучения, характеризующегося эффективной длиной волны в оранжевой области спектра.

Таким образом, существует несколько способов получения белого света от светодиодов. Первый – смешивание цветов по технологии RGB. На одной матрице размещаются красные, синие и зеленые светодиоды, излучение которых смешивается при помощи оптической системы. Во втором способе желтый (или зеленый и красный) люминофор наносится на синий светодиод, в результате два или три излучения смешиваются, образуя белый или близкий к белому свет. Третий способ заключается в том, что на поверхность светодиода, излучающего в ультрафиолетовом диапазоне, наносятся три люминофора, излучающих, соответственно, синий, зеленый и красный свет, что, в принципе, аналогично тому, как формируется свет в люминесцентной лампе «дневного света». В основе четвертого способа лежит использование полупроводника ZnSe. Структура представляет собой синий светодиод ZnSe (и некоторые другие), "выращенный" на подложке аналогичного состава. Активная область проводника при этом излучает синий свет, а подложка - желтый.

Белые светодиоды с люминофорами (phosphor-converted LEDs) существенно дешевле, чем светодиодные RGB-матрицы (в пересчете на единицу светового потока), и позволяют

получить хороший белый цвет, однако у таких светодиодов меньше, чем у RGB-матриц, светоотдача из-за потерь при преобразовании света в слое люминофора; во-вторых, достаточно трудно точно проконтролировать равномерность нанесения люминофора в технологическом процессе, в-третьих – люминофор стареет, причем быстрее, чем сам светодиод. Белые светодиоды ZnSe работают при напряжении 2,7 В и устойчивы к статическим разрядам, позволяют излучать свет в гораздо более широком диапазоне цветовых температур, чем устройства на основе GaN (3500-8500 К по сравнению с 6000-8500 К).

Расширение производства и использования белых светодиодов для указанных выше целей планируется и в Российской Федерации, что становится еще более актуальным в связи с созданием Государственной корпорации РоснаноТех и в связи с принятием ряда государственных программ по коммерциализации результатов внедрения нанотехнологий.

Решение

(основано на решении Е.А.Смирнова, 1 место на Интернет-олимпиаде)

1. Стоит обратиться к механизму фосфоресценции в частности и люминесценции в общем. Люминесценция обусловлена испусканием фотонов при переходе системы (молекулы или атома) из возбуждённого состояния той же мультиплетности, что и основное состояние. Время люминесценции составляет $\sim 10^{-9}$ с. Фосфоресценция – длительное свечение, которое возникает при переходе в основное из возбуждённого состояния иной мультиплетности. Такой переход происходит с нарушением спинового правила отбора, т.е. является запрещённым переходом. После возбуждения молекула может вернуться в основное состояние из возбуждённого двумя путями (см. рис.1), переходы 1 (с испусканием фотона) и 3 (без испускания фотона), переход 2 соответствует безизлучательному переходу на нижележащий колебательный подуровень). То есть существует некоторое количество безизлучательных переходов (переход 3), которые будут снижать внутреннюю квантовую эффективность, тогда как переход 4 (см.рис.(1) позволяет этого избежать. Таким образом, система избавляется от избыточной энергии только переходом 5. Как следствие, теоретически можно добиться 100% внутренней квантовой эффективности. Для изготовления OLED в основном используются хелаты металлов. Органической составляющей таких комплексных соединений являются гетеро-производные циклических непредельных углеводородов. Заменой выше указанных материалов могут служить соединения цинка, алюминия, галлия, тербия (например, $Zn(BTZ)_2$ (см. рис.(2.) или $Tb(acac)_3Ph$). При правильной подборке органических комплексообразователей, 100% внутренняя эффективность в принципе достижима.

Альтернативные ответы участников:

-При рекомбинации инжектированных носителей заряда в OLED образуется в 3 раза больше триплетных экситонов, чем синглетных. Синглетные экситоны вызывают флуоресценцию, а триплетные – фосфоресценцию. Поэтому чтобы добиться 100% внутренней квантовой эффективности, в OLED необходимо использовать фосфоресцентные молекулярные материалы, которые действуют как акцепторы триплетных экситонов и имеют высокий квантовый выход при комнатной температуре. Указанным требованиям удовлетворяют октаэтилпорфирин платины и комплексы иридия с производными пиридина. Однако исследования переноса энергии электронного возбуждения показали, что электрофосфоресценция этих соединений не возбуждалась в результате захвата триплетных экситонов, а возникала при рекомбинации электронов с дырками, захваченными указанными молекулярными материалами. При этом существенное увеличение квантовой эффективности электролюминесценции в основном обуславливается улучшением баланса между концентрациями электронов и дырок, инжектированных в излучающий слой. В качестве альтернативы электролюминесцентным материалам на основе фосфоресцентных комплексов иридия(III) и платины(II) перспективно использовать металл-органические координационные соединения на основе редкоземельных элементов (III), например, разнолигандные

комплексы тербия $Tb(Sal)_3(TOPO)_2$ ($HSal$ – салициловая кислота, $TOPO$ – 3-(*n*-октил)-фенилоксид), а также комплекс европия с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом и 1,10-фенантролином $[Eu(DBM)_3phen]$. К сожалению, последний электролюминесцентный материал характеризуется невысокой стойкостью к деградации при возбуждении.

-Внутренняя квантовая эффективность определяется соотношением числа испущенных фотонов к числу инжектированных электронов. Свечение OLED возникает при рекомбинации электронов и дырок в слое электролюминесцентного вещества. Перенос электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь электролюминесцентного вещества (аналог зоны проводимости в полупроводниках). Перенос дырок - через высшую занятую молекулярную орбиталь (аналог валентной зоны). Подвижность электронов и дырок определяет их рекомбинацию и, в конечном итоге, внутренний квантовый выход. При создании OLED возникает проблема подбора материала электродов с работами выхода, соответствующими значениям энергии нижней свободной молекулярной орбитали и высшей занятой молекулярной орбитали. У большинства подходящих в качестве активного слоя веществ подвижности электронов и дырок сильно отличаются, и это приводит к дисбалансу их потоков и снижению квантовой эффективности. Одним из путей решения проблемы является использование фосфоресцирующих, время фосфоресценции превосходит время флуоресценции, что позволяет уменьшить дисбаланс в потоках электронов и дырок и увеличить квантовый выход.

-Можно добиться квантовой эффективности больше 100% при использовании материалов способных к «фотонному умножению» (размножение электронно-дырочных пар в полупроводниках, ступенчатые внутрицентровые или кроссрелаксационные межзонные переходы в редкоземельных ионах). При эффективности больше 100% люминесцентный материал должен охлаждаться, а путем подвода дополнительной тепловой энергии можно поддерживать высокую эффективность.

2. В принципе такое возможно, так как существуют квантовые точки с длиной волн испускаемого излучения, соответствующего синему и ближнему УФ диапазону. Так как селенид кадмия является полупроводником *n*-типа, то структура такого OLED будет следующей: анод - ITO-транспортный слой дырок - квантовые точки - транспортный слой электронов - катод. Таким образом, нанеся квантовые точки диаметром на подложку и покрыв получившийся OLED люминофором, получаем как раз белое (или почти белое) излучение. *{Прим. ред: в настоящее время все же рассматривают прямой, безлюминофорный вариант с использованием квантовых точек, испускающих излучение в дополнительных цветах по схеме «красный-зеленый-голубой» (см. Предисловие к решению), при этом академик Ж.И.Алферов считает, что это будет сделано в течение ближайшей пятилетки. Получение квантовых точек рассмотрено в следующей задаче}*

Альтернативные ответы участников:

-Создание «белых» OLED с использованием в качестве эмиссионных слоев электролюминесцентных материалов на основе квантовых точек селенида кадмия возможно. Для этого нужно взять смесь квантовых точек с разным диаметром, что при люминесценции даст практически весь спектр видимого излучения на одном и том же веществе. Квантовые точки $CdSe$ можно получить, например, методом коллоидной химии путем конденсационного роста фазы $CdSe$ в присутствии поверхностно-активного вещества ($TOPO$), адсорбированного на поверхности растущих частиц и регулирующего скорость их роста. Оболочка из $TOPO$ в дальнейшем может быть удалена отмывкой в пиридине и вакуумной сушкой. Так можно осадить квантовые точки и прочно связать их с твердой подложкой. Можно получать квантовые точки и наносить многослойные пирамидальные слои методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

{Прим. ред.: в принципе необходимо будет брать смесь квантовых точек, но, возможно, различного состава, поскольку точки должны излучать не только в дополнительных цветах и при соответствующих интенсивностях, что в той или иной мере достигается за счет изменения их диаметра, но и делать это при возбуждении в «близких

условиях», например, при одном и том же напряжении на электродах. Спектры возбуждения даже у квантовых точек одного и того же состава, но различного размера, могут не совпадать}

3. Одним из основных ограничений является недостаточная прозрачность материалов, из которых состоит светодиод, вследствие чего часть излучения поглощается. Другой причиной является недостаточно гладкая, дефектная поверхность слоёв, что может очень сильно снижать эффективность OLED. Третья причина - вероятностный характер перехода с синглетного на триплетный энергетические уровни, что при большом количестве возбуждений молекулы будет влиять на квантовый выход. Возможно, что оптимизация конструкции самого диода сможет повысить квантовую эффективность.

Альтернативные ответы участников:

-Квантовая эффективность OLED часто ограничена из-за отсутствия достаточно сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Это особенно относится к однослойным OLED, в которых электрон-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в большинстве случаев у катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности. Предпринимаются усилия синтезировать новые электролюминесцирующие материалы с близкими подвижностями электронов и дырок в них, что имеет решающее значение для работы OLED. Эффективный биполярный транспорт электронов и дырок, удачное относительное расположение электронных уровней (HOMO, LUMO) используемых материалов, облегчающее инжекцию электронов и дырок с поверхности электродов в электролюминесцентный материал (энергетические барьеры инжекции электронов из катода и дырок из анода должны быть равны), а также возможность удержания генерированных экситонов в светоизлучающей зоне - обеспечивают высокую квантовую эффективность OLED. Без изменения общей структуры и состава слоёв повышения квантовой эффективности частично можно добиться за счёт уменьшения толщины слоёв, что уменьшит время транспорта электронов и дырок, увеличит срок службы диода. Ещё один способ – увеличить напряжение между анодом и катодом. Это приведёт к увеличению потока инжекции электронов и дырок, но может сократить срок службы диода за счет деградации электролюминесцентного материала. Внешняя квантовая эффективность определяется оптическими потерями в OLED. Ограничения на квантовую эффективность накладывает температура, конструкционные особенности и свойства используемых материалов. По конструкционным особенностям OLED после слоя электролюминесцентного материала идет слой обеспечивающий транспорт дырок, затем слой «индий-оловянного оксида», а затем стекло. Фотоны образующиеся в процессе рекомбинации электронов и дырок для выхода из OLED должны пройти 3 слоя: слой обеспечивающий транспорт дырок, затем слой «индий-оловянного оксида», а затем стекло. Соответственно снижение квантового выхода будет обусловлено потерями в этих слоях. Необходимо подбирать материалы для этих слоев не только по критериям обеспечения необходимых характеристик процессов светоизлучения, но и исходя из уменьшения поглощения в этих слоях фотонов.

4. Недавно были получены OLED без использования ITO {Прим. ре д.: к классу прозрачных проводящих оксидов кроме достаточно дорогого оксида индия, легированного диоксидом олова, ITO, относятся и другие гетеровалентно легированные оксиды, например, оксид цинка, легированный цирконием (ZZO) или галлием (GZO), индий-цинковый оксид (IZO) и др.}. Предложенный вариант заключается в использовании полупрозрачных металлических анодов, полученных с помощью "нанопечатной" литографии (nanoimprint lithography-NIL). Прозрачность и электрическая проводимость зависят друг от друга. Таким образом, при повышении проводимости снижается прозрачность и наоборот. Однако NIL-технология позволяет получать медные наносетки с достаточной проводимостью и оптимальной прозрачностью. К тому же, это ощутимо снижает стоимость таких OLED, поскольку индий - недешёвый металл. Для того чтобы работал OLED, на ITO необходима очень гладкая, ровная поверхность, без дефектов, иначе эффективность значительно снижается. Скорее всего эта

"нежелательная" технологическая стадия заключается в подготовке особо чистых веществ и нанесении их в вакууме на поверхность подложки.

5. OLED состоят из фактически одного дырочного "транспортного слоя" и одного электрон-транспортного слоя, образующих так называемый гетеропереход. "Дырки" с анода и электроны с катода мигрируют в этих транспортных слоях, пока не образуют экситон, который затем релаксирует, давая электролюминесцентное свечение. Следовательно, необходимо иметь тонкие слои, иначе выход квантов света будет практически нулевым. Дырки и электроны "заблудятся" в большом, объёмном материале: произойдёт рассеивание энергии другим путём, нежели испускание фотона.

Альтернативные ответы участников:

-Использование тонких наноразмерных плёнок необходимо, чтобы уменьшить напряжение питания OLED для транспортирования носителей зарядов, снизить потребляемую мощность, увеличить квантовую эффективность OLED за счёт снижения тепловых потерь и безизлучательного превращения экситонов. Кроме того, при увеличении толщины OLED падает КПД за счёт увеличения взаимодействий сгенерированного излучения с веществом слоёв OLED, прежде чем излучение покинет диод.

-Если слой электролюминесцентного материала будет толстым, то возрастут потери, связанные с поглощением и переизлучением образующихся при рекомбинации электронов и дырок фотонов. Поэтому этот слой должен быть по толщине таким, чтобы, с одной стороны, обеспечить оптимальную скорость рекомбинации (скорость притока электронов и дырок должна быть равна скорости их рекомбинации), а с другой стороны не давать эффекта переизлучения поглощенных фотонов. Величину слоев, обеспечивающих транспорт электронов и дырок, необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить в слое электролюминесценции равенство потоков электронов и дырок, т. к. их подвижность может быть различной. Слой «индий-оловянного оксида», являясь прозрачным материалом, выполняет роль анода. И его толщину можно выбрать исходя из условия минимальности поглощения в нем фотонов.

-При уменьшении толщины пленки происходит: увеличение плотности заряда на границе ЭЛ/НТЛ, что приводит к увеличению вероятности туннелирования электронов, устранение тушения экситонов и захвата носителей заряда, уменьшение шероховатости пленки, также уменьшается вероятность присутствия кристаллических включений. Все эти характеристики позволяют добиться повышения квантовой эффективности OLED.

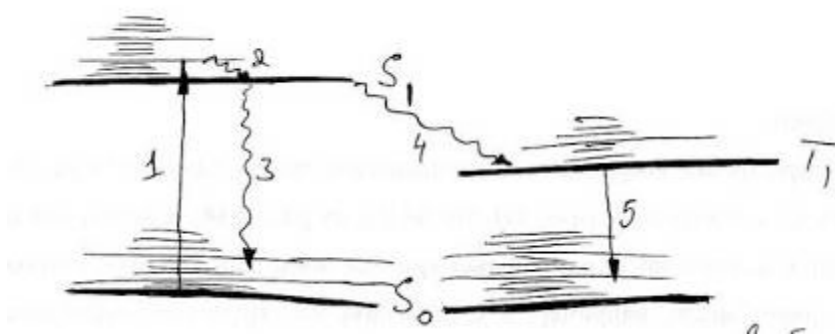


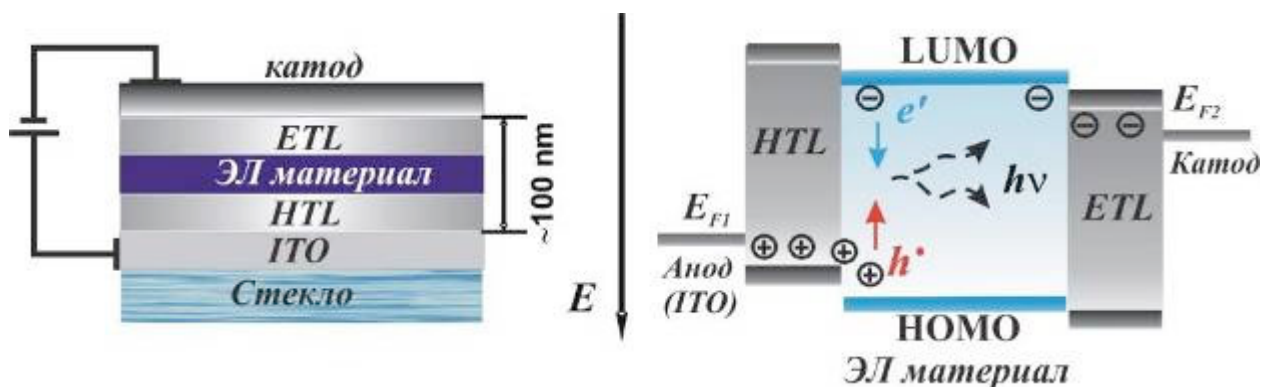
Рис.1.Схематическое изображение переходов электронов в молекуле (жирная черта означает электронный уровень, тонкие - колебательные и вращательные уровни энергии).



Рис.2. Строение Zn(BTZ)2.

Примечания к задаче 12

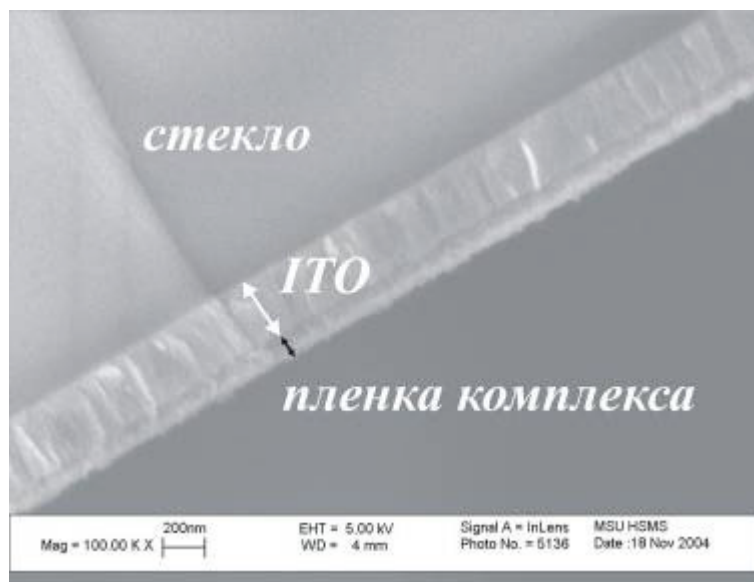
OLED представляет собой “сэндвичевую структуру” толщиной ~ 100 нм и обычно состоит, помимо электродов, из слоев материалов с электронной (Electron Transport Layer, ETL), дырочной (Hole Transport Layer, HTL) проводимостью и электролюминесцентного (ЭЛ) материала.



Свечение OLED возникает при пропускании электрического тока сквозь структуру устройства (электролюминесценция). Транспорт электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO) вещества ЭЛ материала, которая аналогична зоне проводимости (E_c) в полупроводниковых материалах; транспорт дырок – через высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO), сходную с валентной зоной (E_v) в полупроводниках. Эффективность транспорта электронов и дырок определяется подвижностью обоих зарядовых потоков в слое ЭЛ материала, которая, в свою очередь, оказывает влияние на квантовую эффективность OLED. Достаточно часто оказывается трудным подобрать материалы электродов с работами выхода, соответствующим значениям HOMO и LUMO ЭЛ материала, что не позволяет получать OLED с высокой квантовой эффективностью люминесценции и временем жизни. У большинства же подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются подвижности электронов и дырок, что приводит к дисбалансу электронного и дырочного токов, и, как следствие, квантовая эффективность OLED оказывается низкой. Для устранения проблем, возникающих при создании однослойных OLED, структура устройства может быть дополнена введением ETL и HTL.

Преимущество использования мониторов на основе технологии OLED по сравнению с мониторами, используемыми в настоящее время, состоит в том, что они обладают высокой яркостью (>100000 Кд/м²), контрастностью (1:1000), имеют широкий угол обзора ($>170^\circ$), высокую эффективность электролюминесценции (>22 Лм/В), низкое рабочее напряжение (≤ 5 В), малое время отклика (≤ 1 мсек), кроме того, такие мониторы стабильно работают в широком интервале температур ($-20 \div 100^\circ\text{C}$), тонкие, легкие, прочные и удобные. Усовершенствованию технических характеристик OLED способствует не только модернизация технологий их создания, но и использование новых ЭЛ молекулярных материалов, проявляющих высокую эффективность люминесценции, термическую и химическую стабильность. Явление электролюминесценции описано для соединений различных классов. Для органических материалов ЭЛ известна с 1962 года, когда она впервые была продемонстрирована в работе *M. Pope* на кристаллах антрацена. Однако настоящий “бум” в области создания OLED на основе органических соединений начался в 1987 году с момента создания *C.W. Tang* и *S.A. VanSlyke* многослойного устройства на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином. Яркость этого устройства составляла 1000 Кд/м² при величине приложенного напряжения – 10 В, а квантовая эффективность – 1 % фотон/электрон (т. е. происходит испускание одного фотона в результате инжекции 100 электронов). В настоящее время металл-органические координационные соединения (КС) можно считать одним из наиболее перспективных классов соединений, которые могут быть использованы как ЭЛ материалы в структуре OLED.

Для получения тонких пленок материалов слоев, входящих в структуру OLED, используют методы осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) в случае летучих соединений, или центрифугирования раствора комплекса на подложку для нелетучих соединений. Одной из важных характеристик OLED является время жизни, которое зависит от рабочего напряжения и качества покрытия материалов слоев, входящих в структуру устройства. К качеству поверхности тонкопленочных материалов предъявляют следующие требования: сплошность, отсутствие кристаллических включений и гладкость.



Пленка ЭЛ материала. Микрофотография пленки разнолигандного комплекса тербия – $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{ТОРО})_2$ (HSal – салициловая кислота, ТОРО – три(н-октил)фосфиноксид), полученной методом центрифугирования на подложке стекло/ITO, толщина пленки ~ 70 нм, источник зеленого света.

Литература

S.Eliseeva, O.Kotova, O.Mirzov, K.Anikin, L.Lepnev, E.Perevedentseva, A.Vitukhnovsky, N.Kuzmina, Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide // Synthetic Metals. 2004. V. 141. № 3. p. 225-230.

Н.П.Кузьмина, С.В.Елисеева Фото - и электролюминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. с. 80-96.

13. «Происки невнимательного студента» (максимум 25 баллов, студенческий и аспирантский уровень, автор английской версии – проф. А.А.Вертегел, Клемсон-университет, США, перевод и адаптация - проф. Е.А.Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ, иллюстрации – доц. Р.Б.Васильев. ФНМ МГУ)

Студент попытался приготовить квантовые точки состава CdSe с высоким выходом люминесценции. Он нагрел ТОРО («триоктил-фосфин-оксид») и растворил требуемое количество триоктилфосфина и диметилкадмия, однако совершенно случайно добавил сульфид триоктилфосфина вместо селенида триоктилфосфина. После того, как наночастицы выросли до ~ 2 нм в диаметре, студент осознал свою ошибку и попытался немедленно остановить реакцию. В попытке это сделать и спасти эксперимент он перенес наночастицы в ТОРО, добавил на этот раз правильный реагент – селенид триоктилфосфина и со спокойной совестью продолжил нагревание реакционной смеси. После того, как наночастицы доросли до ~ 4 нм в диаметре, он окончательно остановил синтез и попытался измерить квантовый выход люминесценции полученных квантовых точек. К его глубочайшему сожалению, люминесценция у полученных наночастиц отсутствовала.

- *Каков механизм формирования квантовых точек в указанных превращениях (5 баллов)?*
- *За счет чего наблюдается люминесценция в квантовых точках (3 баллов)?*
- *Как студент останавливал реакции и почему это ему удавалось сделать (2 балла)?*
- *Почему у полученных наночастиц отсутствовала люминесценция? (5 баллов)*
- *Что бы Вы посоветовали студенту, чтобы все-таки получить люминесцирующие наночастицы с высоким квантовым выходом из уже полученных им наночастиц, чтобы исправить ситуацию и получить зачет у профессора по спецпрактикуму (5 баллов)?*
- *Как можно было бы ковалентно привязать молекулу белка к таким наночастицам – маркерам (объясните кратко основные стадии предложенной Вами методики)? (5 баллов)*



Люминесценция ПРАВИЛЬНО полученных квантовых точек селенида кадмия

Решение

Авторское условие и решение (для американских студентов, обучающихся у проф. А.А.Вертегела (США), для них же дана и разбалловка, отличающаяся от величины баллов на Интернет-олимпиаде)

«A graduate student attempted to prepare highly luminescent CdSe nanoparticles. He heated TOPO and dissolved the required amount of trioctylphosphine and dimethylcadmium in it but accidentally added trioctylphosphine sulfide instead of trioctylphosphine selenide as the source of selenium. After nanoparticles grew to approximately 2 nm in diameter, he noticed the mistake and immediately stopped the reaction. In attempt to save the experiment he redispersed the nanoparticles in TOPO, added trioctylphosphine selenide, and continued heating the reaction mixture. After nanoparticles grew to approximately 4 nm in diameter, he stopped the synthesis and attempted to measure the quantum yield of their luminescence; however, no luminescence has been detected. (14 points)

- A. How the student stopped the reactions?
- B. Why luminescence has not been observed for nanoparticles grown by the student?
- C. If you were the student's advisor, what would you suggest him to do to obtain luminescent nanoparticles with high quantum yield from the nanoparticles he has already made?
- D. How would you covalently attach a protein molecule to the latter nanoparticles? Describe steps of the attachment and give a brief rationale for each of the steps.»

«Solution:

- A. He used size-selective precipitation, which involves using a new solvent which dissolves well in TOPO but does not dissolve nanoparticles. For example, methanol can be such a solvent.
- B. The student obtained core-shell nanoparticles with CdS core and CdSe shell. Bandgap of CdS is larger than that of CdSe; thus after excitation by light all holes and electrons (= excitons) are localized near the surface of nanoparticles. These excitons can easily lose energy through collisions with stabilizer and solvent molecules present on the interface of nanoparticle with solution, rather than through emission. That results in low quantum yield (QY).
- C. What is necessary is to add another shell with larger bandgap than that of CdSe. For instance, growing another CdS layer, as most of you suggested, will result in the increase of QY. The larger

the bandgap of the material of this layer, the better, so having a ZnS shell would result in the highest QY. One person suggested to deposit ZnS – congratulations, you will make a great advisor

D. Covalent attachment of proteins to semiconductor nanoparticles stabilized by TOPO requires hydrophilization of their surface as the first step – otherwise, they are insoluble in aqueous solution, while protein will die in non-aqueous solvent. For example, you can achieve hydrophilization by treatment with thioacetic acid HS-CH₂-COOH. It will replace TOPO stabilizer and will bind to CdSe surface through SH-groups. The surface of the nanoparticle will thus become carboxyl-terminated. On the next step, you can use carbodiimide chemistry to covalently attach NH₂-groups of your protein to carboxyl groups on nanoparticles.»

Решение участников

1) Синтез квантовых точек полупроводников типа II-VI в присутствии координирующих агентов происходит следующим образом (на примере CdSe): в триоктилфосфине [CH₃(CH₂)₇]₃P (TOP) растворяют селен для получения триоктилфосфин селенида [CH₃(CH₂)₇]₃PSe (TOP:Se). Полученный раствор смешивают с триоктилфосфин оксидом [CH₃(CH₂)₇]₃PO (ТОРО) и кадмиевым прекурсором («предшественником») - диметилкадмием Cd(CH₃)₂. Полученную смесь прекурсоров быстро вводят в разогретую до 360°C смесь TOP и ТОРО, через которую продувается аргон или азот. При этом происходит частичное разложение прекурсоров, раствор оказывается сильно пересыщен относительно фазы полупроводника, формирующего будущие наночастицы (в данном примере CdSe). Происходит образование большого количества зародышей CdSe одинакового размера. При этом важную роль играют ТОРО и TOP – они координируют продукты разложения прекурсоров и зародыши, предотвращая их «слипание» и быстрый рост. ТОРО координируется к Cd через кислород, а TOP координирует селен в составе наночастиц. Под словом «координируют» в современном представлении о механизме данного процесса понимается динамическое тепловое равновесие, когда вся поверхность наночастицы покрыта молекулами координирующего агента, однако такие молекулы могут «уходить» на короткое время с поверхности, открывая доступ к ядру частицы для ее роста или растворения. Вслед за стадией нуклеации смесь быстро охлаждают до температуры около 300°C. При этом степень пересыщения снижается и процесс нуклеации становится кинетически невыгодным. На этой стадии происходит медленный рост уже образовавшихся зародышей. Для получения более узкого распределения частиц по размерам на этом этапе нужно по каплям добавлять раствор смеси прекурсоров. По ходу синтеза из реакционного сосуда отбирают аликвоты, для них определяют спектральные характеристики растущих наночастиц и производят исследование этих нанообъектов на ТЕМ для определения их размера. После достижения требуемых свойств синтез останавливают охлаждением смеси. При этом координирующие агенты прочно связываются с поверхностью наночастиц, полностью блокируя их дальнейший рост. Если к полученной смеси добавить другие прекурсоры и опять нагреть ее до температуры 300°C, за счет теплового движения равновесие координирующих агентов на поверхности частиц опять станет динамическим, и частицы продолжают расти. Таким способом можно получать наночастицы, состоящие из ядра одного материала и оболочки другого.

2) Для понимания причин люминесценции полупроводниковых квантовых точек рассмотрим структуру электронных уровней объемного полупроводника. В ней можно выделить полностью заполненную валентную зону, расположенную ниже по энергии, и зону проводимости, при низких температурах пустую. Величина энергетического зазора между этими зонами определяет свойства вещества – оно может быть диэлектриком или полупроводником. В наночастице, в отличие от объемного образца, электронная структура дискретна, а не континуально-дискретна за счет проявления запрета Хунда. Таким образом, в квантовой частице полупроводника можно четко выделить верхний заполненный энергетический уровень (ВЗЭУ, аналог ВЗМО для молекулы) и нижний свободный энергетический уровень (НСЭУ, аналог НСМО для молекулы). При поглощении кванта света

с энергией больше разности между энергиями НСЭУ и ВЗЭУ происходит переход одного из валентных электронов на более высокий энергетический уровень (НСЭУ или выше). За счет безызлучательной потери энергии электрон релаксирует до НСЭУ (а образованная им дырка релаксирует до ВЗЭУ) и оттуда переходит на ВЗЭУ. Поэтому в спектрах флуоресценции однородных полупроводниковых наночастиц ширина полосы испускания, как правило, невелика. Стоит отметить, что спектры люминесценции квантовых точек всегда сдвинуты в более коротковолновую область по сравнению с объемным полупроводником, как раз из-за различия дискретной и континуально-дискретной электронных структур.

3) см. ответ на первый вопрос

4) В литературе описаны случаи получения квантовых точек с ядром CdS и оболочкой из CdSe. Такие квантовые точки показывают красный сдвиг полосы испускания по сравнению с точками CdS без оболочки, однако полного тушения флуоресценции не наблюдается. Тем не менее, попробуем объяснить данный результат. Отсутствие флуоресценции может наблюдаться по нескольким причинам:

а) разница в параметрах (или даже типах) решетки для материалов ядра и оболочки создает напряжения и дефекты, на которых происходит безызлучательная аннигиляция дырок и электронов. Однако, в литературе описана масса случаев усиления люминесцентных свойств частиц CdSe при нанесении на них оболочки из CdS. Более того, кристаллографические данные говорят о том, что различие параметров решеток этих двух соединений составляет всего 5%. Следовательно, предположение о возникновении дефектов структуры неверно.

б) Для того, чтобы наночастица, построенная по принципу ядро-оболочка, показывала высокие значения квантового выхода, необходимо, чтобы электроны и дырки, возникающие в результате возбуждения, локализовались в ядре (поверхностные дефекты которого компенсированы атомами оболочки) (Рис.1), так как присутствие дефектов на поверхности оболочки опять же снижает квантовый выход. Это возможно в том случае, если ВЗЭУ для ядра будет выше по энергии, чем ВЗЭУ для оболочки, а НСЭУ для ядра будет ниже НСЭУ для оболочки. Если же в реальности мы имеем обратную ситуацию, то электрон, возбужденный в ядре, за счет безызлучательной релаксации перейдет на НСЭУ оболочки,

где он безызлучательно релаксирует на дефектах поверхности оболочки.

5) Если наше предположение, высказанное в пункте 4б, о причинах низкого квантового выхода полученных наночастиц верно, то для того, чтобы повысить квантовый выход, необходимо нанести поверх оболочки из CdSe вторую оболочку, состоящую из CdS. В этом случае электроны, возникающие в результате возбуждения, будут локализованы в слое CdSe, имеющем теперь бездефектную поверхность и способном к эффективной флуоресценции.

б) Для того, чтобы осуществить пришивку чего-либо к поверхности квантовой точки, полученной в TOP/TOPO, необходимо осуществить частичную замену этих координирующих агентов в защитной «шубе» точек. Это можно проделать, используя высокую склонность к образованию связей Cd-S: необходимо добавить какой-либо бифункциональный агент, содержащий тиольную группу на

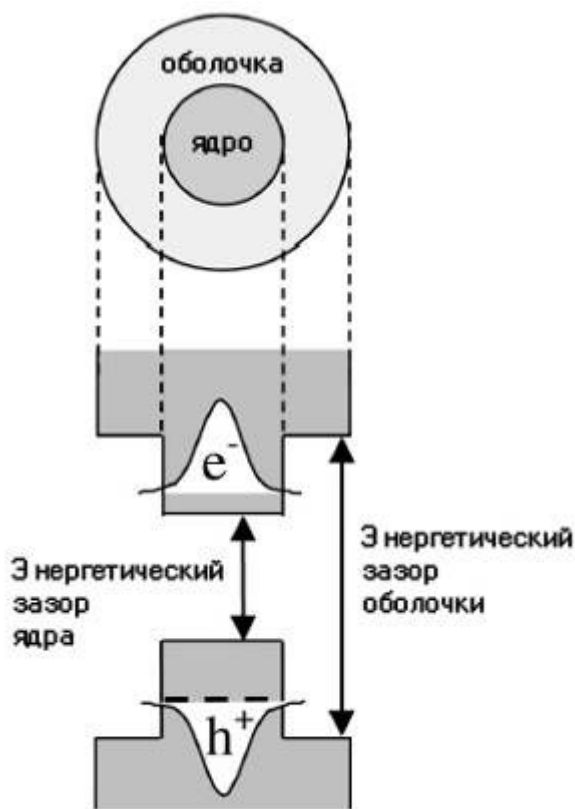
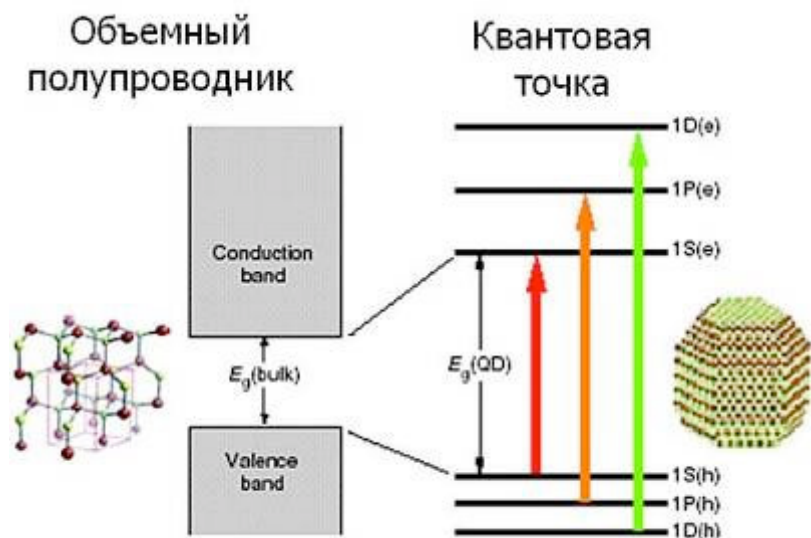


Рис. 1. Схематическое изображение энергетических уровней и плотностей распределения электронов и дырок в квантовой

одном конце длинной углеводородной цепи и аминогруппу на втором конце. Дополнительно необходимо добавить длинноцепочечный тиол, содержащий на втором конце цепи гидрофильную голову (например, четвертичную аммониевую группу) для того, чтобы окруженные гидрофобными оболочками квантовые точки не слипались при переведении в водный раствор за счет гидрофобных взаимодействий. Обработка смесью этих агентов приведет к тому, что часть молекул ТОРО заменится на наши бифункциональные агенты, связанные с ядром частицы связью Cd-S. Далее пришиваем белки к полученным гидрофилизированным частицам, содержащим аминогруппы, используя классические методы пришивки белков, например первичная активация этой аминогруппы хлоридом или эфиром гидроксисукцинимидом с образованием амида $[CdSe]_n-S-linker-NH-CO-X$, обработка бис-имидом с образованием $[CdSe]_n-S-linker-NH-C(NH)-CH_2-C(NH)-OCH_3$ и, наконец, пришивка к белку через аминогруппу: $[CdSe]_n-S-linker-NH-C(NH)-CH_2-C(NH)-NH-Белок$.

Примечания к задаче 13



Различия в энергетике уровней в объемном полупроводнике и «искусственном атоме» - квантовой точке.

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором
- **Требования к наночастицам**
 - узкое распределение по размерам
 - отсутствие агломерации
 - пассивация оборванных связей на поверхности
- **Требования к стабилизатору**
 - объемный "хвост"
 - прочная связь с поверхностью
 - средство к растворителю

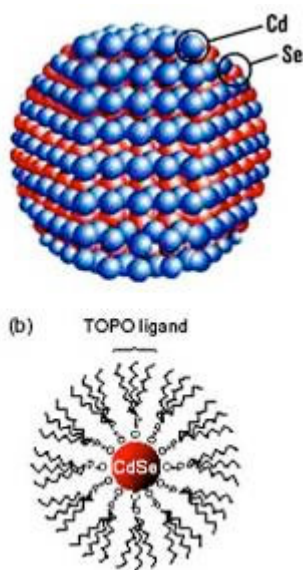
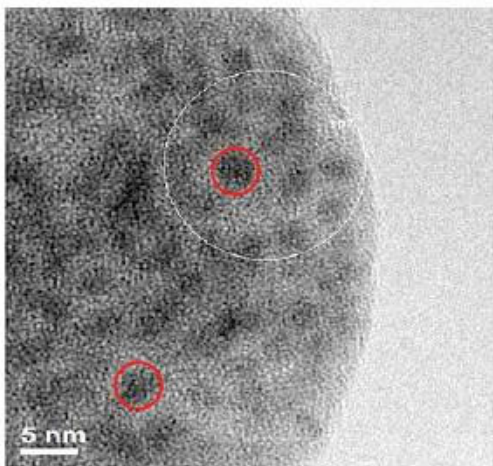
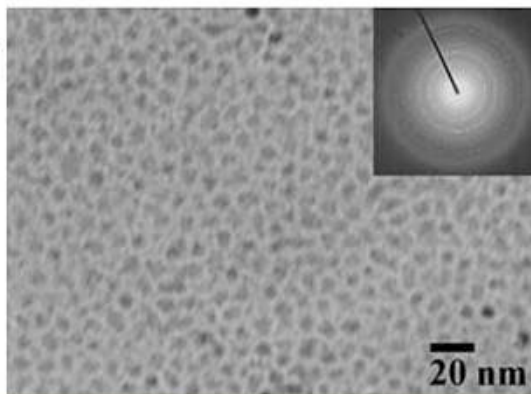


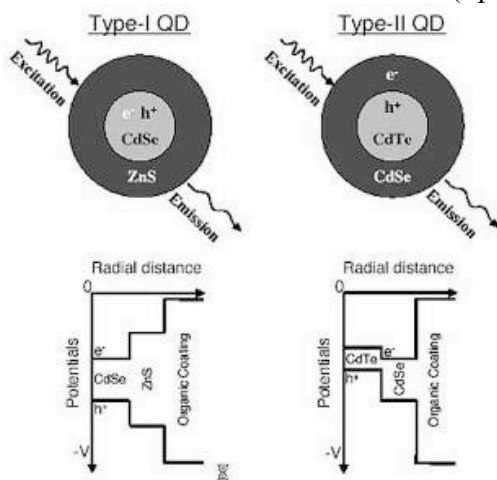
Схема строения стабилизированных поверхностно-активным веществом квантовых точек селенида кадмия.



TEM

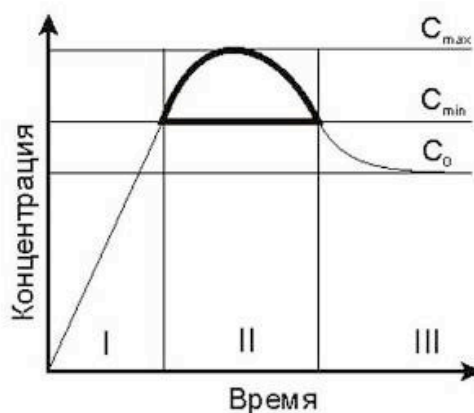


«Внешний вид» квантовых точек (просвечивающая электронная микроскопия)



Гетеропереходы

- Квантовый выход люминесценции
- Пространственное разделение носителей заряда



Двухэтапный синтез

- Синтез ядер при высоком пересыщении
- Синтез оболочки при низком пересыщении

Выращивание двухоболочечных квантовых точек в режиме зародышеобразования (с последующим остальдовским остариванием)

V. Bulovic, 2002

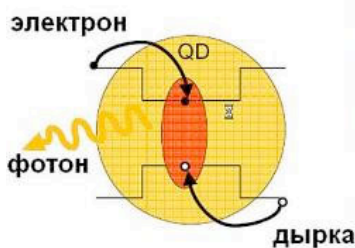
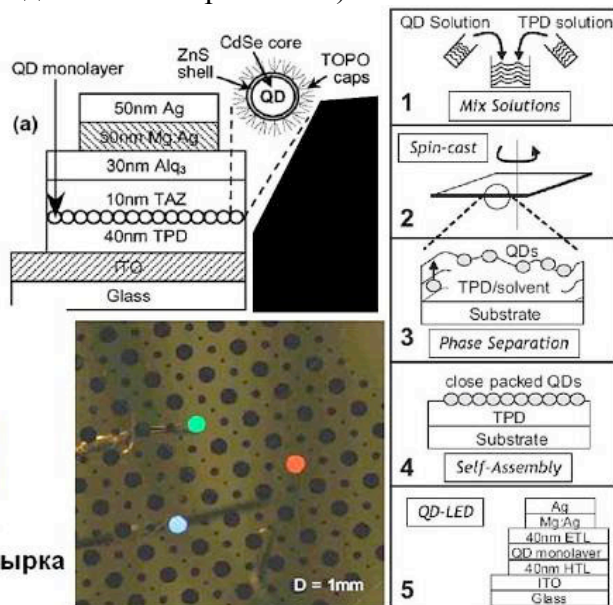


Схема использования квантовых точек в светоизлучающих светодиодах

Белые светодиоды: эффективность, управляемость, надежность, ресурс

Настоящее:
InGaN-QW/GaN/сапфир
излучающий кристалл + YAG:Ce люминофор

+ простота конструкции
- потери в люминофоре

Перспектива:
монокристаллический InGaN/GaN с набором квантовых
ям в плоскостях пучности резонатора

+ монолитность
+ отсутствие дополнительных потерь

Иллюстрация из доклада лауреата Нобелевской премии академика Ж.И.Алферова на Общем собрании Российской Академии Наук 19 декабря 2007 г.

14. "Блиц-турнир" (максимум 50 баллов, задание для всех, задание для всех, подборка и редактирование авторских вопросов – проф. Е.А.Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

В этом задании даны вопросы различного уровня и тематики. Коротко ответьте на понравившиеся Вам вопросы (не более 1000 знаков на ответ по любому из вопросов). Больше количество правильных ответов приведет к большему количеству баллов. Однако не переживайте, если Вы знаете ответы не на все вопросы!



Сплошные вопросы, в том числе и "детские"...

(ответы основаны на работе А.В.Савостьяновой, призера Интернет-олимпиады)

1. Предложите методы сепарации по размерам изотропных наночастиц для трех основных размерных диапазонов – менее 10 нм, от 10 до 30 нм и более 30 нм. (1 балл)

Для самых маленьких частиц (менее 10 нм) может быть использовано размерно-селективное осаждение, основанное на разности «растворимости» наночастиц различного размера. Например размерно-селективное осаждение ацетоном квантовых точек в оболочке из органического гидрофобного поверхностно-активного вещества, растворенных в гексане: чем больше добавлено ацетона, тем меньшие по размеру наночастицы выпадают в осадок. От 10 до 30 нм – ультрацентрифуга, мембраны (разделение по диаметрам). Более 30 нм – центрифуга, седиментация (различный размер наночастиц обуславливает их разные массы, поэтому можно разделять такие частицы в поле силы тяжести). При центрифугировании можно осажать частицы разного размера, просто изменяя скорость вращения ротора центрифуги. Для разделения может быть использована мембранная сепарация (пропускание через мембрану, например, анодированного оксида алюминия или даже мезопористого диоксида кремния, в них размеры пор можно варьировать от 100 до 5 нм, соответственно, причем диапазоны размеров пор перекрываются). Если наночастицы магнитны, то можно проводить разделение в магнитном поле (сила магнитного взаимодействия будет зависеть от размера частицы, например, она резко будет различаться для ферромагнитных и суперпарамагнитных частиц), аналогичную сепарацию можно провести и в электростатическом поле. В последнем случае разделение возможно в цилиндрическом конденсаторе достаточной длины. К смеси наночастиц различного размера можно добавить ПАВ. Чем больше наночастица, тем с большим количеством молекул ПАВ она образует мицеллу и тем больших размеров будет мицелла. Далее можно провести разделение мицелл (центрифугирование и пр.). Можно разделять наночастицы с помощью электрофореза, т. е. направленного движения коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля. Метод основан на том, что скорость движения частиц зависит от их размера. Методами сепарации наночастиц могут быть: хроматография, установка типа "циклон", молекулярные сита и микро- и мезопористые сорбенты. При жидкостной хроматографии с использованием высокодисперсного несорбирующего гранулированного наполнителя можно разделить все три типа частиц, используя различие в скорости прохождения их через хроматографическую колонку. В установках типа "циклон" используют центробежную силу турбулентного потока, наночастицы при этом оказываются на стенках установки, управляя скоростью турбулентного потока можно добиться разделения наночастиц по размерам. В ряде случаев для разделения наночастиц можно использовать бактерии.

2. Что такое температура плавления в применении к наночастицам? (1 балл) Какого рода фазовый переход может быть связан с плавлением наночастиц? (1 балл)

В этом вопросе не было и нет единства среди исследователей (и, разумеется, его не было среди участников олимпиады). Самый простой ответ заключается в том, что температура плавления для наночастиц – это температура, при которой амплитуда тепловых колебаний атомов превышает некоторое критическое значение, в результате чего происходит их разупорядочение с разрушением упорядоченности, при таком рассмотрении можно по-прежнему считать (как и для объемной фазы), что это фазовый переход первого рода. Плавление наноматериалов может происходить на сотни градусов ниже плавления макрофазы (например, температура плавления наиболее исследованных наночастиц золота с диаметром около 30 нм составляет 800 К, в то время как для объемного материала эта величина вошла во все справочники и составляет 1338 К). Однако стоит отметить, что при очень малых размерах понятие плавления вообще становится условным, т. к. трудно определить, чем принципиально кластер атомов в жидкой фазе будет отличаться от наночастицы. Согласно модели жидкой оболочки, предполагающей, что кристаллическое ядро радиуса r наночастицы окружено жидкой оболочкой толщины $h=R-r$ (R – наружный

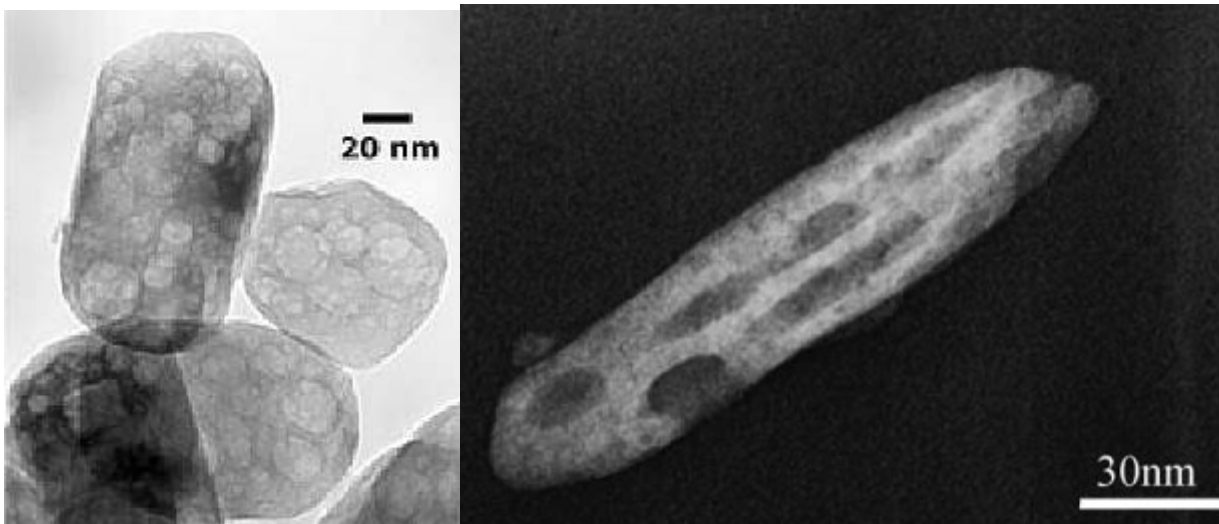
радиус наночастицы), температура плавления – это температура (интервал температур) при которой увеличивается h . Подобные изменения в наночастицах от вечает специфическому фазовому переходу, при котором двухфазная система переходит в гомогенную систему (жидкость). Наверное, в этом случае плавление будет переходом второго рода, так как происходит сразу во всей наночастице, и никакой поверхности раздела фаз в ней ввести нельзя. Самый кардинальный ответ заключается в том, что понятие «температура» (оно является статистической величиной) вообще нельзя применить к наночастицам как таковым, поскольку в них мало атомов.

3. Где нельзя применить наноматериалы и какие материалы вредно получать в ультрадисперсном состоянии? (2 балла)

Вопрос, в принципе, был связан с нанотоксикологией и наличием у наночастиц чрезвычайно высокой реакционной способности. Кроме того, можно было показать, что в случае перехода к наночастицам во многих случаях теряются свойства, вызываемые доменной структурой материала (суперпарамагнетизм, падение диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков, потеря сверхпроводимости сверхпроводниками 2 рода, требующими центры пиннинга вихрей Абрикосова и т. д.). Поэтому вредно получать материалы в дисперсном состоянии в тех случаях, когда важна химическая «инертность» материала. В то же время, ультрадисперсные частицы (пирофорные и пр.) могут использоваться для подрыва облака вакуумной бомбы и создания взрывчатых веществ. Взрывы угольной пыли и муки в прошлом часто приводили к жертвам на шахтах и мукомольных предприятиях. Мельчайшие частицы могут попадать в лёгкие и вызывать аллергические реакции иммунной системы человека, а также возникновение раковых заболеваний (асбестоз, антрацитоз, цинкоз, силикоз и т. д.). Пока сомнительно применение наноматериалов в медицинских и биологических целях. Наночастицы имеют достаточно малые размеры для того, чтобы проникать через клеточные мембраны, и вместе с тем – достаточно большие, чтобы оказывать негативное влияние на нормальные биологические процессы. И хотя уже сейчас наночастицы начинают активно использоваться в электронике, косметике и химических производствах, сведений об их взаимодействии с клетками и окружающей средой до сих пор мало. Аналогичные проблемы возникают и при использовании наночастиц в пищевой промышленности.

4. Может ли наночастица быть мезопористой с точки зрения терминологии IUPAC? (1 балл)

Задача основана на существующей путанице в номенклатуре. Под мезопористостью подразумевается то, что в материале существуют поры различного размера в широком диапазоне, например, от 1 до нескольких сотен нм. Размер наночастиц составляет менее 100 нм. Поэтому наночастица, в принципе, может быть мезопористой, если мезопоры имеют размер около десятка нанометров, что вполне возможно.



Мезопористые наночастицы (ФНМ МГУ)

диоксида титана

оксида железа (III)

5. Почему наночастицы нельзя разглядеть в оптический микроскоп? (1 балл)

Размеры нанообъектов, как правило, меньше длин волн оптического диапазона (от 380 нм (УФ-граница) до 780 нм (ИК-граница)). Явления дифракции не позволят получить в этом случае никакого четкого изображения, поскольку предельное разрешение микроскопа не может быть лучше половины длины волны освещающего объект света. Исключением является ближнепольный «оптический» микроскоп, который использует несколько иной принцип, для него можно повысить разрешение приблизительно на порядок. Так, если заставить свет пройти через диафрагму диаметром 50-100 нм и приблизить ее на расстояние несколько десятков нанометров к поверхности исследуемого образца, то, перемещая такой «источник света» по поверхности от точки к точке (и обладая достаточно чувствительным детектором), можно исследовать оптические свойства данного образца в локальной области, соответствующей размеру отверстия. Именно так устроен сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ). Роль отверстия (субволновой диафрагмы) обычно выполняет оптоволокно, один конец которого заострен и покрыт тонким слоем металла, везде, кроме небольшой области на самом кончике острия (диаметр «незапыленной» области как раз составляет 50-100 нм). С другого конца в такой световод поступает свет от лазера

6. Какие наночастицы содержит сажа и платиновая чернь? (1 балл)

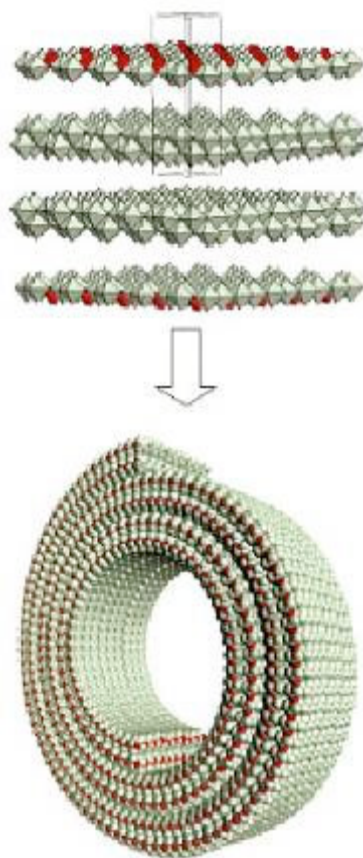
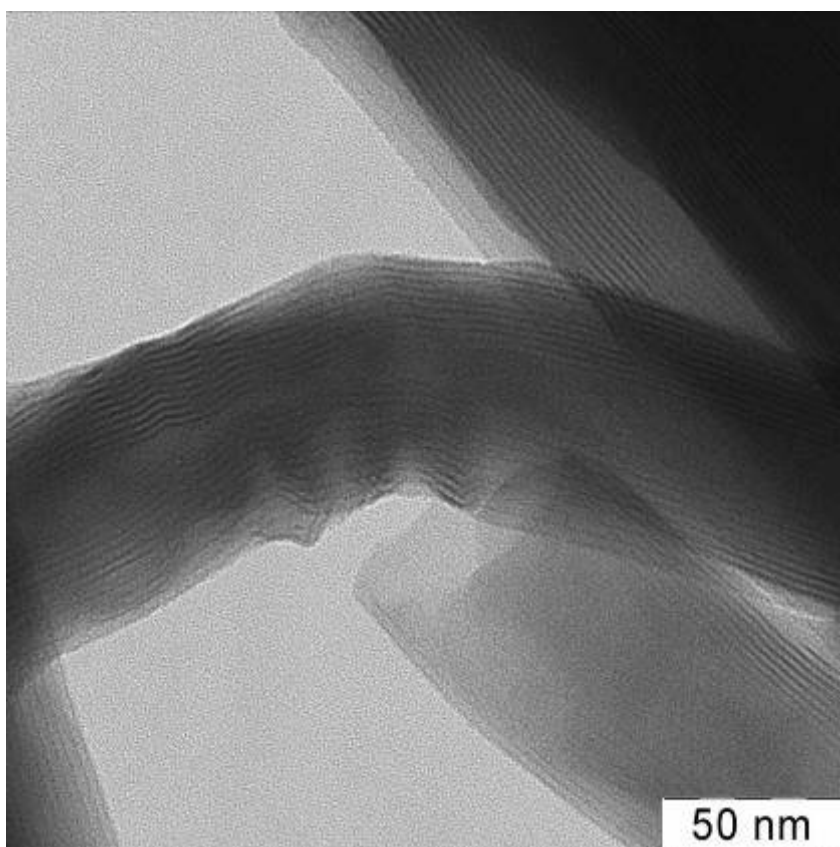
Платиновая чернь - это порошок платины с размером частиц 20-40 нм, обычно получаемый химическим восстановлением или термическим разложением гексахлорплатиновой кислоты или ее солей, он может содержать различные кластеры платины существенно меньших размеров. Платиновая чернь находит большое количество применений – в основном каталитических. В обычной саже могут содержаться нанотрубки (в различных вариантах), фуллерены, графит, графен, карбин и т.д.

7. Какие дефекты могут быть и какие не должны существовать в наночастицах? (1 балл)

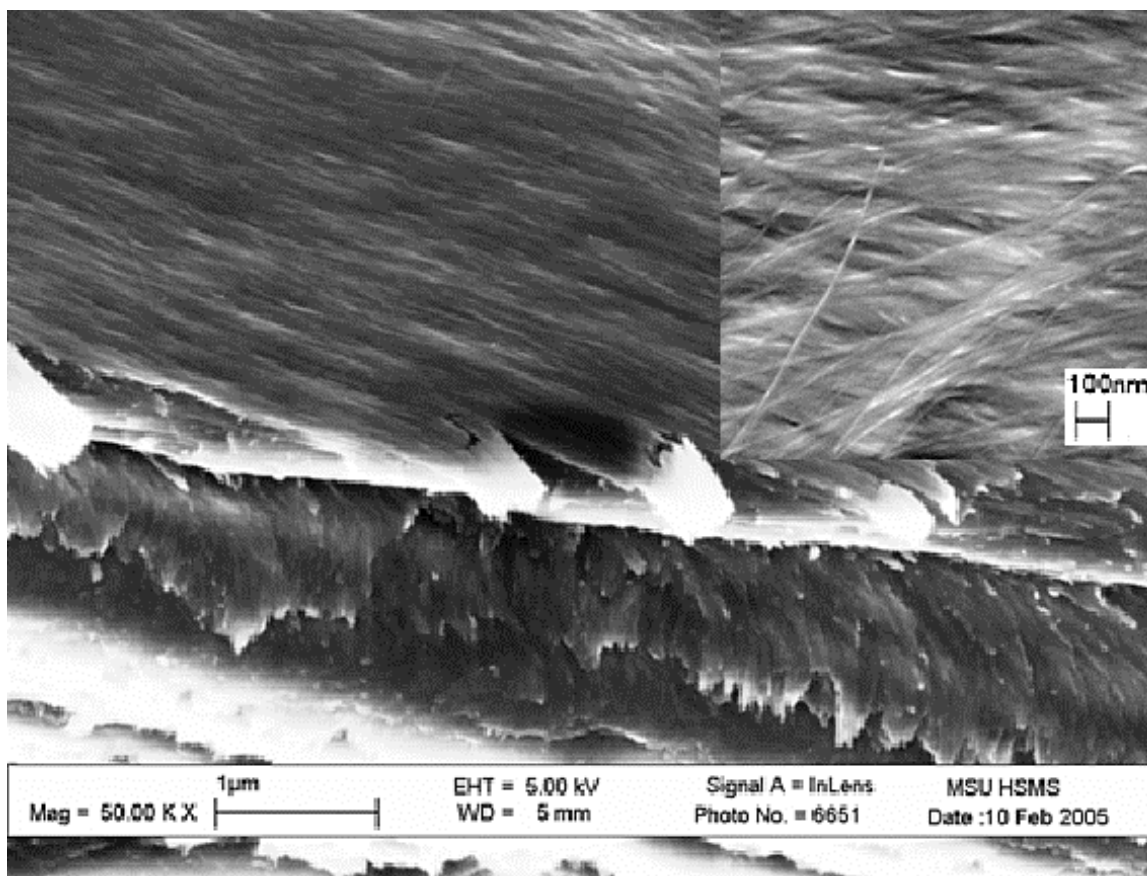
В наночастицах нет точечных дефектов, которые быстро перемещаются к поверхности – основному двумерному дефекту наночастиц. Трудно говорить применительно к наночастицам о возможности существования в них дислокаций и двойников, т. к. характерные размеры таких дефектов существенно превосходят размеры наночастиц. Таким образом наночастицы практически бездефектны, если не считать «оборванных связей» на их поверхности. Разумеется, в наночастицах могут находиться примесные атомы, однако они также могут быть локализованы в поверхностном слое, так как наличие любых дефектов еще сильнее повышает свободную энергию наночастиц, которые и так являются неравновесным состоянием вещества.

8. Ксерогель пентоксида ванадия и нанотрубки оксида ванадия дают четкие спектры рентгеновской дифракции. Можно ли эти материалы считать моно- или поликристаллическими? (1 балл)

Монокристаллы обладают достаточно большой по протяженности совершенной трехмерно-упорядоченной структурой. Весь образец вещества, являющегося монокристаллом, не имеет внутри себя границ раздела между отдельными частями, и может быть размножен из одной и той же элементарной ячейки с использованием операций симметрии, отражающих принадлежность кристалла к той или иной федоровской пространственной группе. Поликристаллические образцы состоят из отдельных кристаллитов («монокристалликов», блоков мозаики), разделенных границами (как правило, имеющими большое число различных дефектов). Нанотрубки состоят из ванадий-кислородных слоев, перемежающихся со стабилизирующими их молекулами поверхностно-активных веществ (темплатов), свернутых, как правило, в наносвиток, расстояние между соседними слоями в котором варьируется. Это пример гибридного органо-неорганического материала. Ксерогель – это фактически высохший лиотропный жидкий кристалл, построенный из упорядоченно уложенных лент изополиванадиевой кислоты. В силу вышесказанного, ни то, ни другое не относится ни к монокристаллам (нет трансляционной трехмерной упорядоченности), ни к поликристаллам (нет границ раздела между зернами). В то же время, рентгеновская и электронная дифракция на таких объектах будет наблюдаться, так как определенные элементы упорядочения и в нанотрубках, и в ксерогеле присутствуют. Однако результаты дифракционных экспериментов следует трактовать с большой осторожностью, имея в виду указанные особенности строения.



Нанотрубки оксида ванадия: микрофотография, полученная с использованием просвечивающей электронной микроскопии, и традиционная модель строения (справа)



Структура ксерогеля пентоксида ванадия, построенного из упорядоченных лент изополиванадиевой кислоты (растровая электронная микроскопия)

9. Как крышечка закрытой с одного конца нанотрубки изменит ее химические, механические и физические свойства? (2 балла)

Механические свойства практически останутся без изменений, поскольку лишь малая часть нанотрубки имеет другое строение. Физические свойства изменятся, в частности, может измениться электропроводность и оптические свойства (в спектрах могут появиться новые линии), нанотрубка также перестанет быть проницаемой для посторонних молекул. Крышечки нанотрубок являются наиболее реакционноспособной ее частью, поэтому закрытая нанотрубка будет более химически активна, позволяя селективно проводить модификацию поверхностными группами. Кроме того, при окислении «крышечка» может быть вовсе удалена, после чего «открытая» нанотрубка будет капиллярным эффектом и всеми остальными особенностями «вскрытых» углеродных нанотрубок.

10. Каковы рекордные коэффициенты полезного действия солнечных батарей, использующих наноматериалы? (1 балл)

Специалисты подразделения Boeing - компании SpectroLab - недавно смогли превысить порог в 40%. Рекордной эффективности удалось достигнуть с помощью многослойной полупроводниковой гетероструктуры с использованием концентраторов солнечной энергии. В такой солнечной батарее использован так называемый феномен мультизонны — в структуре из нескольких тонких пленок различных полупроводников захватываются фотоны различных длин волн, а при взаимодействии друг с другом перекрывается более широкий спектр поглощения, чем у обычных солнечных батарей. Академиком Ж. И. Алфимовым утверждалось также, что близкой эффективности на подобной же гетероструктуре удалось достигнуть и российским ученым. Пока значительно меньшей эффективностью (не выше 15%) обладают наиболее распространенные солнечные батареи на основе двуокиси титана с красителями или квантовыми точками, а также солнечные батареи, содержащие

производные фуллеренов, углеродные нанотрубки, наночастицы металлов, нанопроволоку кремния или других полупроводников. В то же время, преимуществом таких солнечных батарей является их более высокая технологичность и – часто - простота в изготовлении, возможность получать гибкие солнечные батареи большой площади и т. д. Так, ячейка на основе нанокристаллических пленок полимер / TiO_2 (сенситизированный красителем) имела плотность фототока $\sim 20 \text{ мА/см}^2$, фотоЭДС = 0.72 В и КПД $\sim 10 \%$. Для ячеек на основе углеродных нанотрубок достигается КПД $\sim 7\text{-}10 \%$. В солнечных батареях, «усиленных» плазмонным резонансом, КПД также относительно высок. Если на поверхность кремния нанести тонкую пленку серебра и нагреть до $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$, то сплошная пленка разрушается, превращаясь в сплюснутые островки сферической формы диаметром около 100 нм. Падающий на эти островки свет вызывает в наночастицах серебра коллективные колебания свободных электронов, плазмоны «переизлучают» свет в нижележащий слой кремния, что в целом увеличивает поглощение света солнечной батареей. Данная технология позволяет в перспективе повысить эффективность тонкопленочных батарей до 15 %.



Иллюстрация из доклада лауреата Нобелевской премии академика Ж.И.Алферова на Общем собрании Российской Академии Наук 19 декабря 2007 г.

11. Что термодинамически стабильнее при нормальных условиях - графен, фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка, наноалмаз? (1 балл)

Термодинамическая стабильность будет возрастать в ряду: графен - одностенная углеродная нанотрубка - фуллерен - наноалмаз. Наноалмаз будет превосходить по стабильности фуллерен из-за того, что большие размеры наноалмаза по сравнению с фуллереном приводят к меньшему искажению валентных углов (менее искаженная конфигурация энергетически более выгодна). Нанотрубка - это свернутый графен, в котором присутствует достаточно сильное искажение валентных углов. Фуллерен стабильнее нанотрубки из-за формирования достаточно выгодной ароматической системы pi-связей. Графен наименее стабилен из-за

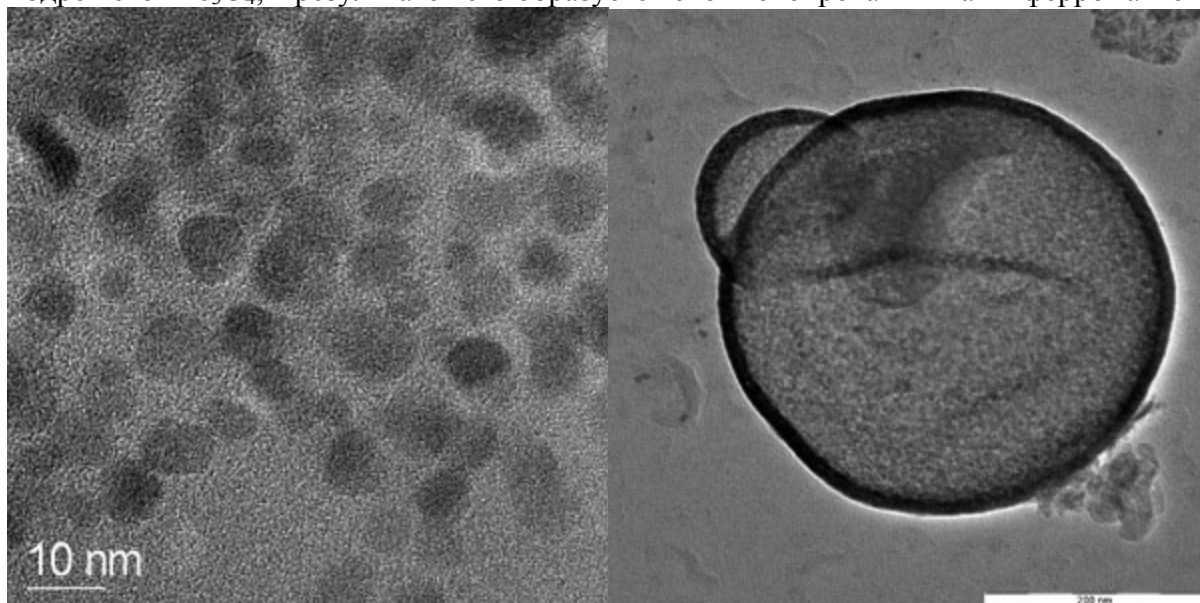
наличия «оборванных» связей на его краях, что приводит, в принципе, к формированию более стабильных нанотрубок или графита.

12. Назовите максимальное число способов разделения одностенных и многостенных углеродных нанотрубок. (1 балл)

К методам разделения УНТ относятся: ультразвуковое диспергирование и разделение при помощи поверхностно-активных веществ, центрифугирование, метод (конструктивного) разрушения, раздельное выращивание, пропускание суспензии УНТ через каналы заданного диаметра. Существует метод разделения нанотрубок по размерам путём взаимодействия с нитями ДНК. В процессе центрифугирования «плавающие» УНТ с малым диаметром остаются в верхних слоях смеси. Однако таким способом не удаётся разделить металлические и полупроводниковые УНТ. Гораздо лучше использовать специальные ПАВ для формирования УНТ-содержащих капсул. Крупные нанотрубки присоединяют большие молекулы ПАВ, что приводит к разделению смеси при центрифугировании. Хиральные нанотрубки можно разделить при использовании хиральных ПАВ. Металлические и полупроводниковые нанотрубки можно разделить при пропускании тока, пережигаяющего более проводящие металлические нанотрубки. Содержание углеродных нанотрубок в продуктах реакции можно изменять путем подбора катализатора. Одностенные нанотрубки можно вырастить с помощью специальных модификаций метода осаждения из паровой фазы. Таким образом, одностенные и многостенные нанотрубки лучше не разделять, а сразу получать целевой продукт.

13. Предложите простейший способ получения магнитных наночастиц оксида железа. (1 балл) Почему при добавлении цинка T_c таких частиц снижается? (1 балл)

Основным методом получения Fe_3O_4 является взаимодействие щелочи со смесью солей двух- и трехвалентного железа. Хорошо закристаллизованные частицы получаются при добавлении эквимоллярной смеси солей железа (обычно хлориды) в водный раствор гидроксида натрия, взятый с избытком для обеспечения рН конечной смеси в районе 11–12. В результате соосаждения образуются гидратированные магнитные частицы Fe_3O_4 с размером 10–15 нм. При добавлении цинка происходит снижение T_c таких частиц за счет того, что цинк, не имеющий неспаренных d-электронов, входит в одну из шпинельных подрешеток Fe_3O_4 , в результате чего образуется скомпенсированный антиферромагнетик.



Магнитные наночастицы (ФНМ МГУ), полученные

из высококипящего неводного
растворителя, карбонила железа и

пиролизом аэрозоля нитрата железа (III)
и хлорида натрия (микрогранулы NaCl,

олеиновой кислоты – стабилизатора.

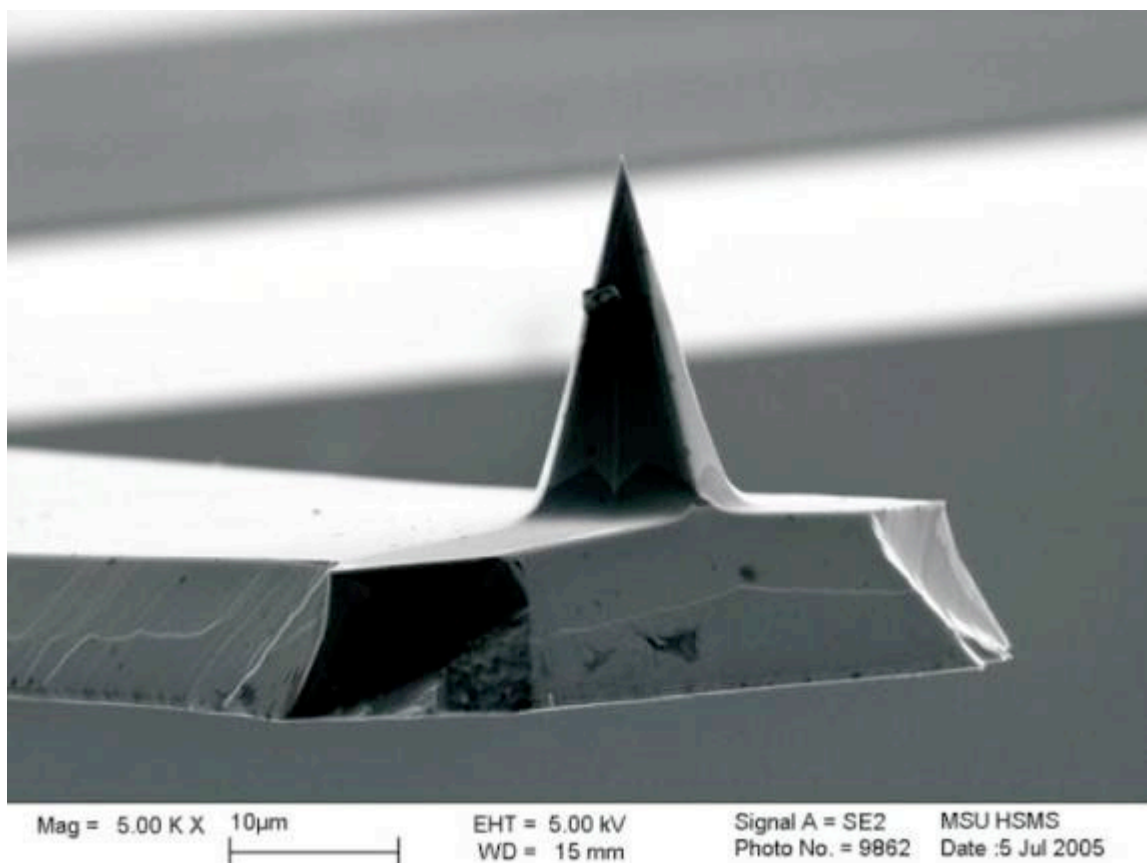
содержащие 10-30 нм частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

14. Выберите лучший материал для наноиндентера – кварц, алмаз, УНТ, SiC, BN, высокоуглеродистая сталь, золото, политетрафторэтилен. (1 балл)

Лучшим материалом именно для наноиндентера является наиболее твердый материал, поскольку он должен приводиться в контакт с подложкой и механически оставлять на ней следы (например, лунки или кратеры, по форме которых можно рассчитать локальную твердость подложки и другие ее механические характеристики). Наиболее подходят алмаз, карбид кремния и алмазоподобный нитрид бора. Не подходят мягкое золото и кварц. УНТ слишком эластичны. Из стали и политетрафторэтилена делать зонды вообще нецелесообразно.

15. Какую моду и какой кантилевер СЗМ лучше всего выбрать для анализа (3 балла): поверхности алмаза, поверхности магнитной пленки, запоминающих элементов флэш-дискеты, пленки органического светодиода, пленки жидкости с магнитными наночастицами, поверхности графита, поверхности сверхпроводника, ион-проводящего нитевидного кристалла.

Для анализа поверхности алмаза стоит использовать бесконтактную или полуконтактную моду, чтобы не повредить кремниевый кантилевер, если он стандартный. В качестве альтернативы следует выбрать более дорогое алмазное острие в контактном режиме. Поверхность магнитной плёнки анализируют, применяя магнитный зондовый датчик-кремниевый (или нитрида кремния) с пленкой из (ферро)магнитного материала (Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt, CoAu и др.), метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Измерения проводят по двухпроходной методике (с использованием контактного и полуконтактного метода), чтобы отделить «магнитные» изображения от изображений рельефа. Поверхность магнитной пленки можно также анализировать с помощью МСМ, бесконтактная динамическая мода, магнитный зондовый датчик со стандартным кремниевым (или изготовленным из нитрида кремния) зондовым датчиком, покрытым пленкой из магнитного материала. Элементы флеш-памяти требуют кремниевый зонд, покрытый проводящим слоем (золотом, а также Pt, Cr, W, Mo, Ti, W_2C и пр. или с наращенным вольфрамовым острием), то есть съемку с использованием электро-силовой микроскопии (ЭСМ), «чувствующей» поверхностные заряды и сегнетоэлектрические домены. Поверхность OLED можно «посмотреть» при наличии обычного кремниевого кантилевера (бесконтактная или полуконтактная мода, чтобы не поцарапать органический слой). Магнитные наночастицы в жидкости позволяет увидеть динамическая МСМ и кремниевый кантилевер, покрытый магнитной плёнкой. Контактная мода нецелесообразна из-за наличия жидкости. Поскольку графит является мягким (и проводящим) материалом, то для изучения его поверхности можно использовать полуконтактную (или прерывисто-контактную) моду и обычный кремниевый кантилевер, удобно использовать также СТМ. Сверхпроводник - это отображение сопротивления растекания, обычный кремниевый кантилевер. Ион-проводящие нитевидный кристалл можно снять аналогично.



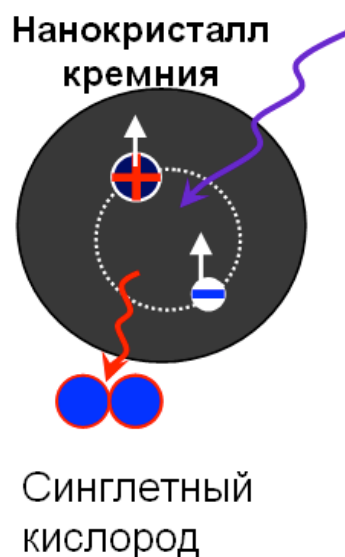
Изображение стандартного кремниевого кантилевера (компании Микромаш), полученное с помощью сканирующей зондовой микроскопии (ФНМ МГУ).

16. Что такое «кассиев пурпур»? Когда он был открыт? (1 балл) Почему он может обладать различным цветом в зависимости от способа получения? (1 балл) Где сейчас могут найти практическое применение такие системы? (1 балл)

При восстановлении растворов соединений золота хлоридом олова (II) в слабокислых растворах образуется интенсивно окрашенный темно-пурпурный раствор так называемого кассиевого золотого пурпура (он назван так по имени Андреаса Кассия, стеклоара из Гамбурга, жившего в 17 в.). Впервые кассиев пурпур был изучен и описан в 1898 г. австрийским химиком Рихардом Зигмонди. При восстановлении золота из сильно разбавленных растворов оно образует интенсивно окрашенные коллоидные растворы – гидрозоль, которые могут быть пурпурно-красными, синими, фиолетовыми, коричневыми и даже черными. Так, при добавлении к 0,0075%-ному раствору золотой кислоты $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ восстановителя (например, 0,005%-ного раствора солянокислого гидразина) образуется прозрачный голубой золь золота, а если к 0,0025%-ному раствору $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ добавить 0,005%-ный раствор карбоната калия, а затем по каплям при нагревании добавить раствор танина, то образуется красный прозрачный золь. В зависимости от степени дисперсности частиц окраска золота изменяется. Так, при размере частиц золя 40 нм максимум его оптического поглощения приходится на 510–520 нм (раствор красный), а при увеличении размера частиц до 86 нм максимум сдвигается до 620–630 нм (раствор голубой). Кассиев пурпур, введенный в расплавленную стеклянную массу, дает великолепно окрашенное рубиновое стекло (кремлевские звезды), количество затрачиваемого при этом золота ничтожно. Кассиев пурпур применяется и для живописи по стеклу и фарфору, давая при прокаливании различные оттенки – от слаборозового до ярко-красного. В настоящее время модификации данного метода позволяют получать наночастицы золота, обладающие эффектом плазмонного резонанса, для фундаментальных и медицинских применений, для разделения белков, для формирования сверхрешеток и т.д.

17. Как происходит генерация синглетного кислорода при фотодинамической терапии рака с использованием нанокристаллического кремния? (1 балл)

Метод ФДТ включает четыре этапа. На первом этапе пациенту вводят, обычно внутривенно, раствор сенсibilизатора. Второй этап продолжительностью от нескольких часов до трех суток необходим для накопления сенсibilизатора в опухоли за счет поглощения его раковыми клетками. На этом этапе по флуоресценции сенсibilизатора судят о размерах опухоли и ее расположении. На третьем этапе пораженный участок облучают светом определенной длины волны в течение 15 - 20 минут. В качестве источника света обычно используется лазер и система световодов, которая позволяет доставлять свет во внутренние органы. Возбужденная молекула сенсibilизатора взаимодействует с кислородом, давая активную синглетную форму кислорода. Последняя обладает значительно большей подвижностью и более активно окисляет внутренние элементы клетки. Синглетный кислород является цитотоксическим, благодаря своему свойству сильного окислителя биомолекул. Нанокристаллы полупроводника кремния с диаметром несколько нанометров при фотовозбуждении могут выступать в роли сенсibilизаторов при генерации синглетного кислорода. Механизм фотосенсibilизации заключается в передаче энергии экситонов, возбуждаемых светом в нанокристаллах кремния, к адсорбированным на их поверхности молекулам кислорода.



Лабораторное животное (белая крыса, слева) с введенными наночастицами кремния после сеанса фотодинамической терапии, а также схема генерации синглетного кислорода (справа). (фотографии – ЦКП физического факультета МГУ).

18. Где применяют гвозди и шурупы из «нанокристаллического» титана? (1 балл) Как сделать такой гвоздь? (1 балл)

Титан и его сплавы широко используются при изготовлении медицинских имплантантов. Проведенные исследования микроструктуры и свойств титана, полученного различными методами интенсивной пластической деформации, показали, что механические свойства титана в наноструктурном состоянии достигают свойств высокопрочных титановых сплавов. При этом формирование наноструктурного состояния в титане не оказывает отрицательного влияния на его биосовместимость.

19. В чем причина упорядочения лиотропных жидкокристаллических систем, используемых для получения мезопористых матриц – так называемых одномерных нанореакторов для

получения наночастиц, нанопроволок и пр.? (1 балл) Как можно контролировать диаметр пор? (1 балл)

Лиотропные ЖК самоорганизуются, чтобы свести энергию системы к минимуму. Причина в том, что в одной и той же молекуле сосуществуют гидрофильная "голова" и гидрофобный "хвост", при этом такая молекула должна взаимодействовать с молекулами растворителя, увеличивая энтропию системы (S). Такое взаимодействие в полярном растворителе происходит за счет «голова», а в неполярном – за счет «хвоста», уменьшая энтропию (H), обратное взаимодействие энергетически невыгодно (нарушается структура растворителя). Чтобы минимизировать суммарно свободную энергию системы $G = H - TS$, этим молекулам приходится "сворачиваться" либо в шарики, либо в цилиндры, либо в другие структуры. Таким образом, самоорганизация достигается за счет того, что лиофобные («не любящие растворитель») части молекул ЖК собираются вместе, а лиофильные части молекул находятся в контакте с молекулами растворителя (чаще всего воды) и не дают молекулам растворителя проникнуть к лиофобному скоплению. На самоорганизацию молекул ЖК влияет концентрация ЖК в системе и температура. Диаметр пор при формировании мезопористых матриц с использованием таких мицеллярных темплатов поэтому можно изменять за счёт удлинения или укорочения гидрофобных "хвостов", за счёт изменения концентрации ПАВ в растворе, а также при введении различных молекул в гидрофобную часть мицеллы.

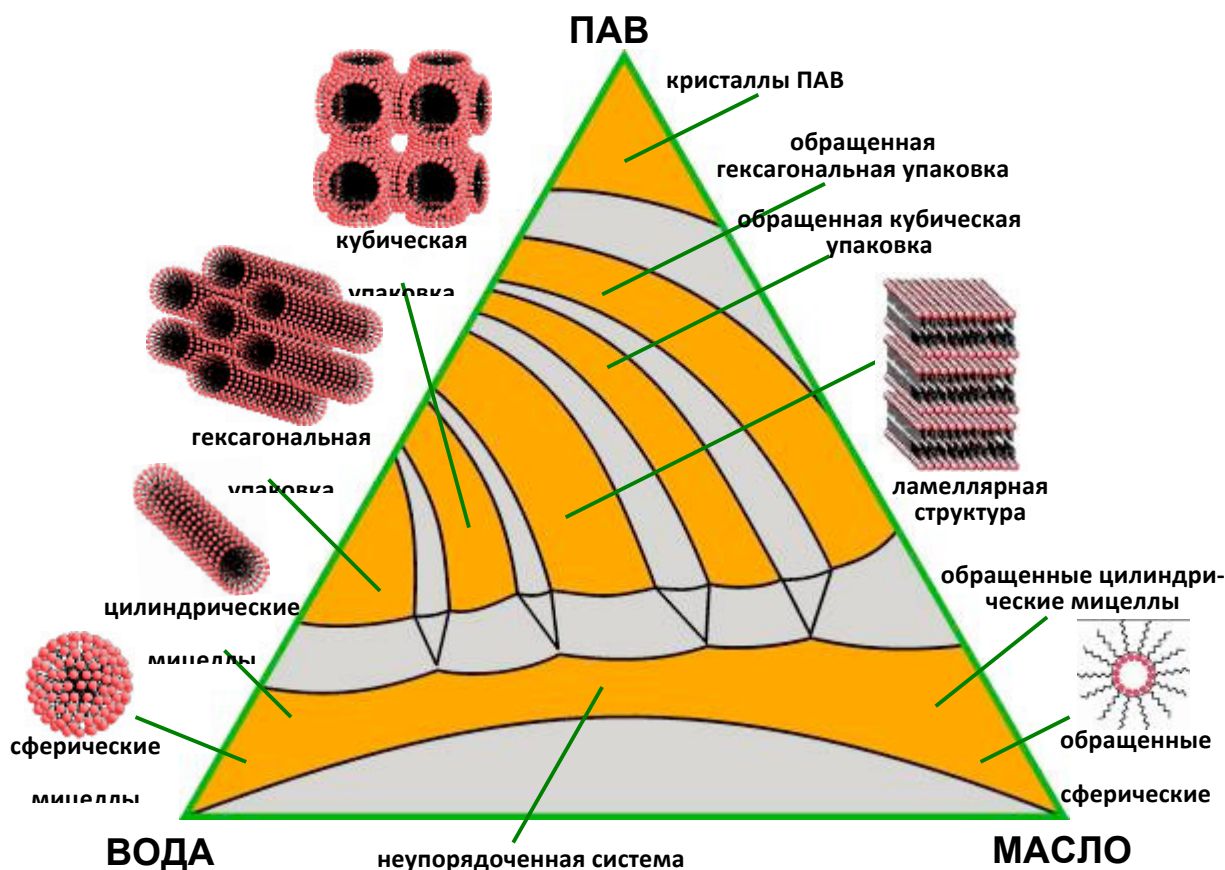


Диаграмма состояния системы вода-масло-ПАВ (ФНМ МГУ)

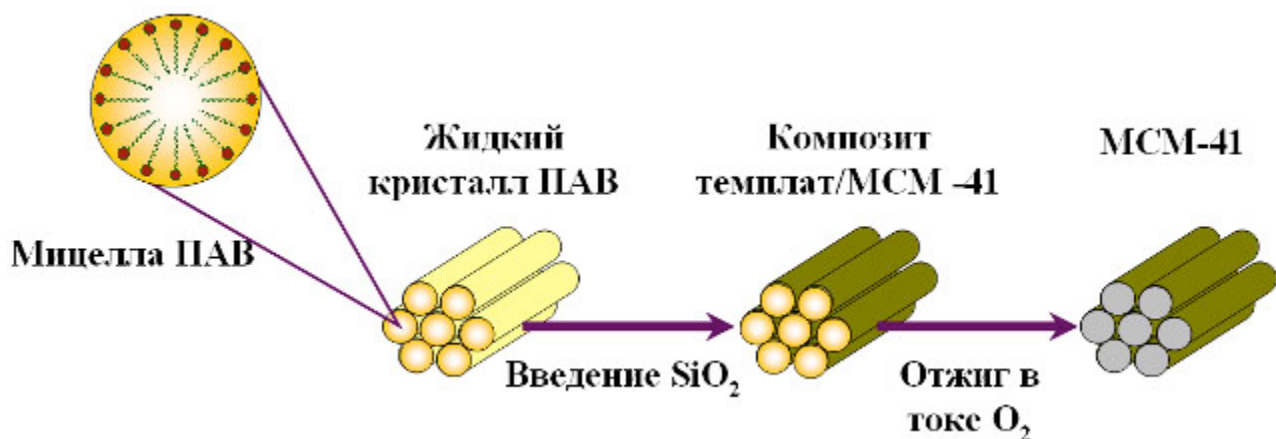
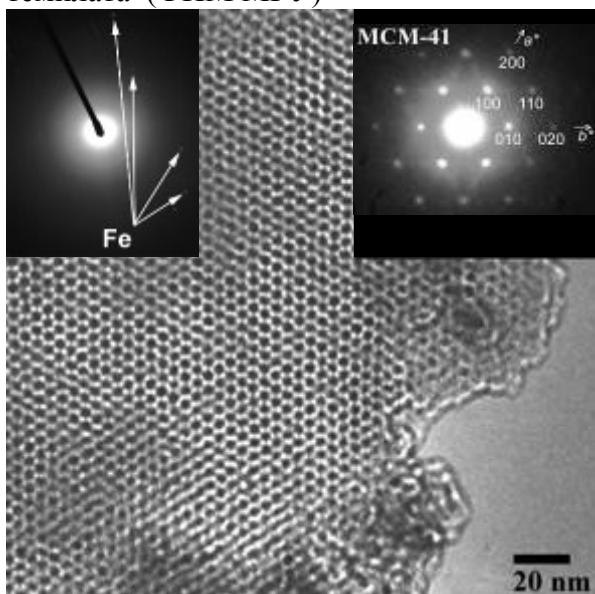


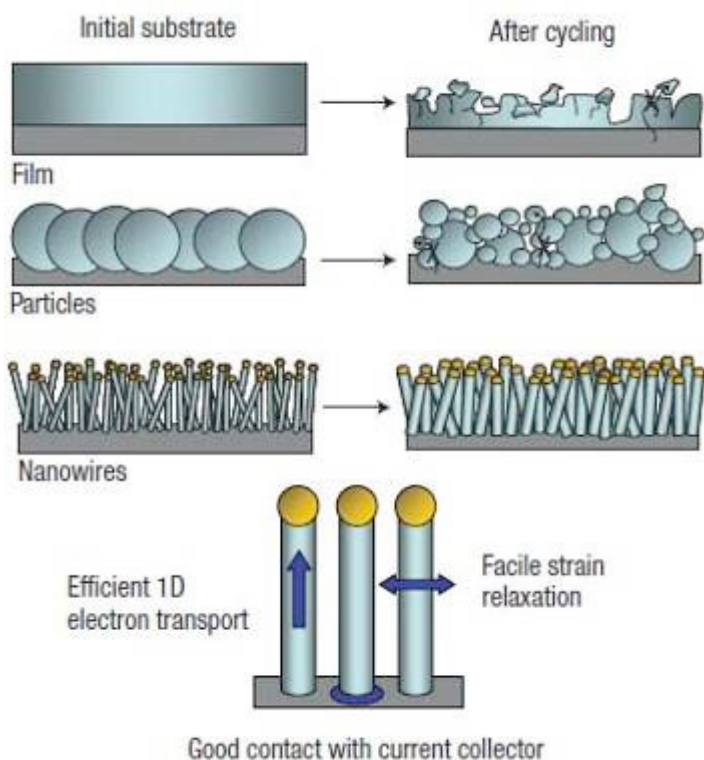
Схема получения мезопористого диоксида кремния с использованием мицеллярного темплата (ФНМ МГУ)



Микрофотография нанокompозита «мезопористый SiO₂-Fe», полученная с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ФНМ МГУ)

20. В чем плюсы и минусы использования наноматериалов для создания химических источников тока. (1 балл)

Плюсы: такие источники тока миниатюрные, более долговечные при циклировании, дают большую емкость, значительно быстрее перезаряжаются в аккумуляторах, их можно использовать в таких устройствах, как сотовые телефоны, карманные компьютеры, кардиостимуляторы, устройства «двойного назначения». Минусы: электроды могут прорасти друг в друга через разделяющую мембрану (например, «усы» и «дендриты» металлического лития), что приводит к короткому замыканию, иногда – даже к «вскипанию» аккумулятора. Из-за высокой реакционной способности наночастиц они могут необратимо реагировать с электролитом.



Использование «нановискеров» кремния для создания анодного материала с десятикратно увеличенной емкостью (Nature)

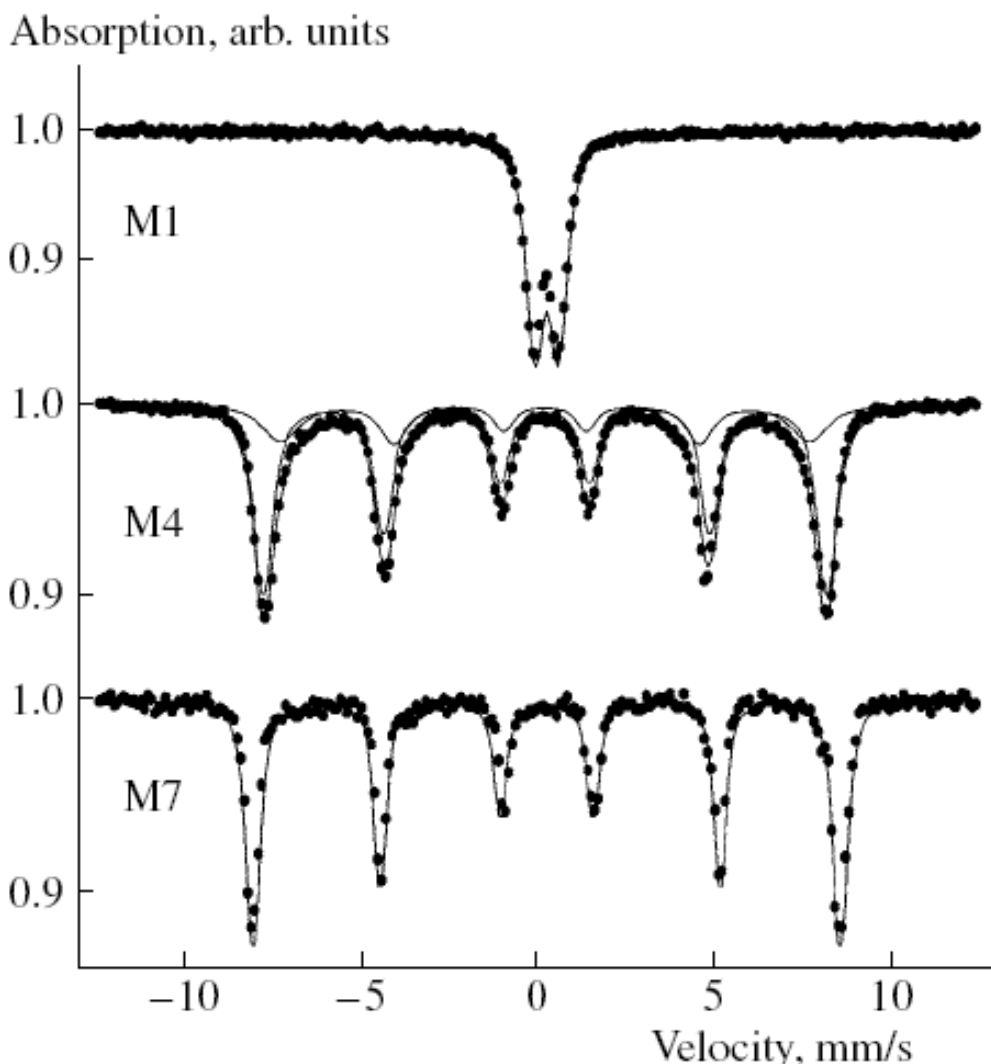
21. Назовите наибольшее число наноматериалов, пригодных для хранения водорода. Какие из них считаются наиболее перспективными и почему? (2 балла)

Кроме обычных способов, водород можно хранить в углеродных нанотрубках, активированном угле, производных фуллеренов, цеолитах, стеклянных микросферах, материалах на основе аэрогелей, платиновой черни, пористом никеле, металл-органических каркасных структурах (на основе терефталатов и др.). Наиболее перспективными для хранения водорода в настоящее время считают углеродные наноматериалы, в частности, фуллерены, с которыми связаны атомы переходных металлов. Экспериментально показано, что количество водорода, обратимо извлекаемого при комнатной температуре и давлении, близком к атмосферному, может достигать 9 масс.%. Кроме того, эти материалы являются относительно дешевыми и более легко возобновляемыми по сравнению с металлгидридными источниками. Углеродные наноматериалы имеют небольшой удельный вес, что также делает их весьма привлекательными. Главное же преимущество УНТ - возможность хранить водород при низком давлении. Сорбция водорода в пучках двустенных УНТ существенно выше, чем для одностенных УНТ. Считают, что повысить сорбционную емкость УНТ и других углеродных наноструктур можно с помощью добавления металлов – катализаторов диссоциации водорода, среди которых одним из лучших является *Pd*. Теоретически *SiC* нанотрубки более перспективны, чем УНТ, т.к емкость *SiC* нанотрубок по водороду более, чем в два раза выше, чем у углеродных нанотрубок.

22. В Мессбауэровском спектре наночастиц оксида железа (III) наблюдается секстет. Означает ли это, что данную кристаллическую модификацию оксида железа можно эффективно использовать для регионарной гипертермии раковых опухолей? (2 балла)

Регионарная гипотермия раковых опухолей при введении наночастиц оксидов железа основана на эффекте разогревания таких наночастиц в переменном магнитном поле за счет магнитокалорического эффекта. Наблюдение секстета в мессбауэровском спектре наночастиц оксида железа (III) означает, что локально наблюдается магнитноупорядоченная структура, которая может относиться как к магнитной γ - Fe_2O_3 со структурой шпинели,

действительно используемой для гипертермии, так и к малоэффективной для гипертермии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающей структурой корунда и очень небольшой намагниченностью насыщения. В обеих фазах на зондовых атомах железа присутствует магнитное поле, создаваемое ближайшими атомами железа, окружающими зондовый атом (изотоп ^{57}Fe). Этого достаточно для появления различающихся по параметрам «секстетов» в мессбауэровских спектрах обеих модификаций. В то же время, это не означает, что структура дальнего порядка приведет к возникновению большого магнитного момента в образце. Таким образом, факт наличия секстета не является достаточным условием для эффективного использования анализируемого оксида железа для гипертермии (однако достаточно надежно позволяет идентифицировать кристаллическую модификацию оксида и даже оценить размер его частиц, поэтому является необходимым условием). Это происходит потому, что гамма – резонансная спектроскопия является эффективным методом анализа не структуры дальнего порядка, но локальной структуры материалов (в основном это касается первой координационной сферы), в то время как макроскопические магнитные свойства предопределяются коллективными взаимодействиями, то есть строением вещества на значительно больших пространственных масштабах.



Мессбауэровский спектр при комнатной температуре аморфного (суперпарамагнитного) образца гидратированного оксида железа (III) (M1), а также магнитной модификации оксида железа (III) (M4).

23. Как сделать диод Шоттки из одностенной углеродной нанотрубки? (1 балл) Объясните, почему возможно создание такого диода. (1 балл)

В зависимости от угла ориентации графитовых плоскостей относительно оси нанотрубки (хиральность нанотрубки) одностенная графитовая нанотрубка может проявлять металлические свойства, либо быть полупроводником с запрещенной зоной от 0,01 до 0,7 эВ. Соединение двух нанотрубок с различной хиральностью (а значит и различными электронными характеристиками) позволяет получить переход металл-полупроводник, что и будет диодом Шоттки. Цилиндрические неизогнутые нанотрубки состоят из повторяющихся углеродных шестиугольников. Если углеродный шестиугольник заменить, например, на пятиугольник или семиугольник, то нанотрубка изогнется. С разных сторон относительно изгиба ориентация углеродных шестиугольников оказывается различной. Но с изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки меняется ее электронные свойства, поэтому с одной стороны изгиба нанотрубка будет металлической, а с другой - полупроводниковой. Таким образом, изогнутая нанотрубка будет представлять молекулярный гетеропереход металл-полупроводник. Если рассматривать данные куски нанотрубки изолированно, с разных сторон относительно изгиба, электроны на уровне Ферми обладают разной энергией. В единой системе выигрыш в энергии приводит к перетеканию заряда и образованию потенциального барьера. Электрический ток в таком переходе течет только в том случае, если электроны перемещаются из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей. Иначе говоря, ток может течь только в одном направлении, как и в «обычных» полупроводниковых диодах.

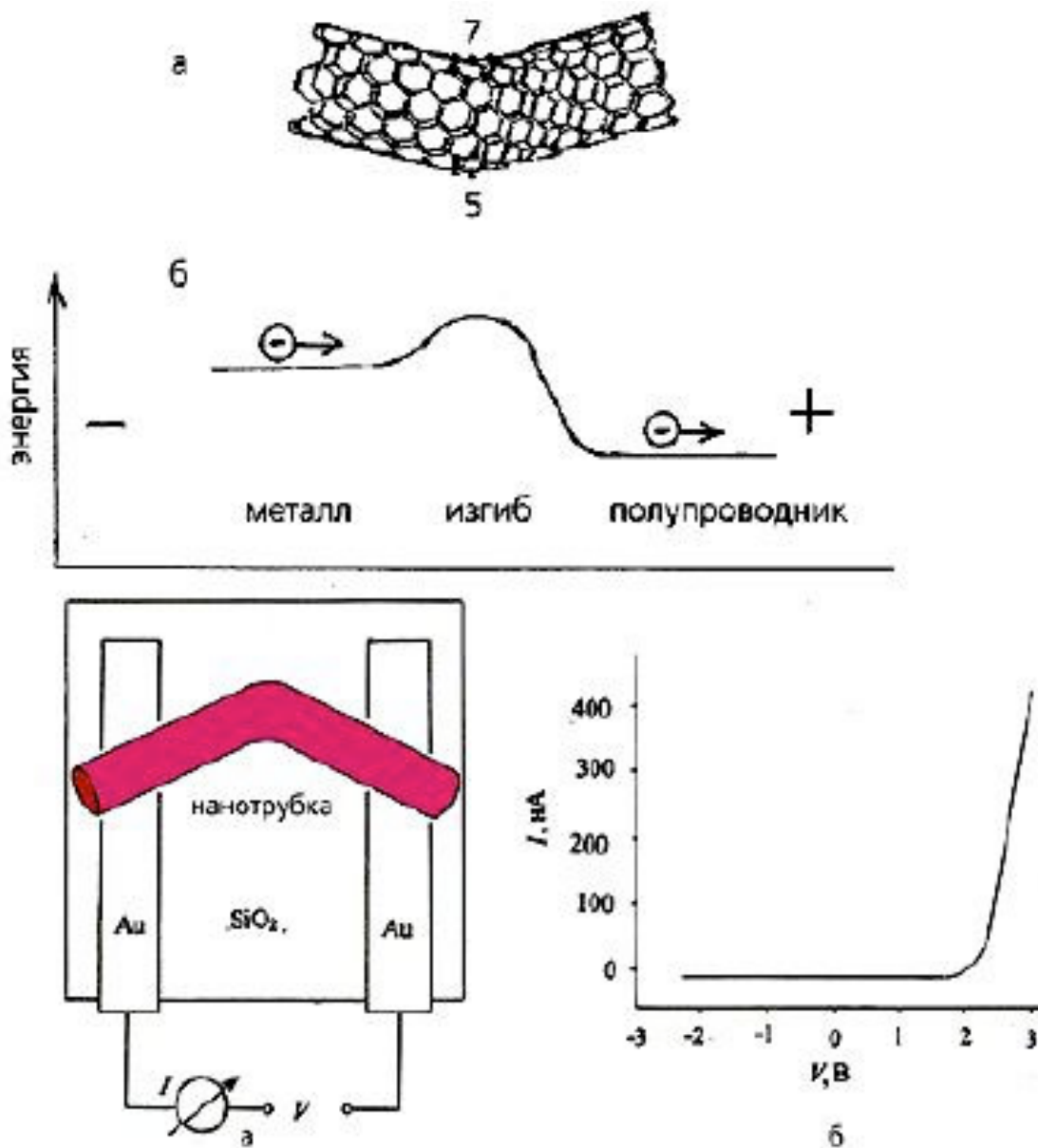


Схема устройства и характеристики диода Шоттки на основе единичной изогнутой углеродной нанотрубки

24. Почему суперпарамагнитные частицы могут разогреваться в переменном магнитном поле? (1 балл)

Разогрев суперпарамагнитных наночастиц при действии высокочастотного магнитного поля происходит из-за возникновения колебаний частиц. Поле вызывает движение частиц в определенном направлении, частицы начинают двигаться и приобретают кинетическую энергию. После того, как вектор магнитной индукции изменяет направление, частицы стремятся переориентироваться по полю и поворачиваются, при этом часть кинетической энергии передают частицам среды, их кинетическая энергия увеличивается (следовательно, увеличивается и температура). В высокочастотном магнитном поле это происходит с большой частотой, что и приводит к разогреву. Предполагается, что таким способом можно лечить рак. В настоящее время уже созданы нанобиозонды, каждый из которых состоит из крошечной сферы, сделанной из намагниченного оксида железа, соединённого с моноклональными антителами. Наносферу покрывают сахара и полимеры, маскирующие её от "внимания" иммунной системы. Сферы, мигрируя по организму, в конце концов накапливались на поверхностях раковых клеток и, благодаря своим антителам, соединялись

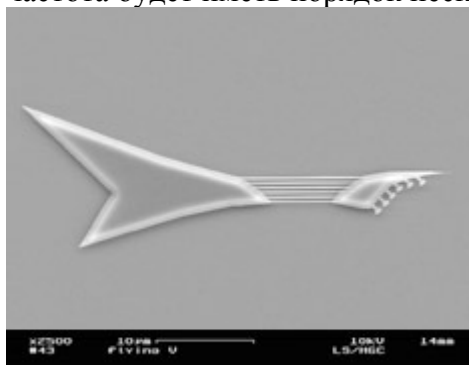
со специфическими рецепторами клеток опухоли. В результате такой векторной доставки эффективность уничтожения раковых клеток существенно возрастает.

25. Предположим, что средняя скорость дрейфа электронов в золоте – 1 м/с, а в графене – 1000 000 м/с. Рассчитайте с точностью до секунды разность по времени, когда абонент компании МГТС на Камчатке (10 000 км) услышит свою тещу, живущую в Москве, по телефонному кабелю, сделанному из графена или золота, соответственно. (1 балл)

Это задача-провокация. Дело в том, что скорость передачи сигнала от одного абонента до другого определяется не скоростью дрейфа (упорядоченного движения) электронов по проводнику, которая очень мала, а скоростью распространения электромагнитных волн, которая велика. Самый простой ответ заключается в том, что можно было бы расстояние в 10000 км разделить на скорость распространения электромагнитных волн в проводнике из золота и на скорость распространения в проводнике из графена, и затем сравнить. В принципе, с учетом скорости распространения света в вакууме (~300 000 км/с) можно утверждать, что в обоих случаях абонент услышит тещу за времена, менее 1 секунды, поэтому разность времен будет ничтожна.

26. Как звучит нанопианино и наногитара? (1 балл)

Нанопианино и наногитара звучать в обычном понимании вообще не будут, поскольку размеры звуковых волн на много порядков превышают размеры любых наноструктур, в силу этого наноструктуры просто не могут генерировать звуковые волны. Основная частота звука в струне (в трубе открытой с обоих концов) дается выражением $v/2L$, v – скорость распространения волны в материале, L – длина. Примем $L = 100$ нм, $v = 400$ м/с, тогда частота будет иметь порядок нескольких ГГц.



Наногитара

27. Почему при растяжении золотой проволоки до определенных пределов начинает нарушаться закон Ома и как в этом случае выглядит вольт-амперная характеристика? (1 балл)

Закон Ома имеет вид: $I=U/R$ где I -сила тока, протекающего через проводник, U – напряжение, R -сопротивление проводника. При вытягивании золотой проволоки (золото очень пластический материал и его можно растягивать до проволоки с субмикронным диаметром) диаметр проволоки будет уменьшаться, и наступит такой момент, когда протекание электрического тока начнут определять квантовые эффекты, а число электронов, проходящих через поперечное сечение, перестанет линейно зависеть от напряжения U . Таким образом, классический закон Ома нарушается за счет размерных эффектов. При уменьшении толщины до десятков нм происходит ограничение длины свободного пробега электронов толщиной провода. При уменьшении толщины до единиц нм при низких температурах толщина сравнивается с длиной волны де Бройля электрона. Тогда могут наблюдаться одноэлектронные эффекты – так называемая "квантовая лестница". При уменьшении толщины на ВАХ появится сублинейный участок, связанный с уменьшением тока. Осцилляции тока наблюдались в экспериментах на квантовой проволоке из атомов

золота между иглой сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью золотого образца. При увеличении расстояния между иглой и поверхностью проволока становится длиннее и тоньше. Проводимость проволоки при ее растяжении изменялась скачками на квантовую единицу проводимости $2e^2/h$. Согласно вычислениям, проводимость квантовой проволоки при увеличении ее длины изменяется не монотонно, а колеблется. Она достигает максимумов для проволоки, состоящей из четного числа атомов, поскольку в этом случае больше число допустимых электронных состояний.

28. *Опишите качественно график изменения проводимости углеродных нанотрубок типа «кресла», «зигзага» и хиральных НТ («левых» и «правых») при изгибе, кручении и сжатии. Объясните причину изменения проводимости. Можно ли такого же эффекта ожидать от металлоксидных нанотрубок? Из каких нанотрубок лучше делать светоизлучающий элемент, основанный на электронной эмиссии – изогнутых, хиральных, одностенных, многостенных? (5 баллов)*

Трубка типа “зигзаг” и “кресло” в недеформированном состоянии являются полуметаллами. При деформациях (изгиб, кручение и сжатие) у них будет появляться запрещенная зона, величина которой будет зависеть от величины деформации и ее типа. Хиральные нанотрубки также будут изменять свои свойства в зависимости от характера и величины деформации. (см. вопрос 23) В металлоксидных нанотрубках свойства не определяются механической деформацией, поэтому от них вряд ли можно ожидать того же, что и от углеродных нанотрубок. Светоизлучающие элементы лучше делать из неизогнутых одностенных нанотрубок, т.к. эмиссия электронов определяется величиной напряженности электрического поля на конце нанотрубки. Чем выше напряженность, тем сильнее эмиссия. При прочих равных условиях (величине электрического потенциала) напряженность будет тем выше, чем острее кончик трубки (меньше радиус). Диаметр одностенных трубок меньше, чем многостенных, соответственно у них меньше радиус кончика. Прямые трубки являются полуметаллами, соответственно работа выхода из них электронов меньше, чем из изогнутых (являющихся полупроводниками).

29. *Через сколько метров оборвется под собственным весом мононить из одностенной углеродной нанотрубки для космического лифта в однородном поле земного тяготения? Принять диаметр нанотрубки равным D нм (конфигурация «зигзаг»), а энергия связи углерод-углерод - E [эрг]. (2 балла)*

Всего для этой, в общем-то, геометрической задачи было дано 3 законченных решения, ниже приводится лучшее, которое практически (оценочно) совпадает с правильным, но является более подробным. Нанотрубка, имеющая конфигурацию “зигзаг” – простейший, нехиральный, случай сворачивания графенового листа с вектором $(N, 0)$. Вся нанотрубка может быть получена трансляцией “элементарного” участка графеновой структуры вверх и вниз рисунка. Вдоль одного “зигзага”, например а-а, будет находиться $2N$ атомов углерода и будет N - связей с верхним “элементарным” участком графеновой структуры. Пусть энергия одной связи равна $10^{-7} * E$ Дж (где E -энергия в эрг, 1 эрг – одна десятимиллионная джоуля). Тогда энергия всех связей будет равна $10^{-7} * E * N$ Дж. При образовании нанотрубки узлы 1, 3, 5, 7 и т. д. (все нечетные) сверху и снизу совместятся. Таким образом поскольку самый нижний (d-d) и самый верхний (а-а) “зигзаги” одновременно принадлежат двум “элементарным” участкам графеновой структуры, то всего в элементарной структуре будет 3 “зигзага” по $2N$ атомов углерода, в итоге $6N$, с общей массой $6 * N * m_0$, где m_0 -масса одного атома углерода. Если принять длину связи С-С равной a_0 то высота всего “элементарного” участка графеновой структуры (расстояние например между 1-1) составит $3 * a_0 + 4 * a_0 * \sin 30 = 5 * a_0$. Линейная плотность нанотрубки составит: $\rho = (6 * N * m_0) / (5 * a_0)$ кг/м. Оценочно, нанотрубка разорвется под собственным весом тогда, когда потенциальная энергия участка трубки длиной L не станет равна энергии связей в поперечном сечении. Приближенно (не учитывая зависимость ускорения свободного падения от высоты над

поверхностью и архимедову силу, если трубка космического лифта попадает в воздушную оболочку Земли) будем считать, что вся масса оторвавшегося куска однородной нанотрубки длиной L находится в его центре $L/2$. Тогда потенциальная энергия равна $mgL/2$ где m - масса куска $m=\rho L=(6*N*m_0*L)/(5*a_0)$. Можно записать: $6*N*m_0*L*g*L/(5*a_0*2)=10^{-7}*E*N$. Тогда длина обрыва не зависит от диаметра и составляет $L^2 \sim 10^{-7} E a_0 / (6m_0)$. Так как молярная масса углерода 0.012 кг/моль – это $m_0 N_A$ (N_A – число Авогадро), то $L^2 \sim 10^{-5} E[\text{Дж}] a_0[\text{м}] N_A / 7 \sim E[\text{Дж}] a_0[\text{м}] 10^{18}$. Кстати, проверка по размерностям показывает справедливость данной формулы ($1 \text{ Дж} = \text{кг м}^2 / \text{с}^2$, $g = 9.8 \text{ м} / \text{с}^2$). Энергия связи С-С в слое графита равна $167,6$ Дж/моль, а длина такой связи составляет $0.14 * 10^{-9}$ м, то есть $L^2 \sim 23 * 10^9$ м, а $L \sim 5\ 000$ м, то есть всего 5 км. Немало, но и не слишком много.

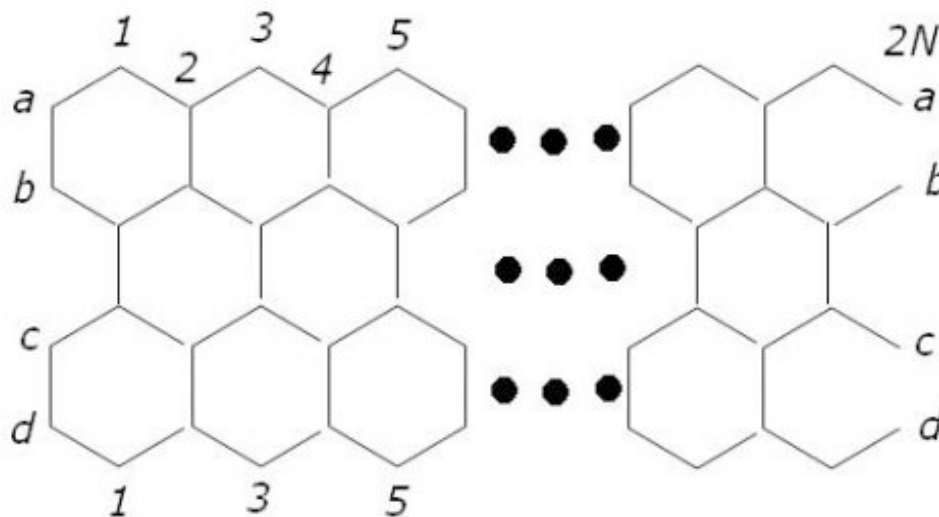


Схема строения нанотрубки типа «зигзаг»

30. Почему крем от загара, содержащий нанокристаллический диоксид титана, может быть опасен для здоровья? (2 балла)

Нанокристаллический диоксид титана, может быть опасен для здоровья поскольку он может быть фотосенсибилизатором УФ –излучения, способствует его поглощению и передаче клеткам, что может привести к их разрушению. При облучении на его поверхности образуются свободные радикалы высокой энергии. Пример – фотолиз воды, при котором формируются энергичные радикалы $\text{OH}\cdot$, OON и др. Кроме того, из-за малого размера наночастицы диоксида титана могут проникать через кожу, попадать в кровь и разноситься по всему организму, включая печень, мозг, почки и .д. Поэтому наносить диоксид титана в составе крема, содержащего кроме воды большое количество органических веществ, может оказаться небезопасно.

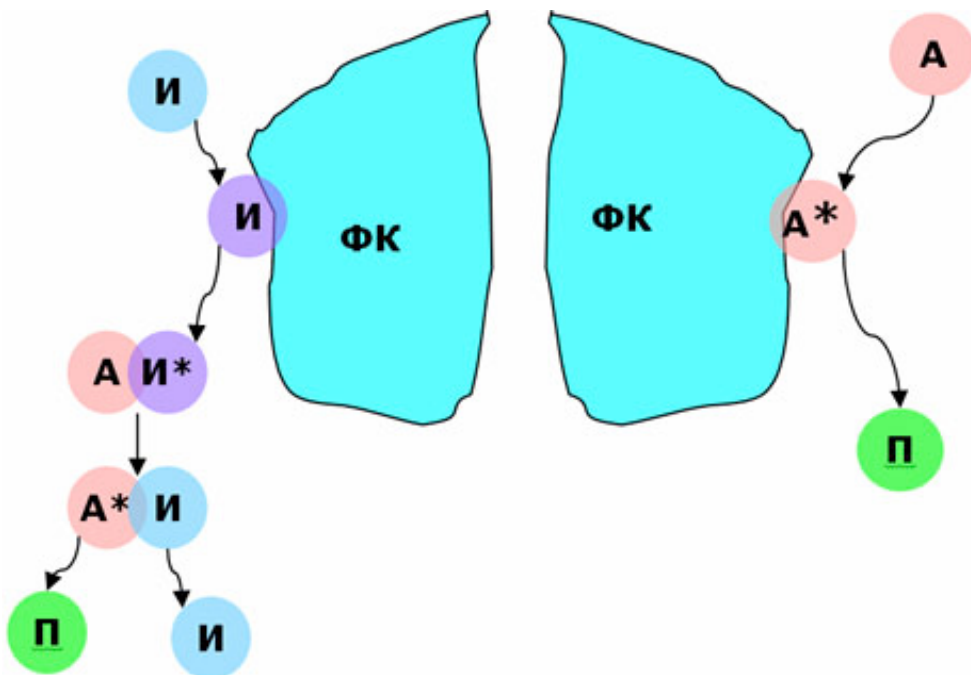
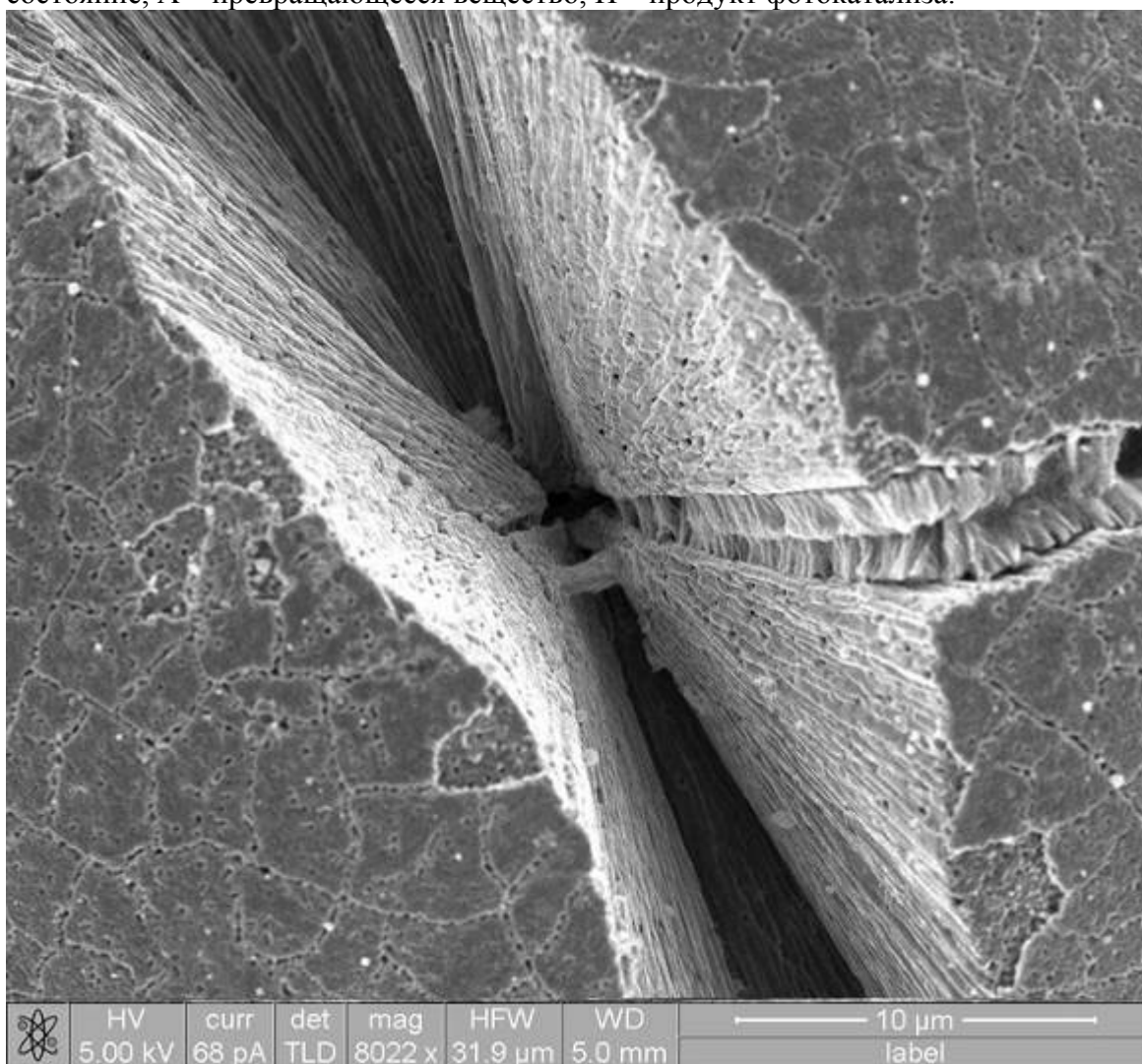


Схема действия фотокатализатора (ФК), И – вещество – интермедиат, * - возбужденное состояние, А – превращающееся вещество, П – продукт фотокатализа.



Внутренняя структура микросферы диоксида титана после гидротермальной обработки (Ю.В.Коленько, Химфак-ФНМ МГУ)

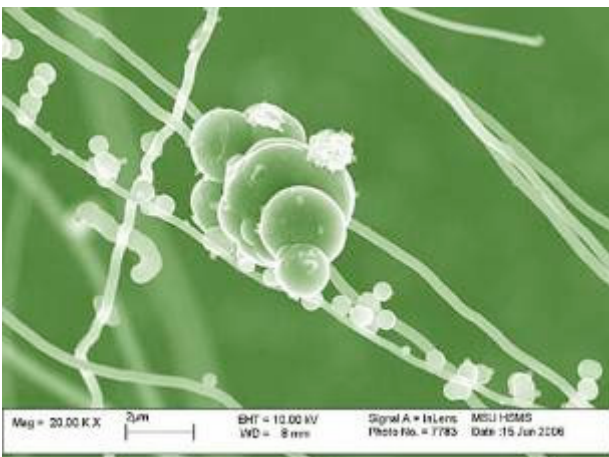
15. «Промышленный шпионаж» или нанотехнологический Шерлок Холмс (до 90 баллов, задание для всех, автор – проф. Е.А.Гудилин, Химфак-ФНМ МГУ)

Микрофотографии современных материалов чаще всего содержат достаточно много «скрытой» информации, как правило, достаточно специфично характеризующей тот или иной класс материалов. Стоит только скрупулезно проанализировать все детали. Иногда этим пользуются развивающиеся промышленные компании, чтобы попытаться воспользоваться секретами конкурентов в своих целях. В этом случае научное знание может быть поставлено на службу сомнительной коммерческой выгоде. Тем не менее, попробуйте испытать себя в роли Шерлока Холмса, который, как известно, сам пытался бороться в одном из рассказов с промышленным шпионажем.

Ниже приведено несколько (точнее, 18) различных фотографий неорганических материалов. Предположите, что это может быть за материал для каждой (по 2 балла) из фотографий, обосновав логику своего выбора и указав, с помощью какого инструментального метода получены микрофотографии. Укажите элементы наноструктурирования на каждой (по 1 баллу) фотографии, если они имеются. Как может быть получен указанный Вами материал (по 1 баллу)? Каковы могут быть практические применения (по 1 баллу) предложенных Вами материалов?

Чем больше фотографий Вы опишите, тем больше будет количество набранных баллов за задачу – при условии, что Ваши гипотезы хотя бы гипотетически будут соответствовать истине. Мы не ожидаем, что Вы сможете точно указать, что изображено на фотографии, нас интересует любая здравая гипотеза и логика Ваших рассуждений.

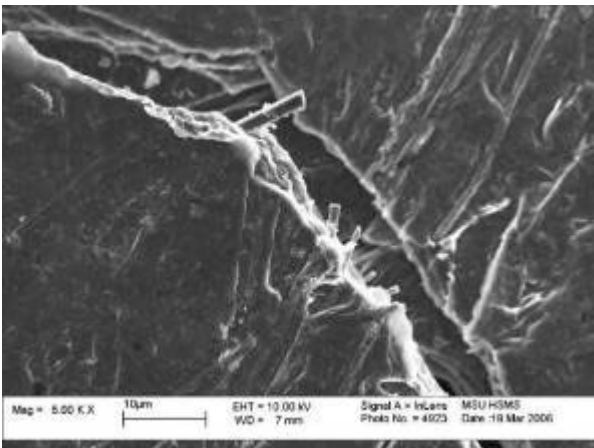
{Прим. ред.: идентификация способа съемки фотографий, приведенных ниже, должна была быть основана на трех признаках – формальном, цветокодировке и характерном масштабе расстояний. Формальным признаком являлось наличие подписей под фотографиями, в случае электронной микроскопии, скажем, наличие информации об ускоряющем напряжении, для сканирующей зондовой микроскопии – трехмерная компьютерная реконструкция изображения или наличие осей, на которых обычно указывается масштаб. Цветокодировка использовалась, как правило, для СЗМ, наличие цвета на фотографии с небольшим увеличением наверняка свидетельствовало о том, что изображение получено с помощью оптической микроскопии. Наконец, очевидно, что оптическая микроскопия может дать увеличения не выше 1000 крат, в то время как электронная микроскопия может иметь разрешение до 5 нм в растровой модификации и до 1 Å – в просвечивающем варианте. СЗМ работает как с микронными, так и с наноразмерными объектами.}



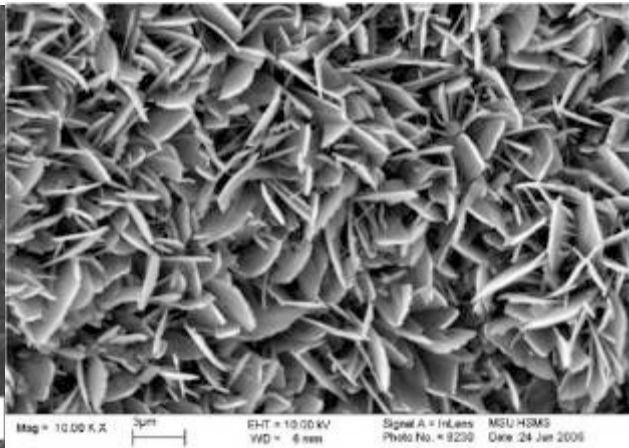
Φοτο 1



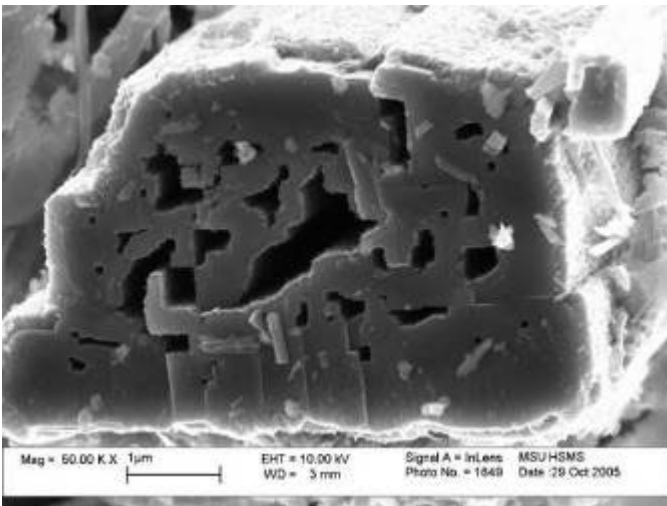
Φοτο 2



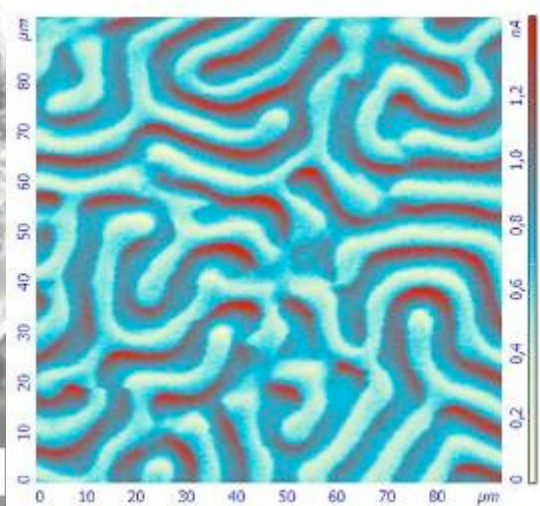
Φοτο 3



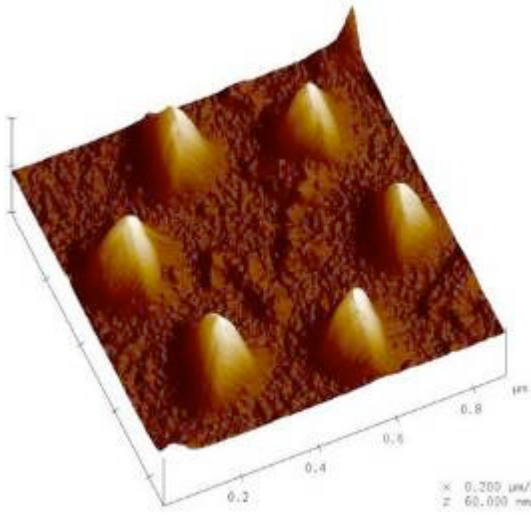
Φοτο 4



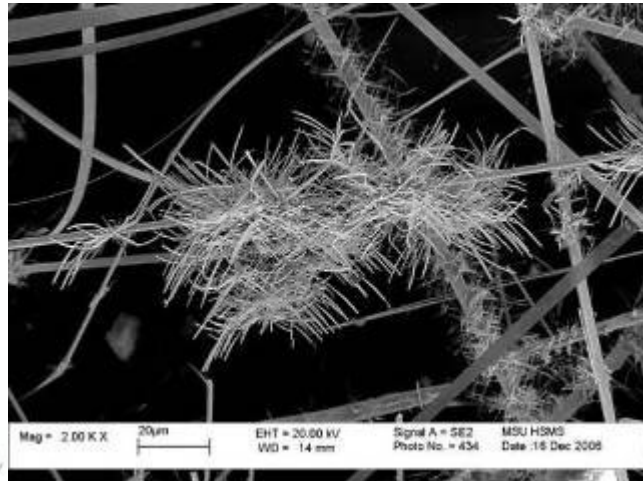
Φοτο 5



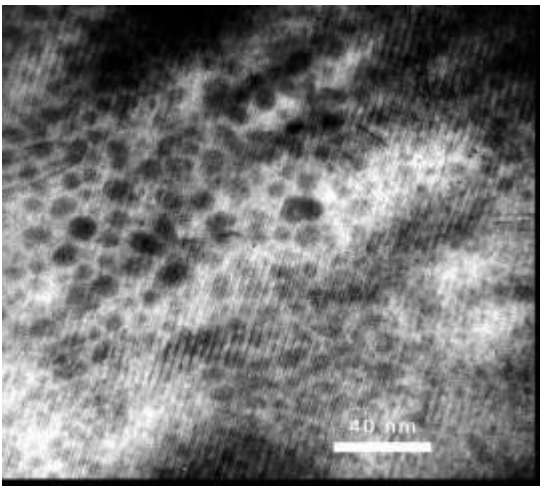
Φοτο 6



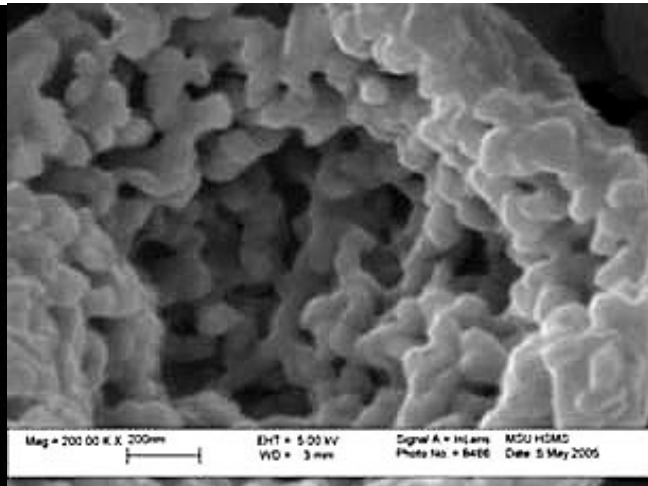
Φοτο 7



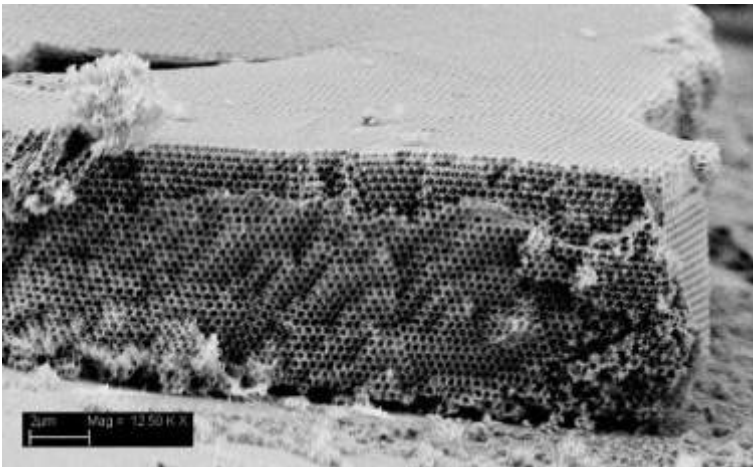
Φοτο 8



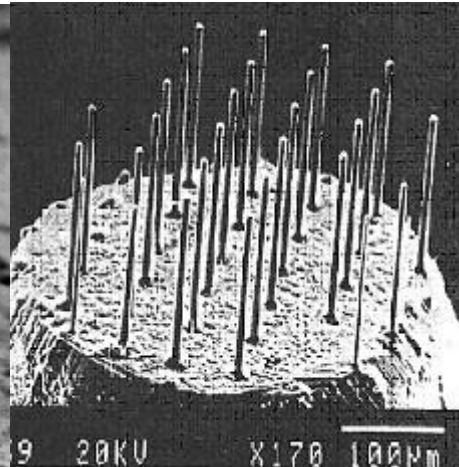
Φοτο 9



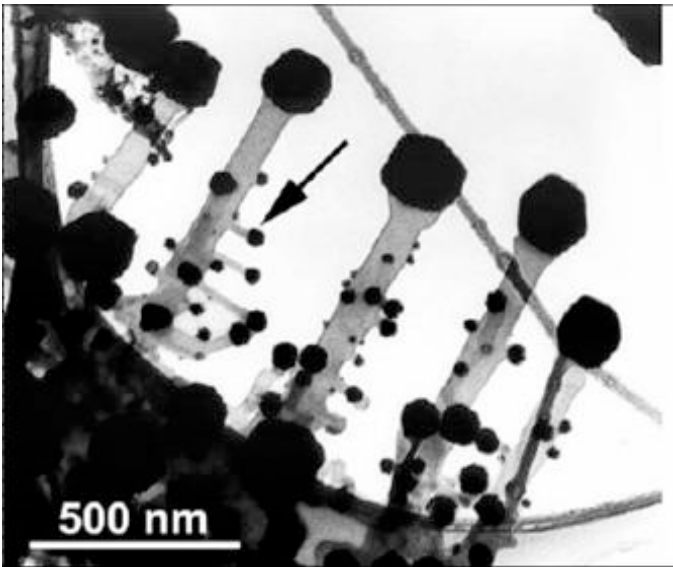
Φοτο 10



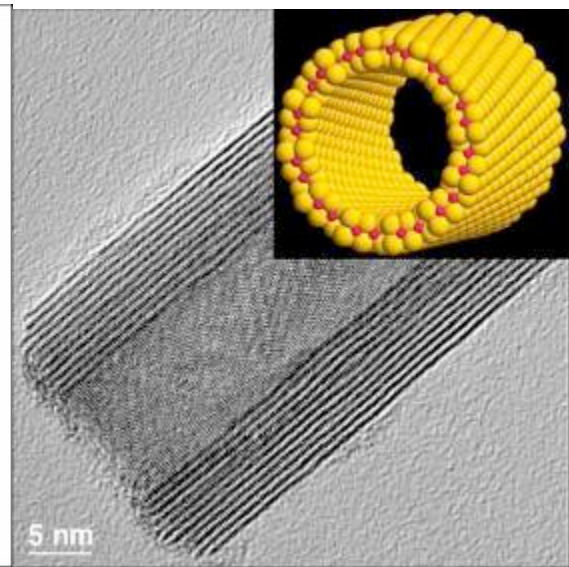
Φοτο 11



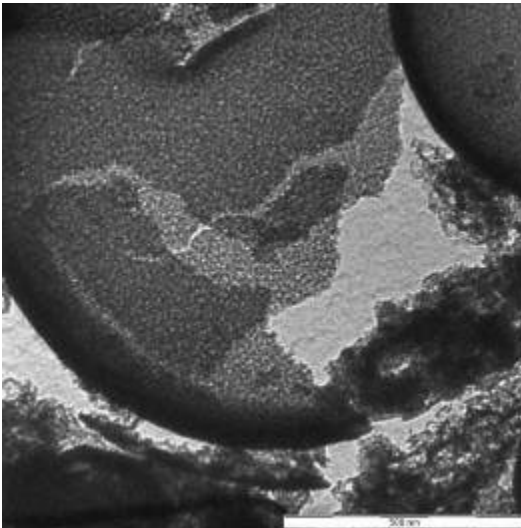
Φοτο 12



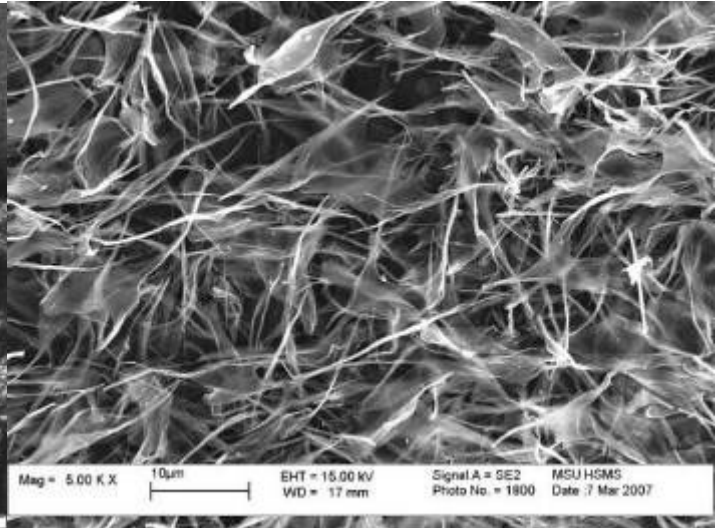
Φοτο 13



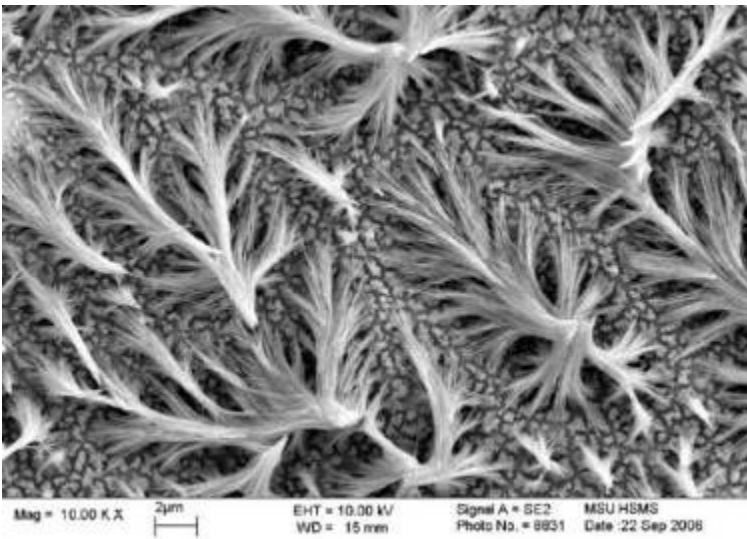
Φοτο 14



Φοτο 15



Φοτο 16



Φοτο 17



Φοτο 18

Решение

(основано на рассуждениях Е.А.Смирнова, победившего в Интернет-олимпиаде)

Фото 1.

На изображении присутствуют нити размером ~0,2-0,5 микрон. На поверхности нитей "висят" шарообразные частицы, размер которых достигает 3-4 микрон, но также присутствуют и шарики довольно малых размеров ~0,2 микрон. Возможно, что нити-вискеры, а небольшие глобулы-специальная добавка для улучшения проводимости, например, наночастица серебра.

Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: маленькие шарики на поверхности вискера.

Получение: сначала выращивают вискеры по ПЖК механизму на какой-либо подложке, используя в качестве прекурсора монооксид олова, а затем "промывают" их в растворе нитрата серебра и восстанавливают при небольших температурах в токе водорода серебро.

Применение: возможное применение-газовые сенсоры, нити обладают достаточно большой удельной поверхностью, а модернизированный таким образом материал будет обладать более высокой чувствительностью.

{В данном случае это углеродные волокна с аморфным углеродом в виде микросфер}

Фото 2.

На изображении видны продолговатые нити, поверхность которых не является однородной (по цветовой гамме). Однако не дана размерная шкала. Возможно, что эти нити являются переплетёнными между собой вискерами. Предположим, что это вискеры из оксида олова. Изображение дано в цвете, поэтому можно предположить, что методом анализа явилась оптическая микроскопия в поляризованном свете. К тому, на изображении видны, скорее всего, поверхностные "дефекты": вискеры как бы сплетены в косу.

Элементы наноструктурирования: сплетение в косу вискером.

Получение: направленный рост вискером диоксида олова с последующим их скручиванием. Направленный рост можно организовать, нанося зародыши на подложку. Рост вискером из диоксида олова возможен по механизму ПЖК, прекурсором следует взять монооксид олова, который в условиях синтеза будет диспропорционировать на металлическое олово и диоксид.

Возможное применение - газовые сенсоры, такая упаковка позволит сохранить достаточно большую удельную поверхность при минимизации самого устройства, в котором данный материал будет использоваться.

{В данном случае это перьевидные нитевидные кристаллы диоксида кремния, полученные по механизму ПЖК при диспропорционировании монооксида кремния из газовой фазы, возможное применение – носители катализаторов и в качестве теплоизоляционного материала}

Фото 3.

На изображении видны армирующие агенты ("палочки", торчащие из края слома материала) с характерным диаметром ~1-2 микрон. Возможно, что эти "палочки" являются вискерами V_2O_5 .

Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: такими элементами могут являться сами вискеры.

Получение: предварительный рост вискером по механизму ПЖК, а затем введение их в расплав материала с последующим охлаждением.

Применение: материалы, изготовленные с добавлением армирующих агентов, будут иметь повышенные прочностные характеристики. Их можно применять в строительстве, для изготовления бронезилетов, брони как таковой, в качестве материалов, которые необходимо

постоянно сгибать и разгибать. Так же вис커ры обладают электропроводностью, то они могут найти применение в энергетике.

{В данном случае это ксерогель пентоксида ванадия, армированный манганитными вискерми. Оба компонента являются электроактивными и вместе составляют гибкий катодный материал для литиевых аккумуляторов}

Фото 4.

На изображении видны пластинки, они широкие и достаточно тонкие. Если предположить, что это вещество является составной частью кости (неорганическая составляющая костигидроксиапатит кальция), то формирование таких форм на подложке возможно из раствора, состав и химико-физические параметры которого очень схожи с человеческим организмом. Тогда должны формироваться достаточно тонкие и не большие пластинки. Изображение получено с помощью растровой электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования:

Получение: кристаллизация на подложке из насыщенного раствора, содержащего нитрат кальция, фосфат аммония и некоторое количество специальных добавок, имитирующих химико-физические свойства живого организма. Другой вариант получение такого материала-перекристаллизация уже полученного гидроксиапатита в растворе, имитирующем живой организм.

Применение: в основном такой материал возможно будут применять в медицине, в качестве костных биорезорбируемых имплантантов.

Фото 5.

Справа сверху находится срез "палочки" прямоугольной формы. Такую форму может иметь кристалл манганита бария. Тот "беспорядок", который можно наблюдать на основной части изображения, по-видимому, обусловлен химическим взаимодействием этого материала. Изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: поры, полученные при действии кислоты, будут являться такими элементами.

Получение: возможно кристаллизацией в расплаве, содержащем необходимые количества оксидов бария и марганца, а также некоторое количество легкоплавкой матрицы, которую постепенно испаряют.

Применение данного материала возможно в качестве ионного проводника, катализатора, неорганического сорбента, так как манганит бария-каркас из октаэдров MnO_6 , с достаточно большими "порами", в которых могут размещаться ионы бария и многие другие ионы.

{Прим. ред.: в данном случае это манганит бария $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой, некоторые микрофотографии которого имелись в разделе «Галерея» сайта www.nanometer.ru, подобная микроструктура получается при реакции с окисляющими кислотами, в частности, с концентрированной азотной кислотой. В результате такого процесса происходит частичная эрозия вискера, ионный обмен катионов бария с протонами, кристалл приобретает свойства смешанного протон-электронного проводника, а с поверхности покрывается нанокристаллами гидратированной двуокиси марганца}.

Фото 6.

На изображении видны полосы шириной ~5 микрон. Они создают причудливый узор. Возможно, что это доменная структура магнитного материала (к примеру, магнитная плёнка $CdFeCo$ на подложке). Изображение получено с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа в С МСМ или Д МСМ моде.

Элементы наноструктурирования: сама плёнка является таким элементом наноструктурирования поверхности подложки.

Получение: термическое испарение материалов плёнки в вакууме с последующим осаждением на подложке.

Применение: магнитные носители информации.

{Это была магнитооптическая пленка с сайта компании NT MDT}.

Фото 7.

На изображении видны "холмики", достаточно малых размеров ~200нм и высотой ~60нм. Изображение получено с помощью атомно-силового микроскопа, так как отчётливо виден 3D-рельеф поверхности на это указывают характерные размеры частиц. Построение этих частиц такое: 2 рядом, затем одна отсутствует. Возможно, что это подложка с нанесённым на неё нанорельефом. К примеру, это могут быть затравки из металла для последующего роста вискеро́в.

Элементы наноструктурирования: такими элементами могут быть "холмики" на поверхности и их расположение.

Получение: нанесение с помощью СБОМ-литографии.

Возможное применение - направленный рост вискеро́в.

{Прим. ред.: в данном случае это магнитные наночастицы кобальта, полученные с помощью микросферной литографии}.

Фото 8.

На изображении видны "кусты", выращенные на длинных "палочках" диаметром в единицы микрон. Возможно, что это вискеро́в SnO₂ создали такую причудливую форму. К тому же, размер составляющих этот "куст" "прутиков" около 1 микрона. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: вискеро́в посаженные на волокна матрицы.

Получение: по механизму ПЖК (Пар-Жидкость-Кристалл). Сначала готовят монооксид олова, который термически переводят в газовую фазу. Газ-носитель, к примеру, N₂ доставляет этот пар к подложке, на которую предварительно нанесены эти волокна. На её поверхности и происходит диспропорционирование на металлическое олово и SnO₂, из которого и состоят вискеро́в.

Применение: газовые сенсоры. Такие "кусты" обладают высокой удельной поверхностью.

Фото 9.

На изображении отчётливо видны параллельные полосы. Такие полосы могут наблюдаться в модулированных структурах при получении изображения методом просвечивающей электронной микроскопии. Примером такого вещества может быть Bi-2212 (Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}), в котором на каждую пятую элементарную ячейку в окружении атома Bi приходится один "лишний" атом кислорода, из-за неидеального расположения атомов Bi в слоях Bi₂O₂. Кроме этого на изображении видны тёмные и светлые области. Скорее всего, это можно отнести к неоднородностям (возможно, другим фазам, так как граница достаточно чётко выражена) распределённым по объёму. Самое простое: введение в материал Pb²⁺ и окисление в Pb⁴⁺,

Элементы наноструктурирования: окисленные частицы внутри образца

Получение: Керамическим методом из соответствующих весовых форм (оксиды, карбонаты и т.д.) с последующим окислительным отжигом.

Применение: ВТСП с высоким критическим током можно применять для создания линий передачи переменного тока, трансформаторов, такие материалы также могут найти применение в магниторезонансных томографах и при создании левитирующего высокоскоростного транспорта.

Фото 10.

По очертаниям похоже на сферу, из которой вынули сегмент. Такое может произойти при испарении растворителя из капли аэрозоля, полученного распылением раствора в горячую печь, т.е. пиролиз этого аэрозоля (испаряющийся растворитель может буквально разрывать "каплю"). К тому же размер полученной сферы ~ одного микрона. Возможно, что это наночастицы ферромагнитного вещества из задачи 10.

К примеру, это может быть ZnFe₂O₄ или что-то в этом духе. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии, потому что при малом размере ~200нм, а

изображение достаточно чёткое, к тому же на подписи к фотографии указано напряжение, по-видимому, разгоняющее электроны ($E_{TH}=5.00kV$).

Элементы наноструктурирования: таким элементом могут являться сами "дырки", которые увеличивают площадь поверхности, а следовательно энергия при разогреве частиц в переменном магнитном поле будет передаваться быстрее от этой частицы к клетке.

Способ получения: смесь растворов нитратов железа и цинка распыляется в некоторый объём (чтобы капельки были поменьше, можно использовать дополнительно ультразвуковое облучение), через который продувается газ-носитель (к примеру, N_2) с необходимой скоростью.

Применение: такие частицы (как отмечалось в задаче 10) могут быть использованы для лечения раковых опухолей.

{Прим. ред.: $ZnFe_2O_4$ не может использоваться для гипертермии, так как он является антиферромагнетиком и цитотоксичен}.

Фото 11.

На изображении представлена пористая структура с достаточно большим размером пор, который не соответствует размерам пор цеолитов. Возможно, что составное вещество представляет собой оксид кремния или алюминия. Изображение получено с помощью растровой электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: к ним можно отнести сами поры.

Получение: сначала собирается "каркас" из сферических органических частиц, затем поры между сферами пропитывают этилатом кремния (или изопропилатом алюминия). Затем проводят гидролиз в растворе при $pH \sim 7-8$, после чего удаляют органическую "матрицу" термической обработкой, при этом образуются связи «кремний-кислород-кремний».

Применение: возможно, что такие материал получают применение в качестве абсорбентов сажи и т.п.

{Прим. ред.: в данном случае существенно, что поры упорядочены и соответствуют по размерам оптическому диапазону. Что бы это ни было (а это диоксид титана), структура представляет собой фотонный кристалл со структурой инвертированного опала}.

Фото 12.

У основания "иглолок" видны уширения. Размер иглолок достаточно большой ($\sim 1-10$ микрон), размер подложки тоже (~ 500 микрон). Возможно, что эта фотография иллюстрирует рост вискеро в заданном направлении. Фотография сделана с помощью сканирующего электронного микроскопа. К примеру, это вискеры SnO_2 .

Элементы наноструктурирования: сложно сказать, потому что размер всех элементов изображения порядка нескольких микрон.

Получение: вискеры формируют по механизму ПЖК (Пар-Жидкость-Кристалл). Сначала готовят монооксид олова, затем на пластинку наносят маленькие капельки золота. Подогревают подложку, при этом капельки золота превращаются в жидкость в виде шариков, которые не смачивают поверхность. Затем термически испаряют монооксид олова, в газовой фазе диспропорционирующий на олово и диоксид олова. Синтез проводят при низком парциальном давлении олова. Оксид олова в виде жидкости "садится" на капельку золота и начинает диффундировать через неё к поверхности подложки. На стыке капельки золота и несмачиваемой поверхности растёт вискер, на острие которого постоянно остаётся жидкая фаза.

Применение: вискеры из диоксида олова, обладая большой удельной поверхностью, могут применяться в качестве газовых сенсоров.

{Прим. ред.: в данном случае это классическая фотография кремниевых вискеро, использующихся в качестве острий для атомно-силовой микроскопии (Е.И.Гиваргизов). Упорядоченное расположение маленьких вискеро на торце большого возникает в силу того, что островки «катализатора» - золота – в методе ПЖК распределили на торце крупного нитевидного кристалла кремния с помощью электронной литографии, после чего нагрели и с

помощью CVD (химическое осаждение из газовой фазы) вызвали рост вискеро́в с использованием эвтектических капелек кремний-золото}.

Фото 13.

На изображении видны светлые "палочки" диаметром~100-200нм с более тёмной "головкой" на конце. Длина этих палочек составляет~600-700нм. Возможно, что это нанонити ZnO, рост которых катализируется каким-либо металлом. Боковые отростки созданы как раз наночастицами этого металла. Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: сами "палочки" является такими элементами. Получение: нанонити образуют по механизму ПЖК, выращивая "нанолес" на специальной подложке с предварительно нанесённым на неё катализатором.

Применение:оксид цинка-отличный фотоэмиттер с шириной запрещенной энергетической зоны 3.37 эВ. Такие нанонити могут применяться при создании LED.

{Прим. ред.: в данном случае это вискеры MgO с катализатором в виде металлического кобальта}.

Фото 14.

Справа в углу изображена структура, в которой жёлтые атомы, возможно, либо кислород, либо сера, а красные-атомы металла. На изображении видны параллельные полосы. Такая структура очень похожа на многостенную нанотрубку. Возможно, что это нанотрубки V₂O₅ или MoS₂ (WS₂). Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии, так как используя этот метод анализа можно получить информацию о внутренней структуре материала (в данном случае-стенки и полость нанотрубки). О применении этого метода свидетельствует и размерная шкала, указанная на изображении.

Элементы наноструктурирования: сама многостенная нанотрубка является таким элементом. Получение: для получения таких нанотрубок из сульфидов молибдена или вольфрама достаточно взять соответствующий оксид и ввести его в реакцию с сероводородом. Сначала частицы покрываются слоем сульфида, а затем происходит диффузия сероводорода внутрь частицы, образуя таким образом, слоистую структуру.

Применение: данные нанотрубки могут применяться в качестве добавок к различного рода смазкам, так как образованные слои достаточно трудно порвать, зато они смогут "скользить" друг относительно друга, и вполне могут заменить добавки на основе графита.

Фото 15.

На изображении отчётливо видна сферическая форма частиц материала. Размер такой сферы составляет~2-3 микрон. К тому же, эти частицы имеют форму полой (или, возможно, сплюснутой) сферы, о чём можно судить по градиенту цвета (практически не изменяется в центре, сгущаясь к краям). Возможно, что это частицы алюмосиликата. Изображение получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: частицы скорее всего являются сферами, а не шарами.

Получение: совместный гидролиз тетраэтилата кремния и изопропилата алюминия в присутствии ПАВ (например, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr), которые являются темплатом для образования сферы. Органика удаляется термической обработкой. На такую матрицу можно наносить металлы пропиткой в растворе соли металла с последующим восстановлением в токе водорода.

Применение: химически инертный носитель для катализаторов, покрывая такие сферы металлом (например, серебром, никелем) можно использовать полученный материал для каталитического окисления метанола или водорода.

{Прим. ред.: в данном случае это водорастворимые, соляные, полые микросферы, содержащие магнитные наночастицы оксида железа (III), полученные пиролизом аэрозоля}.

Фото 16.

На изображении видны "палочки", между которыми натянута "плёнка". "Палочки" размером~1 микрон. Возможно, что эти "палочки"-вискеры, а "плёнка"-составная часть реакционной смеси. Возможно, что при получении вискеро́в манганита бария такая плёнка

образуется из хлоридного флюса, затвердевшего между вискерами. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: к таким элементам можно отнести "плёнки" между вискерами.

Получение: возможно, что кристаллизацией в расплаве, содержащем необходимые количества оксидов бария и марганца, а также некоторое количество легкоплавкой матрицы, которую постепенно изотермически испаряют.

Применение: для очистки воздуха на вредных предприятиях - вискеры манганита бария будут работать как катализатор, а "перепонки" между вискерами будут задерживать не очень мелкие частицы.

{Прим. ред.: в данном случае это манганит бария $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой, некоторые микрофотографии которого имелись в разделе «Галерея» сайта www.nanometer.ru. Ажурная пленка – гель пентоксида ванадия, высушенный после заморозки жидким азотом с использованием сублимационной сушки. Применение - в качестве катодного материала в химических источниках тока. Можно было бы предложить и другие подобные варианты}.

Фото 17.

На изображении представлены нити, сросшиеся в достаточно крупные волокна. Возможно, что они представляют собой нитевидные частицы какого-нибудь металла. Возможно, что таковым являются Ni, Co. А такие причудливые формы получаются при использовании пористого материала, в качестве темплата. Таким материалом может быть пористый оксид алюминия или кремния. Изображение получено методом растровой электронной микроскопии.

Элементы наноструктурирования: сами наночастицы представляют собой наноструктуры.

Получение: нити никеля осаждаются электролитическим способом.

Применение: никель является прекрасным катализатором, а модифицированный таким образом этот металл приобретает достаточно большую удельную поверхность, что является одной из важнейших характеристик катализатора.

Фото 18.

На изображении отчетливо виден "паркет" из частиц материала. Существуют области, в которых пластинки, составляющие "паркет", ориентированы параллельно друг другу и разделены границами. На другой фотографии показаны таблетки из этого материала. На нижней "подложке" видна "изморозь", которая обычно образуется на поверхности достаточно охлажденного тела, следовательно, изображение было получено при низких температурах. Таким образом, можно предположить, что данный материал представляет собой ВТСП. Возможно, что такое текстурирование позволит достичь больших критических токов. Предположительно это иттрий - бариевый купрат.

Изображение получено с помощью оптического микроскопа, использующего поляризованный свет. Таким образом удаётся достичь высокой разрешающей способности, к тому же, у изображения появляется цвет.

Элементы наноструктурирования: к таким элементам, скорее всего, можно отнести необычный "паркет".

Получение: такого рода вещества получают керамическим методом из весовых форм соответствующих металлов (оксидов, карбонатов и т.д.).

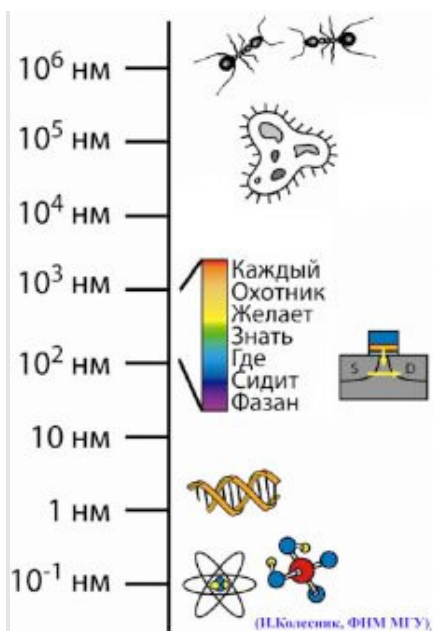
Применение: ВТСП с высоким критическим током можно применять для создания линий передачи переменного тока, трансформаторов, а также в магниторезонансных томографах и при создании левитирующего высокоскоростного транспорта.

{Иерархическая дефектная структура сверхпроводящей (ВТСП) пенокерамики на основе иттрий - бариевого купрата $YBa_2Cu_3O_z$. Данная фотография представляет большой методический интерес, поскольку наглядно демонстрирует сложную реальную структуру современных многокомпонентных неорганических материалов. Почти единственный путь получения такой микроструктуры, необходимой для рекордных сверхпроводящих

характеристик, — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости расплава возможна “подстройка” формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга, как совпадающих частей мозаики. Ансамбли псевдомонокристаллических областей, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5-50 нм) фазы $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Пластинки ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока (полированные торцы пластинчатых кристаллов видны на фотографии). Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы (они видны на фотографии как чередующиеся красные и желто-розовые полосы на пластинчатых кристаллитах), высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз (в данном случае – зерна «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5), дислокации, микро- и макротрещины. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи (гораздо больше, чем в обычных металлах-проводниках), поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и двусно-текстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров захвата так называемых вихрей Абрикосова (магнитных флюксоидов), которые необходимо «пришпилить» дефектами (ripping), чтобы они не гуляли свободно по сверхпроводнику в сверхпроводящем состоянии, рассеивая энергию и приводя к возникновению электрического сопротивления.}

Школьный тур олимпиады 2008 года

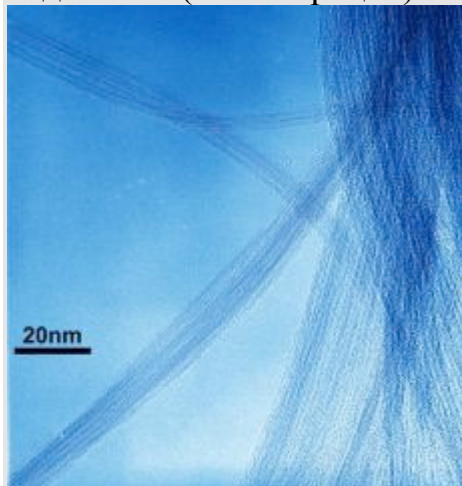
Задание №1 Пятое измерение (школьники, разминка)



Шкала масштабов



Задание А (иллюстрация).

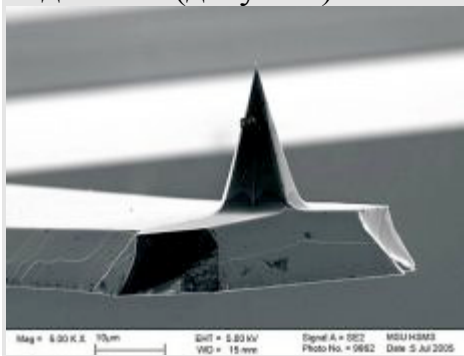


Размер имеет значение! Лучший способ познать это – сравнить... Иногда путешествие «вглубь» материи по шкале масштабов называют путешествием по «пятому измерению» в дополнение к уже существующим четырем – трем пространственным и времени. Очень большую роль здесь как раз и играет область «наноразмеров». Нанометр (сокращенно нм) – это одна миллиардная часть метра. Приставка «нано» пришла к нам из древней Греции, в переводе на русский язык она означает «[ГНОМ](#)» или «карлик» (ηαηος). В латыни «нано» имеет значение «маленький», «крошечный». И действительно, один нанометр - это очень маленькая величина, увидеть невооруженным глазом объекты такого размера невозможно. Для сравнения заметим, что волосы человека растут со скоростью 10 нм в секунду (а мы этого не замечаем!), а толщина одного волоска составляет огромную величину - почти 100 тысяч нанометров или 100 микрон. Наноразмерный масштаб используют для характеристики самых маленьких объектов, например, атомов и молекул. Размер атома кремния составляет 0.24 нм, а молекулы «[фуллерена](#)» C₆₀ («футбольного мяча», состоящего из шестидесяти атомов углерода) – 0.75 нм. К представителям наномира также можно отнести кластеры, способные содержать до нескольких сотен атомов, и различного рода «наноструктуры», размер которых хотя бы в одном из измерений не превышает нескольких десятков нанометров. Мир наноструктур чрезвычайно интересен, ведь они имеют физические свойства, которые отличаются от свойств объемных материалов. Нанометры являются привычными единицами для описания длины волн света. Например,

Задание Б (нанотрубки).



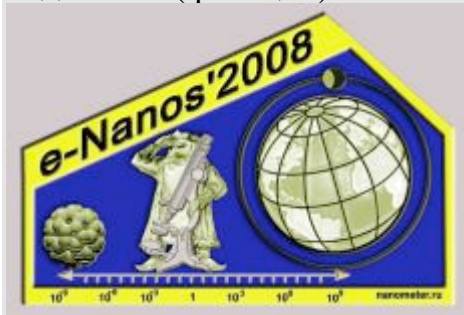
Задание Б (девушка).



Задание В (кантилевер).



Задание Г (фагоцит).

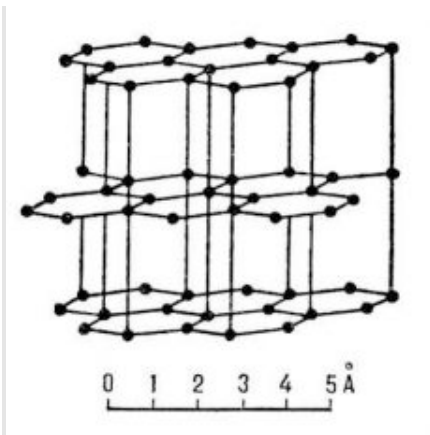


Задание Д (автор рисунка - А.Б.Щербаков).

видимый свет имеет длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм. В нанометрах измеряют также размеры микроорганизмов, клеток и их частей, биомолекул. Вот лишь некоторые примеры:

- Диаметр спирали ДНК человека – 2 нм;
- Длина одного витка ДНК – 3.4 нм;
- Молекула гемоглобина – 6.4 нм;
- Пиконановирусы – 20 нм;
- Молекула гемоцианина – 50 нм;
- Бактерии *Mycoplasma mycoides* 100-250 нм;
- Мимовирусы – 500 нм
- Эритроциты человека – 8000 нм (уже 8 микрон)

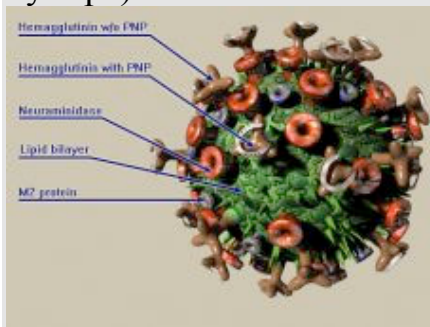
Однако «нано» - лишь короткий, хотя и очень важный, отрезок «[пятого измерения](#)», его принципиальная важность заключается в том, что на этом кусочке пространственной шкалы реализуются интереснейшие, практически важные химические и физические взаимодействия. В действительности любые объекты и материалы можно и нужно изучать на разных пространственных масштабах. Лишь совокупность особенностей структуры материалов на всех уровнях предопределяет его конечные свойства, важные для фундаментальных исследований и, конечно, практики. Кроме макроуровня (объект в целом) и атомарного уровня (определяющие, фундаментальные характеристики вещества), обычно выделяют масштабный уровень "микро" (характерный размер - микроны, то есть тысячные доли миллиметра), который задает так называемые "структурно-чувствительные" свойства материала. Таким образом, в конечном счете, для создания наноматериалов оказывается важным не только их состав (определяющий основные свойства), размер ("модифицирующий" свойства), но и "размерность" (делающая частицы неоднородными) и упорядочение в системе (усиление, "интеграция" свойств в ансамбле нанообъектов). Это характерно для нанотехнологий - новое качество, как правило, получается только при правильно организованной структуре на более крупных



Задание Е (структура графита).



Задание Ж (мыльный пузырь).



Задание З (вирус).



Задание И ("космический лифт").

масштабах, чем нано.

Вопросы:

А. Когда – то, говорят, Чингис-хан приказал каждому из своих воинов принести по камню к его шатру. Приказано-сделано. Выросла гора. А что если каждый человек на земном шаре принесет по одной единственной квантовой точке (диаметр 10 нм, плотность материала 7 г/см^3) и положит ее около штаб-квартиры Государственной Корпорации «Роснано» в кучу, то какую массу будет иметь эта куча (**2 балла**)?

Б. Приблизительно сколько раз можно обернуть вокруг талии показанную на фотографии девушку углеродной нанотрубкой, длина которой увеличена во столько же раз, во сколько раз диаметр нанотрубки увеличен до диаметра флейты, на которой играет девушка, получившая эти нанотрубки (**2 балла**)? Считать длину окружности талии девушки равной 60 см, принять соотношение длины нанотрубок к их диаметру равной 100. Диаметры флейты и нанотрубки оценить из фотографий.

В. Сколько нанороботов может уместиться на острие швейной иглы (**1 балл**)? А иглы атомно-силового микроскопа (**1 балл**)?

Г. Сколько молекул фуллерена может проглотить прожорливый фагоцит, чтобы полностью заполнить свой «желудок» (**2 балла**)? Считать фагоцит шаром.

Д. Почему автор эмблемы расположил гнома между фуллереном и Луной? (**2 балла**)

Е. Графен – двумерный лист углерода толщиной в один атом. Этот материал впервые был получен командой учёных из Манчестерского университета и Института микроэлектронных технологий в Черноголовке. При использовании обычных графитовых карандашей на бумаге остается след, содержащий чешуйки графена. Предположим, что карандаш имеет квадратное сечение со стороной 1 миллиметр и длину графитового «сердечника» 5 сантиметров. Сколько листов формата А4 можно полностью закрасить таким карандашом, если его след будет

состоять только из монослоя графена (**3 балла**)? Расстояние между слоями графена в чистом графите найдите сами. *Размеры карандаша полностью совпадают с размером пишущего графитового сердечника.*

Ж. Каплю мыльного раствора 0.01 миллилитра раздули в мыльный пузырь. При каком диаметре пузыря толщина его стенки станет равной длине молекулы поверхностно-активного вещества, находившегося в капле исходного раствора (**3 балла**)? Данные для расчета найдите сами.

З. Два вируса гриппа попали на клетку больного в одну и ту же произвольно взятую точку А. Один из них ползет по поверхности клетки диаметром 10 микрон к точке Б (тоже на поверхности клетки), которая противоположна точке А (расстояние между точками А и Б равно диаметру клетки). Другой вирус проник внутрь клетки и движется к точке Б напрямую. В один и тот же момент времени оба вируса встречаются в точке Б. Каково должно быть соотношение скоростей движения вирусов, чтобы это произошло (**2 балла**)? Как Вы думаете, каково соотношение объемов вируса и клетки (**2 балла**)? Дополнительную информацию найдите сами.

И. Для того, чтобы сделать трос для «космического лифта», в ряде фантастических (и не только) проектов планируется использовать одностенные углеродные нанотрубки, которые являются легким и чрезвычайно прочным материалом. Представьте, что один гипотетический наноробот-пылинка массой 0.01 миллиграмма сшивает две одинаковые одностенные углеродные нанотрубки длиной 1 микрон и диаметром 10 нанометров (каждая) за 1 миллисекунду, после чего у него исчерпывается запас энергии, и он «умирает». Затем два таких же наноробота сваривают куски из двух нанотрубок, сделанных предыдущими нанороботами, вместе на всем их протяжении (таким образом, пучок таких нанотрубок будет в два раза длиннее и в два раза толще). Затем еще большее количество нанороботов сваривает два получившихся пучка по длине и ширине, так что и тот, и другой параметр снова увеличиваются в два раза. Процесс прекращается, когда гигантский пучок достигает длины одну тысячу километров. Каков будет диаметр полученного троса (**2 балла**)? Через какой промежуток времени это произойдет (**3 балла**)? Какова будет масса погибших в процессе сборки троса нанороботов (**4 балла**)?

Решение:

1А.

Пусть:

d – диаметр одной квантовой точки,

V – объем одной квантовой точки,

m – масса одной квантовой точки,

ρ – плотность материала,

N – население Земли,

M – масса кучи, состоящей из квантовых точек около штаб-квартиры Государственной Корпорации «РоснаноТех».

По условию задачи:

$$d = 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ м},$$

$$\rho = 7 \text{ г/см}^3 = 7 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3.$$

Примем, что население Земли в настоящее время составляет 6 миллиардов человек, т.е.:

$$N = 6 \cdot 10^9.$$

Масса кучи, состоящей из квантовых точек около штаб-квартиры Государственной Корпорации «РоснаноТех»:

$$M = N \times m = N \times \rho \times V$$

Пусть квантовая точка имеет форму шара, тогда ее объем составляет:

$$V = (4\pi R^3)/3 = (\pi d^3)/6$$

Тогда:

$$M = N \times \rho \times (\pi d^3)/6 = (6 \cdot 10^9 \times 7 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \times 3.14 \times (10^{-8})^3 \text{ м}^3)/6 \approx 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ г}$$

Ответ: куча, состоящая из квантовых точек около штаб-квартиры Государственной Корпорации «РоснаноТех», будет весить около $2.2 \cdot 10^{-8} \text{ г}$.

Комментарий: основные ошибки в этой задаче, как ни странно, арифметические, связанные с неправильным вычислением или переводом между единицами измерения (граммами и килограммами, метрами, сантиметрами и нанометрами).

Решение задачи 1Б.

Пусть:

d – диаметр нанотрубки,

D – диаметр флейты,

L – длина окружности талии девушки,

l – длина исходной нанотрубки,

$l_{ув}$ – длина увеличенной нанотрубки,

N – число витков увеличенной нанотрубки вокруг талии девушки.

По условию задачи:

$$L = 60 \text{ см} = 0.6 \text{ м},$$

$$l/d = 100 \text{ и } l = 100d$$

Т.к. длина увеличенной нанотрубки равна длине исходной нанотрубки, увеличенной во столько же раз, во сколько диаметр нанотрубки увеличен до диаметра флейты, т.е.:

$$l_{ув} = (D/d) \times l = (D/d) \times 100d = 100D$$

Из рисунка можно оценить, что диаметр флейты составляет: $D \sim 2 \text{ см} = 0.02 \text{ м}$, тогда:

$$l_{ув} = 100 \times D = 100 \times 0.02 \text{ м} = 2 \text{ м}.$$

Тогда увеличенную нанотрубку можно обернуть вокруг талии девушки:

$$N = l_{ув}/L = 2 \text{ м} / 0.6 \text{ м} \approx 3$$

Ответ: вокруг талии девушки увеличенную нанотрубку можно обернуть около 3 раз.

Решение задачи 1В.

Для решения данной задачи нужно было оценить размер наноробота, радиус острия швейной иглы и радиус иглы атомно-силового микроскопа.

Пусть наноробот при посадке на поверхность занимает площадь в форме круга с радиусом 100 нм, а острие швейной иглы и иглы атомно-силового микроскопа представляет собой также плоскую окружность. Кроме того, допустим, что нанороботы при посадке на острие игл «утрамбовываются» и занимают всю предоставленную им площадь.

Пусть

$r_{нр}$ – радиус площадки, занимаемой нанороботом,

$R_{ши}$ – радиус площадки на острие швейной иглы,

$R_{АСМ}$ – радиус площадки на острие атомно-силового микроскопа,

$N_{ши}$ – число нанороботов, которые разместятся на острие швейной иглы,

$N_{АСМ}$ – число нанороботов, которые разместятся на острие иглы атомно-силового микроскопа.

Примем, что:

$$r_{нр} = 100 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ м},$$

$$R_{ши} = 0.1 \text{ мм} = 10^{-4} \text{ м},$$

$$R_{АСМ} = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}.$$

Площадь, занимаемая одним нанороботом:

$$S_{нр} = \pi r_{нр}^2 = (10^{-7})^2 \pi = 10^{-14} \pi \text{ м}^2.$$

Площадь площадки на острие швейной иглы:

$$S_{ши} = \pi R_{ши}^2 = (10^{-4})^2 \pi = 10^{-8} \pi \text{ м}^2.$$

Площадь площадки на острие атомно-силового микроскопа:

$$S_{АСМ} = \pi R_{АСМ}^2 = (10^{-9})^2 \pi = 10^{-18} \pi \text{ м}^2.$$

Тогда число нанороботов, которые разместятся на острие швейной иглы, составляет:

$$N_{ши} = S_{ши} / S_{нр} = 10^{-8} \pi \text{ м}^2 / 10^{-14} \pi \text{ м}^2 = 10^6,$$

а на острие атомно-силового микроскопа:

$$N_{АСМ} = S_{АСМ} / S_{нр} = 10^{-18} \pi \text{ м}^2 / 10^{-14} \pi \text{ м}^2 = 10^{-4}, \text{ т.е. ни одного.}$$

Ответ: на острие швейной иглы разместится около миллиона нанороботов, а на острие иглы атомно-силового микроскопа – ни одного наноробота.

Комментарий: варианты ответа типа «ну, одного наноробота мы всяко наколем на иглу атомно-силового микроскопа» или «один наноробот все-таки сможет балансировать на одной ножке на острие иглы атомно-силового микроскопа» тоже принимались за правильные!

Решение задачи 1Г.

Молекула фуллерена в некотором приближении является шаром. Также шаром, по условию задачи, является фагоцит. Кроме того, в предисловии к задаче было сказано, что размер молекулы фуллерена составляет 0.75 нм. Представим, что при попадании в желудок прожорливого фагоцита молекулы фуллерена «утрамбовываются» таким образом, что они занимают весь объем желудка.

Пусть:

$D_{\text{фул}}$ – диаметр молекулы фуллерена, т.е. $D_{\text{фул}} = 0.75 \text{ нм} \approx 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$,

$D_{\text{фаг}}$ – диаметр прожорливого фагоцита,

$V_{\text{фул}}$ – объем, занимаемый одной молекулой фуллерена,

$V_{\text{фаг}}$ – объем желудка прожорливого фагоцита,

N – число молекул фуллерена в фагоците.

Оценим диаметр прожорливого фагоцита:

$D_{\text{фаг, MIN}} = 0.5 \text{ мкм} \leq D_{\text{фаг}} \leq 10 \text{ мкм} = D_{\text{фаг, MAX}}$, т.е.

$0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м} \leq D_{\text{фаг}} \leq 10^{-5} \text{ м}$.

Объем, который занимает молекула фуллерена, составляет:

$$V_{\text{фул}} = (4\pi R_{\text{фул}}^3)/3 = (\pi D_{\text{фул}}^3)/6$$

Минимальный объем прожорливого фагоцита:

$$V_{\text{фаг, MIN}} = (4\pi R_{\text{фаг, MIN}}^3)/3 = (\pi D_{\text{фаг, MIN}}^3)/6$$

Максимальный объем прожорливого фагоцита:

$$V_{\text{фаг, MAX}} = (4\pi R_{\text{фаг, MAX}}^3)/3 = (\pi D_{\text{фаг, MAX}}^3)/6$$

Тогда минимальное число n молекул фуллерена, которые проглотит прожорливый фагоцит, составляет:

$$N_{\text{фул, MIN}} = V_{\text{фаг, MIN}} / V_{\text{фул}} = ((\pi D_{\text{фаг, MIN}}^3)/6) / ((\pi D_{\text{фул}}^3)/6) = D_{\text{фаг, MIN}}^3 / D_{\text{фул}}^3 = (0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м})^3 / (10^{-9} \text{ м})^3 = 0.125 \cdot 10^{-18} / 10^{-27} \approx 10^{-21} / 10^{-27} = 10^6, \text{ т.е. миллион.}$$

$$N_{\text{фул, MAX}} = V_{\text{фаг, MAX}} / V_{\text{фул}} = D_{\text{фаг, MAX}}^3 / D_{\text{фул}}^3 = (10^{-5})^3 \text{ м}^3 / (10^{-9})^3 \text{ м}^3 = 10^{-15} / 10^{-27} = 10^{12}, \text{ т.е. триллион.}$$

Ответ: в зависимости от размера фагоцита, он может проглотить от миллиона до триллиона молекул фуллерена.

Решение задачи 1Д.

Автор эмблемы расположил гнома между молекулой фуллерена и Луной, потому что отношение размера гнома к размеру молекулы фуллерена равно отношению размера Луны к размеру гнома, о чем говорит шкала, также показанная на эмблеме.

Решение задачи 1Е.

Пусть:

x – сторона сечения графитового стержня,

S – площадь сечения графитового стержня,

L – длина графитового стержня,

s – расстояние между слоями графена в чистом графите,

N – число слоев графена в стержне,

a_{A4} – ширина листа формата А4,

b_{A4} – длина листа формата А4,

S_{A4} – площадь листа формата А4,

$S_{\text{закр}}$ – площадь, которую можно закрасить, израсходовав весь графитовый стержень,

N_{A4} – число листов формата А4, которые можно закрасить.

По условию задачи известно, что:

$$x = 1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ м},$$

$$L = 5 \text{ см} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Из рисунка оценим, что расстояние между слоями графена в чистом графите:

$$c \approx 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Пренебрежем размером атомов углерода и будем считать, что вся длина графитового стержня состоит из суммы межплоскостных расстояний.

Число слоев графена в графитовом стержне равно длине стержня, деленному на расстояние между слоями графена, т.е.:

$$N = L/c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м} / 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 10^8.$$

Площадь, которую можно закрасить, израсходовав весь стержень, равна площади сечения графитового стержня, умноженную на число слоев графена в стержне, т.к. при окрашивании квадратика, площадь которого равна площади сечения графитового стержня, происходит отслаивание одного монослоя, составляющего графитовый стержень.

$$S_{\text{закр}} = S \times N,$$

где

$S = x^2$ – площадь сечения графитового стержня, являющегося квадратом.

Следовательно,

$$S_{\text{закр}} = x^2 N = (10^{-3} \text{ м})^2 \times 10^8 = 10^2 \text{ м}^2.$$

Размеры листа формата А4 составляют:

$$a_{A4} = 21 \text{ см} = 21 \cdot 10^{-2} \text{ м} \approx 20 \cdot 10^{-2} \text{ м},$$

$$b_{A4} = 29.7 \text{ см} = 29.7 \cdot 10^{-2} \text{ м} \approx 30 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Тогда, площадь листа формата А4:

$$S_{A4} = a_{A4} \times b_{A4} = 20 \cdot 10^{-2} \text{ м} \times 30 \cdot 10^{-2} \text{ м} = 600 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2.$$

Количество листов формата А4, которые можно закрасить описанным в задаче стержнем, составляет:

$$N_{A4} = S_{\text{закр}} / S_{A4} = 10^2 \text{ м}^2 / 6 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 \approx 1600 \text{ листов}.$$

Ответ: можно закрасить около 1600 листов формата А4.

Комментарий: у разных авторов задачи количество листов формата А4 получалось разным, т.к. авторы по-разному проводили оценку межплоскостного расстояния между слоями графена. Кроме того, некоторые авторы не пренебрегали размером слоя атомов графита, - такое решение также засчитывалось за правильное.

Решение задачи 1Ж.

Пусть:

V – объем мыльного раствора,

$l_{\text{ПАВ}}$ – длина молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ),

$a_{\text{ст}}$ – толщина стенки мыльного пузыря,

$V_{\text{ст}}$ – объем стенки мыльного пузыря,

$S_{\text{ст}}$ – площадь поверхности мыльного пузыря,

R – радиус мыльного пузыря, при котором толщина его стенки равна длине молекулы ПАВ.

По условию задачи:

$$V = 0.01 \text{ мл} = 10^{-5} \text{ л} = 10^{-5} \text{ дм}^3 = 10^{-8} \text{ м}^3.$$

Согласно оценочным данным длина молекулы ПАВ составляет:

$$l_{\text{ПАВ}} \approx 10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ м},$$

и этому значению равна толщина стенки образующегося мыльного пузыря:

$$a_{\text{ст}} = 10^{-9} \text{ м}.$$

Объем стенки образующего мыльного пузыря, с одной стороны, равен произведению площади поверхности мыльного пузыря на толщину его стенки, а с другой стороны, он равен объему исходной капли мыльного раствора, т.е.:

$$V_{\text{ст}} = S_{\text{ст}} \times a_{\text{ст}} = 4\pi R^2 \times a_{\text{ст}} = V$$

Из полученного уравнения находим, что:

$$R^2 = V / (4\pi a_{\text{ст}}) = 10^{-8} \text{ м}^3 / (4 \times 3.14 \times 10^{-9} \text{ м}) \approx 0.796 \text{ м}^2,$$

тогда

$$R \approx 0.892 \text{ м} \approx 0.9 \text{ м},$$

а диаметр мыльного пузыря в два раза больше, чем радиус, т.е. 1.8 м.

Ответ: толщина стенки мыльного пузыря станет равной длине молекулы поверхностно-активного вещества при диаметре пузыря равном около 1.8 метров.

Комментарий: эта задача оказалась наиболее сложной из разминки. Многие участники Олимпиады даже не брались за ее решение. Мы также засчитывали за верные решения, авторы которых называли условие задачи некорректным, т.к. толщина стенки мыльного пузыря не может быть равна длине одной молекулы ПАВ в связи с тем, что структура стенки мыльного пузыря представляет собой, как минимум, две молекулы ПАВ, между которыми находится молекула воды.

Решение задачи 13.

Пусть:

D – диаметр окружности клетки,

R – радиус окружности клетки,

L_1 – расстояние, которое проползет первый вирус,

L_2 – расстояние, которое проползет второй вирус,

t_1 – время, которое затратит на путь первый вирус,

t_2 – время, которое затратит на путь второй вирус,

v_1 – скорость первого вируса,

v_2 – скорость второго вируса.

По условию задачи

$$D = 10 \text{ мкм} = 10^{-5} \text{ м}$$

Пусть вирус 1 ползет из точки А в точку Б по окружности. Тогда весь его путь составит половину длины окружности клетки, т.е.

$$L_1 = (2\pi R)/2 = \pi R$$

Пусть второй вирус ползет из точки А в точку Б насквозь, по диаметру. Тогда весь его путь равен диаметру клетки, т.е.

$$L_2 = D = 2R$$

По условию задачи вирусы должны встретиться в точке Б одновременно, т.е. в пути они проведут одинаковое время, т.е.

$$t_1 = t_2,$$

следовательно, т.к. время, затраченное на путь, равно отношению расстояния к скорости:

$$L_1/v_1 = L_2/v_2,$$

следовательно,

$$v_1/v_2 = L_1/L_2 = \pi R/2R = \pi/2 \approx 1.57$$

Для того, чтобы решить вторую часть задачи, в которой спрашивается, каково соотношение объемов вируса и клетки, нужно было найти средние размеры вирусов и клеток. Допустим, что и вирусы, и клетки имеют форму шара.

Пусть:

$V_{\text{кл}}$ – объем клетки,

$R_{\text{кл}}$ – радиус клетки,

$V_{\text{вир}}$ – объем вируса,

$R_{\text{вир}}$ – радиус вируса.

Объем клетки составляет:

$$V_{\text{кл}} = (4\pi R_{\text{кл}}^3)/3$$

Объем вируса составляет:

$$V_{\text{вир}} = (4\pi R_{\text{вир}}^3)/3$$

Тогда соотношение объемов вируса и клетки:

$$V_{\text{кл}}/V_{\text{вир}} = ((4\pi R_{\text{кл}}^3)/3)/((4\pi R_{\text{вир}}^3)/3) = R_{\text{кл}}^3/R_{\text{вир}}^3$$

Согласно оценочным данным, радиус клеток в среднем можно принять за:

$$R_{\text{кл}} \approx 10 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м},$$

а радиус вируса:

$$R_{\text{вир}} \approx 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ м}$$

Тогда:

$$V_{\text{кл}}/V_{\text{вир}} = R_{\text{кл}}^3/R_{\text{вир}}^3 = (10^{-6})^3/(10^{-8})^3 = 10^{-18}/10^{-24} = 10^6$$

Ответ: (1) соотношение скоростей движения вирусов v_1/v_2 должно быть равно около 1.57, (2) соотношение объемов вируса и клетки около 10^6 .

Решение задачи 1И.

Предисловие: задача была самой сложной по своей сути, поскольку проверяла знания по теме «геометрическая прогрессия» и «логарифмы».

Пусть:

Масса наноробота $m = 0.01 \text{ мг} = 10^{-5} \text{ г}$.

Длина нанотрубки $l = 1 \text{ мкм (микрон)} = 10^{-6} \text{ м}$.

Диаметр нанотрубки $d = 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ м}$.

Конечная длина троса $L = 1000 \text{ км} = 10^6 \text{ м}$.

Время «сварки» соединения / стыка нанотрубок $t = 1$ мс (миллисекунда) $= 10^{-3}$ с. Согласно условию, **длина** троса растет в прогрессии 2^N , где N – число шагов, поэтому $L = 2^N l$ или $N = \lg(L/l) / \lg(2) = \lg(10^6/10^{-6}) / \lg(2) = 12 * \lg(10) / \lg(2) \sim 40$. Представляете, всего за каких-то 40 шагов будет сделан трос длиной 1000 км!

Количество нанотрубок, формирующих поперечное сечение троса (почему так сложно сказано – смотри дальше!), также растет в прогрессии 2^N , но в этом случае площадь сечения будет равна количеству нанотрубок **в сечении** (не вообще, а именно в сечении), умноженному на их диаметр, то есть $2^N * \pi * d^2 / 4$. Это оценочная величина, верная только в том случае, если в пучке нанотрубок, формирующем трос, нет свободного пространства между трубками (это неверно, но, скажем, пусть трубки «умялись» и приняли шестигранное сечение, равное по площади исходному, тогда сечение будет «сплошным»). Далее, если мы примем, что трос имеет круглое сечение (можно было считать его и квадратным, в принципе), то есть если мы свернем получающуюся при сварке конструкцию в рулон, то легко посчитать диаметр троса: $D = ((4/\pi) * 2^N * \pi * d^2 / 4)^{0.5} = 2^{20} * 10^{-8}$ м = 1 сантиметр. Вот такой тонкий и симпатичный трос длиной 1000 км!

Сколько же при этом померло нанороботов? А вот здесь прогрессия и в длину, и в ширину, то есть роботов сдохнет 4^{40} или **$1.2 * 10^{24}$ штук**. В терминах химии это всего -то два моля ($2 N_A$, где N_A – число Авогадро). Их масса составит $1.2 * 10^{24} * 10^{-5}$ г или около **10 триллионов тонн**. Это масса небольшого астероида типа того, который вызвал всепланетную катастрофу и уничтожил в далекие времена динозавров при столкновении с Землей.

Оценка времени изготовления троса подразумевает «взрывной», «бесконечный» и «вахтовый» варианты. В первом из них вся масса роботов кидается вместе делать абсолютно все стыки троса. Теоретически тогда они могут сделать это за 1 мс. Однако если посчитать, сколько энергии выделится за это короткое время, то нет сомнений, что это будет новый Большой Взрыв, который разрушит и трубку, а также похоронит сразу всех нанороботов (куда они денутся из внутренностей троса). При «вахтовом» методе все будет сделано за 40 шагов, то есть за 40 мс, что не сильно по энерговыделению, особенно на последних стадиях, будет отличаться от «взрывного» варианта. При «бесконечном» варианте время равно числу нанороботов, умноженному на длительность работы каждого из них, то есть $1.2 * 10^{24} * 10^{-3}$ с, что составит примерно $0.4 * 10^{14}$ лет, то есть **40 триллионов лет** – никто не дождетя конца этого долго строя!

Решения школьника Кузнецова Сергея Сергеевича

А.

1 вариант: что имеет в виду автор под плотностью материала? Если она вычисляется на основе одной квантовой точки, то есть массу квантовой точки поделили на её объём, то всё очень просто (даже не по себе от этой простоты – а вдруг ловушка?). Итак, нужно умножить 6,6 млрд. квантовых точек (столько

приблизительно людей на планете) на объём одной квантовой точки (то есть на $(\pi/6) \times 10^3 \text{ нм}^3$) и затем умножить на плотность. Переведём нанометры в сантиметры и получим массу кучи: $6.6 \times 10^9 \times (\pi/6) \times 10^3 \times 10^{-21} \text{ см}^3 \times 7 \text{ г/см}^3 \approx 24 \times 10^{-9} \text{ г}$.

2 вариант: если автор под квантовой точкой понимает куб со стороной 10 нм, то объём квантовой точки будет 10^{-18} см^3 , то есть в почти в 2 раза больше, чем в случае сферической формы. Поэтому и масса будет почти в 2 раза больше: $6.6 \times 10^9 \times 10^3 \times 10^{-21} \text{ см}^3 \times 7 \text{ г/см}^3 \approx 46 \times 10^{-9} \text{ г}$.

Итак, вес кучи будет равен 24 (или 46) нанограмм. Шума, конечно, 6.6 миллиардов человек наделают перед зданием Роснотех много, но на трудовые планы дворника, убирающего территорию перед корпорацией, куча квантовых точек явно не окажет серьёзного влияния.

Б.

Неважно, какой был диаметр у нанотрубки до её волшебного увеличения до диаметра флейты («Волшебная флейта» Моцарта!). Так как диаметр нанотрубки увеличился в такое же число раз, как и её длина, следовательно, отношение длины к диаметру у нанотрубки не изменилось и равно 100 (по условию). Из фотографии можно оценить диаметр нанотрубки: это приблизительно 1.8-2 см. Следовательно, длина нанотрубки будет 180-200 см, или 1.8-2 метра. Вокруг талии 60 см такую нанотрубку можно обернуть три раза. Интересно, зачем приводятся лишние данные про диаметр нанотрубки до увеличения? Это тест на внимательность?

В.

Нанороботов придумал Роберт Фрайтас. Он считает, что их размеры будут порядка 0.5-3 мкм. Больше 3 мкм нельзя – это минимальный размер капилляров.

Размер острия иглы можно принять 0.1-0.2 мм, то есть 100-200 мкм. Следовательно, на острие швейной иглы может разместиться от 30 до 400 нанороботов.

Острие иглы атомного силового микроскопа (АСМ) порядка 10 нм и меньше. То есть, наноробот в раз сто больше острия иглы. Следовательно, разместиться на острие иглы АСМ не сможет даже один наноробот.

Г.

В начале этой разминки приведены размеры молекулы фуллерена C_{60} 0.75 нм. По оценке известного автора Свидиненко, размер фагоцита 20-30 мкм. Это, конечно, большой разброс. Посчитаем, сколько «футбольных мячей» (фуллеренов) поместиться в шаре диаметром 20-30 мкм. Итак, объём фагоцита равен объёму шара с диаметром 20-30 мкм, то есть равен $(\pi/6) \times (20^3-30^3) \text{ мкм}^3 \approx (4000 - 14000) \text{ мкм}^3 = (4-14) \times 10^{12} \text{ нм}^3$. Будем считать, что внутри прожорливого фагоцита фуллерены плотно упаковались в гексагональную упаковку, для которой коэффициент плотности упаковки равен 0.74, то есть объём всех фуллеренов внутри фагоцита равен $0.74 \times (4-14) \times 10^{12} \text{ нм}^3 = (3-10) \times$

10^{12} нм^3 . Объём фуллерена $(\pi/6) \times (0.75)^3 \text{ нм}^3 = 0.22 \text{ нм}^3$. Делим объём всех фуллеренов на объём одного фуллерена и получаем количество фуллеренов: $(3-10) \times 10^{12} \text{ нм}^3 / 0.22 \text{ нм}^3 = (14-45) \times 10^{12} = (1.4-4.5) \times 10^{13}$. Такой разброс объясняется разбросом в размере фагоцита. Таким образом, фагоцит может проглотить больше 10 триллионов фуллеренов!

Д.

По всей видимости, автор эмблемы Щербаков Александр Борисович исходил из такой логики: размер фуллерена приблизительно соответствует $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, а диаметр орбиты Луны вокруг Земли приблизительно равен 1 миллиону километров, то есть 10^9 м . Так как автор использует логарифмическую шкалу расстояний, то между этими двумя значениями находится 10^0 , то есть 1. 1метр может соответствовать росту гнома (он же карлик, он же nanos).

Е.

В литературе встречается значение для расстояния между слоями графита 0.335 нм . Из рисунка выше следует, что расстояние между слоями 0.28 нм . Вот ведь дилемма! Думаю, что всё же 0.335 нм . Толщину монослоя графена возьмём 0.15 нм . Таким образом, постоянная в направлении нормали к плоскости монослоя равна 0.485 нм (монослой плюс расстояние между слоями). Посчитаем количество слоёв, на которые можно расщепить карандаш. Для этого поделим его длину ($5 \text{ см} = 5 \times 10^7 \text{ нм}$) на 0.485 нм : $5 \times 10^7 \text{ нм} / 0.485 \text{ нм} \approx 10^8$ слоёв. Площадь каждого слоя равна 1 мм^2 . Следовательно, площадь всех слоёв равна 10^8 мм^2 . Посчитаем в мм^2 площадь листа формата А4. Будем считать, что лист А4 имеет размер $210 \times 297 \text{ мм}^2$. Его площадь равна $210 \times 297 = 62370 \text{ мм}^2$. Теперь осталось последнее действие – поделить площадь всех слоёв на площадь листа А4: $10^8 \text{ мм}^2 / 62370 \text{ мм}^2 \approx 1600$ листов формата А4. Это составляет три пачки по 500 в каждой и ещё 100 листов. Правда, не совсем ясно, зачем полностью закрашивать 1600 листов в чёрный цвет, если только Вы не поклонник Малевича, конечно.

Ж.

Если в результате раздувания капли мыльного раствора в пузырь не происходит изменение плотности раствора, то задача кажется слишком простой (может, где-то «ловушка» типа изменения плотности раствора?). Объём капли V_{drop} равен объёму стенок пузыря V . Этот объём считается как площадь поверхности пузыря $4\pi R^2 = \pi D^2$ (где D – диаметр пузыря), умноженная на толщину стенок W : $V = \pi D^2 \times W$. Отсюда находим D : $D = (V / (\pi \times W))^{0.5}$. Из литературы известно, что для мыла размер молекулы равен 3-4 нм. Поэтому подставляем $W = 3-4 \text{ нм}$.

$$D = (0.01 \text{ см}^3 / (\pi \times (3-4)10^{-7} \text{ см}))^{0.5} \approx 100 \text{ см} = 1 \text{ м}$$

Здесь я учёл, что 1 миллилитр – это 1 см^3

А $1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$

Итак, при диаметре пузыря 1м толщина его стенок будет равна длине молекулы ПАВ.

3.

Будем считать, что оба вируса проделывают свои маршруты по кратчайшему расстоянию. Тогда первый вирус проползёт половину окружности с диаметром $D = 10$ микрон, то есть $\pi D/2$. Второй вирус проползёт расстояние равное диаметру D . Ясно, что отношение скоростей вирусов должно быть равно отношению пройденных расстояний для того, чтобы время движения вирусов было одним и тем же. То есть отношение скоростей равно $(\pi D/2)/D = \pi/2 \approx 1.57$. Естественно, должен двигаться быстрее тот вирус, что ползёт по поверхности.

Размер клеток человека в среднем составляет 5-6 мкм. Размер вируса гриппа 0.08-0.12 мкм (см. www.gripp.uz). Для определённости будем считать, что размер клетки человека равен 5 мкм, а размер вируса 0.1 мкм. Если считать эти объекты сферами, то отношение их объёмов равно кубу отношения их диаметров: $(5/0.1)^3 = 125000$. Следовательно, объём клетки, которую атаковали два вируса гриппа, более, чем в 100000 раз больше объёма вируса.

И.

Основные трудности в решении задачи – правильно понять терминологию автора задачи. Это касается слова толщина. Когда говорится, что на втором шаге 2 наноробота сшивают два куска (каждый из которых есть нанотрубка двойной длины и первоначальной толщины) и получают пучок, который в два раза длиннее и в 2 раза толще первоначальной нанотрубки, то это означает, что с одной стороны пучок состоит из четырёх первоначальных нанотрубок, то есть в сечении мы имеем две нанотрубки. Автор при этом считает, что толщина стала в 2 раза больше. Фактом является то, что площадь сечения куска стала в 2 раза больше, а эффективный диаметр больше в $\sqrt{2}$. Как же истолковать слова автора, что толщина стала в 2 раза больше? Либо автор под толщиной понимает площадь сечения (то есть величину измеряемую в квадратных единицах длины, а не в единицах длины, то есть в квадратных метрах, а не в метрах), либо если толщина это всё же линейный размер, то тогда удвоение толщины будет происходить на третьем шаге, а не на втором, как в условии. В общем, коллизия. Нужно что-то выбирать. Рассмотрим первую версию: под толщиной понимается площадь сечения. Рассмотрим, первые шаги по сборке каната. Введём понятие шага: шаг – это операция по соединению двух одинаковых кусков. На каждом шаге будет происходить увеличение в 2 раза только одного из размеров: либо длины, либо толщины. Обозначим длину и толщину первоначальной нанотрубки через L и S соответственно. Напоминаю, что S – это площадь сечения первоначальной нанотрубки, она же толщина. По условию, $L = 1$ мкм, $S = (\pi d^2)/4 = (3.14 * 10^2 \text{ нм}^2)/4 = 78.5 \text{ нм}^2$.

Для обозначения размеров куска нанотрубки будем использовать запись (L, S) .

На первом шаге армия нанороботов произведёт куски нанотрубок $(2L, S)$.

На втором шаге армия нанороботов произведёт куски нанотрубок $(2L, 2S)$.

На третьем шаге - (4L, 2S).
 На четвёртом шаге – (4L, 4S).
 На пятом шаге - (8L, 4S).
 На шестом шаге – (8L, 8S).
 На 2n-м шаге - (2ⁿL, 2ⁿS).

Найдём шаг, на котором прекращается процесс сборки каната. На этом шаге длина каната должна составить 1000 км, то есть длина первоначальной нанотрубки увеличится в $1000 \text{ км} / 1 \text{ мкм} = 10^6 \text{ м} / 10^{-6} \text{ м} = 10^{12}$ раз. То есть на шаге 2n будет выполняться:

$$2^n = 10^{12}$$

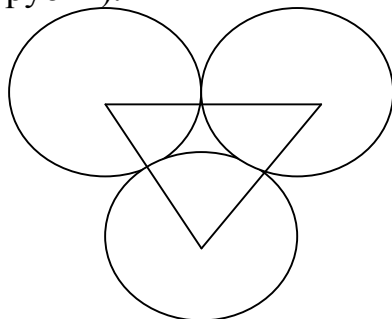
Прологарифмируем левую и правую части :

$$n \lg 2 = 12$$

$$n = 12 / \lg 2 = 12 / 0.301 \approx 39.9.$$

Так как n – натуральное число, то округляем в большую сторону, то есть до 40. В меньшую нельзя, так как тогда длина каната будет меньше 1000 км. А вот если n=40, то на 80-м шаге (то есть на шаге 2n) длина каната будет $2^{40} * 1 \text{ мкм} = (2^{10})^4 \text{ мкм} = (1024)^4 \text{ мкм} = 1099511627776 \text{ мкм} \approx 1.1 * 10^{12} \text{ мкм} = 1.1 * 10^6 \text{ м} = 1100 \text{ км}$.

Теперь можно и диаметр посчитать. Конечно, здесь тоже вопрос, с какой точностью посчитать площадь сечения каната. Конечно, можно сказать, что она равна сумме толщин всех нанотрубок, лежащих в плоскости сечения каната. Но ведь нужно учесть зазоры между цилиндрическими нанотрубками. Я решил посчитать, какую часть от общей реальной площади занимают нанотрубки. Для этого я расположил вокруг каждой трубки по шесть соседей – гексогональная упаковка. На рисунке изображена пустота между тремя окружностями. Найдём её площадь. Для этого нужно вычесть из площади треугольника, соединяющего центры окружностей тройную площадь сектора круга, ограниченного углом в 60 градусов. Площадь равностороннего треугольника (а он, конечно, равносторонний) равна $\sqrt{3} * (d^2/4)$, где d – диаметр окружности (первоначальной нанотрубки).



Площадь трёх секторов окружности с углом 60 градусов равна площади половины окружности, то есть $(\pi d^2)/8$.

Площадь зазора обозначим через ΔS.

$$\Delta S = \sqrt{3} * (d^2/4) - (\pi d^2)/8 = d^2/4 (\sqrt{3} - \pi/2)$$

Заметим, что в среднем на каждую окружность приходится по 2 зазора, так как соседей у окружности 6 и при этом каждый зазор «принадлежит» одновременно трём окружностям.

Посчитаем отношение k «полезной» площади (площади сечения нанотрубки) ко всей реальной площади (с учётом двух пустот-зазоров):

$$k = S / (S + 2\Delta S) = (\pi d^2)/4 / \{(\pi d^2)/4 + d^2/2 (\sqrt{3} - \pi/2)\} = 1/(1 + 2/\pi(\sqrt{3} - \pi/2)) = 1/(1 + 2\sqrt{3}/\pi - 1) = \pi/(2\sqrt{3}) = 0.91$$

Ещё чуть-чуть до ответа.

Сколько первоначальных нанотрубок в сечении каната? Ответ 10^{12} штук, так как именно в 10^{12} раз толщина каната больше толщины первоначальной нанотрубки. Суммарная площадь сечений этих трубок равна $10^{12} * (\pi d^2)/4$. Реальная площадь (с учётом зазоров) будет равна $10^{12} * (\pi d^2)/(4k)$. Найдём диаметр каната D , который соответствует найденной площади:

$$(\pi D^2)/4 = 10^{12} * (\pi d^2)/(4k)$$

$$\text{Отсюда } D^2 = 10^{12} * d^2 / k$$

И наконец, $D = 10^6 * d / \sqrt{k} = 10^6 * 10 \text{ нм} / \sqrt{0.91} = (10^7 / 0.95) \text{ нм} = 1.05 * 10^7 \text{ нм} \approx 10^7 \text{ нм}$ (За что же я боролся с этой упаковкой?! Приходится, скрепя сердце, округлять) $= 10^{-2} \text{ м} = 1 \text{ см}$.

Наконец-то финиш! Промежуточный...

Итак, диаметр каната равен 1 см.

Но это только 2 балла.

Через какой промежуток времени армия наноботов соберёт канат?

Сколько времени будет идти с борка? В течение 80 шагов (смотрите пояснение выше). Каждый шаг длится 1 мс (быстро работают нанороботы!!!). Общее время 80 мс. То есть, не успеешь глазом моргнуть в буквальном смысле, а канат готов. Но это возможно только при их фантастической организации труда, при невероятной согласованности. Если правильно, то 3 балла, хотя решать ничего не стоит. Не понятно-с.

Количество всех нанороботов, участвовавших в сборке (намеренно не пишу погибших – как будто мы их убиваем) равна $2 * 10^{24}$ нанороботов. Их масса равна $2 * 10^{24} * 0.01 \text{ мг} = 2 * 10^{22} \text{ мг} = 2 * 10^{19} \text{ г}$. Это приблизительно $3 * 10^{-9}$ массы Земли. В год мировое производство стали равно $6 * 10^{17} \text{ г}$. То есть если сделать нанороботов из стали для этого потребуется всем миром больше тридцати лет на производство нужного количества стали. Долго? Долго! Но зато потом нанороботы за 80 миллисекунд такой канат соберут!!!

Вывод количества нанороботов приведу завтра – заодно и проверю. Спасибо за внимание.

Решение школьницы Козляковой Екатерины Сергеевны

А.

Если взять объем квантовой точки за объем шара, то объем квантовой точки $V = \frac{4}{3} \pi R^3$, где $R = D/2$ (а $D = 10 \text{ нм}$, тогда $R = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). Масса = произведение объема на плотность и на кол-во квантовых точек. По данным Википедии (<http://ru.wikipedia.org>) на февраль 2008 года население земли составляет около 6 млрд 670 млн человек, значит они принесут

$6,67 \cdot 10^9$ квантовых точек. Тогда:

$$\text{МАССА} = (4 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 7 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 6,67 \cdot 10^9) / 3 = 24434,4(3) \cdot 10^{-12} \text{ г} = 24,4344(3) \cdot 10^{-12} \text{ кг}$$

или всего лишь 24,4344(3) пикокилограмм !!!!!

Б.

Согласно рисунку 30 см талии девушки приблизительно соответствует 2,5 см линейки (я использовала распечатанный вариант фотографии). Тогда отношение 12 к 1. На рисунке флейта имеет диаметр около 4 мм. Тогда ее реальный размер около 4,8 см.

Диаметр нанотрубки по рисунку около 10 нм. Тогда увеличение «нанотрубки до флейты» равно 4,8 миллиона раз! Длина нанотрубки в 100 раз больше диаметра. Тогда её длина 1000 нм, т.е. 1 мкм или 10^{-6} м . Умножив длину нанотрубки на увеличение, получим:

$10^{-6} \cdot 4,8 \cdot 10^6 = 4,8 \text{ м}$. Тогда $4,8 / 0,6 = 8$ раз. Т.е. девушку, изображенную на фотографии, можно обернуть такой нанотрубкой около 8 раз.

В.

«У обычных швейных игл на кончике имеется множество микроиглол. Сравнение с деревьями и земными возвышенностями здесь вполне уместно, поскольку даже у самых острых швейных игл радиус кривизны острия измеряется десятками микрон, в то время как атомарное микроострие имеет толщину порядка десятка нанометров, то есть в тысячу раз меньше».

Журнал «Вокруг света»

Диаметр кончика обычной швейной иглы около 100 мкм. (Я думаю, это наибольшее значение, поскольку я измеряла обычной линейкой свою иголку, протыкая на ней МАЛЕНЬКИЕ дырочки. В итоге, в 1 мм у меня вместились 11 таких дырочек. Учитывая, что моя игла была достаточно тонкой, и что, протыкая дырочку, я фактически измеряла диаметр не острия, а чуть выше него, можно предположить, что если бы моя иголка была толще и измеряла бы я точнее, то получилась бы средняя цифра около 1/10 мм, т.е. 10^{-4} м .)

Наименьшее же значение около 10 мкм (если верить «Вокруг Света»), т.е. 10^{-5} м . Тогда площадь поверхности (по формуле $S = \pi R^2$) кончика швейной иголки где-то между

$(\pi \cdot 10^{-10})/4$ до $(\pi \cdot 10^{-8})/4$ метров.

Пусть наноробот имеет «диаметр» от 10нм (робот меньше 10нм будет слишком уж простым, это будет уже не робот, а его «запчасть») до 100нм (наибольшее допустимое значение для «наномира», дальше начинается «микроско»).

Тогда его «площадь» = от $(\pi * 10^{-16})/4$ до $(\pi * 10^{-14})/4$ метров.

Тогда, поделив площади поверхности иглы и наноробота, получается, что на острие иглы уместится от 10 тысяч до 100 миллионов нанороботов!!!

Все эти цифры, конечно, приблизительны. Если учесть, что роботы в действительности будут стоять не вплотную, поскольку между ними неизбежно будут зазоры, а также то, что острие швейной иглки на самом деле не гладкое, а состоит из множества мелких «иглочек», и еще то, что мои измерения диаметра кончика и представления о размере нанороботов с овсем приблизительные, то цифра будет изменяться.

На острие же иглы АСМ если и уместится один крохотный наноробот, то это будет чудом, поскольку диаметр острия АСМ менее 10нм и заканчивается несколькими атомами!!! Более крупному же роботу придется стоять на одной нанометровой ножке, учиться сохранять равновесие в жестоком наномире...



Г.

Поскольку в условии задачи не сказано, каким именно способом можно получить данные, то существует два варианта решения:

ВАРИАНТ 1

Диаметр фагоцита примерно 12 мкм. Диаметр фуллерена всего лишь 1нм. Тогда отношение объема фагоцита к объему фуллерена $1728 * 10^9$, т.е. фагоцит проглотит 1728 миллиардов фуллеренов.

ВАРИАНТ 2

Если имелось ввиду, что определить размеры можно по картинке к заданию (хотя на ней и не фагоцит). Тогда фуллерен (на картинке обведен в кружок. По моему, остальные продолговатые молекулы – это уже нанотрубки, фуллерен C_{60} ведь круглый...) имеет диаметр (если распечатать и померить линейкой) около 1,2мм, а фагоцит 3,6см.

Их объемы относятся как $4/3 * \pi * (1,2 * 10^{-3})^3$ к $4/3 * \pi * (3,6 * 10^{-2})^3$, т.е. 27000 раз или в «желудок» к фагоциту поместится около 27000 фуллеренов

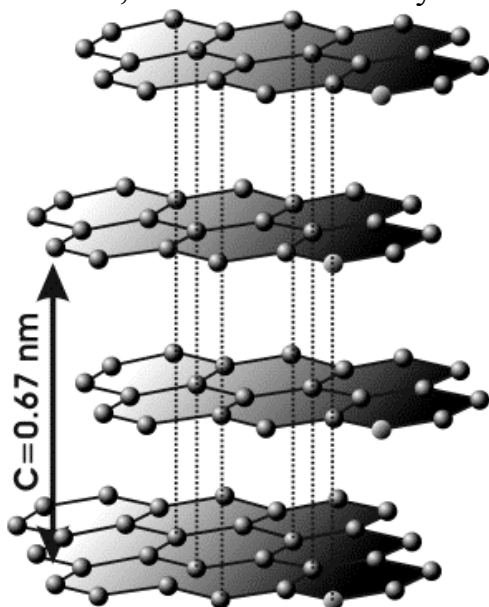
Д.

Щербаков Александр Борисович: «... Показалось забавным: метровый гном соотносится с нанометровым объектом так же, как сам - с диаметром орбиты Луны...»

Больше ничего и не добавишь... Действительно, на рисунке гном находится «над» метровой меткой «линейки», фуллерен «над» нанометром, т.е. гном в миллиард раз больше фуллерена. Луна «над» отметкой миллиард метров. Значит Луна в миллиард раз больше гнома. Вот гном и посередине...

Е.

Как видно по рисунку, расстояние между двумя слоями графита, находящимися в «одинаковом смещении» 0,67нм. Тогда расстояние между двумя соседними слоями, включая половину толщины самого графена, равно 0,335нм.



Еще я нашла, что расстояние между слоями в идеальном кристалле графита составляет 0.3354нм. Нигде не казано, входит ли сам слой графена в эту цифру. Исходя из этого, у этой задачи тоже несколько решений.

ВАРИАНТ1. Возьмем, что слой графена равен нулю. Пусть кол-во графеновых пленок в стержне N. Тогда кол-во промежутков между этими пленками на один меньше, т.е.

$$(N-1) \cdot 0,3354 \cdot 10^{-9} = 5 \cdot 10^{-2}$$

$N = 14,90 \dots \cdot 10^7 + 1$, т.е. N приблизительно равно $15 \cdot 10^7$ (т.к. я число 14,90... увеличила до 15 и не стала учитывать +1)

Площадь одной пленки - один квадратный мм или 10^{-6} м^2 . Умножим кол-во пленок на их площадь и получим площадь покрашенной поверхности: 150 м^2 .

Площадь листа формата А4 — $1/16 \text{ м}^2$. Тогда, поделив покрашенную площадь на площадь одного листа, получается кол-во покрашенных листов — 2400 листов.

ВАРИАНТ2. Если все-таки в Интернете приводятся данные промежутка МЕЖДУ слоями графена, а толщина слоя (т.к. состоит из единственного слоя графита) равна диаметру атома углерода, т.е. 182пм (по данным Википедии (www.wikipedia.org) радиус атома углерода 91пм)

Тогда, если N – кол-во слоев графена, то уравнение имеет вид:

$$N \cdot 182 \cdot 10^{-12} + (N-1) \cdot 0,3354 \cdot 10^{-9} = 5 \cdot 10^{-2}$$

N приблизительно равно $9,7 \dots \cdot 10^7$

Тогда умножим площадь одной пленки на их кол-во, получится, что он закрасит площадь

$9,7... * 10^7 * 10^{-6} = 97 \text{ м}^2$ Разделим на площадь листа формата А4 ($1/16 \text{ м}^2$), получим, сколько листов закрасит карандаш: 1552 листа.

ВАРИАНТ3 «С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину плёнки графита (она может варьироваться от 0,35 до 0,8 нм для графена)» (из Википедии).

Тогда то же уравнение будет иметь вид:

$$N * 0,35 * 10^{-9} + (N-1) * 0,3354 * 10^{-9} = 5 * 10^{-2}$$

N приблизительно равно $7,3 * 10^7$

Тогда закрашенная площадь $7,3 * 10^7 * 10^{-6} = 73 \text{ м}^2$ и кол-во закрашенных листов равно:

$$73 / (1/16) = 1168 \text{ листов}$$

При наибольшей толщине слоя графена (0,8 нм), используя те же формулы и расчеты, кол-во листов получается равным 704.

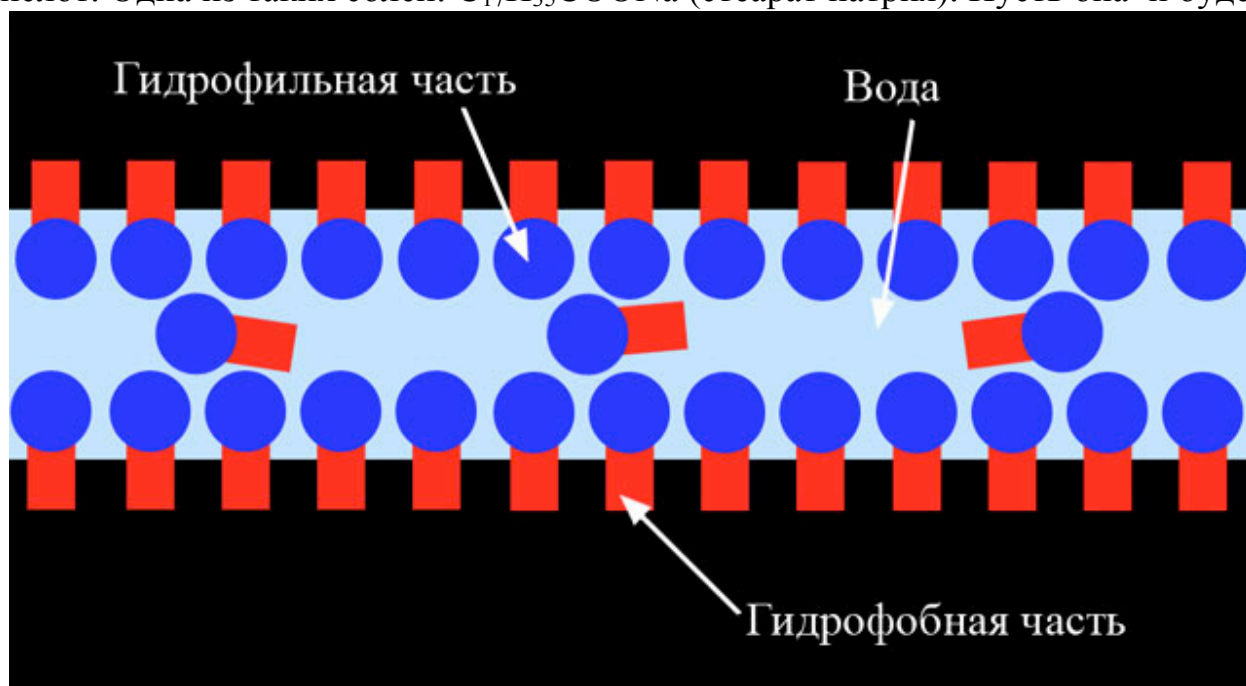
Тогда общий ответ (от самого маленького (когда толщина графена наибольшая) до самого большого (когда толщина графена вообще равна нулю): **от 704 до 2400 листов.**

Ж.

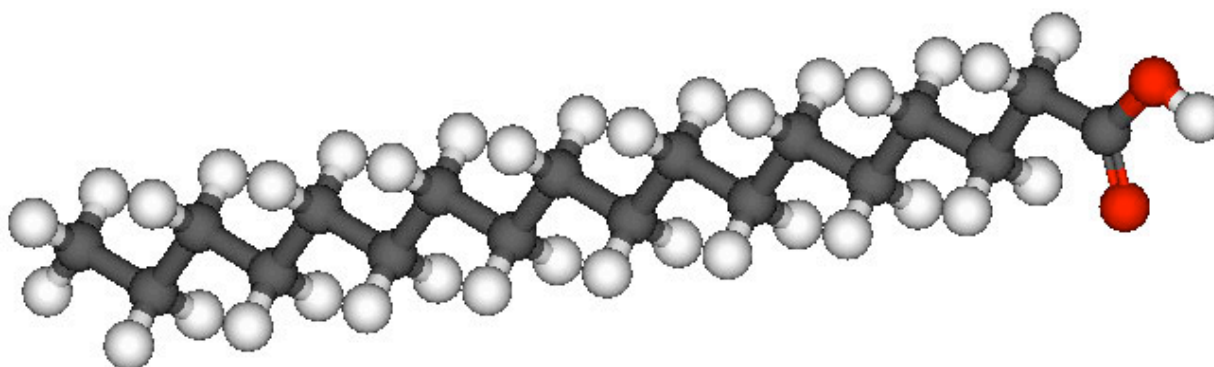
Пленка пузыря состоит из тонкого слоя воды, заключенного между двумя слоями молекул мыла. Эти слои содержат в себе молекулы, одна часть которых является гидрофильной, а другая гидрофобной. Гидрофильная часть привлекается тонким слоем воды, в то время как гидрофобная, наоборот, выталкивается. В результате образуются слои, защищающие воду от быстрого испарения, а также уменьшающие поверхностное натяжение.

(На рис. – «схема» строения пленки мыльного пузыря)

Поверхностно-активное вещество в задаче – мыло. Из школьной химии известно, что мылами называются натриевые и калиевые соли высших жирных кислот. Одна из таких солей: $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ (стеарат натрия). Пусть она и будет



ПАВ в этом случае.



Схематическое изображение молекулы стеарата натрия.

Найти длину ПАВ (или стеарата натрия) мне не удалось. Тогда я решила попробовать найти ее из изображения выше (понимаю, значение будет совсем уж приблизительным и не совсем достоверным).

Белые кружки на рисунке – молекулы водорода (если измерить линейкой – около 7мм), найти диаметр атома водорода можно – это 0,158нм. Длина всей молекулы на рисунке около 17,5 см. А теперь простая пропорция:

$$0,7 * 10^{-2} \text{ ----- } 158 * 10^{-12}$$

$17,5 * 10^{-2} \text{ ----- } ?$, откуда вопрос равен $3950 * 10^{-12}$ или если взять приблизительно, то 4нм.

Объем исходной капли - 0.01 миллилитра - и равен «объему стенки» пузыря. Объем стенки равен разности объемов шаров радиусом $R+k$ и R , где k – длина молекулы ПАВ.

Тогда получается уравнение:

$$4/3 * \pi (R+k)^3 - 4/3 * \pi R^3 = 10^{-5}$$

R приблизительно равен 4,7 метра! Диаметр тогда 9, 4 метра

Пузырь получился просто огромный!

3.

Первый вирус, движущийся по поверхности клетки, пройдет расстояние, равное половине длины окружности радиуса 5 микрон, т.е. $\pi * 10^{-5}$ м

Второй вирус пройдет расстояние, равное диаметру, т.е. 10микрон. Т.к. время одинаковое, по известной физической формуле $S=vt$, то скорости относятся как расстояния, т.е. как

$\pi * 10^{-5}$ м к 10^{-5} м, т.е. как π к одному (или 3,14 к 1, тогда 314 к 100 => 157 к 50) Или, если брать совсем приблизительно, то скорость первого в три раза больше скорости второго.

Диаметр вируса гриппа 103 нм (для удобства вычисления возьмем 100нм), тогда его объем $(4/3 * \pi * 10^{-21}) \text{ м}^3$

Объем клетки $(\frac{2}{3} * \pi * 10^{-15}) \text{ м}^3$

Тогда отношение объемов равно $2 * 10^6$, т.е. клетка больше вируса гриппа по объему примерно в 2 миллиона раз.

И.

Каков будет диаметр троса?

1) Поскольку и длина, и толщина троса увеличивается постоянно в одинаковое кол-во раз, то, поскольку длина троса увеличилась в 10^{12} раз (была 10^{-6} м, стала 10^6 м), то и его толщина увеличилась во столько же, т.е. стала равна 10км ($10^{-8} * 10^{12} = 10000$ м)!

2) С другой стороны, получить трос в 1000км из 1км, увеличивая каждый «минитросик» в два раза, за целое кол-во этапов просто невозможно. Т.к. сначала трос имеет длину 1км, затем 2км, затем 4км, затем 8, т.е. его длина увеличивается как геометрическая прогрессия. Тогда, если первый член прогрессии равен 10^{-6} м, частное равно 2, попробуем найти номер члена прогрессии, равного 10^6 км или 1000км):

$10^6 = 10^{-6} * 2^N \Rightarrow 2^N = 10^{12} \Rightarrow N = \log_2 10^{12} \Rightarrow N = 12 + 12 * \log_2 5$, а это не целое число.

Вообще-то, в задаче не сказано, что длина троса ТОЧНО 1000км, там сказано, что процесс прекращается, когда трос ДОСТИГНЕТ такой длины, значит его длина может быть и больше. Так что, если быть точнее, то длина троса к моменту завершения процесса станет равной 1099511,627776м, а ширина - 10995,11627776м (Эти вычисления я сделала на инженерном калькуляторе. Такой длины и ширины трос достигает после 40 этапа (т.е. его длина и ширина увеличивалась вдвое 40 раз).).

Через какой промежуток времени это произойдет?

Пусть «каждый полуэтап» (при котором происходит увеличение в два раза какого-либо параметра (длины или ширины)) роботы делают одновременно. Тогда первый полуэтап совершится за 1 миллисекунду, второй – за еще 1 миллисекунду, третий -... Т.е. нужно только посчитать, за какое кол-во полуэтапов получился такой трос. В предыдущем вопросе я посчитала кол-во этапов (их 40). Тогда кол-во полуэтапов вдвое больше, т.е. равно 80, тогда роботы сделают эту работу за 80 миллисекунд...

Но может быть и другой вариант. Если роботы «не ждут» окончания предыдущего этапа. Тогда время сборки троса равно времени соединения одного шва, т.е. 1 миллисекунда.

Есть еще третий вариант – когда каждый ждет предыдущего. Но для этого сначала нужно рассчитать кол-во нанороботов, нужных для строительства...

Какова будет масса погибших в процессе сборки троса нанороботов?

В конце сборки каждая нанотрубка (кроме внешних) будет «пришита» к шести соседним нанотрубкам (а их 6 – четыре «по бокам» и две - сверху и снизу), причем для каждого такого пришивания требуется наноробот. Тогда для того, чтобы найти, сколько потребуется нанороботов, нужно найти кол-во

нанотрубок, входящих в трос, умножить на шесть и вычесть количество «отсутствующих» швов на внешних нанотрубках.

Самый обыкновенный трос имеет круглое сечение. Диаметр такого сечения был найден в первом вопросе –возьмем приблизительно 10^4 метра, чтобы легче было вычислять, а длина – 10^6 м. Найдем объем цилиндра-троса: $\pi * 10^8 / 4 * 10^6 = 0,785 * 10^{14} = 785 * 10^{11}$

«Объем» нанотрубки равен: $\pi * 25 * 10^{-18} * 10^{-6} = 78,5 * 10^{-24}$

Найдем отношение: 10^{36} Это и есть примерное кол-во нанотрубок, которые потребуются для строительства! Если умножить это число на шесть, то получается кол-во нанороботов без вычета тех, которых и не было (т.к. внешние нанотрубки сшиты не со всех концов).

Теперь найдем кол-во внешних нанотрубок. Круг, диаметром 10км состоит из полностью сшитых друг с другом нанотрубок (окончания троса).

Найдем площадь этого круга: $\pi * 10^8 / 4$

Найдем «площадь сечения» нанотрубки: $\pi * 10^{-18} / 4$ и поделим одно на другое: 10^{26} , умножим на два (т.к. окончания троса то два). Остается найти кол-во боковых нанотрубок. Площадь боковая цилиндра-троса равна произведению длины окружности на длину троса, т.е.: $\pi * 10^4 * 10^6 = 3,14 * 10^{10}$. Пусть боковые нанотрубки не сшиты одной четвертой своей боковой площади. Тогда площадь этой поверхности равна: $1/4 * \pi * 10^9 * 10^{-6}$, т.е. $\pi / 4 * 10^{-15}$

Тогда отношение этих площадей $4 * 10^{25}$

Теперь остается вычесть:

$6 * 10^{36} - 2 * 10^{26} - 4 * 10^{25} = 2 * 10^{25} (3 * 10^{11} - 14)$ нанороботов потребуется для строительства!

Если все это умножить на 10^{-5} (вес одного наноробота), то получится просто ОГРОМНОЕ число: $2 * 10^{20} (3 * 10^{11} - 14)$ килограмм – это и будет суммарная масса погибших в результате сборки нанороботов. Если сравнить – то это даже больше, чем масса Земли.

Решение Алешина Глеба Юрьевича

А. Возьмем количество людей за $6 * 10^9$. Вычислим объем квантовой точки в см^3 :

$$V = (4/3)\pi r^3 = (4/3)\pi (d/2)^3, d = 10^{-8} \text{ м} = 10^{-6} \text{ см}, V = (4/3)\pi (5 * 10^{-7})^3 = 5.2359 * 10^{-19}.$$

Вычислим массу одной точки: $m = \rho V = 7 * 5.2359 * 10^{-19} = 3.6652 * 10^{-18} \text{ г}$.

Домножив на количество людей получим искомую массу: $M = m * 6 * 10^9 = \underline{\underline{2.1991 * 10^{-8} \text{ г}}}$.

Б. Примем диаметр флейты за 2см, диаметр нанотрубки за 10нм (судя по рисунку). Тогда отношение диаметров флейты и нанотрубки будет: $2 * 10^{-2} / 10^{-8} = 2 * 10^6$. Изначальная длина трубки равна 1000нм = 10^{-6} м. Длина трубки после преобразований будет тогда 2 м (очевидно). Разделим это на длину талии и получим кол-во оборотов: $2 / 0.6 = 3,3$. Т.е. приблизительно 3 полных оборота.

В. Примем толщину швейной иглы за 0.01мм , т.е. 10^{-5}м или 10^4нм , размер наноробота за $2 \cdot 10^{-9}\text{м}$ или 2нм . Тогда площадь, занимаемая одним роботом будет $\pi \cdot (2 \cdot 10^{-9})^2 = 3.14 \cdot 10^{-18}\text{м}^2$, а площадь острия иглы равна $\pi \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2.5 \cdot 10^{-7} \cdot 3.14 = 7.85 \cdot 10^{-7}\text{нм}^2$. Тогда кол-во роботов будет $7.85 \cdot 10^{-7} / 3.14 = \underline{2.5 \cdot 10^7}$. Примем, что у АСМ острие иглы составляет один атом. Но размеры одного атома меньше, чем наноробота. Тогда кол-во нанороботов на острие иглы АСМ = **0**.

Г. Примем размеры фагоцита за $10\text{мкм} = 10^{-6}\text{м}$. Размер молекулы фуллерена $0.75\text{нм} = 7.5 \cdot 10^{-10}\text{м}$. Количество фуллеренов равно отношению объемов фагоцита и фуллерена, т.е.: $N = (4/3\pi(d_1/2)^3) / (4/3\pi(d_2/2)^3) = d_1^3/d_2^3 = 10^{-6}/10^{-10} = \underline{10000}$.

Д. Потому что размеры гнома во столько же больше размеров фуллерена, во сколько размеры Луны больше размеров гнома.

Е. Из данных рисунка примем расстояние между слоями графита за $3 \cdot 10^{-10}\text{м} = 0.3\text{нм}$. Т.к. площадь сечения грифеля равно $1\text{мм}^2 = 10^{-6}\text{м}^2$ (очевидно), а длина сердечника равна $5\text{см} = 5 \cdot 10^{-2}\text{м}$, то количество площадей по 1мм^2 будет равно отношению длины стержня к расстоянию между слоями графита: $N = 5 \cdot 10^{-2} / (3 \cdot 10^{-10}) = 166666667$. Найдем покрашенную площадь: $S = 166666667 \cdot 10^{-6} = 166.666667\text{м}^2$. Площадь листа А4 равна $1/16\text{м}^2$. Тогда кол-во листов равно $166.666667 \cdot 16 = 2666.666672$, т.е. приблизительно равно **2667**.

Ж.

З. Примем вирус за материальную точку, а клетку за шар. Тогда первый вирус проходит $S_1 = \pi d$, а второй проходит расстояние равное $S_2 = d$. $V = S/t$, $t_1 = t_2$. Соотношение скоростей равно S_1/S_2 . Тогда $S_1/S_2 = \pi = 3.14$. Диаметр вируса гриппа равен 100нм , диаметр клетки равен 10^5нм . $V_{\text{вируса}} = 4/3\pi \cdot (5 \cdot 10^{-8})^3 = 5.236 \cdot 10^{-22}$, $V_{\text{клетки}} = 4/3\pi \cdot (5 \cdot 10^{-5})^3 = 5.236 \cdot 10^{-13}$, $V_{\text{клетки}}/V_{\text{вируса}} = \underline{10^9}$

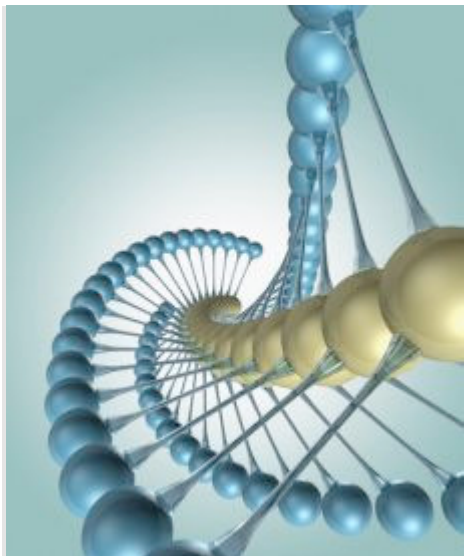
И. Т.к. после всех преобразований нанотрубка увеличивается в диаметре и в длине в одинаковое количество раз, то отношение длины к диаметру остается прежним. Тогда решим пропорцию:

$$1000\text{нм}/10\text{нм} = 1000\text{км}/X\text{км}; \text{очевидно, } X = \underline{10\text{км}}.$$

Судя по условию, очевидно, что конечная длина равна $10\text{нм} \cdot 2^n = 1000\text{км}$, где n – кол-во операций, сделанных нанороботом. Решим это уравнение: $10^9 \cdot 2^n = 10^6$, $2^n = 10^{15}$, $n = 50$. Значит время, затраченное на создание троса равно $10^6 \cdot 50 = \underline{5 \cdot 10^5}$.

Количество погибших роботов равно $1+2+4+8+\dots$. Заметим, что это геометрическая прогрессия со знаменателем 2 и кол-вом членов 50. Тогда по формуле суммы геометрической прогрессии $N = (1-2^{50})/(-1) = 1.126 \cdot 10^{15}$. Теперь по массе одного робота (10^{-6}г) найдем массу погибших: $10^6 \cdot 10^{15} \cdot 1.126 = \underline{1.126 \cdot 10^9\text{кг}}$.

Задание №2 Искусственный атом (школьники, разминка)



Абстрактная иллюстрация

Атом, как учили древние, - это неделимая часть материи, несотворимая (как показали тщетные попытки алхимиков сделать философский камень) и неуничтожимая (как показывает современная наука, здесь, правда, есть исключения).

А что такое «искусственный атом» (1 балл)? Кто и по каким причинам его впервые так назвал (1 балл)? Где применяются такие атомы и образуют ли они «молекулы» или кристаллы (2 балла)? Предложите схемы синтеза «искусственных атомов» (2 балла).

Решение Кузнецова Сергея Сергеевича

1. «Искусственный атом» - это и есть квантовая точка. Квантовая точка – это объект, ограниченный со всех сторон, то есть по всем трём координатам, так что он представляет собой трёхмерную потенциальную яму для находящихся в нём электрона (электронов). То есть этот объект (некоторое количество металла или полупроводника) имеет наноразмеры, при которых наблюдаются квантовые эффекты, такие же как в обычном атоме.

Об обычном атоме: В обычном атоме электроны не могут иметь любое значение энергии: для атома каждого химического элемента существует свой набор «разрешённых» значений энергий. Этот набор разрешённых энергий – дискретный, то есть между энергетическими уровнями есть зазор, диапазон энергий, которые электрон ни за что не может иметь. Чтобы перейти с нижнего уровня на уровень выше электрону требуется дополнительная энергия ΔE (равная разности энергий этих уровней), которую он может получить несколькими способами, например, эту энергию ему может передать фотон или эту энергию он может получить при нагревании вещества. Перейдя на верхний уровень, электрон переводит атом в возбуждённое состояние. При обратном переходе с верхнего уровня на нижний электрон теряет эту энергию ΔE , например, испуская фотон. При этом, если электрон переходит на другой нижний уровень, который лежит выше первоначального, то энергия фотона будет меньше, а именно будет равна зазору между этими уровнями. То есть атом может поглотить фотон одной частоты, а излучить другой. Таким образом, обычный атом имеет дискретный набор энергий для электронов. У всех атомов

одного химического элемента этот набор будет один и тот же. Да, наличие дискретного набора – это проявление квантового эффекта: электроны в атомах находятся, как в узких трёхмерных тесных колодцах. Как в тюрьме, где каждый преступник сидит в своей одиночной камере.

Квантовая точка. В проводниках и полупроводниках, находящихся в твёрдом состоянии, всегда присутствуют свободные электроны, которые свободно передвигаются по всему объёму. Они наслаждаются свободой и могут позволить себе иметь почти любое значение энергии, то есть их энергия может изменяться плавно. Однако, если начинать измельчать вещество, то электроны начинают чувствовать, что свобода их ограничивается и область непрерывных значений энергий начинает сужаться. И когда размеры куска вещества становятся меньше 100 нм (приблизительно), то действует квантовый эффект и свободные электроны превращаются в несвободных, набор разрешённых энергий становится дискретным. То есть как в обычном атоме. Поэтому-то и решили называть такой объект «искусственным атомом».

Кто первый предложил название «искусственный атом»?

Это мог быть и Ричард Фейнман, и Эрик Дрекслер (автор «Машины созидания», я читал отрывки), который придумал слово «нанотехнология».

Область применения искусственных атомов связана с их свойством – дискретным набором энергий. На их основе можно делать (и уже сделаны) источники лазерного излучения. Большие возможности связаны также с возможностью изменять частоты излучения квантовых точек, меняя их размеры. Чем больше квантовая точка, тем больше длина волны излучения. На основе Излучение искусственных атомов можно создать излучение в диапазоне 10^{10} - 10^{12} Гц, которое другим способом, по-моему, пока не создано. У ИК-излучения частота 10^{13} Гц.

Способы получения (схемы синтеза) квантовых точек:

1) Один из самых распространённых способов: выращивание пирамидок - наращивание методом молекулярно-лучевой эпитаксии материала В на поверхности материала А, когда постоянные кристаллической решетки материалов различаются незначительно - на несколько процентов. Это приводит к тому, что на поверхности одного полупроводника вырастают пирамидки другого. Эти пирамидки и есть искусственные атомы.

2) Другой способ связан с литографией: вытравливаются участки материала «А» и помещаются в эти ямки включения атомов другого материала «В». Нужно, чтобы ширина запрещённой зоны материала А была больше, чем у материала «В». Тогда электроны материала «В» окажутся заперты – они не смогут перейти в «А», оказавшись в потенциальной яме, что приводит к возникновению дискретного набора энергий и превращению вкраплений

материала «В» в искусственные атомы. Уф! Подустал стучать по клавишам. А конца не видно.

«Молекулы» и кристаллы из искусственных атомов. Описанный выше способ А) позволяет получать многослойные структуры из квантовых точек. В каком-то смысле, это можно назвать кристаллом, в котором будет существовать строго упорядоченное расположение квантовых точек. С другой стороны, в молекулах и кристаллах атомы связаны друг с другом химическими связями. Если между двумя квантовыми точками возникнут химические связи, то есть произойдёт какой-то вариант обобществления электронов, то произойдёт просто удвоение квантовой точки. Получим квантовую точку с другим дискретным набором энергий. Я так думаю.

Козлякова Екатерина Сергеевна

«Искусственный атом» - это квантовая точка. Атом «искусственный» по сравнению с настоящим, содержит не один, а большее кол-во атомов, но в целом «ведут» они себя как один атом. У квантовой точки есть свои электронные уровни проводимости, и электроны могут «перебегать» с одного уровня на другой (как в обычном атоме!). Но электрон, покинувший «своё место», посредством зарядовых взаимодействий все равно остается с ним связан, и эта пара «электрон – дырка» называется экситоном. Известно, что излучают свет АТОМЫ. Но, оказывается, квантовые точки (из-за изменения энергии экситонов) тоже могут излучать свет. «Искусственный атом», в отличие от обыкновенного, не имеет ядра, однако в целом его свойства схожи с обычным атомом. Из-за этих и еще некоторых других свойств квантовых точек их и прозвали «искусственными атомами».

Впервые квантовые точки назвал так лауреат Нобелевской премии по физике 2000 года Жорес Алферов: «Квантовые точки – это «искусственные атомы», свойствами которых можно управлять».

Квантовые точки ещё сравнительно новый объект для исследования, поэтому о широком промышленном применении речи пока не идёт. Но оптические свойства микрокристаллов-квантовых точек уже используются в самых неожиданных исследованиях, в которых требуется удобная, перестраиваемая люминесценция, например в биологических исследованиях.

Квантовые точки — один из главных кандидатов для представления кубитов в квантовых компьютерах.

Существует программа создания дисплеев на квантовых точках — QD-LED.

До настоящего момента квантовые точки были преимущественно известны за их способность производить множество различных цветов в зависимости от их размеров (что оказалось особенно удобным для флуоресцентных меток в биомедицинских применениях). Однако химики из Университета Вандербилта (Vanderbilt University) нашли способ, позволяющий заставить квантовые точки излучать в широком диапазоне частот, то есть производить белый свет.

На их основе сейчас создаются как новые виды полупроводниковых лазеров, так и принципиально новые устройства (например, источники одиночных фотонов для квантовой криптографии)

Создавая множество квантовых точек, расположенных через равные интервалы, можно получить *искусственный кристалл*. Можно конструировать также одномерные и двумерные полупроводниковые структуры (квантовые проволоки и квантовые стенки). Комбинации различных типов полупроводниковых структур служат основой информационных технологий, которые всё более окружают нас даже в повседневной жизни.

Две связанные в квантово-механическом смысле квантовые точки можно назвать "искусственной молекулой". Для того, чтобы получить искусственные молекулы из квантовых точек, необходимо вырастить два близко расположенных слоя квантовых точек.

Одна из наиболее распространенных технологий роста квантовых точек - молекулярно-пучковая эпитаксия. В этой методике выращивание пленок или более сложных структур производится в высоковакуумной установке путем осаждения атомов (или молекул) испаряемого вещества, содержащегося в специальном источнике, на поддерживаемую при заданной температуре подложку. Потoki вещества из источников столь малы, что при определенных условиях на поверхности нарастает один мономолекулярный слой вещества за другим: осаждающиеся на поверхность атомы (молекулы) не остаются там, куда попали, а мигрируют по поверхности, встраиваясь в "подходящие места", что и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство получаемых пленок и структур. Однако на свойства получающихся структур влияет множество факторов (температура подложки, потоки вещества из источников, свойства осаждаемых материалов, кристаллическое совершенство подложки и т.д.) Поэтому очень большое значение имеет поиск оптимальных для той или иной задачи режимов роста.

Алешин Глеб Юрьевич

Искусственный атом – не что иное, как квантовая точка. Его назвали так из-за особенности как бы «хранить» небольшие количества электронов. Квантовые точки могут образовываться, если на кристаллическую поверхность кремния или арсенида галлия нанести небольшое число атомов, например, германия.

Квантовые точки находят применение в миниатюрных электронных запоминающих устройствах. Квантовые точки образуют только двухмерную структуру на поверхности полупроводника, можно сказать, что это есть их «кристаллы». «Молекулы» они не образуют.

Задание №3 Здоровье дорожке (школьники, разминка)



Курильщик

Перед решением задачи, пожалуйста, прочитайте [здесь инструкции и советы...](#)

В ряде марок сигарет стали применять «наночастицы». Что это такое (1 балл)? Спасут ли они курильщика от рака легких и прочих неприятностей, и почему (2 балла)? Спасет ли «наночастица» тонкой очистки воды от бактерий (1 балл), вирусов (1 балл), тяжелых и радиоактивных металлов (объясните Ваш ответ)? (2 балла)

Кузнецов Сергей Сергеевич

Думаю, что наночастицы – это фильтры, которые должны задерживать частицы наноразмеров. То есть частицы размером 1-100 нанометров. Например, это фильтры на основе углеродных нанотрубок. Углерод традиционно используется, как хороший сорбент. Углеродные нанотрубки имеют диаметр от нескольких нанометров до 100 нанометров. Или пористые наночастицы порошка алюминия, как в наночастице томских учёных, которые начали их производство.

Спасут ли они курильщика от рака легких и прочих неприятностей, и почему?

Чтобы ответить на этот вопрос, нужно знать, что вызывает рак лёгких. В табачном дыме 4000 компонентов. В одной из статей я нашёл сообщение. Что установлена причина возникновения рака лёгких при курении. Причина эта связана с содержанием перекиси водорода в табачном дыме. Смогут ли наночастица размером несколько нанометров остановить молекулу H_2O_2 , размер которой несколько ангстрем? Чисто механически не сможет. Но если молекулы перекиси водорода будут адсорбироваться на поверхности нанотрубок, то количество перекиси, попадающее в лёгкие курильщика уменьшится.

Позволю себе привести сообщение об исследованиях в Китае на этот счёт:

Китайские ученые в своих исследованиях использовали окисленные УНТ (О-УНТ).

О-УНТ оказались наиболее эффективными сорбентами никотина (до 0.56 мг/сигарета) и смолы (до 13 мг/сигарета). **Эффективность удаления никотина и смолы сорбентом О-УНТ составила 81,3%**, активированного угля – 60,6% и цеолита – 41,3%. И это несмотря на то, что их удельная поверхность гораздо меньше (151 м²/г), чем у цеолита (766 м²/г) или активированного угля (904 м²/г).

Изображения фрагментов фильтров с О -УНТ, полученные при помощи туннельного микроскопа до и после адсорбции, позволили объяснить причину такой эффективности углеродных нанотрубок (см. рисунок). Искривленные О-УНТ длиной от сотен нанометров до микрон образуют агрегированные поры, размер которых колеблется от 3 до 40 нм, то есть они подходят для сорбции всех типов молекул табачного дыма. Часть вредных веществ адсорбируется на внутренней поверхности стенок УНТ, многие соединения (главным образом, полициклические ароматические углеводороды) сорбируются или конденсируются на внешней поверхности. Цеолит же, имеющий размеры пор 0,74 нм, может эффективно сорбировать молекулы, имеющие размер 0,73 нм – нафталин, антрацен и некоторые другие, но практически не задерживает никотин, чей молекулярный размер 0,78 нм, и ряд других компонентов смолы с молекулярным размером более 0,9 нм. Размеры пор и удельная поверхность активированного угля больше, чем у цеолита, и, соответственно, эффективность удаления никотина и смолы выше, но, тем не менее, гораздо ниже, чем для О-УНТ.

Исходя из этого сообщения, действительно курильщики получают более щадящие их здоровье сигареты. Но вопрос-то скорее психологический. Если представить себе наночастицу, которая будет улавливать 100% никотина, то что тогда получает курильщик? Ведь никотин – это наркотик, к которому привык курильщик, к которому его тянет. Но наночастица отнимает у него его дозу. Тогда зачем такие сигареты курильщику? Он не будет их покупать. Это напоминает ситуацию с безалкогольными напитками.

Вывод: даже если наночастицы защитят лёгкие от никотина и других ядов, курильщик станет курить с обычным фильтром.

Спасет ли «наночастица» тонкой очистки воды от бактерий (1 балл), вирусов (1 балл), тяжелых и радиоактивных металлов (объясните Ваш ответ)? (2 балла)

Размеры бактерий – 0.5 – 5 мкм. Если наночастица представляет из себя поры размером 1-100 нанометров, то бактерии не пройдут. No Pasaran!

Размеры вирусов поменьше бактерий – от 20 до 300 нм. Если размер пор фильтры не превышает 20 нм, то вирусы тоже не пройдут. No Pasaran!

Эти выводы я делаю на основе механической фильтрации. Но существует ещё и физическая адсорбция, и хемосорбция. Тогда и большие поры смогут задерживать объекты, которые меньше их размером. Надо знать, что из себя представляет нанофильтр в каждом конкретном случае.

Ещё известно, что например графит может сорбировать атомы лёгких металлов, которые интеркалируются (вклиниваются) между слоями графита. В результате образуется связь, промежуточная между Ван-дер-Ваальсовой и химической.

Что касается, тяжёлых металлов и радиоактивных, то механически их вряд ли остановишь. Нанофильтр должен в этом случае осуществлять абсорбцию и хемосорбцию.

Козлякова Екатерина Сергеевна

Специалисты Института физических и химических исследований города Ланьчжоу (Китай) создали новый экспериментальный фильтр для сигарет. Он способен значительно уменьшить количество вредного для организма оксида углерода (СО), образующегося при неполном сгорании табака. Ученые приступили к работе над созданием фильтра два года тому назад, когда специалист Лу Гонсуань из института, входящего в состав Китайской академии наук, решил использовать в сигаретах принцип каталитического окисления СО до СО₂. Такая реакция проходит в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы, уже при комнатной температуре.

В ходе продолжительных исследований был подобран оптимальный состав катализатора, который помещен на кончике фильтра в виде нанометровой частички.

Применение каталитического фильтра позволяет на 26,9% сократить количество СО, поступающего в легкие курильщика, а значит заметно снизить токсичность сигаретного дыма. Но от никотина пока что нанофильтры не спасают.

Наночастицы серебра, внедрённые в специально разработанные фильтровальные картриджи, эффективно очищают воду на расстоянии. Таким образом, удалось не только избежать попадания серебра в организм человека и связанного с ним негативного влияния на здоровье, но и приобрести новые положительные свойства.

Кластеры серебра убивают самые стойкие и неистребимые бактерии: синегнойную палочку, стафилококк, и даже возбудителей гепатита А и В.

Водопроводная вода очищенная нанофильтром меняет свою структуру и восстанавливает свои природные качества, т.е. становится полезной и повышает иммунитет.

Одно из направлений по модной ныне нанотехнологической теме уже несколько лет развивается в Томском научном центре СО РАН под руководством директора Института физики прочности и материаловедения профессора Сергея Григорьевича Псахье. Разработка томских ученых - фильтры для питьевой воды, уже выходит на российский и зарубежный рынок. На матрице из полимерного микроволокна осаждают пористые наночастицы порошка алюминия. В результате получается материал, который абсолютно не пропускает ни бактерии, ни вирусы. Так что вода, пропущенная через нанофильтр, полностью обеззаражена и при этом сохраняет все необходимые микроэлементы. Принцип действия нанофильтра – в том, что он не только фильтрует, но и адсорбирует. На поверхности нановолокон возникает электрокинетический потенциал, за счет которого адсорбируются микробиологические загрязнения.

Нанопористые частицы, сделанные из стекла или натуральной диатомовой земли (кизельгура), будут иметь размеры от 5 до 50 миллионных долей метра. Различные покрытия позволят им селективно связывать различные типы металлов. Например, сульфидно-органические покрытия притягивают ртуть, а медно-органические - мышьяк и радиоактивные металлы.

Алешин Глеб Юрьевич

Нанофильтр – фильтр, который пропускает молекулы строго определенного размера, т.е. не более чем определенного радиуса. Обычные фильтры основаны же на различных скоростях прохождения молекул разных веществ. Нанофильтр не пропускает смолу, т.к. она является полимером. Но от частиц канцерогенов, которые по размеру сопоставимы с молекулой никотина, он не спасет. Воду от бактерий он очистит, т.к. их размеры значительно больше размеров молекул, но от вирусов и ионов тяжелых металлов он не спасет, т.к. их размеры достаточно малы.

Задание №4 Пиромания (школьники, разминка)



Искры

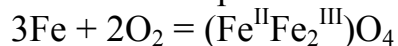
Пирофорность – свойство дисперсных материалов самопроизвольно воспламеняться при контакте с воздухом, при этом, скажем, пирофорное железо дает сноп красивых искр (это известный школьный опыт). Как получить пирофорное железо (2 балла)? Почему оно пирофорно? (2 балла) Что образуется при его окислении в различных условиях? (2 балла) Что такое вюстит и что с ним происходит при охлаждении до 500⁰С и выдерживании при этой температуре (3 балла)? Где могут использоваться магнитные наночастицы оксидов железа (3 балла)?

Кузнецов Сергей Сергеевич

Первый способ: Для получения самовоспламеняющихся («пирофорных») порошков железа применяется термическое разложение соли щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — оксалата железа(II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сухой порошок $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ засыпают в пробирку на 1/4 ее объема и прокалывают, держа ее в пламени газовой горелки. Прокаливание ведут при умеренной температуре (150—200 °С). Разложение $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвечает уравнению:



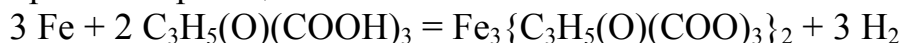
Капли воды снимают со стенок пробирки трубочкой, свернутой из фильтровальной бумаги. Как только лимонно-желтый порошок почернеет, нагревание прекращают, а пробирку закрывают пробкой. Черный порошок железа, высыпаясь из пробирки, самовоспламеняется и сгорает, образуя красивый сноп искр:



Продукт реакции – тетраоксид дижелеза(III)-железа(II).

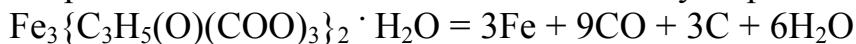
Второй способ: через получение и затем разложение цитрата железа

Для получения цитрата железа(II) в водный раствор лимонной кислоты вносят небольшими порциями мелкие железные опилки, а смесь нагревают. При этом протекает реакция:

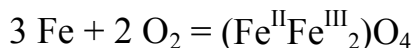


После того, как выделение водорода прекратится, непрореагировавшее железо отделяют фильтрованием, а раствор цитрата железа(II) упаривают до начала кристаллизации соли, охлаждают, затем отфильтровывают выпавшие кристаллы. Моногидрат цитрата железа(II) высушивают в вакуум-эксикаторе двое-трое суток.

Последующие операции ведут так же, как в случае дигидрата оксалата железа(II). Реакция термического разложения $\text{Fe}_3\{\text{C}_3\text{H}_5(\text{O})(\text{COO})_3\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением монооксида углерода и углерода:



На демонстрационном столе укрепляют вертикально в лапке штатива стеклянную трубку, поставив ее на асбестовый лист, и еще теплое содержимое пробирки высыпая порциями в трубку, слегка постукивая по пробирке пальцем. Черный порошок, высыпаясь из пробирки, самовоспламеняется и сгорает, образуя красивый сноп искр:



Почему оно пирофорно?

За счёт поглощения энергии частицы железа переходят в химически активное состояние: усиливаются колебательные движения атомов, ослабевают связи между ними, некоторые связи рвутся, возникают свободные радикалы. Такое вещество вступает в химические реакции намного легче.

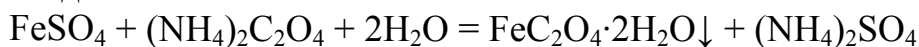
Вюстит – оксид железа. В кристаллич. решетке вюстита имеются вакантные узлы, и его состав отвечает формуле Fe_xO , где $x = 0,89-0,95$;

Ферриты (сложные оксиды железа) могут использоваться

- 1) в медицине для создания магнитных жидкостей, которые локализуют в области опухоли. Затем магнитные частицы нагревают переменным магнитным полем до заданной температуры
- 2) в медицине для доставки противоопухолевых лекарств к поражённому органу опять-таки с помощью магнитной жидкости.
- 3) спинтронике – направлении, где могут создаваться магнитные наноустройства, учитывающие спины электронов. Новые системы записи и хранения информации.

Козлякова Екатерина Сергеевна

Для «пирофорных» порошков железа применяется термическое разложение соли щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — оксалата железа(II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эту соль надо заранее получить, сливая растворы сульфата железа(II) FeSO_4 и оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадает лимонно-желтый осадок:

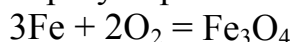


Осадок отфильтровывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Сухой порошок $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ засыпают в пробирку на 1/4 ее объема и прокалывают, держа ее в пламени газовой горелки с небольшим наклоном в

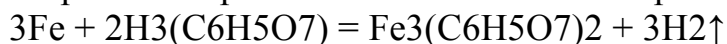
сторону отверстия. Прокаливание ведут при умеренной температуре (150—200 °С). Разложение $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвечает уравнению:



Капли воды снимают со стенок пробирки трубочкой, свернутой из фильтровальной бумаги. Как только лимонно-желтый порошок почернеет, нагревание прекращают, а пробирку закрывают пробкой. Еще теплое содержимое пробирки высыпают порциями в трубку высотой 1 м в шириной 3—4 см, установленную на асбестовом или металлическом листе. Черный порошок железа, высыпаясь из пробирки, самовоспламеняется и сгорает, образуя красивый сноп искр:



Пирофорный порошок железа получается и из цитрата железа. Чтобы получить цитрат железа(II) $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, в водный раствор лимонной кислоты $\text{H}_3\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\}$ вносят небольшими порциями мелкие железные опилки, а смесь нагревают. При этом железо химически растворяется, выделяя водород:



Раствор цитрата железа(II) упаривают до начала кристаллизации соли, охлаждают, затем отфильтровывают и сушат выпавшие кристаллы. Реакция термического разложения $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением монооксида углерода CO и углерода:



Средний размер частиц порошкообразного железа около $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Их огромная поверхность соприкосновения с воздухом резко повышает скорость окисления железа. При этом выделяется так много теплоты, что порошок воспламеняется. (Ответ на вопрос: Почему оно пирофорно?)

В зависимости от внешних условий продуктами окисления могут быть твердые растворы кислорода в металле и их химические соединения. Железо при комнатной температуре растворяет около 0,05% кислорода, а при 1000°С - 0,12%. Если окисление продолжается выше предела насыщения, то из раствора выпадают окислы. Известно, что железо с кислородом образуют три вида окислов: вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 .

Цвет и форма искр образуемых железом (сталью, чугуном) зависит от состава сплава. Малоуглеродистая сталь даёт прямые соломенно-желтые искры, почти без звёздочек. При наличии в стали до 0,5% углерода появляются маленькие светло-желтые искры. Углеродистая (инструментальная сталь) сталь с содержанием углерода до 0,7-1,0% даёт светло-желтые линии с большим количеством звёздочек. При содержании углерода до 1,2-1,4% световые линии укорачиваются, а число звёздочек резко возрастает. Чугун даёт в основном огромное количество звёздочек. В присутствии в стали хрома линии становятся темно-красными. А вот вольфрама присутствие сказывается в образовании шарообразных искрах.

Закись железа FeO носит название вюстит и имеет кубическую решетку, антиферромагнетик. Кристаллографическая ячейка содержит четыре иона Fe²⁺ и четыре иона O²⁻. Оксид устойчив при температурах выше 570-575 °С.

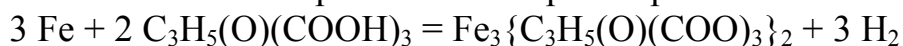
Магнитные оксиды железа магнетит Fe₃O₄ и маггемит гамма-Fe₂O₃ находят применение в биомедицине – контрастные агенты для МР-томографии, доставка лекарств и сепарация биологических материалов.

Концентрированную «магнитную жидкость» применяют в качестве рентгеноконтрастного препарата, действие которого основано на поглощении рентгеновских лучей твердыми магнитными частицами.

Еще одно направление использования высокодисперсных оксидов железа – разработка магнитосорбентов, позволяющих повысить эффективность разделения смесей за счет магнитной сепарации. Сложные оксиды железа могут также выступать в роли химических сенсоров

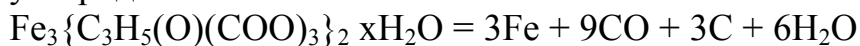
Алешин Глеб Юрьевич

Сначала мелкий порошок железа растворяют в лимонной кислоте:



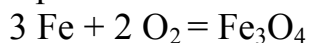
Цитрат железа отделяют и раствор упаривают.

Термически разлагаем цитрат. Реакция термического разложения Fe₃{C₃H₅(O)(COO)₃}₂ сопровождается выделением монооксида углерода и углерода:



Пирофорно оно потому, что частицы железа очень малы, и при этом площадь поверхности увеличивается. Поэтому оно быстро взаимодействует с кислородом воздуха.

При окислении кислородом воздуха образуется железная окалина:



При окислении чистым кислородом железо будет окисляться до Fe₂O₃. При недостатке кислорода образуется FeO.

Вюстит – оксид железа (II). На самом деле имеет нестехиометрический состав Fe_{0.947}O. При температуре около 500°С изменяются его магнитные свойства.

Магнитные наночастицы железа могут быть использованы в магнитных запоминающих устройствах, в медицине для лечения опухолей.

Задание №5 Радуга (школьники, разминка)



Иллюстрация (аллегория)

Цвет в окружающем мире придает радость нашему существованию. Дневной свет – «белый». Почему (1 балл)? Почему закат бывает красный (1 балл)? Почему мокрый асфальт темный, а толченное стекло белое (1 балл)? Если солнечный свет падает под определенным углом в водяную пыль от мощного фонтана, возникает радуга... Что бы изменилось, если бы размер капель уменьшился до единиц нанометров (2 балла)?

Кузнецов Сергей Сергеевич

Дневной свет – «белый», потому что хотя и представляет собой спектр волн с разными длинами волн (то есть разными цветами), но взаимное действие длин волн приводит к эффекту «белого» света. Все волны видимого света движутся вместе в одном «пакете» с одной скоростью в среде с показателем преломления, равным и близким единице. Видимый свет состоит из волн разной длины: приблизительно от 0.4 мкм (фиолетовый) до 0.7 мкм (красный).

Свет слабо рассеивается в атмосфере, когда солнце в зените. Хотя рассеяние и в это время суток происходит, именно поэтому цвет неба голубой. Рассеяние света происходит на молекулах воздуха и описывается формулой Релея, согласно которой степень рассеяния обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны. То есть чем меньше длина волны, тем больше рассеяние (дисперсия). Поэтому-то коротковолновая часть спектра света рассеивается (голубые, синие и фиолетовые) больше, чем длинноволновая (красный цвет). На закате солнечные лучи проходят гораздо большую часть атмосферы Земли, чем днём, прежде чем достигнуть наших глаз. Это связано с тем, что в зените солнечный свет падает почти перпендикулярно к поверхности Земли и проходит путь равный толщине атмосферы (с достаточной точностью можно учитывать только тропосферу это от 8 км в полярных широтах до 16 км в тропиках). Проходя на закате через большую толщу воздуха, свет испытывает гораздо больше актов рассеяния на молекулах воздуха. Прежде всего это

относится к коротковолновой части спектра, которая сильно рассеивается и до нас доходит в основном длинноволновая часть спектра, то есть длины волн, соответствующие красному цвету. Поэтому закат красный. Я оценил из любопытства путь который проходит свет на закате через тропосферу, получилось порядка 420 км, что в 30-50 раз больше, чем в зените.

Почему мокрый асфальт темный, а толченное стекло белое (**1 балл**)?

Количество отражённого света зависит от разности показателей преломления сред, на границе которых происходит отражение. Чем больше разность, тем больше света отражается. Свет попадает в слой воды, а затем отражается от асфальта. Разность показателя преломления асфальта и воды меньше, чем для асфальта и воздуха, потому что показатель преломления воды ($n = 1.33$) выше, чем у воздуха ($n = 1$). Поэтому отражение в первом случае меньше.

В каплях происходит дисперсия света, то есть разложение света в спектр, выделение всех длин волн из-за их разной способности преломляться в средах: чем длиннее волна, тем слабее рассеиваются эти волны капле. Если бы размер капель уменьшился до нескольких нанометров, то по классической теории дифракции, свет не сможет «почувствовать» эти капли, то есть такие капли не приведут к преломлению и мы не сможем наблюдать явление радуги.

Козлякова Екатерина Сергеевна

Белый свет – это смесь всех цветов спектра, т.е. смесь света с различными длинами волн. Свет днем нам, конечно, «обеспечивает» солнце. Солнце состоит из огромного количества различных элементов (хотя есть и основные, которых больше всего). Каждый элемент излучает свет только определенных длин волн (например, линейчатый спектр водорода состоит из четырех линий, т.е. водород способен испускать видимый свет только четырех различных длин волн). Но все вместе это огромное «скопище» различных атомов испускает свет с таким огромным разнообразием длин волн, что в нем содержится одновременно свет из всех частей спектра – а это и есть белый свет.

Во время заката свет проходит по касательной, почти параллельно земной поверхности, так что путь, который проходит солнечный свет, настолько долог, что много синего и даже жёлтого света рассеивается и не доходит до глаза наблюдателя. Благодаря этому, облака и небо вблизи горизонта окрашиваются в красные тона. Рассеяние и поглощение — главные причины затухания света в атмосфере. Рассеяние меняется как функция от отношения диаметра частицы к длине волны света. Когда это отношение меньше $1/10$, возникает Рэлеевское рассеяние, при котором коэффициент рассеяния обратно пропорционален четвертой степени длины волны.

Эффект Рамана (комбинационное или рамановское рассеяние) — рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, в случае

рамановского рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. По-видимому, свет, проходя через водный слой рассеивается и приобретает такую частоту, которая не излучается асфальтом, поэтому мокрый асфальт черный.

А в случае с толченым стеклом – наоборот: огромное кол-во кристалликов стекла представляют собой огромное количество призм с огромным количеством преломляющих поверхностей, которые множество раз преломляют падающий свет. Но, в конце концов, он, как был белым, так им и остается.

Если же размер капель уменьшить до границ нанометров (или если даже представить, что капли состоят из единичных атомов воды) то, по-моему, они будут испускать только такой свет, который входит в спектр испускания паров воды (полосатый). Объясняется это тем, что «капли», состоящие из единичных атомов, свет не преломляют, а поглощают, а затем испускают только такой свет, который могут испустить (т.е. который входит в спектр испускания воды).

Алешин Глеб Юрьевич

Дневной свет белый, потому что Солнце излучает почти весь спектр видимого излучения. Световое излучение, идущее с Солнца, представляет смесь волн различных частот, которая человеческому глазу и кажется белой. Когда Солнце заходит, то из-за малого угла входа излучения в атмосферу разложение спектра заметно, а т.к. у красного цвета самая большая длина волны, то красная полоса спектра находится снизу, и мы видим именно эту полосу.

Поверхность стекла, как и все другие тела, отражает солнечный свет. Когда стекло толченое, то поверхность стекла очень сильно увеличивается, поэтому отражается почти весь свет, падающий на него. Остальной свет преломляется внутри стекла, происходит внутреннее отражение, а также преломленный свет отражается от других частиц стекла. Из-за этого оно кажется белым. Когда асфальт сухой, то он покрыт тонким слоем частиц песка и пыли, поэтому он имеет их цвет. Когда асфальт же мокрый, пыль и песок частично смываются, частично оседают, и асфальт приобретает свой истинный цвет – черный.

Если бы размер капель уменьшился бы до единиц нанометров, то свет не разлагался бы по следующей причине: для того, чтобы волны различной длины преломлялись, необходимо чтобы размеры преломляющего объекта были не менее длины волны. Но длина волн видимого излучения порядка 10^2 . Из этого следует, что свет не будет разлагаться.

Задание №6. Платиновое огниво (школьники, разминка)



Иллюстрация (просто взрыв)

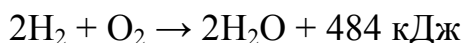
В смесь водорода с кислородом, находившуюся при комнатной температуре (2:1 по объему), внесли асбест с наночастицами платины, в результате чего произошел взрыв.

- Почему смесь водорода и кислорода называют гремучим газом и почему эта смесь сама по себе не взрывается при комнатной температуре? (2 балла)
- Какова роль платины в этом процессе? (2 балла)
- Каковы основные стадии реакции взаимодействия водорода с кислородом (за что академик Н.Н.Семенов получил Нобелевскую премию)? (2 балла) Как этот механизм может измениться, если реакцию проводить в присутствии платины (1 балл)?
- Как получить такое «платиновое огниво»? (1 балл за каждый обоснованный способ)
- Что будет, если платину заменить на палладий, железо или оксид хрома (III)? (2 балла)

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Смесь H_2 и O_2 с соотношением объемов 2:1 называют гремучей, потому что она может взрываться с сильным хлопком – большим изменением объемов реагирующих газов (было три моля смеси газов, а образуются два моля паров воды), так что при проведении опытов с гремучей смесью советуют держать рот открытым, чтобы сохранить барабанные перепонки!!

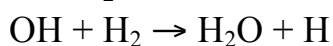
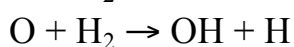
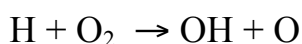
Эти смеси очень взрывчаты, реакции идут по уравнениям:



Сама смесь не взрывается при комнатной температуре, потому что молекулам не хватает энергии для начала реакции (энергии активации). А вот при нагреве молекулы переходят в возбужденное состояние и тогда возможно образование радикала.

2. Платина действует как катализатор реакции, поставляя радикалы и снижая энергию активации за счет другого механизма (пути) ее протекания. При взаимодействии с платиной молекулы водорода один атом водорода связывается с платиной, а второй становится свободным, появляется атомарный водород, что делает возможным его реакцию с кислородом. Поэтому, возможно прохождение реакции в присутствии разогретой платины и при комнатных температурах. Затем температура платины поддерживается реакцией окисления и может увеличиваться, что может привести к взрыву.

3. Основные стадии реакции взаимодействия водорода с кислородом представляют собой разветвляющиеся цепи:



Лауреат Нобелевской премии, академик Н.Н. Семёнов создал теорию цепных реакций, в которой предложил объяснение реакциям горения, в том числе и особенностям протекания реакции водорода с кислородом на основе разветвляющихся цепей. В результате указанных выше реакций вместо одного атома водорода появляется три свободных радикала (два атома водорода и гидроксид)

4. Платиновое огниво можно сделать по примеру водородного огнива: выпускать гремучий газ из сосуда так, чтобы его струя попадала на платиновую губку. Будет происходить возгорание. Краном перекрыть струю.

5. Палладий действует, как и платина, но менее эффективно. Железо и оксид хрома (III) в присутствии кислорода сами могут окисляться, поэтому в этой реакции они катализаторами уже не будут (катализаторы не должны образовывать продукты с реагирующими веществами).

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. При наличии инициатора смесь водорода и кислорода взрывается, поэтому её и назвали гремучим газом. Взаимодействие H_2 и O_2 с образованием воды не происходит просто при столкновении молекул. Эта реакция является цепной и состоит из нескольких стадий. Для её «начала» необходимо наличие инициатора, которое привело бы к образованию активных атомов водорода. При комнатной температуре реакция взаимодействия водорода и кислорода идет, но очень медленно (потребуется миллиарды лет, чтобы она завершилась). Если же поднести спичку к такой смеси (спичка в данном случае – инициатор -

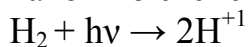
источник высокой температуры), произойдет диссоциация H_2 , начнется неконтролируемая цепная реакция, произойдет взрыв.

2. Инициировать взаимодействие H_2 и O_2 может и действие катализаторов. Самым «лучшим» из них является платина.

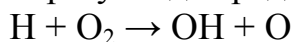
Причем, чем в более «раздробленном состоянии» катализатор, тем при меньших температурах начинается реакция. Платиновая проволока воспламеняет водородный гремучий газ при слабом нагревании, губчатая платина - при обыкновенной температуре, а в мелко раздробленном состоянии, в каком она находится, например, в пепле бумаги, напитанной перед сожжением так называемой нашатырной платиной ($PtCl_4 \cdot 2NH_4Cl$), даже при холоде - 20° .

3. Стадии реакции взаимодействия водорода с кислородом:

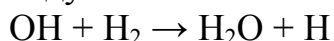
1) При нагревании или другом энергетическом воздействии молекулы H_2 в какой-то степени диссоциируют:



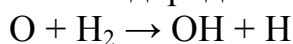
2) Активные атомы водорода реагируют с молекулярным кислородом, образуют два радикала – гидроксил и радикал кислорода (разветвление цепи):



3) Радикал гидроксила, взаимодействуя с молекулой водорода, образует воду и активный атом водорода:



4) Активный кислородный атом, полученный в реакции 2, взаимодействует с молекулярным водородом, образуя гидроксил и активный атом водорода:



В реакции 4, как видно образуется не МОЛЕКУЛА ВОДЫ, которая бы замкнула цепь, а радикалы, т.е. цепь разветвляется. Разветвление цепи приводит к возникновению лавинообразного процесса взаимодействия – происходит взрыв.

Если смесь водорода и кислорода (гремучий газ) ввести в соприкосновение с платиновой чернью или с губчатой платиной, то сначала идет сравнительно спокойная реакция горения. Но так как эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, платиновая губка раскаляется, и гремучий газ взрывается.

4. Прибор для получения водорода соединить с краном, против которого установить трубочку с платиной. Когда кран будет открываться, выходящая из прибора струя водорода попадет в трубочку с платиной и воспламенится.

5. Реакция водорода с кислородом происходит со взрывом, если в смесь этих газов внести катализатор — металлический палладий.

Железо входит в состав асбеста ($2Na_2O \cdot 6(Fe, Mg)O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 17SiO_2 \cdot 3H_2O$), поэтому, наверное, оно будет вызывать тот же эффект, что и палладий. О воздействии оксида хрома на реакцию горения водорода мне не известно.

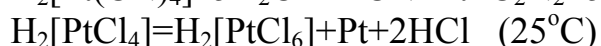
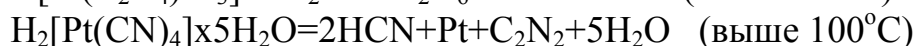
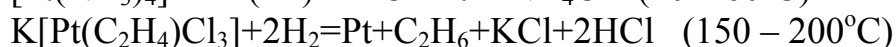
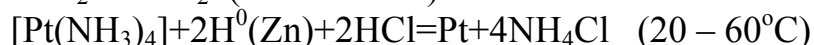
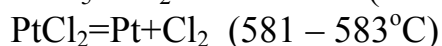
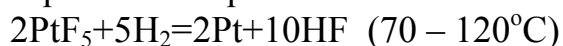
Алешин Глеб Юрьевич

Реакция водорода с кислородом проходит по радикально-цепному механизму. Взаимодействие их в соответствующих количествах приводит к практически мгновенному выделению огромной энергии, возникает взрыв. Это и объясняет название «гремучий газ». Эта смесь не взрывается сама по себе, т.к. для того, чтоб реакция началась, нужно некоторое количество радикалов в смеси, а молекулы как кислорода, так и водорода не образуют радикалов при комнатной температуре. Платина же в данной реакции является катализатором, т.к. водород при соприкосновении с ней образует радикал.

Основные стадии взаимодействия водорода с кислородом:

1. Инициирование, образование радикалов
2. Взаимодействие радикалов с молекулами, рост цепи
3. Разветвление цепи
4. Обрыв цепи

Наночастицы платины получают в результате осаждения платины из ее растворимых соединений, а также при восстановлении ее соединений и термическом разложении ее солей. Например:



Если платину заменить на палладий, многого не изменится, т.к. их свойства во многом схожи. Если же заменить платину на железо, реакция значительно замедлится. С оксидом хрома (III) реакция будет проходить очень медленно и окисление будет холодным.

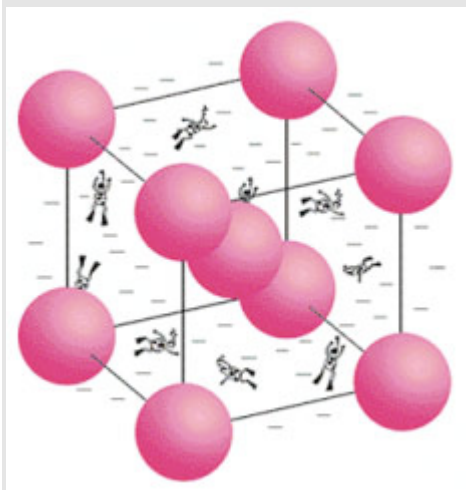
Задание №7 Серебро и галогены (школьники, разминка)



Облака



Свет



Кристаллическая решетка иодида серебра

Чтобы в праздники разогнать облака над столицей Российской Федерации, Правительство Москвы направляет самолеты, распыляющие микроскопические частицы иодида серебра, на которых конденсируются капли дождя... Возможен ли такой же эффект при использовании нанокристаллического иодида серебра (**2 балла**)? Каковы особенности конденсации и роста капель в последнем случае (**3 балла**)?

При экспозиции светочувствительного слоя фотографической пленки образуются нанокристаллы серебра (скрытое изображение). Как это происходит (**1 балл**)? Почему гидрохинон проявляет это изображение (**2 балла**) и зачем нужен «замедлитель» (**3 балла**)? Какие при этом происходят физические и физико-химические процессы?

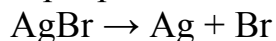
При нагревании иодида серебра – еще до температуры макроскопического плавления - в нем разупорядчивается одна из кристаллических подрешеток, при этом существенно изменяется энтропия системы. Какая из подрешеток разупорядчивается (**1 балл**)? Почему изменяется энтропия системы (**2 балла**)? К каким последствиям в отношении практически важных (функциональных) свойств иодида серебра приводит обсуждаемое явление (**1 балл**)? Изменяется ли температура разупорядочения и функциональные свойства, если мы возьмем нанокристаллический иодид серебра, поясните Ваш ответ (**3 балла**)? Изменяются ли свойства иодида серебра (и почему), если его нанести на нанокристаллический оксид кремния или алюминия (**2 балла**)? Как называются такие композитные материалы (**1 балл**)?

Кузнецов Сергей Сергеевич

Выпадение осадков (дождя и снега) начинается с кристаллизации паров воды. Кристаллизация начинается на частицах, которые по своей функции называются зародышами. Зародыши-кристаллики растут и когда становятся тяжёлыми, то выпадают в виде осадков. Если воздух чистый, то кристаллизация начинается при достаточно низкой температуре, а вот в присутствии других веществ, особенно иодида серебра кристаллизация идёт уже при более высоких температурах. Обычно распыляют микронного размера иодид серебра. Но если распылять нанокристаллики иодида серебра, то эффект образования зародышей должен сохраниться, потому что просто нужны какие-то центры для конденсации.

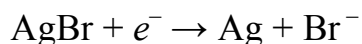
Наверное, в случае, если распылять ту же массу иодида серебра, но состоящую из в сотни раз меньших частиц, то возрастёт в сотни раз число частиц, на которых формируются зародыши-кристаллики льда. Это приведёт к уменьшению размера кристалликов (а затем капель), так как на всех придётся меньшее количество воды. То есть капли будут меньше, а градины вообще тогда не смогут образоваться.

При экспозиции светочувствительного слоя фотоплёнки, содержащего соли серебра (иодид серебра или бромид серебра), происходит разложение соли серебра с выделением серебра, например:



Там, где на соль серебра действовал свет, образовались нанокристаллы серебра, которые в световой микроскоп не увидишь. Так формируется «скрытое изображение».

Вторая стадия – проявление скрытого изображения - сводится к химическому восстановлению галогенидов серебра на освещенных участках фотоматериала



Но важно, чтобы восстановитель действовал на облученные светом микрокристаллы намного быстрее, чем на необлученные. Это достигается благодаря тому, что образовавшиеся частицы металлического серебра оказывают каталитическое действие на реакцию химического восстановления. В результате проявления усиление скрытого изображения происходит в $10^5 \dots 10^{11}$ раз !!!

Фотографический проявитель – многокомпонентная смесь. Она содержит химический восстановитель (например, гидрохинон); вещество, создающее щелочную реакцию раствора (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH и др.); вещество, предохраняющее восстановитель от быстрого окисления кислородом воздуха (обычно Na_2SO_3); вещество, устраняющее вуаль (чаще всего KBr). Проявитель растворяют в воде. Среди химических восстановителей в проявителе чаще

всего используют гидрохинон . При этом одна молекула гидрохинона в присутствии сульфита натрия способна восстанавливать четыре атома серебра. Если не добавлять в проявитель «замедлитель», то происходит восстановление и серебра, который не подвергался световой экспозиции. В результате на изображении появляется «вуаль», накрывающая всё изображение. В качестве замедлителя используют, например, бромид калия. Ионы брома скапливаются вокруг кристаллов $AgBr$ и мешают восстановлению серебра. Благодаря олимпиаде, я почти разобрался с тонкостями процесса изготовления фотографий.

Козлякова Екатерина Сергеевна

В присутствии даже ничтожных количеств AgI в облаках образуются крупные водяные капли, которые и выпадают в виде дождя. «Работать» могут уже мельчайшие частицы иодида серебра размером всего $0,01$ мкм. $0,01\text{мкм}=10\text{нм}$, а 10нм , конечно, намного меньше, чем 100нм , которые считаются пороговыми для наномира (дальше начинается макро). Поэтому при использовании даже нанокристаллического иодида серебра, эффект будет сохраняться. Кристаллическая структура решетки иодида серебра очень похожа на структуру кристаллов льда. Поэтому на частицах иодида серебра легко образуются кристаллы льда из переохлажденного пара.

Структура решетки нанокристаллического иодида серебра отличается от структуры «макроиодида» (об этом – ниже, в ответе на вопрос об изменении температуры разупорядочивания), поэтому процесс образования капель будет иной. По моему предположению, поскольку структура решетки иодида изменится, то такого сильного эффекта конденсации уже не будет, и иодид будет в этом случае являться обычной «пылинкой» - ядром для конденсации, т.к. такого сильного сродства решетки иодида серебра и льда уже нет.

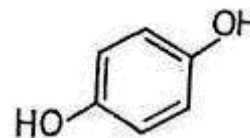
Металлический лист (пластину) покрывают тонким слоем серебра и помещают в ящик, на дне которого насыпан порошок иода. Через небольшое время пары иода за счёт образования светочувствительного иодида серебра окрашивают серебряный слой пластины в красивый розовый цвет. Зерна иодидов серебра, состоящие из упорядоченно расположенных атомов серебра и иода при экспозиции на свету разрушаются под действием нескольких фотонов. Падающий фотон разрывает связь между атомами серебра и иода в молекуле, и в результате освобожденный атом серебра соединяется с другими атомами серебра на поверхности зерна. Образовавшееся крошечное пятнышко серебра (нанокристалл) является носителем информации о том, что свет экспонировал эту часть пленки.

Под воздействием проявителя происходит наращивание слоя металлического серебра из скрытого изображения, возникшего в эмульсионном

слое при экспонировании. При химическом проявлении главным компонентом проявителя является проявляющее вещество, которое восстанавливает галогенид серебра на экспонированных участках изображения.

Гидрохинон - кристаллический порошок. Хорошо растворим в воде. Имеет сильные восстановительные свойства, значит это то, что нужно для проявления фотографии!

К тому же его можно применять в комбинации с метолом, это позволяет использовать эффект суперадитивности (вещества вместе имеют лучшие проявляющие свойства, чем порознь).



При проявлении наряду с переводом скрытого изображения видимое: восстанавливается и некоторая часть неэкспонированных микрокристаллов галогенида серебра. Они образуют почернение в фотографическом слое фотопленок – вуаль, уменьшающую контрастность изображения и различаемость темных деталей. Для устранения этого дефекта в проявляющий раствор вводят противовуалирующее вещество («замедлитель»), которое тормозит образование вуали и регулирует скорость проявления. Противовуалирующими свойствами обладают бромистый калий (KBr), йодистый калий, бензотриазол, нитробензимидазол и др.

Иодид серебра плавится при температуре 555 °С. Но уже при 146 °С происходит разупорядочивание Ag-подрешетки.

Энергия решетки кристалла в целом складывается из энергий всех составляющих ее ионов, и хотя зависит от всех сил взаимодействия в решетке, но главный вклад в общую энергию вносят силы взаимодействия ближайших соседей. Если решетка идеальна, т. е. последовательность чередования и взаиморасположения ионов нигде не нарушена, то энергия решетки распределена, в среднем, поровну между всеми ионами. Любое же нарушение решетки, т. е. правильного расположения ионов, означает нарушение попарного равновесия сил, и оно неизбежно облегчает ионам смещение из равновесного положения — притяжение со стороны одного соседа не уравновешивается полностью притяжением с противоположной стороны. Следовательно, вблизи нарушения всегда происходит местное отклонение энергии от средней в сторону уменьшения, и в целом энтропия системы уменьшается.

При температуре больше 146 градусов иодид серебра проявляет совершенно не свойственные ему свойства: необычайная мягкость и пластичность.

Кристаллическая структура аэрозольных частиц йодистого серебра изменяется при уменьшении размера частицы. При размере свыше 7×10^{-6} см почти все частицы имеют кубическую структуру. Вблизи размера 5×10^{-6} см происходит фазовое превращение и все частицы меньшего размера имеют структуру гексагональной модификации иодида серебра. При изменении

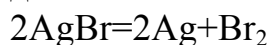
структуры кристаллической решетки для её разупорядочивания требуется уже большая (меньшая) энергия, поскольку изменяется сила притяжения между атомами, а значит и температура разупорядочивания будет изменяться (лишь в некоторых случаях она останется неизменной: когда суммарная энергия, требуемая для разупорядочивания «первоначальной» решетки будет равна суммарной энергии, требуемой для разупорядочивания «изменившейся» решетки). Кристаллы иодида серебра проявляют при этом необычные свойства - резкий рост электропроводности

Наноккомпозитные материалы обладают одной особенностью: свойства полученного композитного материала не складываются из свойств материалов или веществ, в него входящих. Т.е. свойства иодида серебра «отдельно» от основы из оксида кремния или алюминия будут отличаться от свойств композита, полученного нанесением того же иодида на основу из оксида кремния или алюминия.

Алешин Глеб Юрьевич

Если взять нанокристаллический иодид серебра, также можно будет наблюдать данный эффект, но он будет иметь некоторые особенности. Т.к. кристаллы имеют наноразмеры, то молекулы воды будут образовывать как бы шары с кристаллами иодида, т.е. будут как бы обвалакивать их. Это чем-то похоже на мицеллообразование. Также будут грозы.

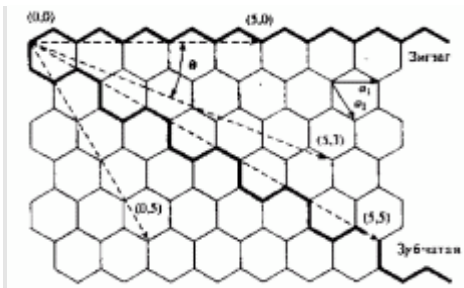
Светочувствительный слой фотопленки состоит из бромида серебра AgBr. При действии света AgBr разлагается:



Нанокристаллическое серебро при взаимодействии с двумя эквивалентами гидрохинона образует окрашенный комплекс, который, увы, разлагается на свету. Для того, чтобы он не разлагался и используют «замедлитель»

При нагревании выше 136°C разупорядочивается кубическая решетка. Остается гексагональная решетка. Естественно энтропия изменяется, т.к. в новой решетке другая степень упорядоченности, а энтропия и есть мера упорядоченности веществ. Это вещество можно назвать наноклеточным, т.к. можно сказать, что лед – клетки для метана.

Задание №8 Подсчет ядерной материи (школьники, физика, геометрия)



Графеновый слой, формирующий при сворачивании углеродную нанотрубку

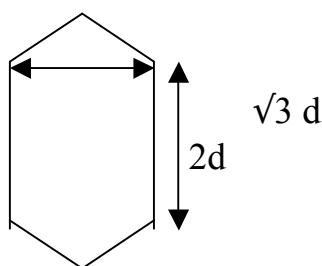
Перед решением задачи, пожалуйста, прочитайте [здесь инструкции и советы...](#)

Одностенные углеродные нанотрубки – одни из самых известных примеров наноматериалов. Рассчитайте количество нейтронов в одностенной углеродной нанотрубке типа «зигзаг» длиной N нм и диаметром b нм, открытой с обоих концов и состоящей из природной смеси изотопов углерода (**3 балла**). Какой тип гибридизации атомов углерода реализуется в нанотрубке (**1 балл**)? Насколько уменьшится число нейтронов в такой нанотрубке через 1 миллиард лет (**2 балла**)?

Кузнецов Сергей Сергеевич

Итак, нанотрубка типа «зигзаг» получается, как видно из рисунка, сворачиванием слоя графена вокруг направления $(5,0)$ (она же хиральность). Чтобы определить количество нейтронов в нанотрубке, нужно почитать количество атомов в ней. Чтобы посчитать количество атомов углерода, нужно посчитать количество гексагенов.

Обозначим сторону гексагена через d . Легко показать, что вдоль трубки на один гексаген приходится расстояние $\sqrt{3}d$, а поперёк трубки на два слоя гексагенов в среднем $(2d+d)/2 = (3/2)d$.



Посчитаем количество гексагенов в одном слое вдоль трубки:

$$N/(\sqrt{3}d),$$

где N – длина в нанометрах, d – сторона гексагена в нанометрах.

Количество слоёв вдоль нанотрубки (то есть количество строк на представленном рисунке) равно $nb/((3/2)d) = 2nb/(3d)$,

Так как πb – это длина стороны листа графена, которая после сворачивания принимает форму окружности.

Посчитаем общее число гексагенов: умножим количество гексагенов в одном слое на количество слоёв (строк). Получим:

$$N/(\sqrt{3}d) * 2\pi b/(3d) = (2\pi/(3\sqrt{3}d^2))bN = 60bN$$

Здесь я подставил вместо d известное значение для расстояния между атомами углерода в монослое графита (графена), равное 0.142нм. Каким-то счастливым образом получилось 60 с большой степенью точности. Красивый коэффициент, если учесть, что он совпадает с количеством атомов в фуллерене.

Посчитаем теперь количество атомов углерода. Конечно, это не есть количество гексагенов, умноженное на 6, то есть $360bN$, так как каждый атом углерода в гексагене «принадлежит» одновременно трём гексагенам. Следовательно, произведя умножение числа гексагенов на 6, мы посчитали каждый атом углерода трижды. Следовательно, истинное число атомов в три раза меньше, то есть $120bN$. Это правильное значение, если не учитывать «краевые» эффекты ведь на открытых концах трубки есть атомы, которые принадлежат только одному гексагену или двум гексагенам. Глядя на рисунок, нетрудно понять, что таких на каждом конце трубки по $2\pi b/(3d)$ атомов, принадлежащих только одному гексагену и столько же атомов, принадлежащих двум гексагенам.

Посчитаем насколько мы занизили общее количество углеродов, на приняв во внимание краевой эффект:

Посчитаем для одного конца трубки. Если атом принадлежит трём гексагенам, то одному гексагену он принадлежит на $1/3$, а если принадлежит одному гексагену, то принадлежит ему целиком. Как видим разность составляет $2/3$ на каждый атом. Следовательно, для таких атомов на конце трубки разность составит $2\pi b/(3d) * (2/3) = 4\pi b/(9d)$.

Если же атом принадлежит двум гексагенам, то одному гексагену он принадлежит на $1/2$, то есть поправка составляет $1/2 - 1/3 = 1/6$. Следовательно, для таких атомов разность на конце трубки поправка составит $2\pi b/(3d) * 1/6 = \pi b/(9d)$. Складываем поправки и получаем:

$$4\pi b/(9d) + \pi b/(9d) = 5\pi b/(9d)$$

Вспоминаем, что это для одного конца трубки, а их у трубки, как известно. Два. Значит полная поправка количества атомов углерода в 2 раза больше, то есть равно:

$$10\pi b/(9d)$$

Итак, количество атомов углерода равно:

$$120bN + 10\pi b/(9d)$$

Оценим поправку: $10\pi b/(9d) \approx 25b$

Это составляет $25b / (120bN) \approx 1/(5N) = 2 \cdot 10^{-4} = 0.02\%$

Здесь в качестве N я использовал значение 1 км, которое Вы приводите в других задачах.

В очередной раз я потерял драгоценное время «впустую», но что-то не давало мне покоя, а вдруг поправка существенна. Но может быть, мне зачтут балл или два, чтобы поддержать энтузиазм.

Теперь считаем число нейтронов. Для этого нужно знать, сколько нейтронов в одном атоме. Ну, это знает каждый порядочный школьник: в каждом атоме ^{12}C по 6 нейтронов. Но нужно рассмотреть природную смесь изотопов углерода. Я выяснил, что природная смесь изотопов углерода состоит из двух стабильных изотопов ^{12}C (на него приходится 98.93% всех атомов) и ^{13}C (его доля 1.07%) и одного нестабильного ^{14}C , на который приходится 10^{-12} часть всех атомов. В атоме изотопа ^{13}C содержится 7 нейтронов.

Всего нейтронов в нанотрубке будет:

$$0.9893 \cdot 120bN \cdot 6 + 0.0107 \cdot 120bN \cdot 7 = (0.9893 \cdot 6 + 0.0107 \cdot 7) 120bN = \\ = 6.01 \cdot 120bN = 721bN$$

Как видим, учёт присутствия ^{13}C в нанотрубке приводит к поправке в 1/720-ю, то есть меньше 0.15%.

Какой тип гибридизации атомов углерода реализуется в нанотрубке (1 балл)?

Этой темой я и раньше интересовался. Тип гибридизации в нанотрубке sp^{2+x} , $0 < x < 1$. Чем меньше диаметр нанотрубки, тем больше x.

Насколько уменьшится число нейтронов в такой нанотрубке через 1 миллиард лет (2 балла)?

Известно, время, за которое распадается половина радиоактивных атомов, не зависит от количества атомов и называется периодом полураспада ($T_{1/2}$). Это записывается так:

$$N(t) / N_0 = 2^{-t/T_{1/2}}$$

Требуется найти, насколько уменьшится, то есть $\Delta N = N_0 - N(t)$.

$$\text{Найдём: } \Delta N = N_0 - N(t) = \Delta N = N_0 - N_0 2^{-t/T_{1/2}} = N_0(1 - 2^{-t/T_{1/2}})$$

Подставим значение периода полураспада изотопа ^{14}C , равное $T_{1/2} = 5730$ лет, и $t = 10^9$ лет: получим $t / T_{1/2} = 10^9 / 5730 = 174520$,

Следовательно, $\Delta N = N_0(1 - 2^{-174520}) = N_0$ с точностью до 50000-го знака после запятой.

$$\text{Посчитаем } 2^{-174520} : \\ 2^{-174520} = (2^{-10})^{17452} = 10^{-52350}$$

Выходит, что через миллиард лет все имеющиеся атомы углерода должны распасться.

Посчитаем, сколько же таких радиоактивных изотопов в одной нанотрубке.

Умножим общее число атомов в нанотрубке на 10^{-12} :

$$120bN \cdot 10^{-12} = 1.2 \cdot 10^{-10} bN.$$

Оценим в абсолютном значении количество атомов ^{14}C . Опять возьмём $d=10$ нм, $N=1 \text{ мкм} = 1000$ нм. Тогда получим:

$$1.2 \cdot 10^{-10} bN = 1.2 \cdot 10^{-10} \cdot 10 \cdot 1000 \approx 10^{-6}$$

Что же выходит, что в нанотрубке 10^{-6} атомов ^{14}C , то есть вероятность наличия одного атома ^{14}C равна одной миллионной, то есть можем достаточно уверенно заявлять, что количество нейтронов в нашей нанотрубке не уменьшится и через миллиард лет ни на один нейтрон, так как нет радиоактивных атомов в ней. Если конечно, не подвергать нанотрубку каким-либо воздействиям.

Беспокоит меня терминология не на шутку. В статье, которую я Вам прикладываю, я обнаружил изображение нанотрубки структуры «зигзаг», у которой вид такой же, как у зубчатой, а у структуры armchair такой вид, как у Вас на рисунке у «зигзаг». Вот это меня беспокоит. Что-то я здесь, возможно, не понял.

Козлякова Екатерина Сергеевна

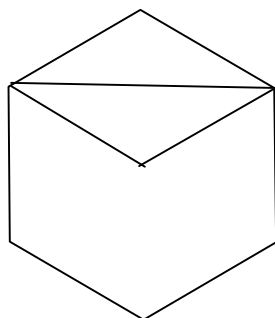
Если b нм – диаметр нанотрубки, то длина поперечного сечения (окружности) L равна:

$$L = 2\pi \cdot (b/2) = \pi b.$$

Т.к. в условии нанотрубка «типа зигзаг», то стороны шестиугольников, её составляющих, должны быть параллельны оси трубки, и она будет «сворачиваться» в направлении вектора R .

Как видно по рисунку (Общем), длина сечения тогда будет складываться из произведения длины отрезка AB на кол-во этих отрезков (или кол-во шестиугольников в сечении). Длину AB можно найти.

Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках составляет $0,142$ нм, обозначим его за a . (На рис справа $a=OC=OP=KP=CK$, т.к. правильный шестиугольник). Углы KOP и KOC по 60 градусов (т.к. KOC и KOP – правильные треугольники) Значит угол $СOP$ равен 120 градусов. Тогда нужный в задаче отрезок CP (или AB на рисунке с вектором) можно найти по теореме косинусов:



$$CP^2 = a^2 + a^2 - 2a^2 \cos 120^\circ$$

$$CP = a * \text{SQR}(3) = 0,142 * \text{SQR}(3) \text{ нм}$$

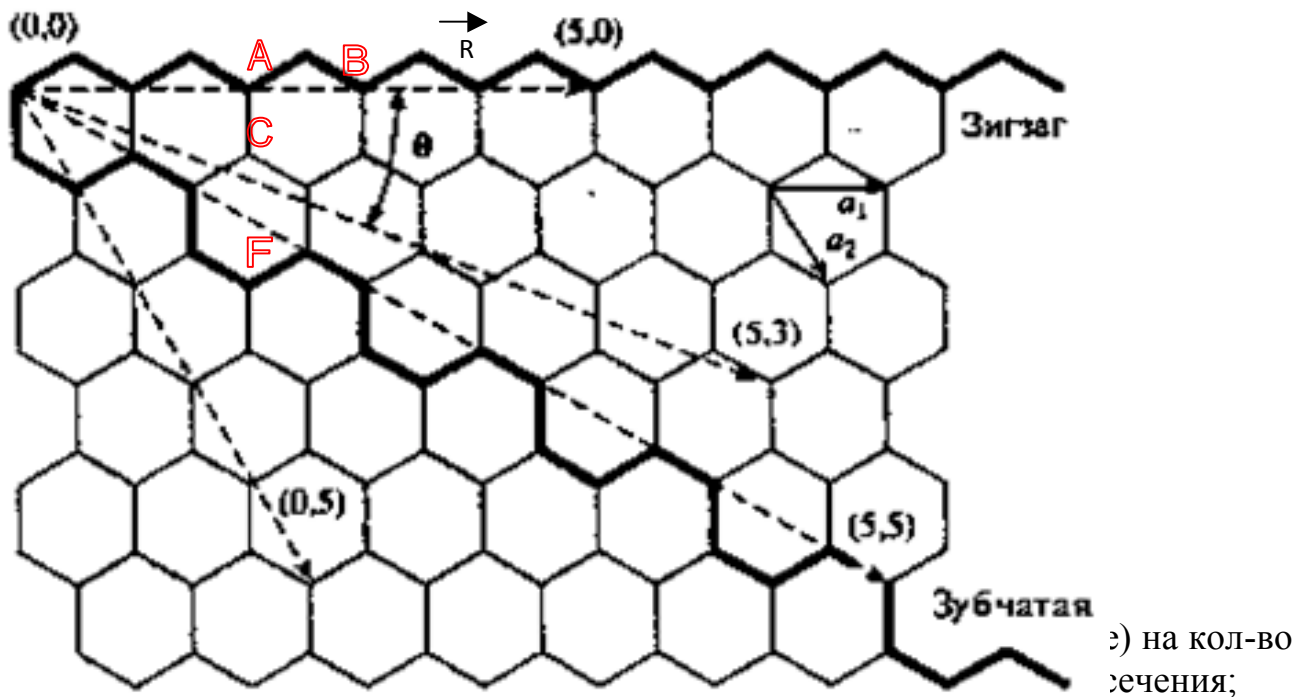
Тогда $L = k * 0,142 * 10^{-9} * \text{SQR}(3) = \pi * b$,
 Откуда K (кол-во шестиугольников в сечении) равно
 $K = (\pi * b) / (0,142 * 10^{-9} * \text{SQR}(3)) \approx 12,8 * b * 10^9$

Разобьем плоскость рисунка на зигзаги. В каждом зигзаге (например на рисунке сверху

– это верхняя граница) содержится $2K$ атомов углерода.

Тогда, чтобы найти, сколько в нанотрубке атомов углерода остается найти, сколько таких зигзагов в нее входит.

Пусть нанотрубка оканчивается «законченными» шестиугольниками (нет недостающих сторон).



2) произведения длины отрезка CF на кол-во отрезков такой длины, «попадающихся» на пути продольного сечения;

Длина отрезка CF в два раза больше длины отрезка AC (диагональ, проходящая через центр в правильном шестиугольнике)

Наиболее простой случай когда кол-во отрезков, равных AC совпадает с кол-вом отрезков, равных CF . Тогда, если G – это кол-во, то длина нанотрубки равна

$(AC + CF) * G = N$ (N по условию – длина нанотрубки), откуда G равно
 $G = N / (3a) = N / (3 * 0,142 * 10^{-9})$. А кол-во «зигзагов» в продольном сечении тогда равно $2G$.

Кол-во атомов углерода в нанотрубке равно произведению кол-ва атомов в «зигзаге» ($2K$) на кол-во этих «зигзагов» ($2G$):

$$\text{КОЛ-ВО} = 4 K * G = \frac{4 * \pi * b * N}{a * \text{SQR}(3) * 3 * a} = \text{четыре «пи»}, \text{ деленное на три корня из трех } a \text{ в квадрате, и умножить на } b \text{ и } N.$$
 Если подставить цифры, то получится приблизительно $120 * 10^{18} * b * N$.

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов - ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108, а также следов радиоактивного изотопа ^{14}C , который занимает совершенно ничтожную, 10-12 часть от современного углерода земной атмосферы и почвы (около 0,0000000001%). ^{12}C содержит в атоме 6 нейтронов, а ^{13}C - 7, в ^{14}C - 8. Углерода

Тогда кол-во нейтронов в нанотрубке равно:

$$(6 * 0,98892 + 7 * 0,01108 + 8 * 0,0000000001) * 120 * 10^{18} * b * N \approx \approx 721,3392 * 10^{18} * b * N.$$

(В случае, когда кол-во отрезков AC и CF различно, ответ будет ненамного отличаться, потому что максимальное различие в количестве этих отрезков – единица. (т.к. отрезки чередуются). Тогда уравнение будет иметь вид $(AC + CF) * G - CF$ (или AC) = N , величины CF и AC – очень маленькие и существенно на ответ не повлияют. Также изменится немножко уравнение количества (в нем вместо $2G$ будет $XG + 1$), но т.к. величина G – довольно большая, то на ответ это также заметно не повлияет (только если нанотрубка ОЧЕНЬ короткая и содержит малое количество «зигзагов»))

Как известно, твердый углерод может существовать в виде различных аллотропных модификаций, отличающихся друг от друга типов гибридизации валентных электронов.

Например, графит построен из плоских слоев углеродных атомов в состоянии sp^2 гибридизации. Помимо основных аллотропных форм углерода (алмаз, графит, карбин) в последнее время был открыт ряд других углеродных структур (в том числе и нанотрубки), которые характеризуются размерами порядка нанометра и отличаются различным типом гибридизации. Причем не все нанообъекты имеют гибридизацию, как и у макрообъектов, из которых они, фактически, состоят. Так, углеродные связи в нанотрубках и фуллерене можно характеризовать дробной степенью гибридизации sp^n валентных электронов (n от 2 до 3).

Период полураспада $^{14}_6\text{C}$ $T_{1/2} = 5730 \pm 40$ лет. В результате распада углерод переходит в азот

$^{14}_6\text{C} \rightarrow ^{14}_7\text{N} + e^- + \bar{\nu}_e$. Но на количество нейтронов это совершенно не влияет, поэтому нейтронов в нанотрубке сколько было, столько и останется (сколько бы времени не прошло – миллиард или больше лет).

Алешин Глеб Юрьевич

Расстояние между соседними атомами углерода в графите равно 0.142нм. Т.к. трубка имеет тип зигзаг, то расстояние между соседними атомами в одной плоскости, перпендикулярной оси равно $\sin 120^\circ * 0.142 / \sin 30^\circ = 0.246$ нм. Длина окружности в одной плоскости равна πb . Примем приближение, что длина окружности равно $n * 0.246$, где n – кол-во атомов в одной плоскости. Тогда $n = \pi b / 0.246$. Расстояние между плоскостями равно расстоянию между атомами углерода, т.е. 0.142нм. Тогда кол-во плоскостей будет $N / 0.142$. Вычислим из этого кол-во атомов: $A = \pi b N / 0.0349 \approx 90 \pi b N$. Примем, что в природном углероде 98.89% ^{12}C и 1.11% ^{13}C (Источник: Ю.Д.Третьяков, Неорганическая химия). Тогда количество нейтронов будет $0.9889 * 6 \pi b N + 0.0111 * 7 \pi b N = \underline{6.0111 \pi b N}$. Период полураспада ^{13}C – 12600 лет. Т.к. 12600 лет очень малы сравнительно с 1000000000 лет, то положим, что ^{13}C распадется весь. Тогда количество нейтронов через 1000000000 лет будет $\underline{6 \pi b N}$, изменение количества нейтронов будет $0.0111 \pi b N$. В нанотрубке реализуется sp² гибридизация, т.к. она состоит из бензольных колец.

Задание №9 История с вином (школьники, физика)



Сегнетова соль, иногда образующаяся в бутылках старого хорошего вина, дала название одному из важнейших классов современных материалов – сегнетоэлектрикам.

- Кто и когда открыл сегнетоэлектричество (1 балл)?
- Что это такое (2 балла) и где сегнетоэлектрики применяются (2 балла)?
- Какова формула (1 балл), форма кристаллитов (2 балла) и механизм образования сегнетовой соли из вина (1 балл)?
- Может ли она образовывать хиральные формы (2 балла) и двойниковые домены (2 балла)?
- Если получить сегнетову соль в виде нанокристаллитов, то как это скажется на ее сегнетоэлектрических свойствах (3 балла)?
- Существуют ли примеры того, когда материал НЕ следует переводить в нанодисперсное состояние из-за потери важных функциональных свойств? (2 балла)

Кузнецов Сергей Сергеевич

Во-первых, дадим определение - что же такое сегнетоэлектричество? Будем называть совокупность явлений, связанных с наличием в кристалле спонтанной поляризации - сегнетоэлектрическим эффектом, а материалы, в которых этот эффект имеет место, - сегнетоэлектриками.

Впервые эффект спонтанной поляризации в веществе был обнаружен в 1920 году американским ученым Джозефом Валашеком на кристаллах сегнетовой (рошелевой) соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (тарtrat калия-натрия (примечание - соли винной кислоты называются тарtrатами.)) (J. Valasek, *Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle Salt Phys. Rev.*15, 537 (1920), "Phys.



Rev."17, 475 (1921)). В англоязычной литературе сегнетова соль носит название "rochelle salt", а вещества, которые мы называем сегнетоэлектриками - ферроэлектриками (ferroelectrics) в связи с формальной аналогией с ферромагнетиками, которые также обладают спонтанным магнитным моментом. Сама сегнетова соль, была получена около 1655г. французским аптекарем Сеньета (Pierre, Seignette) из французского городка Ла-Рошэль (La Rochelle).

На рисунке слева приведен вид кристаллита сегнетовой соли, который имеет голубой цвет и форму ромбической кристаллической структуры, на вкус - сильно-соленый (можно их даже есть, но часто придется искать туалет, для этой цели их и применяют в медицине, раньше продавали в аптеках). Сегнетову соль получают и из вина, а вернее из винной кислоты, которая в большом количестве содержится в виноградном соке и выделяется из него при выдержки вина в виде кристаллов виннокалиевой соли (винный камень). При нейтрализации кислой виннокалиевой соли содой получается виннокислая калий-натриевая соль (сегнетова соль).

Теперь о хиральности сегнетовой соли. Вопрос непростой, так как, с одной стороны, есть теоретическую возможность существования левых и правых кристаллов сегнетовой соли или, другими словами, сегнетова соль может образовывать хиральные формы. С другой стороны, кристаллы сегнетовой соли, полученные из вина, встречаются только правыми и соответственно не обладают хиральностью.

Двойниковые домены - закономерные сrostки двух однородных кристаллов, в котором один кристалл отличается от другого зеркальным отражением в плоскости симметрии (плоскость двойникования), или поворотом вокруг оси симметрии (ось двойникования) или отражением в центре инверсии) - сегнетова соль может образовывать.

Рассмотрим вопрос о возможном влиянии размера кристаллита на сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли. Известно, что ниже температуры Кюри, в отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики (достаточно большого размера, более микрона), как правило, имеют доменную структуру. Домены представляют собой микроскопические области, обладающие спонтанной поляризацией, которая возникает под влиянием внутренних процессов в диэлектрике. Направление поляризации у разных доменов различно. Поэтому суммарная поляризация образца в целом равна нулю. Следовательно, если кристаллит мы уменьшим до наноразмера, то он будет состоять всего лишь из одного домена, и суммарная поляризация будет отлична от нуля, то есть получится такой электрический диполь, который будет обладать электрическим полем!

Существуют ли примеры того, когда материал НЕ следует переводить в нанодисперсное состояние из-за потери важных функциональных свойств? (2 балла)

При уменьшении размеров роль поверхности возрастает, а объёмные свойства могут быть потеряны. Наверное, примером могут быть полупроводники типа кристаллического кремния. Его полупроводниковые свойства – зависимость проводимости от температуры, изменение проводимости при добавлении примеси и др.- позволяют создавать разные устройства, например р-п-переходы. При наноразмерах, р-п-переходы очевидно потеряют свои свойства, так как в них важно наличие объёма и переходной области между полупроводниками разного типа проводимости.

Козлякова Екатерина Сергеевна

Сравнительно недавно, в 20-30-х годах прошлого столетия, Дж. Валашек в США, И.В.Курчатов с сотрудниками в СССР, Г.Буш с сотрудниками в Швейцарии показали, что в некоторых ионных кристаллах электрическая поляризация может возникать и существовать *спонтанно*, т.е. в отсутствие внешнего электрического поля. Это физическое явление было обнаружено впервые в кристаллах сегнетовой соли (которая впервые была получена в 1672 году французским аптекарем Сегнетом. Это двойная соль винной кислоты, ее химическая формула $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в интервале температур между -18 и $+24$ °С и затем – в кристаллах дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) – при температурах ниже -150 °С

В русской литературе описанное явление называют *сегнетоэлектричеством*, в зарубежной – ферроэлектричеством

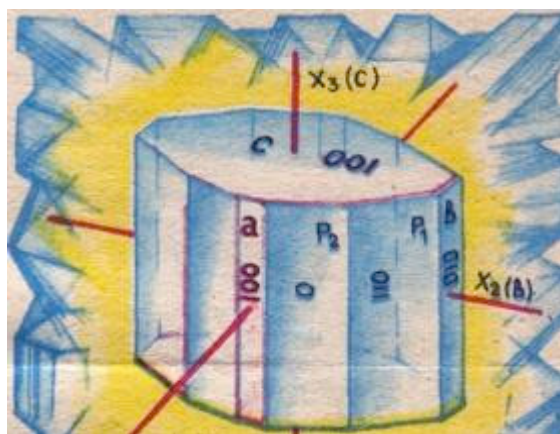
Сегнетоэлектричество - совокупность электрических свойств, характерных для группы диэлектриков, называемых сегнетоэлектриками и являющихся разновидностью пьезоэлектриков.

Сегнетоэлектрики - кристаллические диэлектрики, обладающие в определённом интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий.

Применения. Большая диэлектрическая проницаемость вблизи температуры Кюри (например, в BaTiO_3) представляет интерес с точки зрения применения в многослойных конденсаторах. Ниобат лития (LiNbO_3), обладающий большими электрооптическими коэффициентами, – наилучший материал для интегральных оптических модуляторов и дефлекторов. Тонкие пленки из цирконата-титаната свинца и лантана (PLZT) активно изучаются с целью создания энергозависимых микросистемных элементов с применением кремниевой технологии. (Бистабильная поляризация – идеальная основа для двоичных ячеек памяти.) Кристалл KNH_2PO_4 широко применяется для удвоения оптической частоты лазера. Из триглицинсульфата (TGS) изготавливаются фотоприемники для инфракрасной области спектра. Сегнетоэлектрическая керамика и полимеры используются в качестве пьезоэлектрических преобразователей, гидрофонов и измерительных преобразователей давления. Успехи в этих и других технических приложениях будут определяться достижениями в области обработки материалов и выращивания кристаллов сегнетоэлектриков высокого качества.

Химическая формула сегнетовой соли - $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

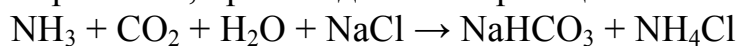
Кристалл сегнетовой соли похож на призму с разными боковыми гранями. При этом какой бы вид ни имел кристалл, углы между гранями остаются неизменными. Так что угол между гранями P_1 и P_2 всегда равен 163° , между P_2 и a — 40° и т.д.



Винная кислота очень распространена в растительном царстве. В большом количестве находится в виноградном соке, из которого она выделяется при выдержке вина в виде кристаллов кислой виннокалиевой соли

(винный камень). При нейтрализации кислой виннокалиевой соли содой получается виннокислая калий-натриевая соль (сегнетова соль).

Итак, в вине присутствует винная кислота. Со временем она превращается в кристаллы виннокалиевой соли. Со временем, в результате разложения органических веществ, выделяется аммиак. Соль (NaCl), конечно же, тоже содержится в растительных клетках, также, как и вода и углекислый газ. Со временем, происходит такая реакция:



Гидрокарбонат тоже разлагается на карбонат (т.е. нужная нам сода) и т.д.

Ну а далее происходит реакция нейтрализации кислой виннокалиевой соли содой, в результате чего образуется сегнетова соль.

Двойникование - образование в монокристалле областей с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры. Структуры двойниковых образований являются либо зеркальным отражением атомной структуры материнского кристалла (матрицы) в определенной плоскости, либо образуются поворотом структуры матрицы вокруг кристаллографической оси на некоторый угол, постоянный для данного вещества, либо другими преобразованиями симметрии. В кристаллах сегнетоэлектриков, в том числе и сегнетовой соли, двойниковые образования являются одновременно сегнетоэлектрическими доменами, причём они характеризуются различными оптическими свойствами.

Сегнетоэлектрические свойства находятся в обратной зависимости от суммарной площади поверхности доменов. Т.е. чем меньше домены, тем больше у них суммарная поверхность и тем менее заметны сегнетоэлектрические свойства. Так же произойдет и с нанокристаллами сегнетовой соли. Т.к. размеры кристаллов уменьшаются, то уменьшаются и размеры доменов, а значит сегнетоэлектрические свойства такого кристалла ухудшаются.

«Твердые» сегнетоэлектрики - как раз пример того, когда материал не следует переводить в нанодисперсное состояние, поскольку теряются его сегнетоэлектрические свойства.

Алешин Глеб Юрьевич

Сегнетоэлектричество было открыто в 1945 Б.М.Вулом и И.М.Гольдманом. Это аналог ферромагнетизма, только электрический, т.е. при помещении в электрическое поле возникает электрическая поляризация.

$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$, образуется она из винной кислоты. Сначала образуется гидротартрат натрия, потом он взаимодействует с ионами калия и осаждается в виде сегнетовой соли. Т.к. винная кислота образует хиральные формы, то ее калий-натриевая соль также будет образовывать оптические изомеры. Двойниковые домены также образует.

Она перестанет поляризоваться в электрическом поле, ее сегнетоэлектрические свойства исчезнут. Собственно, это и есть пример, когда не надо переводить вещество в нанодисперсное состояние из-за потери важных функциональных свойств.

0. Нанолазеры (школьники, химия)



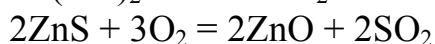
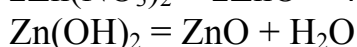
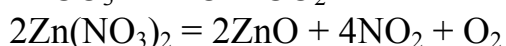
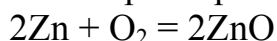
Микрофототографии наностержней оксида цинка при различном увеличении ; Оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром 20 – 150 нм, способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения. Эффективность работы такого устройства в целом зависит от формы и взаимного расположения стержней друг относительно друга. Форма и размеры нанокристаллов оксида цинка зависят от скорости испарения вещества и положения подложки – основы, на которой происходит рост кристаллов. Добиться параллельного расположения наностержней оксида цинка удастся, используя метод газофазного химического транспорта паров оксида цинка на подложку из нитрида галлия, покрытую тонким слоем золота.

- Оцените, сколько атомов цинка входит в состав наностержня диаметром 20 нм и длиной 1 мм, если известно, что плотность оксида цинка равна $5,75 \text{ г/см}^3$ (1 балл)?
- Предложите не менее 4 методов получения оксида цинка (2 балла).
- Оксид цинка – очень тугоплавок ($t_{\text{пл}} \sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Как можно получить пары этого вещества? Предложите минимум два способа (1 балл).
- На чем основан принцип действия полупроводникового лазера (2 балла)?
- Какие применения может найти нанолазер (1 балл)?

Решение

Наностержень условно можно представить в виде цилиндра. Его объем $V = \pi R^2 h = 3,14 \times (10^{-6} \text{ см})^2 \times 0,1 \text{ см} = 3,14 \times 10^{-13} \text{ см}^3$. Масса цилиндра $m = \rho V = 5,75 \times 3,14 \times 10^{-13} = 1,806 \times 10^{-12} \text{ г}$. $n(\text{ZnO}) = 1,806 \times 10^{-12} / 81 = 2,23 \times 10^{-14}$ моль. $n(\text{ZnO}) = n(\text{Zn})$, $N(\text{Zn}) = n \times N_A = 2,23 \times 10^{-14} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,34 \times 10^{10}$.

Некоторые простейшие способы получения оксида цинка:



"Испарение" оксида цинка: небольшие количества паров оксида цинка («философская шерсть» по терминологии алхимиков) можно получить

лазерным разогревом поверхности ZnO. Другой способ – испарение цинка ($t_{\text{кип}} \sim 900^\circ\text{C}$) и окисление паров цинка кислородом.

Для работы лазеров необходимо создание «инверсной заселенности», когда возбужденные носители заряда «скапливаются» на каком-то из уровней, чтобы потом «массово» вернуться в основное состояние. Увеличенное на порядки время жизни на таком уровне (подуровне), как правило, связано с квантовыми запретами на переход непосредственно с этого уровня на ближайший доступный (более низкий по энергии) уровень. В полупроводниковом лазере активная среда – это электронно-дырочный газ, а рабочей областью является р-п – переход. При подаче на анод полупроводникового диода положительного потенциала, происходит смещение электронов из n-области в р-область и обратный переход дырок. Электроны и дырки, оказавшиеся вблизи, спонтанно рекомбинируют с выделением фотона, то есть излучая свет. Если электрон и фотон находятся вблизи в течение времени, достаточного для прохождения через эту область фотона определенной (резонансной) частоты, возможна рекомбинация электрона и дырки с выделением второго фотона, обладающего теми же характеристиками, что и первый фотон. Полупроводниковый лазер представляет собой плоский р-п-переход большой площади. Он представляет собой тонкий полупроводниковый кристалл, верхний слой которого легирован по n-типу, а нижний – по р-типу. Торцовые грани кристалла параллельны и тщательно отполированы, образуя оптический резонатор. Фотон спонтанного излучения, многократно проходя вдоль резонатора, вызывает лавину фотонов, то есть лазерное излучение. Длина излучения полупроводникового лазера зависит от ширины запрещенной зоны.

Нанолазеры – это высокоэффективные миниатюрные источники света. Они могут найти применение в микроанализе, медицине, системах хранения данных, дисплеях компьютеров. Подсчитано, что замена используемых сегодня для записи на CD красных лазеров на нанолазеры, приведет к возрастанию плотности записи более чем в тысячу раз.

Автор – доцент А.А.Дроздов

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Используем число Авогадро. В одном моле вещества $6.02 \cdot 10^{23}$ молекул. Атомная масса цинка 65.39. Следовательно, масса моля цинка равна 65.39 г. Найдём массу наностержня, умножив его объём на плотность ρ . Объём равен $\pi d^2 h$, где d - диаметр, а h – высота. Масса равна $\pi d^2 h \rho = \pi (20\text{нм})^2 1\text{мм} 5.75 \text{ г/см}^3 = 7225 \text{ нм}^2 \text{ мм г/см}^3 = 7225 (10^{-7})^2 \text{ см}^2 10^{-1} \text{ см г/см}^3 = 7.225 \cdot 10^{-12} \text{ г}$. Поделим теперь эту массу на массу моля и умножим на число Авогадро:

$(7.225 \cdot 10^{-12} \text{ г} / 65.39 \text{ г}) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ атомов} = 6.65 \cdot 10^{10} \text{ атомов}$. То есть 66.5 миллиардов атомов в этом наностержне.

2. Методы:

- 1) газофазный CVD) . Осаждение происходит из газовой фазы, в которой содержится и цинк, и кислород.
- 2) Метод электрохимического осаждения. В электролите происходит развал.
- 3) Метод анодного окисления

3. Оксид цинка – очень тугоплавок ($t_{пл} \sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Как можно получить пары этого вещества? Предложите минимум два способа (1 балл).

- 1) Оксиды металлов могут сублимировать, не доходя до температуры плавления. Энергия сублимации достаточно мала.
- 2) Метод электронно-лучевого испарения
- 3) Метод лазерного импульсного испарения
- 4) Метод катодного распыления. В этом методе оксид цинка будет бомбардироваться ионами аргона, например.

4. Принцип действия полупроводникового лазера фактически есть принцип работы светодиода. В основе всего р-п переход. Пропускание тока через р-п переход приводит к испусканию света , как результата рекомбинации электронов и дырок. В п/п лазере р-п переход помещается в резонатор, для того чтобы испускание света было синхронизованным.

5. Применение нанолазеров.

Они прежде всего нужны там, где требуется изменение частоты излучения. Полупроводники, например, имеют постоянную частоту излучения . Чтобы иметь другую частоту, нужно взять д ругой полупроводник.

Также возможны внутризонные переходы, что позволяет получать излучения в терагерцовом диапазоне. В этом диапазоне других источников излучения нет.

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Количество молекул оксида цинка (или N) равно количеству атомов цинка и равно произведению количества вещества на N_A (из школьной химии). Количество вещества (n) в свою очередь равно отношению массы физической (m) к массе молярной ($M = M_{Zn} + M_o = 65,39 + 15,9994 = 81,3894 \text{ г/моль}$) этого в-ва. Остается найти массу физическую. Она равна произведению объема (V) на плотность (ρ). Объем же в свою очередь равен произведению площади основания (в данном случае – круг с радиусом 10 нм , $S = \pi r^2$, где r = диаметр пополам и равно 10 нм) на высоту h (она равна 1 мм).

В формульном виде цепочка выглядит так:

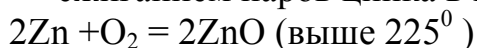
$$N = n \cdot N_A = (m/M) \cdot N_A = (r \cdot V/M) \cdot N_A = (r \cdot S \cdot h/M) \cdot N_A =$$

$$= \frac{5,75 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot 6,02214179 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{81,3894 \text{ г/моль}}$$

$$= 1,3359 \cdot 10^{10} \text{ атомов цинка.}$$

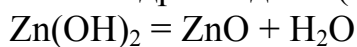
2.Получение оксида цинка:

сжиганием паров цинка в кислороде («французский процесс»):

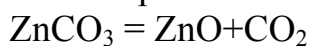


термическим разложением соединений:

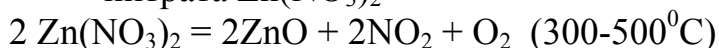
гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$



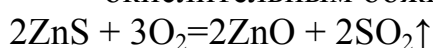
карбоната ZnCO_3



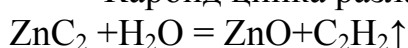
нитрата $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$



окислительным обжигом сульфида ZnS



Карбид цинка разлагается с водой, образуя оксид:



3. Стеарат цинка $\text{ZnC}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4$ разлагается при нагревании с выделением едкого дыма и паров оксида цинка. При этом возможен взрыв, вызванный проникновением в воздух пылевых частиц из порошка или гранул.

Фосфид цинка (ZnP_2) – темно-серые кристаллы или порошок с характерным запахом. Вещество разлагается при разогреве и при контакте с кислотами или водой с образованием токсичных и огнеопасных паров оксидов цинка и фосфора, а также фосфина.

4. В полупроводниковых лазерах волновая функция электронов определяется всем кристаллом полупроводника в целом. Принцип действия полупроводникового лазера можно легко понять с помощью рис.2.8.

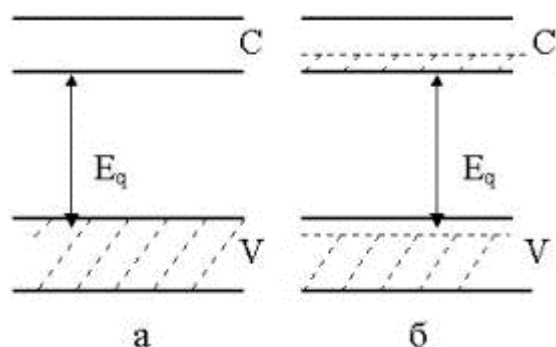


Рис. 2.8. Принципиальная схема полупроводникового лазера. С - зона проводимости; V - валентная зона, E_g - ширина запрещенной зоны.

При $T = 0\text{ K}$ валентная зона будет заполнена полностью электронами, а зона проводимости пуста. Предположим далее, что каким-то образом электроны из валентной зоны будут заброшены в зону проводимости, где они за время $t = 10^{-13}\text{ с}$ заполнят все нижние уровни, а оставшиеся электроны валентной зоны также заполнят все незанятые нижние уровни так, что вершина валентной зоны будет состоять из дырок (рис.2.8,б). При сваливании электронов назад в валентную зону испускаются фотоны (рекомбинационное

излучение). А в случае вынужденного рекомбинационного излучения и при наличии подходящего резонатора возникает лазерная генерация.

Инверсию электронов (накачку) в полупроводниковых лазерах осуществляют различными путями. Например, иногда используют внешний электронный пучок или излучение другого лазера для поперечного возбуждения в объеме полупроводника. Наиболее удобным оказывается использование полупроводника в виде диода, по которому пропускают ток в прямом направлении. В этом случае инверсия электронов достигается в узкой (менее 1 мкм) полоске между р- и n-областями перехода.

Можно выделить два основных типа полупроводниковых лазеров, а именно: лазер на гомопереходе и лазер на двойном гетеропереходе (ДГ).

5. Нанолазеры могут найти применение в технологии фотолитографии сверхвысокого разрешения, которая станет необходимой при разработке микрочипов следующего поколения и биочипов. Найдут они применение и при разработке накопителей информации высокой плотности, дисплеев с высоким разрешением, оптических каналов связи, в фотонике и электронном химическом анализе.

Нанолазеры, работающие в режиме с высокой добротностью (характеристика колебательной системы, определяющая остроту резонанса и показывающая, во сколько раз запасы энергии в реактивных элементах контура больше чем потери энергии на активных), могут найти применение в крохотных чипах - оптических интегральных схемах. В режиме с умеренной добротностью лазеру нужно очень малое количество внешней энергии для преодоления порога генерации. В таком режиме та же технология может осуществить генерацию очень малого количества света, даже одного фотона.

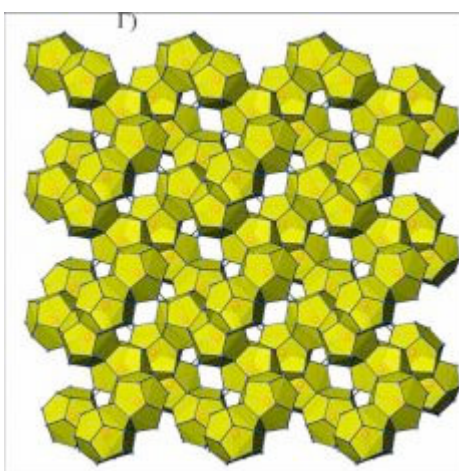
Алешин Глеб Юрьевич

1. Вычислим объем наностержня. $V = \pi(d/2)^2 * l = 3.1416 * 10^{-11}$. Зная, что $\rho = 5750 \text{ кг/м}^3$ найдем массу: $m = \rho V = 1.8064 * 10^{-7} \text{ кг}$. Найдем количество вещества: $n = m/M_r = 2.2301 * 10^{-6}$. Домножив на N_A получим количество атомов Zn: **$N = 1.343 * 10^{18}$ атомов**
2. $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{ZnCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CO}_2$
 $\text{ZnSO}_3 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$
3. Нагреть электрической дугой до температуры плавления под пониженным давлением. Или испарить Zn на воздухе, тогда он прореагирует с O_2 и получатся пары ZnO в воздухе.
4. Когда на анод обычного диода подаётся положительный потенциал, то говорят, что диод смещён в прямом направлении. При этом дырки из р-области инжектируются в область р-n перехода, а электроны из n-

области инжектируются в p-область полупроводника. Если электрон и дырка оказываются «вблизи» (на расстоянии, когда возможно туннелирование), то они могут рекомбинировать с выделением энергии в виде фотона определённой длины волны (в силу сохранения энергии) и фонона (в силу сохранения импульса, потому что фотон уносит импульс). Такой процесс называется спонтанным излучением и является основным источником излучения в светодиодах.

5. Нанолазер может найти применение в наносчитывающих устройствах типа nanoCD-ROMa (т.е. основанных на том же принципе, что и CD-диски), а также при проведении манипуляций с материей на наноуровне.

Задание №11 Нано«тюрьма» (школьники, материаловедение)



Структура одного из ТАКИХ "соединений" ;

Воздух – это то, что нас постоянно окружает, это то, чем мы дышим, без чего мы не можем жить... Каково среднее расстояние между молекулами воздуха при *нормальных условиях* (**2 балла**)? Каково будет расстояние между молекулами метана при этих же условиях (**1 балл**)? Сравните это расстояние с типичными расстояниями между атомами (ионами, молекулами) в твердом теле, например, оцените эту величину для обычного льда (**1 балл**)? Лед может поглощать метан, например, при транспортировке влажного природного газа в зимних условиях (такой лед при поджигании может гореть и плавиться одновременно). Какого типа вещество при этом образуется, как выглядит его кристаллическая решетка, какая химическая связь присутствует между молекулами воды и метана (**2 балла**)? Каково примерно расстояние между молекулами метана в таком «горючем льде» (**1 балл**)? Можно ли такое вещество назвать «наноклеточным» («nanocell») (**1 балл**)? Где в технике могут применяться аналоги указанных соединений на основе полупроводников? Поясните принцип действия таких материалов (**3 балла**).

Кузнецов Сергей Сергеевич

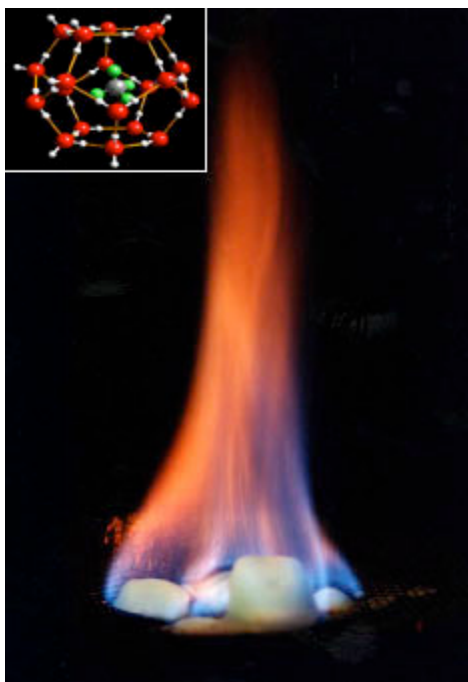
Один моль газа при н.у занимает объём 22.4 л. В одном моле содержится $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Следовательно, на одну молекулу приходится объём, равный $22.4 \text{ л} / 6 \cdot 10^{23} = 3.73 \cdot 10^{-23} \text{ л} = 3.73 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$. Сторона куба такого объёма равна $(3.73 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3)^{1/3} = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 3.3 \text{ нм}$.

Таким образом, расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях равно 3.3 нм, то есть это расстояние больше раз в десять самих молекул.

Каково будет расстояние между молекулами метана при этих же условиях (1 балл)?

Хороший вопрос. Расстояние будет то же самое, так как моль метана занимает те же 22.4 л.

Козлякова Екатерина Сергеевна



Среднее расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях порядка 10^{-8} м, то есть в десятки раз превышает размер молекул.

Поскольку метан – тоже газ, а известно, что газы при одинаковых условиях занимают один и тот же объём, то среднее расстояние между молекулами метана и между молекулами в воздухе будет примерно одинаково и равняется 10^{-8} метра.

В структуре льда каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, находящимися от нее на одинаковых расстояниях, равных 0,276 нм и размещенных в вершинах правильного

тетраэдра. Примерно такое же строение имеет и решетка алмаза. Но в нем расстояние между атомами еще меньше: около 0,15нм.

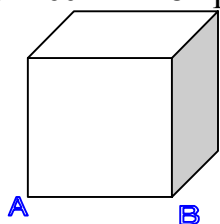
Гидрат метана — супрамолекулярное соединение метана с водой. Устойчив при низких температурах и повышенных давлениях. В структуре газогидратов молекулы воды образуют ажурный каркас (то есть решётку хозяина), в котором имеются полости. Эти полости могут занимать молекулы газа («молекулы— гости»). Молекулы газа связаны с каркасом воды ван-дер-ваальсовскими связями. В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой $M \cdot n \cdot H_2O$, где M — молекула газа-гидратообразователя, n — число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n — переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

(ин-ция о гидрате метана из доклада А.В.Шевелькова)

Газовый гидрат объёмом 1 см³ может содержать до 160—180 см³ чистого газа. Т.е. метана в нем в 170 раз больше по объему (среднее значение), чем в обыкновенном газе.

Рассмотрим, как уменьшается среднее расстояние между частицами при уменьшении объема на самом простейшем примере(куба). (на примере точек А и В)

При уменьшении объема куба в 3 раза, его сторона АВ уменьшается в корень кубический из трех раз. При уменьшении в два раза – в корень кубический из двух раз . Тогда при уменьшении в 170 раз среднее расстояние уменьшится в корень кубический из 170 или примерно в 5,6 раз.



Тогда, если в газе среднее расстояние около 10^{-8} метра, то в гидрате метана среднее расстояние около 1,78 нм. Конечно, это значение совсем приблизительное и не учитывает особенностей строения решетки гидрата метана (принимается, что молекулы метана находятся в ней, как в вершинах куба).

По моему такие соединения можно назвать «наноклеточными». Во-первых, они организуются сами (и существуют в природе), во-вторых, они имеют строго-упорядоченную структуру на нанометровом уровне.

Катионные полупроводниковые клатраты – наноклеточные соединения для термоэлектрических применений. Если в гидратах основу трехмерной кристаллической решетки составляют молекулы воды, то в полупроводниковых клатратах в ход идут атомы кремния, олова, германия, причем частично они

могут быть заменены на непреходные элементы, например, алюминий или теллур.

В пустотах решетки «хозяина» располагаются подвижные атомы или молекулы «гостя», способные колебаться внутри предназначенного для них объема. Их быстрое движение рассеивает фононы, которые служат проводниками тепла, тем самым, снижая теплопроводность. При этом поведение гостя никак не сказывается на электропроводности хозяина – ее обеспечивают электроны, перемещающиеся по ковалентным связям каркаса. Благодаря тому, что объединенные в один молекулярный ансамбль элементы действуют обособленно, появляется возможность оптимизировать свойства каждого из них.

Алешин Глеб Юрьевич

В одном литре воздуха при нормальных условиях находится $N_A/22.4=2.6884 \cdot 10^{22}$ молекул. Одна молекула занимает объем $1/2.6884 \cdot 10^{22}=3.7197 \cdot 10^{-23}$ л $=3.7197 \cdot 10^{-26}$ м³. Тогда среднее расстояние между молекулами равно ребру этого кубика равно $\sqrt[3]{(3.7197 \cdot 10^{-26})}=\underline{\underline{3.3381 \cdot 10^{-9}$ м. Между молекулами метана расстояние будет то же самое, согласно закону Авогадро.

Плотность льда $\rho=900$ кг/м³ $=0.9$ г/см³, в 0.9 г находится $0.9/18 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}=3.011 \cdot 10^{22}$ молекул, значит расстояние между молекулами льда приблизительно равно $\sqrt[3]{(1 \cdot 10^{-6}/3.011 \cdot 10^{22})}=\underline{\underline{3.2144 \cdot 10^{-10}$ м.

При поглощении метана льдом образуются соединения, называемые **клатратными**. Между молекулами воды и метана **ван-дер-ваальсовы связи**. Кристаллическая решетка же этого вещества выглядит так же, как и решетка воды, только в центре есть одна молекула метана. В таком льде расстояние между молекулами метана такого же порядка, что и между молекулами воды. Можно положить, что оно равно $3.3 \cdot 10^{-10}$ м. В технике аналогичные соединения могут применяться в запоминающих устройствах, т.е. единицей памяти будет одна ячейка, если в ней есть атом, то это 1, если нет, то 0.

Задача №12 Кластерный нанокатализ (школьники, материаловедение)



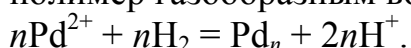
Одно из самых перспективных применений наночастиц связано с катализом. У наночастиц отношение поверхность/объем значительно больше, чем у объемной фазы, поэтому они могут сильно ускорять реакции, протекающие на поверхности. Кроме того, многие свойства наночастиц зависят

от их размера, поэтому изменяя размер, можно управлять активностью и селективностью катализатора.

В последнее десятилетие большой интерес вызывают нанокластеры, которые представляют собой почти монодисперсные металлические частицы, имеющие диаметр менее 10 нм (100 Å). Кластеры металлов создаются путем последовательной упаковки слоев или оболочек атомов металла вокруг центрального атома. Кластеры с законченной, регулярной внешней геометрией называют «магическими», или кластерами с заполненной оболочкой (рис. 1).

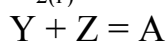
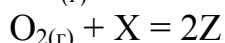
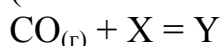
1. Определите число атомов в n -ой оболочке и общее число атомов металла в «магическом кластере», содержащем n заполненных оболочек (**3 балла**). При каком максимальном n доля атомов на поверхности превышает 30% (**1 балл**)?

2. Нанокластеры палладия получают восстановлением комплекса Pd(II)-полимер газообразным водородом:



Просвечивающая электронная микроскопия показала, что изолированные нанокластеры Pd_{*n*} представляют собой почти сферические частицы, защищенные полимером, со средним диаметром 2.05 нм. Рассчитайте число атомов палладия в кластере (**2 балла**). Имеют ли эти кластеры полностью заполненную оболочку (**1 балл**)? Рассчитайте число оболочек (n) в нанокластерах. Плотность палладия $\rho = 12.02 \text{ г/см}^3$ (**1 балл**).

3. Нанокластеры палладия служат катализаторами разнообразных реакций, включая гидрирование алкенов, окисление CO, тримеризацию ацетилена. Ниже зашифрован стандартный механизм гетерогенного окисления CO кислородом (механизм Лэнгмюра-Гиншельвуда):



Определите, что собой представляют X, Y, Z и A (**2 балла**).

4. Напишите уравнение реакции окисления CO с помощью оксида азота (II), катализируемого нанокластерами палладия (**1 балл**). Предложите возможный механизм этой реакции (**2 балла**). Почему реакция тормозится при больших количествах NO (**1 балл**)?

5. Реакция CO + NO в присутствии нанокластеров палладия Pd₂₀₋₃₀ протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса не зависят от размера частиц Pd) (**2 балла**).

Кластерный нанокатализ

Решение

1. Из рисунка (к условию задачи) видно, как устроены гексагональные кластеры. n -ая оболочка состоит из $(2n+1)$ слоев, в которых атомы металла

расположены по периметру. Центральный слой содержит наибольшее число атомов: $n+1 + 4n + n-1 = 6n$, затем сверху и снизу идут два слоя, у которых на три атома меньше, затем еще на три меньше, и так далее, до двух крайних слоев (верхнего и нижнего), которые включают $(n+1)(n+2)/2$ атомов. Всего в n -ой оболочке содержится **(1)** атомов.

Общее число атомов металла в «магическом кластере», состоящим из n оболочек и одного центрального атома, равно: **(2)**

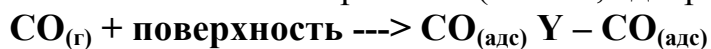
Доля атомов на поверхности: **(3)**, превышает 30%, начиная с $n = 8$ (и меньше).

2. Атомный объем палладия: **(4)**

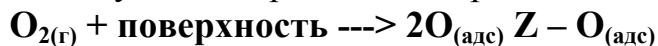
В кластере диаметром 2.05 нм содержится **(5)**

Это число близко к «магическому» числу 309 при $n = 4$. Можно считать, что данные кластеры имеют практически замкнутую оболочку.

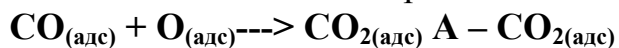
3. X обозначает поверхность (точнее, адсорбционные центры на поверхности):



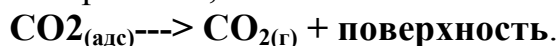
Молекула кислорода на поверхности катализатора диссоциирует на атомы:



Реакция окисления CO происходит на поверхности:



Молекулы CO_2 десорбируются с поверхности в объем и освобождают поверхность, тем самым катализатор регенерируется:

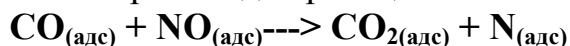


4. Суммарное уравнение реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{NO}_{(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{N}_{2(г)}$

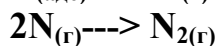
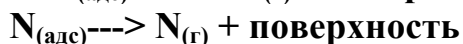
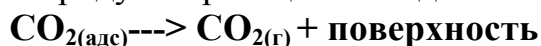
Само химическое превращение имеет место на поверхности наночастиц. Для этого молекулы должны на ней адсорбироваться:



Затем происходит реакция:



и продукты реакции покидают поверхность:

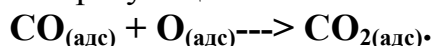


Реакция тормозится при больших количествах NO, поскольку тогда NO занимает все адсорбционные центры, и для оксида углерода не остается места на поверхности.

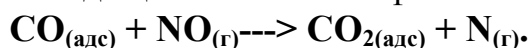
Возможны отклонения от этого механизма. Например, молекула NO на поверхности может диссоциировать:



и образующийся атом кислорода окисляет CO:



Еще возможен вариант, когда CO адсорбируется и реагирует с молекулой NO, находящейся в газовой фазе:



5. Запишем уравнения Аррениуса для констант скорости двух каталитических реакций: (6)

По условию, константы скорости равны, откуда следует: (7)

Энергия активации реакции окисления CO в присутствии нанокластеров уменьшается в 1.5 раза по сравнению с монокристаллами.

$$6n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (6n - 3k) + 2 \frac{(n+1)(n+2)}{2} = 10n^2 + 2 \quad (1)$$

$$1 + \sum_{k=1}^n (10n^2 + 2) = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1 \quad (2)$$

$$\frac{10n^2 + 2}{\frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1} \quad (3)$$

$$V_{ст} = \frac{M}{\rho N_A} = \frac{106.4}{12.02 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.47 \cdot 10^{-23} \frac{\text{см}^3}{\text{атом}} \quad (4)$$

$$N = \frac{\frac{\pi d^3}{6}}{V_{ст}} = \frac{\frac{\pi (2.05 \cdot 10^{-7})^3}{6}}{1.47 \cdot 10^{-23}} = 307 \text{ атомов.} \quad (5)$$

$$k_{кат} = A \exp\left(-\frac{E_{кат}}{RT_{кат}}\right) \quad (6)$$

$$k_{моно} = A \exp\left(-\frac{E_{моно}}{RT_{моно}}\right)$$

$$\frac{\frac{E_{кат}}{RT_{кат}}}{\frac{E_{моно}}{RT_{моно}}} = \frac{E_{кат}}{E_{моно}}, \quad \frac{E_{моно}}{E_{кат}} = \frac{T_{моно}}{T_{кат}} = \frac{450}{300} = 1.5 \quad (7)$$

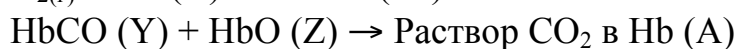
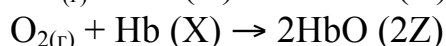
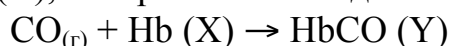
Автор – проф. В.В.Еремин

Кузнецов Сергей Сергеевич

Возможно, здесь записан механизм дыхания - переноса кислорода гемоглобином Hb крови (X) с образованием HbO (Z),

Реакция гемоглобина с оксидом углерода приводит к образованию HbCO (Y).

Взаимодействие HbO (Z) с HbCO (Y) приводит к повышению содержания CO₂ в гемоглобине (A), который затем выделяется в легких:

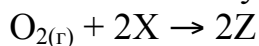


Механизм Лэнгмюра-Гиншельвуда заключается в том, что две частицы (две молекулы, два атома) чаще сталкиваются друг с другом, когда обе находятся на

некоторой более крупной частице, по которой они перемещаются пока не столкнутся.

Правда, непонятно, как быть с неравенством гемоглобина в левой и правой частях в реакции $O_{2(g)} + Hb(X) \rightarrow 2HbO(2Z)$.

Вот если бы в условии стояла двойка во второй реакции перед X, то есть



Но её там нет. Как же тогда уравнивать части уравнения?

4. Напишите уравнение реакции окисления CO с помощью оксида азота (II), катализируемого нанокластерами палладия (**1 балл**). Предложите возможный механизм этой реакции (**2 балла**). Почему реакция тормозится при больших количествах NO (**1 балл**)?

6. Реакция $CO + NO$ в присутствии нанокластеров палладия Pd_{20-30} протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса не зависят от размера частиц Pd) (**2 балла**)

Козлякова Екатерина Сергеевна

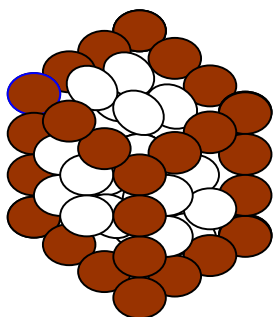
1. Пусть внешний слой имеет форму куба (наверное, самый простейший случай).

Тогда 1 оболочка содержит 8 атомов. При строении следующей оболочки к

Группам по четыре атома сверху, снизу, «по четырем бокам» (т.е. вместе $6 \cdot 4 = 24$ атомам) добавятся еще «атомы граней – их можно посчитать:

по 12 на верхней и нижней гранях и 8 оставшихся на боковых ребрах.

Тогда всего $6 \cdot 4 + 2 \cdot (4 \cdot 4 - 4) + 4 \cdot (4 - 2) = 56$ атомов на внешней оболочке.



Вторая оболочка кластера, коричневые атомы – «атомы граней»

Аналогично считаем для третьей оболочки:

$$6 \cdot 16 + 2 \cdot (6 \cdot 4 - 4) + 4 \cdot (6 - 2) = 152 \text{ атома}$$

Логика счета можно определить так:

В последующем слое:

Во-первых нужно «закрыть» предыдущий слой атомов. Для этого находим, сколько атомов было в предыдущей грани и умножаем на 6 (т.к. у куба 6 граней).

Во-вторых нужно подсчитать, сколько атомов пойдет на заполнение ребер нового куба. Кол-во атомов, входящих в ребро будет равно $2n$, где n – номер оболочки (нетрудно заметить, если просто пронаблюдать кол-во атомов на 1 оболочке – 2 атома, 2-ой оболочке – 4 атома, 3-ей оболочке – 6 атомов и т.д.)

Тогда кол-во атомов, нужных для заполнения ребер на верхней грани $2n \cdot 4 - 4$ (4 вычитается, т.к. 4 атома входят в ребра дважды), столько же и на нижней грани. И еще остаются атомы, нужные для заполнения боковых ребер (без учета тех, которые входят и в верхние грани – их уже подсчитали). Их кол-во равно $4 \cdot (2n - 2)$ (4 боковых ребра, поэтому умножается на 4, 2 вычитается из $2n$ поскольку 2 атома каждого бокового ребра входят и в нижние или верхние ребра).

Остается выразить «во-первых» через n .

Грань первой оболочки – 4 атома

Грань второй оболочки – 16 атомов,

Грань третьей оболочки – 36 атомов,

Грань четвертой оболочки – 64 атома.

Легко заметить, что кол-во атомов грани равно $(2n)^2$

Но поскольку мы считаем грань предыдущей оболочки, то из n вычитаем единицу, тогда

$$4 \cdot (n - 1)^2$$

Найдем теперь кол-во атомов n -ой оболочки:

$$6 \cdot 4 \cdot (n-1)^2 + 2 \cdot (2n \cdot 4 - 4) + 4 \cdot (2n-2) = 8(3n^2 - 3n + 1)$$

Общее число атомов металла в кластере – сумма атомов во всех оболочках:
 $8 + 56 + 152 + \dots + 8(3n^2 - 3n + 1)$.

К сожалению на вопрос: «При каком максимальном n доля атомов на поверхности не превышает 30%?», я не придумала ничего лучше, чем просчитать все это вручную.

Получилось, что при $n=11$ доля атомов поверхности (2648) от общей суммы атомов (9648) составляет 27,44.... %, а при $n=10$ - 30,97... %.

Т.е. ответ на вопрос: при $n=10$.

2. Рассчитаем объем сферы, образованной нанокластером палладия:

$$V_{\text{кластера}} = 4/3 \cdot \pi \cdot 1,025^3 \text{ нм}^3 = 4,51 \cdot 10^{27} \text{ м}^3$$

Найдем массу такой частицы:

$$\text{Масса} = \text{Плотность} \cdot \text{объем} = 12,02 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 4,51 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 = 54,2102 \cdot 10^{-21} \text{ г}$$

Тогда по химическим школьным формулам количество атомов равно ($M_{\text{Pd}} = 106.42$ а.е.м.):

$$N = n \cdot N_A = (m/M) \cdot N_A = (54,2102 \cdot 10^{-21} \text{ г} / 106.42 \text{ г/моль}) \cdot 6,02214179(30) \times 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$$

$$= 3 \cdot 100 = 300, \text{ т.е. такой кластер содержит около 300 атомов палладия.}$$

Я думаю, оболочка таких кластеров заполнена не полностью, поскольку в задаче дается средний диаметр, а значит строение внешней оболочки – не совсем сфера. А раз не совсем сфера – то такая оболочка не совсем регулярна и «не заполнена». Хотя это только мое предположение.

Пусть первая оболочка кластера – один атом палладия. Тогда центр сферы кластера – центр этого атома. В этом случае радиус сферы второй оболочки – 3 радиуса атома палладия (радиус центрального атома и диаметр внешнего) и равен 0,411 нм. Рассчитаем кол-во входящих в него частиц по цепочке формул, описанной выше: получается или 19, или 20 атомов. Я пробовала таким же образом рассчитывать и дальше, но расчеты получаются совсем неточные, поскольку после второй оболочки неизвестно, на сколько будет прибавляться радиус (Т.к. атомы, за счет своего сферического строения будут частично «западать» в пустоты, образованные другими сферами, поэтому нельзя взять, что радиус кластера складывается из центрального радиуса и диаметров атомов каждой оболочки.) Но если все же исходить из этого предположения, то т.к. диаметр сферической частицы 2,05 нм, а радиус атома палладия 0,137 нм, то количество оболочек равно

$$2N+1=2,05/0,137$$

$$2N+1=15, N=7, \text{ т.е. в таком кластере 7 оболочек.}$$

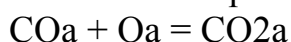
3. Стадии окисления СО:

Сначала реагенты из газовой фазы адсорбируются на поверхность, причем адсорбция СО обратима, а кислорода – нет и молекула кислорода диссоциирует на атомы:

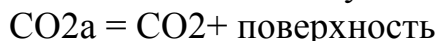




Затем на поверхности атомы кислорода присоединяются к молекулам CO:



И последняя стадия: углекислый газ десорбируется с поверхности:

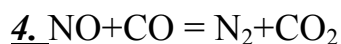


Тогда X – это поверхность кластера палладия

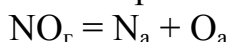
Тогда Y – адсорбированный CO,

Z – адсорбированный O, а

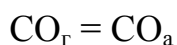
A - адсорбированный CO₂, .



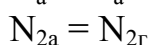
На поверхности палладия NO распадается на составляющие её атомы:



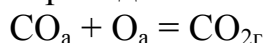
Также палладий абсорбирует CO:



После атомы азота образуют молекулу на поверхности палладия, а затем «улетают»:



Также и CO_a взаимодействует с O_a на поверхности кластера палладия, а после переходит в газ:

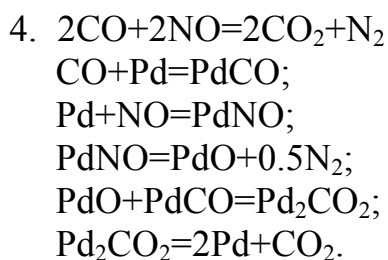


(К сожалению, действительный механизм реакции мне найти не удалось, поэтому все, что написано выше о механизме взаимодействия NO и CO придумано мной (кроме ин-ции о том, что палладий «разлагает» NO на отдельные атомы)).

По моему, при больших количествах NO O_a начнет взаимодействовать, образуя молекулярный кислород, который будет покидать поверхность. Хотя при механизме окисления CO (в третьем вопросе) – происходит обратное: молекулярный кислород наоборот распадается на атомы. Но это лишь мое предположение.

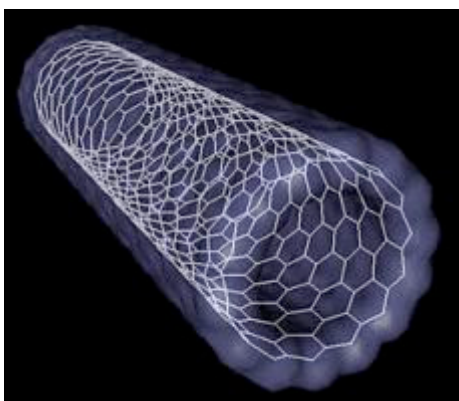
Алешин Глеб Юрьевич

1. Заметим, что при каждом новом слое кол-во шаров равно квадрату предыдущего количества. Тогда кол-во шаров в упаковке n-го поколения равно 5^n .
2. Объем кластера равен $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4.5109 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$, масса кластера равна $m = \rho V = 5.4220 \cdot 10^{-23} \text{ кг}$, кол-во в=ва $n = 5.1151 \cdot 10^{-22}$, тогда кол-во атомов $N = 308$. Для того чтобы кластер имел заполненную оболочку, надо чтобы кол-во атомов удовлетворяло формуле из п.1. Но оно не удовлетворяет этому, поэтому внешняя оболочка недозаполнена.
3. X=Pd, Y=Pd(CO), Z=PdO, A=Pd₂CO₂



5. $E_a = -RT \ln(k/A)$, $\ln(k/A) = \text{const}$, $E_{a1}/E_{a2} = T_1/T_2 = 450/300 = \underline{\underline{1.5 \text{ раза}}}$

Задача №13 Образование углеродных нанотрубок (школьники, химия)



Одностенная углеродная нанотрубка

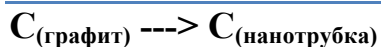
$$\Delta_f H^\circ (\text{ОТ})$$

Именно об этой величине идет речь. Каждый "знак" в ней имеет определяющее значение! ; Углеродные нанотрубки – один из самых популярных объектов нанохимии. Потенциально они имеют множество применений – в катализе, энергетике, электронике. Для реализации этих возможностей необходимо знать различные свойства нанотрубок, в том числе физико-химические свойства одностенных углеродных нанотрубок (далее «ОТ»).

1. Что такое энтальпия образования (ЭО) одностенной углеродной нанотрубки (1 балл)? Напишите уравнение реакции, энтальпия которой равна ЭО (1 балл). В каких единицах можно измерить ЭО (1 балл)? Какой знак будет иметь эта величина, положительный или отрицательный (1 балл)?
2. Предложите самый простой, по Вашему мнению, экспериментальный метод определения ЭО углеродной нанотрубки (2 балла).
3. При определении величины энтальпии образования химического вещества необходимо точно охарактеризовать его с помощью физических параметров, иначе приводимое значение энтальпии не будет иметь смысла. Выберите из приводимого ниже списка минимальный набор параметров, однозначно описывающий состояние одностенной углеродной нанотрубки (2 балла):
 (1) Температура, (2) плотность, (3) внешнее давление, (4) электропроводность, (5) длина нанотрубки, (6) диаметр нанотрубки, (7) растворимость в бензоле, (8)

растворимость в воде, (9) площадь поверхности в расчете на грамм веса, (10) константа скорости реакции окисления, (11) хиральность нанотрубки.

Решение Энтальпия образования равна энтальпии реакции образования соединения из простых веществ. В данном случае - из графита, который принят в качестве наиболее устойчивой модификации (стандартного состояния). В нашем случае



Ошибкой было считать, что энергия образования - это формирование нанотрубки из АТОМОВ углерода.

Эта величина может быть измерена в единицах энергии на единицу массы. Величина (1*), вероятно, будет величиной положительной. Именно положительная энтальпия делает нанотрубки термодинамически неустойчивыми относительно графита (по аналогии с фуллеренами).

2. Самый простой способ - определить энтальпию сгорания грамма нанотрубок с образованием CO_2 (2*), используя закон Гесса (сжигание в калориметре).

3. Возможный набор: (1)+(3)+(5)+(11). Хиральность однозначно определяет диаметр! (1)+(3)+(5)+(6) – правильный ответ, но жюри давало дополнительное очко тому, кто поставил (11) вместо (6).

$$\Delta H_f^0(OT) \tag{1*}$$

$$\Delta H_f^0(OT) = \Delta H_{\text{сгорания}}^0(\text{графит}) - \Delta H_{\text{сгорания}}^0(OT) \tag{2*}$$

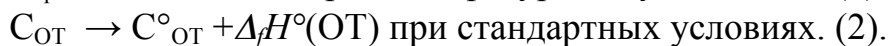
Автор – проф. М.В.Коробов

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Что такое энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(\hat{I} \hat{O})$ одностенной углеродной нанотрубки (1 балл)? Напишите уравнение реакции, энтальпия которой равна $\Delta_f H^\circ(\hat{I} \hat{O})$ (1 балл). В каких единицах можно измерить $\Delta_f H^\circ(\hat{I} \hat{O})$ (1 балл)? Какой знак будет иметь эта величина, положительный или отрицательный (1 балл)?

Ответ:

Энтальпия образования односторонней углеродной нанотрубки $\Delta_f H^\circ(OT)$ – это тепловой эффект реакции получения нанотрубки из графита, приведенный к стандартным условиям:



При получении OT энергия будет затрачиваться, т.е. это будет реакция с поглощением тепла $+\Delta_f H^\circ(OT)$.

2. Предложите самый простой, по Вашему мнению, экспериментальный метод определения $\Delta_f H^\circ$ углеродной нанотрубки (2 балла).

Ответ:

Самым простым способом экспериментального определения $\Delta_f H^\circ(\text{ОТ})$ будет измерение выделения энергии (тепла) при переходе углерода из состояния ОТ в графит в процессе нагревания. Эта энергия с противоположным знаком и будет равна ΔH_T (с учетом реакции (1)).

3. При определении величины энтальпии образования химического вещества необходимо точно охарактеризовать его с помощью физических параметров, иначе приводимое значение энтальпии не будет иметь смысла. Выберите из приводимого ниже списка минимальный набор параметров, однозначно описывающий состояние одностенной углеродной нанотрубки (2 балла):

(1) Температура, (2) плотность, (3) внешнее давление, (4) электропроводность, (5) длина нанотрубки, (6) диаметр нанотрубки, (7) растворимость в бензоле, (8) растворимость в воде, (9) площадь поверхности в расчете на грамм веса, (10) константа скорости реакции окисления, (11) хиральность нанотрубки.

Ответ:

Энтальпия образования должна относиться к определенному типу ОТ, определяемому хиральностью нанотрубки. Однако, необходимо учитывать и такие параметры, как температуру и внешнее давление, при которых определяется тепловой эффект образования ОТ.

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Энтальпия образования (теплота образования) - энтальпия реакции образования данного вещества из заданных исходных веществ. Буква *f* обозначает английское слово formation или образование, а значок 0 над *H* - что энтальпия образование относится к стандартной для химической реакции величине – 25С.

Энтальпия образования простых веществ равна нулю. Но хотя углеродная нанотрубка и состоит из одного углерода (вроде бы простое вещество), но считать, что её энтальпия образования равна нулю нельзя, поскольку если вещество имеет несколько аллотропных модификаций, то ЭО равна нулю только для самого устойчивого вещества (для всех модификаций углерода – это графит).

Энтальпия образования одностенной углеродной нанотрубки – это энергия, которая выделится (поглотится) в результате образования УНТ из

графита (по закону Гесса тепловой эффект химической реакции определяется разностью энергетических состояний продуктов и реагентов и не зависит от пути реакции, поэтому независимо, каким образом получалась нанотрубка, суммарная энтальпия реакций её получения все равно будет равна энтальпии её образования из графита.

Поскольку энтальпия графита равна нулю (простое в-во), то энтальпия образования одностенной углеродной нанотрубки будет равна энтальпии самой нанотрубки.

Единицы измерения энтальпии образования- Дж/г, Дж/моль.

В моем понимании, если во время реакции энергия выделилась, то значит сумма энтальпий веществ реагентов реакции больше суммы энтальпий веществ продуктов реакции, а тогда в полученном веществе (в данном случае, в одном «веществе» - одностенной углеродной нанотрубке) «не хватает» энергии по сравнению с веществами реагентами. И т.к. этой энергии «не хватает», то энтальпия образования отрицательна.

А т.к. в случае выделения она отрицательна (когда перед выделившейся энергией в реакции ставится+), в случае поглощения – положительна (когда в реакции ставится -), то перед энтальпией в реакции нужно поставить знак -.

Тогда реакция будет выглядеть так:

$nC = (25C)C_n - \Delta_f H^0(OT)$ (25C – это значит, что реакция протекает при 25 градусах Цельсия).

Я не знаю, как обозначается нанотрубка в реакции, поэтому приняла её за C_n .

Энтальпия образования фуллерена-60 составляет приблизительно 42.5 кДж/моль, а C_{70} - 40.3. Поскольку углеродные нанотрубки родственны фуллеренам и по структуре и по некоторым свойствам, то, я думаю, энтальпия их образования будет такой же по знаку, как и фуллеренов, т.е. положительна. Кстати, это говорит о том, что они менее стабильны, чем графит, т.к. более стабильной является система, энергия которой меньше. А поскольку при образовании фуллеренов (как и нанотрубок) энергия поглощалась, значит в них энергии больше, чем в графите, а тогда они менее стабильны.

3. Важными незаменимыми величинами, на мой взгляд, являются:

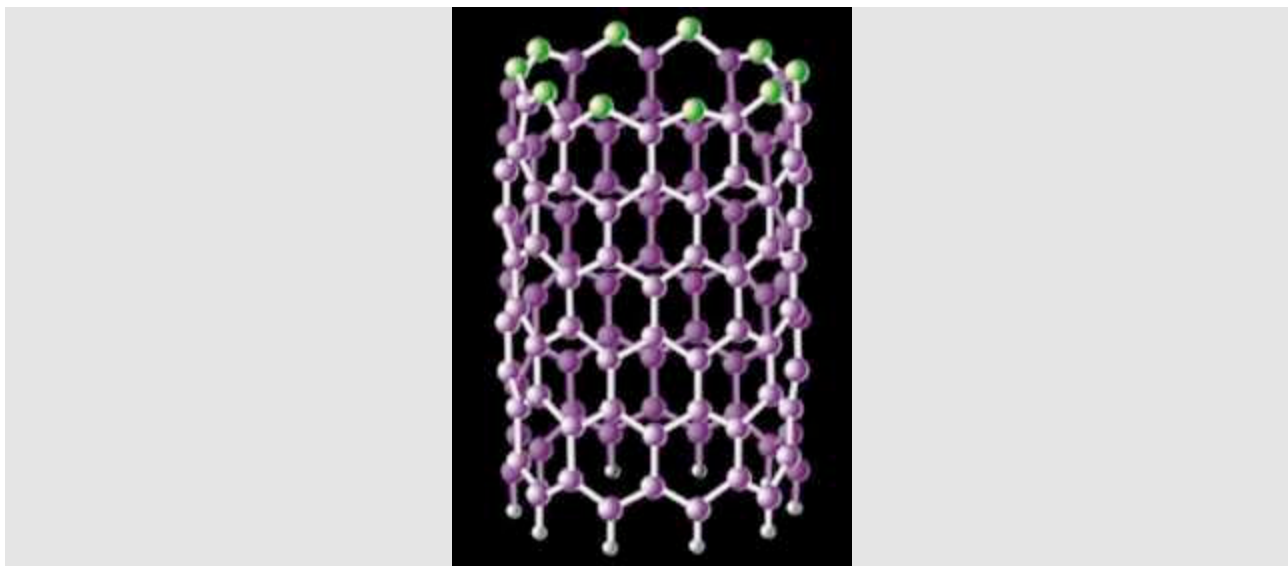
- 1) температура,
- 3) внешнее давление,
- 6) диаметр нанотрубки,
- 9) площадь поверхности,
- 10) константа скорости химической реакции,
- 11) хиральность нанотрубки.

Диаметр и площадь поверхности позволяют узнать геометрию нанотрубки (длина, по моему, не нужна, потому что её можно найти из площади поверхности), температура, давление и константа химической реакции всегда являются важнейшими величинами для определения энергии. Хиральность нанотрубки влияет на её свойства, поэтому она тоже важна.

Алешин Глеб Юрьевич

1. Энтальпия образования трубки – энтальпия реакции образования нанотрубок из одного моля графита: $C_{г} = C_{\text{трубка}} - \Delta H$. В кДж/моль. Энтальпия будет иметь положительный знак, т.к. графит устойчивее трубок.
2. Самый простой метод определения энтальпии образования трубки – сжечь в калориметре, измерить теплоту реакции, при этом $Q = -\Delta H$, зная энтальпию образования CO_2 вычислить энтальпию образования трубки.
3. Температура, плотность, диаметр, длина, внешнее давление, хиральность.

Задание №14 Нанотрубки для водородной энергетики (школьники, химия)



Модель углеродной нанотрубки ; Водород считают самым перспективным синтетическим топливом: он – легкий, энергоемкий, достаточно доступный и экологический чистый: продуктом его окисления является чистая вода.

1. Сравните удельные теплоты сгорания (кДж/г) водорода, у глерода и углеводородов – метана и бензина (C_8H_{18}) (**3 балла**). Продуктами сгорания считайте углекислый газ и жидкую воду. Необходимые термодинамические данные найдите самостоятельно. Какое топливо наиболее энергоемко (**1 балл**)?
2. Максимальная полезная работа, совершаемая с помощью химической реакции, равна уменьшению энергии Гиббса реакции. Вычислите максимальную работу, совершаемую при сгорании 1 кг водорода электродвигателем, связанным с водородным топливным элементом (**3 балла**). Какое расстояние может проехать за счет этой энергии автомобиль массой 1000 кг, если КПД электродвигателя равен 50% (**1 балл**)? Необходимые термодинамические данные найдите самостоятельно. Коэффициент трения примите равным 0.1.

На пути к широкому практическому использованию водорода в энергетике надо решить ряд глобальных технических проблем, главная из которых – компактное и безопасное хранение водорода. Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок. В «Водородной программе» Министерства энергетики США (1992) был установлен следующий критерий: для создания эффективного топливного элемента необходимо добиться аккумулирующей способности углерода $63 \text{ кгH}_2 / \text{м}^3$ (6.5 мас.% H_2). С тех пор началась и сейчас достигла апогея гонка за процентами водорода. На сегодня рекордный материал содержит 18 мас.% H.

3. В каком химическом соединении массовая доля водорода максимальна (2 балла)? Чему она равна (1 балл)? Рассматриваются только наиболее распространенные изотопы элементов.

4. Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, то есть адсорбция водорода H_2 на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Чему равна максимально возможная массовая доля водорода в нанотрубках при хемосорбции (3 балла)? Чему равна доля связанных с водородом атомов углерода, если массовая доля водорода составляет 6.5% (2 балла)?

5. Хемосорбция не очень удобна для связывания водорода, так как трудно извлечь связанный водород: связи C–H полностью разрываются лишь при 600°C . Гораздо более удобным механизмом для связывания является обратимая физическая адсорбция молекулярного водорода посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Используя геометрические представления, оцените, какова массовая доля водорода H_2 , плотно заполнившего внутреннюю полость длинной углеродной нанотрубки диаметром d нм и длиной l нм ($l \gg d \gg 1$) (5 баллов). Поверхность нанотрубки образована правильными шестиугольниками со стороной 0.142 нм. Молекулу водорода считайте шаром диаметром 0.3 нм.

6. Назовите другие, не связанные с углеродом, способы хранения водорода, и укажите по одному их главному, на ваш взгляд, преимуществу и недостатку (2 балла).

1) [база данных ИВТАН](#)

2) [база данных NIST](#)

Решение:

1. **Водород:** $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ $DH = 286 \text{ кДж/моль H}_2 = 143 \text{ кДж/г H}_2$

Углерод: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $DH = 393 \text{ кДж/моль C} = 33 \text{ кДж/г C}$

Метан: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ $DH = 890 \text{ кДж/моль CH}_4 = 56 \text{ кДж/г CH}_4$

Бензин: $\text{C}_8\text{H}_{18} + 25/2 \text{ O}_2 = 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ $DH = 5616 \text{ кДж/моль C}_8\text{H}_{18} = 49 \text{ кДж/г C}_8\text{H}_{18}$

Водород имеет **наибольшую удельную** теплоту сгорания.

2. Для реакции

$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, которая протекает в водородном топливном элементе, изменение энергии Гиббса при 298 К равно:

$$DG = DH - TDS = -286 - 298 \times (-163 \times 10^{-3}) = -237 \text{ кДж/моль } \text{H}_2 = -119 \text{ кДж/г } \text{H}_2.$$

Работа, совершенная при сгорании 1 кг H_2 с КПД 50%, равна $119 \times 10^3 \times 0.5 = 59 \times 10^3$ кДж.

Расстояние равно работе, деленной на силу трения (**Формула 1**): 60 км.

3. Наибольшая массовая доля водорода – в метане, CH_4 . Она составляет 25%.

Водород (100% водорода) - простое вещество!

4. Каждый атом углерода в графите или нанотрубке может присоединить один атом водорода. В этом случае массовая доля водорода максимальна и равна $1 / (1+12) = 0.077 = 7.7\%$.

Пусть 1 моль С присоединил x моль Н, тогда массовая доля водорода составит (**Формула 2**) $x = 0.83$. Доля связанных атомов углерода составит 83%, то есть примерно 5/6.

5. Нанотрубка имеет форму цилиндра длиной l и диаметром d . Объем трубки $V = \pi d^2 l / 4$, ее поверхность $S = \pi d l$. Число шестиугольников на поверхности трубки равно отношению площади трубки к площади шестиугольника (**Формула 3**). Каждый атом углерода принадлежит трем шестиугольникам, следовательно на один шестиугольник приходится $6/3 = 2$ атома углерода, значит общее число атомов С в нанотрубке: $N_C = 120dl$.

Найдем число молекул водорода. Известно, что шары при плотнейшей упаковке занимают 74% от объема пространства. Число шаров в полости трубки равно отношению 74% объема трубки к объему молекулы (**Формула 4**). Массовая доля водорода (**Формула 5**), где d выражено в нм. При диаметре 3 нм массовая доля водорода внутри трубки может достигать 15%.

$$l = \frac{W}{F_{\text{тр}}} = \frac{W}{k_{\text{тр}} mg} = \frac{59 \cdot 10^6}{0.1 \cdot 1000 \cdot 9.8} = 60200 \cdot \text{м} = 60 \cdot \text{км}.$$

Формула 1

$$\omega(\text{H}) = \frac{x}{x+12} = 0.065$$

Формула 2

$$N_{\text{шестиуг.}} = \frac{S}{S_{\text{шестиуг.}}} = \frac{\pi d l}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 0.142^2} = 60dl.$$

Формула 3

$$N_{\text{H}_2} = \frac{0.74 \cdot V}{V_{\text{H}_2}} = \frac{0.74 \cdot \frac{\pi d^2 l}{4}}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot 0.3^3} = 41d^2 l$$

Формула 4

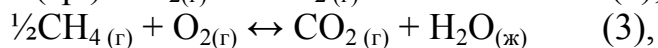
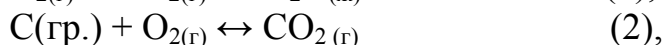
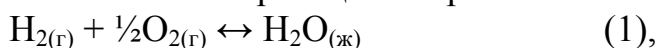
$$\omega(\text{H}_2) = \frac{2N_{\text{H}_2}}{2N_{\text{H}_2} + 12N_{\text{C}}} = \frac{82d^2 l}{82d^2 l + 1440dl} = \frac{d}{d + 17.6}$$

Формула 5

Автор – проф. В.В.Еремин

Кузнецов Сергей Сергеевич

1. Запишем реакции сгорания:



Значения теплот образования C O_2 и H_2O (реакции (1) и (2)) можно найти в справочной литературе: $\Delta H^\circ_{\text{обр. H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} = -285,83$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{\text{обр. CO}_{2(\text{г})}} = -393,51$ кДж/моль.

Реакции (3) и (4) являются реакциями сгорания метана и октана, их теплоты сгорания равны: $\Delta H^\circ_{\text{сгор. CH}_{4(\text{г})}} = -890,31$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}_8\text{H}_{18(\text{ж})}} = -5470,58$ кДж/моль.

Для расчета удельной теплоты сгорания поделим на соответствующие молекулярные массы: 1 моль $\text{H}_2 = 2,016$ г; $\Delta H^\circ_{\text{сгор. H}_2} = (-285,83 \text{ кДж/моль})/2$ (г/моль) = $-141,78$ кДж/г;

Аналогично,

1 моль $\text{C} = 12,011$ г; $\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}} = (-393,51 \text{ кДж/моль})/12,011$ (г/моль) = $-32,76$ кДж/г;

1 моль $\text{CH}_4 = 16,043$ г; $\Delta H^\circ_{\text{сгор. CH}_4} = -55,50$ кДж/г;

1 моль $\text{C}_8\text{H}_{18} = 114,232$ г; $\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}_8\text{H}_{18}} = -47,98$ кДж/г.

Удельные теплоты сгорания располагаются в следующем порядке:

$\Delta H^\circ_{\text{сгор. H}_2} = -141,78$ кДж/г;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор. CH}_4} = -55,50$ кДж/г;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}_8\text{H}_{18}} = -47,98$ кДж/г;

$\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}_{\text{гр.}}} = -32,76$ кДж/г.

Как видно, наиболее энергоемким является водород.

У водорода удельная теплота сгорания почти в три раза превосходит эту величину у других веществ.

2. Уменьшение энергии Гиббса в реакции сгорания водорода $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ($\Delta H^\circ_{\text{сгор. H}_2} = -141,78 \text{ кДж/г}$) можно определить по формуле $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, где ΔS – изменение энтропии реакции, равной S образования воды. Из справочника находим, что $S^\circ_{\text{обр. H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} = 69,95 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ или $4,37 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$. Температуру T принимаем равной $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$. Тогда максимальная работа топливного элемента в расчёте на 1 кг равна $\Delta G = 1 \text{ кг} \cdot (-141780 - 298 \cdot 4,37) \text{ Дж/г} = -143082,2 \text{ кг} \cdot \text{Дж/г}$ или $-143,08 \cdot 10^6 \text{ Дж}$. За счет этой энергии автомобиль совершит работу $A = \text{кпд} \cdot 0,1 \cdot P \cdot S$, где P – вес автомобиля, а S – пройденный путь, $0,1$ – коэффициент трения. Тогда $S = \Delta G / (\text{кпд} \cdot 0,1P) = 143,08 \cdot 10^6 \text{ Дж} / (0,5 \cdot 0,1 \cdot 9,8 \text{ (м/с}^2) \cdot 1000 \text{ кг}) = 292 \cdot 10^3 \text{ м} = 292 \text{ км}$.

На пути к широкому практическому использованию водорода в энергетике надо решить ряд глобальных технических проблем, главная из которых – компактное и безопасное хранение водорода.

Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок. В «Водородной программе» Министерства энергетики США (1992) был установлен следующий критерий: для создания эффективного топливного элемента необходимо добиться аккумулялирующей способности углерода $63 \text{ кг H}_2 / \text{м}^3$ (6.5 мас.% H_2). С тех пор началась и сейчас достигла апогея гонка за процентами водорода. На сегодня рекордный материал содержит 18 мас.% H .

3 Очевидно, что наибольшая массовая доля водорода будет в соединениях с легкими элементами, которые располагаются в первом периоде: LiH , BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF . Кроме того, чем больше водорода в соединении, тем выше его массовая доля. Посчитаем отношение [атомн. масса H / (атомн. масса $\text{H} + \text{атомн. масса др. элемента)}$]:

в гидриде лития LiH - $1,008 / (1,008 + 6,941) = 0,127$;

в гидриде бериллия BeH_2 - $(2 \cdot 1,008) / (2 \cdot 1,008 + 9,012) = 0,183$;

в гидриде бора B_2H_6 - $(3 \cdot 1,008) / (3 \cdot 1,008 + 10,81) = 0,219$;

в гидриде углерода - метане CH_4 - $(4 \cdot 1,008) / (4 \cdot 1,008 + 12,011) = 0,251$;

в гидриде азота – аммиаке NH_3 - $(3 \cdot 1,008) / (3 \cdot 1,008 + 14,007) = 0,178$;

в гидриде кислорода – воде H_2O - $(2 \cdot 1,008) / (2 \cdot 1,008 + 16,00) = 0,112$;

в гидриде фтора – фториде водорода - $1,008 / (1,008 + 18,998) = 0,050$.

Однако, если бы удалось получить устойчивый гидрид гелия HeH_2 , то массовая доля водорода в нем составила бы $(2 \cdot 1,008) / (2 \cdot 1,008 + 4,003) = 0,33$. На рисунке представлена зависимость массового процента водорода от номера элемента в двух первых периодах таблицы Д.И. Менделеева.

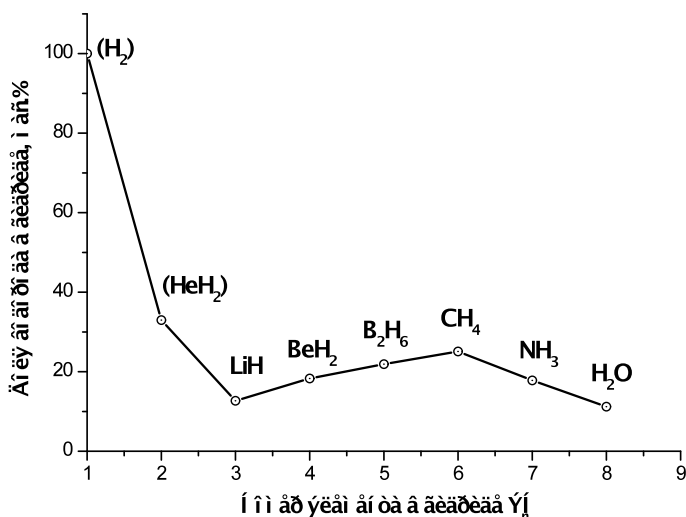


Рис. Изменение содержания водорода в гидридах элементов I и II периодов

Из приведенных результатов следует, что наивысшая массовая доля водорода в метане $\text{CH}_4 - 0,251 (\approx 25\%)$

4 Поскольку в нанотрубке каждый углерод связан тремя ковалентными связями с другими углеродами, у него остается только одна ковалентная связь для присоединения водорода. В получившемся соединении массовая доля водорода $1,008/(1,008+12,011) = 0,08$, т.е. 8%. Если массовая доля водорода составляет только 6,5%, то доля связанных с водородом атомов углерода составляет 81,25% (то есть $6,5/8$).

5 Из геометрических представлений следует, что ван-дер-ваальсово взаимодействие на поверхности нанотрубки может осуществляться, когда атом водорода расположен над центром гексагена, образованного атомами углерода. Каждый атом углерода образует три химические связи и относится к трем соседним ячейкам, то есть принадлежит гексагену на $1/3$, поэтому условно можно считать, что из шести атомов углерода в шестиугольной ячейке только $6/3 = 2$ атома углерода относятся к атому водорода, т.е. условная формула такого «ван-дер-ваальсового соединения» - C_2H . Если молекула H_2 закрепится только одним атомом на поверхности нанотрубки, то массовая доля в этом случае составит - $(2 \cdot 1,008)/(2 \cdot 1,008 + 2 \cdot 12) = 0,077$ или 7,7%. Если молекула H_2 закрепляется каждым из двух атомов в соседних шестигранных углеродных ячейках, то массовая доля H_2 будет почти в 2 раза меньше - $1,008/(1,008 + 2 \cdot 12) = 0,040$ или 4,0%.

6. 1) база за данных ИВТАН:
<http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html>,
 2) база данных NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Сравним удельные теплоты сгорания, расположив их в порядке убывания:

Водород – 120900 кДж/кг

Бензин (C₈H₁₈) – 44427 кДж/кг

Метан - 28720 кДж/кг

Углерод (графит) - 32750 кДж/кг.

Удельная теплота сгорания водорода почти втрое выше, чем у бензина.

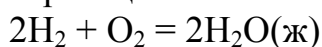
Поэтому водород – наиболее энергоемкое топливо.

2. Изменение энергии Гиббса реакции равно:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Т.е. для решения задачи нужно найти все неизвестные в правой части.

В реакции



Энтропия водорода = 130,6, энтропия кислорода = 205,1, энтропия воды = 69,9

Тогда энтропия реакции:

$$\Delta S = \sum S_{\text{пр}} - \sum S_{\text{реак}} = 2 \cdot 69,9 - (2 \cdot 130,6 + 205,1) = -326,5 \text{ Дж/К}$$

Энтальпией образования вещества $\Delta_f H$ называется энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества из соответствующих простых веществ.

Энтальпия образования 1 моль H₂O (ж.) $\Delta_f H = -285,8$ кДж/моль (при 298 К)

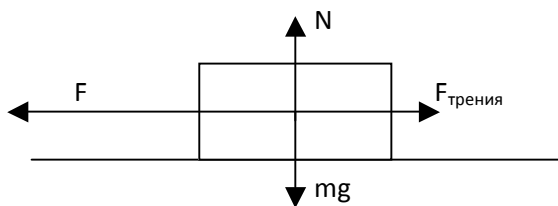
Тогда $\Delta H = n \cdot \Delta_f H = 500 \cdot (-285800) = -142900000$ Дж, где n – количество вещества воды (по реакции количество вещества H₂O равно количеству H₂, поэтому я нашла количество моль воды, приравняв его к количеству моль водорода, к которому, в свою очередь, нашла, разделив физическую массу водорода (по условию – 1 кг) на молярную (2 г/моль)

Теперь подставим все в формулу:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -142900000 - 298 \cdot (-326,5) = -142802703$ Дж. Т.к. в задаче сказано, что изменение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе, то 142802703 Дж и есть эта работа.

(Приношу извинения жюри олимпиады, если по пути решения сделала недопустимые или ОЧЕНЬ грубые ошибки. Об энтальпии, энтропии и энергии Гиббса впервые услышала на этой олимпиаде, разбиралась сама, поэтому в решении могут быть глупые и грубые ошибки.)

Т.к. КПД электродвигателя 50%, то половина полученной выше работы пойдет «на движение». И в то же время, эта половина работы равна разности работы силы тяги двигателя и работы силы трения.



$$A_{\text{полученная}}/2 = A_{\text{силы тяги}} - A_{\text{силы трения}} = (F_{\text{тяги}} - F_{\text{трения}}) \cdot S$$

По второму закону Ньютона:

$ma = F - F_{\text{трения}}$, где сила трения равна
 $F_{\text{трения}} = N * \mu = mg * \mu$, т.к. если рассматривать
 ось ОУ (вертикальную), то получается, что
 $N - mg = 0$ или $N = mg$.

(m – масса машины, μ – коэффициент трения).

Максимальная сила тяги двигателя автомобиля с задним приводом 5 кН

Тогда $ma = 5000 - 1000 * 10 * 0,1 = 4000\text{Н}$

Тогда $S = 142802703 / (2 * 400) = 178503,37875\text{м}$ или около 180км!

3. В метане. Массовая доля водорода в нем – 25%.

4. Хемосорбция нанотрубок очень велика: на каждый атом углерода в нанотрубке возможно адсорбировать один атом водорода. Поэтому количество водорода в нанотрубках теоретически может быть равно 50 %. Тогда массовая доля водорода:

12:1, т.е. 7,69%.

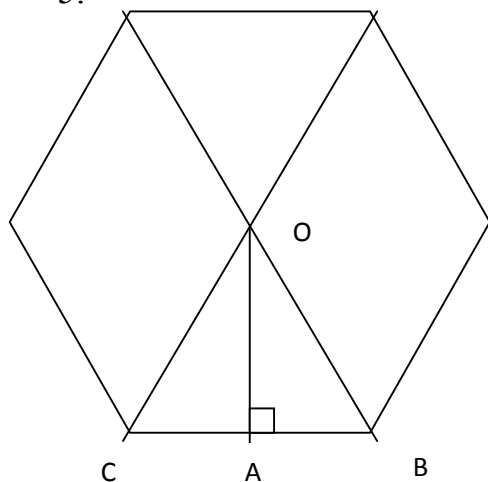
Если n – количество атомов углерода в нанотрубке, а k – количество атомов водорода, то

$$(12 * n + 1 * k) * 0,065 = k$$

$k = 0,834n$. Т.к. доля атомов углерода, связанных с водородом равна (наоборот) доле атомов водорода, связанных с углеродом или кол-ву атомов водорода вообще, то значение $0,834n$ и есть искомое значение, т.е. доля связанных атомов углерода около 83,4%.

4. Поперечное сечение нанотрубки – правильный многоугольник. Причем известен и его диаметр, и его сторона. Рассмотрим это поперечное сечение.

5.



Каждый правильный многоугольник можно разбить на столько правильных треугольников, сколько в нем сторон.

Один из таких треугольников обозначим OCB.

Синус угла AOB равен AB/OB , где AB – половина стороны

CB , по условию равной $0,142\text{нм}$, а OB – радиус или $d/2$.

$\sin COB = 2 \sin AOB * \cos AOB$, где $\cos AOB = \text{SQR}(1 - \sin^2 AOB)$

Сделаем замену $\sin COB = a$, где

$$A = 2 * 0,142 * 10^{-9} * \text{SQR}(1 - (0,142 * 10^{-9} / d)^2) / d$$

Пусть число и некрасивое, но оно состоит из одних известных чисел.

В то же время, если поделить весь угол $O(360 \text{ градусов})$ на угол COB , то можно получить количество образованных равных треугольников \Rightarrow количество сторон в многоугольнике \Rightarrow количество вершин в многоугольнике \Rightarrow количество атомов углерода в сечении.

$$N_1 = 2\pi/\arcsin A$$

Это важно не только для определения количества атомов углерода в нанотрубке (N), но и для определения объема внутренней полости.

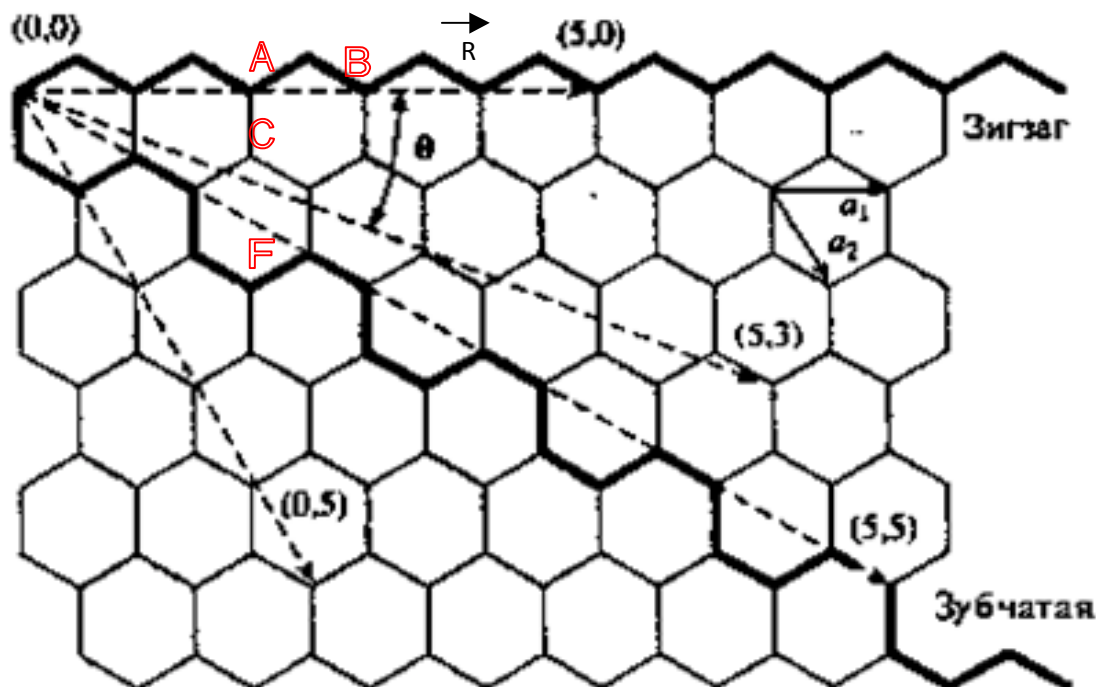
Длина нанотрубки складывается из суммы

- 1) произведения длины отрезка AC (красном на нижнем рисунке) на кол-во отрезков такой длины, «попадающихся» на пути продольного сечения;
- 2) произведения длины отрезка CF на кол-во отрезков такой длины, «попадающихся» на пути продольного сечения;

Длина отрезка CF в два раза больше длины отрезка AC (диагональ, проходящая через центр в правильном шестиугольнике)

Наиболее простой случай когда кол-во отрезков, равных AC совпадает с кол-вом отрезков, равных CF . Тогда, если G – это кол-во, то длина нанотрубки равна

$(AC+CF) \cdot G = L$ (L по условию – длина нанотрубки), откуда G равно $G=L/(3a)=L/(3 \cdot 0,142 \cdot 10^{-9})$. А кол-во многоугольников (исследованных выше) в продольном сечении тогда равно $2G$.



Объем внутренней полости равен:

$V = N \cdot \frac{1}{2} \cdot (d/2)^2 \cdot A \cdot L$, ($\frac{1}{2} \cdot (d/2)^2 \cdot A$ – площадь треугольника COB с верхнего рисунка)

Если предположить, что молекулы водорода ну уж СОВСЕМ плотно упакованы, то их суммарный «объем» равен V .

Объем молекулы водорода = $4/3 \cdot \pi \cdot 0,3^3 \cdot 10^{-27}$

Поделим объем внутренней полости на объем водорода:

$K = 3,47 \cdot N \cdot d^2 \cdot A \cdot L \cdot 10^{27}$ – это количество молекул водорода.

Тогда составим уравнение, где M – искомая величина массовой доли водорода:

$$(2K+12N) \cdot M = 2K \Rightarrow$$

Ответ:

$M = 2K / (2K + 12N)$, где

$$K = 3,47 \cdot N \cdot d^2 \cdot A \cdot L \cdot 10^{27}$$

$$N = 4\pi L / (\arcsin A \cdot 3 \cdot 0,142 \cdot 10^{-9})$$

$$A = 2 \cdot 0,142 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{1 - (0,142 \cdot 10^{-9} / d)^2} / d$$

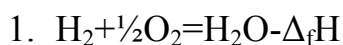
А если нужно найти эту величину в процентах, то умножить M на 100.

6. . Композиты на основе металлического титана могут поглощать до 12,4% водорода по массе.

Новый метод был предложен командой из двух ученых - отца и дочери Дэвида и Уэнди Мао. Они поместили в камеру высокого давления, применяющуюся для синтеза искусственных алмазов, смесь из воды и водорода. В ходе одного из опытов, при давлении около 20000-30000 атмосфер и температуре -196°C , в камере образовалось вещество клатрат-гидрат водорода. Оно представляет собой лед, который, перед тем как замерзнуть, поглотил значительной объем водорода. Самым важным является то, что эта замерзшая водородно-водяная смесь сохраняет устойчивость при понижении давления вплоть до атмосферного и повышении температуры до -133°C . Это значит, что для хранения "топливного льда", который при таянии выделяет значительное количество водорода, достаточно охлаждать его дешевым жидким азотом.

Чтобы найти новый способ хранения водорода на борту транспортных средств, физики обратили внимание на боран аммиака, способный впитывать водород и отдавать его при нагреве менее, чем до 80 градусов Цельсия. Однако скорость выхода водорода у этого материала очень мала. Авторы новой работы открыли, что в масштабе наночастиц тот же боран аммиака выпускает водород в сто раз быстрее. Однако, чтобы получить возможность практического применения этого открытия, нужно было найти способ создания крупных "кусков" из этого материала в нанофазе.

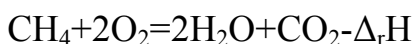
Алешин Глеб Юрьевич



$$\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -241,826 \text{ кДж/моль}$$

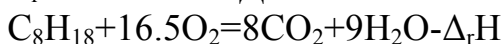
$$\Delta_f H(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H = -241,826 \text{ кДж/моль} = -120,913 \text{ кДж/г}$$



$$\Delta_f H(\text{CH}_4) = -74.600 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r H = -802.562 \text{ кДж/моль} = 50.160 \text{ кДж/г}$$



$$\Delta_f H(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -255.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r H = -3148.08 - 2176.434 + 255.2 = -5069.314 \text{ кДж/моль} = -44.4677 \text{ кДж/г}$$

Из этих расчетов очевидно замечаем, что наибольшей удельной энергоемкостью обладает **водород**.

$$2. \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta H = -285.83 \text{ кДж/моль}, \Delta S = S(\text{H}_2\text{O}) - S(\text{H}_2) - 0.5S(\text{O}_2) = 188.72 - 130.52 - 0.5 \cdot 205.04 = -44.32$$

$$\Delta G = -285.830 + 298 \cdot 44.32 = -272622.64 \text{ Дж}, n(\text{H}_2) = 1000/18 = 55.5555,$$

$$A_{\max} = \underline{\underline{15145687.08 \text{ Дж}}}$$

$$A = 7572843.54, \quad A = FS, \quad S = A/F, \quad F = \mu N = \mu mg = 1000N,$$

$$S = 7572843.54/1000 = \underline{\underline{7572.84354 \text{ М}}}$$

3. В **H₂!!!** Она равна **100%!!!** (даже не спорьте, вопрос звучал именно так)

4. Если все атомы углерода будут связаны с H, то простейшая формула такой трубки будет CH, тогда массовая доля водорода будет равна $1/13 = 0.0769$ или **7.69%**. Если доля водорода равна 6.5%, то доля связанных с водородом углеродов $6.5/7.69 = 0.8453$ или **84.53%**

5. Найдем объем трубки: $V_{\text{трубки}} = \pi l d^2 / 4$

6. Баллон: преимущества – классика, цена, простота, проверено временем=), недостатки – малая масса водорода внутри, тяжелый (в смысле много весит), взрывоопасность.

Адсорбция водорода в металлическую решетку благородных металлов: преимущества – относительно большая удельная масса, недостатки – дороговизна, сложность извлечения водорода из решетки.

Хранение в химических соединениях (например в воде): преимущества – безопасность, легкость, недостатки – сложность получения из них водорода (получение электролизом).

Задача №15 Фуллерен в медицине (школьники, химия)

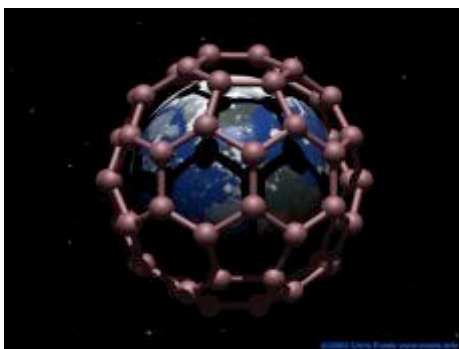


Иллюстрация (аллегория);

Фуллерен C_{60} проявляет биологическую активность. Уже сегодня можно говорить о реальном использовании фуллеренов в медицине. Возможно, в ближайшие годы в аптеках появятся лекарства, в состав которых войдут фуллерены.

1) Ниже перечислены физические и химические свойства C_{60} . Выберите из списка свойства фуллерена, на которых могут быть основаны его применения в медицине (**2 балла**). Коротко объясните, как данное свойство способствует медицинскому действию (**1 балл**).

Список свойств.

Высокая температура плавления; внешний размер молекулы (диаметр - около 1 нм); высокая (по сравнению с графитом!) летучесть; фотофизические свойства; особое строение молекулы: высокая симметричность, наличие внутренней полости; растворимость в ароматических соединениях; наличие в структуре пятичленных колец из атомов углерода; наличие в структуре шестичленных колец из атомов углерода; склонность к реакциям нуклеофильного присоединения; адсорбционные свойства; гидрофобность; каталитическая активность; кислотно-основные свойства; электрохимические свойства.

2) Растворимость фуллерена C_{60} в воде практически равна нулю (10^{-13} М, согласно оценкам). Это свойство фуллерена служит серьезным препятствием для медико-биологических исследований. Предложено несколько способов перевода C_{60} в водную среду. Ниже приводится список из двенадцати химических веществ. Четыре из них способствуют переходу фуллерена в воду. Назовите эти вещества и поясните коротко, каким образом они способствуют солюбилизации (переводу в водорастворимое состояние) C_{60} в H_2O (**2 балла**).

Список веществ.

Ацетонитрил, Диметилсульфат, уксусная кислота, малоновая кислота, толуол, перманганат калия, хлорид натрия, γ – циклодекстрин, $(C_{12}H_{25}SO_4Na)$, C_6H_5CHO , циклогексан, этанол.

Решение:

1. Фотофизические свойства – значительное время жизни электронновозбужденного состояния C_{60} , образование за счет сенсibilизации *синглетного кислорода*, который используется в фотодинамической терапии; Склонность к реакциям нуклеофильного присоединения – захват свободных радикалов, антиоксидантная активность; Особое строение молекулы – наличие внутренней полости у молекулы C_{60} , возможность синтеза эндодральных соединений, соединение с гадолинием – контрастное вещество в магнитно-резонансная томографии, Γ гидрофобность + внешний размер молекулы – молекула физически блокирует гидрофобный активный центр ВИЧ-протеазы.

2. Малоновая кислота (химическая модификация фуллерена, пришиты гидрофильные группы); $(C_{12}H_{25}SO_4Na)$ (поверхностно-активное вещество, образует с фуллереном мицеллярный раствор); γ – *циклодекстрин* (образует с фуллереном растворимый в воде комплекс гость-хозяин, внутри циклодекстрина – полость нужного размера), толуол (метод смены растворителя, толуол – один

из лучших растворителей C_{60} , соединяют два несмешивающихся растворителя, воду и толуольный раствор фуллерена, обрабатывают ультразвуком.).

Автор – проф. М.В.Коробов

Кузнецов Сергей Сергеевич

1) наличие внутренней полости – для транспорта лекарств
адсорбционные свойства – поглощение вредных для человека веществ и объектов
внешний размер молекулы (диаметр - около 1 нм) – способность к проникновению всюду
растворимость в ароматических соединениях –
каталитическая активность

2)

1. Прежде всего, толуол. Толуол обволакивает фуллерен и раствор становится красного цвета (сам толуол бесцветный). Использование толуола – самый эффективный способ выделения фуллеренов из сажи.

2. Циклогексан

Козлякова Екатерина Сергеевна

1) Нижеперечисленные свойства фуллерена C_{60} позволят успешно применять его в медицине:

1. Внешний размер молекулы всего около 1 нм в диаметре, высокая каталитическая активность

Ф.Вудл и соавторы выполнили пионерское исследование биологической активности производных фуллеренов и показали возможность их применения в медицине в 1993 г. Они получили производное, которое подавляет ВИЧ. В эксперименте и на моделях показано, что фуллерен встраивается в сфероидную полость активного центра протеазы ВИЧ, ключевого фермента роста и размножения вируса, и тормозит его активность.

2. Фотофизические свойства

Е.Накамура получил производное фуллерена, которое при облучении видимым светом приводило к образованию синглетного кислорода (реактивная форма кислорода), расщепляющего ДНК и оказывающего цитотоксическое действие. Эта работа дала начало исследованиям по применению фуллеренов для разработки фотодинамической терапии вирусных, микробных и

злокачественных новообразований. Очень перспективными, особенно в радиомедицине, считаются производные металлофуллеренов

3. Адсорбционные свойства, растворимость в ароматических соединениях

Фуллерен C₆₀ эффективно сорбирует органические соединения и ионы тяжелых металлов из водных сред. Глубина очистки воды и сорбционная емкость пористых материалов, в состав которых входит фуллерен, значительно превышает аналогичный показатель активированных углей и достигает для ароматических соединений и их хлорпроизводных 10-70 мг/г при очистке ниже уровня ПДК.

Сорбционная активность фуллеренсодержащих углеродных материалов (ФУМ) по радиоактивному ¹³⁷Cs практически на порядок превышает аналогичную характеристику промышленного катионита КУ-2-8 (Кр - коэффициент распределения соответственно равен 1,7.10³ и 3,2.10² мл/г).

Очистка крови и плазмы от иприта на фуллеренсодержащих материалах, показала их преимущество перед всеми исследованными сорбентами, которые по убыванию активности можно расставить в следующий ряд: ФУМ - СКТ-6А - ФАС - АВ-17-8 - АН-31 - ПМ-100 - КУ-2-8.

4. Склонность к реакциям нуклеофильного присоединения

Фуллерены обладают уникальными электроноакцепторными свойствами. Одна молекула фуллерена присоединяет свободные радикалы кислорода, окиси азота и многие другие, она является «губкой» для свободных радикалов. Это вызвало большой интерес к фуллеренам как к эффективным антиоксидантам.

В 1996-1997 гг. вышли работы, в которых показано, что производные фуллеренов с высокой антиоксидантной активностью перспективны для терапии нейродегенеративных заболеваний. На основе фуллеренов разрабатываются антиоксиданты для терапии атеросклероза и ишемии мозга, а также радиопротекторы.

5. Липофильность

Фуллерены обладают высокой липофильностью, и в силу этого они являются мембранотропными соединениями и могут переносить лекарственные вещества сквозь биологические мембраны.

2) Наиболее перспективным методом получения водорастворимых производных фуллеренов (гидрофильных) является присоединение к фуллерену гидроксильных групп и образование фуллеренолов или фуллеролов, содержащих до 26 групп ОН, а также кислородные мостики, аналогичные наблюдаемым в форме оксидов.

Из всех перечисленных соединений гидроксигруппы содержат: уксусная кислота, малоновая кислота, γ-циклодекстрин, этанол.

Их всего четыре!!!! Значит они и являются нужными веществами!!!

Алешин Глеб Юрьевич

1. Наличие внутренней полости (для переноса лекарств), внешний размер молекул (для переноса молекул и ионов строго определенного размера), склонность к реакциям нуклеофильного присоединения (для реакций с другими веществами), адсорбционные свойства (типа активированный уголь)=)
2. Хлорид натрия (ионы натрия проникают внутрь фуллера и таким образом получается ионное соединение $(C_{60}Na)^+Cl^-$, которое будет растворимо в воде), по аналогичной причине циклодекстрин, уксусная и малоновая кислоты (типа тоже в ионное состояние переводят).

а. №16 Липосомы - фосфолипидные наносистемы для доставки лекарственных соединений и вакцин (школьники, нанобиотехнологии)

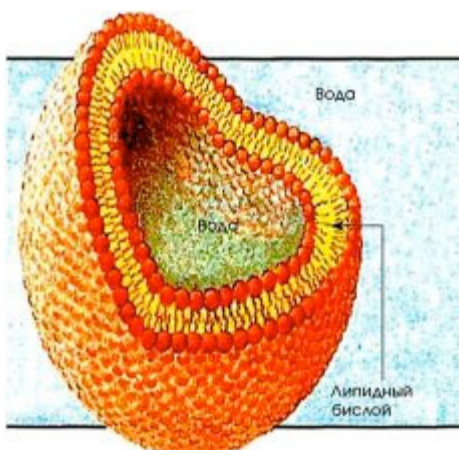


Рис. 1. Структура фосфолипидной липосомы

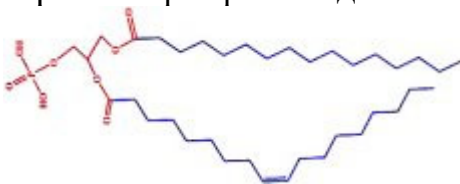


Рис. 2. Структура одного из глицерофосфолипидов – фосфатидовой кислоты

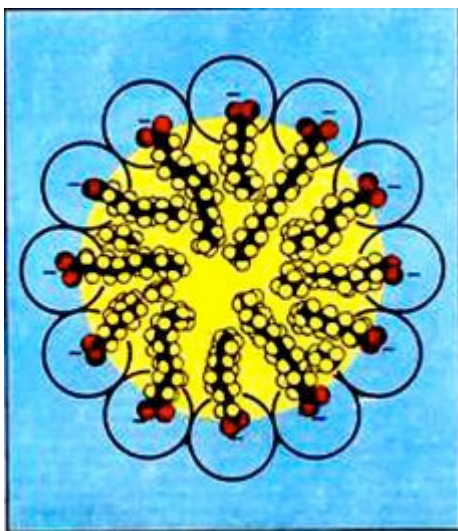


Рис. 3. Строение мицеллы

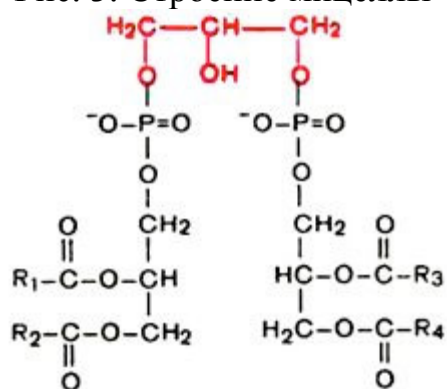


Рис. 4. Структура кардиолипина

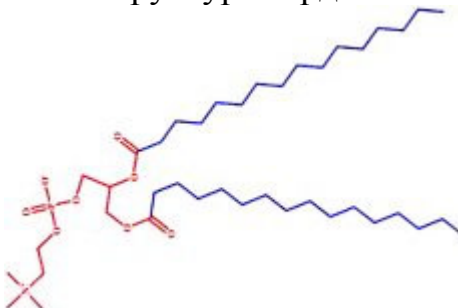


Рис. 5. (а) Химическая структура фосфатидилхолина

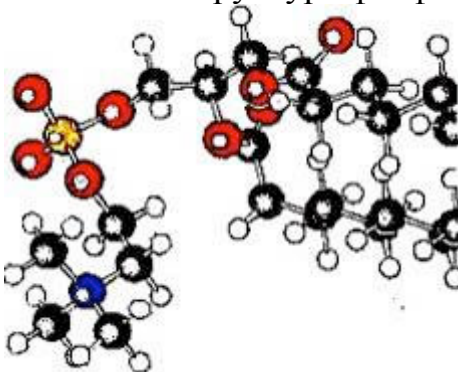


Рис. 5. (б) пространственная структура «головы» фосфатидилхолина

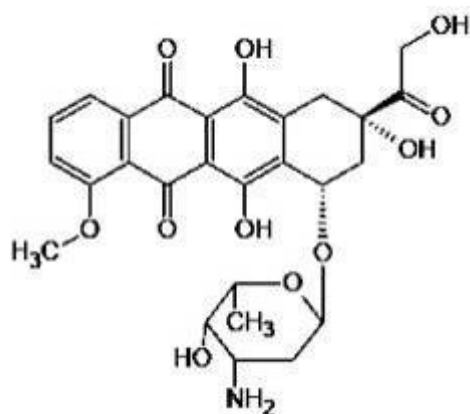


Рис. 6. Химическая структура доксорубина ; Многие лекарственные средства нового поколения снабжены системами доставки, обеспечивающими постепенное поступление лекарственных веществ в определенные органы и клетки-мишени, а также улучшение фармакологических свойств препарата. Много внимания уделяется **фосфолипидным наночастицам–липосомам** – как переносчикам лекарственных средств, **эффективность** действия которых обеспечивается не только их биологическими свойствами, но и **наноразмерами**.

Липосому можно представить себе как сферу с толстой стенкой (рис. 1), внутри и снаружи которой находится водный раствор. Диаметр «одностенных» липосом составляет обычно от 20 до нескольких сотен нанометров. Стенка липосомы представляет собой так называемый **липидный бислой**, состоящий чаще всего из фосфолипидов (сложных эфиров глицерина или сфингозина, фосфорной кислоты и жирных кислот). Глицерофосфолипиды являются обязательным компонентом большинства мембран животных, растительных и бактериальных клеток. В молекуле фосфолипида можно выделить две большие части – растворимую в воде гидрофильную «голову» и нерастворимый в воде гидрофобный «хвост» (на рис. 2 выделены красным и синим цветом соответственно). Мембраны, состоящие только из фосфолипидов, будут сильно неполярными и гидрофобными внутри «стенки» и полярными на внешней и внутренней сторонах «стенки».

1) Сколько энергии требуется для поддержания структуры липидного бислоя, состоящего из фосфатидовой кислоты? Объясните свое предположение (3 балла).

Все молекулы липидов, у которых есть гидрофильная голова и гидрофобный хвост, могут образовать в водной среде два различных типа структур – липосомы (рис. 1) или мицеллы (рис. 3). Тип получающейся структуры зависит от соотношения размеров «головы» и «хвоста» – если «голова» по диаметру больше, чем «хвост», то образуются мицеллы, а если «голова» и «хвост» сравнимы, или даже «хвост» толще «головы», то формируются липосомы.

2) Какие структуры (мицеллы или липосомы) будут формировать в водном окружении (2 балла):

а) поверхностно активное вещество додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_3Na$

б) фосфолипид кардиолипин (рис. 4)?

3) Оцените с точностью ± 0.3 нм толщину липидного бислоя, состоящего из фосфатидилхолина (1,2-дипальмитоил-sn-глицерофосфохолина) (рис. 5) с учетом длины связи $\text{C}-\text{C}$ 1.53 \AA и валентного угла 110° (линейный размер «головы» можно принять равным 8 \AA). Приведите свои расчеты (2 балла).

Известно, что липидный бислой – это подвижная текучая структура, в которой происходит броуновское движение молекул липидов. Современные методы исследования позволяют следить за движением единичных молекул липидов в бислое.

4) Допустим, вам удалось «пометить» одну молекулу липида и вы следите за ней с помощью специального микроскопа. Какое перемещение этой молекулы липида в липидном бислое будет происходить часто, а какое редко?

а) вдоль одного из монослоев

б) из одного монослоя в другой?

Объясните, почему (2 балла).

Липиды обладают разнообразным строением, и глицерофосфолипиды – лишь один из примеров. В состав гидрофильной головы могут входить другие спирты (не только глицерин), остаток фосфорной кислоты может быть этерифицирован различными соединениями, в некоторых липидах вообще нет фосфорной кислоты. Поэтому в зависимости от строения гидрофильная голова липида может быть заряжена положительно или отрицательно, а также незаряжена.

5) Из каких липидов (положительно заряженных, отрицательно заряженных или неионных) должна состоять липосома, чтобы лучше связывать во внутренней области

а) ДНК

б) небольшой белок инсулин, растворенный в буфере: (i) с рН 4.5 или (ii) рН 7.0.

Изоэлектрическая точка инсулина (значение рН раствора, при котором общий заряд молекулы равен нулю) равна 5.4 (2 балла).

б) Зачем нужны липосомы при доставке в клетку таких веществ, как ДНК и белки, а также лекарств, например доксорубицина (противораковый препарат, рис. 6)?

Варианты ответов:

а) токсичное вещество

б) легко разрушается в организме ферментами

в) узнается системой выведения и быстро выводится из организма

г) вызывает иммунный ответ

д) вызывает аллергию

е) не проникает в клетки из-за большого размера

ж) не проникает в клетки, потому что имеет заряд

з) не растворяется в воде

Для каждого вещества приведите подходящие варианты ответов (их может быть больше одного) (2 балла).

7) Предложите 2 метода изучения размеров липосомных частиц (2 балла).

Время пребывания обычных липосом в кровотоке невелико (от нескольких минут до нескольких часов). На липосомах легко сорбируются белки плазмы крови, после чего липосомы "заглатываются" макрофагами, которые их разрушают и выводят из организма. Решение проблемы преодоления естественных барьеров для липосом в организме оказалось довольно неожиданным и достаточно простым. Известно, что в состав липосомы могут входить разные липиды. Выяснилось, что клетки, вылавливающие липосомы из крови, можно обмануть, сделав поверхность липосом сильно гидрофильной и как бы недоступной, можно даже сказать невидимой, с помощью добавки липидов, к «голове» которых присоединен гидрофильный полимер (массой от 1000 до 6000 а.е.м.) довольно простого состава. В результате время жизни липосом в кровотоке превысило вдвое суток. Необычные свойства таких липосом и их высокая терапевтическая эффективность настолько поразили исследователей, что эти липосомы получили образное название "липосомы-невидимки" (stealth liposomes) аналогично известному самолету-невидимке "стелс", который не удается обнаружить с помощью радарных устройств.

8) Какие молекулы должны входить в состав липидного бислоя лекарственных липосом (**1 балл**), чтобы

- а) их не замечала система выведения
- б) они направлялись в определенный тип клеток
- в) они сливались с клеточной мембраной? Что у них должно быть внутри (**1 балл**)?

Решение:

1) Несколько, липидный бислой – самоорганизующаяся система, для поддержания структуры которой энергия не нужна

2) Строение зависит от соотношения размеров гидрофильной полярной головы и гидрофобного неполярного хвоста. В воде легко дают мицеллы те липиды, которые имеют объемистую и/или заряженную полярную голову и сравнительно небольшие углеводородные цепи. К мицеллообразующим липидам относятся фосфолипиды, имеющие две углеводородные цепи небольшой длины.

В общем случае один «хвост» (один остаток жирной кислоты, одна длинная углеводородная цепь) – мицелла, а два хвоста – липосома (**рис.1**)

(а) додецилсульфат натрия образует мицеллы

(б) кардиолипин образует липосомы

3) толщина липидного бислоя, состоящего из 1,2-дипальмитоил-sn-глицерофосфохолина, составляет около 5 нм.

4) а) перемещение молекул липидов в липидном бислое вдоль одного из слоев (латеральное) происходит часто.

б) перемещение молекул липидов из одного монослоя в другой (называется флип-флоп) происходит редко, так как требует прохождения гидрофильной «головой» через гидрофобный слой.

5) а) ДНК заряжена отрицательно за счет фосфатных групп, поэтому лучше использовать положительно заряженные липиды.

б) При использовании буфера с кислым значением рН (4.5), молекула инсулина будет заряжена положительно, и необходимо использовать отрицательно заряженные липиды. При использовании буфера с нейтральным значением рН (7.0), молекула инсулина будет заряжена отрицательно, и необходимо использовать положительно заряженные липиды.

б) при доставке таких лекарств как ДНК липосомы нужны, поскольку

б) легко разрушается в организме ферментами

е) не проникает в клетки из-за большого размера

ж) не проникает в клетки, потому что имеет заряд

При доставке белков в организм липосомы нужны, потому что:

б) легко разрушается в организме ферментами

г) может вызывать иммунный ответ

д) может вызывать аллергию

е) не проникает в клетки из-за большого размера

ж) не проникает в клетки, потому что имеет заряд

молекула доксорубицина

а) токсична!

е) большая

з) довольно гидрофобная, плохо растворимая в воде и не проникающая сквозь клеточную мембрану.

7) светорассеяние, малоугловое рентгеновское рассеяние, нейтронное рассеяние

8) Например, фосфатидилэтаноламин (ФЭ), конъюгированный с ПЭГ (полимер с гибкой гидрофильной цепью) через сложноэфирную связь, гибкие молекулы ПЭГ создают в примембранной области избыточное осмотическое давление, поэтому белки не могут добраться до поверхности, и липосомы как бы становятся невидимыми для РЭС (ретикуло-эндотелиальная система, система выведения чужеродных молекул из организма). **(рис. 2)**

"Идеальная" конструкция липосомы для направленной доставки лекарственного вещества в клетку;

1) Липид, к которому присоединен полимер для стерической защиты от РЭС (например, ПЭГ);

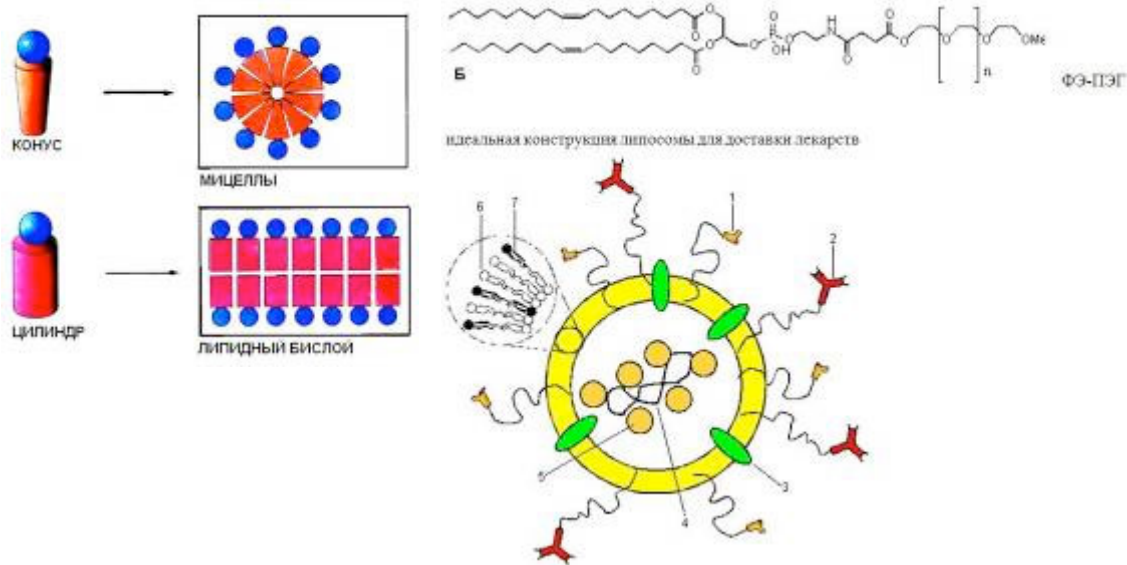
2) "Молекулярный адрес" на полимерной ножке (в основном иммуноглобулины);

3) Белки слияния (например, гемагглютинин, любые агглютинины, лектины и вирусные белки слияния, хотя многие из них токсичны);

4) Лекарственное вещество (например, ДНК);

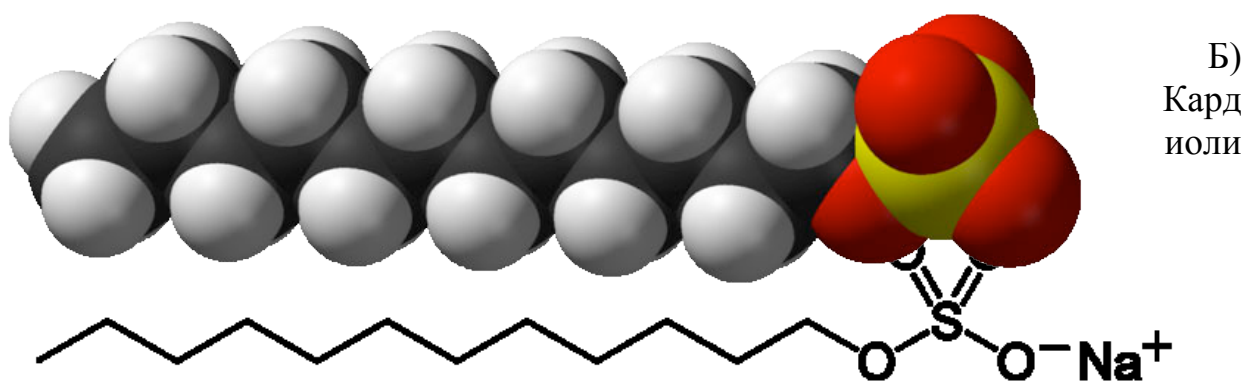
Дополнительно:

- 5) Липидные положительно заряженные частицы для компактизации ДНК;
 6) Мембранообразующие липиды (фосфатидилхолин);
 7) Липиды, дестабилизирующие мембрану (например, фосфатидилэтаноламин)
 липиды, стабилизирующие липосому – это холестерин
 Автор – доц. А.В.Бачева



Козлякова Екатерина Сергеевна

2)а) На рисунке изображено строение додецилсульфата натрия (объемное и схематическое, изображения взяты с «Википедии», <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Dodecylsulfate-3D-vdW.png>). Явно видно, что хвост (серенький) по диаметру меньше, чем «голова» (красно-желтенькая), поэтому додецилсульфат натрия будет образовывать мицеллы. Подтверждение этому также есть на «Википедии»



пин — родоначальник особой группы липидов. Он обладает интересной и

необычной структурой, представляя собой двойной фосфолипид (дифосфатилглицерин), имеющий четыре хвоста жирных кислот и два остатка ортофосфорной кислоты. Остатки жирных кислот гидрофобны (как и большинство органических веществ с углеводородными радикалами), поэтому они являются «хвостом». А вещества с ионной кристаллической решеткой (в данном случае – присутствует ион натрия), наоборот, гидрофильны, - это «голова».



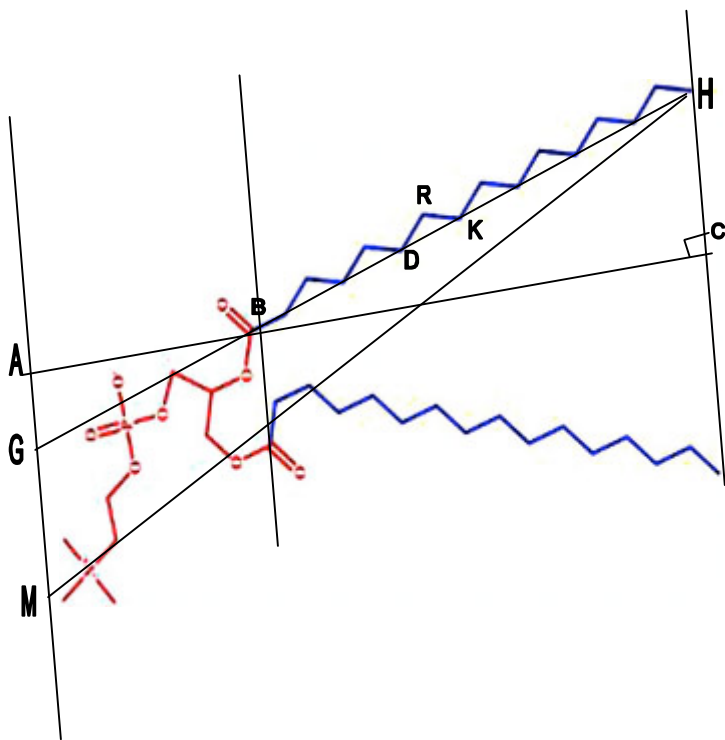
Компьютерная модель кардиолипина в окружении других молекул.

Если посмотреть на компьютерное изображение кардиолипина, то явно видно, что «хвосты» по диаметру намного больше, чем «голова». Поэтому фосфолипид кардиолипин будет образовывать липосомы.

3) На рисунке голова и хвост, а также «окончание молекулы» отделены почти вертикальными линиями. Отрезок AC перпендикулярен этим линиям (По крайней мере, он должен быть им перпендикулярен. Рисунок не совсем точный из-за особенностей Word или моего плохого знания о нем, потому что на распечатанном листе все получалось).

Наименьший линейный размер молекулы на рисунке – отрезок AC (т.к. перпендикулярен), наибольший – HM (т.к. он имеет наибольший угол отклонения от перпендикуляра. Примерно среднее значение будет иметь отрезок HG (он не является перпендикуляром и имеет меньший угол отклонения, чем HM).

Я не стала брать для определения линейных размеров молекулы отрезок, идущий вдоль «другого синего зигзага», поскольку он содержит меньшее число отрезочков (14), чем тот, у которого начало и конец – точки В и Н (15 отрезочков). Тогда этот «отрезок, идущий вдоль другого зигзага» меньше, чем HM, но все же отличен от перпендикуляра, поэтому тоже примерно равен отрезку HG.



Отрезок HG является суммой отрезков GB и BH. GB известно (линейный размер головы 8 ангстрем). Отрезок BH можно найти по другим имеющимся данным. Все отрезки DR, RK и т.д. в синих зигзагах равны, поскольку все они – условные обозначения связей

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ и, по условию, равны 1,53 ангстрем. Угол DRK, по условию равен 110° . Тогда найдем DK по теореме косинусов:

$$DK^2 = 2 * 1,53^2 - 2 * 1,53^2 * \cos 110^\circ$$

$DK \approx 2,5$ ангстрем.

Отрезок BH по рисунку состоит из 7 отрезков DK и одного, равного DR (или RK). Тогда

$$BH = 7 * 2,5 + 1,53 = 19,03 \text{ ангстрем}$$

Прибавим к нему размер головы и получается, что длина молекулы около 27,03 ангстрем. Толщина липидного бислоя «состоит» из двух молекул фосфатидилхолина, поэтому, чтобы её найти, нужно «длину» молекулы умножить на два, получается, что

Толщина липидного бислоя около 54,06 ангстрем или 5,406 нм.

4) Конечно, вдоль одного из монослоев перемещение будет происходить чаще, поскольку, чтобы перейти в другой монослой молекуле нужно «перевернуться», а этому будут препятствовать силы притяжения в оды и гидрофильной «головы», а также силы отталкивания гидрофобных «хвостов».

5) а) Благодаря заряду фосфатных групп, ДНК имеет отрицательный заряд. Тогда, чтобы лучше связывать молекулы во внутренней области, липиды должны быть заряжены положительно. Но ДНК очень чувствительно к воздействию ионов и свободных радикалов. Поэтому, по моему мнению,

несмотря на то, что ДНК фактически заряжено отрицательно, но липиды должны быть нейтральны, чтобы не разрушить структуру ДНК.

Б) В первом случае, когда инсулин растворен в буфере с рН 4,5, т.е. это кислый раствор.

Т.к. изоэлектрическая точка инсулина (5,4) больше, чем рН раствора, то это значит, что в растворе содержится большее количество ионов водорода (положительно-заряженных), чем нужно для того, чтобы молекула была нейтральной. Т.е. общий заряд системы инсулин-буфер будет положительным. Тогда, чтобы лучше связывать инсулин, липосома должна состоять из липидов, заряженных отрицательно.

Во втором случае (рН раствора 7.0) – нейтральная среда. Т.к. изоэлектрическая точка инсулина меньше, чем рН буфера, то это значит, что в буфере НЕДОСТАТОК положительных ионов водорода, нужных, чтобы общий заряд молекулы был равен нулю. Тогда молекула относительно раствора отрицательна, а липиды должны быть заряжены положительно.

6) При доставке ДНК.

Варианты ответов:

Б) Например, фермент рестриктаза у бактерий разрезает чужеродное ДНК на две части.

Г) Поскольку при попадании чужеродного ДНК в организм (или вируса), иммунная система тут же начинает «защищаться» и уничтожает его. Хотя я знаю только об уничтожении вирусов клетками иммунной системы. Возможно, что к ДНК это не относится.

Е) ДНК действительно имеет довольно большой размер и массу по сравнению с другими органическими молекулами.

Ж) ДНК вроде бы имеет отрицательный заряд.

При доставке белков.

А) Некоторые белки являются токсичными (но не все). Сильнодействующие вещества ядов некоторых животных (змей, насекомых и пр.) и растений, например, являются белками.

В) Чужеродные белки являются токсичными и аллергенными для организма. Поэтому существуют специальные системы выведения, которые помогают организму «избавляться» от чужеродных белков.

Г) Белки отличаются видовой, тканевой и индивидуальной специфичностью, каждый белок при введении в организм теплокровного животного, в т.ч. и человека, вызывает образование антител. Так что если вводимый белок чужероден организму, то он вызовет сильную иммунную реакцию.

Д) Проникновение в организм чужеродных белков влечет развитие аллергических состояний.

З) По степени растворимости в воде белки бывают растворимыми (гидрофильные) и нерастворимыми (гидрофобные). К последним относятся большинство входящих в состав биологических мембран интегральных

мембранных белков, которые взаимодействуют с гидрофобными липидами мембраны. Поэтому на это вариант ответ двойкий.

При доставке доксорубицина:

А) На «Википедии» (<http://ru.wikipedia.org/wiki/Доксорубицин>) есть достаточно подтверждений в пользу этого варианта:

«Побочное действие доксорубицина

Со стороны системы кроветворения: тромбоцитопения, лейкопения, анемия. Со стороны сердечно-сосудистой системы: кардиомиопатия, сердечная недостаточность, аритмии. Со стороны пищеварительной системы: стоматит, эзофагит, боли в животе; тошнота, рвота, диарея. Со стороны репродуктивной системы: азооспермия, аменорея. Аллергические реакции: крапивница, повышение температуры тела, анафилактоидные реакции. Прочие: алопеция, гиперурикемия, нефропатия. Местные реакции: при введении в вены малого диаметра или при повторном введении в одну и ту же вену - склерозирование сосуда; при экстравазации - некроз тканей.»

Г) На фоне применения доксорубицина происходит угнетение формирования антител и усиление побочных реакций при введении живых вакцин, что обусловлено подавлением иммунитета. Я написала и этот вариант, но только для того, чтобы показать: доксорубицин ПОДАВЛЯЕТ иммунную систему. Я не могу точно сказать: вызывает он иммунную реакцию или нет. Но хотя возникновение аллергических реакций говорит в пользу этого варианта.

Д) Аллергические реакции : крапивница, повышение температуры тела , анафилактоидные реакции.

7) Размеры липосом определяют с помощью фотонной корреляционной спектроскопии, а также с помощью электронной микроскопии (негативное контрастирование).

8) а) «Обмануть» систему выведения можно, сделав поверхность липосом сильно гидрофильной за счет ковалентно связанного синтетического полимера полиэтиленгликоля. Для этого также используются специальные модифицированные липиды, например, фосфатидилэтаноламин (ФЭ), конъюгированный с ПЭГ.

Б) В качестве "молекулярного адреса" наиболее часто выбирают иммуноглобулины, имеющие соответствующие мишени на целевых клетках.

В) В липосому включают белки, способствующие слиянию мембран липосом и клеток, например, гемагглютинин вируса гриппа, диолеилфосфатидилэтаноламина.

Липосомы «научились» без вреда доставлять к нужным клеткам такие лекарства, которые при обычном введении отторгаются организмом, либо, что еще хуже, вызывают сильнейшие аллергические реакции и обладают сильнейшим токсичным действием. Одним из таких лекарств, например, является доксорубицин, который применяется при лечении некоторых форм рака.

Перед решением задачи, пожалуйста, прочитайте [здесь инструкции и советы](#)... В частности, Вы узнаете, что задания ТВОРЧЕСКОГО конкурса будут приниматься еще спустя неделю после закрытия школьного этапа (то есть это задание можно решить позже остальных, а можно решить только его и еще два аналогичных, потому что участники творческого конкурса могут победить по номинации "Романтик нанотехнологий")!

17. Таинственный объект (школьники, ТВОРЧЕСКИЙ конкурс)



Авторы рисунка: Семеновы Ирина Александровна и Анна Александровна ; Известные с середины прошлого столетия, эти нанообъекты были впервые структурно охарактеризованы в 1991 году. До сих пор их килограммами удаляют из химических реакторов, причем стоимость одного грамма такого продукта может достигать 250 долларов. В лаборатории их можно получить различными методами, но для количественного синтеза, как правило, нужен катализатор – переходный металл подгруппы железа. Их температура горения на воздухе редко опускаются ниже 550°C , а после обработки смесью сильных минеральных кислот в течение 6 часов их суспензия в воде приобретает лишь слабо кислую реакцию. Распределение их по размеру невозможно определить методом лазерного светорассеяния, однако это можно сделать математической обработкой микрофотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Интересующий нас продукт - самый прочный из известных: его модуль Юнга достигает величин порядка 10^{12} Па, что намного превышает этот показатель для сталей.

Вопросы:

- О чем идет речь, поясните? (2 балла)
- Почему в задаче упоминается именно 1991 год? (1 балл)
- Были ли известны эти объекты до 1991 года? (1 балл)
- Из каких реакторов эти объекты удаляют килограммами (в результате протекания каких технологических процессов эти объекты в этих реакторах образуются)? (2 балла)
- Почему цена этих объектов при одном и том же составе сильно варьируется (1 балл)?
- Какие методы можно использовать для получения данных объектов, кратко перечислите и поясните? (2 балла)
- Какова роль катализатора? (2 балла)
- Почему этот материал так устойчив к окислению? (2 балла)

- Из-за чего при обработке минеральными кислотами суспензия приобретает лишь слабо кислую реакцию? Напишите возможные уравнения реакций (2 балла)?
- Что такое метод светорассеяния (2 балла) и почему этим методом нельзя определить размер этих объектов (2 балла)?
- Какое увеличение нужно использовать на электронном микроскопе, чтобы появилась возможность определить размер этих объектов (1 балл)? Не лучше ли будет для этой цели использовать просвечивающий электронный микроскоп, поясните (1 балл)?
- Почему прочность этого материала превышает прочность стали (2 балла)?
- Где может применяться данный материал (кратко перечислите и кратко поясните почему) (3 балла)?

Никельшпарг Эвелина Ильинична

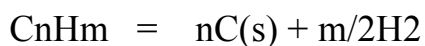
1) Таинственный объект – это нанотрубки. На данный момент это самый прочный материал из известных,

2) Почему в задаче упоминается именно 1991 год? Были ли известны эти объекты до 1991?

Общеизвестным является факт наблюдения структуры многослойных нанотрубок Ииджимой в 1991 г. Но нельзя назвать точную дату их открытия. Существуют более ранние свидетельства открытия углеродных нанотрубок. Так, например в 1974—1975 гг. Эндо и др. опубликовали ряд работ с описанием тонких трубок с диаметром менее 100 А, приготовленных методом конденсации из паров, однако более детального исследования структуры не было проведено. В 1992 г. была опубликована статья, в которой утверждалось, что нанотрубки наблюдали в 1953 г. Годом ранее, в 1952, в статье советских ученых Радушкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. Существует множество теоретических работ по предсказанию данной аллотропной формы углерода. В работе химик Джонс (Дедалус) размышлял о свернутых трубах графита. В работе Л. А. Чернозатонского, вышедшую в тот же год, что и работа Ииджимы, были получены и описаны углеродные нанотрубки, а М. Ю. Корнилов не только предсказал существования однослойных углеродных нанотрубок в 1986 г., но и высказал предположение об их большой упругости.

3) Из каких реакторов эти объекты удаляют килограммами (в результате протекания каких технологических процессов эти объекты в этих реакторах образуются)?

Образование нанотрубок может произойти в результате реакций углеводородов.



4) Почему цена этих объектов при одном и том же составе сильно варьируется? Возможно, что цена зависит от качества продукта. Все виды реакций в той или иной степени зависят от внешних факторов, часто неконтролируемых человеком, что может повлиять на их синтез и качество.

5) Существуют разные методы получения УНТ в различных количествах.

а) Методы, основанные на поверхностных процедурах термического испарения графита либо осаждения паров углеродосодержащих соединений на поверхность металлического катализатора, характеризуются ограниченной производительностью, которая пропорциональна площади активной поверхности.

б) В настоящее время наиболее распространенным является метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда в присутствии катализатора. В качестве катализаторов выступали металлы: Fe, Ni, Co, Rh, Ce, La, Pr и др. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 – 700 торр. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру

в) Известно, что микроорганизмы способны формировать широкий спектр минералов с уникальными физико-химическими свойствами, которые не образуются в ходе геохимических процессов.

Так, исследователями из Калифорнийского университета Риверсайд было показано формирование внеклеточной сети нанотрубок сульфида мышьяка AsS анаэробными металл-восстанавливающими бактериями Shewanella sp.

В ходе м етаболизма бактерий выделялся газообразный сероводород, и формировался нерастворимый осадок, который, как показали исследования, состоял преимущественно из сульфида мышьяка (который также известен как минерал реальгар).

Осадок представлял собой сеть нанотрубок диаметром от 20 до 100 нм и длиной до 30 мкм.

Как показали эксперименты, биогенные нанотрубки сульфида мышьяка обладали фоточувствительностью и свойствами полупроводника.

б) Роль катализаторов

Частицы катализатора являются центрами роста, на которых происходит рост нанотрубок

Уменьшение размера частиц катализатора меньше некоторого значения приводит к капсулированию этих частиц внутри нанотрубок, а увеличение должно приводить к неоднородности размеров и дефектности растущих нанотрубок.

Отсюда, для осуществления возможности контролирования и управления размерами частиц катализатора удобно использовать катализатор в виде коллоидного раствора и углеводород, подвергаемый в процессе синтеза нанотрубок разложению, также удобнее вводить в жидком виде.

7) Нанотрубки необычайно прочны. Это связано с их моноструктурой. Они состоят из последовательностей атомов в одном слое, т.е. никакие дефекты им не страшны. Если один из атомов выпадает, то его замещает другой. В структуре металла обязательно появляются дефекты, потому что эти вещества состоят из нескольких слоев.

Прочность нанотрубок и превосходство их над металлами объясняется их монослойной наноструктурой.

8) Применение нанотрубок может быть безграничным!

а) в технике (компьютеры, мобильные телефоны, микросхемы, даже капоты автомобилей)

б) в медицине (хирургически инструменты, диагностика с помощью технических приборов)

в) в ВПК (сверхпрочные покрытия)

г) в авиапромышленности (гладкие корпуса)

д) биология (изучение клеток и вирусов)

е) текстиль

ж) в качестве звуковых проводников в колонках, наушниках, в других устройствах)

В будущем нанотехнологии и особенно нанотрубки не просто найдут применение, но и станут основой существования!

“Нано” и Менделеев (школьники, ТВОРЧЕСКИЙ конкурс)



Периодическая система элементов Д.И.Менделеева ; Одна из ведущих передачи «От первого лица» (радио «Россия») задала как -то вопрос, был бы сейчас первооткрыватель Периодического закона Д.И.Менделеев «на уровне» с теми, кто исследует наночастицы и «наноматерию». Пусть этими исследователями будете Вы, причем Вам, наоборот, следует доказать, что это Вы «на уровне», поэтому в этой задаче Вам предлагается использовать гениальное открытие Д.И.Менделеева – периодическую систему элементов (ПСЭ).

Вопросы:

- Что такое, по -Вашему, наночастицы? (1 балл) Какой они могут быть формы и размера? (1 балл)

- Будут ли свойства наночастиц отличаться от общеизвестных свойств простых веществ такого же состава и если будут, то почему (2 балла)?
- Какие из элементов в форме простых веществ могут быть получены в принципе (1 балл) и уже получены на практике (3 балла) в виде наночастиц, а какие получены быть не могут и почему (1 балл)?
- Каковы могут быть практические применения полученных наночастиц? (3 балла)
- Какие методы получения наночастиц Вы можете предложить (4 балла)?

Никельшпарг Эвелина Ильинична

Наночастицы

Наночастицы – это частицы менее 100 нм. В основном это молекулы. Они могут различной формы и размера в зависимости от веществ, их составляющих. Скорее всего, они будут отличаться от простых веществ. Возможно, что наночастицы будут тверже из-за своей однослойности. Они могут даже быть другого цвета из-за преломления. Но все химические реакции с ними должны остаться неизменными. По всем химическим законам реакции должны быть одинаковыми с любым молекул вещества.

В принципе все. Но некоторые очень активные не смогут долго продержаться в чистом виде и свяжутся с другими.

Можно получать молекулы металлов из растворов солей путем электролиза. Можно из нерастворимых остатков, сплавов. Искать залежи. Проводить ядерные реакции. Искусственно синтезировать.

Электролиз – самый эффективный метод. Хотя сейчас появились новейшие нанотехнологии, позволяющие передвигать атомы. Это был бы настоящий прорыв, ведь можно создавать соединения из двух-трех атомов наглядно!

Мы и Менделеев

Я считаю, что мы поднимаемся на «уровень» Менделеева в плане понимания веществ. Он, не видя строение атома под микроскопом, чистым расчетом, воображением и трудолюбием достигнул таких результатов! Без его таблицы, возможно, мы бы не пришли к тому, что считается нормой, не думали бы так, как предполагается думать! Его открытие является основой всей химии!

19. Эссе (школьники, ТВОРЧЕСКИЙ конкурс)



Просто футуристическая иллюстрация... ; Нанотехнологии – это не только технологии, но и определенный образ мышления... Они, если перефразировать основателя Московского У ниверситета Михайло Ломоносова, «широко простирают руки в дела человеческие»... И в то же время, существует опасность того, что развитие nanoиндустрии может принести и определенный риск.

Ниже приводятся вопросы. Вам нужно написать небольшое эссе на тему, которую задает тот или иной вопрос (текст не больше 1 страницы формата А4, шрифт 12 точек Times New Roman, одинарный интервал, 1-2 иллюстрации). Такое «сочинение» в качестве обязательных элементов должно содержать придуманное Вами название, эпиграф, одно е динственное предложение, выражающее основную мысль сочинения, основной текст, красивое окончание. Вы должны художественно убедить собеседника в Вашей правоте и при этом опираться на реальные научные факты! Не забывайте, пожалуйста, и о том, что эссе не должно содержать грамматических и орфографических ошибок...

Вопросы-темы

- Пять тысяч лет назад человек впервые начал защищать себя одеждой, а сейчас рынок только одной текстильной продукции оценивается суммой в 400 млрд. долларов. При этом наиболее интенсивно развивается производство текстильных материалов, обладающих необычными функциональными свойствами, такими как высокая стабильность по отношению к механическим, химическим и термическим воздействиям, светопоглощающими или светоизлучающими свойствами, водо-, масло- или почвоотталкивающими способностями. Какую роль нанотехнологии уже играют или смогут играть в функционализации текстильных тканей? Напишите эссе «**Нанотехнологическая одежда будущего**»
- Американский геолог-астронавт Гавард Шмит, вернувшись из лунной экспедиции, произнес знаменательную фразу «Луна – это запыленное окно в прошлое Земли». Как это утверждение связано с наносостоянием вещества? Напишите эссе «**Лунная пыль**»
- Какую роль в эволюции Земли сыграло наносостояние вещества? Напишите эссе «**Геология под знаком «нано»**»

- Около месяца назад в доме ученых РАН состоялось обстоятельное обсуждение темы **«Развитие нанотехнологий – благо, блеф или грядущая катастрофа?»** Как бы Вы ответили на этот вопрос, обосновав свою точку зрения. Напишите эссе на эту тему.
- В Беркли (Калифорния) принят закон, предписывающий обязательную сертификацию любых нанопродуктов, поступающих в продажу. Есть ли смысл нечто подобное ввести, например, в Москве, и к какому результату это приведет? Напишите эссе **«Тотальный контроль»**.
- В регионах, прилегающих к действующим вулканам, обнаружено заметное увеличение числа больных раком легких. Чем можно объяснить этот феномен? Напишите эссе **«Огненное дыхание Земли»**.
- В конце марта этого года на нефтеперерабатывающем заводе в Дагестане произошел грандиозный пожар, который не смогли потушить в течение нескольких суток. Каковы могут быть последствия для людей, постоянно проживающих в этом регионе? Напишите эссе **«Пылающая кровь Земли»**
- Почему картинка, иллюстрирующая гидрофобность листа лотоса, стала одним из символов в пользу развития нанотехнологий? Объясните это в эссе **«Цветок лотоса»**
- Попробуйте предложить эффективные системы очистки питьевой воды, основанные на использовании наноматериалов. Напишите эссе **«Без воды жизни нет»**.
- Внутренние стенки углеродных нанотрубок характеризуются идеальной гладкостью. Как можно использовать это уникальное свойство в технике, в медицине и в быту? Напишите эссе **«Нанотрубчатый быт»**.
- Как профессиональные болезни, такие как силикоз, бериллоз или цинковая лихорадка связаны с нанодисперсным состоянием соответствующих веществ? Напишите эссе **«Осторожно, «нано»»**

Свободные темы сочинений:

- **«Кем и чем я буду в будущем нанотехнологическом обществе?»**
- **«Откуда происходят российские нанотехнологии?»**
- **«Кто победит в нанотехнологической гонке?»**
- **«Нанотехнологии – сплав наук»**

Никельшпарг Эвелина Ильинична

«Кем и чем я буду в будущем нанотехнологическом обществе?»

В нанотехнологическом обществе я могу быть кем угодно, ведь это прогресс.

Я могу быть врачом и назначать препараты, в которых содержится фуллерен ил другие наночастицы, могу быть учителем, преподавать физику или химию, рассказывая о чудах техники и открытиях, могу быть домохозяйкой и применять технологии нано, не замечая и тем более не думая об этом; я могу

быть астронафтом и подниматься по тросу «космического лифта», а могу быть нанотехнологом, читать последние новости и делать нанотехнологические открытия! В будущем я могу быть любым другим ученым и думать о нанотехнологиях постоянно, просыпаясь ночью с карандашом в руках и быстро записывая приснившиеся идеи. В будущем я могу поехать в Китай в поисках Атлантов в пещерах-инкубаторах и попробовать применить технологии нано для их разгадки. В будущем я могу полететь на Марс собирать марсианскую пыль – может она тоже окажется наночастицей, как ... «лунная пыль».

А может, с помощью нано люди станут вечными.

Как бы ни сложилась жизнь, главное – мир во всем мире!

Огненное дыхание Земли

И в лицо огнём сама земля дышала

М.Ю. Лермонтов «Мцыри»

Сами вулканы никакого вреда человеку не приносят. Да и извержения несут специфический урон человеческому хозяйству и здоровью. Гораздо хуже то, что скрыто внутри. А именно то, из-за чего вулканические территории так опасны и из-за чего люди страдают раковыми заболеваниями, астмой и другими воспалениями дыхательных путей.

Во многих вулканах имеются фумаролы. Фумаролы (с итал. fumarola – дымящаяся трещина вулкана.) – небольшие отверстия и трещинки, по которым поднимаются струи горячих газов, выделяющихся из магмы. Иногда они выделяются и из застывших [лавовых потоков](#).

Как правило, над крупными фумаролами клубится густой [пар](#), поскольку в магме содержится большое количество [воды](#). Помимо воды, через фумаролы выделяется [углекислый газ](#), всевозможные [оксиды серы](#), [сероводород](#), [галогеноводороды](#) и другие химические соединения, что делает эти выделения опасными для человека.

Тем не менее, насыщенные водой фумарольные дымы — это питательная среда для некоторых видов [бактерий](#), и многие [минералы](#), образующиеся у фумарол, например, [самородная сера](#), имеют биологическое происхождение.

Выделение газов из фумарол часто происходит под давлением и сопровождается звуками. С понижением температуры пары воды переходят в жидкое состояние; в зависимости от термодинамических условий в ней растворяются некоторые совместно выделяющиеся газы, а также газы и вещества, возникшие в результате реакций с боковыми породами и захваченные по пути движения к поверхности Земли. Так происходит образование в районе действующих вулканов гидротермальных растворов - фумарольных терм.

Существует мнение, что «фумаролящие» вулканы безопаснее спящих, поскольку выделяющиеся газы не скапливаются в недрах вулкана, и не

образуют пузырь, выталкивающего лаву на поверхность. Но о вреде, действующем на человека, забывают!

Сейчас точно сказать, что хуже, очень трудно. Так что во избежание появления заболеваний дыхательных путей от переизбытка H_2O , HCl , HF , SO_2 , CO_2 , а так же сероводорода и водорода не селитесь у столь опасного соседа.

Цветок Лотоса

Являясь большим поклонницей Востока, я обратила взор на свою коллекцию японских кукол. Удивительно, но цветок лотоса присутствовал в каждом наряде в той или иной вещи: веере, рисунке шелка, украшении причёски.



Очевидно, что лотос является одним из важнейших символов Востока и не только. Например, во времена фараонов лотос был символом Нижнего Египта и царской власти: цветок лотоса носила Нефертити. Бог растительности, Нефертум, также олицетворял первозданный лотос и поэтому именовался „молодым солнцем, что возникает из раскрывающегося лотоса“. В индуизме и буддизме лотос фактически один из основных символов космогонии, он олицетворяет чистоту, мудрость, нирвану и многое другое. Кстати, главная буддистская словесная формула (ом-мане-падме-хум) означает просто восхваление сокровища в виде цветка лотоса. В Китае цветок лотоса обожествлялся ещё со времён даосизма, а затем его культ прочно вошёл в буддистскую религию и в национальную культуру.

История почитания лотоса очень интересна, но для современности важнее то, что он действительно обладает необычными физико-химическими свойствами. Благодаря особому строению и очень высокой гидрофобности его листьев и лепестков цветы лотоса остаются удивительно чистыми — именно это поражало наших далёких предков. Цветок, возникший в грязном болоте и оставшийся чистым, незапятнанным, просто не мог не стать символом. Стихотворение средневекового корейского поэта Сон Кана (Чон Чхоля), написанное в форме классического трёхстишия сичжо (в переводе А. Ахматовой), прямо описывает эффект сверхгидрофобности лотоса:

<i>Чем</i>	<i>дождь</i>	<i>сильнее</i>	<i>лёт,</i>
<i>Тем</i>	<i>лотос</i>	<i>всё</i>	<i>свежее;</i>
<i>Но лепестки,</i>			<i>заметь,</i>
<i>Совсем</i>			<i>не увлажнились.</i>

Хочу,

чтобы

душа

Была чиста, как лотос.

Вот почему многие химики и материаловеды называют технологии получения сверхгидрофобных покрытий «лотосовыми».

За последние годы «лист лотоса» стал использоваться как самый обыкновенный технический термин. И исследователи пытаются в который раз повторить природу и создать поверхность, обладающую свойствами листа лотоса.

Лунная Пыль

А сверху луна холодна...

Плывет в океане малютка Луна

по книге Н. Носова «Незнайка на Луне»

Волшебное Поле Луны

Считается, что Луна – это Земля 4 млрд. лет назад. Я считаю, что Луна и Земля имеют схожие черты, но все же в развитии различаются. Во-первых, Луна гораздо меньше Земли, поэтому на ней не может сформироваться атмосфера, и ее будущее в плане развития аэробных существ бесперспективно. Во-вторых, Луна холоднее Земли и «согреться» уже не сможет, если, конечно, не произойдет какой-нибудь катаклизм. Есть, безусловно, и другие причины так полагать, к примеру, та же вода и перепады температур, но не о них речь.

Лунная пыль – очень мелкая и сухая, и, казалось бы, довольно скучный предмет. Но на деле это далеко не так. Во-первых, она может оказаться крайне опасной и для будущих постоянных обитателей лунной базы («Ядовитая лунная пыль»), и для аппаратуры («Опасная мелочь»). Острые частицы царапали прозрачный материал шлемов, забивали сочленения, покрывали стекла датчиков, мешая считыванию информации. Во-вторых, и для науки она представляет весьма большой интерес. Можно просеять тонны этой пыли – и не найти ни единой молекулы воды (в самом сухом песке на Земле воды содержится изрядное количество). А можно взглянуть на нее и с другой стороны – со стороны Солнца.

Солнечный ветер – поток высокоэнергетических заряженных частиц, исходящий от нашего светила – постоянно бомбардирует лунную поверхность, в отличие от Земли, магнитосфера которой отклоняет львиную долю ветра. А значит, лунная пыль подвергается неизменному воздействию этих заряженных частиц. Чем это чревато – изучила группа ученых из Лаборатории пылевой плазмы (Dusty Plasma Laboratory), подвергая образцы лунной пыли бомбардировке электронами.

Эта ее «прилипчивость» связана с электростатическим зарядом. Действительно, именно из-за воздействия лунного ветра лунная пыль электризуется. Именно этот процесс и моделировали ученые в лаборатории.

В одном из опытов оказалось, что при бомбардировке положительно заряженной пылинки отрицательно заряженными электронами, ее положительный заряд только усиливается! Как считает Миан Аббас, это может

происходить из-за того, что каждый быстро летящий электрон выбивает другие электроны из пылинки, тем самым унося с нее отрицательные заряды.

Но даже это еще не все. Пылинки далеко не всегда ведут себя подобным образом; все зависит от целого ряда факторов, в том числе размеров частицы, ее заряда и интенсивности электронной бомбардировки. Более того, такое воздействие создает слабое электрическое поле, охватывающее весь спутник: изменение заряда пылинок под воздействием солнечного ветра вызывает появление разницы потенциалов между разными сторонами Луны.

Нановещество Луны обладает удивительным свойством: под действием солнечного света каждая частичка обретает заряд, что способствует формированию внешнего электрического поля Луны.

Нанотехнология – дитя наук.

Мы едины, наше дело едино,
и мы должны помогать друг другу,
чтобы преуспеть.
Фредерик Дуглас

Действительно, нанотехнология включает в себя практически все и все отрасли наук, на которых стоит мир: физика, химия, биология и большинство их отраслей. Без физики мы не поняли бы в принципе, что такое наномир, и существует ли он. Я считаю, что именно физика, атомная физика является базой для развития нанотехнологий.

Немаловажную роль сыграла химия. Понятие о веществах, об их соединениях, о реакциях, в результате которых меняются свойства веществ, об изучении элементов. Математика, позволяющая делать расчеты разнообразными методами, биология, расширившая границы изучения нанотехнологий в живом мире и применение их, нашли свое место в изучении нано-

Все науки сделали и продолжают вносить вклад, ускоряют и продвигают, объясняют и предлагают методы для изучения наномира, наночастиц.

Нанотехнологическая одежда будущего.

Одежда зависит от Моды и Погоды
Из собственных сочинений

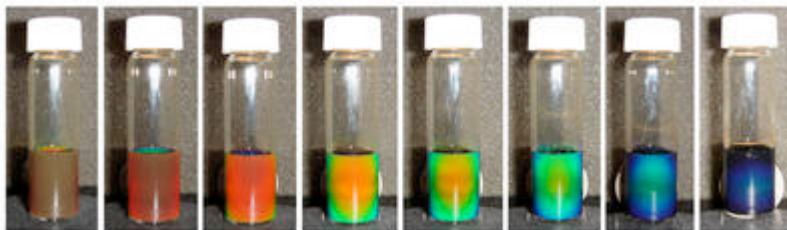
Какой будет одежда будущего, никто не знает, так же как мы не знаем, каким будет само *Будущее*. Но ведь так интересно подумать, какие изменения нас ждут и почему они могут возникнуть.

Для начала нужно подумать, какие функции выполняет одежда. Во-первых, это защита (от морозов, жары, ветра, влаги и т.д.). Сделав одежду более прочной и оснащенной автономной терморегуляцией с помощью нанотехнологий, мы сможем носить то, что нам нравится, в любую погоду! Для прочности можно использовать нанотрубки, а, как известно, их прочность выше стали.

Но не стоит забывать и о профессиональной одежде: о халатах, фартуках, гидрокостюмах и космических скафандрах. Докторам и химикам необходимо создать не пачкающуюся ткань, которая препятствовала бы диффузии между растворами и одеждой или сделать материал водоотталкивающим, что свойственно нанотрубкам. А гидрокостюм и скафандр должны быть в первую очередь прочными и герметизированными, а также легкими.

Вторая задача одежды – это красота! Одежда зависит от моды и погоды, но, если мы избавимся от проблемы погоды, то будем думать только о внешнем виде.

С помощью нанотехнологий можно менять цвет одежды. Ученые из Калифорнийского университета, Риверсайд (University of California, Riverside), научились контролировать цвет растворенных в воде наночастиц с помощью обычного внешнего магнитного поля. Такое открытие может найти применение в создании новых, более качественных дисплеев, электронной бумаги, чернил, меняющих цвет под влиянием электромагнитного поля, и, конечно же, нашего



одеяния.

Изменение цвета раствора оксида железа в воде под действием магнитного поля. Величина поля возрастает слева направо.

В своих экспериментах ученые обнаружили, что изменение величины внешнего магнитного поля приводит к изменению цвета раствора наночастиц. Механизм такого поведения состоит в следующем: при изменении поля меняется расположение сферических наночастиц оксида железа в растворе. Таким образом, меняется характер прохождения и отражения света раствором, что и видно, как изменение цвета.

Если в ткань такого рода будет встроен датчик магнитного поля, показания которого мы сможем регулировать, то цвет одежды будет меняться в зависимости от нашего желания.

Также можно сделать абсолютно гладкую поверхность материала. Внутренняя сторона нанотрубок имеет гладкую поверхность. Если удастся покрыть ею, например, колготки, то получится «идеальная фактура кожи». Хорошо было бы, если и цвет подстраивался под настоящий. Не удивлюсь, если в будущем будут говорить: «ненастоящая кожа».

Большое значение уделяется и парфюму. При приобретении одежды, она ничем не пахнет. Мы выбираем духи, брызгаем в определенное место, а оттуда нанороботы распространяют аромат равномерно по всей поверхности, причем в той концентрации, которая указана на флаконе.

В одежде есть и еще один недостаток – непрочность. Рано или поздно она снашивается, рвется или растягивается. Что если с использованием нанотехнологий создать курсирующих нанороботов, которые при обнаружении дефекта смогли бы ремонттировать поврежденную часть.

С помощью нанотехнологий можно не только облегчить существование, но и украсить его. Даже повседневную одежду можно сделать прочнее, долговечнее, красивее и эффектнее.

Творческий конкурс школьного тура. Нанотехнологии – блеф, благо или трагедия.

Нанотехнологии – это страшное благо.

Люди научились контролировать природу, освоили космические пространства, теперь они могут повелевать материей. Не слишком ли большая ответственность легла на их плечи?

С помощью нанотехнологий они могут в корне изменить природу вещества, всю живую и неживую природу! Они меняют структуру ДНК в овощах и фруктах, результат этого будет виден лишь через 50 - 70 лет на их детях. Они способны создавать искусственные атомы и вещества, свойства которых смогут быть известны только после их создания. Они создают ядерные бомбы, способные уничтожить все живое на Земле. Они распространяют вирусы, которые изучают или создают. Нанотехнологии – это хорошо?

Да, это хорошо. Они спасут людей от рака, они излечат эпилепсию, они защитятся от ВИЧ.

Но люди – существа алчные. Они не смогут остановиться на этом. Они будут искать пути к бессмертию, которое не нужно, захотят создать идеальный мир, который станет адом, захотят подчинить всю вселенную! Да, звучит даже чересчур грандиозно и немного несуразно, но кто может утверждать, что этого не случится!

Они захотят предсказывать будущее и, наконец, повелевать единственным, что им до сих пор не доступно, – временем. А что потом? Если, конечно, «потом» будет...

Не все так хорошо и просто, как нам кажется! За возможностью исцеления и жизни не стоит ли цель нести разрушение и смерть! Чем мельче твое оружие, тем больше в нем силы и тем крупнее будут разрушения от него. Не крупнее, а глобальнее и сильнее! Чем больше у тебя силы, тем больше власти и тем больше хочется показать ее и применить!

Это обратнопропорциональная связь! Причем обе величины измеряются 10^3 , 10^6 и 10^9 !

Нанотрубчатый быт

Многое в быту, технике и даже спорте требует сверхгладких покрытий.

Например, можно было бы сделать идеальный круглогодичный каток или дорожку для боулинга. Коэффициент трения был бы меньше, чем у льда и уж точно меньше, чем у полированного дерева и пластика.

Отсутствие трения означает возможность равномерного движения! Т.е. можно запускать движущиеся установки по сверхгладкой нанодорожке, и они будут равномерно продвигаться. Самый простой пример применения такой технологии – это система полива. Допустим, между грядками проложена ультрагладкая рельса, а по ней бежит лейка, равномерно увлажняющая кустики помидор. Я уверена, садоводы будут рады!

Еще один пример «бытового» использования нанотрубок – это поверхность посуды и сковородок. К таким столовым принадлежностям не только ничего не прилипает и посуду легко мыть. Также это спасет от возможности проникновения бактерий.

Тоже можно проделывать и с канализационными трубами.

Нанотрубки найдут применение и в медицине. Можно вместо металла использовать нанотрубки в шприцах. Это облегчит и немного обезболит инъекции. Или создать тонкий, гладкий и острый скальпель, который не даст возможности задеть и повредить ближайшие даже небольшие участки.

Если облицовочную плитку или кирпичи сделать гладкими, то это, во-первых, будет красиво, а, во-вторых, будет меньше пачкаться, так как частицам пыли будет не за что прикрепиться. Таким стройматериалом можно отделывать, например, лаборатории или стерильные операционные.

Гладкая поверхность хорошо отражает звук. Ее можно использовать для передачи звуковых сигналов на некоторые расстояния или вставлять в качестве проводящего материала в наушники и колонки.

Можно создавать текстиль на базе наночастиц, который будет обладать их свойствами.

Корпусы самолетов можно покрывать нанотрубками, это уменьшит трение воздуха, что, возможно, ускорит полет.

Нанотрубки обладают многими уникальными свойствами, использование которых в науке и быту означает гигантский скачок и технологический прорыв!

Нанотехнология – сплав наук.

Нанотехнология – дитя наук.

Мы едины, наше дело едино,
и мы должны помогать друг другу,
чтобы преуспеть.

Фредерик Дуглас

Действительно, нанотехнология включает в себя практически все и все отрасли наук, на которых стоит мир: физика, химия, биология и большинство их отраслей. Без физики мы не поняли бы в принципе, что такое наномир, и существует ли он. Я считаю, что именно физика, атомная физика является базой для развития нанотехнологий.

Немаловажную роль сыграла химия. Понятие о веществах, об их соединениях, о реакциях, в результате которых меняются свойства веществ, об изучении элементов. Математика, позволяющая делать расчеты разнообразными методами, биология, расширившая границы изучения нанотехнологий в живом мире и применение их, нашли свое место в изучение нано-.

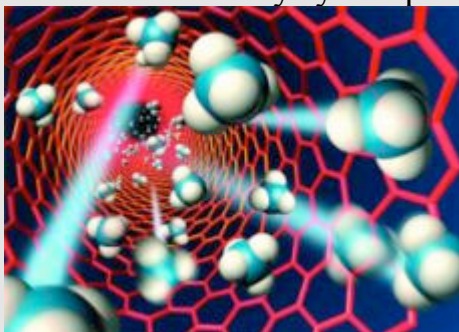
Все науки сделали и продолжают вносить вклад, ускоряют и продвигают, объясняют и предлагают методы для изучения наномира, наночастиц.

Решение задач блока ХИМИЯ / МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, как и других блоков, позволит отобрать ТРЕХ человек на очный тур, набравших при решении задач ЭТОГО блока наибольшее количество баллов . Дополнительно по результатам очного тура эти претенденты будут бороться за специальную номинацию «Нанохимия и наноматериалы». На очный тур будет отобрано также еще 5 человек, набравших наибольшее абсолютное количество баллов, поэтому после решения задач по своей специальности есть полный смысл решать задачи из других блоков.

М1. Батарейки (химия / материаловедение)



Типичный аккумулятор



Типичная нанотрубка ;

В современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготавливают из графита. При заряде в такой электрод внедряются (интеркалируют) ионы лития:



Максимальное количество внедренного лития соответствует $x = 1/6$, т.е. формуле LiC_6 . Высказывались предположения, что если для этих целей использовать углеродные нанотрубки, то можно получить материал с более высокой емкостью по литию ($x > 1/6$). Литературные данные по экспериментам с углеродными нанотрубками противоречивы, но, в общем, не удастся получить $x > 1/6$, а в большинстве случаев интеркаляционная емкость нанотрубок оказывается меньше, чем емкость графита. Часто препараты с углеродными нанотрубками содержат определенное количество других углеродных материалов (сажи и т.п.). Есть данные, что с повышением степени очистки препарата от посторонних углеродных материалов интеркаляционная емкость по литию снижается.

1. Как можно объяснить эти экспериментальные результаты? (2 балла)

2. Чем процесс интеркаляции лития в одностенные углеродные нанотрубки принципиально отличается от процесса интеркаляции в многостенные нанотрубки? (1 балл)

Положительный электрод литий-ионного аккумулятора изготавливают из литированных оксидов переходных металлов. Чаще всего используют кобальтит лития LiCoO_2 . При заряде такого электрода ионы лития извлекаются из литированного оксида, а степень окисления металла увеличивается:



Оксиды имеют очень низкую электронную проводимость, поэтому в состав положительного электрода всегда вводят «электропроводящую добавку» – сажу или другой углеродный материал. Описаны примеры применения углеродных нанотрубок в качестве «электропроводящей добавки».

3. Почему именно нанотрубки являются очень удачной «электропроводящей добавкой»? (2 балла)

4. Можно ли углеродные нанотрубки полноценно заменить на неуглеродные – на основе дисульфида молибдена, оксида титана, оксида ванадия? Объясните Ваши выводы (2 балла)

Решение

1) При интеркаляции лития в графит ионы лития входят в пространство между графеновыми слоями. «Войти» в структуру углерода ионы лития могут только в направлении вдоль графеновых слоев. Углеродная нанотрубка представляет собой свернутые в цилиндр один или несколько графеновых слоев, поэтому вероятность входа иона лития через боковую поверхность трубки ничтожна. По большей степени ионы лития размещаются в зазоре между двумя соседними нанотрубками, а количество таких удобных для интеркаляции мест довольно мало. Если препарат нанотрубок содержит другие формы углерода, то именно туда будет внедряться основное количество лития.

В структуре многостенных нанотрубок литий может располагаться в кольцевых пространствах между стенками. В этом отношении многостенные нанотрубки имеют преимущества перед одностенными.

2) Бездефектная структура углеродных нанотрубок обеспечивает очень высокую электропроводность. Кроме того, волокнистые «электропроводные

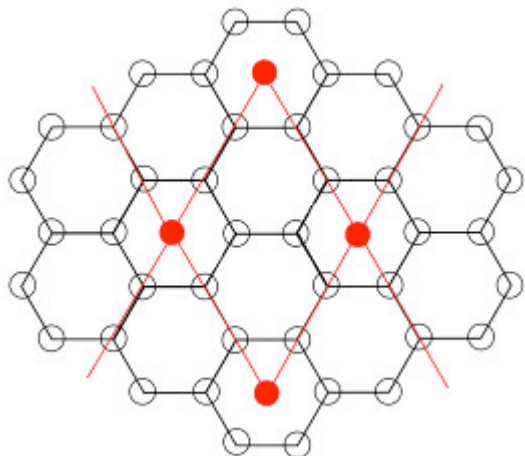
добавки» всегда эффективнее, чем порошки, потому что в последнем случае поток электронов преодолевает множество контактов между отдельными частицами, а контактные сопротивления обычно намного больше, чем сопротивление объема материала.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Как можно объяснить эти экспериментальные результаты? (2 балла)

Результат 1-й: образование LiC_6

Ограничение количества внедренного лития (максимальное соотношение $\text{Li}:\text{C}$ для графита составляет 1:6) можно объяснить, рассмотрев строение получаемого интеркалята. Литий входит между слоями графита и занимает наиболее выгодную для себя позицию: на равноудаленном расстоянии от атомов шестичленного кольца одного слоя, строго над атомом углерода другого. Рассмотрим схему координации атомов лития в слое. Из формулы следует, что на один атом лития приходится шесть атомов углерода, то есть в слое отсутствуют атомы C , не имеющие в прилежащем кольце атом лития. Следовательно, единственный возможный вариант заполнения таков:



Данная конфигурация является устойчивой, поскольку обладает максимально возможной симметрией.

Необходимо отметить, что часть электронов в интеркаляте переносится с Li на графитовый слой. Таким образом, дальнейшему внедрению лития будут препятствовать

- 1) высокая плотность заряда на углеродном слое,
- 2) стерические ограничения, связанные с необходимостью уменьшения расстояния Li-Li не только в горизонтальной (в слое), но и в вертикальной (между слоями) плоскости.

Результат 2-й: чистые нанотрубки имеют меньшую интеркаляционную емкость

Литий может координироваться как в каналах-промежутках между нанотрубками, так и проникать через дефекты стенки (циклы более C_9) и открытые, например, травлением, торцы во внутреннюю полость.

При координировании на внешней стороне трубок максимальная емкость равна таковой для графита – LiC_6 – полное «замащивание» поверхности атомами лития, дополнительно стабилизированное стенкой соседней трубки (подобно положению атомов лития между слоями графита). Таким образом, максимальная «внешняя» емкость достигается при использовании пучков ориентированных трубок (нанотрубок, упорядоченных в плотнейшей двумерной гексагональной упаковке). Отсюда – **первая причина** низкой интеркаляционной емкости – большинство получаемых трубок, во-первых, имеют **не слишком большое количество дефектов** и, как правило, **«закрытые» концы**, во-вторых, представляют собой скорее **клубки**, чем двумерно упорядоченные структуры, поскольку ориентировать и собирать нанотрубки в упорядоченные структуры очень сложно. Соответственно, такие материалы будут интеркалировать литий преимущественно лишь в местах контакта трубок, что весьма существенно снизит их интеркаляционную емкость по сравнению с теоретической.

После специальной химической или механической обработки, приводящей к образованию дефектов - «окон» и созданию многих открытых концов - «дверей» возможна дальнейшая интеркаляция лития. При этом емкость теоретически (квантово-механическое моделирование) может увеличиться до LiC_3 , а по некоторым сведениям и до LiC_2 (энергия, необходимая для внедрения очередного атома лития равна энергии образования кристаллической решетки лития). В тоже время, на практике, такие величины достижимы, пожалуй, только для «обрывков» нанотрубок, получаемых при измельчении углеродных нанотрубок в шаровой мельнице и представляющих собой очень короткие, открытые с двух сторон, трубки. Чем длиннее трубка, тем дальше от теоретической реальная емкость.

Дело в том, что реальные нанотрубки, имеют конечное число дефектов. При этом заполнение может происходить по следующей схеме: первые попадающие во внутрь атомы лития занимают ближайшие ко «входу» «места», поэтому последующим атомам лития необходимо не только проникнуть во внутрь и «занять место», но при этом миновать (либо «протолкнуть») те атомы, которые у же координированы внутри трубки. Таким образом, при ограниченном числе дефектов емкость будет ограничиваться только тем литием, который сможет «зайти» в области в близи дефектов. Поэтому вторая причина, опять же, **низкое число дефектов стенок** углеродных нанотрубок.

Следует также отметить, что при интеркаляции происходит перенос электронов с атомов лития на углеродные нанотрубки. Экспериментально такой перенос заряда можно наблюдать при помощи спектроскопии КР и метода ЯМР (подтверждение, что связь трубка-литий – ионная). Как следствие, уровень Ферми постепенно смещается к зоне проводимости нанотрубки, и в конечном итоге происходит вырождение зон, трубки приобретают металлическую

проводимость. **Электростатические факторы** также могут оказывать влияние на ограниченность интеркаляционной емкости трубок.

Результат 3-й: уменьшение емкости с повышением чистоты

Как показано выше, экспериментальная интеркаляционная емкость по литию для нанотрубки, как правило, меньше, чем для графита. Поэтому, очевидно, что примесь графита будет повышать наблюдаемую емкость – «добавочные» атомы лития будут интеркалированы в нем.

Как можно видеть из микрофотографий, публикуемых в тематических статьях, кроме собственно углеродных нанотрубок, обычно в образцах присутствуют примеси. Эта сажа, скорее всего, представляет собой графит, графен – небольшие листы, не свернувшиеся в трубки, способные «налипнуть» на поверхности трубок. Расположение таких листов будет аналогично расположению двух соседних слоев графита, отвечающее максимальному Ван-дер-ваальсовому взаимодействию. Такие «добавочные» «обрывки слоев» способствуют, по аналогии с графитовыми слоями, дополнительной интеркаляции лития. Также возможна их роль как дополнительных стабилизаторов уже координированного лития.

2. Чем процесс интеркаляции лития в одностенные углеродные нанотрубки принципиально отличается от процесса интеркаляции в многостенные нанотрубки? (1 балл)

С одной стороны, в многостенные трубки потенциально можно интеркалировать атомы лития между стенками отдельных слоев. С другой стороны, для проникновения в более глубокие трубки необходимо наличие как минимум открытых концов у нескольких внешних слоев.

Тем не менее, емкость многостенных трубок будет ниже, чем одностенных, потому что, во-первых, из всей трубки только внешний и внутренний слой могут иметь предельную емкость как для одностенной трубки, поскольку могут быть окружены двумя «слоями» внедренных атомов лития; для остальных слоев предельная теоретическая емкость равна таковой для графита. Кроме этого, поскольку интеркаляция лития вызывает деформацию трубки, может существовать и «топологический» предел, когда дальнейшее внедрение лития потребует термодинамически невыгодные деформации.

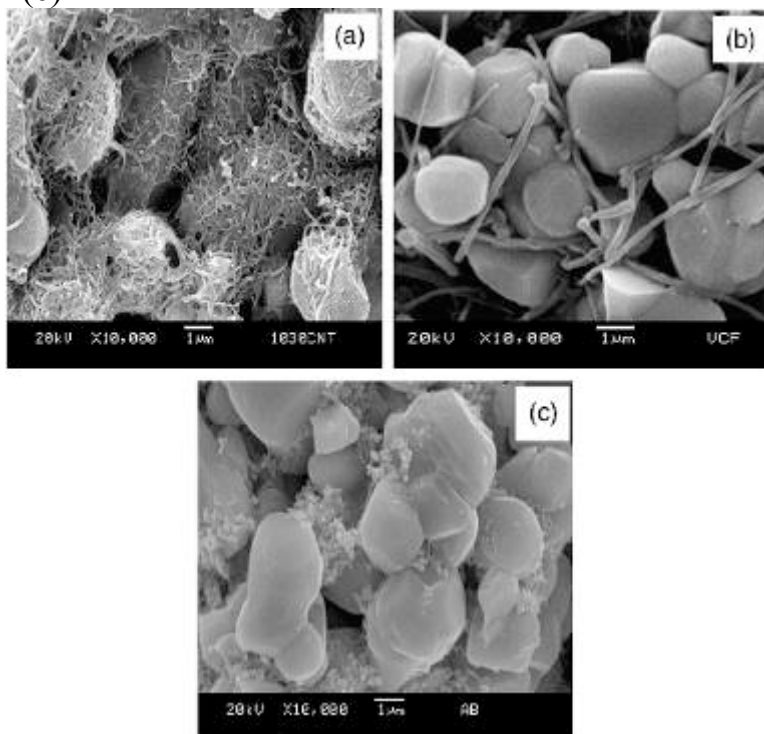
3. Почему именно нанотрубки являются очень удачной «электропроводящей добавкой»? (2 балла)

1) Отдельные углеродные нанотрубки обладают системой сопряженных π -связей, образованных делокализацией p -орбиталей атома углерода;

2) Тесный контакт с поверхностью снижает диффузионные расстояния для транспорта электронов и ионов лития;

3) имея нитевидную форму, переплетаются между собой и, благодаря многочисленным контактам между трубками, формируют разветвленную проводящую сеть (из законов электрической цепи следует, что при параллельном соединении резисторов, суммарное сопротивление цепи падает);

4) благодаря малым размерам и развитой поверхности имеют большую площадь контактов и с материалом. Ниже для сравнения приведены структуры, образуемые с материалом электрода: нанотрубок (а), углеродных волокон (б) и сажи (с)



Таким образом, для достижения эквивалентной проводимости, необходимо меньшая (по массе) добавка нанотрубок.

5) Обладают большей, чем у сажи и графита, химической устойчивостью (т.к. имеют меньше дефектных легко реагирующих структур вследствие отсутствия «краев» графитовых плоскостей), то есть меньше участвуют в побочных процессах, таким образом, повышая надежность и увеличивая срок службы аккумулятора

Кроме того, поскольку нанотрубки могут получаться в присутствии оксидов никеля и кобальта как катализаторов, можно делать готовый материал для электродов аккумуляторов непосредственно из смеси соответствующих оксидов и графита за один технологический процесс.

4. Можно ли углеродные нанотрубки полноценно заменить на неуглеродные – на основе дисульфида молибдена, оксида титана, оксида ванадия? Объясните Ваши выводы (2 балла)

Все три материала могут заменить углеводородные нанотрубки при изготовлении аккумуляторов.

Дисульфид молибдена, как и графит, имеет слоистую структуру, когда связи в слое прочнее связей между слоями. Нанотрубки из MoS_2 также имеют слоистую структуру и могут с успехом заменить углеродные нанотрубки в качестве анодного материала, так как в такую структуру между слоями могут обратимо, без разрушения, входить маленькие ионы лития, при этом по слоям нанотрубки за счет изменения степени окисления металла могут

«путешествовать» и электроны. Достаточно высокая интеркаляционная емкость ($\text{MoS}_2\text{Li}_{0,3}$ или более трех молей лития на один моль дисульфида молибдена).

TiO_2 – недостаток: малая проводимость, но невысокая деформация при интеркаляции, инертность к электролиту. Характеристики: плотность тока 0,24 А/г, высокая скорость заряжения – разряжения, стабильность после многих циклов заряжения – разряжения.

VO_x -алкиламиновые трубки способны интеркалировать литий, при этом, аналогично углеродным нанотрубкам, происходит перенос электронов на трубку, что вызывает сдвиг уровня Ферми в зону проводимости и превращает диэлектрик в хороший проводник. Сложность: изначально не проводят.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. В случае когда нанотрубки являются неочищенными интеркаляция преимущественно происходит в те примеси которые содержатся вместе с нанотрубками, т. е. сажу или графит. Когда мы имеем хорошо очищенный препарат интеркаляция происходит только в нанотрубки. В случае если препарат содержит одностенные нанотрубки количество интеркалированного лития значительно падает, в случае же, содержания многостенных нанотрубок емкость падает незначительно (см. ответ на вопрос 2).

2. В одностенных углеродных нанотрубках отсутствуют участки подобные графиту, то есть в одностенных нанотрубках нет слоев и литий может интеркалироваться только во внутреннюю полость нанотрубки, однако она имеет очень большой диаметр по сравнению с диаметром Li , а следовательно Li плохо координируется внутри нанотрубки и интеркаляция затруднена. В случае же многостенных нанотрубок литий интеркалируется не во внутреннюю полость, а между графитовыми слоями (стенками нанотрубок).

3. Нанотрубки представляют из себя свернутый лист из которого состоит графит (графеновый лист), хорошо известно, что в графите проводимость по слою на несколько порядков выше, чем проводимость между слоями, следовательно металлические нанотрубки (вектора хиральности $(m,0)$ и $(2n,n)$) обладают хорошей проводимостью по всей своей длине.

4. Нет нельзя, так как приведенные материалы являются полупроводниками, и при свертке их в нанотрубки проводимость сильно улучшатся не будет

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Увеличение количества внедрённого лития можно объяснить как суммарную ёмкость самих нанотрубок с литием и примесей. Уменьшение интеркаляционной ёмкости нанотрубок по сравнению с графитом можно объяснить тем, что литий более сильно связан внутри

нанотрубки и при недостаточном времени проведения измерительных экспериментов не весь выходит из канала нанотрубкию. Тогда как в графите такой проблемы нет (расстояние между слоями гораздо больше, чем диаметр нанотрубки, да и связывание с литием не такое сильное).

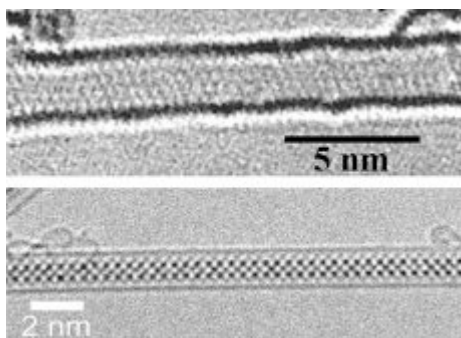
2. В многостенных углеродных нанотрубках возможна интеркаляция лития между соседними коаксиальными нанотрубками, что может приводить к повышению ёмкости.

3. Во-первых, они обладают электронной проводимостью. Во-вторых, они гораздо меньше по размеру, чем частицы сажи, а, следовательно, их можно намного более плотно упаковать к частицам оксида, что приведёт к увеличению процента извлекаемого лития из оксидов. А так же, обладая некоторой ёмкостью по литию, они могут быть дополнительным источником этих ионов, что будет способствовать возрастанию ёмкости.

4. В принципе можно, главное, чтобы такие нанотрубки обладали электронной проводимостью.

Среди представленных материалов в той или иной степени такая проводимость присутствует. К тому же в нанотрубки из этих материалов можно дополнительно интеркалировать литий, что повысит ёмкость батарей.

M10. Нанореактор (химия / материаловедение)



Наноконпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок (ФНМ МГУ, фотография ИК РАН) ; Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) на сегодняшний день являются одним из наиболее прочных материалов; согласно теоретическим оценкам их прочность на разрыв может достигать прочности графитового листа, т.е. ~ 1 ТПа. Такие выдающиеся механические свойства делают ОСНТ привлекательной армирующей добавкой для создания композитных конструкционных материалов нового поколения. К сожалению, достигнутые на настоящий момент значения реальной прочности одностенных нанотрубок на разрыв не превышают 100 ГПа, что делает особенно важной разработку методов направленной модификации ОСНТ для улучшения их характеристик. Одним из возможных подходов модификации ОСНТ является их заполнение ионными или ковалентными химическими соединениями. В этом случае в ОСНТ формируется «одномерный кристалл», который связывается со стенками ОСНТ посредством Ван-дер-Ваальсовых или ковалентных взаимодействий. Согласно данным РФЭС и КР-спектроскопии энергия этой связи составляет ~ 1 эВ/атом.

1. Объясните, почему реальная прочность ОСНТ настолько сильно отличается от теоретической (2 балла).
2. Используя энергии связи в объемных веществах и графите, оцените предел прочности на разрыв композитов $KI@OSNT$, $CuI@OSNT$, $Te@OSNT$, приняв хиральность ОСНТ как (10,10) и (19, 0) (5 баллов).
3. Обсудите, как изменятся электронные свойства ОСНТ при формировании во внутреннем канале нанотрубки одномерного кристалла KI , CuI , Te (3 балла).
4. Предложите методы синтеза наноконпозитов на основе ОСНТ, заполненных (а) ионными соединениями, (б) ковалентными соединениями (3 балла).

Макеева Екатерина Анатольевна

«Нанопроволока» – это монокристалл, в кристаллической решётке которого практически отсутствуют дефекты (дислокации). Кроме того,

поверхность нанопроволоки, имеющая чрезвычайно малый радиус кривизны (около 10 нм), сильно сжата и поэтому препятствует движению дислокации наружу, т.е. образованию микротрещины. Всё это приводит к тому, что у нанопроволок почти отсутствует пластические деформации, а предел прочности в десятки раз выше, чем у обычных образцов.

1. Объясните, почему реальная прочность ОСНТ настолько сильно отличается от теоретической (2 балла).

Большое снижение прочности при переходе от теоретических оценок для идеализированной структуры к реальным структурам обычно вызвано неидеальностью последних. Нанотрубки не имеют дефектов, характерных для кристаллических структур, но у них есть некоторые аналоги: они могут содержать 5-ти и 7-ми членные циклы, увеличивающие напряжения стенки (и следовательно облегчающие разрыв связей) в отдельных участках трубки, нарушения в структуре связей («аналог» вакансий в кристаллах), различного рода включения в стенки. Число этих дефектов растет с увеличением длины и радиуса трубки, а также зависит от способа получения (например, при получении в присутствии катализатора резко увеличивается число включений). Дефекты включения и «вакансии» встречаются нечасто, но существенно снижают прочность. Но увеличением ее длины даже маловероятные дефекты имеют большой шанс оказаться в трубке. В то же время, разрыв трубки происходит в наименее прочном месте. Соответственно, прочность будет стремиться к значению, обусловленному наиболее «критическими» дефектами. Реальная прочность, отличающаяся от теоретической в 10 раз в меньшую сторону, может говорить, например, о том, что из-за присутствия самых «существенных» дефектов («бокового окна» в трубке, включений в стенку, или «неправильно сросшиеся» в аксиальном направлении трубки), нагрузка приходится не на весь каркас трубки равномерно, а лишь на 10% ее поперечных связей.

2. Используя энергии связи в объемных веществах и графите, оцените предел прочности на разрыв композитов KI@ОСНТ, CuI@ОСНТ, Te@ОСНТ, приняв хиральность ОСНТ как (10,10) и (19, 0) (5 баллов).

а) Рассчитываем диаметры трубок:

$$D(n,m) = a_0/\pi * \sqrt{3 * (n^2 + m^2 + n * m)} ; a_0 = 0,142 \text{ нм (длина связи C-C)}$$

$$D(10,10) = 0,142/3,14 * (3 * (10 * 10 + 10 * 10 + 10 * 10))^{0,5} = 1,357 \text{ нм}$$

$$D(19,0) = 0,142/3,14 * (3 * (19 * 19))^{0,5} = 1,488 \text{ нм}$$

Тогда сторона вписанного в трубку квадрата:

$$a = D / \sqrt{2} = 0,707 * D$$

$$a(10,10) = 0,960 \text{ нм}$$

$$a(19,0) = 1,05 \text{ нм}$$

б) Непонятно, какой предел просят оценить: теоретический или экспериментальный.

Прочность нанотрубок равна прочности листа графита и, в первом приближении, не зависит от хиральности и диаметра трубки, и, соответственно, от количества связей в трубке. Отсюда выводится предположение, что, приближенно, прочность не зависит от количества связей (и их суммарной энергии), приходящихся на единицу длины нанотрубки. Отсюда следует интересный вывод, о том, что теоретическая прочность как одностенной, так и многостенной трубки будет одинакова. Будем считать, что прочность нанотрубок прямо пропорциональна энергии индивидуальной связи С-С в графите. Продолжая эту логику, получаем, что прочность для любого нанокристалла вещества, в первом приближении, также не должна зависеть от его диаметра (количества связей на единицу длины), и (предположим) тоже будет пропорциональна энергии связи. Тогда можно оценить прочность любого нанокристалла:

(теор. прочность НТ) * E(в кристалле) / E(С-С)

Энергия связи С-С в графите – 1,7 эВ.

Теллур – цепочки, данных по энергии связи нет, примем равной 1,13 эВ (как 1/2 энергии связи Te₂).

Энергия связи KI – 3,25 эВ

Энергия связи CuI по справочным данным не найдена (если только из цикла Борна-Габера).

Тогда:

теор. прочность нанокр KI = 1*3,25/1,7 = 1,9 ТПа

теор. прочность нанокр. Te = 1*1,13/1,7 = 0,66 ТПа

При нагрузке на нанотрубку с находящимся внутри нанокристаллом, теоретическую прочность будет определять наиболее прочный компонент. Поэтому введение менее прочного, чем трубка нанокристалла (равно как и создание многослойной трубки) не приведет к увеличению теоретической прочности материала. Теоретическая прочность может увеличиться лишь при введении нанокристалла с более прочными межатомными связями, чем связь СС в углероде.

Теперь перейдем к реальной прочности. По данной модели, введение нанокристаллов с соотношением E(связи) < 1ТПа/100ГПа * E(С-С) т.е < 0,1E(С-С) не приведет к увеличению прочности. Если E(связи) > 0,1 E(С-С), то нанокристалл может повысить прочность материала, «армируя» дефектные участки нанотрубок.

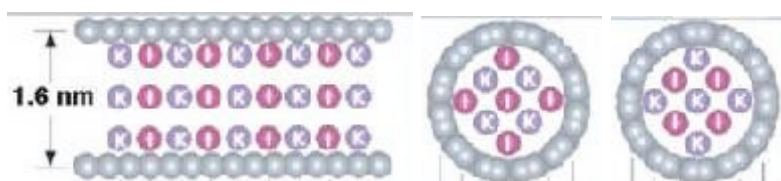
Возможно, таким способом действительно удастся создать наноконкомпозиты с очень высокой теоретической прочностью: стенки трубки будут стабилизировать квазиодномерный нанокристалл, предел прочности которого будет сравним с теоретическим, поскольку нанокристаллы не имеют дефектов (при полном заполнении канала).

С другой стороны, в условиях задачи приведены также индексы хиральности трубки, которые в параметры рассмотренной выше модели не входят.

Рассмотрим модель, включающую данные параметры.

У листа графита и нанотрубок суммарная проекция энергий на направление приложения нагрузки примерно совпадает, в то время как у заполняющего трубку вещества, в зависимости от кристаллографического направления (связанного с диаметром трубки) может достаточно сильно меняться проекция энергий связей на направление натяжения.

Кристаллическая упаковка ионных веществ CuI и KI в трубке должна происходить таким образом, чтобы величина суммы радиус-вектора $g(h,k,l)$ и удвоенного радиуса большего иона была максимально близка к стороне вписанного в трубку квадрата. Таким образом, зная параметры решетки (принимая ее за плотнейшую, т.к. наноразмеры будут стабилизировать плотные упаковки) и радиусы ионов можно рассчитать наиболее выгодный способ размещения нанокристалла в трубке, посчитать проекцию энергий связей на аксиальное направление, и таким образом уточнить теоретическую прочность.



Теллур, имеющий цепочечное строение, надо будет считать отдельно.

Экспериментальная прочность с учетом (n,m) будет также зависеть от того, насколько хорошо параметры кристаллической решетки вещества будут соответствовать размеру канала: при сравнении 2-х трубок разного диаметра, прочнее будет композит у той трубки, для которой найдется кристаллографическое направление с параметром, максимально близким к диаметру трубки. Таким образом, решетка будет менее искажена (больше прочность) и взаимодействия между кристаллом и стенками трубки будут максимальны, что также приведет к увеличению экспериментальной прочности.

3. Обсудите, как изменятся электронные свойства ОСНТ при формировании во внутреннем канале нанотрубки одномерного кристалла KI, CuI, Te (3 балла).

Трубка с индексами $(10,10)$ обладает металлическим типом проводимости, поэтому введение диэлектрических (KI), либо полупроводниковых добавок (CuI, Te) не вызовет сколько-нибудь значительных изменений. Единственное возможное следствие – некоторое снижение проводимости в случае электрон-акцепторного теллура, да и то несущественно.

Трубка с индексами $(19,0)$ имеет полупроводниковые свойства (n – тип проводимости). Диэлектрический йодид калия, опять же, не должен оказывать влияние на свойства трубки.

Введение донорной примеси (CuI) приведет к частичному переносу носителей заряда на трубку, формированию донорного уровня, и, как

следствие, росту уровня Ферми. Как следствие – снижение высоты барьера Шоттки для электронов на контакте композитной трубки с металлом.

Теллур является полупроводником р-типа, введение данного вещества в НТ приведет к формированию акцепторных уровней и, соответственно, к снижению уровня Ферми и снижению барьера Шоттки на контакте металл-НТ(композит) для дырок.

Этот эффект может иметь важное значение для создания полупроводниковых приборов (например, для создания полевого транзистора).

4. Предложите методы синтеза нанокompозитов на основе ОСНТ, заполненных (а) ионными соединениями, (б) ковалентными соединениями (3 балла).

Поскольку через дефекты стенок могут проникать только ионы малых радиусов, то для доступа к внутренней полости, сначала необходимо «сравить» края трубки. Они содержат повышенное число более напряженных 5-ти членных циклов, которые будут окисляться в первую очередь. Поэтому трубки «открываются» при действии кислорода воздуха $>700^{\circ}\text{C}$ или HNO_3 . Поскольку трубка является тонким капилляром, то жидкости, смачивающие графит, будут втягиваться в нее силами поверхностного натяжения. Таким образом, можно получить композиты как ионных, так и ковалентных веществ, которые смачивают НТ и имеют поверхностное натяжение ниже определенного предела, имеют достаточно низкую температуру плавления (чтобы в расплаве была стабильна нанотрубка), не реагируют при температуре плавления с трубкой. Достаточно маленькие молекулы могут проходить через дефекты в стенках (необязательно, чтобы были открыты концы трубки, могут быть «окна» на стенках). Поскольку вода смачивает НТ, то растворы ионных веществ попадают в полость трубки, соль кристаллизуется на стенках (но так можно получить гораздо меньшее заполнение). Таким же образом можно заполнять трубку нерастворимыми в воде ковалентными веществами, используя органические растворители. Плохо смачивающие НТ вещества можно «заталкивать» в поры под очень большим давлением (например, свинец). Можно использовать химические превращения для получения внутри трубки необходимых веществ: например, никель (который в расплавленном состоянии реагирует с НТ) - восстанавливая водородом полученный прокаливанием соли оксид никеля. Можно также использовать капиллярную конденсацию из пара. Для синтеза композитов НТ с закрытыми концами можно добавлять материал к катализатору (степень заполнения будет небольшая).

Ковалентные соединения легко заполняют внутреннюю полость нанотрубок с частично вытравленными дефектами при нагревании в запаянной вакуумированной ампуле до температуры выше температуры сублимации. В трубку можно «загнать» неустойчивые на воздухе вещества.

Харламова Марианна Вячеславовна

1) Уникальные физические свойства углеродных нанотрубок определяются их необычной структурой и практически полным отсутствием структурных дефектов. К наиболее интересным их них относится высокая механическая прочность ОСНТ, связанная с возможностью перестройки структуры под действием механических напряжений – модуль упругости и предел прочности на разрыв у единичной нанотрубки на порядок превосходит значения для высокопрочной стали. С другой стороны, волокна нанотрубок являются рекордсменами по электропроводности при комнатной температуре и недалеко от сверхпроводников по максимальным плотностям тока. На этом основывается одно из наиболее перспективных применений ОСНТ в качестве проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств. Кроме того, одномерная структура трубки в сочетании с высокой электронной проводимостью обуславливает возможность их применения в качестве электронных эмиттеров.

Снижение прочности материала при переходе от графитового листа к нанотрубке обусловлено тем, что при формировании нанотрубки происходит переход от более выгодной пространственной структуры к менее выгодной, искаженной. При формировании нанотрубки происходит искажение углов (особенно на ее концах), длин углерод-углеродных связей, на концах трубки происходит переход в пространственно невыгодную структуру, поскольку мы переходим от двумерного случая (плоского графитового листа) к трехмерному. Переход в менее выгодную структуру обуславливает понижение прочности нанотрубки.

2)

Расчитаем диаметры нанотрубок с индексами хиральности (10,10) и (19,0) они равны:

$$d = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}$$

$$d_{10,10} = \sqrt{10^2 + 10^2 + 100} \frac{\sqrt{3} \cdot 1,42 \text{ \AA}}{3,14} = 13,56 \text{ \AA}$$

$$d_{19,0} = \sqrt{19^2} \frac{\sqrt{3} \cdot 1,42 \text{ \AA}}{3,14} = 14,88 \text{ \AA}$$

Энергии связей: Те-Те 260,7 КДж/моль ($4,33 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи: Те-Те 2,5574 \AA.

Рассчитаем силу, которая необходима, чтобы порвать одну связь из предположения, что для разрыва связи необходимо удвоить её длину.

$$F_{\text{ед.}} = \frac{E_{\text{на.}}}{l_{\text{науче}}} = \frac{4,33 \cdot 10^{-19} \text{ \AA} \cdot \text{e}}{2,557 \cdot 10^{-10} \text{ \AA}} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ н}$$

Энергия связи КИ 323,0 КДж/моль ($5,36 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи 3,0478 \AA

Ангстрема

$$F_{\text{ед.}} = \frac{E_{\text{на.}}}{l_{\text{науче}}} = \frac{5,36 \cdot 10^{-19} \text{ \AA} \cdot \text{e}}{3,047 \cdot 10^{-10} \text{ \AA}} = 1,76 \cdot 10^{-9} \text{ н}$$

Энергия связи CuI 218 КДж/моль ($3.16 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи 2.62 Ангстрема

$$F_{\text{ед.}} = \frac{E_{\text{на.}}}{l_{\text{на.}}} = \frac{3.16 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{2.62 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$$

Энергия связи С-С 332 КДж/моль ($5.51 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом) Длина связи 1.42 Ангстрема

$$F_{\text{ед.}} = \frac{E_{\text{на.}}}{l_{\text{на.}}} = \frac{5.51 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{1.42 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$$

Приблизительная сила, чтобы оторвать кристалл от трубки (на атом)

$$F_{\text{ед.}} = \frac{E_{\text{на.}}}{l_{\text{на.}}} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{5 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}$$

Теперь рассчитаем, сколько связей надо порвать, чтобы разорвать трубку с одномерным кристаллом внутри

Две связи в интеркалированном кристалле (по микрофотографии) + две связи кристалла с нанотрубкой + связи углерод-углерод в нанотрубке.

$$N_{10,10} = \frac{\pi d}{l_{\text{с-с}}} = \frac{3.14 \cdot 13.56}{1.42} = 30$$

$$N_{19,0} = \frac{\pi d}{l_{\text{с-с}}} = \frac{3.14 \cdot 14.88}{1.42} = 33$$

$$\sigma(\text{Te@CuI})_{10,10} = \frac{30 \cdot 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 1.76 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}}{\pi(13.56 \cdot 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 8.35 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{Te@})_{10,10} = \frac{30 \cdot 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}}{\pi(13.56 \cdot 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 8.34 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{CuI@})_{10,10} = \frac{30 \cdot 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}}{\pi(13.56 \cdot 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 8.27 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{Te@})_{19,0} = \frac{33 \cdot 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}}{\pi(14.88 \cdot 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 7.60 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{CuI@})_{19,0} = \frac{33 \cdot 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 1.76 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}}{\pi(14.88 \cdot 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 7.60 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

$$\sigma(\text{CuI@})_{19,0} = \frac{33 \cdot 3.88 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ Н} + 2 \cdot 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ Н}}{\pi(14.88 \cdot 10^{-10} \text{ м} / 2)^2} = 7.54 \cdot 10^{10} \text{ Па}$$

3) Несмотря на то, что одностенные нанотрубки были открыты 15 лет назад, все возрастающий к ним интерес во многом связан с возможностью направленного изменения

структуры и свойств ОСНТ путем внедрения различных неорганических соединений во внутренние каналы нанотрубок. Этот интерес, в первую очередь, вызван все еще нерешенной проблемой получения одностенных нанотрубок, обладающих заданной хиральностью и электронными свойствами. Подход, связанный с внедрением в каналы ОСНТ веществ, энергия Ферми которых лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π - сопряженной системы

орбиталей углеродной нанотрубки, позволяет управлять электронными свойствами ОСНТ без необходимости их разделения на металлические и полупроводниковые трубки. Так, введение в каналы металлических ОСНТ доноров электронов с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости нанотрубок, или металлических соединений, обладающих высокой плотностью свободных электронов, приводит к повышению уровня Ферми ОСНТ и увеличивает плотность электронов на углеродных стенках, что проявляется в лучшей проводимости нити композита “1D кристалл@ОСНТ” по сравнению с незаполненными нанотрубками. В свою очередь, интеркаляция в металлические ОСНТ акцепторов электронов или полупроводниковых соединений с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ, наоборот, может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние. При этом электронные свойства полученных композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов, электронные переходы внутри единичной нанотрубки.

Дополнительным стимулом к исследованию одностенных нанотрубок, заполненных различными неорганическими соединениями, является возможность получения таким образом нанокompозитных материалов со свойствами, не характерными для пустых ОСНТ, например, обладающих сверхпроводимостью или ферромагнитным поведением после внедрения в их каналы фуллеренов или магнитных наночастиц (Fe, Co), соответственно. Отметим, что внедрение функциональных материалов – магнитных, металлов или полупроводников – позволяет управлять проводимостью этих наноструктур с помощью внешних воздействий, например, магнитного поля и освещения. С другой стороны, механические свойства ОСНТ (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба) сильно зависят от межатомного расстояния в графитовом слое, которое может варьироваться приложением положительного или отрицательного внешнего давления благодаря отклонению диаметра внутреннего канала нанотрубок от кратности параметру решетки внедряемых соединений. Таким образом, введение во внутренний канал ОСНТ некоторых неорганических соединений открывает путь для модификации механических свойств образующихся нанокompозитов по сравнению со свойствами незаполненных нанотрубок. Полученные с помощью описанного подхода нанокompозиты представляют собой новый класс наноразмерных материалов, которые могут быть использованы как основные элементы наноэлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить для повышения прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также быть использованы для армирования полимеров. Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная

зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (~0,4 - 2 нм). При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их анизотропией, что представляет огромный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных целей.

В связи с описанным выше, после заполнения ОСНТ иодидом калия (диэлектрик) электронная структура нанотрубок будет полностью сохраняться и будет отсутствовать взаимодействие между одномерными кристаллами KI и ОСНТ.

В структуре нанотрубок наблюдаются значительные изменения после заполнения их каналов одномерными кристаллами CuI. Во-первых, по литературным данным, в спектре CuI@ОСНТ происходит полное погасание оптических переходов ES_{11} между первыми сингулярностями Ван-Хова полупроводниковых ОСНТ, по-видимому, связанное с уходом электронов именно с этих энергетических уровней вследствие их акцептирования внедренными нанокристаллами CuI. Во-вторых, в оптическом спектре образца CuI@ОСНТ наблюдается значительное уменьшение (в 2-3 раза) интенсивности переходов EM_{11} , ES_{22} и ES_{33} . Кроме того, в композите CuI@ОСНТ происходит сильный сдвиг всех пиков в низкоэнергетическую область (на 0,03-0,14 эВ), что соответствует сужению энергетических зазоров между сингулярностями Ван-Хова в нанотрубках после заполнения их каналов наночастицами CuI. Все описанные изменения в спектрах оптического поглощения образца CuI@ОСНТ по сравнению с чистыми ОСНТ свидетельствуют о сильном взаимодействии стенок нанотрубок с внедренными нанокристаллами йодида меди, приводящему к существенному изменению электронной структуры нанотрубок в композите CuI@ОСНТ.

При заполнении ОСНТ теллуром происходит упрочнение C-C связи нанотрубок и, как следствие, увеличение энергии радиальных колебаний ОСНТ. Увеличение силы связи C-C коррелирует с силой электрон-акцепторных свойств (средством к электрону) атомов халькогена, что может являться следствием переноса заряда со стенок ОСНТ на атомы внедренного вещества, или, что более вероятно, в результате прямого связывания атомов углерода и атомов халькогена посредством негибридизованных p_z -орбиталей, выходящих из графеновой плоскости нанотрубки. Во втором случае происходит связывание противоположных стенок нанотрубок через взаимодействие углерод-халькоген и ковалентные связи халькоген-халькоген в одномерном кристалле. Отметим, что оба описанных эффекта приводят к изменению электронной структуры нанотрубок, вызванному снижением электронной плотности на стенках ОСНТ.

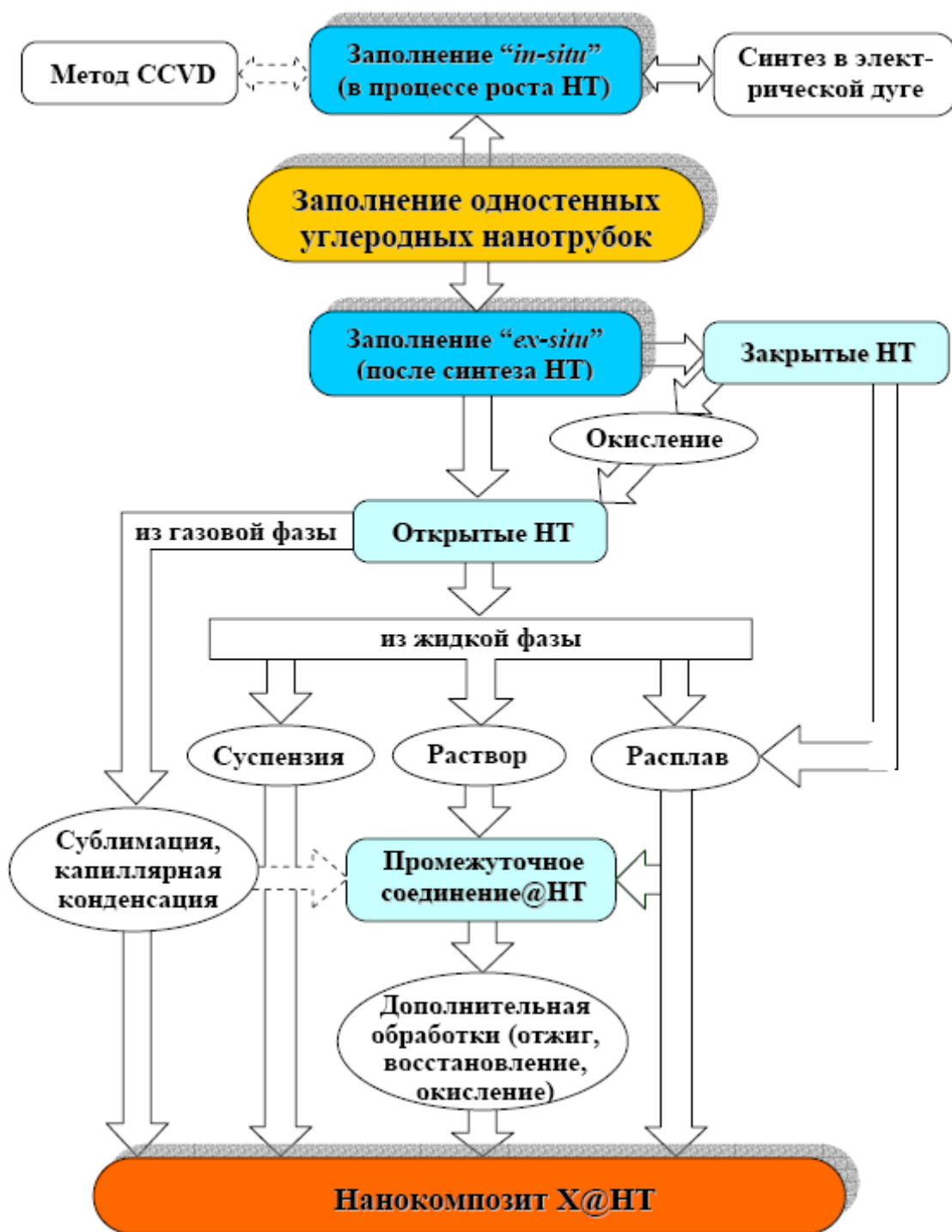
4) Методы синтеза композитов на основе ОСНТ:

Ниже приведена довольно обширная классификация возможных методов получения композитов на основе ОСНТ. Эти методы позволяют получать

нанотрубки, заполненные ионными соединениями или ковалентными соединениями (подробнее см. в тексте).

В настоящее время существует несколько методов заполнения углеродных нанотрубок различными неорганическими соединениями. Общая схема получения нанокомпозитов “соединение X@НТ” представлена на рисунке (см. ниже) и включает два основных направления: заполнение в процессе роста нанотрубок (*in-situ*) и внедрение из газовой или жидкой фазы после синтеза углеродных нанотрубок (*ex-situ*). В связи с тем, что одностенные нанотрубки обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром и максимальным отношением длины к диаметру, основной интерес для формирования одномерных кристаллов во внутренних каналах нанотрубок представляют именно одностенные, а не многостенные нанотрубки, поскольку они выступают в качестве идеального темплата для создания композитов “1D кристалл@ОСНТ” и вследствие наиболее четкого проявления в них роли интеркалированных соединений.

Метод заполнения одностенных углеродных нанотрубок в процессе их каталитического роста (или *in-situ* метод) является прямым, одноступенчатым и, как следствие, самым простым из всех известных подходов. Сегодня существует два метода получения нанотрубок, которые позволяют реализовывать *in-situ* стратегию для их заполнения: это процесс CVD и электродуговой синтез (рисунок). Согласно литературным данным, в настоящее время известно лишь небольшое количество работ, посвященных заполнению одностенных нанотрубок методами *in-situ*. Отметим, что в применении к одностенным нанотрубкам основным недостатком стратегии *in-situ* является его низкая эффективность по сравнению с заполнением многостенных нанотрубок – практический выход заполненных ОСНТ составляет не более нескольких процентов. Указанные ограничения *in-situ* методов, в том числе и в применении к одностенным нанотрубкам, способствовали разработке *ex-situ* подходов к их заполнению.



Заполнение предварительно синтезированных нанотрубок (*ex-situ* метод) является наиболее универсальным методом, поскольку позволяет заполнять одностенные нанотрубки практически любыми материалами. Этот подход осуществляется в несколько этапов и может быть проведен из газовой или жидкой фазы в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находится внедряемое соединение в момент контакта с внутренними каналами углеродных нанотрубок (см. рисунок). Синтез из жидкой фазы, который часто называют капиллярным методом, подразумевает применение методов мягкой химии для введения в нанотрубки суспензий, растворов или расплавов

низкоплавких соединений. При этом жидкая фаза как бы “втягивается” во внутренние каналы нанотрубок за счет капиллярных сил. Для наблюдения капиллярного эффекта ключевым фактором является взаимодействие между жидкостью и твердой поверхностью нанотрубок – соединение должно хорошо смачивать ОСНТ. При использовании *ex-situ* методов заполнения нанотрубок важными параметрами также являются растворимость, температура плавления, кипения и разложения внедряемых соединений, а также диаметр нанотрубок. Кроме того, поскольку каналы нанотрубок, как правило, заполнены адсорбированными молекулами газов, и по крайней мере один из концов закрыт фуллереновой полусферой, для применения *ex-situ* методов требуется дополнительная стадия открытия концов нанотрубок и проведение экспериментов в вакууме. Заполнение одностенных нанотрубок различными соединениями из газовой фазы предполагает контакт предварительно открытых ОСНТ с парами внедряемого соединения, который осуществляется в вакуумированной кварцевой ампуле. Запаянную ампулу, как правило, нагревают до температуры испарения или сублимации вводимого материала или немного выше нее. В процессе отжига происходит диффузия или капиллярная конденсация паров

внедряемого соединения в каналах нанотрубок, а в ходе охлаждения системы – его кристаллизация. Описанный метод является двухступенчатым и наиболее часто используется для заполнения углеродных нанотрубок фуллеренами – ковалентными соединениями (например, C₇₀), имеющими высокое сродство к поверхности нанотрубок и низкие температуры сублимации (~350°C). Согласно исследованиям, внедрение фуллеренов происходит через концы и дефекты в стенках ОСНТ и сильно зависит от температуры, времени обработки и меньше – от парциального давления паров вводимого материала. Более того, для снижения эффективности обратного процесса деинтеркаляции материала и обеспечения им достаточного времени пребывания на поверхности нанотрубок, позволяющего молекулам достичь открытых концов ОСНТ, следует использовать невысокие температуры синтеза. Кроме того этот метод нуждается в длительных временах (~ 2 суток), позволяющих провести равномерное и полное, практически 100% заполнение каналов ОСНТ. Для соединений, не обладающих таким высоким сродством к графиту, как фуллерены, например, Se, ZrCl₄, или Re_xO_y, механизм заполнения нанотрубок несколько отличается и относится, скорее, к капиллярной конденсации материала. Основным недостатком описанного подхода является то, что внедряемое соединение должно иметь температуру испарения или сублимации ниже 1000°C, чтобы минимизировать возможность протекания реакции с углеродом и избежать замыкания концов нанотрубок. Более того, выбор ограничен соединениями (как правило, оксидами или солями), которые должны сублимироваться без разложения. Одним из недостатков метода является преимущественное образование отдельных кластерных наночастиц соединений, в то время как для практического использования композитов (например, в наноэлектронике) требуется непрерывное заполнение внутренних каналов

нанотрубок. Этот недостаток может быть частично преодолен, например, в случае внедрения в каналы ОСНТ фуллеренов, использованием длительных времен синтеза (~2 суток).

Заполнение ОСНТ из жидкой фазы проводят так называемым капиллярным методом, включающим в себя пропитку открытых нанотрубок растворами или расплавами выбранных соединений. Этот метод синтеза, особенно в случае использования растворов, часто предполагает дальнейшую модификацию композитов отжигом при 45-450°C, фотолизом, электронным пучком, химическим или термическим восстановлением (либо окислением) для формирования в каналах ОСНТ наночастиц металлов или их оксидов, обладающих достаточно высокими температурами плавления для их прямого введения в нанотрубки из расплава. Кроме того, для удаления избытка соединения, оставшегося на внешней поверхности ОСНТ, часто требуется процедура отмывки образца или его нагревания в динамическом вакууме. Последний способ является более предпочтительным, поскольку позволяет избежать обработки нанотрубок жидкой фазой, ведущей к загрязнению растворителем, а также стадии фильтрации, приводящей к уплотнению полученного нанокompозита. Таким образом, описанная *ex-situ* стратегия является многоступенчатой и осуществляется в 2-4 стадии.

Таким образом, *ex-situ* метод из растворов, с одной стороны, открывает широкие возможности для заполнения ОСНТ самыми различными соединениями – металлами, оксидами, хлоридами и соединениями сложного состава, но с другой стороны, обладает множеством недостатков. Во-первых, этот подход осуществляют в несколько этапов, и следовательно, он достаточно трудоемок. Во-вторых, в процессе проведения химической модификации композитов возможно образование остаточных загрязнений каналов ОСНТ используемыми реагентами или растворителем. В-третьих, недостатком этого метода является неоднородное заполнение каналов, то есть в результате синтеза часть нанотрубок остаются пустыми. Это, по-видимому, вызвано достаточно медленной скоростью заполнения ОСНТ, а также присутствием растворителя. Наконец, основным недостатком является принципиальная невозможность полного (100%) заполнения каналов ОСНТ, в то время как для практических применений требуется однородность полученных композитов. Действительно, удаление растворителя или образование газообразных продуктов в ходе термической обработки (которые затем покидают каналы ОСНТ)

приводит к формированию отдельных кластерных частиц длиной от 2 до 100 нм, при этом

максимальная степень заполнения обычно составляет 25-30%. Отметим также, что наночастицы, полученные описанным *ex-situ* методом, носят чаще всего поликристаллический характер, в то время как с фундаментальной точки зрения наибольший интерес

представляют монокристаллические наночастицы, образованные в ограниченном пространстве внутренних каналов одностенных нанотрубок. Проблема непрерывного и однородного заполнения каналов ОСНТ была

решена при использовании *ex-situ* метода заполнения нанотрубок из расплава, который позволяет в 2-3 раза (по сравнению с методами мокрой химии) увеличить степень их заполнения. Этот метод основан на капиллярной пропитке одностенных нанотрубок расплавами соединений, который проводят в вакууме при температурах на 10-100°C выше точки плавления вв одимого материала, с последующим медленным охлаждением системы для кристаллизации внедренных наночастиц. Описанный *ex-situ* метод синтеза позднее был успешно реализован для формирования в каналах ОСНТ наночастиц различных галогенидов (ионных соединений): (Li/Na/Cs/K/Rb/Ag)I, CsCl(Br/I), AgCl_xBr_yI_z, (Ca/Cd/Co/Sr/Ba/Pb/Hg)I₂, (Na/Cs/Ti)Cl, Al₂(Cl/I)₆, (La/Nd/Sm/Eu/Gd/Tb/Ho/Yb/Ru/Au/Y)Cl₃, (La/Ce/Pr/Nd/Gd)I₃, (Cd/Fe/Co/Pd)Cl₂, (Hf/Th/Zr/Pt)Cl₄, (Te/Sn)I₄, WCl₆.

Отметим также, что описанный метод заполнения из расплава может быть успешно применен и для формирования так называемых “реародс” – одностенных нанотрубок, заполненных фуллеренами, эндофуллеренами (Mx@Cn) или допированными фуллеренами. Эндофуллерены, как правило предварительно синтезируют методом электрической дуги с добавлением металлических примесей в графитовый анод (например, Gd

для получения Gd@C82). После этого смесь открытых ОСНТ (окислением при 450°C в течение 30 мин в токе сухого воздуха) и эндофуллеренов отжигают в вакуумированной

при 200 °C ампуле в течение нескольких дней при температурах 400-500°C. В настоящее время этот метод позволил заполнить ОСНТ огромным набором различных фуллеренов (C₆₀, C₇₀, C₈₀, C₈₄, C₇₈, C₉₀), включая также допированные (Cs, K, FeCl₃) фуллерены, и эндофуллерены (N@C₆₀, La₂@C₈₀, Sc₃N@C₈₀, Er_xSc_{3-x}N@C₈₀, Dy₃N@C₈₀, Gd@C₈₂, La@C₈₂, La₂@C₈₂, Dy@C₈₂, Sm@C₈₂, Sc₂@C₈₄ и Gd₂@C₉₂).

Резюмируя все описанные закономерности *ex-situ* метода из расплава отметим, что основными его достоинствами, кроме возможности заполнения ОСНТ широким спектром материалов, является его относительная простота (обычно одна стадия вместо 2- 4 в методе заполнения из растворов, часто минуя процедуру открытия нанотрубок), однородность получаемых образцов, высокая степень заполнения каналов нанотрубок (до 90%) и высокая кристалличность получаемых наночастиц. Большим достоинством является также отсутствие загрязнений систем X@ОСНТ растворителями и побочными продуктами синтеза (оксидами, карбидами), как это обычно происходит при использовании других методов синтеза композитов. Таким образом, капиллярный метод заполнения одностенных нанотрубок из расплава по совокупности описанных параметров является самым эффективным из всех существующих в настоящее время подходов, что делает его использование для создания композитов на основе ОСНТ наиболее перспективным.

Выше была приведена довольно обширная классификация возможных методов получения композитов на основе ОСНТ. Эти методы позволяют получать

нанотрубки, заполненные ионными соединениями или ковалентными соединениями.

Смирнов Евгений Алексеевич

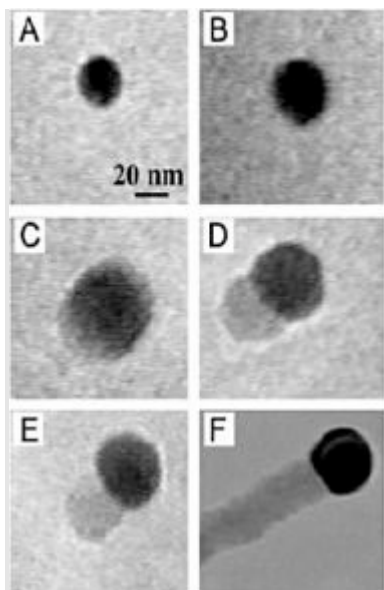
1. Это возможно, вследствие, во -первых, дефектной структуры самой нанотрубки, к примеру, симметричное замещение 6-членных колец на 5-членных, во -вторых, перестройки структуры самой нанотрубки при деформации (при этом так же могут возникать дефекты), а, в-третьих, методики проведения самого эксперимента.

2. Механические свойства должны улучшаться, так появляется дополнительно связывание внутри самой нанотрубки. Теоретическая прочность должна возрасти примерно на 10-20%.

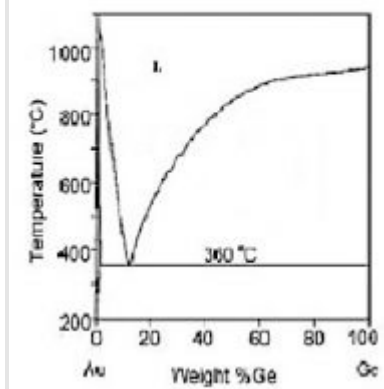
3. В зависимости от того, какая ОСНТ была вначале, её свойства могут изменяться по -разному. В случае ионных соединений (КИ) возможно периодическое изменение уровня Ферми, CuI с сильным вкладом ковалентного связывания, скорее всего, приведёт к увеличению ширины запрещённой зоны. Внедрение атомов полупроводникового материала может так же влиять на уровень Ферми ОСНТ и приводить к образованию полупроводника с различными примесными уровнями, которые зависят от количества введённого вещества.

4. Известно, что ОСНТ обладают капиллярным эффектом, т.е. способны втягивать внутрь себя различные вещества. Следовательно, как один из методов интеркаляции нанотрубок можно предложить помещение их в расплав без доступа воздуха различных веществ, так как термическая стабильность углеродных нанотрубок достаточно высока. Для этого необходимо «открыть» нанотрубки, т.е. удалить «шапки» на её концах. Это возможно сделать с помощью азотной кислоты при достаточном нагревании. Однако, необходимо помнить, что внутрь канала нанотрубки пр оникает жидкость, если её поверхностное натяжение невелико, следовательно, для ввода интеркалятов нужно использовать растворители с низким поверхностным натяжением. Соответственно, ионные соединения можно интеркалировать из раствора, а ковалентные из расплава.

M11. Усики (химия / материаловедение)



Известно, что получить нанопроволоки (нановискеры) германия и многих других полупроводниковых материалов можно при использовании наночастиц золота, осажденных на соответствующую подложку (например, кремниевую). При этом золото выступает в качестве своеобразного «катализатора». Для получения нанопроволок газообразный прекурсор (GeI_2) разлагают при 800°C в камере низкого давления в присутствии 20 нм – частиц золота. Рисунки А–F показывают наблюдение *in situ* процесса формирования нанопроволоки в поле зрения просвечивающего электронного микроскопа.



Иллюстрации к задаче

1. Используя фазовую диаграмму системы Ge-Au, объясните процессы, происходящие при формировании нанопроволоки на Рис. B-F (Рис. A – исходная наночастица золота) (2 балла). Почему наблюдается рост вискерев и как контролировать их диаметр (2 балла)? В чем заключается механизм «каталитического» и «темплатного» влияния золота (2 балла)? Каково должно быть соотношение поверхностных энергий на границах раздела «вискер-газовая фаза», «вискер-золото», «золото-газовая фаза» и почему (2 балла)? Как называется этот способ роста кристаллов (1 балл)?

2. При использовании частицы золота значительно большего размера (>100 нм) происходит образование большого количества дефектных структур и «пучков» нанопроволок. Почему? (1 балл)

3. Являются ли полученные нанопроволоки поликристаллическими или монокристаллическими и почему (2 балла)? Какова обычно кристаллографическая ориентация нанопроволок и почему (3 балла)?

4. Где могут использоваться на практике полученные нанопроволоки (2 балла)?

1. В данной задаче описан рост квази-одномерных нанокристаллов германия по методу "пар-жидкость-кристалл" (сокращенно ПЖК). Суть данного метода отражается в его названии - источником вещества для будущего кристалла служит газовая фаза (данном случае GeI_2), а жидкая фаза (капля золота) играет вспомогательную роль.

Подробнее рассмотрим механизм на примере приведенных в задаче данных Просвечивающей Электронной Микроскопии.

Рис. А. Исходный кластер золота (20 нм), помещенный на кремниевую подложку. (T меньше температуры плавления кластера)

Рис. В. Температура равна $T_{\text{синтеза}}$ (800°C), поверхность кластера Au начинает плавиться. Стоит отметить, что плавление частиц нанометровых размеров может быть значительно ниже температуры плавления объемного образца ($1064,4^\circ\text{C}$). Этот факт объясняется тем, что приповерхностные атомы (доля которых в нанокристаллах значительно больше, чем в макрообразцах) обладают большей подвижностью за счет нескомпенсированности их координационного окружения. Это ведет к тому, что критерий плавления Линдемана (при температуре плавления квадрат амплитуды тепловых колебаний должен составлять около 0,02 от квадрата периода кристаллической решетки) достигается при более низких температурах.

***примечание:** Температура синтеза должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить, во-первых, необходимую концентрацию германия в газовой фазе, во-вторых, превышать эвтектическую температуру в системе, чтобы была возможность образования жидкого сплава в системе, в то же время, она не должна превышать температуру плавления германия (938°C) - иначе не будет кристаллизации.

Рис. С. Кластер поглощает германий из газовой фазы (получающийся разложением GeI_2), увеличиваясь при этом в объеме. Когда содержание германия превышает 4-5%, начинает образовываться жидкий сплав германий-золото. Причем сплав формируется только на поверхности, а с ростом концентрации германия в каплю сплава превращается весь кластер золота.

Указанное содержание отвечает пересечению линии ликвидуса с прямой, отвечающей температуре синтеза - 800°C .

Рис. D. Содержание германия в жидком сплаве превышает некоторую критическую величину (пресыщение, 50-60%), после чего начинаем наблюдать выпадение Ge на поверхности капли золота - стадия зарождения кристалла (нуклеации).

Рис. E, F Германий, поступающий в сплав из газовой фазы, "откладывается" на границе кристалл-жидкость, длина образующейся частицы постепенно увеличивается и она обретает нитевидную форму.

Таким образом, движущей силой роста вискероидов является непрерывное поступление материала на границу кристалл-сплав, при этом максимальное

пресыщение образуется именно на этой границе. Вторичная нуклеация при малом диаметре капли сплава оказывается энергетически не выгодной.

Диаметр растущего кристалла определяется диаметром основания капли золота, из которой он вырастает. Варьируя размер исходных кластеров, а также температуру синтеза (рост T приводит к снижению поверхностного натяжения капли, и таким образом, росту ее диаметра) можно контролировать диаметр растущих вискеро́в.

Роль золота:

1) Капля золота легко (и быстро) растворяет пары германия, что приводит к непрерывному насыщению сплава и "высаживанию" германия на границе раздела сплав-кристалл. Каталитическая роль золота заключается в том, что скорость роста кристалла германия в одном из кристаллографических направлений, определяемая суммарной скоростью этих процессов, больше, чем скорость роста кристалла из пара. При этом адсорбция германия на боковых гранях, которая могла бы привести к неоднородности размеров и форм (дендриты) получаемых кристаллов, оказывается кинетически не выгодна.

2) Как уже упоминалось, диаметр вискера определяется диаметром основания капли золота, из которой он растет. Применяя однородные по размеру кластеры золота можно получить однородные по диаметру вискеро́в.

Кроме этого, золото не образует с германием твердых растворов, что исключает загрязнение кристаллов этим металлом.

Соотношение поверхностных энергий на границах раздела.

Поверхностная энергия - энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз, избыточная по сравнению с энергией в объеме ϵ . Обычно, говоря о поверхностной энергии, имеют в виду удельную свободную поверхностную энергию σ (поверхностное натяжение).

Направление роста определяется наименьшим энергетическим барьером. Чтобы реализовывался описанный выше механизм, необходимо, во-первых, чтобы капля золота хорошо смачивала поверхность вискера, т.е.

$$\sigma_{\text{(виск-газ)}} > \sigma_{\text{(виск-зол)}}$$

Во-вторых, чтобы процесс образования жидкого сплава Ge-Au был более энергетически выгодным, чем адсорбция Ge на боковых гранях вискера:

$$\sigma_{\text{(виск-газ)}} > \sigma_{\text{(зол-газ)}}$$

2. При использовании частицы золота значительно большего размера (>100 нм) возможно возникновение одновременно нескольких центров нуклеации в одной капле сплава с последующим

1) срастанием кристаллов, в результате чего образуются дефектные структуры;

2) самостоятельным ростом нескольких кристаллов из каждого зародыша.

3. Получаемые вискеры являются монокристаллическими, поскольку формируются каждый из одного зародыша и растут в равновесных условиях.

Наибольшую склонность к образованию вискерообразованию имеют вещества с максимальной анизотропией элементарной ячейки, при этом рост кристаллов происходит по кристаллографическому направлению, отвечающему наибольшему из параметров.

В случае германия рост происходит вдоль [111]. Германий имеет кубическую гранцентрированную решетку, рост происходит по диагонали куба, так как в этом направлении наблюдается наибольшая анизотропия.

4. Основная область применения нанопроволок германия - наноэлектроника, где они используются в качестве материала для полевых транзисторов (легирование поверхности вискерообразованию бором или фосфором позволяют варьировать концентрацию и тип носителей заряда). Кроме того, германий широко известен как материал для датчиков ИК-излучения, а новая морфология открывает новые возможности.

Полупроводниковые квазиодномерные кристаллы находят широкое применение как в электронике, оптике (фотодетекторы, лазеры, фотовольтаические приложения, в частности солнечные батареи), так и в качестве основы для химических и биологических сенсоров. Потенциально возможно их использование в качестве темплата (основы) для создания новых микроструктур, тепловода и токовода для миниатюрных устройств, как нанорезонаторы, нановесы (пьезоэффект).

Харламова Марианна Вячеславовна

1. На первом этапе В у нас происходит осаждение германия на наночастицу золота (германий образуется при распаде GeI_2). На втором этапе В в золото находится в равновесии с расплавом (область I фазовой диаграммы). На третьем этапе D в области близкой к наночастице золота в равновесии находятся золото и жидкий германий, а в области около подложки, в равновесии находятся расплав и твердый германий (область II фазовой диаграммы). Вблизи подложки происходит кристаллизация германия, а расплав движется вслед за наночастицей золота (фотографии E и F).

2. Рост вискерообразованию наблюдается, так как жидкая фаза движется за наночастицей золота, которая выступает в качестве зародыша, а в области вдали от жидкой фазы происходит кристаллизация расплава. Длину вискерообразованию можно контролировать, регулируя время осаждения Ge, либо поток газообразного GeI_2 . Диаметр вискерообразованию определяется диаметром частицы зародыша. 3. Каталитическое влияние золота – формирование около наночастицы золота расплава, содержащего германий. Темплатное влияние золота – зона, в которой существует расплав не сильно превосходит размеры частицы золота, то есть диаметр частицы золота определяет диаметр вискера.

4. Соотношение энергий должно быть следующим вискер-газовая фаза>золото газовая фаза> вискер-золото. Поверхностная энергия границы раздела вискер-газовая фаза должна быть максимальной для того, чтобы германий из газовой фазы не осаждался на этой границе раздела. Поверхностная энергия границы раздела вискер-золото должна быть меньше всех остальных, для того чтобы происходила кристаллизация германия из расплава.
5. Такой способ роста кристаллов называется ПЖК (пар-жидкость кристалл).
6. Так как в данном случае на поверхности большой частицы присутствует несколько центров кристаллизации, что соответствует образованию нескольких сросшихся волокон.
7. Данные проволоки являются монокристаллами, так как присутствует один центр кристаллизации, а кроме того, энергия границы вискер-золото меньше, чем энергия межзеренной границы, что приводит к формированию монокристалла.
8. Обычно длинная ось нити совпадает с осью 001 кристалла (для кристаллов сингоний ниже кубической), и с осью 111 кристалла кубической сингонии. Т. к. рост кристалла в данных направлениях является более энергетически выгодным по сравнению с ростом в остальных направлениях.
9. Полученные нанопроволоки могут использоваться для создания светоизлучающих устройств, диодов в Шотки. Кроме того, при легировании нанопроволок в каждом стержне может создаваться p-n переход, что может быть использовано в электронной технике и для создания солнечных батарей.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Формирование нанопроволки происходит по механизму ПЖК (пар – жидкость – кристалл). При температуре 8000C происходит разложение иодида германия и осаждение Ge на наночастицах золота (B). Тогда на поверхности образуется жидкость, содержащая и золото, и германий (см. фазовую диаграмму), затем происходит насыщение германием (примерно 5-7%) и вся наночастица золота превращается в каплю (C). При дальнейшем поступлении Ge из окружающей среды происходит кристаллизация германия (т.е. пересечение второй кривой ликвидуса и некоторое пересыщение), при этом золото и растворённый в ней элемент пребывают в жидком состоянии (D). Дальнейшее выделение кристаллической фазы германия приводит к росту нанопроволки, а, следовательно, к обеднению капли германием (E), т.е. по шкале составов система возвращается к кривой ликвидуса. Повторением такого рода процесса происходит рост нанопроволки (F – уже охлаждённая нанопроволка). Сначала происходит случайное выделение направления, вдоль которого будет расти вискер (C,D). А затем происходит рост вискером, вследствие пересыщения капли германием, так как это наиболее

энергетически выгодно, чем разрастание объёмного материала вокруг капли. Размер капли (диаметр) определяет диаметр вискера (это хорошо видно на представленных микрофотографиях). Золото необходимо для создания жидкой фазы. Оно используется

потому, что наночастицы золота по механизму ПК (пар – кристалл) можно довольно легко осадить на подложку и при этом чётко контролировать размер нанобразований.

Чтобы был возможен рост вискеро́в необходимо такое соотношение поверхностных энергий: «вискер-газовая фаза» (1) < «вискер-золото» (2) < «золото-газовая фаза» (3).

Энергия 1 должна быть минимальна, чтобы исключить рост каких-либо наноструктур на вискере. Энергия 3 должна быть максимальна, чтобы весь германий встраивался именно в каплю, так как это будет способствовать максимальному уменьшению общей свободной энергии. А энергия 2 должна быть ниже, чем энергия 3, чтобы не ушла вся германий уходить в рост вискера, и капля всегда была жидкой.

2. При использовании частиц большего размера возможны некоторые неоднородности состава в самой капле, что может привести к росту не в одном выделенном направлении, а сразу в нескольких, таким образом, будут получаться пучки, а дефектность структуры так же будет связана с градиентом концентраций в более объёмной капле.

3. Полученная нанопроволка является монокристаллической, так как рост её идёт непрерывно и в одном заданном направлении, т.е. нет таких условий, при которых могла бы образоваться

поликристаллическая структура. Обычно кристаллографическая ориентация нанопроволок Ge – $\langle 111 \rangle$, так как это направление соответствует минимуму энергии. Иначе можно объяснить это так: структуру алмаза можно представить как две ГЦК, сдвинутые на четверть трансляции вдоль телесной диагонали, следовательно, вдоль направления $\langle 111 \rangle$ атомы будут легче располагаться в нужном порядке, что и соответствует минимуму энергии.

4. Возможное применение нанопроволок германия – создание омических контактов, что может быть очень важно при разработке устройств оптоэлектроники и спинтроники. Так же нанопроволка с высокой добротностью может применяться в качестве осцилляторов (резонаторов), которые формируют строго фиксированные частоты. Такие частоты необходимы для успешной работы устройств, например, корректной передачи информации по шине данных или радиоканалу, или генерации очень точных временных интервалов (как это происходит в наручных часах).

M12. ДИВЕРТИСМЕНТ (разминка к химическому блоку задач)



1. Все хотим высказаться! ; Почему наночастицы размером менее 5 нм не содержат в объеме структурных дефектов? (1 балл)
2. Чем объяснить, что нестабильные в объемном состоянии кристаллические модификации твердых тел оказываются стабильными в нанодисперсных образцах тождественного химического состава (1 балл)
3. Почему примесь ионов иода по-разному распределяется в объемных образцах бромида серебра и в нанопорошках тождественного состава? (1 балл)
4. Почему очень малые по размеру наночастицы золота в отличие от объемных образцов проявляют полупроводниковые свойства? (2 балла)
5. Установлено, что интенсивность люминесценции нанокристаллов селенида кадмия резко уменьшается в результате адсорбции даже ничтожного количества (порядка 10^{-7} моль) цианид-ионов. Почему это происходит? (1 балл) Как можно практически использовать этот феномен? (1 балл)
6. Представим себе, что радиоактивный элемент имеет период полураспада, равный одному году. Сколько элементарных актов распада будет иметь место в наночастице этого элемента в течение одних суток (сколько времени потребуется на осуществление одного элементарного акта распада в наночастице диаметром 1 нм) и каков должен быть объем гомеопатического препарата (радионуклидная гомеопатия), имеющего ту же частоту радиоактивного распада? (2 балла)

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Почему наночастицы размером менее 5 нм не содержат в объеме структурных дефектов?

Любой структурный дефект (блоки и границы структурных элементов, дефекты упаковки, дислокации, скопления атомов примесей, деформации) – это некомпенсированные связи в координационных полиэдрах и /или рост напряжений, что ведет к росту свободной энергии кристалла. В тоже время –

стремление системы к минимизации энергии, приводящее к выходу дефектов на поверхность.

Оценим число атомов в частице $d=5$ нм (расчет проведем на примере железа):

Число атомов в плотном кластере идеальной икосаэдрической формы $N_n = 1/3 \cdot (10 \cdot n^3 + 15 \cdot n^2 + 11 \cdot n + 3)$, n – число «слоев» в кластере.

$$r_{(Fe)} = 1,25 \text{ \AA}, d_{(Fe)} = 2,5 \text{ \AA}$$

$$n = 50 / (2 \cdot 2,5) = 10$$

$$N_{10} = \mathbf{3871}$$

$$N_9 = \mathbf{2869}, (N_{10} - N_9) / N_{10} = \mathbf{0,26}$$

Таким образом, доля атомов поверхностного слоя в подобном кластере составляет 26% и с уменьшением радиуса будет только расти. Как следствие, описанный выше сценарий в наноразмерных объектах реализуется легче, чем в объемной фазе, поскольку невозможно образование протяженных дефектов («не хватит места»). Кроме того, действующей силой такого процесса в наноразмерных объектах является стремление к минимизации поверхности путем реализации наиболее плотной упаковки атомов в частице.

2. Чем объяснить, что не стабильные в объемном состоянии кристаллические модификации твердых тел оказываются стабильными в нанодисперсных образцах тождественного химического состава?

Переходя от макрообъектов к наноразмерам, необходимо учитывать тот факт, что развитая поверхность данных объектов дает большой вклад в их свойства. Учет поверхностной энергии (работы по созданию новой поверхности $G_s \propto \int \sigma dS$, где σ – поверхностное натяжение вещества) приводит к появлению

размерных эффектов термодинамических величин. Так, если в макрообразце стабильна фаза 1 ($G_{v1} < G_{v2}$), то при уменьшении размеров, с учетом вклада G_s , может оказаться, что $G_{v1} + G_{s1} \geq G_{v2} + G_{s2}$, то есть, начиная с некоторого размера частиц, будет устойчива фаза 2. Системе выгодна такая деформация кристалла, которая приводит к снижению поверхностной энергии. Например, переход к более плотной упаковке атомов, а значит, к уменьшению размера и, следовательно, к снижению G_s . Таким образом, в наноразмерных объектах возможна стабилизация фаз, нестабильных в объемных образцах или даже запрещенных по симметрии (стремление к снижению поверхности приводит к образованию кластеров икосаэдрической формы, имеющих оси пятого порядка, запрещенные в объемных кристаллах).

3. Почему примесь ионов иода по-разному распределяется в объемных образцах бромида серебра и в нанопорошках тождественного состава?

$$r(\text{Ag}^+) = 1,26 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Br}^-) = 0,62 \text{ \AA}$$

$$r(\Gamma) = 0,77 \text{ \AA}$$

AgBr имеет кубическую кристаллическую решетку типа NaCl, AgI при стандартных условиях имеет структуру сфалерита.

В объемных образцах при малой примеси йодида реализуется равномерное распределение ионов йода, находящихся в регулярных позициях брома. В тоже время, из-за различия структурных типов, при превышении некоторой пороговой концентрации AgI выделяется в самостоятельную фазу.

В наноразмерных кристаллитах наиболее выгодна реализация более плотной упаковки - кубической, атомы йода при этом, как имеющие больший радиус, «выталкиваются» на поверхность. Этот факт хорошо согласуется с тем фактом, что с понижением размера величина ионной проводимости материала увеличивается. Это обусловлено тем, что отрицательный поверхностный заряд в AgBr/I скомпенсирован объемным зарядом наиболее подвижных дефектов – межузельных катионов серебра.

4. Почему очень малые по размеру наночастицы золота в отличие от объемных образцов проявляют полупроводниковые свойства?

Я могу предположить три возможных объяснения:

1) Снижение размеров металлической частицы приводит к тому, что, когда радиус становится меньше Боровского радиуса объемного экситона, начинается квантование уровней на краях зон Бриллюэна, что приводит уменьшению их ширины и, в конечном итоге, может привести к снятию вырождения зон. В металлах потолок валентной зоны находится выше по энергии, чем нижняя граница зоны проводимости, что приводит к их «наложению» (вырождение зон). При снятии вырождения $E_{vmax} < E_{cmin}$, между зонами появляется «зазор», вещество переходит в полупроводниковое состояние.

2) Данный «фазовый» переход аналогичен характерному для ряда веществ искажению Пайерлса, когда переход металл-полупроводник (образование запрещенной зоны на уровне Ферми) происходит при снижении температуры. При переходе меняются межатомные расстояния – эквидистантные атомы сближаются попарно. Главной особенностью таких материалов является тот факт, что они имеют квази-одномерную электронную зону проводимости, заполненную наполовину.

В случае наночастиц золота с размером меньше 1 нм (Au_{13}) происходит структурная перестройка, что приводит к перестройке зон Бриллюэна.

3) Наличие на поверхности наночастиц золота связей Au-O. С уменьшением размера вклад приповерхностных атомов растет, с некоторого момента начиная определять свойства всего образца.

5. Установлено, что интенсивность люминесценции нанокристаллов селенида кадмия резко уменьшается в результате адсорбции даже

ничтожного количества (порядка 10^{-7} моль) цианид-ионов. Почему это происходит? Как можно практически использовать этот феномен?

Первый и главный эффект при добавлении цианид-ионов в раствор – разрушение оболочки -стабилизатора квантовых точек (например, олеатной). Пары электрон-дырка будут «захватываться» поверхностными атомами с некомпенсированными связями. Выход излучательной рекомбинации при этом снизится.

Адсорбция CN^- на поверхности квантовой точки CdSe приводит к тому, что поверхность частицы приобретает отрицательный заряд, тогда при фотовозбуждении пары электрон-дырка, она будет распадаться и дырка будет «захватываться» отрицательно заряженной поверхностью. То есть квантовый выход люминесценции также падает.

Столь низкие концентрации можно объяснить тем, что для разрушения «защитной» оболочки достаточно одного-двух ионов на частицу, а средняя концентрация квантовых точек в растворе обычно не превышает 10^{-7} - 10^{-6} .

Применение:

- качественное определение цианид-ионов в растворе, преимущество - низкий предел обнаружения
- Тушение излучательной рекомбинации выгодно, когда целевым процессом в материале является фотоэлектронный эффект – фотопроводимость, фотоЭДС.

6. Представим себе, что радиоактивный элемент имеет период полураспада, равный одному году. Сколько элементарных актов распада будет иметь место в наночастице этого элемента в течение одних суток (сколько времени потребуется на осуществление одного элементарного акта распада в наночастице диаметром 1 нм) и каков должен быть объем гомеопатического препарата (радионуклидная гомеопатия), имеющего ту же частоту радиоактивного распада?

Уравнение радиоактивного распада:

$$c_t = c_0 * 2^{(-t/T_{1/2})}$$

$$\text{частота распада } F = (c_0 - c_t)/t$$

Оценим число атомов в плотном кластере идеальной икосаэдрической формы: $N = 1/3 * (10 * n^3 + 15 * n^2 + 11 * n + 3)$, n – число «слоев» в кластере. Поскольку радиус частицы мал (5 Å), то $n = 2$ (что соответствует диаметру атома 2,5 Å или радиусу 1,25 Å; при $n = 3$ частицу пришлось бы «собирать» из атомов с $r = 0,83$ Å, что не имеет под собой реального смысла)

$$N = 55, A = 55 * (1 - 2^{(-1/365)}) = 0,1 \text{ распад/сут, или один распад в } 10 \text{ суток.}$$

Гомеопатия – большие разбавления, малые концентрации вещества.

Гомеопатический препарат будет иметь ту же частоту радиоактивного распада, если будет содержать всего одну наночастицу данного радиоактивного

элемента. Следовательно, не важно, какой объем, скажем, воды, надо взять – главное, чтобы в нем содержалась всего одна частица вещества.

Для примера возьмем разбавление водой 1:6,022*10²³ (по классификации гомеопатов 11,89C, 23,78D или 23,78X — округления степеней до сотых долей):

1 наночастица приходится на 6,022*10²³ молекул воды, или на **18** мл.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Почему наночастицы размером менее 5 нм не содержат в объеме структурных дефектов? **(1 балл)**

Так как энергетически более выгодным будет выход структурного дефекта на поверхность наночастицы.

2. Чем объяснить, что нестабильные в объемном состоянии кристаллические модификации твердых тел оказываются стабильными в нанодисперсных образцах тождественного химического состава **(1 балл)**

Это можно объяснить тем, что при уменьшении размера частиц существенный вклад вносится поверхностной энергией, таким образом, энергия Гиббса для стабильной кристаллической фазы может стать больше, чем энергия Гиббса для метастабильной или нестабильной кристаллической фазы за счет вклада поверхностной энергии.

3. Почему примесь ионов иода по-разному распределяется в объемных образцах бромида серебра и в нанопорошках тождественного состава? **(1 балл)**

4. Почему очень малые по размеру наночастицы золота в отличие от объемных образцов проявляют полупроводниковые свойства? **(2 балла)**

Для объемного золота уровень Ферми лежит в зоне проводимости, однако при уменьшении размера частиц дно зоны проводимости будет двигаться вверх по энергии, а уровень Ферми будет оставаться постоянным. То есть начиная с некоторого размера, уровень Ферми окажется в запрещенной зоне, что и приведет к переходу наночастиц золота в полупроводниковое состояние.

5. Установлено, что интенсивность люминесценции нанокристаллов селенида кадмия резко уменьшается в результате адсорбции даже ничтожного количества (порядка 10⁻⁷ моль) цианид-ионов. Почему это происходит? **(1 балл)** Как можно практически использовать этот феномен? **(1 балл)**

Цианид-ионы адсорбируются на поверхности нанокристаллов CdSe, при этом в энергетическом спектре возникает дефектный уровень, приводящий к тушению люминесценции. Практический данный эффект можно использовать для детектирования цианид-ионов.

6. Представим себе, что радиоактивный элемент имеет период полураспада, равный одному году. Сколько элементарных актов распада

будет иметь место в наночастице этого элемента в течение одних суток (сколько времени потребуется на осуществление одного элементарного акта распада в наночастице диаметром 1 нм) и каков должен быть объем гомеопатического препарата (радионуклидная гомеопатия), имеющего ту же частоту радиоактивного распада? (2 балла)

Предположим, что элементарная ячейка данного радиоактивного элемента имеет объем 47 \AA^3 и $z=4$. Пусть у нас есть наночастица диаметром в 1 нм. $V = 4/3 \pi R^3 = 523 \text{ \AA}^3$. число атомов в данной наночастице равно $N=523*4/47=45$ атомов.

Рассчитаем, сколько потребуется времени на один акт распада. $t = -\ln(N/N_0)*365/\ln(2) = \ln(44/45)*365/\ln(2) \sim 12$ суток.

В течении суток может быть один или не одного распада – это процесс вероятностный.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Почему наночастицы размером менее 5 нм не содержат в объеме структурных дефектов? (1 балл)

Так как система самопроизвольно стремится к минимуму энергии, то по термодинамическим соображениям структурный дефект не сможет находиться в объёме,

так как система «вытолкнет» его на поверхность, где он будет иметь ненасыщенное координационное окружение и, следовательно, будет давать меньший вклад в увеличение свободной энергии

2. Чем объяснить, что нестабильные в объемном состоянии кристаллические модификации

твёрдых тел оказываются стабильными в нанодисперсных образцах тождественного химического состава (1 балл)

Это можно объяснить тем, что в объёмном состоянии система стремится к минимуму

энергии, и некоторые кристаллические модификации твёрдых тел вследствие этого

стремления могут переходить в другие, более стабильные, тогда как в нанодисперсном

состоянии свободная энергия за счёт поверхности многократно возрастает. А следовательно, система не получает значительного выигрыша в энергии по сравнению с

объёмным состоянием от перехода к более стабильной фазе.

3. Почему примесь ионов иода по -разному распределяется в объемных образцах бромида

серебра и в нанопорошках тождественного состава? (1 балл)

Так как радиусы иодид и бромид ионов различаются, то можно считать, что иодид ион,

который чуть больше бромид иона, для системы в нанодисперсном состоянии является

дефектом, а, следовательно, из-за минимизации энергии должен располагаться на

поверхности наночастицы. В объёмном состоянии это не так, и иодид ионы могут быть

равномерно распределены по объёму.

4. Почему очень малые по размеру наночастицы золота в отличие от объемных образцов

проявляют полупроводниковые свойства? (2 балла)

Зонная структура материалов сложена из уровней отдельных атомов. В объёмном

состоянии этих уровней энергии настолько много, а разность между соседними настолько

мала, что они и сливаются в единую зону. Наночастица состоит из очень малого количества

атомов, при этом 10^{23} большее их количество сосредоточено на поверхности наночастицы, а,

следовательно, существует достаточное количество атомов с ненасыщенным координационным окружением, что сказывается на структуре уровней, которая преобразуется в подобную полупроводниковым материалам структур.

5. Установлено, что интенсивность люминесценции нанокристаллов селенида кадмия резко

уменьшается в результате адсорбции даже ничтожного количества (порядка 10^{-7} моль)

цианид-ионов. Почему это происходит? (1 балл) Как можно практически использовать этот

феномен? (1 балл)

Цианид-ионы связываются с атомами кадмия на поверхности наночастицы. При облучении

образовавшийся экситон «растаскивается» этими группами, что препятствует его

рекомбинации и, соответственно, гасит люминесценцию. Это можно использовать для

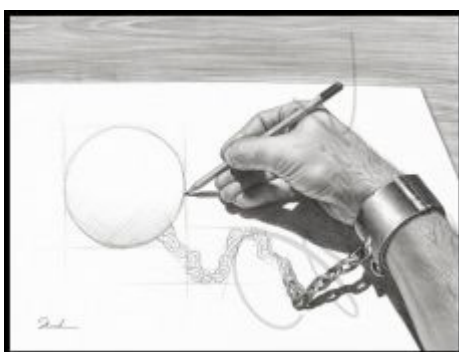
гашения люминесценции квантовых точек на основе селенида кадмия, возможное

применение – сверхчувствительные газовые датчики на цианид-ионы.

6. Представим себе, что радиоактивный элемент имеет период полураспада, равный одному

году. Сколько элементарных актов распада будет иметь место в наночастице этого элемента в течение одних суток (сколько времени потребуется на осуществление одного элементарного акта распада в наночастице диаметром 1 нм) и каков должен быть объем гомеопатического препарата (радионуклидная гомеопатия), имеющего ту же частоту радиоактивного распада? (2 балла)

M2. Цепочка умозаключений (химия / материаловедение)

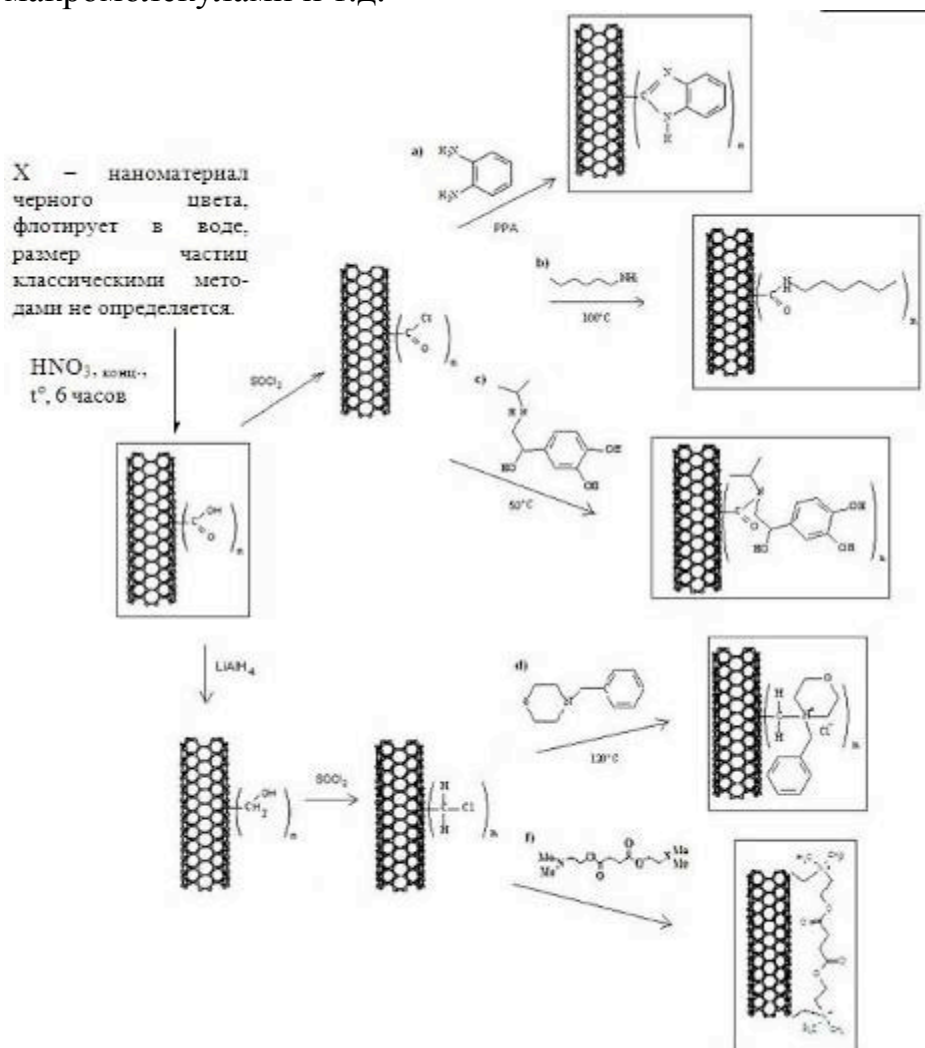


Аллегория... ; **Вещество X** – наноматериал черного цвета, флотирует в воде, причем размер его частиц практически невозможно определить классическими методами измерения электрофоретической подвижности или светорассеяния. При его обработке концентрированной азотной кислотой в течение 6 часов при нагревании и перемешивании материал образует устойчивые коллоидные растворы, демонстрирующие слабокислую реакцию. При добавлении к нему алюмогидрида лития в диоксане с последующей промывкой этанолом и слабой соляной кислотой образуется черное вещество **K**, при его обработке тионилхлоридом в пиридине образуется вещество **L**, взаимодействующее с дитилином. При этом, согласно спектру ПМР, цепочечная структура дитилина не изменяется. Если же само вещество **X** обработать хлористым тионил, то продукт (**Y**) вступает в реакцию конденсации с и заэдрином с образованием гетероцикла. При взаимодействии **Y** с алифатическими неразветвленными первичными аминами происходит образование вторичного амина, а при реакции с разветвленными вторичными аминами – третичного амина. Образование же аммониевой соли с разветвленными третичными аминами происходит лишь с участием вещества **L**.

Сделайте предположение о структуре упомянутых веществ (напишите «цепочку» превращений, 7 баллов), при условии, что X – устойчиво на воздухе до 500 С и начинает заметно флуоресцировать при облучении лазером с длиной волны 735 нм и выше. Зачем производят химическую модификацию данных объектов (3 балла)?

Решение

В задаче речь идет о модификации углеродных нанотрубок, необходимой для изменения их биологической активности, гидрофилизации (функционализации), сопряжения с полимерами в композитах, биологическими макромолекулами и т.д.



Макеева Екатерина Анатольевна

Сделайте предположение о структуре упомянутых веществ (напишите «цепочку» превращений, 7 баллов), при условии, что X – устойчиво на воздухе до 500 С и начинает заметно флуоресцировать при облучении лазером с длиной волны 735 нм и выше.

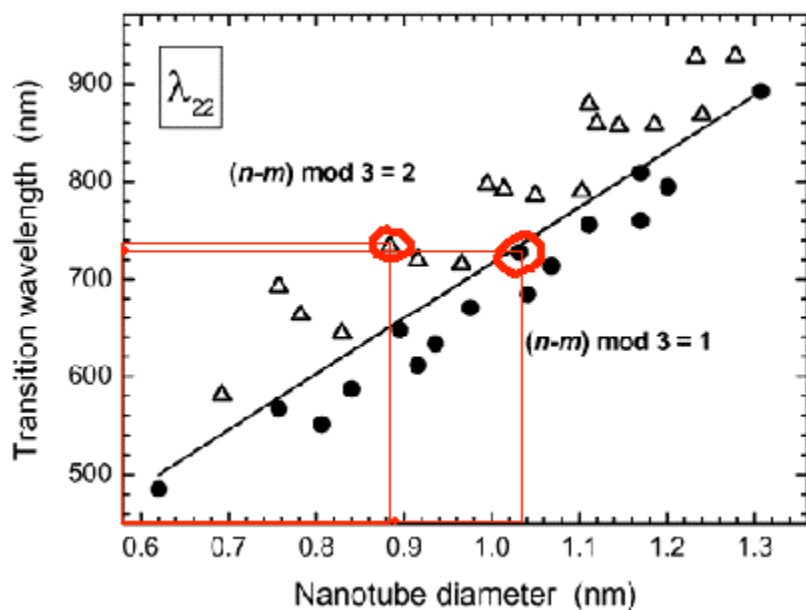
То, что размер частиц не определяется методами светорассеяния, значит, что их размеры меньше длин волн видимого света, т.е. меньше примерно 300 нм. По приведенным химическим превращениям очевидно, что это одна из наноформ углерода. Ограничение на размер есть только у графена и различных молекулярных «наносвернутых» форм углерода: фуллеренов, нанотрубок и

наносвертков (вискеры графита и нанонити углерода слишком велики). Химическое поведение не характерно для фуллеренов типа C_{60-70} , флуоресценция, предполагающая наличие невырожденной структуры зон, «отбрасывает» графен.

Таким образом, в итоге остаются нанотрубки и наносвертки.

По данным возбуждения флуоресценции энергия поглощения, отвечающая λ_{22} , $E_{22}=1,69\text{эВ}$.

Для одностенных полупроводниковых НТ (разность индексов хиральности не кратна трём) λ_{22} коррелирует с диаметром трубки:



Отсюда получаем, что минимальный диаметр одностенной трубки с $E_{22}=1.69\text{ эВ}$ составляет примерно 0,82-1,18 нм (в зависимости от соотношения индексов хиральности).

По наличию флуоресценции при поглощении света с длиной волны больше 735 нм можно заключить, что в образце присутствуют полупроводящие трубки разных размеров (а также не исключено, что металлические и полупроводниковые нефлуоресцирующие трубки с меньшими диаметрами):

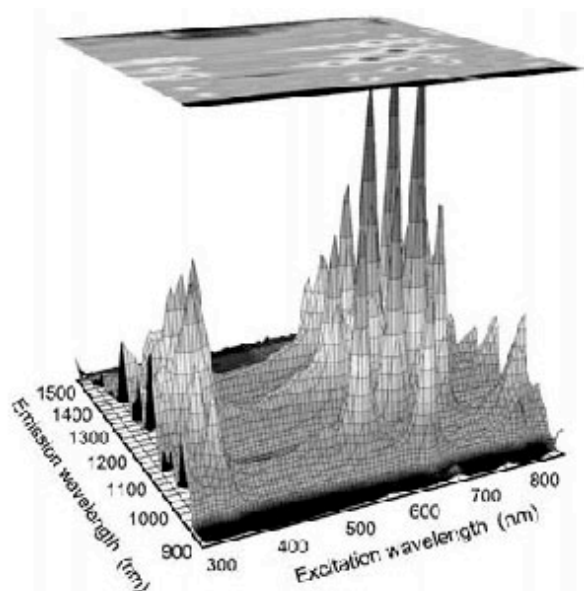


Fig. 7.2. Surface plot of photoluminescence (fluorescence) intensity measured as a function of emission and excitation wavelengths for a SWNT sample in aqueous SDS suspension. Each peak arises from a specific (n,m) semiconducting nanotube species (see Color Plates, p. 342)

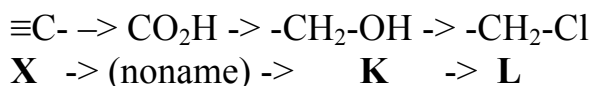
Многостенные трубки имеют гораздо больший минимально возможный диаметр (параметры флуоресценции отвечают внешней трубке, так как возбудить флуоресценцию «вложенной» трубки через стенки внешней невозможно). Наносвертки «отпадают», т.к. имеют диаметры порядка 40 нм, что намного больше.

Невысокая устойчивость на воздухе. Нанотрубки с малым количеством дефектов обладают повышенной термической устойчивостью: ТГА показывает, что они устойчивы на воздухе к окислению до более высоких (800°C), чем графит (650°C) температур, после чего у них начинают «страиваться» всегда олее «напряженные» закрытые концы. «Обычные» нанотрубки устойчивы на воздухе до $\sim 700^{\circ}\text{C}$. Менее устойчивыми к окислению являются НТ, содержащие много дефектов. Например, хиральные трубки с чередующимися дефектами на стенках в виде 5-ти членных циклов (упорядоченное чередование такого рода дефектов пока не объяснено) на стенках. Нанопластинки и наносвертки (содержат незамкнутые «стенки» плоскости) – окисляются при $450 - 500^{\circ}\text{C}$.

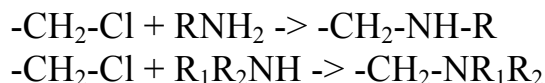
Соответственно, наиболее вероятный материал – хиральная нанотрубка с дефектами на стенках в виде 5-ти членных колец.

При обработке азотной кислотой происходит окисление содержащих наибольшее количество «дефектов» концов нанотрубок ($\sim 80\%$ трубок становятся открытыми). При небольшом времени окисления, окисление 5-тичленных циклов «на стенках» должно быть минимальным. При этом атомы углерода окисляются до карбоксильных групп. Далее описано их восстановление алюмогидридом в карбинольные группы, у которых, по

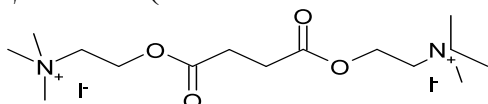
реакции нуклеофильного замещения, гидроксильная группа затем замещается на хлор:



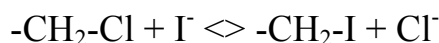
Взаимодействие **L** с аминами:



Дитилин (относится к бионным электролитам)



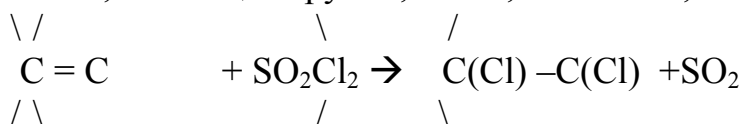
Дитилин содержит ионы йода, и теоретически возможен нуклеофильный обмен:



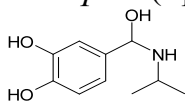
Другие процессы с образованием ковалентных связей при реакции дитилина и **L** в обычных условиях невозможны. Скорее всего, происходит координирование бизаряженного иона на внутренней поверхности нанотрубки, однако возможно координирование молекул электролита и на внешних стенках нанотрубки.

Далее в условии задачи, по-видимому, допущена неточность: следует читать не «Если же само вещество **X** обработать хлористым **тионилом**», а «Если же с амо вещество **X** обработать хлористым **сульфурилом**» (с хлористым тионилом \equiv тионилхлоридом реагировал спирт, и при этом электрофильных реакций не наблюдалось, в то время как хлористый сульфурил SO_2Cl_2 является достаточно мягким хлорирующим агентом).

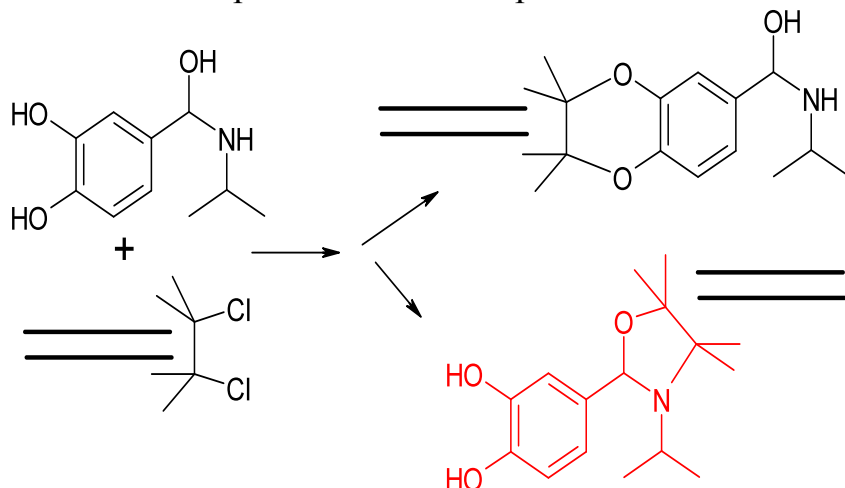
Тогда мо жет проходить электрофильное хлорирование двойных связей в более напряженных пятичленных циклах (в первую очередь , как и при травлении, на концах трубки, затем, возможно, и на стенках):



Изадрин (происходит от слов «*изо*-пропил» и «*адреналин*», а не *изаэдрин*!):



В данном случае образование гетероцикла возможно по бензольным гидроксильным группам либо по азоту и алифатическому гидроксильной группе. Навскидку сказать сложно: с одной стороны азот более нуклеофилен, но с другой стороны *изо*-пропильная группа достаточно сильно может экранировать подход нанотрубки к азоту (стерический фактор). В задаче, скорее всего, подразумевалось образование кислород-азотного гетероцикла:



Зачем производят химическую модификацию данных объектов (3 балла)?

Химическую модификацию проводят для изменения свойств: травление трубок переводит закрытые трубки в открытые, что делает доступной внутреннюю полость, например, для больших молекул.

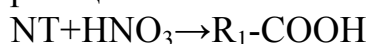
Окисление краев используется, например, для повышения растворимости трубок в воде: карбоксильные группы могут давать в щелочной среде соли, способствующие растворимости. Восстановление карбоксильных групп в спиртовые дает возможность функционализации концевых групп (через галогенпроизводные либо непосредственно по реакциям типа Мицуноду, например, в бифункциональные амины и амиды («линкеры»), на вторую функциональную группу которых, отделенную обычно алифатической цепью, можно легко привешивать самые различные нанообъекты: ДНК, нанокластеры золота, биологически активные молекулы и т. д.)

Отдельный вопрос, зачем так «странно» обрабатывали нанотрубку: сначала функционализировали, затем нанесли вещество похожее на холин. Судя по всему, подразумевалось сделать биосенсор на холин с повышенной чувствительностью и селективностью (следующая стадия – нанесение на полученную молекулу холин-оксидазы, функционализированные края могут использоваться для различных вышеперечисленных химических манипуляций с целью дальнейшего улучшения характеристик биосенсора).

Харламова Марианна Вячеславовна

Вещество **X** - наноматериал черного цвета, флотирует в воде, причем размер его частиц практически невозможно определить классическими методами измерения электрофоретической подвижности и светорассеяния, оно устойчиво на воздухе до 500°C и начинает заметно флуоресцировать при облучении лазером с длиной волны 735 нм и выше. Из всех этих свойств однозначно следует, что *материал X – это одностенные углеродные нанотрубки.*

При обработке одностенных углеродных нанотрубок (NT) концентрированной азотной кислотой в течение 6 часов при нагревании и перемешивании материал образует устойчивые коллоидные растворы, демонстрирующие слабокислую реакцию. При этом происходит химическая реакция:



Следует отметить, что, по литературным данным, происходит образование одной карбоксильной группы на 24 атома углерода.

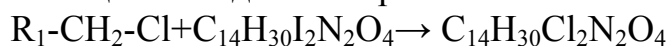
При добавлении к полученному веществу алюмогидрида лития в диоксане с последующей промывкой этанолом и слабой соляной кислотой образуется *черное вещество K*. Происходит классическая реакция восстановления карбоксильной группы алюмогидридом лития:



При его обработке тионилхлоридом в пиридине образуется *вещество L*:



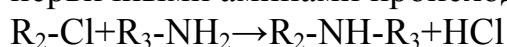
Поскольку согласно спектру ПМР, цепочечная структура дитилина не изменяется, то при взаимодействии вещества **L** с дитилином происходит замещение иода на хлор:



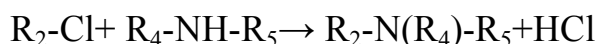
Взаимодействие вещества **X** с хлористым тионилем, происходит хлорирование углеродной нанотрубки и образование *вещества Y*:



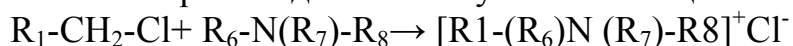
При взаимодействии вещества **Y** с алифатическими неразветвленными первичными аминами происходит образование вторичного амина:



А при реакции с разветвленными вторичными аминами – третичного амина:



Образование же аммониевой соли с разветвленными третичными аминами происходит лишь с участием вещества **L**:



Можно предположить, что вещество **Y** не взаимодействует с третичными аминами, поскольку в веществе **Y** атом хлора непосредственно связан с углеродной нанотрубкой, и при взаимодействии с третичными аминами будут возникать пространственные затруднения.

Зачем производят химическую модификацию данных объектов?

Несмотря на то, что одностенные нанотрубки были открыты 15 лет назад, все возрастающий к ним интерес во многом связан с возможностью направленного изменения структуры и свойств ОСНТ путем внедрения различных неорганических соединений во внутренние каналы нанотрубок. Этот интерес, в первую очередь, вызван все еще нерешенной проблемой получения одностенных нанотрубок, обладающих заданной хиральностью и электронными свойствами. Подход, связанный с внедрением в каналы ОСНТ веществ, энергия Ферми которых лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π -сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, позволяет управлять электронными свойствами ОСНТ без необходимости их разделения на металлические и полупроводниковые трубки. Так, введение в каналы металлических ОСНТ доноров электронов с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости нанотрубок, или металлических соединений, обладающих высокой плотностью свободных электронов, приводит к повышению уровня Ферми ОСНТ и увеличивает плотность электронов на углеродных стенках, что проявляется в лучшей проводимости нити композита “1D кристалл@ОСНТ” по сравнению с незаполненными нанотрубками. В свою очередь, интеркаляция в металлические ОСНТ акцепторов электронов или полупроводниковых соединений с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ, наоборот, может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние. При этом электронные свойства полученных композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов, электронные переходы внутри единичной нанотрубки.

Дополнительным стимулом к исследованию одностенных нанотрубок, заполненных различными неорганическими соединениями, является возможность получения таким образом нанокомпозитных материалов со свойствами, не характерными для пустых ОСНТ, например, обладающих сверхпроводимостью или ферромагнитным поведением после внедрения в их каналы фуллеренов или магнитных наночастиц (Fe, Co), соответственно. Отметим, что внедрение функциональных материалов – магнитных, металлов или полупроводников – позволяет управлять проводимостью этих наноструктур с помощью внешних воздействий, например, магнитного поля и освещения. С другой стороны, механические свойства ОСНТ (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба) сильно зависят от межатомного расстояния в графитовом слое, которое может варьироваться приложением положительного или отрицательного внешнего давления благодаря отклонению диаметра внутреннего канала нанотрубок от кратности параметру решетки внедряемых соединений. Таким образом, введение во

внутренний канал ОСНТ некоторых неорганических соединений открывает путь для модификации механических свойств образующихся нанокompозитов по сравнению с о свойствами незаполненных нанотрубок. Полученные с помощью описанного подхода нанокompозиты представляют собой новый класс наноразмерных материалов, которые могут быть использованы как основные элементы наноэлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить для повышения прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также быть использованы для армирования полимеров. Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (~0,4 - 2 нм). При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их анизотропией, что представляет огромный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных целей.

Другим способом химической модификации углеродных нанотрубок, по литературным данным, является образование их различных химических производных, в которых на поверхности нанотрубки находятся концевые функциональные группы. Например, при взаимодействии SOCl_2 с одностенными углеродными нанотрубками происходит образование хлор - производных. При этом происходит значительное увеличение электрической проводимости углеродных нанотрубок.

М3. Нановолокна (химия / материаловедение)



Макроблок из нановолокна гидратированного оксида алюминия

При окислении в атмосфере влажного воздуха при температуре 25 – 35 °С на поверхности жидкометаллических сплавов (Hg, Ga, In, Pb или Bi), содержащих Al, образуются нановолокна (фибриллы) диаметром ≈ 5 нм. Состав этих волокнистых продуктов близок к $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, где n снижается от ~ 4 до ~ 1 при увеличении температуры взаимодействия. Несмотря на малую плотность, от 0,02 до 0,04 г/см³, и большую открытую пористость, более 98 %, эти наноматериалы можно получить в виде отдельных однородных монолитов (блоков) объемом до нескольких литров.



Нановолокна под электронным микроскопом

1. Каков возможный механизм формирования рентгеноаморфных нановолокна $Al_2O_3 \cdot nH_2O$? (3 балла) Какова роль ртути, галлия и других перечисленных выше компонентов в процессах формирования нановолокна (2 балла)? Можно ли аналогичным образом получить нановолокна оксида цинка, оксида индия, оксида меди, сульфида цинка (2 балла)?



Микроструктура после отжига при 1000 °С.

2. Чем обусловлена структурная устойчивость и хорошая воспроизводимость морфологической особенности нановолокна - практически постоянного диаметра ≈ 5 нм (2 балла)?



3. Чем может предопределяться структурная самоорганизация продуктов реакции, имеющих на поверхности жидкометаллической фазы аморфное аperiodическое строение, в нановолокна (2 балла)? Из каких структурных компонент, нанокластеров, либо "модулей", могут быть сформированы нановолокна оксидгидроксидов алюминия с определенным диаметром? (1 балл)

4. Где такие материалы могут найти свое практическое использование? (1 балл)

5. Объясните морфологические изменения, происходящие с нановолокнами, после отжига при температурах 1000 и 1650 °С. (3 балла)

Макеева Екатерина Анатольевна

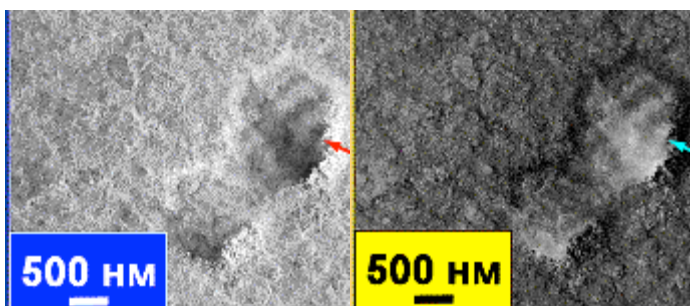
В условии задачи описан процесс, лежащий в основе получения пористого монолитного оксида алюминия (ПМОА). Формирование ПМОА происходит на границе алюмосодержащего жидкого сплава и газовой фазы. В условии некорректно умалчивается, что подобные сплавы содержат очень малое количество растворенного в них Al, что существенно ограничивает размер и «качество» получаемых «монолитов». На самом деле, источником алюминия служит, собственно, брусок этого металла, на предварительно активированной (химические либо механически удалена инертная оксидная пленка) поверхности которого уже формируется жидкометаллический сплав.

На границе сплав-воздух атомы алюминия взаимодействуют с водой и кислородом воздуха. Быстро образующаяся первичная «пленка» гидратированного оксида алюминия за счет флуктуаций и малой связности структуры распадается на множество островков роста. Движущей силой этого процесса являются, с одной стороны, стремление системы к повышению энтропии за счет роста числа «островков», с другой стороны, к увеличению их размера (энтальпийный фактор, учитывающий энергию образования гидратированного оксида алюминия и энергию связи между кластерами).

Из-за разности плотностей $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и сплава возникает «выталкивающая сила роста», практически «выдавливающая» нить наноприбриллы с поверхности и ориентирующая все нити наноприбриллы перпендикулярно поверхности сплава. Поскольку процесс этот, благодаря сильно отрицательной энтальпии образования, протекает весьма быстро, приповерхностная концентрация кислорода и алюминия истощаются через небольшой промежуток времени и скорость роста начинает определяться скоростью диффузии к поверхности сплава.

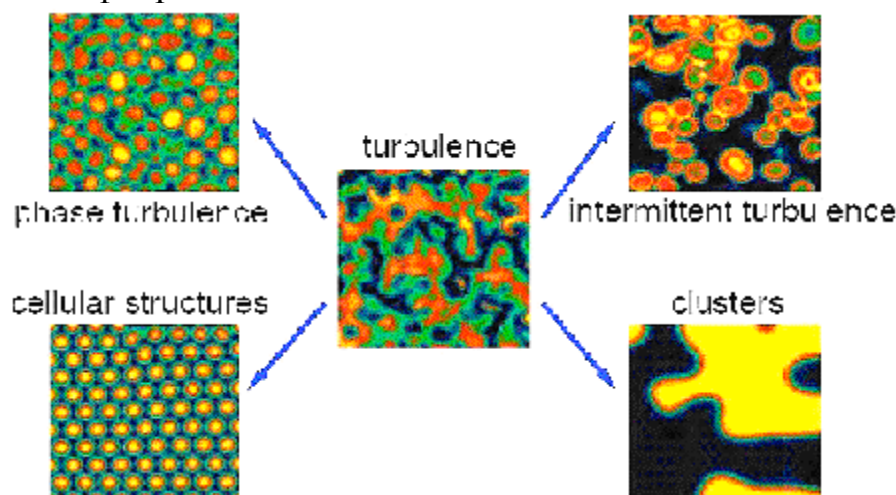
Поскольку в системе не наблюдается предпосылок, характерных для роста кристаллических вискеров, необходимо рассматривать консервативную либо диссипативную самоорганизацию.

В сплаве алюминия, окисляющемся на поверхности, возникают диффузионные потоки, тоже происходит и над поверхностью. Внимательное рассмотрение фотографии микроструктуры ПМОА с масштабом 500нм выявляет две интересные особенности: каналы имеют выраженную гексагональную форму, а внутри канала просматривается слоистая структура в направлении роста:

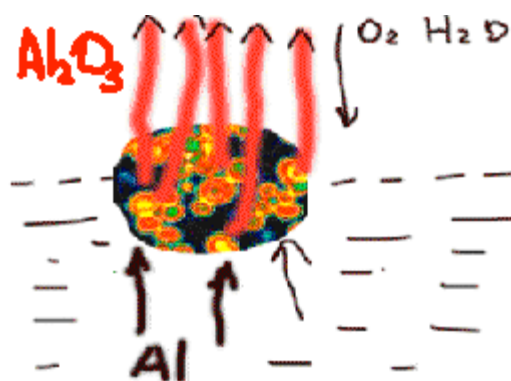


В условиях наличия тепловых (конвекционных), и диффузионных градиентов при определенном соотношении управляющих параметров может наблюдаться самоорганизация типа гексагональных ячеек Бенара. Таким образом, форма пор указывает на то, что в системе на масштабах 1 мкм точно «работает» диссипативный механизм самоорганизации. Подтверждает этот вывод и слоистая структура: очевидно, что такая структура может образоваться только при автоколебательном механизме роста (что тоже свидетельствует в пользу факта диссипативной самоорганизации).

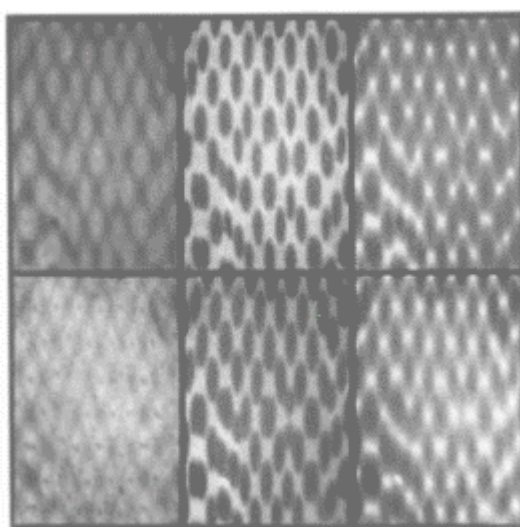
Вполне возможно, что диффузионные потоки, присутствовавшие в объеме жидкого сплава, могли образовывать упорядоченные структуры (типа ячеек Бенара) на его поверхности. Такие ячейки и могли послужить «шаблонами» для формирования наноприл.



Таким образом, в случае диссипативного механизма самоорганизации наноприл, устойчивость диаметра и хорошая воспроизводимость будут обусловлены тем, что при реакции возникает стационарный процесс, параметрами которого являются мало изменяющиеся величины, например, коэффициенты диффузии скорость определяющих компонентов реакции.



Также возможен рост наночастиц на стоячих волнах. Например, на поверхности платины при окислении СО наблюдались пульсирующие стоячие волны. Возможно, в данной реакции происходит что то похожее.



Однако это вовсе не означает, что самоорганизация ПМОА в наночастицы 5нм происходит именно посредством диссипативного механизма, который явно «работает» на масштабах порядка 500нм. Самоорганизация на масштабах 5нм может иметь уже другой - консервативный характер, и происходить посредством связывания координационных полиэдров в упорядоченную структуру.

Как можно видеть из микрофотографий приведенных в условии, наночастицы, хоть и имеют примерно равный средний диаметр, тем не менее, он «волнообразно» меняется вдоль всего образования. Поскольку известно, что получаемый материал рентгеноаморфен – следовательно, их строение не имеет регулярного порядка. (Иначе, из-за их анизотропии, на рентгенограмме присутствовал хотя бы один пик, отвечающий направлению роста).

В тоже время известно, что гидратированный $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ имеет слоистую структуру, образованную связанными общими ребрами гидроксидокислородоалюминиевых октаэдров. Следовательно, можно предположить, что наночастицы представляют собой ленты из слоев связанных по ребрам октаэдров. В зависимости от степени гидратации, они

представляют собой либо двойные слои (как в $\gamma\text{-AlOOH}$), либо одинарные (как в $\gamma\text{-Al(OH)}_3$). Соответственно, промежуточным степеням гидратации соответствует чередование двух- и однослойных участков. Поскольку данное чередование является статистическим, следовательно, регулярная структура отсутствует – вещество рентгеноаморфно.

Исходя из табличных значений ионных радиусов алюминия (0,72 Å) и кислорода (0,22 Å) можно оценить ширину такой ленты – порядка 40 октаэдров, имеющих общие ребра. Подобные ленты, вероятнее всего, однослойные, поскольку энергия связи в слое много больше, чем между слоями.

Таким образом, структурная устойчивость и хорошая воспроизводимость определяется минимальными размерами «островка» роста (устойчивой диффузионной области в жидком сплаве) и слоистой структурой гидратированного оксида алюминия. Кроме того, структурная устойчивость и хорошая воспроизводимость «монолитных» образцов также определяется температурным режимом, влажностью, возможностью теплоотвода (процесс сильно экзотермичен), вентилированием (принудительная циркуляция воздуха).

Какова роль ртути, галлия и других перечисленных выше компонентов в процессах формирования нанопризм (2 балла)?

Образующаяся на поверхности алюминия в атмосферных условиях пленка оксида имеет аморфную структуру, толщину менее 100 Å и очень инертна. Если ее нарушить (механически либо химически), например, под ртутью, то начнется растворение алюминия в ртути с образованием амальгамы. Равновесие на границах смещено, с одной стороны, в сторону растворения алюминия в сплаве, и, с другой – в сторону окисления на границе с газовой фазой. Таким образом, жидкая ртуть обеспечивает быстрый транспорт алюминия к границе с воздухом и дополнительно ускоряет процесс окисления за счет образования с алюминием гальванической пары.

Кроме этого, в случае диссипативного механизма организации, роль сплава будет в создании диффузионных потоков, приводящих к самоорганизации системы.

Можно ли аналогичным образом получить нанопризмы оксида цинка, оксида индия, оксида меди, сульфида цинка (2 балла)?

Возможность получения таким способом нанопризм для других металлов складывается из нескольких условий, несоблюдение любого из которых может привести к отрицательному результату:

- аналогичные или близкие структурные предпосылки (цепочечная либо слоистая структура или сильная анизотропия по одной из осей);
- образование с компонентом-«плавителем» жидкого сплава;
- достаточно низкая растворимость в металле-«плавителе»;
- отсутствие в бинарной системе интерметаллидов (иначе весь «плавитель» уйдет на образование соединения, рост быстро останавливается);

- компонент-«плавитель» должен образовывать с металлом-«реагентом» гальваническую пару.

- в условиях реакции металл-«плавитель» не должен взаимодействовать с окислителем;

- плотность образующегося продукта должна быть низкой;

- скорость реакции не должна быть слишком высока (не подходят слишком активные металлы) и не слишком низкой (не годятся металлы сильно левее водорода).

ZnS, ZnO – в структуре вюрцита имеется анизотропия по (001), что может служить формальной предпосылкой для формирования наноприл (вискеры ведь есть). В случае сульфида, правда, могут возникнуть практические затруднения (если использовать серу, которая может реагировать и с «плавителем»);

CuO – с ртутью нельзя, потому что медь образует со ртутью интерметаллиды; в других системах теоретически можно предположить «ленты» из квадратов CuO_4 , хотя на практике, скорее всего, мало вероятно.

In₂O₃ – поскольку гидроксид индия образует кубические кристаллы с плотностью 4,33-4,38 г /см³, то оксид индия он не имеет структурных предпосылок для формирования наноприл.

Где такие материалы могут найти свое практическое использование? (1 балл)

1) В неотожженном виде (благодаря своей высокой реакционной способности): прекурсор для пористых шпинелей и алюмосиликатов, катализатор, в том числе мембрана для нанесения металлических и оксидных катализаторов;

2) В отожженном виде: фильтры (в том числе, устойчивые к высоким температурам), мембраны, термоизоляторы, адсорбенты (в том числе для разделения радиоактивных отходов).

Объясните морфологические изменения, происходящие с наноприллами, после отжига при температурах 1000 и 1650 С. (3 балла)

При отжиге 1000°C ПМОА теряет большую часть своей воды, при этом слои сближаются, образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Этот процесс сопровождается увеличением плотности материала (объем падает до 8-ми раз). Образуются первичные кристаллиты.

После отжига при 1650°C происходит переход к плотнейшей упаковке - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, корунду. Происходит окончательное «схлопывание» слоев октаэдров. Кроме этого, происходит укрупнение частиц и разбиение пор на «островки», формирование «сферических закрытых пор». Движущей силой этого является стремление системы к минимизации поверхности.

Стоит отметить, что температура фазовых переходов в случае данного материала выше, чем для объемного образца, поскольку «цепочечная» форма

нанофибрилл ограничивает рост зерен (необходимы дополнительные затраты энергии на «сближение» спутанных в «клубок» лент и на «разрыв» этих лент на части). Возможно, если ленты были бы многослойными, данное отличие было меньше.

Харламова Марианна Вячеславовна

1) Уравнение реакции:

$2Al + (n+1)H_2O = Al_2O_3 \cdot nH_2O + H_2$ – основная реакция образования нанофибрилл, при этом выделяющийся водород способствует формированию пористой структуры. На границе раздела фаз алюминий/газовая фаза при попадании влаги образуется гидратированный оксид алюминия и выделяется водород. Так как водород легче воздуха, он поднимается вверх и поднимает вместе с собой гидратированный оксид алюминия, в результате формируется структура, состоящая из фибрилл из $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Роль ртути, галлия и других компонентов состоит в том, что они растворяют оксидную пленку на поверхности алюминия, которая образуется при его контакте с воздухом и защищает алюминий от дальнейшего окисления или взаимодействия с водой.

Аналогичным образом получить нанофибриллы оксида цинка, оксида индия, оксида меди нельзя, поскольку цинк, индий и медь не взаимодействуют с водой, даже при отсутствии на их поверхности оксидной пленки. Получить нанофибриллы из сульфида цинка тоже нельзя, поскольку на поверхности будут образовываться нерастворимые сульфиды, препятствующие дальнейшему взаимодействию цинка с сероводородом.

2) Реакции проводим при постоянной температуре 25 – 35 °С и при постоянной влажности воздуха, следовательно, скорость образования нанофибрилл изменяться в разных экспериментах не будет, отсюда возникает хорошая воспроизводимость морфологической особенности нанофибрилл - практически постоянного диаметра ≈ 5 нм.

3) Выделяющийся молекулярный водород “расталкивает” структуру и способствует тому, что структура растет вверх.

Нанофибриллы оксогидроксида алюминия образованы из слоев алюминий-кислородных октаэдров, между слоями содержится вода.

4) Такие материалы можно использовать в качестве теплоизоляторов, газовых фильтров, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза, в качестве носителей катализаторов, высокоомогенных стекол, стекловолокон.

5) При отжиге при 1000°С сначала происходит удаление воды из структуры нанофибрилл, образуется рентгеноаморфный оксид алюминия, а затем происходит кристаллизация аморфного оксида алюминия, что сопровождается

резким уменьшением удельной площади поверхности и увеличением плотности. Отжиг при более высокой температуре (1650°C) приводит к увеличению размеров кристаллитов и их спеканию, в результате в структуре образуются закрытые поры и каналы большого диаметра.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. В таких жидкометаллических сплавах алюминий присутствует в виде амальгамы, что не даёт образовываться оксидной плёнке, содержащей алюминий. Но на поверхности при доступе, как воды, так и кислорода, становится возможным протекание реакций с этими веществами. Сначала образуются зародыши в виде оксигидроксидов алюминия, а затем происходит самоорганизация этих фрагментов в нанофибриллы.

Роль металлов заключается в амальгамировании алюминия, а так же поддержании зародышей и нанофибрил «на плаву». При некотором дополнительном нагревании можно получить нанофибриллы оксида цинка и индия (в этом случае лучше выбирать свинец или висмут).

2. Поверхность любой жидкость качается, т.е. возникают волны, причём в самых разных направлениях, а, следовательно, поверхность жидкой фазы нельзя представить как ровную плоскость. Но флуктуации при этом малы. Следовательно, при синтезе таких фибрилл их диаметр будет определяться именно такими флуктуациями. Возможны только 1D структуры, которые обладают достаточной гибкостью, а 2D-структуры и тем более 3D-структуры не смогут собраться, из-за геометрических факторов. Следовательно, этим обусловлена хорошая воспроизводимость. А структурная устойчивость будет зависеть от того, как элементы сшиты между собой, так как наиболее вероятный механизм формирования таких структур заключается в образовании мостиковых кислородных связей через гидроксильные группы.

3. Структурная самоорганизация предопределяется минимизацией энергии свободной поверхности частиц и колебаниями поверхности раздела жидкой фазы. Фибриллы могут быть построены из «кластеров» гидроксида алюминия с гидроксильными группами на поверхности (атомы алюминия соединены друг с другом посредством мостиковых кислородов, а на поверхности наночастиц их координационное окружение дополняется ОН группами). При синтезе такие наноблоки собираются и связываются между собой посредством реакции двух ОН групп с образование мостикового атома кислорода и отщепление воды.

4. Нанофибриллы могут применяться как основа для создания нановесов. Так же их можно применять в качестве резонаторов для МЭМС и подобного рода технологий, и благодаря развитой поверхности, в качестве носителей для катализаторов в различных областях промышленности. С помощью данных структур возможно создание более надёжных и качественных фильтров для воды и воздуха.

5. При отжиге при небольших температурах происходит испарение воды и спекание наночастиц в более плотный порошок, при этом наночастицы укрупняются. При более высоких температурах этот процесс продолжается и приводит к образованию материала с порами, который «сохранились» от изначальной структуры.

М4. Энергоустановка (химия / материаловедение)



Игрушечный электропаровозик, движение которого питается водородо-воздушным топливным элементом (фотография со второго Фестиваля Науки г.Москвы в МГУ)

Таблица 1.¶
Величины напряжения и тока ¶
единичной топливной ячейки. ¶

Напряжение, мВ□	Ток, мА□
1017□	0□
906□	13□
884□	25□
869□	40□
860□	50□
852□	63□
841□	75□
828□	100□
816□	125□
807□	150□
796□	175□
787□	200□
779□	225□
772□	250□
755□	300□
742□	350□
727□	400□
717□	450□
706□	500□
695□	550□
685□	600□
676□	650□
670□	700□
659□	750□
631□	875□
600□	1000□
564□	1125□
532□	1250□
491□	1375□
410□	1500□
298□	1625□

Таблица значений ; Энергоустановка состоит из 50 водородо-воздушных топливных ячеек , соединенных последовательно. В таблице 1 представлены

величины напряжения и тока единичной топливной ячейки. В качестве топлива и окислителя используется, соответственно, водород и кислород воздуха.

1. Нарисуйте принципиальную схему ячейки, опишите принцип работы и укажите, в каких элементах ячейки используются наночастицы или наноструктурированные материалы (обсудите их роль) (5 баллов). Какие компоненты газовой среды могут привести к снижению эффективности работы ячейки и почему (2 балла)?
2. Постройте зависимости напряжения и мощности энергоустановки от тока и определите максимальную мощность, а также величины тока и напряжения, при которой она достигается. (2 балла) Рассчитайте максимально возможную величину напряжения водородно-воздушной топливной ячейки при стандартных условиях ($\Delta G^{\circ}_{H_2O(g)} = -237,3$ кДж/моль) (1 балл).
3. Рассчитайте КПД единичной ячейки при максимальной мощности энергоустановки ($\Delta H^{\circ}_{H_2O(g)} = -241,8$ кДж/моль) (1 балл). При каком напряжении на единичной ячейке будет достигаться КПД = 56% (1 балл)?
4. Рассчитайте требуемые потоки водорода и воздуха (л/мин), а также скорость генерации воды (г/час) в энергоустановке при работе в условиях достижения максимума электрической мощности (3 балла). Утилизация водорода на аноде составляет 70 %, а кислорода воздуха - 30%. Считать, что газы находятся при нормальных условиях.

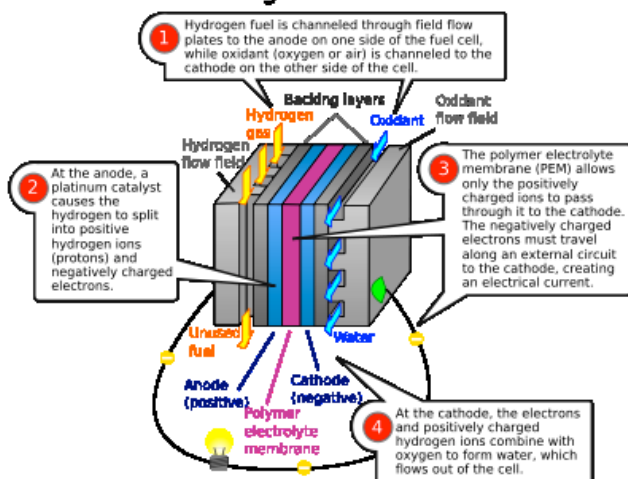
Макеева Екатерина Анатольевна

1) Нарисуйте принципиальную схему ячейки, опишите принцип работы и укажите, в каких элементах ячейки используются наночастицы или наноструктурированные материалы (обсудите их роль) (5 баллов).

Изначально были созданы ячейки, в которых электролит проводил ионы кислорода, но ячейки на основе протон-проводящих электролитов оказались по эффективности более перспективными.

Принципиальная схема ячейки:

Proton exchange membrane fuel cell



Собственно, на схеме как все работает уже написано: это топливная ячейка с использованной в качестве твердого электролита протон-проводящей мембраной, разделяющей катод и анод и проводящей образующиеся на аноде H^+ к катоду, где они удаляются в виде воды. Со стороны анода водород диффундирует на катализатор, находящийся на аноде распадается на нем сначала на атомы, затем на ионы водорода и электроны. Электроны по проводам устремляются к катоду, на котором восстанавливают диссоциировавший на атомы на катализаторе кислород. Ионы O^{2-} образуют с пришедшими по мембране протонами (электроны мембрана не должна проводить) воду. В случае водорода, обычно он весь потребляется (т.е. неиспользованное топливо отсутствует, да и выпускать водород в опасно: он может взорваться). Воздух содержит лишь 20% кислорода, поэтому необходимо постоянно его продувать, также он уносит образующуюся воду).

Электроды должны иметь пористую структуру и быть газопроницаемыми и одновременно проводящими (делают из проводящих полимеров с улучшением их проводимости с помощью нанотрубок). Наноструктурированный пористый электропроводный материал быть одновременно электро- и газо- проводным при повышенной легкости, химической стойкости и прочности. Со стороны полимерной мембраны на электроды нанесен слой катализатора (нанокластеры платины, палладия и других d-элементов), на котором и происходят полуреакции обеспечивающие ЭДС. Тут уже без наночастиц совсем не обойтись: высокая площадь поверхности нанокластеров и большое количество активных центров) совершенно необходимы для обеспечения приемлемой скорости реакции. В месте химической реакции (каталитически активный диффузионный слой) должны быть хорошие контакты катализатора и проводящей мембраны (для переходов между ними ионов); частиц катализатора и электропроводящей добавки (играющей роль «нанопроводов» между электродом и частицами катализатора – передающей между ними электроны); к тому же вся структура должна быть доста точно пористой, чтобы легко подводились реагенты и отводились продукты реакции.

Интересный пример использования нанотехнологии приведен на картинке к задаче. У этого топливного элемента удачно использованы наноматериалы. Газодиффузионные слои топливной ячейки сделаны на основе углеродного наноструктурированного материала - терморасширенного графита (производства УНИХИМТЕК, это графит со «взорванными» при нагревании интеркалятов слоями) с нанесенными на него нанокластерами Pt. Терморасширенный графит (по сравнению с графитом) обладает большей легкостью, износостойкостью и другими важными преимуществами. Электроды показанного топливного элемента также сделаны с использованием наноматериалов – на основе графита с добавкой наночастиц углерода для повышения электропроводности и химической стойкости (надо полагать, за счет нанотрубок, которые благодаря своей структуре образуют хорошую «электрическую сеть» и обладают высокой химической стойкостью).

Какие компоненты газовой среды могут привести к снижению эффективности работы ячейки и почему (2 балла)?

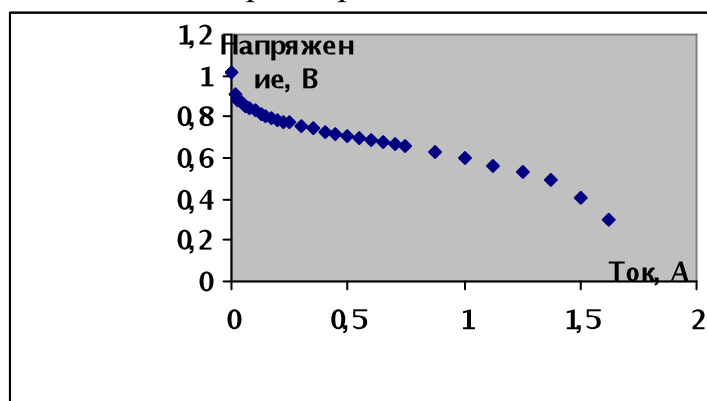
Наиболее опасна часто присутствующая в водороде примесь – СО (может содержаться в водороде, полученном конверсией метана и метанола), а также H_2S , HCN, и другие органические вещества, способные образовывать с платиной прочные комплексы, либо распадаться на ее поверхности, «забивая» каталитические центры. Также может быть вредным большое количество воды (например, влажный воздух) - это может привести к гидратации протонообменной мембраны, что замедлит процесс и приведет к снижению эффективности топливного элемента.

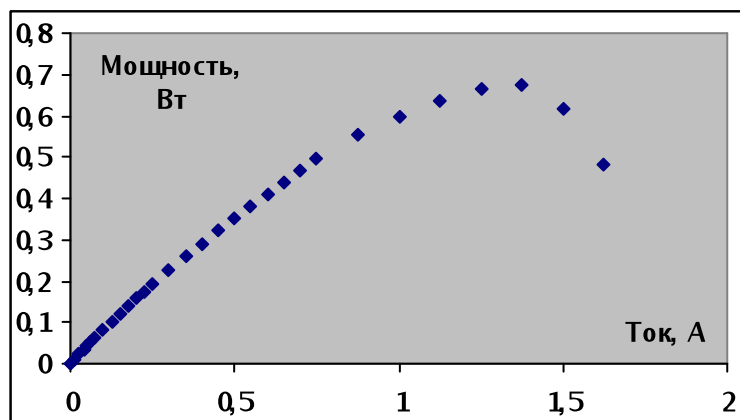
2. Постройте зависимости напряжения и мощности энергоустановки от тока и определите максимальную мощность, а также величины тока и напряжения, при которой она достигается. (2 балла)

В последовательном режиме напряжения отдельных элементов и мощности суммируются, ток равен току единичного элемента.

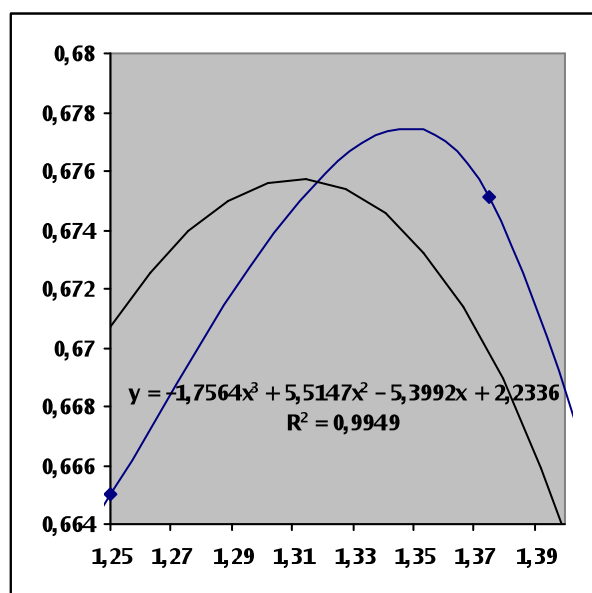
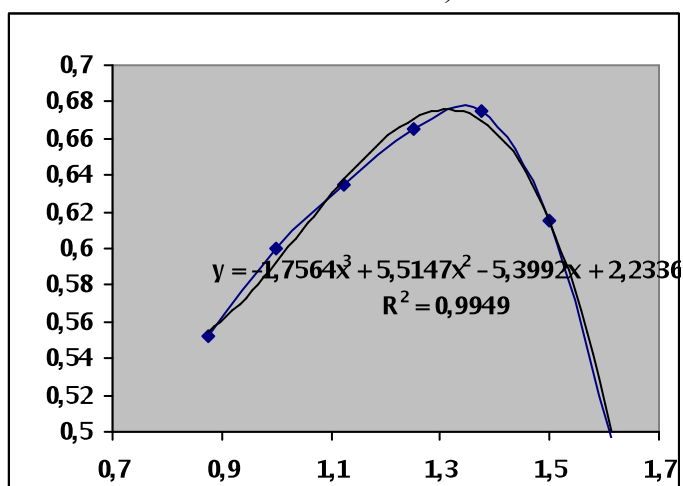
$$P = U \cdot I$$

Задание устроено неудобно: идут перескоки от энергоустановки к отдельному элементу. Поскольку нам все равно понадобятся параметры одного элемента, то сначала найдем его параметры:



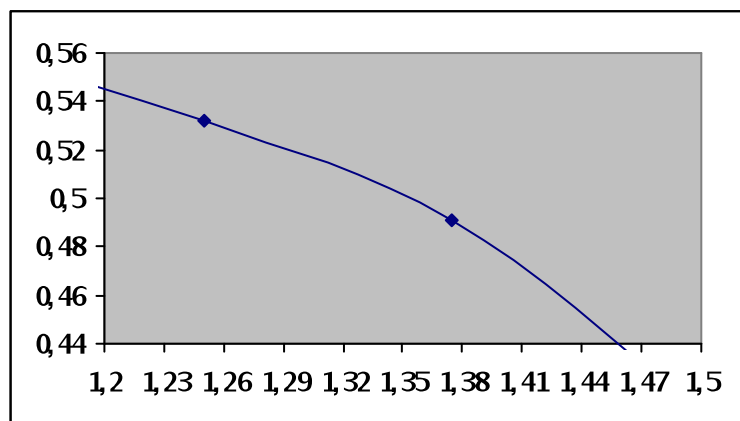


Находим максимум: интерполируем последние 7 точек кубическим полиномом и сплайнами (Excel) (сплайны проводятся четко по точкам, и не допускают погрешности точек, кубический полином интерполирует среднее, но в местах подобных резких перегибов неустойчив к малым вариациям в исходных данных)



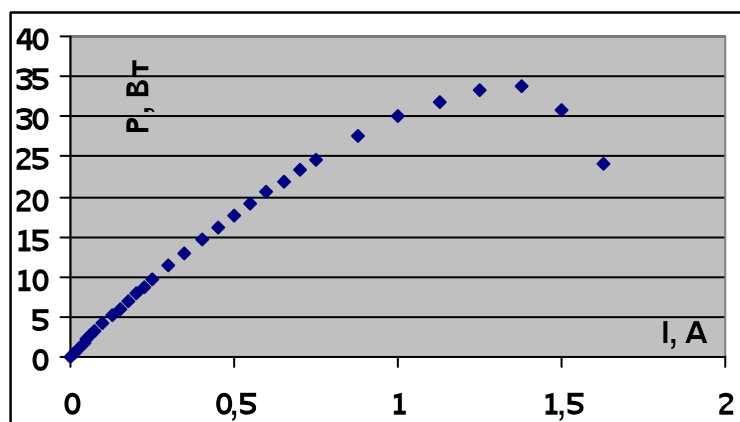
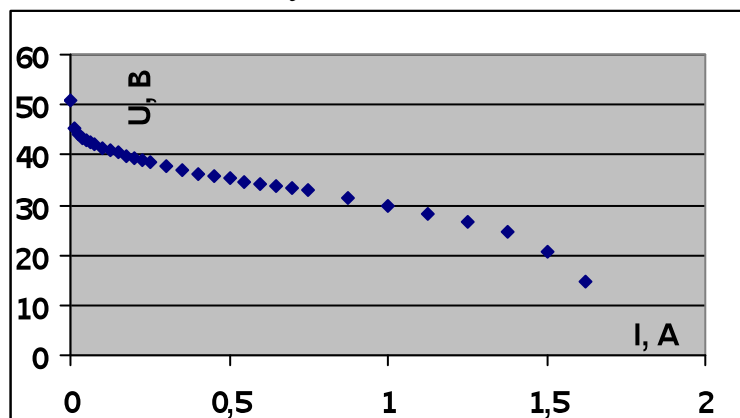
Очевидно, что разные методы аппроксимирования дадут разное положение максимума (примерно 1,314 0,6758 1,351 0,6772 – по кубическому полиному и сплайнам соответственно – все величины определялись «на глаз», хотя, можно

было бы например дифференцировать аппроксимационный полином и найти экстремум). Они отличаются примерно на 3% по току и на 0,2% по мощности. Считая эту погрешность приемлемой, не станем привлекать специальные формулы, чтобы определить точное положение максимума, усредним эти 2 значения: максимум находится примерно в точке 1,333 А, 0,6775 Вт, подставляя эту точку в аппроксимированный сплайнами график зависимости напряжения от тока:



и получаем примерно 0,515 В

Итак, максимум мощности ячейки: 0,515 В; 1,333 А; 0,6775 Вт. Для энергоустановки это будет **27,75 В; 1,333 А; 33,88 Вт**. Графики зависимости для установки:



Их единственное отличие от графиков для одной ячейки состоит в масштабировании в 50 раз по шкале мощности и напряжения.

Рассчитайте максимально возможную величину напряжения водородно-воздушной топливной ячейки при стандартных условиях ($\Delta G^{\circ}_{H_2O(gas)} = -237,3$ кДж/моль) (1 балл).

$$E = -(\Delta G^{\circ}_{H_2O(gas)})/2/96500 + RT/2/96500 * \ln(p_{O_2})$$

$$E = 237,3 * 1000 / 2 / 96500 + 8,31 * 298 / 2 / 96500 * \ln(0.2) = 1,23 - 0,02 = \mathbf{1,21 \text{ В}}$$

Рассчитайте КПД единичной ячейки при максимальной мощности энергоустановки ($\Delta H^{\circ}_{H_2O(gas)} = -241,8$ кДж/моль) (1 балл). При каком напряжении на единичной ячейке будет достигаться КПД = 56% (1 балл)?

$$\begin{aligned} \text{КПД} &= \frac{A(\text{получ.})}{A(\text{затрач.})} * 100\% = \frac{100\% * U(\text{получ.}) * I(\text{получ.}) * t}{U(\text{теор.}) * I(\text{затрач.}) * t} = \frac{U(\text{получ.})}{U(\text{теор.})} * \frac{I(\text{получ.})}{I(\text{затрач.})} * 100\% = \frac{U}{U(\text{теор.})} * \omega * 100\% \\ \text{КПД} &= \frac{U}{U(\text{теор.})} * \omega * 100\% \end{aligned}$$

Комментарий к формуле: потери бывают 2-х типов: потери за счет, например, сопротивления (отражает слагаемое $U/U(\text{max})$), ток теряется для последовательной цепи не может $I(\text{получ.})/I(\text{затрач.})$ – это сколько электронов, полученных в результате окисления пошли в цепь – т.е. «выход» по току реакции окисления. Максимальное напряжение будет (2 – переносимое количество электронов на молекулу воды):

$$U_{th} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{298}}{2F} = 241,8 * 1000 / (2 * 96500) = 1,25 \text{ В}$$

$$\text{Соответственно КПД} = 0,515 / 1,25 * 100\% * \omega = \mathbf{41,1 * \omega \%}$$

КПД 56% будет достигаться при $\mathbf{0.7 / \omega}$ Вольтах.

Выход реакции по току (ω) связан только с утилизацией реагентов (из тока выдаваемого ячейкой никак нельзя вывести, какой процент водорода не «сгорел вхолостую» (ведь сгорание впустую водорода также снижает КПД ячейки!), а отдал свои электроны в ячейку – поэтому в этом пункте задачи **не хватает данных!** конечно его можно положить = 0,7 (из следующего пункта), но он теоретически должен нелинейно зависеть от тока (с увеличением тока увеличиваться), что делает неправомерным его аппроксимацию на другой вольтаж ячейки.

Рассчитайте требуемые потоки водорода и воздуха (л/мин), а также скорость генерации воды (г/час) в энергоустановке при работе в условиях достижения максимума электрической мощности (3 балла). Утилизация водорода на аноде составляет 70%, а кислорода воздуха - 30%. Считать, что газы находятся при нормальных условиях.

По формуле электролиза для 100% идущей реакции (в топливном элементе идет обратная реакция, но сути это не меняет) для одного топливного элемента:

$$v = I * t / n / 9650 \text{ (Где } I \text{ – ток (А), } t \text{ – время (сек.), } n \text{ – переносимое количество электронов на молекулу, 9650 – постоянная Фарадея.)}$$

Соответственно за час будет тратиться:

$$v = 1,333 \cdot 3600 / 96500 / n = 0,0497 / n \text{ (моль за час)}$$

Для водорода $n=2$ $v = 0,0249$ моль. Т.к. 70% водорода дает электроны, а остальной просто сгорает, то поток водорода в литрах в секунду будет равен $0,0249 \text{ (моль)} / 0,7 \cdot 22,4 \text{ (литров)} / 60 \text{ (минут)} \sim 0,0133 \text{ л/мин}$ для одного элемента и **0,665 л/мин** для энергоустановки.

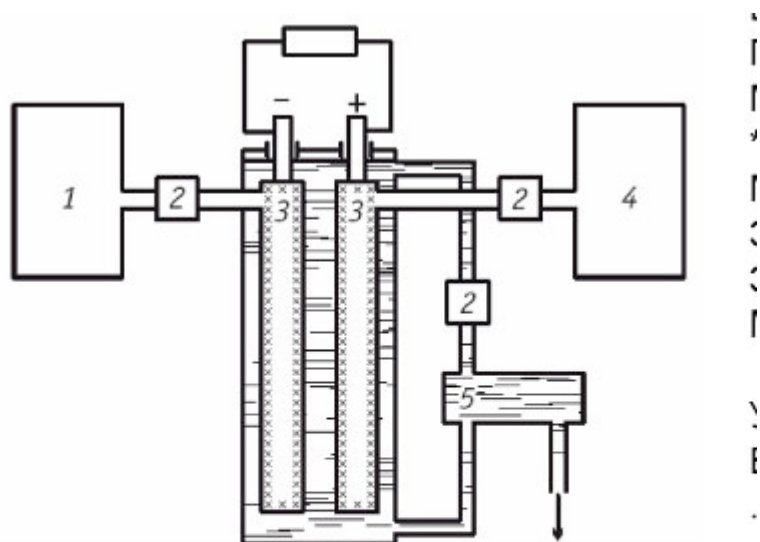
Для кислорода $n=4$ $v = 0,0124$ моль.

Учитывая, что кислорода 20% в воздухе:

$0,0124 \text{ моль} / 0,3 / 0,2 \cdot 22,4 \text{ (литров)} / 60 \text{ (минут)} = 0,0772 \text{ л/мин}$ или **3,85 л/мин** для всей установки.

Скорость генерации воды считаем по потреблению водорода – $0,0249 / 0,7 \cdot 18 = 0,64 \text{ г/час}$ это **32 г/час** для всей установки.

Харламова Марианна Вячеславовна



1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);
2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

Принципиальная схема работы топливного элемента:

Принцип действия на примере водород-кислородного топливного элемента:

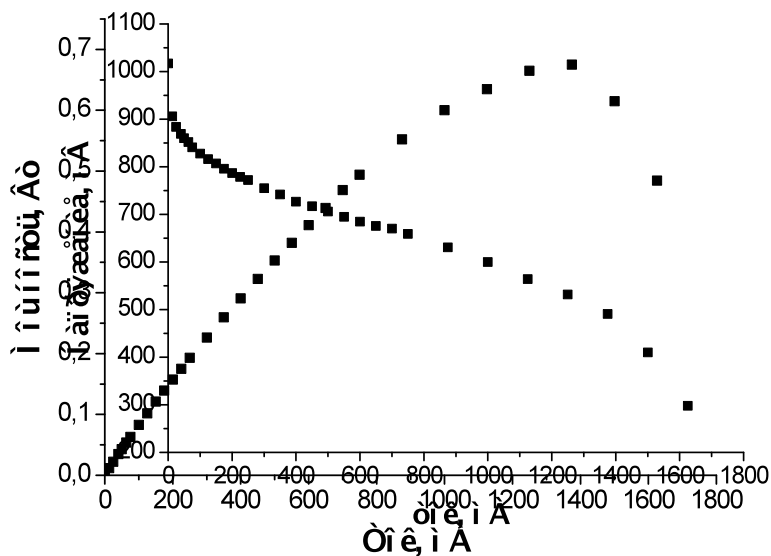
- 1) На катализаторе анода (3) молекулярный водород из запаса восстановителя (1) диссоциирует и теряет электроны. Протоны проводятся через мембрану (5) к катоду, но электроны отдаются во внешнюю цепь.
- 2) На катализаторе катода (3), молекула кислорода из запаса окислителя (4) соединяется с электроном (который подводится и з внешней цепи) и пришедшим протоном, и образует воду, которая является единственным продуктом реакции

(в виде пара или жидкости). При этом по внешней цепи течет электрический ток.

Наноматериалы могут применяться в топливных элементах, как катализаторы окисления водорода на электродах (наночастицы Pt и Ni), кроме того, для хранения водорода могут быть использованы наночастицы Pd.

К снижению эффективности работы топливного элемента может привести присутствие в газовой смеси CO или H₂S данные газы могут отравлять платиновый катализатор.

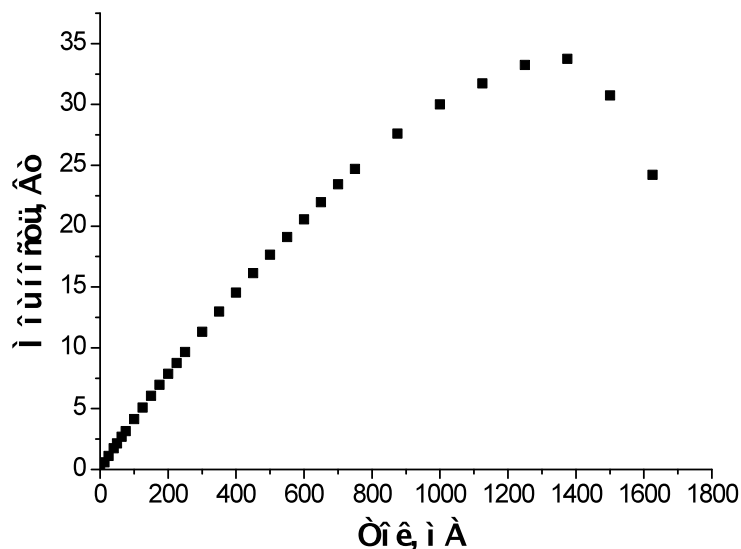
Зависимость напряжения от тока для единичной ячейки:



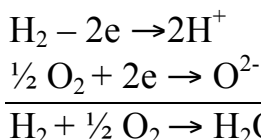
Зависимость мощности от тока для единичной ячейки:

Максимальная мощность равная 675 мВт достигается при силе тока 1,375 А и напряжении 0,491 В.

Зависимость мощности от тока для всей установки



Максимальная мощность установки 33,75 Вт.



$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{273300 \text{ Дж/моль}}{2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 1,41 \text{ В}$$

При максимальной мощности ток в цепи равен 1,375 А, при этом за секунду протекает заряд равный 1,375 Кл. Рассчитаем, сколько моль воды образуется в результате протекания такого тока за 1 сек.

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q}{2F} = \frac{1,375 \text{ Кл}}{2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

Теперь рассчитаем КПД единичной ячейки:

$$\eta = \frac{W_{\text{max}} \cdot t}{\nu(\text{H}_2\text{O}) \cdot (-\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{жид}}))} = \frac{0,675 \text{ Вт} \cdot 1 \text{ с}}{7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot 241,8 \text{ кДж/моль}} = 0,392$$

Данное КПД достигаться не будет.

Рассчитаем требуемые потоки воздуха и водорода для одной ячейки:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{Q}{2F} = \frac{1,375 \text{ Кл}}{2 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \nu(\text{O}_2)$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2)}{\mu} \cdot t \cdot V_{\text{норм}} = \frac{7,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0,002} \cdot 1 \text{ с} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,0158 \text{ л} \quad (\mu - \text{мольная})$$

утилизации)

$$V(\text{O}_2) = \frac{\nu(\text{O}_2)}{\varphi \cdot \mu} \cdot t \cdot V_{\text{норм}} = \frac{3,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0,3 \cdot 0,002} \cdot 1 \text{ с} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,076 \text{ л} \quad (\varphi - \text{объемная})$$

доля кислорода в воздухе)

$$m(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot M_r(\text{O}_2) = 3,56 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot 32 \text{ г/моль} = 0,114 \text{ г}$$

Для всей установки потоки будут в 50 раз больше:

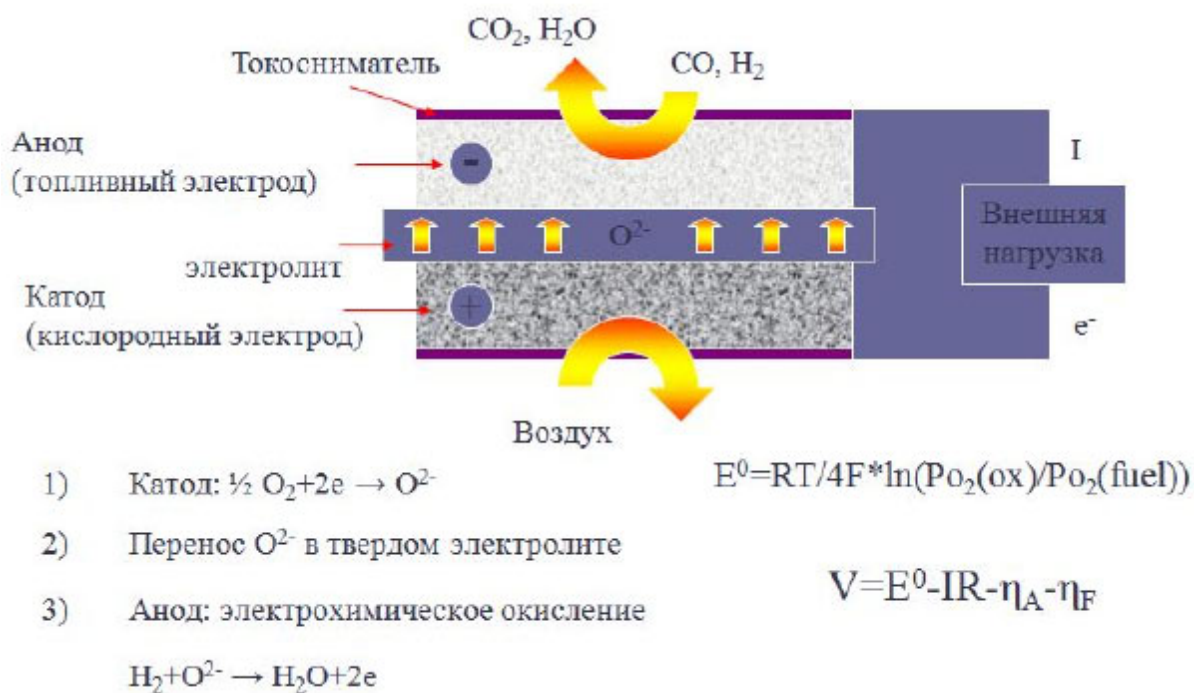
$$m(\text{O}_2) = 0,114 \text{ г} \cdot 50 = 5,7 \text{ г}$$

$$V(\text{O}_2) = 0,076 \text{ л} \cdot 50 = 3,8 \text{ л}$$

$$V(\text{H}_2) = 0,0158 \text{ л} \cdot 50 = 0,79 \text{ л}$$

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Схема работы топливного элемента представлена на рисунке:



Ячейка устроена таким образом, что анод и катод разделены электролитом (в случае SOFC

(твёрдые оксидные топливные элементы) – твёрдый электролит, а в случае MCFC

(расплавленные карбонатные топливные элементы) – жидкий электролит на основе карбонатов калия и натрия). 2 токоснимателя, ведущие к внешней нагрузке, замыкают цепь. На катоде происходит реакция, представленная на рисунке, поэтому его иногда называют кислородным электродом. Затем происходит перенос иона кислорода через электролит, и на аноде происходит реакция, представленная на рисунке.

Все топливные элементы можно разбить на 7 типов: SOFC (твёрдооксидный ТЭ), PEMFC (ТЭ с протонообменной мембраной), RFC (обратимый ТЭ), DMFC (прямой метанольный ТЭ), MCFC (расплавной карбонатный ТЭ), PAFC (Фосфорнокислый ТЭ), AFC (щелочной ТЭ). Следовательно, водород-кислородные топливные элементы – все вышеуказанные, кроме DMFC. В тех, что работают при достаточно низких температурах применяется платина (или другой катализатор). Это PEM, DM, PA, AFC. В SOFC и MCFC возможно применение катализатора, но этого не делают, так как эти ТЭ работают при достаточно высоких температурах и реакция с водородом протекает достаточно быстро.

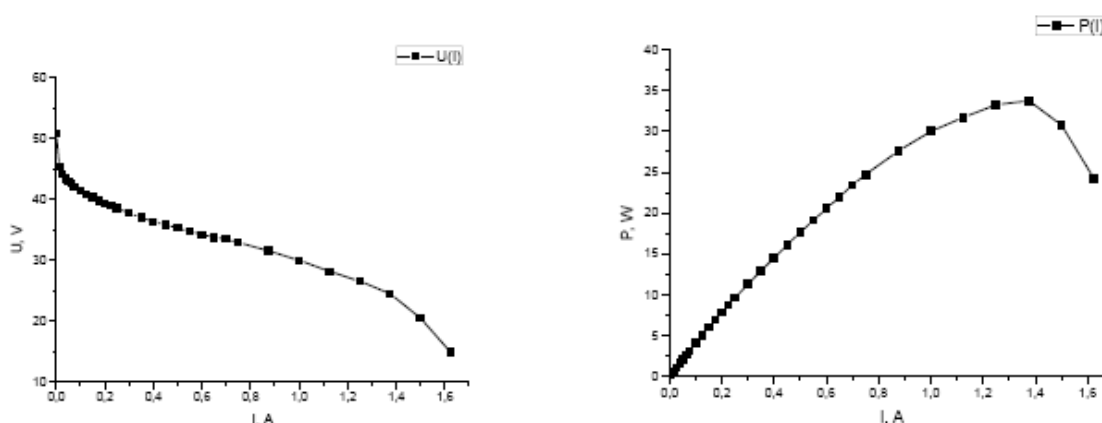
Катализатор изготавливают в нанодисперсном состоянии (это значительно увеличивает площадь поверхности катализатора, а, следовательно, и каталитическую активность) и помещают на анод, что приводит к увеличению скорости достижения равновесия в реакции окисления водорода в воду.

Наноструктурированию подвергаются практически все элементы конструкции данной ячейки, так как для материалов анода и катода наиболее важными характеристиками являются пористость и проницаемость для газов. А

электролит, как, например, в случае SOFC, делают максимально тонким (в виде плёнок), что приводит к значительному снижению внутреннего сопротивления ячейки и, следовательно, к увеличению напряжения, даваемого ячейкой (выражение для напряжения дано в правом углу картинки). Так же важны характеристики коммутационных материалов: высокая стабильность, хорошая электропроводность. Следовательно, необходимо создавать композиционные материалы: например, пористая керамическая матрица с нанонитями никеля или другого металла.

К снижению эффективности могут приводить различные реакции, приводящие к изменению структуры (примесь газов восстановителей, например, водорода или сероводорода может сильно повлиять на материал катода, вплоть до его разрушения), монооксид углерода может отравлять платиновый катализатор, а диоксид углерода приводит к карбонизации электролита в AFC, а так же взвеси (например, частицы сажи, которые будут забивать каналы такого рода топливных батарей, что приведёт к снижению циркуляции газов на катоде).

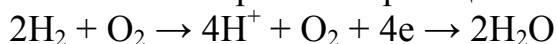
2. Зависимости напряжения и мощности энергоустановки от тока.



Максимальное значение мощности (33,76Вт): 24,55 В и 1, 375 А.

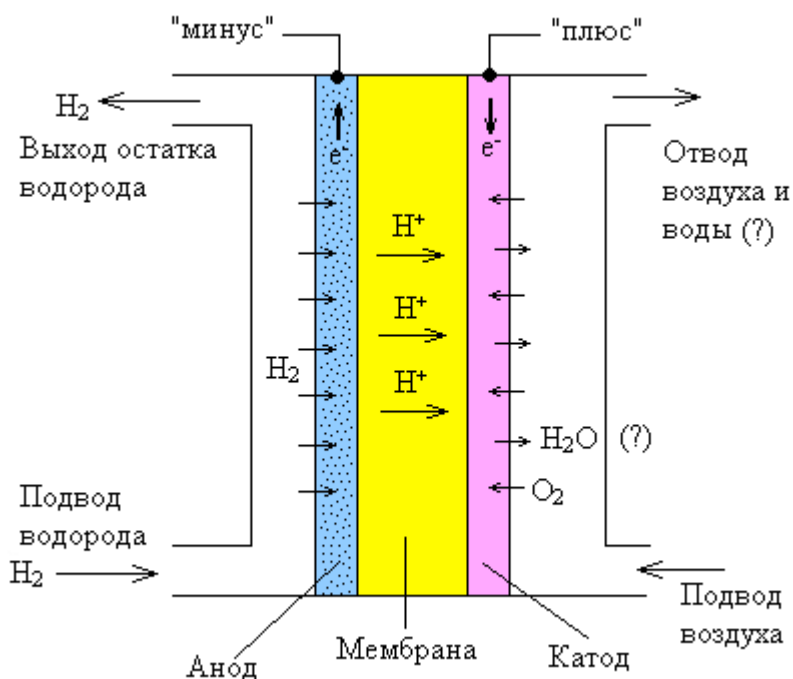
Ромашка Михаил Юрьевич

1. В ячейках протекает реакция:



Одна реакция отдаёт в цепь 4 электрона (одной молекуле воды соответствует заряд 2e).

Схема ячейки примерно следующая. Между пористыми электродами находится пористая протон-проводящая мембрана.



В пористом аноде находится катализатор реакции «разрыва» водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. В качестве катализатора, возможно, применяются наночастицы платины.

Пористая мембрана выполняет следующие функции:

а.) Она пропускает протоны, но не пропускает электроны (электроны текут во внешней цепи). Возможно, мембрана сделана из серосодержащего полимера нафiona.

б.) Возможно, она отводит воду из рабочей области. Предпочтителен вариант отвода воды, т.к. если вода выделяется на катоде и отводится вместе с воздухом, то это затрудняет приток кислорода к катоду. Чтобы осуществить отвод воды, нужно создать капилляры из несмачиваемого для воды материала. Возможно, между мембраной и катодом существуют специальные микрокапилляры (на рисунке не показаны), отводящие воду из рабочей области. А возможно, пары воды просто уходят вместе с воздухом.

К снижению эффективности работы могут привести:

-Водяной пар. Реакция $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}]^+$ ведёт к «осаждению» заряда и замедляет процесс. Поэтому желательно ускорить процесс конденсации воды.

-Угарный газ. Реакция $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ выбивает из процесса атомы O, необходимые в реакции (2).

-Углекислый газ. «Осаждает» положительные заряды.

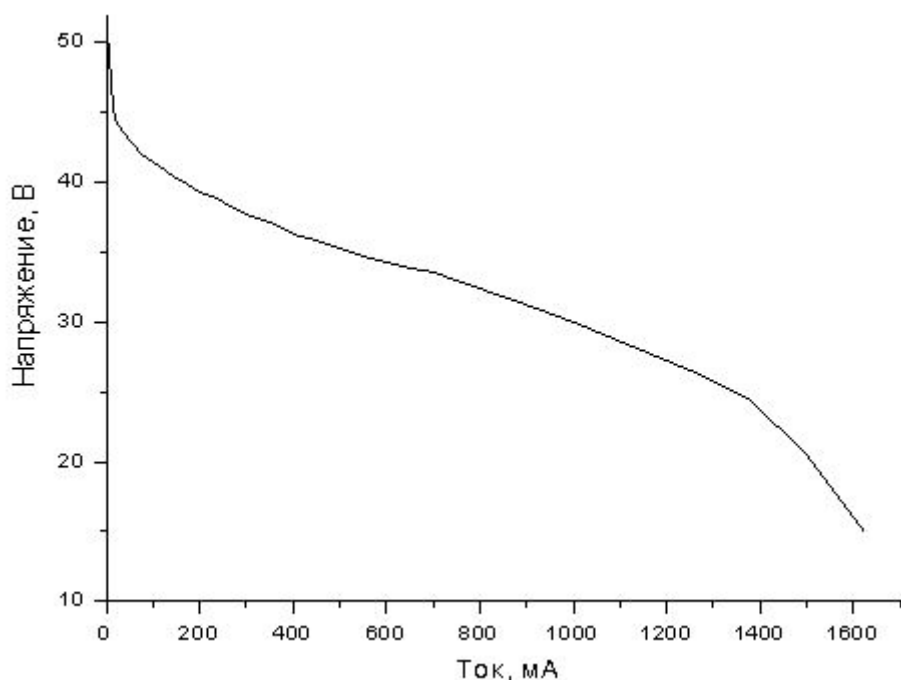
Все эти компоненты препятствуют потоку рабочих компонентов смеси.

-Галогены, аммиак и другие соединения, которые там, впрочем, вряд ли встречаются.

Все газы, кроме кислорода, являются «лишними» в правой части ячейки в том смысле, что они затрудняют газовый поток. В идеале следовало бы вместо

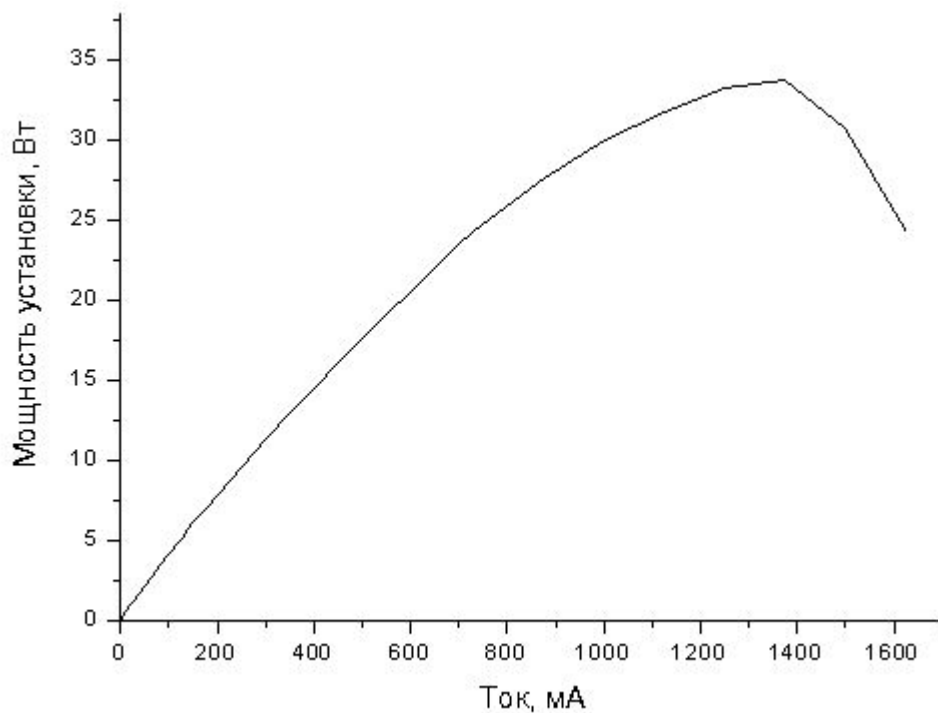
воздуха пустить чистый кислород, но это, конечно, получится дороже, чем использование воздуха.

2. Зависимость напряжения от тока имеет вид (напряжение ус тановки – 50-кратное напряжение ячейки):



Мощность равна произведению тока на напряжение: $P = UI$. Строя таблицу мощности, находим, что максимальная мощность равна $P_m = 33,75$ Вт и достигается при токе $I_m = 1,375$ А и напряжении $U_m = 24,55$ В.

22	676	650	21970	0,02197	21,97	33,8
23	670	700	23450	0,02345	23,45	33,5
24	659	750	24712,5	0,024713	24,7125	32,96
25	631	875	27606,25	0,027606	27,60625	31,55
26	600	1000	30000	0,03	30	30
27	564	1125	31725	0,031725	31,725	28,2
28	532	1250	33250	0,03325	33,25	26,6
29	491	1375	33756,25	0,033756	33,75625	24,55
30	410	1500	30750	0,03075	30,75	20,5
31	298	1625	24212,5	0,024213	24,2125	14,9
32						



Энергия Гиббса связана с химическим потенциалом: $G = \mu N$, N – число частиц. Полагая $N = N_A$ и деля обе части равенства на N_A , получим максимальную работу в кДж по перемещению заряда $2e$ во внешней цепи: $A = \mu = G/N_A$. Но $A = 2eU$, где U – напряжение на полюсах ячейки. Отсюда

$$U = \frac{G}{2eN_A} = 1,23 \text{ В.}$$

3. КПД единичной ячейки при $U = 0,491 \text{ В}$ (энтальпию реакции подставляем в джоулях):

$$\eta = \frac{A_i}{A_\zeta} = \frac{2eU}{|\Delta H|} = 0,39 \text{ (т.е. 39\%).}$$

Напряжение при КПД $\eta = 0,56$:

$$U = \frac{\eta|\Delta H|}{2e} = 0,7 \text{ В.}$$

4. Пусть $\alpha_1 = 0,7$ – доля утилизации молекул водорода, $\alpha_2 = 0,3$ – молекул кислорода, $\gamma = 0,21$ – доля кислорода в объёме воздуха, $m_0 = 2,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ – масса молекулы воды, dN/dt – скорость образования молекул воды, dN_1/dt – поток молекул водорода, dN_2/dt – кислорода.

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{2e}{50} \frac{dN}{dt}, \quad \frac{dN}{dt} = \frac{50I}{2e},$$

$$\frac{1}{\alpha_1} \frac{dN}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = n \frac{dV_1}{dt} = \frac{p}{kT} \frac{dV_1}{dt}, \text{ откуда}$$

$$\frac{dV_1}{dt} = \frac{kT}{p\alpha_1} \frac{50I}{2e} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ л/с} = 0,7 \text{ л/мин.}$$

Аналогично, для воздуха имеем:

$$\frac{dV_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{kT}{p\alpha_2\gamma} \frac{50I}{2e} = 6,42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с} = 6,42 \cdot 10^{-2} \text{ л/с} = 3,8 \text{ л/мин.}$$

Для скорости генерации воды имеем:

$$\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{dN}{dt} = m_0 \frac{50I}{2e} = 0,64 \cdot 10^{-5} \text{ кг/с} = 23 \text{ г/час.}$$

Отсюда видно, что в данной установке вода, скорее всего, уносится вместе с потоком воздуха.

М5. Экспертиза документов (химия / материаловедение)



Аллегория... ; В судебной экспертизе документов нередко возникает проблема подмены листов в договорах. Причина подобных подмен понятна: преступники вводят дополнительные пункты в договора или удаляют существующие, меняют состав форс-мажорных обстоятельств и т.д.

Большинство документов печатают на лазерных принтерах. На первом этапе, как правило, эксперты пытаются определить подмену по морфологическим отличиям текстов, которые видны под оптическим микроскопом. Изучают характер неровностей букв, плотность нанесения тонера, количество и размер частиц тонера на свободной от текста части листа. Однако надо отдавать себе отчет, что за такими подлогами стоят огромные деньги. Поэтому подмену стараются осуществить так, чтобы ее не обнаружили: подбирают такую же бумагу, выбирают принтер, который выдает похожие на оригинал изображения. *Как, используя нанотехнологии и методы анализа нанообъектов, обнаружить подмену листов в тексте договора (3 балла)? Поясните Ваши предположения и объясните, почему этой цели нельзя (или гораздо сложнее) достигнуть обычными методами (3 балла)?*

Какие существуют (или могут существовать) способы защиты документов и ценных бумаг от подделки, осуществляемые с помощью наноматериалов и нанотехнологий (3 балла)? Предложите примерный состав тонера для печати документов, которые нельзя подделать (3 балла).

Макеева Екатерина Анатольевна

Как, используя нанотехнологии и методы анализа нанообъектов, обнаружить подмену листов в тексте договора (3 балла)?

Методы, основанные на охарактеризации вещества на масштабах несколько нанометров.

Анализ поверхности бумаги атомно-силовым микроскопом (можно, в случае острой необходимости и СЭМ, но тогда можно лишиться важных документов): микроструктура бумаги будет зависеть не только от партии, но и от условий хранения. Наноструктура частиц тонера (например, степень и характер шероховатостей) будет тоже сильно различаться. В воздухе всегда находится пыль, которая будет попадать и в микроворсинки бумаги (даже если бумагу вынули из стопки и сразу положили в папку, пыль попадет при печати из запыленного принтера). Структура пылинок на наноуровне будет различной.

Конечно, надо исследовать не один лист договора, чтобы найти средние характеристики бумаги и тонера, но «подменные» должны сильно выбиваться из этого ряда.

Поясните Ваши предположения и объясните, почему цели нельзя (или гораздо сложнее) достигнуть обычными методами (3 балла)?

Поверхность большинства объектов на наноуровне является уникальной – сродни отпечаткам пальцев. Это касается и частиц бумаги и тонера. На наноуровне можно определить гораздо больше характерных параметров объектов (таких, как, например, характер шероховатостей на поверхности тонера), что позволит многократно повысить достоверность экспертизы. Также можно применять локальный рентгеноспектральный анализ, например, для определения доли примесей тяжелых металлов.

Точных результатов можно достигнуть и с помощью других физико-химических методов: например, определить химический состав тонера и бумаги (используя метод ЯМР), определить изотопный элементный состав (он тоже будет являться своеобразным «отпечатком пальцев»). Нейтронно-активационным анализом можно точно определить элементный состав тонера (примеси как в бумаге, так и в тонере могут зависеть даже от принтера и картриджа, на котором документ напечатали).

Поэтому можно сделать общий вывод: **большое количество** физико-химических методов анализа применительно к данной проблеме позволят повысить количество детектируемых параметров и более точно определить «происхождение» объектов. Методы исследования нанообъектов – одни из них.

Какие существуют (или могут существовать) способы защиты документов и ценных бумаг от подделки, осуществляемые с помощью наноматериалов и нанотехнологий (3 балла)?

В последнее время существует большой интерес к созданию защитных меток, которые невозможно воспроизвести с помощью обыкновенных принтеров.

Сейчас активно разрабатываются способы нанесения этих меток обычным «струйным» способом, но с использованием наночастиц, от квантовых точек до ДНК. Также в качестве метки может применяться специфическое распределение по размерам каких-нибудь наночастиц. (Любые стабильные наночастицы с задаваемыми в ходе синтеза размерами и кривой распределениями по размерам). Смешивая несколько типов частиц можно получить уникальные по распределениям смеси, которые могут использоваться для нанесения защитных меток.

При этом, зачастую, как в случае ДНК, необходимы специальные сложные методы анализа нанообъектов.

Гораздо более перспективным является использование наночастиц для получения объектов с уникальными «макросвойствами», характерными только для наночастиц.

Предложите примерный состав тонера для печати документов, которые нельзя подделать (3 балла).

Защита должна включать несколько уровней: легкопроверяемый обычными методами и - в случае возникновения сомнений - проверяемый специальными методами. В качестве проверяемого на макроуровне параметра может выступать характерный для наночастиц симметричный узкий спектр люминесценции, который невозможно подделать с помощью органических красителей. В качестве второго компонента можно использовать, например, нанокластеры, металлов, например золота, которые гораздо сложнее определить обычными методами, но можно найти в составе тонера высокоточными методами анализа.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Используя современные методы анализа, такие как, например электронная или атомно-силовая микроскопия можно определить рельеф напечатанных символов и плотность нанесения частиц тонера. Данный рельеф будет сильно зависеть от того на каком принтере был напечатан документ.

2. Цели нельзя достигнуть, используя оптический микроскоп так, как оптическая микроскопия не позволяет получить рельефного изображения, кроме того при нынешнем качестве печати 1200 dpi, размер одной точки составляет порядка 20 мкм, объекты этого диапазона лучше исследовать методом электронной микроскопии. Кроме того, классические методы

исследования не позволяют сделать локальный анализ вещества, в то время как, используя электронный микроскоп можно с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа можно провести анализ малого куска поверхности, и по разной концентрации элементов определить действительно ли данный документ был напечатан на этом принтере.

3. В состав чернил для цветного принтера можно вводить например квантовые точки CdSe, при определенном размере эти точки будут желтого цвета, однако если посветить на них УФ лампой и вызвать люминесценцию, то это будет отличительный знак данного документа.

Кроме того, для установления времени, когда был напечатан документ можно вводить малое количество наночастиц радиоактивных элементов, которые подвержены бета распаду (бета излучение не такое вредное для человеческого организма) и по активности этих наночастиц (зная начальную концентрацию) можно установить время, когда был отпечатан данный документ.

Кроме того, в состав тонера можно вводить металлические наночастицы, затем определяя элементный состав чернил можно обнаружить подделку.

4. Примерный состав тонера для документов, которые нельзя подделать – обычные ком поненты тонера, отвечающие за нанесение изображения + наночастицы CdSe и наночастицы Fe. Используя люминесцентные свойства наночастиц CdSe можно проверить подлинность документа под УФ лампой. По присутствию наночастиц железа можно установить подлинность при помощи любых методов локального анализа. Например, локальный микроанализ.

Смирнов Евгений Алексеевич

Основу тонера составляют полимерная основа и частицы какого-либо красящего вещества, для печати на лазерных принтерах обычно применяют магнетит, смешанный оксида железа. Следовательно, оценивая размер частиц, плотность нанесения, а так же химический состав с помощью SEM и EDX, соответственно, можно отличить буквы, которые были напечатаны на одном принтере от букв, напечатанных на другом. Ведь РСМ анализ позволяет выявить отклонения по составу с точностью до нескольких процентов, соответственно, можно таким образом определить марку тонера и различить два тонера даже одного производителя (это связано с технологическими критериями производства, допускающими некоторую погрешность в составе). Так же возможно, что данные методы позволят выявить подмену, просто сравнив морфологию материала бумаги под большим увеличением. Так как листы бумаги из одной партии зачастую имеют одинаковую морфологию, а листы из разных – отличную друг от друга (зависит от условий получения). А даже один и тот же принтер может изменять морфологию бумаги в зависимости от температуры печи, количества уже напечатанных листов, изношенности барабана и т.д. Т.е. сравнив несколько страниц одного документа с этими же

страницами из другого документа, мы можем выявить подмену. Обычными методами выявить столь тонкие различия в микроструктуре нельзя, так как разрешение оптических микроскопов ограничено естественным пределом. А методы «мокрой химии» вряд ли позволят выявить столько малые различия в составе тонера принтера.

Для защиты ценных бумаг и документов от подделки уж сегодня применяются различные флуоресцентные красители, водяные знаки, защитные волокна с фотохромными свойствами, нанесение специальных радужных покрытий и металлических нитей, антиксероксные блёстки. Эти блёстки состоят из множества слоев различных термопластичных полимеров, которые имеют толщину 0,05—5 мкм. Коэффициент преломления слоев отличается более чем на 0,03. Так же могут при меняться различные u_{1093} химические вещества, «пришитые» к поверхности волокон. Такие вещества могут быть использованы как для защиты от выведения текста, так и для экспресс теста на подлинность.

Современные технологии позволяют уже сейчас встраивать в бумагу чипы, на которые можно записывать информацию о дате, марке принтера, владельце и т.д., защитные волокна с термохромными и магнитными свойствами, квантовые точки между волокнами. Такой тонер может быть получен из обычного тонера добавлением наночастиц золота, квантовых точек и т.д. Основа такого подхода заключается в том, что достаточно нескольких наночастиц в строке, чтобы можно было сразу определить фальшивку. А подделать такой тонер достаточно сложно, так как можно применять наночастицы различных размеров, что будет влиять на их спектр флуоресценции.

М6. Кольца Лизеганга (химия / материаловедение)

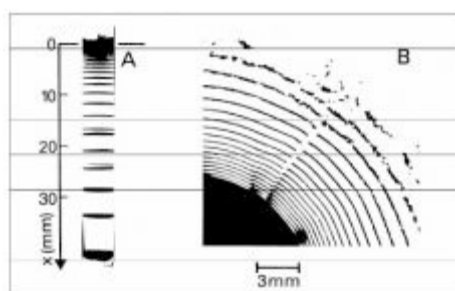


Рис. 1. (А) Полосы осадка подиетого свинца в 1%-ном агаровом геле, наблюдаемые в пробирке. Начальные концентрации реагентов: $[KI] = 0,17$ М, $[Pb(NO_3)_2] = 0,009$ М. **(В)** Фрагмент концентрических колец осадка дихромата серебра в 5%-ном желатиновом геле в чашке Петри. Начальные концентрации: $[AgNO_3] = 0,9$ М, $[K_2Cr_2O_7] = 0,007$ М.

Кольца Лизеганга (один из вариантов). ; Важнейшая черта эволюционных процессов в наносистемах состоит в том, что они часто приводят к возникновению самоорганизованных структур с различным масштабом упорядочения (нано-, мезо-, микро- и макроуровень). Одно из центральных положений неравновесной термодинамики заключается в том, что при больших степенях отклонения от равновесия эволюция системы может при определенных условиях приводить к образованию самоорганизованных диссипативных структур . Коллоидные системы (и системы, содержащие ансамбли наночастиц) можно считать открытыми, так как между дисперсной системой и окружающей средой могут протекать различные процессы энерго- и массообмена. В ряде случаев в ходе эволюции системы самопроизвольно образуются разнообразные периодические структуры. В частности, к периодическим коллоидным структурам относятся открытые в 1897 г. кольца Лизеганга. Их получают обычно при диффузии концентрированного раствора соли через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией. В результате химической реакции образуются наночастицы труднорастворимого соединения, которые могут располагаться в виде concentрических колец, сегментов, радиальных образований.

1. Предложите механизм формирования колец Лизеганга (3 балла).

2. Какие еще Вы можете назвать примеры самоорганизации наносистем (3 баллов)?

3. Назовите минералы, в которых встречаются структуры колец Лизеганга (3 балла).

4. Какие выводы об условиях (предыстории) формирования природных объектов можно сделать, анализируя кольца Лизеганга в минералах, поясните (5 баллов).

Макеева Екатерина Анатольевна



Кольца Лизеганга.

1. Предложите механизм формирования колец Лизеганга (3 балла).

Механизм образования:

При контакте концентрированного раствора соли (компонент 1) с гелем, содержащим другой электролит (компонент 2) с более низкой концентрацией начинается химическое взаимодействие с образованием труднорастворимого соединения. Образующиеся при этом кольцеобразные структуры - пространственно локализованное выпадение осадка. Как известно, соединение выпадает в осадок при условии превышения пороговой концентрации в растворе, определяемой произведением растворимости. В случае данной системы на первом этапе происходит массовая кристаллизация (круг в центре чашки Петри, широкая полоса на вершине пробирки): к точке ввода компонента 1 из объема геля диффундирует компонент 2. И в некоторый момент времени концентрация компонента 2 в геле в районе первой зоны кристаллизации падает настолько, что концентрация продукта оказывается недостаточной, чтобы выпал осадок. Тогда компонент 1 начинает диффундировать навстречу компоненту 2, пока снова не будет достигнуто требуемое пресыщение, и вновь не начнется кристаллизация. Повторная кристаллизация протекает на некотором расстоянии от первой "зоны" осадка. Ситуация повторяется: концентрация компонента 2 снова падает из-за того, что скорость реакции больше скорости диффузии. "Пустые" кольца и кольца с осадком чередуются до тех пор, пока один из компонентов не израсходуется полностью.

2. Какие еще Вы можете назвать примеры самоорганизации наносистем (3 балла)?

Важнейшая особенность высокодисперсных систем – их термодинамическая неравновесность, обусловленная избытком поверхностной энергии. Самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению поверхностной энергии, могут быть различными в зависимости от типа системы и ряда физико-химических параметров (температура, pH, форма, концентрация частиц и т.д.).

Примеры самоорганизации наносистем:

- упорядочение ПАВ в растворах: прямые и обратные мицеллы, упорядоченные монослои на поверхности жидкой фазы, а также пленки Ленгмюра-Блоджетт, липидные бислои, липосомы;
- белки: глобулярная форма;
- молекула ДНК;
- образование фуллеренов и нанотрубок в дуговом разряде;
- рост вискероидов из пара по механизму «пар-жидкость-кристалл» и «пар-кристалл» с самокатализом (в качестве жидкой фазы выступает один из компонентов растущего кристалла).
- синтеза с применением темплатов (упорядочение «по матрице»);
- седиментация коллоидных частиц - коллоидные кристаллы;

- слои Шиллера: образуются в золях, содержащих дисперсные частицы анизотропной формы. При малых концентрациях зольей такие частицы образуют при седиментации горизонтальные слои, отстоящие на несколько сотен нанометров друг от друга. При более высоких концентрациях зольей образуются агрегаты веретенообразной формы. В них частицы дисперсной фазы расположены примерно параллельно оси «веретена».

3. Назовите минералы, в которых встречаются структуры колец Лизеганга (3 балла).

Процессы, аналогичные протекающим в золях, могут иметь место также и в уплотненных инертных порошках (кварца, кизельгура (*осадочной горной породы, состоящей преимущественно из раковин диатомовых водорослей; обычно рыхлой или слабо сцементированной, светло-серого или желтоватого цвета*), песчаника), пропитанных раствором соответствующего реагента. Это в основном осадочные породы. Так образованы "полосатые" минералы - агат (полосатый халцедон), яшма, алевролит (сильно уплотненный песчаник), минеральные отложения в органах животных и человека, ряд биологических тканей, например поперечнополосатые мышцы. Реже кольца можно встретить и в других минералах, таких, как гранат.

4. Какие выводы об условиях (предыстории) формирования природных объектов можно сделать, анализируя кольца Лизеганга в минералах, поясните (5 баллов).

Кольца Лизеганга относятся к вторичным геологическим микроциклитам (геологическим структурам размером от долей миллиметра до единиц сантиметров и даже дециметров, порождаемые геологическими циклами). Следовательно, анализируя их, можно проследить "судьбу" минерала уже после отложения (седиментации).

В качестве примера, проанализируем образец монгольского песчаника, изображенного на рисунке. В центре кольцеобразной структуры можно наблюдать белую область, из чего можно заключить, что мы видим «срез» почти сферических структур Лизеганга. Данный срез проходит по плоскости, находящейся на некотором расстоянии от места попадания (введения) второго компонента (иона). Желтые кольца, скорее всего, образованы наночастицами оксида железа – Fe_3O_4 , который изначально «выпал», вероятно, в виде гидратированной окиси двухвалентного железа (распространенного, например, в водах минеральных источников), и затем окислился кислородом воздуха до Fe^{3+} . Вывод о природе основания, вызвавшего эту реакцию, можно сделать, проанализировав не прореагировавшие «белые» области образца песчаника. Наиболее вероятно, это карбонат-ион. Карбонат-ионы (карбонаты натрия и калия), скорее всего, остались в песчанике со времени его осаждения, когда он захватил их из щелочной морской воды. Раствор соли железа, вероятнее всего,

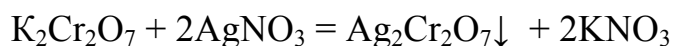
попал из пресной воды. Возможно, по аналогичным причинам песок так часто бывает желтым. Но не всегда условия способствуют образованию колец – обычно рыхлый песок просто пропитывается солями железа с образованием гидроксидов (коэффициент диффузии в кварце слишком велик для образования колец). Но при определенных условиях, когда плотность осадочной породы достаточно высока (то есть она немного «спрессовалась» под собственным весом (что может свидетельствовать о длительности ее накопления, например напротив устьев рек), но она еще не представляет собой монолит – чтобы был небольшой коэффициент диффузии и медленное проникновение раствора в породу), возможно образование колец. На приведенном примере видно, что агломерат песчаника омывался водами, содержащими железо (бурая окраска приповерхностных слоев тоже демонстрирующая «кольцевую структуру»), красивый «ювелирный» пример колец образовался за счет проникновения раствора внутрь агломерата по трещине либо другому дефекту. Затем минерал подвергся воздействию внешнего давления и оставил в себе следы этого воздействия.

Значит, можно заключить, что в минералах на основе SiO_2 такие желтые кольца характеризуют их первичное формирование в щелочной морской воде, затем, когда море отступает, происходит их контакт, например с подземными водами, содержащими соли железа (до этого времени они не подвергаются большим давлениям – сохраняется их рыхлая структура, что свидетельствует, что на этом этапе их истории в этом районе вряд ли шли активные геологические процессы). Формирование плотных минералов (особенно очень прочно агата) возможно только при очень высоких давлениях – что свидетельствует об активных геологических процессах в этом месте.

Кроме этого, по важнейшим признакам кольца Лизеганга имеют значительное сходство с кольцевыми структурами, возникающими вследствие автоволновых процессов, следовательно, они могут представлять определенный интерес и для биофизики.

Харламова Марианна Вячеславовна

1) Немецкий физикохимик Рафаэль Лизеганг в 1867 г. придумал свой способ получения пейзажей на стекле, получивший название «кольца Лизеганга». Ученый открыл периодическое выпадение осадка нерастворимой соли при диффузии одного из реагентов в двумерном пространстве, заполненном другим реагентом (кольца Лизеганга). В центр застывшего на стекле слоя желатина, содержащего 10% дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, помещают большую каплю концентрированного водного раствора нитрата серебра (1) AgNO_3 (90 г соли в 100 мл воды). Через несколько дней в слое желатина появляются концентрические кольца красно-бурого цвета. В застывшем слое желатина происходит отложение колец из кристаллического $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полученных по обменной реакции:



Вот в чем причина удивительной формы выделения осадка. Водный раствор нитрата серебра проникает в студень постепенно, и на некотором расстоянии от центра капли образуется насыщенный раствор дихромата серебра, из которого выделяются кристаллы этой малорастворимой соли. К месту их роста медленно подтягиваются находящиеся вблизи дихроматные анионы, благодаря чему вокруг кольца с осадком $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется зона, свободная от дихромата калия, а значит — бесцветная. В эту зону сквозь кольцо осадка устремляются новые ионы Ag^+ . Они подходят к участкам желатина, содержащим дихроматные анионы, образуя второе красно-бурое кольцо из кристаллов дихромата серебра... Потом все процессы повторяются вновь, пока хватает введенных реактивов.

2) Примеры самоорганизации наносистем:

- Консервативная самоорганизация: образование упорядоченных массивов, блоков или сверхкластеров из наночастиц, коллоидные агрегаты с фрактальной структурой, кристаллизация.
- Диссипативная самоорганизация приводит к образованию упорядоченных структур (ячейки Беннара, реакция Белоусова - Жаботинского, поведение жидкокристаллических систем).
- Самосборка в наносистемах, связывание наночастиц в блоки: формирование упорядоченных блоков из наночастиц, пространственно - ограниченная агрегация наночастиц, сопряжение органических молекул, ДНК и наночастиц.
- Самосборка в наносистемах, упорядоченные массивы наночастиц: Сверхструктуры и сверхрешетки из наночастиц различной формы, коллоидные кристаллы.
- Самосборка сложных упорядоченных наноструктур: сложные структуры, состоящие из наночастиц различных размеров, образующие упорядоченные массивы, близкие по строению к кристаллами некоторых известных структурных типов неорганических соединений.
- Сверхкластеры: сверхкластеры, агрегаты наночастиц с фрактальной структурой.
- Материалы с упорядоченной пористой структурой на основе мицеллярных систем: темплатный метод, суть которого заключается в формировании пористой структуры вокруг мицелл поверхностно-активных веществ.

3) Минералы, в которых встречаются структуры колец Лизеганга:

- агат (халцедон с полосчатой структурой)
- яшма
- песчаник
- малахит

Именно наличие колец Лизеганга обуславливает послойную окраску этих минералов.

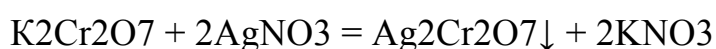
4) Выводы об условиях (предыстории) формирования природных объектов при анализе колец Лизеганга в минералах:

Можно установить предшественник минерала. Так, в структурах, имеющих кольца Лизеганга, можно говорить о *гелях – предшественниках*. Например, представление, что халцедону предшествует *вязкий гель* кремнезема, предложено Лизегангом (1915), успешно имитировавшим в искусственных гелях цветную полосчатость, характерную для природных агатов.

Если в минерале присутствуют кольца Лизеганга, можно говорить, что при образовании минерала происходит периодическое выпадение осадка нерастворимой соли (которая формирует кольца) при диффузии одного из предшествующих соединений в двумерном пространстве, заполненном другим предшествующим соединением.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Для определённости будем рассматривать систему бихромат калия – нитрат серебра. Если мы поместим на застывший желатин, содержащий бихромат калия каплю концентрированного раствора нитрата серебра, через некоторое время в слое желатина появляются концентрические кольца красно-бурого цвета. В застывшем слое желатина происходит отложение колец из кристаллического $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полученных по обменной реакции:



Однако, водный раствор нитрата серебра проникает в студень постепенно, и на некотором расстоянии от центра капли образуется насыщенный раствор дихромата серебра, из которого выделяются кристаллы этой малорастворимой соли. К месту их роста медленно подтягиваются находящиеся вблизи анионы дихромата, благодаря чему вокруг кольца с осадком $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется зона, свободная от дихромата калия, а значит – бесцветная. В эту зону сквозь кольцо осадка устремляются новые ионы Ag^+ и нитрат-ионы. Они подходят к участкам желатина, содержащим анионы дихромата, образуя следующее красно-бурое кольцо из кристаллов дихромата серебра. Потом все процессы повторяются вновь, пока хватает введенных реактивов.

2. Таких примеров существует огромное количество: образование коллоидных агрегатов сфрактальной структурой, реакция Белоусова-Жаботинского, сверхструктуры и сверхрешётки из наночастиц и многое другое. К примеру, самосборка мицел ПАВ при темплатном методе синтеза.

3. Как уже отмечалось, осадок выпадает в зонах достаточно высокого пересыщения, где продукт реакции выделяется в виде мельчайших частиц дисперсной фазы при радиальной диффузии (распространении из центра в разные стороны) одного из растворимых веществ через студень, содержащий другое вещество. Подобное явление происходит не только в студнях, но и в уплотнённых инертных порошках (кварца, кизельгура и т. п.), пропитанных

раствором соответствующего реагента. С образованием слоёв Лизеганга так же связывают послойную окраску минералов (агата, яшмы, алевролит).

4. Анализируя состав и расстояние между кольцами можно понять, как изменялся минеральный состав в данном районе, как на это влияли внешние факторы (извержения вулканов, радиоактивное загрязнение и т.д.) и оценить примерно разность между этими колебаниями, что представляет огромный интерес для геологии.

Ромашка Михаил Юрьевич

2. Реакция Белоусова-Жаботинского, ячейки Рэлея-Бенара.

Вообще, распространение волн в активной среде ведёт к самоорганизации (напр. рост грибов в виде «ведьминого круга», сворачивание крови и рост тромбов).

M7. Наноалмазы (химия / материаловедение)



Бриллиант...

Экспериментальные исследования последних лет подтверждают, что наноалмазы могут быть синтезированы в областях диаграммы состояния углерода, где равновесной фазой является графит. Причину подобного явления авторы публикаций видят в том, что энтальпия образования алмаза наноразмеров меньше, чем у массивных образцов. В таблице 1 собраны результаты некоторых успешных синтезов наноалмазов. **Таблицы 1 - 2 даны слева в виде графического файла.**

1. Объясните суть методов получения наноалмазов, приведенных в Таблице 1 (3 балла).

2. Что принимается за стандартное состояние углерода при термодинамических расчетах – алмаз или графит, почему? (1 балл) Что такое стандартное состояние (1 балл)?

3. Можно ли синтезы, описанные в Таблице 1, объяснить с помощью термодинамических данных, приводимых в Таблице 2, или требуются дополнительные допущения (5 баллов)? Для ответа на этот вопрос рассчитайте энергию Гиббса образования алмаза в каждом из процессов, приведенных в таблице 1.

4. Оцените энтальпию образования нанокристалла алмаза диаметром 5 нм. (3 балла)

5. Рассчитайте эффективную константу

скорости процесса образования частиц наноалмаза (реакция нулевого порядка, размерность константы – нм³/сек) по данным методов детонационного синтеза и нагрева при статическом давлении (3 балла). Соответствуют ли эти константы эффективной энергии активации процесса $E_A = 112$ кДж/моль, опубликованной в литературе, и почему (1 балл)?

Таблица 1. Условия и результаты синтеза наноалмазов с помощью различных методов.

Метод	Давление, ГПа	Температура, К	Время, сек	Размер алмаза, нм
Детонационный синтез	15	3000	$0.5 \cdot 10^{-6}$	5
Нагрев при статическом давлении	8	1600	60	11
Метод CVD (эпитаксиальное осаждение из паровой фазы)	$5 \cdot 10^{-3}$	1000		5

Таблица 2. Термодинамические свойства графита и алмаза.

	Графит	Алмаз
Объем, м ³ /моль	$5.29 \cdot 10^{-6}$	$3.41 \cdot 10^{-6}$
$\Delta_f H^\circ (298 K)$, кДж/моль	0	1.850
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (1000 K)$, Дж/(моль·К)	12.662	8.607
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (1600 K)$, Дж/(моль·К)	19.236	15.064
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (2500 K)$, Дж/(моль·К)	27.146	23.002
$\left(-\frac{G_T^0 - H_{298K}^0}{T} \right) (3000 K)$, Дж/(моль·К)	30.771	

Таблицы задачи.

Решение

1) Для успешного синтеза энергия Гиббса для процесса образования алмаза из графита должна быть меньше нуля. Она подсчитывается с помощью данных таблицы 2 по формуле (1)

Только в случае синтеза CVD необходимо признать, что процесс идет в условиях, когда по данным таблицы 2 $\Delta G_{T,P} > 0$. Получаем для синтезов 1-3 в Таблице 1, соответственно (2)

2) Синтез CVD следует использовать для оценки энтальпии образования кристалла наноалмаза. Эта энтальпия должна быть существенно меньше, чем величина для объемных образцов, приведенная в таблице 2. (Объемными следует считать все образцы с характерным диаметром больше 20 нм.) Получаем (3)

3) Эффективные константы скорости подсчитываются по формуле (4)

Получаем (5)

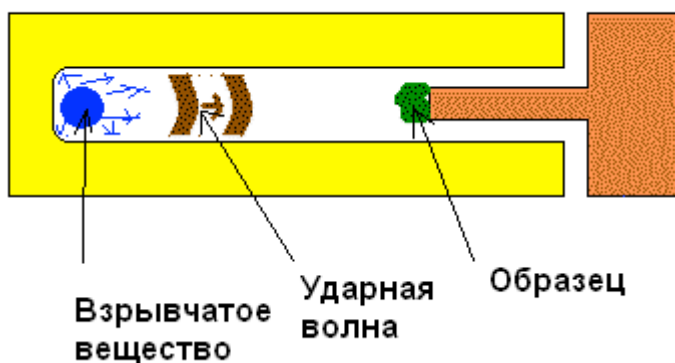
что значительно выше, чем приводимая в литературе оценка.

Автор – проф. М.В.Коробов
Макеева Екатерина Анатольевна

1. Объясните суть методов получения наноалмазов, приведенных в Таблице 1 (3 балла).

Детонационный метод: создание высоких давлений в ударных волнах. Исходное вещество – графит, взрыв углеводородов (с тротилом, гексогеном или без) порождает взрывную волну, которая распространяется со скоростью несколько км/сек, при этом фронт волны создает давление в десятки и сотни ГПа (конкретная величина зависит от сжимаемости вещества, на которое воздействуют), происходит саморазогрев шихты. Иногда шихтой служит смесь «не сгоревшей» органики, применяемой для создания ударной волны. Поскольку воздействие кратковременно, мартенситное превращение (полиморфное превращение, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов происходит путем их упорядоченного перемещения, причем относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с межуатомным расстоянием) графита в алмаз происходит бездиффузно. Толщина ударной волны не превышает нескольких микрон и за время ее «прохождения» в «месте» нуклеации может успеть прореагировать лишь ограниченное количество углерода, что достаточно строго лимитирует размер получаемых наноалмазов единицами нанометров.

Схема реактора:



Нагрев при статическом давлении.

Метод, максимально приближенный к предполагаемой природной схеме возникновения алмазов. Повышение температуры и давления создает термодинамические условия, при которых наиболее устойчивой аллотропной модификацией является алмаз (с ростом давления более выгодной становится координационное число 4). Большая, по сравнению с предыдущим методом, продолжительность воздействия, необходима для достижения термодинамического равновесия. В тоже время, продолжительность синтеза не

должна быть очень большой, поскольку мы заранее накладываем ограничение на размер получаемых алмазов.

Кроме этого, 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.

Данный метод позволяет получать как ультрадисперсные алмазы, так и макрообразцы. Для реализации каждого из случаев существуют свои подходы. Для формирования наноалмазов необходимо создать условия, при которых преобладает не рост отдельных кристаллов, а зародышеобразование. Массовая нуклеация может быть достигнута, во-первых, путем зеркальной полировки подложки (минимальная адгезия, плохое смачивание, нет стимула для создания протяженных образований), и, во-вторых, при увеличении давления и концентрации метана (создание большого пересыщения).

2. Что принимается за стандартное состояние углерода при термодинамических расчетах – алмаз или графит, почему? (1 балл) Что такое стандартное состояние (1 балл)?

При термодинамических расчетах за стандартное состояние принимается графит как наиболее стабильная при $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$ аллотропная модификация углерода.

Стандартное состояние вещества, по IUPAC, - это состояние системы, условно выбранное в качестве стандарта для сравнения при фиксированных давлении и температуре. Для твердых, жидких и газообразных веществ стандартное состояние определяется как наиболее стабильная и распространенная форма вещества при 25°C (298 K) и давлении 1 атмосфера (1 атм).

Важно отметить, что для твердых веществ в качестве стандартной берется объемная фаза.

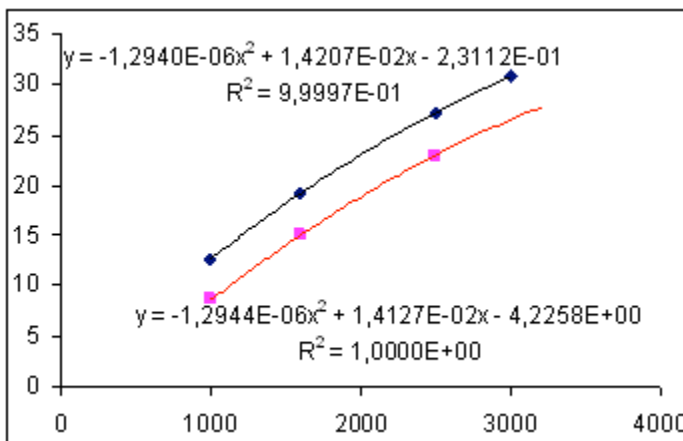
3. Можно ли синтезы, описанные в Таблице 1, объяснить с помощью термодинамических данных, приводимых в Таблице 2, или требуются дополнительные допущения (5 баллов)? Для ответа на этот вопрос

рассчитайте энергию Гиббса образования алмаза в каждом из процессов, приведенных в таблице 1.

Расчет проведем по следующей схеме: сначала найдем энергию Гиббса для фазового перехода графит-алмаз для разных температур при стандартном давлении ΔG^0_T , затем, вводя соответствующую поправку, рассчитаем ΔG^p_T .

Приведенную в таблице величину обозначим как **a**, поскольку это не энтропия в чистом виде и включает в себя также и изменение энтальпии с температурой – интеграл $\int_{298}^T C_p dT$).

Значение **a** для 3000К для алмаза получаем, интерполируя температурную зависимость данной величины полиномом второй степени (скорее всего, такие нестандартные величины были даны для удобства аппроксимации). Строим графики зависимости **a** от T:



Тогда, по формуле, для алмаза при T = 3000 К **a** = -11,6496+42,384-4,2258=26,509 (не смотря на указание трех знаков после запятой, стоит отметить, что здесь точность будет ниже, чем у данных из условия, так как интерполяция проводилась по 3-м точкам).

Далее, по формуле $\Delta G^0_T = -\Delta a_T * T + \Delta H^0_{298}$ рассчитываем ΔG^0_T (графит-алмаз) для разных температур при стандартном давлении:

$$\Delta G^0_{3000} = -(26,509-30,771)*3000 + 1,85*1000 = 14,586 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{1600} = -(15,064-19,236)*1600 + 1,85*1000 = 8,525 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{1000} = -(8,607-12,622)*1000 + 1,85*1000 = 5,865 \text{ кДж/моль}$$

Затем находим ΔG^p_T с поправкой на совершаемую работу:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \Delta V, \text{ и } \Delta G^p_T = \Delta G^0_T + \int_{p_0}^p \Delta V dp.$$

Тогда, принимая, что ΔV не зависит от давления, получаем

$$\Delta G^p_T = \Delta G^0_T + \Delta V * (p-p_0), p_0 = 101325 \text{ Па; } \Delta V = -1,88*10^{-6} \text{ (м}^3\text{/моль)}$$

и

$$p_1 = 15 \cdot 10^9, \Delta G_{3000}^{p1} = 14,586 \cdot 1000 - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot (15 \cdot 10^9 - 101325) = -13,6$$

кДж/моль

$$p_2 = 8 \cdot 10^9, \Delta G_{1600}^{p2} = 8,525 \cdot 1000 - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot (8 \cdot 10^9 - 101325) = -6,5$$

кДж/моль

$$p_3 = 5 \cdot 10^6, \Delta G_{1000}^{p3} = 5,865 \cdot 1000 - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot (5 \cdot 10^6 - 101325) = +5,85$$

кДж/моль

Полученные выше термодинамические данные свидетельствуют о том, что в первых двух системах достижение такого равновесия термодинамически **не запрещено**. Тем не менее, для более полного объяснения протекания этих процессов необходимы и кинетические данные.

В то же время, детонационный синтез с точки зрения термодинамики представляет собой сильно неравновесный процесс, поскольку «большие» изменения параметров состояния системы (Т, р) происходят за очень малый отрезок времени. При таких скоростях взаимодействия поведение системы становится нестабильным. В подобных состояниях определенные флуктуации вместо того, чтобы затухать, могут усиливаться и завладевать всей системой, вынуждая ее эволюционировать к новому режиму, который может качественно отличаться от стационарных состояний, соответствующих минимуму производства энтропии.

Следовательно, расчет, проведенный для «стабильных условий», далеко не всегда применим для «экстремальных».

В случае метода химического осаждения получен результат, противоречащий практике, который показывает, что простая экстраполяция характеристик объемных фаз на наноразмерные объекты уместна далеко не всегда.

Таким образом, при переходе от объемных материалов к наночастицам, необходимо рассматривать дополнительные факторы, учитывающие размерные эффекты термодинамических величин, которыми пренебрегли при оценочном расчете. Таким фактором, прежде всего, является работа по созданию новой поверхности. Данная работа производится против сил поверхностного натяжения и равна $\int_s \gamma(s) ds$, где γ - поверхностная энергия (для алмаза она составляет $12 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2 = 12 \text{ Дж/м}^2$).

$$\text{Таким образом, } \Delta G_T^p = (\Delta G_T^p)_v - (\Delta G_T^p)_s$$

4. Оцените энтальпию образования нанокристалла алмаза диаметром 5 нм. (3 балла)

При расчете энтальпии образования наноразмерных частиц, кроме энтальпии образования объемной фазы необходимо учитывать также работу, которую необходимо затратить на образование новой поверхности. Для простоты примем, что γ не зависит от площади частицы.

Тогда молярная энтальпия образования алмаза:

$$\Delta_f H_{298(5 \text{ нм})}^0 = (\Delta_f H_{298}^0)_v - (\Delta_f H_{298}^0)_s = (\Delta_f H_{298}^0)_v - \gamma \cdot S \cdot V_m / V = (\Delta_f H_{298}^0)_v - \gamma \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) \cdot V_m / (4/3 \cdot \pi \cdot r^3) = (\Delta_f H_{298}^0)_v - \gamma \cdot 3 \cdot V_m / r = 1850 - 36 \cdot 3,41 \cdot 10^{-3} / (5 \cdot 10^{-9} / 2) = -4,91 \cdot 10^7 \text{ Дж/моль}$$

$$\text{(Для отдельного кристалла } \Delta_f H_{298(5 \text{ нм})}^0 = (\Delta_f H_{298}^0)_v \cdot (4/3 \cdot \pi \cdot r^3) / V_m + \gamma \cdot (4 \cdot \pi \cdot r^2) = (4/3 \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-9} / 2)^3) / + 12 \cdot (4 \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-9} / 2)^2) = 3,55 \cdot 10^{-20} - 9,4 \cdot 10^{-14} = -9,4 \cdot 10^{-14} \text{ Дж)}$$

То есть, энергетически не выгодный с точки зрения объемного образца процесс становится возможным при переходе к нанометровым размерам.

Также для данной величины можно провести «оценку сверху», используя данные Таблицы 2. Для этого необходимо сделать ряд допущений:

1) энтальпия образования является единственным параметром, изменяющимся при переходе к наноразмерам;

2) рассчитываем максимальное значение $\Delta_f H_{298}^0$, при котором процесс разрешен из условия $\Delta G_{1000}^{p3} = 0$.

«Обращая» формулы из п.3, последовательно находим ΔG_{1000}^0 и, соответственно, $\Delta_f H_{298}^0$:

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \Delta V \cdot (p - p_0) \Rightarrow \Delta G_{1000}^{p3} = \Delta G_{1000}^0 - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot (5 \cdot 10^6 - 101325) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_{1000}^0 = 9,2 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_T^0 = -\Delta a_T \cdot T + \Delta_f H_{298}^0 \Rightarrow 9,2 = -(8,607 - 12,622) \cdot 1000 + \Delta_f H_{298}^0$$

$$\Delta_f H_{298}^0 = 9,2 + (8,607 - 12,622) \cdot 1000 \approx -4 \text{ кДж/моль}$$

Значит, $\Delta_f H_{298(5 \text{ нм})}^0 < -4 \text{ кДж/моль}$

Таким образом, оба выбранных способа оценки показывают, что образование наноразмерных алмазов может быть выгодно даже при стандартных условиях. Другое дело, что данный процесс при стандартной температуре может быть очень медленным.

5. Рассчитайте эффективную константу скорости процесса образования частиц наноалмаза (реакция нулевого порядка, размерность константы – нм³/сек) по данным методов детонационного синтеза и нагрева при статическом давлении (3 балла). Соответствуют ли эти константы эффективной энергии активации процесса $E_A = 112 \text{ кДж/моль}$, опубликованной в литературе, и почему (1 балл)?

Нулевой порядок, приближение сферической частицей:

$$v = k_{ef}, k_{ef} = \frac{V}{t} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 5^3}{3 \cdot 2^3 \cdot 5 \cdot 10^{-7}} = 1,31 \cdot 10^8 \text{ нм}^3/\text{с}, k_{ef,2} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 11^3}{3 \cdot 2^3 \cdot 60} = 11,6 \text{ нм}^3/\text{с}$$

Энергию активации находим из уравнения Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad \frac{k_{ef1}}{k_{ef2}} = \exp\left(-\left(\frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}\right)\right) = \exp\left(-\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}\right),$$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_{ef1}}{k_{ef2}}\right) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} = \frac{8,314 \cdot \ln\left(\frac{1,31 \cdot 10^8}{11,6}\right) \cdot 3000 \cdot 1600}{3000 - 1600} = \mathbf{463 \text{ кДж/моль}}$$

Полученная энергия активации (463 кДж/моль) отличается от приведенной в условии задачи (112 кДж/моль) более чем в 4 раза. Главной причиной такого несоответствия является сильная неравновесность одного из рассматриваемых процессов – детонационного синтеза. Поэтому, как уже отмечалось, в случае подобных систем «обычные» способы описания часто не применимы. Таким образом, одна из причин завышения E_a – завышение значения константы скорости для метода №1.

Кроме этого, также возможно, что скорость роста в синтезе при постоянном давлении занижена, что тоже ведет к завышению энергии активации. Дело в том, что время роста отдельных кристаллов может быть на самом деле меньше, чем общее время синтеза. То есть приведенное в таблице значение может не отвечать минимальному времени, за которое образуется частица данного размера.

Третья причина – в синтезе при постоянном давлении лимитирующей стадией может являться не процесс формирования кристалла, а массоперенос к его поверхности, тогда как детонационный синтез протекает бездиффузно. Поэтому наиболее корректно определять E_a отдельно для каждого из методов.

И наконец, четвертая причина, - литературное значение эффективной энергии активации может отвечать собственно процессу роста, то есть увеличению объема уже имеющегося кристалла. В тоже время, полученное выше E_a включает в себя также энергию, необходимую для создания зародыша новой фазы (то есть на создание новой поверхности).

Харламова Марианна Вячеславовна

1) Методы получения:

Детонационный синтез

Получение наноалмазов с использованием энергии взрывной волны.

При определенных условиях в продуктах взрыва конденсированных взрывчатых веществ (ВВ), имеющих в своем составе избыточный углерод, присутствует дисперсный алмаз. В традиционной постановке синтез алмаза осуществляется во взрывной камере, заполненной инертным газом. После взрыва заряда ВВ во взрывной камере остается конденсированный остаток, состоящий из алмазных и неалмазных форм углерода.

Имеющиеся опытные и расчетные результаты позволяют сделать определенные заключения о характере протекания детонационного превращения ВВ и образования алмаза:

1) Образование алмаза происходит в детонационной волне в зоне химической реакции.

Алмаз является фазой высокого давления. При детонации ВВ наиболее благоприятные условия для его образования реализуются в детонационной волне.

2) Свободный углерод конденсируется в зоне химической реакции в аморфном виде по механизму жидко-капельной коалесценции.

3) Алмаз в детонационной волне образуется в результате полиморфного превращения аморфного углерода. Область синтеза определяется гистерезисом данного превращения и имеет переходный участок.

Образование алмаза начинается, когда аморфная частица достигает размера, при котором ее интенсивный рост прекращается (столкновение частиц не сопровождается слиянием). Алмазный зародыш, возникший внутри аморфной частицы, достраивает свою структуру с поверхности за счет массопереноса при вязком течении аморфного вещества. На линии фазового равновесия скорость превращения фаз обращается в ноль. Образование алмаза поэтому начинается не на линии фазового равновесия, а на линии интенсивного превращения. Алмазный зародыш растет в условиях вязкого течения. С повышением внешнего давления скорость роста возрастает.

Нагрев при статическом давлении

Статическое давление превышает 130000 атм. Такие давления могут быть получены, например, на модифицированной установке "белт" с большой внешней поверхности поршней и меньшим рабочим объемом. Для создания таких давлений потребовалось увеличение прочности силовых деталей и установки. Эксперименты включали искровой нагрев бруска графита до температур выше 2000°C. Нагревание осуществлялось импульсами электрического тока, а температура, необходимая для образования алмаза, сохранялась в течение нескольких миллисекунд.

Метод CVD (химическое осаждение из паровой фазы)

Алмаз формируется при химическом осаждении из паровой фазы.

Процесс химического газофазного осаждения, как это вытекает из его названия, включает химическую реакцию в газовой фазе, происходящую над поверхностью твердой подложки, и в результате которой происходит осаждение конечного продукта реакции на поверхность данной подложки. Все CVD методы для создания алмазных пленок требуют способа активации углерод-содержащих молекул исходного продукта реакции. В число этих методов входят термический метод (например, с горячей проволокой), либо или плазменный метод (плазма тлеющего разряда, высокочастотная плазма, СВЧ-плазма), либо применения пламенного горения (оксиацетилен, либо плазменные горелки). На рис. 1 показаны два из более популярных экспериментальных методов и приводятся некоторые типичные рабочие условия.

Поскольку каждый метод отличается в деталях, они все делятся по общим признакам. Например, рост алмазной пленки (а не осаждение других, не таких четко определенных, форм углерода) обычно требует, чтобы подложка поддерживалась при температуре в диапазоне 1000-1400 К, и что исходный газ должен быть разбавлен при избытке водорода.

Получающиеся в результате пленки являются поликристаллическими, с морфологией, чувствительной к точным условиям роста (см. далее). Скорости роста для различных процессов осаждения могут значительно варьироваться, и обычно получают, что более высокие скорости роста могут быть достигнуты только за счет соответствующей потери качества пленки. 'Качество' здесь понимается как субъективный фактор. Оно рассматривается как некоторая мера, связанная с отношением количества sp^3 -связанного углерода (алмаза) к количеству sp^2 -связанного углерода (графита) в образце, составом (например, содержанием связей С-С по отношению С-Н-связей) и кристаллическостью. Вообще, методы осаждения алмазных покрытий путем сжигания углеводородов характеризуются высокими скоростями роста пленки (обычно, 100-1000 мкм/ч, соответственно), но зачастую пленка растет только в очень малых локальных областях и с плохим контролем процесса осаждения, что приводит к получению низкокачественных алмазных пленок.

Напротив, осаждение алмазных пленок методами горячей проволоки или плазмохимическим газофазным осаждением имеют намного более медленные скорости роста (0,1-10 мкм/ч), но их путем получают пленки высокого качества. Один из больших вопросов, стоящих перед исследователями в CVD-алмазной технологии заключается в том, что необходимо увеличение скоростей роста до экономически рентабельных значений, (сотни микрон в час), или даже единицы мм/ч без ухудшения качества пленки. В этом направлении был достигнут прогресс путем применения реакторов с осаждением пленок в СВЧ-плазме, поскольку было обнаружено, что производительность процесса осаждения находится примерно в линейной зависимости от прикладываемой мощности СВЧ-генератора. В настоящее время, типичная номинальная мощность для СВЧ-плазменного реактора составляет около 5 кВт, но следующее поколение таких реакторов будет иметь номинальные мощности до 50-80 кВт. Это дает намного более реалистическую производительность осаждения алмазной пленки, но, разумеется, себестоимость процесса при этом, разумеется, возрастает. Термодинамически, графит, а не алмаз, является устойчивой формой твердого углерода при комнатной температуре и атмосферном давлении. Факт, что алмазные пленки могут быть сформированы CVD методами, неразрывно связан с присутствием водородных атомов, которые образуются в результате «активации» газообразного водорода либо термически, либо в результате бомбардировки электронами. Эти атомы водорода, как полагают, играют весьма решающее значение в процессе плазмохимического осаждения алмазных пленок:

- Атомы водорода являются причиной реакций расщепления устойчивых молекул углеводорода в газовой фазе, в результате которых образуются высоко реактивные углеродсодержащие радикальные фракции. Это важно, поскольку устойчивые молекулы углеводорода не вступают в реакцию для того, чтобы начинался рост алмазной пленки. Реактивные радикалы, особенно метил, CH_3 , могут диффундировать к поверхности подложки и вступать в реакцию, образуя C-C связи, необходимые для наращивания решетки алмаза.
- Атомы водорода завершают «оборванные» связи углерода на растущей поверхности алмазной пленки и предотвращают их от образования поперечных связей, которые приводят к созданию графитоподобной поверхности.
- Атомы водорода травят как алмаз, так и графит но, при типичных условиях роста пленок в плазмохимическом реакторе, скорость роста алмазной пленки превышает скорость травления, в то время, как для других форм углерода (графита, например) все происходит с точностью до наоборот. Это, как полагают, является основой для предпочтительного осаждения не графита, а алмаза.

Одной из основных задач, привлекающий большое внимание является механизм гетероэпитаксиального роста, то есть, начальные стадии, когда алмаз зарождается на неалмазных подложках. Несколько экспериментов показали, что "предварительная абразивная обработка" неалмазных подложек снижает время начала зарождения зерен алмаза и увеличивает плотность мест зародышеобразования. Это неизбежно вызывает повышение скоростей роста алмаза, поскольку образование сплошной алмазной пленки - по существу процесс кристаллизации, проходящего через зарождение зародышей, сопровождаемое трехмерным ростом многочисленных микрокристаллитов вплоть до того момента, когда они в конечном счете соединяются в сплошную пленку.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Детонационный синтез заключается в том, что смесь со значительным отрицательным кислородным балансом, например смесей тротила с гексогеном подвергают детонации, при этом наноалмазы синтезируются во фронте детонационной волны в очень короткое время (менее 10^{-6} с), а следовательно, такие наноалмазы обладают большим количеством поверхностных дефектов и различных функциональных групп на поверхности.

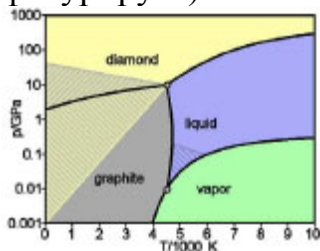
Нагревание при статическом давлении позволяет перевести графит в алмаз, при этом из-за сжатия и тепловых флуктуаций происходит искажение графитоподобной структуры и у атомов углерода меняется координационное число с 3 до 4, что приводит к образованию структуры алмаза.

Метод CVD основывается на том, что графит испаряется в дуговом разряде и, попадая на подложку с алмазоподобной структурой, например, подложку из кремния, осаждается на ней в виде наноалмазов.

2. Стандартные состояния — в химической термодинамике условно принятые состояния индивидуальных веществ и компонентов растворов при оценке термодинамических величин.

Необходимость введения «стандартных состояний» связано с тем, что термодинамические закономерности не описывают достаточно точно поведение реальных веществ, когда количественной характеристикой служит давление или концентрация. Обычно за стандартное состояние углерода принимает графит, а не алмаз. Это связано с фазовой диаграммой углерода, из которой следует, что алмаз – метастабильная форма углерода при стандартных условиях 25°C (298,15 К), хотя в определении стандартного состояния ИЮПАК не входит стандартная температура.

3. В случае детонационного синтеза, решающую роль играет синтез во фронте ударной волны, когда обычная термодинамика не работает, т.е. классическая термодинамика не учитывает временной фактор. Время синтеза в данном случае существенно влияет на продукты реакции, т.е. образуются наноалмазы. В синтезе при нагреве с высоким давлением решающую роль играет давление. Оно «вдавливает» графитовые слои друг в друга, в результате чего, вандерваальсовы контакты между слоями превращаются в ковалентное связывание, что приводит сначала к образованию лонсдейлита (гексагонального алмаза), а затем и к формированию кубической решётки алмаза. Давление как таковое так же не учитывается в классической термодинамике (даже в определении стандартного состояния давление не фигурирует).



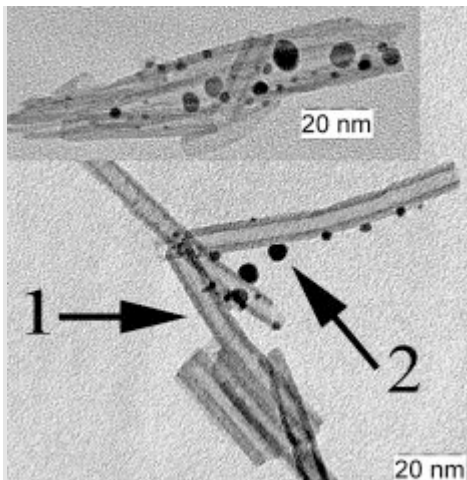
В методе CVD отсутствие внешнего большого давления позволяет атомам углерода при осаждении формировать более симметричное окружение, т.е. тетраэдр, что приводит к образованию решётки алмаза, а не графита.

На рисунке представлена фазовая диаграмма углерода, где заштрихованные области – области

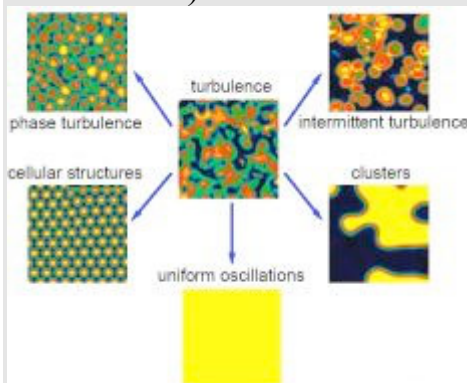
метастабильности аллотропных модификаций углерода.

4. На рисунке приведены расчёты.

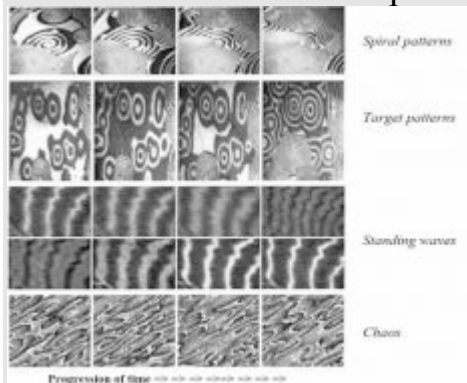
М8. Самоорганизующийся яд (химия / материаловедение)



Нанотрубки диоксида титана с нанокластерами платины (фото ФНМ МГУ)



Варианты самоорганизующихся структур на поверхности платинового катализатора



Автоволны на поверхности платинового катализатора

Нанокристаллическая платина (в общем случае нанокластеры платиноидов) является пока что незаменимым материалом при реализации целой гаммы важнейших каталитических реакций. В частности, платиновые катализаторы используются для дожига автомобильного топлива, а также, что еще более важно, для разработки эффективных топливных элементов. И в том, и в другом случае в реакционной смеси возможно присутствие монооксида углерода, с которым платина весьма специфически взаимодействует и формирует в ряде каталитических реакций на своей поверхности огромное количество разнообразных упорядоченных структур (см. рисунки ниже). Кстати, формирование таких структур является одним из классических примеров самоорганизации в материаловедении.

1. В каких узлах автомобиля и с какой целью используется нанодисперсная платина, в каких типах топливных элементов она применяется (3 балла)? Напишите уравнения реакций и дайте описание происходящих процессов

2. Предложите молекулярный (элементарный) механизм формирования упорядоченных структур на поверхности платины при окислении монооксида углерода, объясните механизм действия платинового катализатора и роль поверхностной диффузии в этом процессе? (5 баллов)? Какие типы химических связей образует платина с монооксидом углерода, с кислородом, диоксидом углерода, какие из них прочнее и почему (рассмотрите явление с точки зрения теории поля лигандов) (3 балла)? Почему монооксид углерода является «ядом» для платиновых катализаторов (2 балла).

3. К какому из типов самоорганизации относится формирование указанных структур – консервативной или диссипативной, поясните (3 балла)?

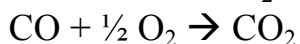
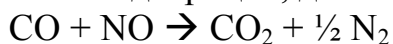
4. Каковы могут быть последствия образования таких структур для кинетики окисления монооксида углерода (наблюдаемых изменений общей концентрации компонентов газовой смеси на выходе из реактора)? (5 баллов)

Макеева Екатерина Анатольевна

*1. В каких узлах автомобиля и с какой целью используется нанодисперсная платина, в каких типах топливных элементов она применяется (3 балла)?
Напишите уравнения реакций и дайте описание происходящих процессов*

Нанодисперсная платина используется в системе вывода газов из двигателя (т.н. «катализатор» в выхлопной трубе) для доокисления CO и восстановления NO.

Механизм реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ описан ниже. С NO проходит примерно по той же схеме – адсорбция, диссоциация, перенос электронов.

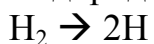


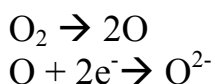
С аналогичными целями платина может применяться в фильтре кондиционера (воздух на дорогах богат этими же газами).

Платина может применяться во всех типах топливных ячеек, использующих окисление кислородом в качестве катализатора на катоде, поскольку платина легко адсорбирует кислород, который на ней диссоциирует на атомы, соответственно облегчается его электровосстановление. Далее, в зависимости от типа топливной ячейки, электровосстановленные атомы кислорода (O^{2-}) могут принимать от протонпроводящей мембраны атомы водорода (водородный, метанольный, этанольные ТЭ с протонпроводящей мембраной), превращаясь в воду, либо же направляться через анионную мембрану к аноду, где будут превращены в воду (водородный и ТЭ с анионообменной мембраной) или воду и CO_2 (ТЭ на углеводородах).

Во всех случаях на аноде идет электровосстановление кислорода, которое чаще всего проходит на платине (палладий хуже сорбирует кислород)

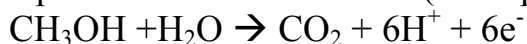
Водородный ТЭ:





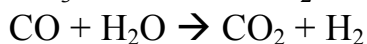
(В зависимости от типа мембраны – либо ионы водорода направляются к катоду с образованием на нем воды, либо анионы кислорода направляются к аноду, где с ионами водорода образуют воду. Наиболее распространены водородные ТЭ с электролитом в виде протонпроводящей мембраны)

Прямой метанольный ТЭ (электролит – протонпроводящая мембрана):



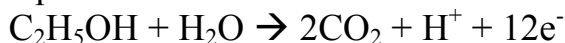
(Происходит многостадийный перенос гидрид-ионов от окисляемого вещества на катализатор, где они теряют электроны превращаясь в ионы водорода, далее процесс идет как и в водородном ТЭ)

Работа реформингового метанольного ТЭ основана на тех же электрохимических процессах, что и водородного ТЭ. Для этого смесь метанола с водой примерно при 300°C превращается в смесь $\text{CO}_2 + \text{H}_2$



Поскольку получающаяся смесь газов может содержать CO , то к ней подмешивают небольшое количество воздуха и пропускают над катализаторами, селективно окисляющими CO (в том числе могут применяться катализаторы, содержащие платину).

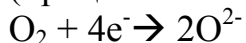
Прямой этанольный ТЭ аналогичен прямому метанольному ТЭ:



Углеводородная ТЯ (не использует платиновых катализаторов) (на примере метана, недостаток – большая рабочая температура, необходимая для возможности разрыва связи $\text{C}-\text{H}$) (электролит – кислородпроводящая анионообменная мембрана)



(процесс многостадийный)



Нанодисперсная платина катализирует диссоциативный распад многих органических молекул, поэтому может применяться в составе многокомпонентных катализаторов на аноде в перечисленных топливных ячейках. Поскольку платина весьма дорогая, ведутся работы по замене ее на другие, не содержащие платиновых металлов, нанокластерные катализаторы (например, для прямого этанольного ТЭ уже разработан катализатор, заменяющий платиновые элементы как на катоде, так и на аноде на основе железа, никеля и кобальта).

2. Предложите молекулярный (элементарный) механизм формирования упорядоченных структур на поверхности платины при окислении монооксида углерода, объясните механизм действия платинового катализатора и роль поверхностной диффузии в этом процессе? (5 баллов)?

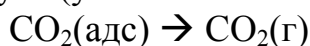
Сначала реагенты из газовой фазы адсорбируются на поверхность, происходит диссоциация кислорода на атомы:



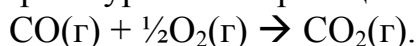
Затем на поверхности атомы кислорода присоединяются к молекулам СО:



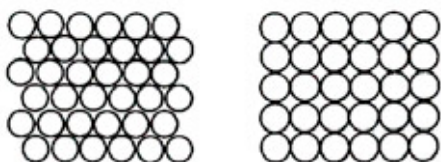
Продукт (углекислый газ) – десорбируется с поверхности:



Суммарное уравнение реакции имеет вид:



В процессе реакции структура поверхности все время меняется в колебательном режиме. Поверхность платины может находиться в 2-х поверхностных «фазах» – гексагональной (у каждого атома шесть соседей) и фазе 1x1 (у каждого атома 4 соседа по поверхности).



Чистая поверхность платины, на которой нет адсорбированных молекул, имеет гексагональную структуру – структуру, определяемую кристаллической решеткой платины. Она хорошо адсорбирует молекулы СО и плохо – молекулы O_2 , поэтому сначала реакция окисления на поверхности идет медленно. Когда степень заполнения поверхности молекулами СО превышает некоторое критическое значение, происходит «реконструкция» поверхности и она приобретает структуру 1x1, которая, напротив, хорошо поглощает молекулы O_2 . Число атомов О на поверхности растет, скорость реакции увеличивается (адсорбированные СО и О быстро реагируют между собой), десорбируется CO_2 , поверхность платины очищается. Когда степень заполнения молекулами СО уменьшается до какого-то предела, происходит обратная реконструкция – из 1x1 в гексагональную фазу, на которой нет кислорода и реакция идет медленно. Таким образом, в процессе окисления колебания испытывает не только скорость реакции, но и структура самой поверхности.

Рассмотрим, откуда берутся колебания во времени и в пространстве для данной системы.

а) колебания во времени

Рассмотрим реакцию на маленькой однородной площадке.

В системах, описываемых цепью последовательных превращений стационарное состояние остается устойчивым, если все превращения описываются линейными дифференциальными уравнениями. В таком случае флуктуации нестабильны и быстро затухают. Для химических реакций далеких от равновесия, привести систему к неустойчивому состоянию могут стадии, содержащие автокаталитические петли (стадии, в которых продукт участвует в синтезе самого себя). Тогда флуктуации могут усилиться и привести систему в

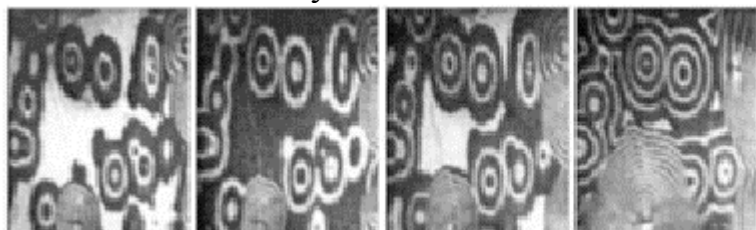
другое устойчивое состояние, отличное от стационарного. Роль автокаталитических петель (нелинейное слагаемое в системе дифференциальных уравнений, описывающих зависимость концентраций от времени) в данной реакции выполняет изменение скорости адсорбции кислорода, зависящее от состояния поверхности. В результате, стационарное во времени состояние системы становится неустойчивым относительно малых флуктуаций, и система самопроизвольно переходит в автоколебательный процесс.

б) образование пространственных структур

Теперь перейдем от маленькой площадки к грани кристалла катализатора. Допустим, что в нулевой момент времени было равномерное распределение газов в объеме и на поверхности кристалла (т.е. 2D неоднородностей не было).

Очевидным «поверхностно стационарным» решением описанной выше модели будет являться синхронный для всей поверхности колебательный процесс. Любые флуктуации на поверхности не будут дестабилизировать период колебаний этого решения (и соответственно не будут вызывать перераспределение вещества), а будут колебаться с тем же периодом, что и вся поверхность. Для образования пространственных структур необходим механизм перераспределения вещества на поверхности, этим механизмом является диффузия. Диффузия добавляет в общее уравнение, описывающее поверхность, диффузионные слагаемые, зависящие от времени и градиентов, что при некоторых начальных условиях делает неустойчивым по отношению к флуктуациям решение выражающееся в синхронных колебаниях всей поверхности. Таким образом диффузия дестабилизирует стационарное поверхностное 2D решение, приводя к возможности формирования сложных пространственно-временных структур на поверхности.

Рассмотрим одно из наглядных частных решений для химической реакции с диффузией. Хорошо известный легко объяснимый пример: при реакциях 2-х веществ в гелях (малые коэффициенты диффузии) нерастворимый продукт образует сферическую кольцеобразную структуру - кольца Лизеганга. Аналогичное поведение может происходить и в исследуемой системе: например, в какой то момент времени за счет флуктуаций, на поверхности появляется небольшая область, содержащая кислород (поверхность в это время насыщена CO), за счет диффузии возможно формирование между ними кольчатой структуры наподобие колец Лизеганга. Нечто похожее на рост колец Лизеганга видно на следующей последовательности



Target patterns

На ней малые флуктуации, образовавшиеся в центрах колец, привели к дестабилизации основного колебания поверхности и перераспределению вещества в кольчатые структуры.

Точно так же, диффузионную природу имеют стоячие волны. Можно предположить, что они образуются при меньших концентрациях, когда флуктуации «служат зародышами» лишь для небольшого количества колец, которые «проинтерферировав» между собой и образуют стоячие волны:

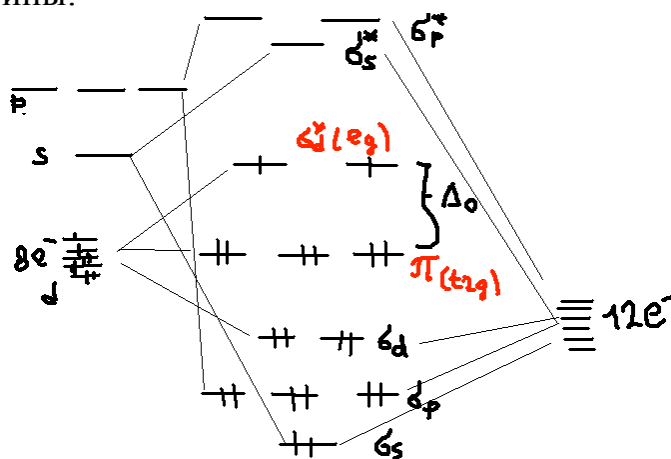


Изменением управляющих параметров (начальные давления) можно получить разные состояния системы. При значительном увеличении начальных давлений пространственные структуры становятся неустойчивыми и переходят в хаос.

Стоит отметить, что свой вклад в образование пространственных структур также может вносить диффузия газов в объеме.

Какие типы химических связей образует платина с монооксидом углерода, с кислородом, диоксидом углерода, какие из них прочнее и почему (рассмотрите явление с точки зрения теории поля лигандов) (3 балла)?

Рассмотрим атом платины в октаэдрическом окружении лигандов CO, O₂, CO₂. В предположении обычного донорно-акцепторного механизма формирования комплекса, каждый из шести лигандов образует σ связь с атомом платины:

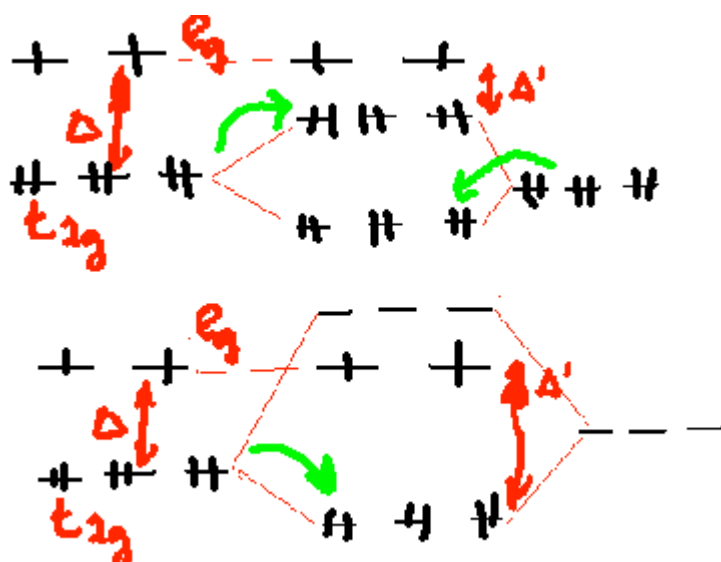


В теории МО спектрохимический ряд лигандов (и соответственно различная стабильность комплексов) объясняется с точки зрения взаимодействия несвязанных t_{2g} орбиталей атома металла с наиболее близкими к ним по энергии π или p орбиталями лиганда. При этом происходит дополнительное взаимодействие (перекрывание орбиталей) между лигандом и центральным атомом металла.

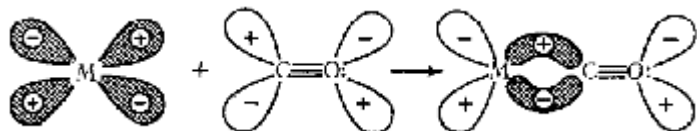
При наличии у лигандов π орбиталей с энергией ниже, чем у t_{2g} орбитали металла (π_{св} либо заполненные p-орбитали лиганда – для молекул CO₂ и O₂)

величина расщепления уменьшается (порядок связи металла с лигандом при этом не изменяется).

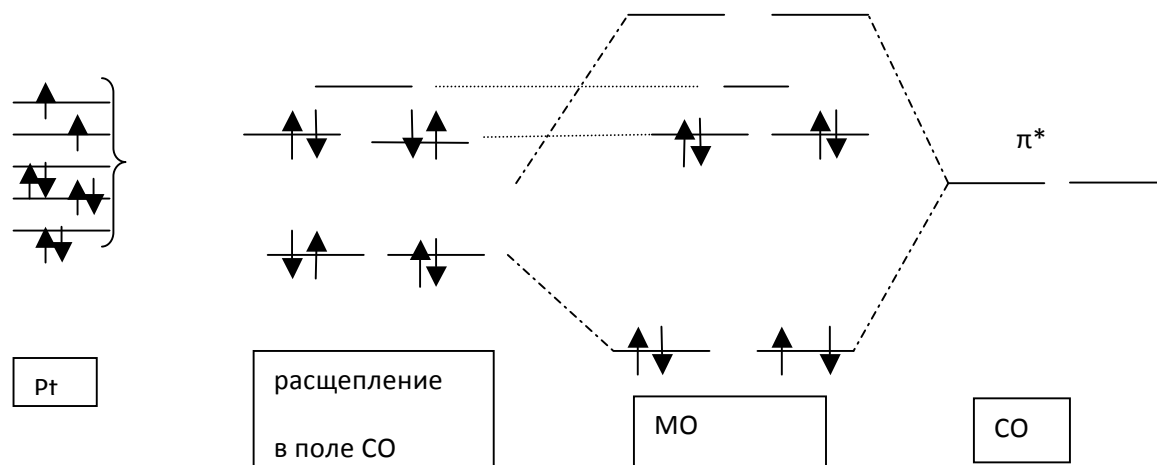
Если π орбитали лиганда находятся выше, чем t_{2g} орбитали (π^* орбитали) (в случае координирования молекулы CO по углероду), происходит увеличение энергии расщепления (происходит большой выигрыш в уменьшении энергии электронов). Это взаимодействие фактически означает образование новых π – связей, что увеличивает порядок связи лиганда с металлом, и соответственно прочность связи.



Образование π связи с молекулой CO схематически можно изобразить как:



Если рассмотреть молекулу CO на поверхности платины, пренебрегая более слабыми взаимодействиями между атомами металла получаем следующие МО (σ связь не показана):



В этом случае (в отличие от октаэдрического окружения) возможно образование вплоть до 2-х π связей с одной молекулой CO (суммарный порядок связи (считая σ связь) = 3):

Таким образом, связь CO с поверхностью платины окажется более прочной, чем в карбонилах.

Почему монооксид углерода является «ядом» для платиновых катализаторов (2 балла).

Монооксид углерода является ядом не для всех процессов, проходящих на платиновом катализаторе. Например, в описанном выше процессе окисления кислородом, протекающем в автомобильных катализаторах, он является реагентом и эффективно окисляется в CO₂. Понятно, что для таких катализаторов он не является ядом.

Как было отмечено раньше, CO образует с поверхностью металла очень прочные π -комплексы. Являясь лигандом сильного поля, он может быть вытеснен с поверхности либо лигандом сильного поля, либо быть окислен в лиганд слабого поля – CO₂. В условиях использования платиновых катализаторов, окисление – единственный путь избавиться от CO на поверхности. В восстановительной атмосфере (например примесь CO в водороде для топливного элемента) молекула CO не может покинуть поверхность катализатора, причем даже небольшая примесь CO быстро адсорбируется на самых активных малых кластерах, резко снижая скорость основного каталитического процесса.

Так как в процессе образования комплекса с CO может происходить перестройка поверхности, то даже после удаления CO катализатору может не вернуться к исходной каталитической активности (поверхность корродирует).

3. К какому из типов самоорганизации относится формирование указанных структур – консервативной или диссипативной, поясните (3 балла)?

Консервативная самоорганизация – повышение порядка в системах, близких к термодинамическому равновесию. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G < 0$. Поскольку повышение порядка уменьшает энтропию, то для прохождения процесса самоорганизации вблизи термодинамического равновесия необходимым условием является отрицательная величина ΔH . Иными словами, такая самоорганизация происходит за счет образования разного рода связей (водородные связи – самоорганизация ДНК, энергия кристаллической решетки). В закрытых системах может происходить только консервативная самоорганизация.

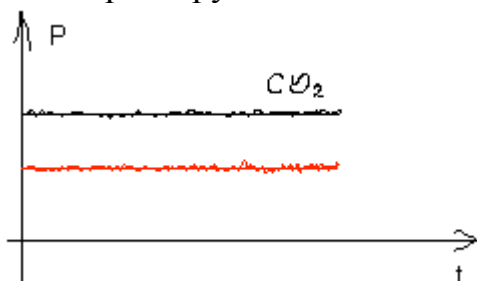
Диссипативная самоорганизация может происходить только в открытых системах, в условиях обмена с окружающей средой энергией или веществом. Различные упорядоченные структуры, появляющиеся при такой

самоорганизации являются следствием множества решений дифференциальных уравнений, описывающих систему, и неустойчивости стационарного решения к действию флуктуаций.

В приведенном примере на поверхности происходит интенсивный обмен веществом и энергией, что является в данном случае главной предпосылкой самоорганизации. Поэтому приведенные примеры упорядоченных структур являются проявлениями диссипативной самоорганизации.

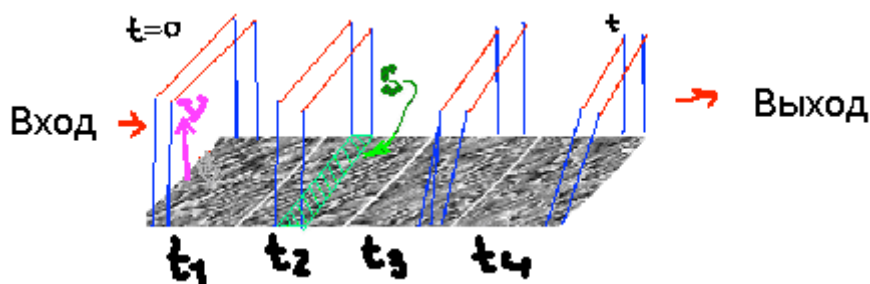
4. Каковы могут быть последствия образования таких структур для кинетики окисления монооксида углерода (наблюдаемых изменений общей концентрации компонентов газовой смеси на выходе из реактора)? (5 баллов)

Стоит отметить, что данные поверхностно-временные паттерны наблюдаются только для очень малых давлений угарного газа (10^{-6} атм), на небольших размерах (около миллиметра) и на поверхности монокристаллов платины. Поэтому, в обычных реакторах на мелкодисперсном катализаторе и стандартных давлениях реагирующих компонентов, таких паттернов не будет: все структуры будут иметь хаотический характер (при увеличении скорости процесса окисления, связанной с увеличением парциальных давлений компонентов система будет увеличивать частоту колебаний и перейдет в режим турбулентного хаоса). Поэтому отклонения концентраций компонентов от средних значений будут незначительны и будут носить случайный характер. Примерно как показано на графике (красный компонент взят в избытке, второй компонент реагирует почти полностью):



Перейдем к маленькому размеру реактора, маленьким давлениям и катализатору в виде грани монокристалла платины (примерно таких размеров, как указаны на фотографиях).

Определить колебания концентраций продуктов по эволюции структур на поверхности катализатора в общем случае очень сложно. Для этого нужно рассмотреть движение единичного объема реакционной смеси над поверхностью катализатора. В зависимости от состояния катализатора, соприкасающегося с этим объемом, будет происходить преимущественная сорбция разных реагентов и десорбция продукта. Структура поверхности катализатора, находящегося в контакте с этим единичным объемом будет при этом непостоянна не только по площади соприкосновения, но и будет постоянно меняться в процессе прохождения этого фронта по катализатору:



Например, для продукта CO_2 :

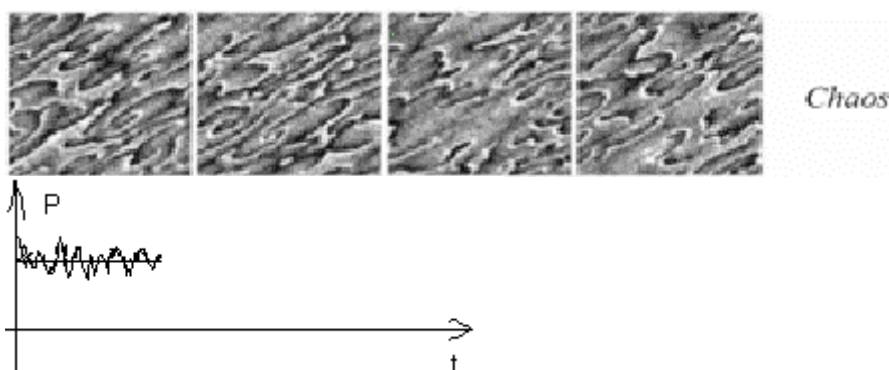
$$p(\text{CO}_2) = \int_0^t \int_S v(\text{CO}_2)(S, t) dS dt$$

надо проинтегрировать его скорость образования за время dt по перемещающейся по поверхности катализатора поверхности S (поверхность катализатора тоже изменяется со временем).

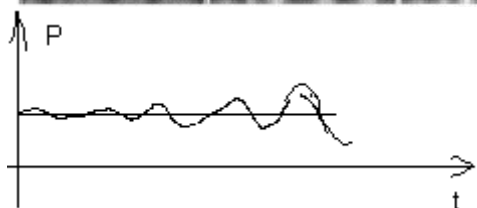
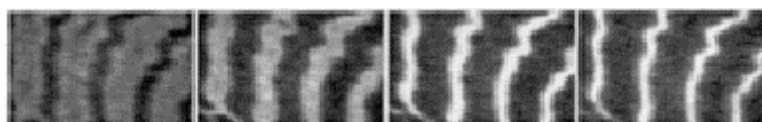
Поэтому, даже зная скорости адсорбции/десорбции компонент на этих структурах, распределение структур по поверхности и скорость изменения во времени, а также скорости диффузии газов в объеме, суммарное давление компонента реакции на выходе из реактора можно будет посчитать только численным интегрированием.

Проведем приблизительную качественную оценку влияния указанных в задаче структур на отклонения концентраций продуктов на выходе реактора от средних значений. Возьмем в качестве примера один компонент, считая, что другие компоненты будут себя вести похожим образом (в случае периодических колебаниях, они будут отклоняться по фазе). Предположим, что наблюдаемые структуры изоморфны концентрациям соответствующих компонент на выходе из реактора.

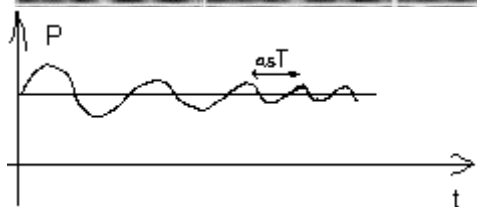
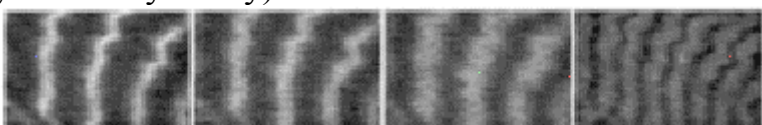
Хаотические структуры не приведут к упорядоченным отклонениям от средних значений давлений компонент. Однако, поскольку их характерный размер сопоставим с размерами реактора, то средние отклонения могут быть весьма заметные:



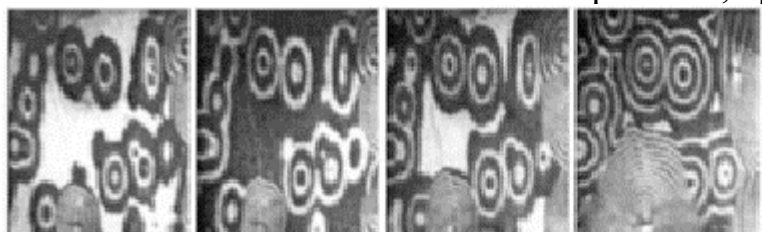
Для стоячих волн (вторые с низу) будут наблюдаться осцилляции всех компонент реакционной смеси с одинаковыми периодами, но сдвигами по фазе друг относительно друга. Все колебания будут увеличивать амплитуду.



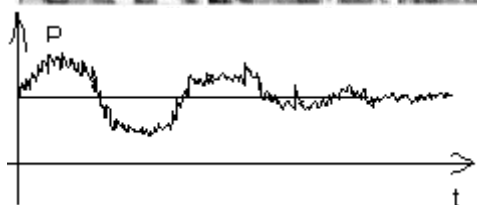
Для стоячих волн (третьи снизу) будет происходить уменьшение амплитуды колебания, с переходом к уменьшению в 2 раза периода (последовательность Фейгербаума – последовательный переход к турбулентному хаосу).



В приведенном примере образования кругов, основной вклад на первых кадрах играют колебания состояния поверхности, круги лишь будут вносить близкий к случайному шум. С увеличением доли площади кругов происходит «затухание» основного колебания на поверхности, «размазывание» его шумом:



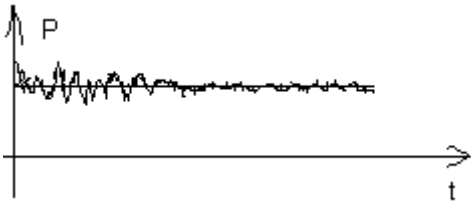
Target patterns



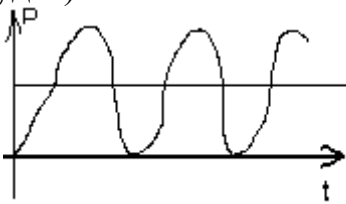
Структуры постепенно исчезают – вызванные ими неоднородности сглаживаются.



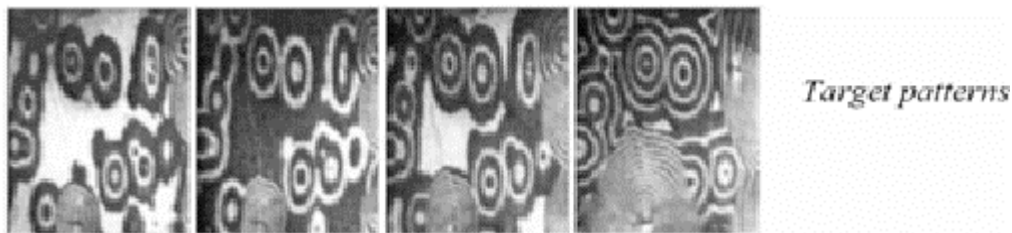
Spiral patterns



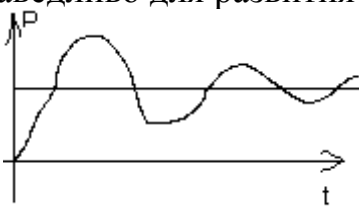
Попробуем рассмотреть процесс с точки зрения теории возмущений. Как уже выше отмечалось, стационарно-поверхностное 2D – решение для реакции окисления CO состоит в равномерных пульсациях всей поверхности, при которых зависимость давлений компонентов на выходе из реактора более очевидна: выделение CO₂ будет происходить периодически со всей поверхности синхронно (на стадии адсорбции CO, CO₂ выделяется из реактора не будет):



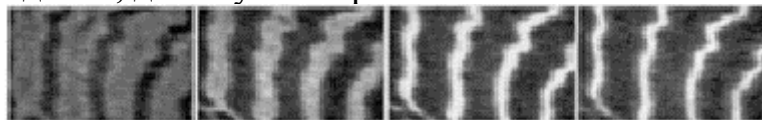
После образования флуктуаций, появятся участки поверхности, которые не будут «пульсировать в одной фазе», распространяющиеся со временем на всю поверхность



Это будет означать, что по мере их развития все меньшая доля поверхности будет колебаться в одной фазе, что снизит амплитуду колебаний (справедливо для развития спиралей, кругов и хаоса)

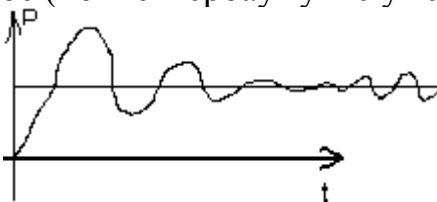


Однако, для случая образования стоячих волн



также просматриваются временные колебания, охватывающие всю поверхность. Если предположить, что стоячие волны произошли от интерференции нескольких кругов или спиралей, то логично предположить такую зависимость концентраций от времени: сначала колебательная реакция, затем флуктуации уменьшают суммарную амплитуду колебаний, потом

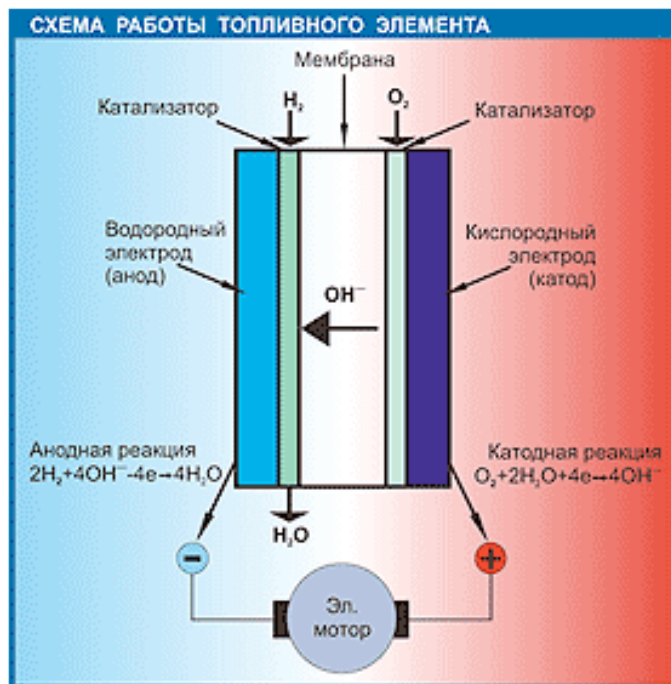
возникают стоячие волны, и вся поверхность начинает снова синхронно колебаться, но с другим периодом. Таким образом флуктуации переведут систему с одного решения описывающих ее дифференциальных уравнений на другое (по Фейгербауму – с уменьшением периода).



Харламова Марианна Вячеславовна

1) Стремительно расширяется использование каталитических свойств платины в автомобилестроении. Речь идет об очистителях воздуха, или фильтрах-нейтрализаторах, впервые созданных в США в 1974 году на основе платины и ее родственников - родия и палладия. И сегодня машины в американских городах гораздо меньше, чем прежде, загрязняют воздух, поскольку оснащены платиновыми фильтрами для дожигания и обезвреживания выхлопных газов. Основная часть добываемой в мире платины используется в автомобилестроении *в установках по очистке выхлопных газов в качестве катализатора*. Их сейчас считают главными устройствами, способными бороться с загрязнением воздуха автомобилями. Без таких фильтров любой автомобиль по американским законам не может, что называется, тронуться с места. Уже в 1995 году около 80 процентов выпускаемых автомобилей оснащались *платиновыми катализаторами*, что отвечало требованиям федеральных стандартов. К 2003 году законодательством США поставлена цель - практически полностью ликвидировать вредные составляющие автомобильных выхлопов. В странах Европейского Союза тоже резко ограничено загрязнение воздуха автомобильными выхлопами, что заставляет европейцев повсеместно оснащать платиновыми катализаторами автомашины. В Японии полагается всем транспортным средствам, работающим на бензине или дизельном топливе, иметь автокатализаторы. В странах Юго-Восточной Азии: Южной Корее, Тайване, на территории Гонконга - растет выпуск машин с устройствами очистки газов. То же стремление заметно и в Латинской Америке; две трети новых машин Бразилии оснащены каталитическими системами.

Конструктивно современный электрохимический генератор (ЭХГ), в основе которых батарея топливных элементов выглядит так. Ячейка корпуса кроме двух электродов содержит разделительную мембрану, на которую в качестве катализатора нанесен слой платины. Внутри ячейки циркулирует вода для отвода тепла. К одному из электродов подается водород, а к другому – кислород. Под действием катализатора молекула водорода расщепляется на электроны и протоны. Протоны, пройдя через мембрану, попадают в «кислородную» зону ячейки и, соединяясь с ним, образуют воду. При этом недостаток электронов восполняется за счет свободных электронов в металле анода, а образовавшийся в другой ячейке их избыток уходит в катод, благодаря чему и удается получить электрический ток. Для регулирования процессов, происходящих в ЭХГ, применяются автоматические системы.



В

Автомобильные электрохимические генераторы, разработанные крупнейшими мировыми автомобилестроителями, работают при температуре 60 – 100°C, имеют КПД, вдвое превышающий КПД двигателя внутреннего сгорания, однако на пути их широкому использованию на наземном транспорте стоит множество проблем.



Одна из них: как хранить на автомобиле запасы водорода и кислорода, газы, смешивание которых ведет к образованию взрывоопасной смеси? Вариантов решения несколько. На опытных образцах можно встретить баллоны, в которых каждый из газов находится под высоким давлением. «Минусы» такого подхода очевидны: большая масса баллонов и их малая емкость. Дорогая криогенная техника позволяет хранить газы в жидком виде при низких температурах, но их поддержание на автомобиле уже само является проблемой. Более привлекательно выглядит получение водорода непосредственно на автомобиле из специального материала – гидрида, подвергая его нагреву. Гидриды адсорбируют водород (к примеру, один грамм способен впить в себя 250 см³ водорода), однако фирмы, использующие подобный способ хранения газа, держат в секрете состав своих гидридов. Это обстоятельство, естественно, не

способствует скорому появлению автомобилей с топливными элементами на дорогах. В лидеры выходят концерны, располагающие огромными финансовыми средствами на исследовательские работы.

Химики, однако, преподнесли автостроителям долгожданный подарок. Они разработали технологию выделения водорода из реформера – углеводородного топлива – прямо на автомобиле. В качестве реформера рассматривается метанол или бензин. В таком случае электромобиль можно заправлять на обычных бензоколонках, но из-за высокого КПД топливных элементов расход горючего получается немного меньше, чем у обычных машин с бензиновыми моторами.



Ну а какова же масса электромобиля с топливными элементами? Увы, пока она велика и превосходит на 120 – 200 кг аналогичные машины, оснащенные двигателями внутреннего сгорания. Тем не менее, работа по продвижению образцов электромобилей с топливными элементами на автомобильный рынок ведется впечатляющими темпами. Сегодня даже

можно говорить о единственном в мире транспортном средстве с ЭХГ, которое продается обычным покупателям – это переднеприводный электромобиль Toyota RAV4-EV, выпуск которого налажен несколько лет назад.

Вплотную подошли к началу серийного производства таких машин концерны General Motors и DaimlerChrysler. На осеннем автосалоне во Франкфурте GM показал почти готовый к продажам мини-вэн HydroGen3 с батареей из 200 последовательно соединенных топливных элементов, способной непрерывно вырабатывать 94 кВт электроэнергии, поступающей к электромотору мощностью 82 л.с. и с максимальным крутящим моментом 214 Нм. Он сблокирован с планетарной передачей и может работать при числе оборотов, равном 12 000 в минуту. При одинаковом кузове на разгон с места до 100 км/ч HydroGen3 тратит 16 с – всего на 2 с больше, чем автомобиль Opel Zafira с двухлитровым мотором. Максимальная скорость электромобиля ограничена 150 км/ч, уровнем бензинового аналога.

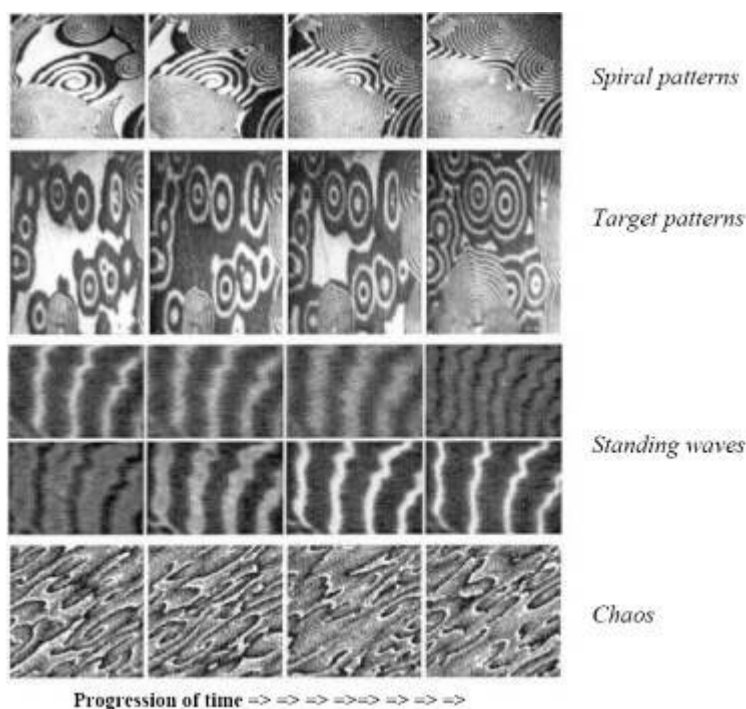
HydroGen3 под капотом имеет ЭХГ, получающий водород из криогенного хранителя жидководородного топлива, температура в котором поддерживается на уровне -253°C . Заправочный узел баллона выполнен совместимым с заправочными узлами газгольдерных станций крупных немецких городов, что делает беспроblemной его заправку для горожан. В настоящее время этот электромобиль с радиусом действия 400 км после заправки – наивысшее европейское достижение в области автомобильной техники с ЭХГ.

Ну а что же у нас, в России? Оказывается, и в этой, пока экзотической области автомобилестроения нам есть, чем гордиться. Сэкономив сотни тысяч долларов на НИОКР, «АвтоВАЗ» построил экспериментальный автомобиль с кузовом «Нивы» ВАЗ-2131, снабженный ЭХГ, созданным Ракетно-космической корпорацией «Энергия» для «Бурана». Сам агрегат, изготовленный более 10 лет назад и хранившийся на складе опытного завода, был извлечен по просьбе

автомобилестроителей и занял свое место в багажнике. Водородом и кислородом он питается из баллонов, в которых газы содержатся под давлением 280 кг/см². «Бурановский» электрохимический генератор выдает 25 кВт при ресурсе агрегата в 5 тыс. ч, что в 2 раза превышает ресурс обычного бензинового двигателя. Запускается на режим ЭХГ пока в течение полутора часов, при этом запаса газов на машине хватает на 250 км пробега.

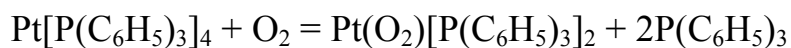
2) Формирование упорядоченных структур на поверхности платины при окислении монооксида углерода идет по принципу самоорганизации. В процессе каталитической реакции на поверхности платины отдельные структуры самоупорядочиваются. Вероятно, происходит пространственное распределение адсорбированных молекул СО и атомов кислорода на поверхности катализатора. Немаловажную роль в процессе самоупорядочивания играет поверхностная диффузия, за счет которой на поверхности платины происходит пространственное распределение адсорбированных молекул СО и атомов кислорода на поверхности катализатора. На приведенных ниже рисунках светлые области- это адсорбированные на поверхности платины молекулы монооксида углерода, а темные области- кислород.

Как
элементов,
также
степень
платины
соединениях
типа,
При этом
электронной
атома d10
комплексов
сильного
отвечает
тетраэдра.

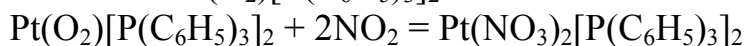


и у других d-
нулевая (а
отрицательная)
окисления у
проявляется в
с лигандами
акцепторного
например: СО.
при
конфигурации
центрального
строение
с лигандами
поля чаще всего
структуре

Молекула O₂ — лиганд акцепторного типа. Его присоединение к комплексообразователю реализуется за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействия M—O₂ участием молекулы O₂. Такие соединения по аналогии с нитрогенильными и карбонильными соединениями можно назвать оксигенильными. Оксигенильные соединения - хорошие передатчики кислорода и катализаторы; за счет активации O₂ являются хорошими окислителями уже при обычных условиях. Например, Pt[P(C₆H₅)₃]₄ поглощает кислород:



а образовавшийся $\text{Pt}(\text{O}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ является окислителем, например:



при гидролизе дает пероксид водорода.

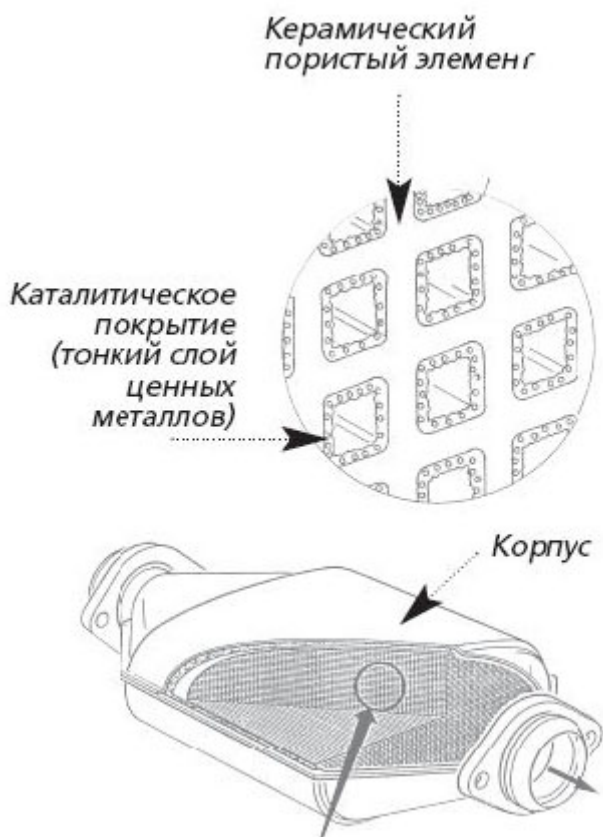
Активация молекулярного кислорода за счет комплексообразования имеет большое биохимическое значение. Классическим примером является присоединение кислорода к гемоглобину.

Вероятно, механизм действия платинового катализатора следующий. Происходит образование оксигенильного соединения платины с кислородом (донорно-акцепторный механизм). Кроме того, на поверхности платины происходит адсорбирование монооксида углерода (за счет вандерваальсовых связей) и поверхностная диффузия. Далее на поверхности катализатора происходит окисление монооксида углерода до диоксида. Связь платины с диоксидом углерода не образуется или она гораздо более слабая, чем с кислородом (донорно-акцепторный механизм скорее всего не осуществляется, диоксид не может быть донором) и образовываться соединения между платиной и диоксидом углерода не будет.

Оксид углерода может быть ядом для платины-катализатора, поскольку он может тоже взаимодействовать с платиной по донорно-акцепторному механизму, образуя при этом более или менее устойчивые соединения, и препятствовать таким образом образованию соединения платины с кислородом, которое в данном случае выступает в качестве хорошего окислителя за счет активации кислорода.

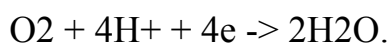
3) По литературным данным, при исследовании подобных систем обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов, коррозия катализатора. Наблюдаются процессы пространственно-временной самоорганизации, протекающие в нанометровой шкале размеров. Это пример консервативной самоорганизации.

4) Вероятно, что процессы образование упорядоченных структур на поверхности платины не приведут к значительным изменениям кинетики окисления углерода, поскольку эти процессы не были смоделированы и применены к системе извне, они являются результатом пространственно-временной самоорганизации.



1. На рисунке представлена часть выхлопной системы автомобиля (каталитический нейтрализатор), где применяются такого рода материалы. Как показано на рисунке, на керамическую основу наносится тонкое покрытие из таких металлов, как платина, палладий, рутений. Основная задача данного устройства – дожиг выхлопных газов, таким образом, в выхлопах снижается содержание угарного газа, остатков углеводородов и оксидов азота. Платина необходима для каталитического расщепления молекулы водорода на отдельные атомы. Все топливные элементы можно разбить на 7 типов: SOFC (твёрдооксидный ТЭ), PEMFC (ТЭ с протонообменной мембраной), RFC (обратимый ТЭ), DMFC (прямой метанольный ТЭ), MCFC (расплавной карбонатный ТЭ), PAFC (Фосфорнокислый ТЭ), AFC (щелочной ТЭ).

В тех, что работают при достаточно низких температурах применяется платина (или другой катализатор). Это PEM, DM, PA, AFC. В SOFC и MCFC возможно применение катализатора, но этого не делают, так как эти ТЭ работают при достаточно высоких температурах и реакция с водородом протекает достаточно быстро. На аноде происходит следующая реакция (в случае PEM): $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$. Затем протоны переносятся через мембрану, а электроны по внешней цепи и на аноде происходит реакция:



По аналогичному принципу работают и остальные ТЭ, с той лишь разницей, электролит проводит другие ионы, и в соответствии с этим несколько изменяются уравнения реакций происходящих на электродах (например, для AFC будет следующее:



2. Атом платины, находящийся на поверхности частицы, имеет нескомпенсированное электронное окружение, следовательно, он может образовывать связи металл-лиганд с веществами газовой среды. К такому атому платины присоединяется молекула СО и образует достаточно прочную связь, подавая электроны на связывающие молекулярные орбитали, затем присоединяется молекула кислорода, которая образует так же более-менее прочную связь с атомом платины. Обобщённые таким образом электроны сосредотачиваются около атома металла. Затем происходит перераспределение электронной плотности, в результате чего образуется молекула диоксида углерода, связывание которой с атомом резко уменьшается, и она «отрывается». Оставшийся атом кислорода восстанавливает электронную оболочку за счёт заполненных орбиталей платины, что ускоряет присоединение следующей молекулы монооксида углерода. Происходит аналогичная реакция. А упорядоченные структуры возникают, по-видимому, за счёт полного заполнения координационной сферы платины молекулами монооксида углерода. Создаётся некоторое динамическое равновесие, в котором на некоторых атомах идёт процесс окисления, а с другими атомами достаточно просто связаны молекулы СО. Это, «зафиксированное» в какой-то момент времени, динамическое равновесие мы и наблюдаем в виде упорядоченных структур. Упорядочение обусловлено коллективным поведением частиц системы.

Образование связи платины с монооксидом углерода представлено на рисунке.

МО являются связывающими. Тогда как при «увеличении» количества электронов у СО, т.е. если рассматривать молекулу O_2 , как изоэлектронную CO_2^- , то получается, что электроны занимают более высокоэнергетические положения (на разрыхляющих орбиталях), что приводит к ослаблению связи платина-лиганд. Аналогично происходит и с диоксидом углерода, у которого ещё больше электронов (изоэлектронен CO_4^-). В этом случае связь металл-лиганд не устойчива совершенно.

Моноксид углерода является ядом для платины в такого рода катализаторах только при низких температурах, когда нет динамического равновесия на поверхности частиц металла, и моноксид углерода может прочно связываться с атомом платины. При высоких температурах такого удаётся избежать, так как тепловые флуктуации «вырывают» молекулы СО с поверхности, и платина способна окислять СО.

3. Скорее всего данный вид саморганизации относится к диссипативному типу, так как образование сверхструктур является следствием согласованного

взаимодействия множества элементов системы. Т.е. существуют области, где молекулы СО полностью «закрывают» поверхность металла, а есть области, в которых идут окислительно-восстановительные реакции.

4. При образовании таких наноструктур каталитическая активность должна снижаться. При этом на выходе из реактора будет наблюдаться сначала некоторое снижение как СО, так и О₂, при увеличении содержания СО₂, а затем увеличение содержания монооксида углерода и кислорода при уменьшении содержания СО₂.

Ромашка Михаил Юрьевич

«Катализатор» (сокращение от «каталитический нейтрализатор») применяется в глушителе автомобиля для нейтрализации продуктов горения (т.е. в экологических целях). Каталитический слой (соли платины или наночастицы платины) наносится в катализаторе либо на керамическую вставку в виде сот, либо на металлическую ленту.

Существуют различные конструкции «катализаторов». У большинства автомобилей каталитический нейтрализатор расположен или же сразу за приемной трубой глушителя или совместно с ней, составляя одну деталь. Другой вариант расположения нейтрализатора – непосредственно в выпускном коллекторе (реже после него, перед приёмной трубой). На современных автомобилях (выпущенных позже конца 1990-х годов), катализатор, как правило, находится в коллекторе – такая конструкция облегчает выполнение экологических норм ЕВРО 4.

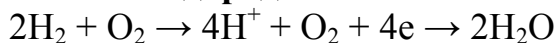
Платина также используется в водородных топливных элементах как катализатор «разрыва» молекулы водорода (см. решение задачи «энергоустановка» или фрагмент в конце этой задачи).

Основной функцией катализатора является «дожигание» СО до СО₂.

Комплексы, где атом металла выступает как донор и как акцептор электронов обладают

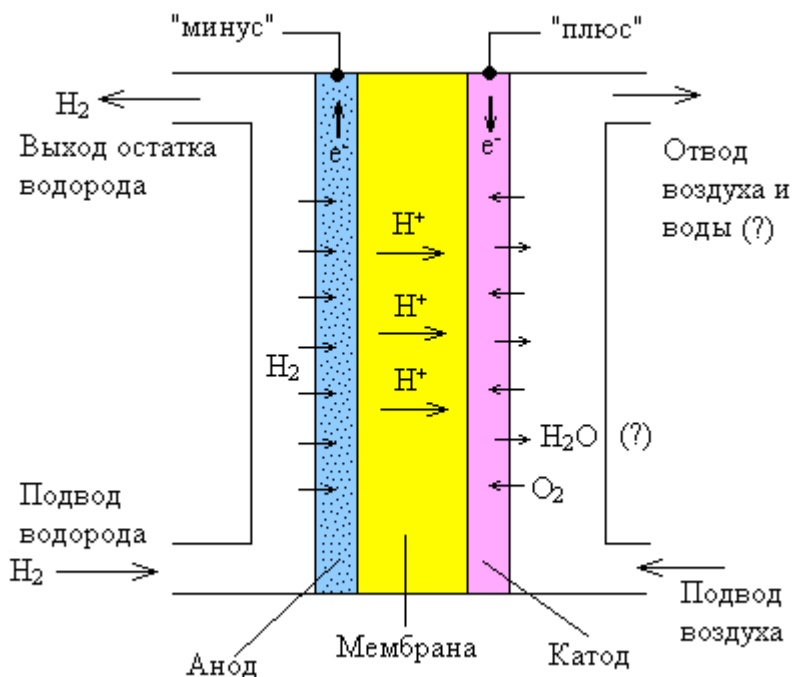
большой устойчивостью. Образуюсь на поверхности катализатора, они снижают его активность, уменьшая долю активной поверхности катализатора. Но при снижении активности катализатора в некоторой точке поверхности уменьшается скорость утилизации продуктов сгорания топлива в этой точке, и катализатор «восстанавливается»: $[Pt(CO)_6]^{2-} + 3O_2 \rightarrow 6CO_2 + Pt$. Катализатор снова «готов к работе», приток продуктов сгорания увеличивается и цикл повторяется. Таким образом, катализатор является активной средой, и возникают *волны в активной среде*. Как известно, распространение волн в активной среде ведёт к самоорганизации (напр. рост грибов в виде «ведьминого круга», сворачивание крови и рост тромбов). Подобный процесс происходит и в платиновом катализаторе.

Ячейка водородного топливного элемента. В ячейке протекает реакция:



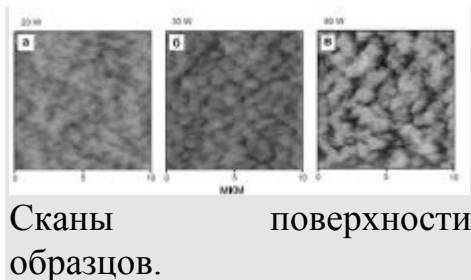
Одна реакция отдаёт в цепь 4 электрона (одной молекуле воды соответствует заряд 2e^-).

Схема ячейки примерно следующая. Между пористыми электродами находится пористая протон-проводящая мембрана.



В пористом аноде находится катализатор реакции «разрыва» водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. В качестве катализатора применяются наночастицы платины.

М9. После дождичка, в четверг (химия / материаловедение)



Сканы поверхности образцов.

Перед Вами поставлена задача получить покрытие для дождезащитных тентов. За основу таких покрытий выбрана полибутадиеновая пленка, подвергающаяся травлению. АСМ-изображения поверхности пленки после плазменного травления в течение 5 минут в атмосфере тетрафторуглерода при различной мощности разряда (указана цифрой над каждым изображением) показаны на рисунке. *Какая из предложенных обработок позволит получить наибольшую гидрофобность поверхности покрытия и почему (5 баллов)?*

Макеева Екатерина Анатольевна

Какая из предложенных обработок позволит получить наибольшую гидрофобность поверхности покрытия и почему (5 баллов)?

Плазменное травление в атмосфере тетрафторида углерода преследует несколько целей:

- 1) покрытие поверхности гидрофобной пленкой (для уменьшения угла смачивания);
- 2) травление поверхности для придания ей микроструктуры, приводящей к уменьшению смачивания. (Шероховатые поверхности при одинаковом угле смачивания материала хуже смачиваются, чем гладкие.)

Из моделей смачивания Вензеля и Касси-Бекстера вытекает математически обоснованное правило дизайна морфологии поверхностей с максимальной гидрофобностью – микроструктура поверхности должна состоять из высоких и тонких столбиков, имеющих как можно большее соотношение длины и диаметра. Природа часто реализует это правило для создания гидрофобных поверхностей, например, при «конструировании» листьев растений (наиболее известен пример лотоса), ворсинки на телах насекомых, на крыльях бабочек, для которых защита от избыточной воды жизненно необходима: намкнув, они потеряли бы способность летать.

Таким образом, травление плазмой должно приводить к созданию описанной выше поверхности. Обычно для этой цели используют полимеры, состоящие их двух или более сильно различающихся частей (сополимеры, кремний-органика), одна из которых сильнее подвержена действию ионов плазмы и быстрее вытравливается, образуя в результате описанную выше

поверхность. Для разделения и контроля стадий травления и покрытия гидрофобной пленкой используются разные составляющие среды плазмы.

В данном случае, процесс травления и покрытия пленкой совмещены: фторид углерода дает радикалы фтора, которые реагируют с присутствующими в молекуле полимера двойными связями, метильными группами, и просто разрывают С-С связи, (образование на поверхности связей С-Ф придает ей гидрофобность), и CF_2 -радикалы, которые могут полимеризоваться на поверхности в хорошо известный своей «несмачиваемостью» тефлон.

По приведенным фотографиям видно, что поверхность с наилучшей морфологией (наибольшее количество мелких шероховатостей, которые сильно понижают энергию скатывания капель) видна на третьем изображении (вариант «в»). Также логично предположить, что с увеличением мощности происходит лучшее покрытие водоотталкивающей пленкой, что приведет к еще большему увеличению гидрофобных свойств.

Харламова Марианна Вячеславовна

Наибольшую гидрофобность позволит получить обработка плазменным травлением при мощности разряда 80 ватт в течение 5 минут в тетр афторуглероде. При данном типе обработки мы получаем поверхность с наибольшими шероховатостями. Рассмотрим, как шероховатость влияет на смачивание поверхности твердого тела:

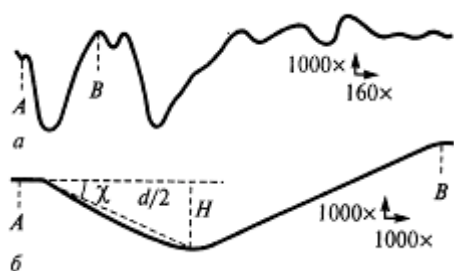


Рис. 1. Микропрофилограмма поверхности реального твердого тела.

Поверхность реального твердого тела никогда не бывает идеально гладкой на рис. 1. приведена микропрофилограмма участка поверхности реального твердого тела. На рисунке б представлена схематизированная расшифровка участка АВ этой профилограммы. Приближенно

рельеф поверхности можно рассматривать как совокупность микроканалов глубиной H и шириной d ; $H = d/2 \cdot \text{tg}(\chi)$, где χ - угол между идеализированной плоской поверхностью и боковой стороной канавки. При наличии шероховатостей реальная поверхность твердого тела больше идеализированной. Отношение реальной площади поверхности к её проекции на идеализированную поверхность – коэффициент шероховатости.

$$k_o = \frac{S_{\text{ен.}}}{S_{\text{о.}}} = \frac{d / \cos \chi}{d} = \frac{1}{\cos \chi}$$

Увеличение истинной площади поверхности приводит к соответствующему возрастанию вклада в энергетику смачивания границ твердое тело-жидкость, твердое тело-газ.

Согласно А. Венцелю и А. В. Дерягину, в случае контакта жидкости с поверхностью реального твердого тела выражение для работы адгезии примет следующий вид:

$W_a = k_o (\sigma_{\text{д\ddot{a}}} - \sigma_{\text{д\acute{a}e}})$, тогда усредненное («эффективное») значение косинуса краевого угла равно:

$$\cos \theta_{y\grave{o}} = \frac{k_o (\sigma_{\text{д\ddot{a}}} - \sigma_{\text{д\acute{a}e}})}{\sigma_{\text{e\ddot{a}}}} = \frac{\sigma_{\text{д\ddot{a}}} - \sigma_{\text{д\acute{a}e}}}{\sigma_{\text{e\ddot{a}}} \cdot \cos \chi} = \frac{\cos \theta}{\cos \chi}.$$

Из приведенного выражение видно, что при смачивании шероховатой гидрофобной поверхности смачивание за счет шероховатостей ухудшается ($\theta_{\text{эф}}$ растет). Таким образом, чем более шероховатой будет поверхность, тем она будет более гидрофобной.

Смирнов Евгений Алексеевич

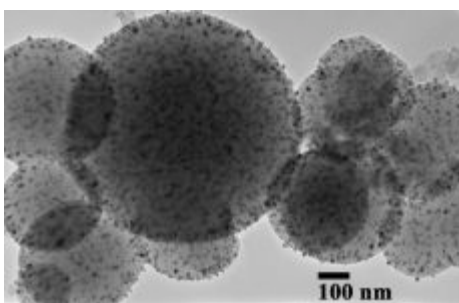
Поверхность цветка лотоса представляет собой волнообразную поверхность, на которой расположены микрочастички, таким образом, достигается высокая гидрофобность поверхности.

При обработке полибутадиеновой плёнки тефлоном происходит внедрение молекул тефлона в структуру плёнки на небольшую глубину порядка сотен нанометров, при этом гидрофобность до некоторого содержания тефлона растёт, а затем выходит на насыщение, что может соответствовать полному заполнению поверхности слоем из связанных молекул тефлона.

Следовательно, необходимо так изменить микроструктуру, чтобы был достигнуто это насыщение и сформировались неровности на поверхности. Этим критериям более всего соответствует рисунок б, на котором, по сравнению с рисунком а, более чётко видна модификация поверхности, т.е. образование шероховатой структуры, а на рисунке в представлен образец с избыточным травлением, так как неровности слишком велики, что может привести к разрушению полученного материала.

Решение задач блока ФИЗИКА, как и других блоков, позволит отобрать ТРЕХ человек на очный тур, набравших при решении задач ЭТОГО блока наибольшее количество баллов. Дополнительно по результатам очного тура эти претенденты будут бороться за специальную номинацию «Физика наносистем». На очный тур будет отобрано также еще 5 человек, набравших наибольшее абсолютное количество баллов, поэтому после решения задач по своей специальности есть полный смысл решать задачи из других блоков.

Ф1. Наногубка (физика)



Мезопористая система (нанокompозит)



Губка в квадратных шортах - герой мультфильма ; Сорбенты – одно из перспективных направлений исследований в области нанотехнологий.

Предложите общую формулу и попытайтесь оценить численно, какое максимальное количество воды в виде пленки толщиной в один монослой (капиллярную адсорбцию не принимать в расчет) может адсорбировать на своей поверхности 1 кг наноструктурированного кварца (5 баллов)? Все необходимые обозначения при выводе формулы введите сами. Как влияет форма наноструктур на количество адсорбированной воды (3 балла)?

Решение

Толщина монослоя воды (1)

Поверхность неразделенного на отдельные части кварца имеет порядок $6a^2$, где (2)

$$a^2 = 49 \text{ см}^2 = 4.9 \times 10^{-3} \text{ м}^2$$

Наноструктурирование:

r – минимальный размер наноструктур должен быть больше размера молекулы в кварце ~ 0.5 нм.

Нано-слои: (3)

Нано-цилиндры: (4)

Нано-сферы: (5)

Масса воды для адсорбции на нано-слоях и нано-цилиндрах: (6)

Для наносфер: $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1.05$ кг (Больше 1 л воды!)

$$h_{\text{монослой}} \approx \sqrt[3]{\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}}} = \sqrt[3]{\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_A}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} \quad (1)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}}} = \sqrt[3]{\frac{1 \text{ кг}}{2.6 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}} \approx 7 \text{ см} \quad (2)$$

$$S = s \cdot N = 2a^2 \cdot \frac{m}{a^2 r \rho} = \frac{2m}{r \rho} = \frac{2 \cdot 10^3 \text{ г}}{0.5 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot 2.6 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \quad (3)$$

$$S = s \cdot N = 2\pi r a \cdot \frac{m}{\pi^2 a \rho} = \frac{2m}{r \rho} = 2.5 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \quad (4)$$

$$S = s \cdot N = 4\pi r^2 \cdot \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3m}{r \rho} = 3.75 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \quad (5)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} h_{\text{монослой}} S \approx 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ м} \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ м}^2 = 0.7 \text{ кг} \quad (6)$$

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Для вывода формулы, позволяющей оценить максимальное количество воды, адсорбированной в виде монослоя на поверхности наноструктурированного кварца, введем ряд обозначений.

1) $S_{y\partial}$ – площадь поверхности, приходящаяся на 1 грамм вещества.

Максимальной площадью поверхности при фиксированном объеме обладает сферическая частица. Поэтому для оценочных расчетов представим наноструктурированный кварц как ансамбль n гладких сферических частиц радиуса r , соединенных перешейками (суммарной площадью перешейков пренебрегаем по сравнению с общей площадью поверхности). Тогда

$$S_{\partial\partial} \left[\frac{i^2}{\tilde{a}} \right] = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i V_i \rho} = \frac{n \cdot 4 \cdot \pi r^2}{n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]} \frac{3 \cdot 10^3}{r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]}$$

где S_i , V_i – площадь поверхности и объем одной частицы, соответственно.

Таким образом, получаем, что удельная площадь поверхности обратно пропорциональна радиусу отдельных частиц.

2) Монослой – молекулы воды покрывают поверхность кварца плотным одинарным слоем. Зная площадь, занимаемую отдельной молекулой (S_{H_2O}), можно вычислить поверхностную плотность монослоя X :

$$X \left[\frac{i^2}{\tilde{a}} \right] = \frac{1}{S_{H_2O} \left[i^2 \right]} = \frac{10^{20}}{S_{H_2O} \left[A^2 \right]}, \text{ тогда емкость монослоя } Y \text{ равна}$$

$$Y \left[\frac{i^2}{\tilde{a}} \right] = X \cdot S_{\partial\partial} = \frac{10^{20} \cdot S_{\partial\partial}}{S_{H_2O} \left[A^2 \right]} = \frac{3 \cdot 10^{23}}{S_{H_2O} \left[A^2 \right] \cdot r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]}$$

3) Отсюда находим массу воды, приходящуюся на 1 грамм кварца (m_1)

$$m_1(\tilde{a}) = \frac{Y \cdot M_{H_2O}}{N_a} = \frac{3 \cdot 10^{23} \cdot M_{H_2O}}{N_a \cdot S_{H_2O} \left[A^2 \right] \cdot r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]} \frac{3 \cdot 10^{23} \cdot 18}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot S_{H_2O} \left[A^2 \right] \cdot r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]} \frac{9}{S_{H_2O} \left[A^2 \right] \cdot r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]}$$

На килограмм кварца тогда приходится m_2 воды:

$$m_2(\tilde{a}) = 1000 \cdot m_1 = \frac{1000 \cdot 9}{S_{H_2O} \left[A^2 \right] \cdot r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]} \frac{9 \cdot 10^3}{S_{H_2O} \left[A^2 \right] \cdot r [i] \cdot \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n} i^3} \right]}$$

4) Плотность кварца возьмем из справочных данных: $\rho = 2,6 \text{ г/см}^3$.

Площадь, занимаемую одной молекулой воды $S_{H_2O} \left[A^2 \right]$, оценим двумя способами.

1й способ.

Из литературных данных находим, что эффективный радиус молекулы воды $r_{H_2O} = 1,4 \text{ \AA}$. Тогда, в простейшем приближении считаем, что площадку,

занимаемая молекулой воды, представляет собой квадрат (наиболее полное покрытие плоскости с наименьшим числом зазоров) со стороной $2r$:

$$S_{H_2O} = 4r^2 = 7,84 \left[\overset{\circ}{A} \right]^2.$$

2й способ.

Возьмем 1 моль жидкой воды, объем одной молекулы воды в приближении куба равен

$$V_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot N_a} = d_{H_2O}^3, \text{ тогда линейный размер молекулы воды равен}$$

$$d_{H_2O} = \sqrt[3]{\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot N_a}} = \sqrt[3]{\frac{18 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,1 \left[\overset{\circ}{A} \right], \text{ что хорошо согласуется с величиной,}$$

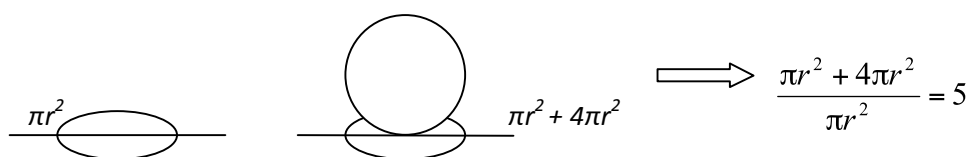
описанной в литературе. Находим $S_{H_2O} = d^2 = 9,6 \left[\overset{\circ}{A} \right]^2$. Далее в расчетах будем использовать усредненное значение $8,5 \overset{\circ}{A}^2$.

5) Радиус частиц примерно оценим из приведенного в условии снимка ПЭМ как $r \sim 180$ нм (средний радиус всех частиц на снимке, диапазон радиусов 130-400 нм).

$$m_2(\tilde{a}) = \frac{9 \cdot 10^3}{S_{H_2O} \left[\overset{\circ}{A} \right]^2 \cdot r \left[\overset{\circ}{A} \right] \rho \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{n}^3} \right]}{8,5 \cdot 180 \cdot 2,6} = 2,3 \tilde{a}$$

6). Стоит отметить, что по определению ИУРАС, наноструктурными называются материалы, у которых хотя бы одно из измерений не превышает 100 нм. Поэтому частицы с радиусом 180 нм не являются наноструктурными в полном смысле этого слова.

Оценивая приведенную в условии микрофотографию ПЭМ, можно предположить следующий способ наноструктурирования: на поверхности частиц радиуса $r_1 = 180$ нм расположены более мелкие частицы с радиусом (приближение гладкой сферой) $r_2 \ll r_1$ ($r_2 \approx 10$ нм). При этом локально площадь увеличивается с πr^2 (площадка под шариком) до $\pi r^2 + 4\pi r^2$ (площадка, которая, в приближении сферических частиц остается доступной для адсорбции плюс площадь поверхности частицы).



Происходит общее увеличение площади поверхности: $S = S_o + 5 \cdot \omega_1 \cdot S_o$,

где S_0 – площадь в приближении существования только гладких сферических частиц радиуса r_1 , ω_1 – степень «заполнения» сферическими частицами поверхности S_0 (по определению, меньше единицы, поскольку сферические частицы не могут 100%-но заполнить поверхность; оценочно его можно получить из приведенной микрофотографии).

Далее, предполагая фрактальность структуры (на частицах с r_2 помещаются частицы с $r_3 < r_2$, которых уже не видно на снимке), получим: $S = S_0 + 5*\omega_1*S_0 + 25*\omega_1*\omega_2*S_0$.

Однако, данный уровень фрактальности, по-видимому, будет последним, поскольку уже r_4 будет меньше, чем размер молекулы воды.

Из примерных оценок приведенного снимка, $\omega_1 \approx 0,25$ (четверть площади занято наночастицами). Приняв для примера $\omega_1 = \omega_2 = 0,25$, получим,

$$S = S_0*(1 + 5*0,25 + 25*0,0625) = S_0*(1 + 1,25 + 1,56) = 3,8 S_0$$

то есть при учете 2-х уровней наноструктурирования S увеличивается практически в 4 раза. Важный вывод заключается в том, что при фрактальной структуре каждый более низкий уровень организации дает вклад сопоставимый с S_0 (в данном приближении даже больше S_0).

Необходимо отметить, что приведенная формула является приближенной, поскольку не учитывается поправка на массу частиц с $r_2, r_3 \dots$ (учет этой массы немного уменьшит S_0 и соответственно S). Данная поправка, тем не менее, будет несущественной по сравнению с вкладом, вносимым этими частицами в суммарную площадь поверхности.

2. Поскольку, как было показано ранее, масса адсорбированной воды прямо пропорциональна величине удельной площади поверхности адсорбента, то вопрос влияния на количество адсорбированной воды сводится к вопросу влияния формы на $S_{уд}$.

Большой удельной площадью поверхности обладают ультрадисперсные материалы ($r < 50$ нм), высокопористые вещества, обладающие развитой системой тонких каналов, а также материалы с фрактальной поверхностью, как было рассмотрено выше. Соответственно, вещества с крупными кристаллитами и с широкими порами будут иметь меньшую $S_{уд}$, и, значит, сорбировать меньше воды. В качестве примера: масса воды, сорбированной на килограмме кварца с радиусом кристаллитов 15 нм составляет 27 г. Такой случай может быть реализован, например, если частицы радиуса 200 нм сформированы из частиц с меньшим радиусом.

Однако стоит отметить, что в реальной ситуации кроме адсорбции воды на поверхности кварца всегда имеет место ряд капиллярных явлений, таких, как конденсация на вогнутых поверхностях с малым радиусом кривизны (тонкие капилляры, шероховатости), что ведет к росту количества содержащейся в сорбенте воды.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Предложите общую формулу и попытайтесь оценить численно, какое максимальное количество воды в виде пленки толщиной в один монослой (капиллярную адсорбцию не принимать в расчет) может адсорбировать на своей поверхности 1 кг наноструктурированного кварца? Все необходимые обозначения введите сами. Как влияет форма наноструктур на количество адсорбированной воды?

Прежде всего, оценим площадь одной молекулы воды. Примем, что вода на поверхности кварца структурирована также как и во льду (весьма разумное предположение, ей есть с чем образовывать водородные связи). Плотность льда при 0°C составляет 917 кг/м³. Молекулярный объем составляет $V_1 = \frac{M}{\rho N_A} = 3.3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$. Будем считать, что молекула воды занимает куб, следовательно, оценочная площадь молекулы составляет $S_{H_2O} = V_{H_2O}^{2/3} = 1.0 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$. В расчете на моль монослоя воды это $S_{H_2O}^m = S_{H_2O} N_A = 6.0 \cdot 10^4 \text{ м}^2$. Также в расчетах нам понадобится плотность кварца. Она равна 2660 кг/м³.

Начнем, пожалуй, со структур «нано» по всем трем измерениям: кварцевых наночастиц. Площадь поверхности наночастиц вычислим как площадь сферы диаметра d : $S = \pi d^2$. Объем такой сферы равен $\frac{1}{6} \pi d^3$.

Количество таких сфер в 1 кг кварца $\frac{6}{\pi \rho_{SiO_2} d^3}$, следовательно, общая площадь

частиц составит $\frac{6}{\rho_{SiO_2} d}$, количество воды, которое уместится на этой

поверхности $v_{H_2O} = \frac{6}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} d} = \frac{3.8 \cdot 10^{-8}}{d}$. Так, для 1-нм наночастиц диоксида

кремния получаем $v_{H_2O} = 38 \text{ нм}^3$. Для другой границы «нано», 100 нм, получаем

$v_{H_2O} = 0.19 \text{ нм}^3$. Стоит отметить, что точно касающиеся друг друга

наночастицы, образующие ажурный трехмерный каркас, представляют собой простейшую модель аэрогелей. Средний размер частиц аэрогелей составляет 4-6 нм, таким образом, максимальная площадь поверхности их составляет

$\frac{6}{1000 \rho_{SiO_2} d} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$ (видимо, наночастицы, составляющие аэрогели, имеют еще

меньший размер или большую анизотропию, потому что их реальная удельная поверхность составляет 400-700 м²/г).

Следующими рассмотрим одномерные структуры, нановолокна и нанотрубки и пористые кварцевые материалы. Примем, что наши нанообъекты имеют большую протяженность, поэтому краевыми эффектами можно пренебречь. Итак, цилиндрические нановолокна диаметром d . Их площадь в

расчете на один погонный метр ☺ составляет πd , объем $\frac{\pi d^2}{4}$, следовательно, в

1 кг кварца $\frac{4}{\pi \rho_{SiO_2} d^2}$ метра волокон, их площадь $\frac{4}{\rho_{SiO_2} d}$, количество

адсорбированной воды $v_{H_2O} = \frac{4}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} d} = \frac{2.5 \cdot 10^{-8}}{d}$. Для 1-нм волокон получаем

$v_{H_2O} = 25 \text{ л/кг}$, для 100-нанометровых $v_{H_2O} = 0.25 \text{ л/кг}$. Далее в программе нанотрубки внутренним диаметром d и толщиной стенок Δ . Их площадь в расчете на метр длины составляет $\pi d + \pi(d + 2\Delta) = 2\pi(d + \Delta)$, объем $\frac{\pi(d + 2\Delta)^2}{4} - \frac{\pi d^2}{4} = \pi \Delta(d + \Delta)$. Опуская промежуточные выкладки, количество

адсорбированной воды на 1 кг нанотрубок составляет $v_{H_2O} = \frac{2}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} \Delta} = \frac{1.3 \cdot 10^{-8}}{\Delta}$,

то есть не зависит от диаметра трубок, а только от толщины стенок и имеет вид, сходный с выражением для наностержней диаметром 2Δ .

Рассмотрим еще один тип одномерных наноструктур, своего рода «обращенных», когда в массивном образце кварца параллельно друг другу расположены длинные цилиндрические поры. Пусть они уложены в гексагональную структуру с периодом T и отношением диаметра пор к периоду α . Площадь внутренней поверхности таких пор на единицу их длины составляет $\pi \alpha T$, объем каждой гексагональной ячейки за вычетом объема поры на

единицу длины равен $\frac{\sqrt{3}\alpha^2 T^2}{2} - \frac{\pi \alpha^2 T^2}{4} = \frac{T^2}{4}(2\sqrt{3} - \pi \alpha^2)$. Количество

адсорбированной воды на 1 кг кварца: $\frac{4\pi \alpha}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} T(2\sqrt{3} - \pi \alpha^2)} = \frac{2.5 \cdot 10^{-8} \alpha}{T(1.10 - \alpha^2)}$.

Например, для $T = 5$ и $\alpha = 0.8$ (в этом случае толщина стенок между порами будет составлять 1 нм) получим $v_{H_2O} = 8.7 \text{ л/кг}$, а для $T = 200$ и $\alpha = 0.5$ (толщина стенок 100 нм) – $v_{H_2O} = 0.074 \text{ л/кг}$.

Дошла очередь и до двумерных структур. Рассмотрим тонкую пленку кварца толщиной d . На ее поверхности можно адсорбировать $\frac{2}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} d} = \frac{1.3 \cdot 10^{-8}}{d}$

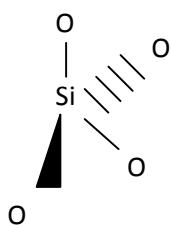
моль воды. Для $d = 1$ $v_{H_2O} = 13 \text{ л/кг}$.

Используя комбинацию перечисленных выше материалов (добавив к ним еще сферические полости в объемном материале), можно сконструировать практически любой наноматериал. Изменение формы наноструктур существенным образом не отразится на порядках площадей. Вообще, любое отклонение от «круглости» вызовет снижение удельной поверхности материала, так как круг имеет наибольшее соотношение периметр:объем. Так, можно, например, рассмотреть кварцевые нити, имеющие в сечении правильный шестиугольник. Их площадь будет несколько ниже площади круглых нитей при одинаковой массе образцов, но порядок числа останется тем же. Общая тенденция такова: количество адсорбированной воды обратно

пропорционально характерному размеру наноструктур и уменьшается с повышением их размерности.

Харламова Марианна Вячеславовна

Предположим, что кварц состоит из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, длина связи кремний-кислород – 0.163 нм. Тогда длина ребра тетраэдра вычисляется по теореме косинусов:



$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos 109^\circ 28'$$

$$b = c = 0.163 \text{ нм, тогда } a = 0.266 \text{ нм}$$

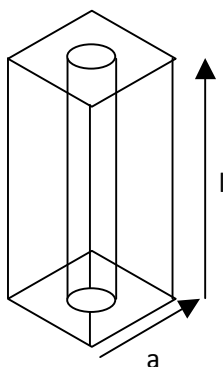
Все тетраэдры в кварце ориентированы так, что только одна треугольная грань находится на поверхности.

На одну треугольную грань может сорбироваться одна молекула воды, за счет взаимодействия δ^+ на кремнии в кварце с δ^-

кислорода в молекуле воды. Рассчитаем, на какую площадь сорбируется одна молекула воды, для этого рассчитаем площадь треугольной грани:

$$S = \frac{1}{2} a^2 \sin 60^\circ = \frac{1}{2} \cdot (0.266 \text{ нм})^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 3.06 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

Теперь рассчитаем удельную площадь в приближении того, что кварц является мезопористым с диаметром пор 2 нм и расстоянием между центрами соседних пор 3 нм, поры упорядочены в гексагональный массив, длина пор 200 нм. Плотность кварца – 2.6 г/см³.



$$S = \pi dl + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 4 - 2\pi r^2$$

$$m = \rho \left(2 \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 l - \pi l r^2 \right)$$

$$S_{\text{уд.}} = \frac{\pi dl + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 4 - 2\pi r^2}{\rho \left(2 \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 l - \pi l r^2 \right)} = \frac{3.14 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 200 \cdot 10^{-9} \text{ м} + 4 \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot (3 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 - 2 \cdot 3.14 \cdot (10^{-9} \text{ м})^2}{2600 \text{ кг/м}^3 \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{2} ((3 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 \cdot 200 \cdot 10^{-9} \text{ м}) - 3.14 \cdot 200 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot (10^{-9} \text{ м})^2 \right)}$$

$$= \frac{1265.3}{2600000(1.56 \cdot 10^{-6} - 6.28 \cdot 10^{-7})} \text{ м}^2 / \text{м}^3 = \frac{1265.3}{2.432} \text{ м}^2 / \text{м}^3 = 520 \text{ м}^2 / \text{м}^3$$

Рассчитаем, сколько моль воды сорбируется на 1 м² поверхности:

$$v = \frac{1 \text{ м}^2}{3.06 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{молекула}} \cdot \frac{1}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ молекулы/моль}} = 5.43 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Пусть у нас имеется килограмм кварца, общая площадь его поверхности равна 520000 м², тогда на его поверхность может сорбироваться

$$v(\text{нм}^3) = 5.43 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^3 / \text{нм}^2 \cdot 520000 \text{ нм}^2 = 28.23 \text{ нм}^3$$

Рассчитаем теперь массу сорбированной воды:

$$m(H_2O) = 28.23 \text{ нм}^3 \cdot 18 \text{ г/нм}^3 = 508,11 \text{ г}$$

Форма наноструктур будет сильно влиять на количество адсорбированной воды, так например, если мы возьмем частицы диаметром в несколько нанометров, монослой воды будет адсорбироваться на всей площади поверхности, однако же, если мы возьмем пористую структуру, то доступ воды внутрь пор может быть затруднен и вода не покроет монослоем всю поверхность. Кроме того, существенное влияние будут оказывать неровности на поверхности частиц (или пор) чем более шероховатая будет поверхность, тем больше будет сорбироваться воды.

Смирнов Евгений Алексеевич

1.

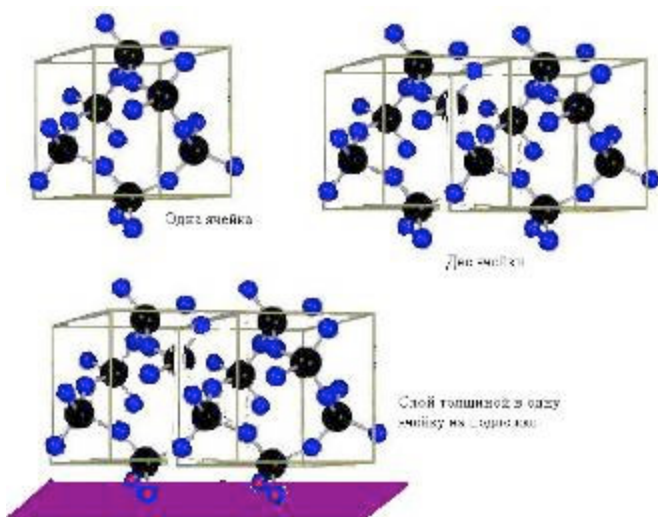
Молекулы воды расположены так, что образуют соты (приближение, для того, чтобы оценить площадь, приходящуюся на одну молекулу воды). Таким образом, можно получить оценочное значение «ёмкости» такого сорбента. Пусть $S_{удел} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда $N = 1.26 \cdot 10^{22}$, следовательно, $v = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/г}$ (21 моль/кг).

2. Введение в структуру узких каналов, в которые под действием капиллярных сил может проникать вещество, значительно повышает сорбионные свойства материала. Так же к увеличению количества сорбируемого вещества приводит развитая поверхность. Это верно и для случая воды. К тому же вода склонна образовывать сильные водородные связи, а, следовательно, поверхность сорбента покрывается несколькими слоями воды и для «размещения» её необходимо место, т.е. большее количество воды будет сорбироваться на более рыхлых структурах.

Ромашка Михаил Юрьевич

Очевидно, количество адсорбированной воды зависит от множества условий: например, от начального состояния воды (жидкость или пар; температура, давление) и от формы кристаллов кварца и подложки, на которой он может находиться. Рассмотрим сначала некоторый идеализированный случай, а затем будем его корректировать.

Пусть на подложке выращен один слой кварца (см. рис; извиняюсь за качество).



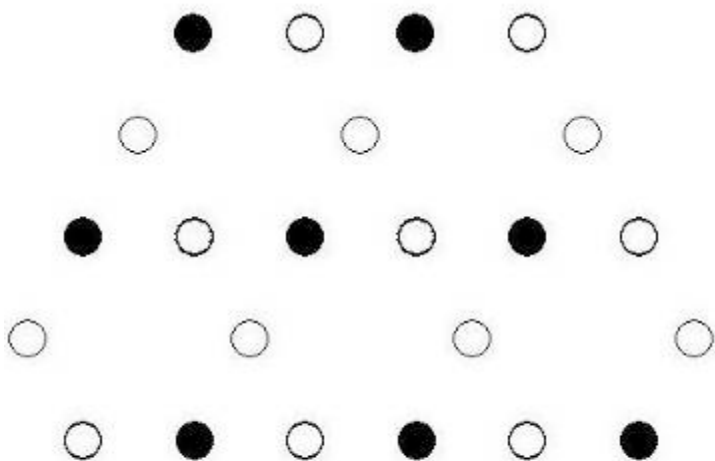
Атомы кислорода, помеченные красными точками, могут «пришиваться» к подложке, например, водородными связями. Это могут быть вообще атомы другого элемента, из которого состоит подложка, но мы в расчётах будем считать, что это атомы кислорода.

Пусть выращено N ячеек кварца. Если мы имеем дело с одним слоем ячеек, то на каждую ячейку приходится 4 атома кремния (по одному на верхнем и нижнем основаниях, по одному на боковых гранях, но каждый атом боковой грани принадлежит двум ячейкам). Если же мы имеем дело с толстым слоем кварца, то на каждую ячейку приходятся 3 атома кремния (6 атомов на гранях, но каждый принадлежит одновременно двум ячейкам). В общем случае N ячеек кварца содержат Nq атомов кремния и $2Nq$ атомов кислорода, где параметр q принимает значения от 3 до 4. Полная масса кристалла равна

$$M = Nq(m_1 + 2m_2) = Nqm_0 \quad (1)$$

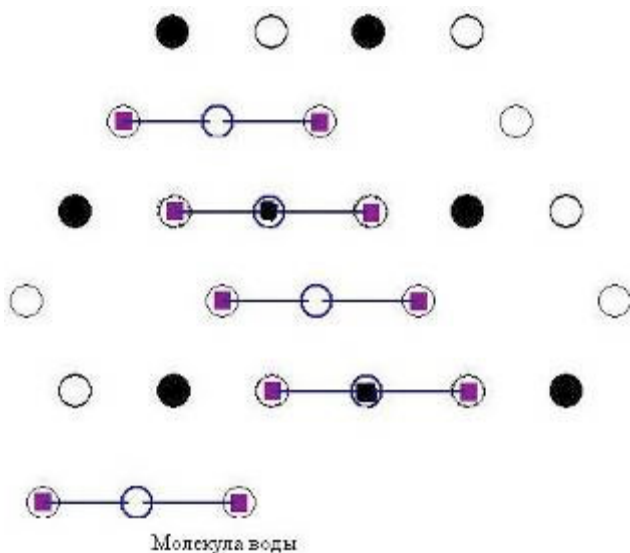
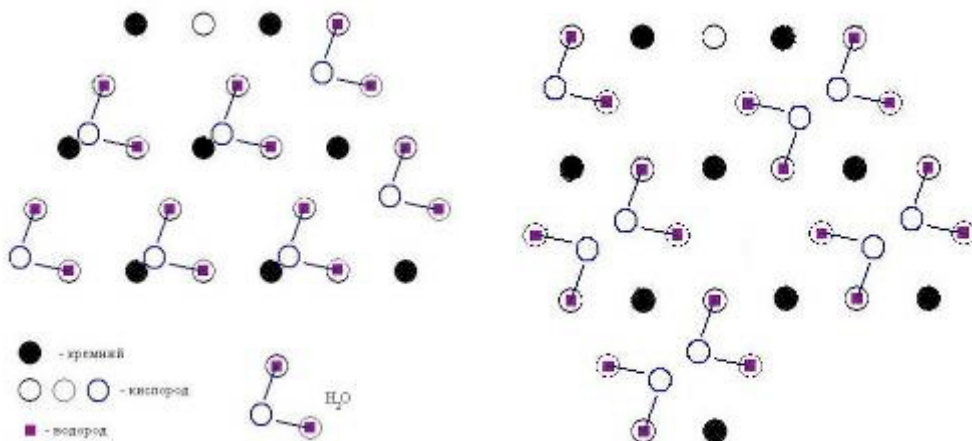
где m_1 и m_2 – массы атомов кремния и кислорода, m_0 – масса соединения SiO_2 .

Рассмотрим «рабочую поверхность» кристалла, на которой будет идти адсорбция (т.е. верхний слой атомов). Видим, что на каждую ячейку верхнего слоя приходится по 2 «рабочих» атома кислорода (которые будут образовывать водородные связи с атомами в молекулах воды). На следующем рисунке изображена проекция верхнего слоя атомов на горизонтальную плоскость.



● - кремний
○ ○ - кислород

Пусть в более общем случае на подложке выращено r одинаковых слоёв без дефектов. Тогда число атомов кислорода на рабочей поверхности равно $2N/r$. Далее рассмотрим возможные пути адсорбции воды на рабочей поверхности. В зависимости от соотношений размеров молекул может реализоваться один из показанных ниже случаев.



В каждом из этих (и нескольких других возможных) случаев к двум атомам кислорода присоединяется водородными связями одна молекула воды. Значит, число адсорбированных молекул воды равно N/r . Выражая N из формулы (1), получим, что число адсорбированных молекул воды равно

$$Q = \frac{M}{rqm_0}$$

Тогда масса адсорбированной воды равна

$$M_{\text{а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}}} = \frac{m_{\text{а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}}}}{rqm_0} M \quad (2)$$

где $m_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}}$ – масса молекулы воды, $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}}$ – полная масса адсорбированной воды. Добавим в формулу (2) ещё один параметр. Кристалл кварца может находиться на подложке, но если он достаточно толстый, он может существовать без подложки, и тогда площадь рабочей поверхности увеличивается вдвое. Поэтому имеем:

$$M_{\text{а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}}} = \gamma \frac{m_{\text{а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}}}}{rqm_0} M \quad (3)$$

где γ принимает значение 1, если у кристалла одна сторона рабочая, и 2, если 2 стороны рабочие. Отметим также, что отношение масс молекул здесь – постоянная величина, и она равна $m_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}}/m_0 = 0,3$. Поэтому запишем (3) в виде

$$M_{\text{а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}}} = \frac{0,3\gamma}{rq} M \quad (3')$$

Сделаем оценки ($M = 1$ кг):

При $r = 5$; $q = 3,5$; $\gamma = 1$ имеем $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}} = 0,017$ кг = 17 г.

При $r = 100$; $q = 3$; $\gamma = 2$ имеем $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}} = 2$ г.

При $r = 20$; $q = 3$; $\gamma = 2$ имеем $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}} = 10$ г.

В этих расчётах предполагалось, что поверхность плоская и молекулы воды образуют монослой простой структуры, показанной на предыдущей серии рисунков. На самом деле структура даже «плоского» монослоя может быть более сложной. Например, к паре атомов кислорода двух молекул воды может цепляться ещё одна молекула. Или, например, молекула воды может сцепляться не с двумя, а с одним атомом кислорода на поверхности кварца. Если это так, то правую часть формулы (3) нужно умножить на коэффициент α , значения которого прядка нескольких единиц:

$$M_{\text{а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}а\textsubscript{д}}} = \frac{0,3\gamma\alpha}{rq} M \quad (3'')$$

Сделаем оценки ($M = 1$ кг, $\alpha = 2$):

При $r = 5$; $q = 3,5$; $\gamma = 1$ имеем $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}} = 0,034$ кг = 34 г.

При $r = 100$; $q = 3$; $\gamma = 2$ имеем $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}} = 4$ г.

При $r = 20$; $q = 3$; $\gamma = 2$ имеем $M_{\text{в\textsubscript{о}д\textsubscript{ы}}} = 20$ г.

До сих пор мы рассматривали адсорбцию на плоской поверхности. Очевидно, что для максимальной эффективности адсорбции нужно добиваться увеличения площади поверхности при заданной массе образца. В случае тонкого плоского образца площадь стремится к максимуму, однако она ограничена тем, что кристалл нельзя сделать слишком тонким ($r = 1$ при $\gamma = 2$).

В случае кристалла сложной формы, масса адсорбированной воды пропорциональна не массе образца, а площади его поверхности. Выведем формулу для этого случая.

Введём расстояние между атомами водорода в молекуле воды $L = 1,5 \cdot 10^{-10}$ м = 15 нм;

Если число атомов кислорода на рабочей поверхности равно k , то площадь рабочей поверхности, как видно из рисунков, равна

$$S = 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} L^2 \frac{k}{2} \quad (4)$$

(поверхность состоит из «сот» - правильных шестиугольников; каждая сота состоит из 6 правильных треугольников; площадь правильного треугольника $\frac{\sqrt{3}}{4} L^2$, и сот в 2 раза меньше, чем атомов кислорода на рабочей поверхности). С

другой стороны, $k/2$ – число адсорбированных молекул воды. Выразим $k/2$:

$$\frac{k}{2} = \frac{4S}{6\sqrt{3}L^2}$$

Умножив эту величину на массу молекулы воды и коэффициент α , получим полную массу адсорбированной воды:

$$M_{\text{адс}} = \frac{4\alpha m_{\text{адс}}}{6\sqrt{3}L^2} S \quad (5)$$

где, напомним, $m_{\text{воды}}$ – масса молекулы воды.

Если поверхность неровная (сильно отличается от плоскости), то в формулу (5) следует ещё добавить «коэффициент кривизны» поверхности ν , который можно оценить как расстояние L между атомами водорода в пространстве, делённое на кратчайшее расстояние L' между теми же атомами, проходимое по поверхности.

Тогда формула в самом общем виде записывается как интеграл по поверхности:

$$M_{\text{адс}} = \frac{4\alpha m_{\text{адс}}}{6\sqrt{3}L^2} \int_S \nu \cdot dS \quad (6)$$

Ф2. Магнитные наносистемы (физика)



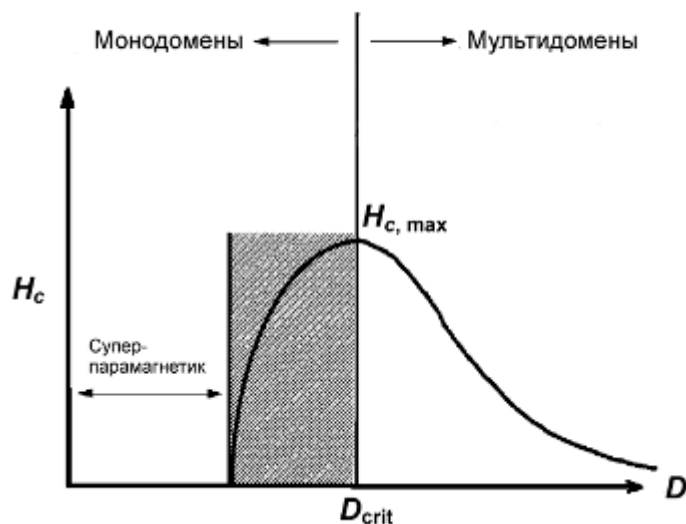
Аллегория...

Магнитные материалы по свойствам можно разделить на магнитомягкие и магнитотвердые. Первые характеризуются большой начальной магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, т.е. очень легко перемагничиваются, – это определяет их широкое использование в трансформаторах и электромагнитах. Вторые обладают большой величиной коэрцитивной силы и применяются в качестве постоянных магнитов и магнитной записи. Для улучшения функциональных свойств в магнитомягких материалах надо бороться за снижение коэрцитивной силы, что уменьшает потери энергии при перемагничивании. Напротив, для магнитотвердых материалов увеличение коэрцитивной силы представляется весьма перспективным с точки зрения повышения магнитной энергии. Как ни удивительно, обе проблемы помогает решить наноструктурирование материалов.

Объясните, как и почему при наноструктурировании изменяются свойства магнитных материалов, и каким образом можно достичь, казалось бы, взаимоисключающих результатов – понижения или повышения коэрцитивной силы (5 баллов).

Макеева Екатерина Анатольевна

Объясните, как и почему при наноструктурировании изменяются свойства магнитных материалов, и каким образом можно достичь, казалось бы, взаимоисключающих результатов – понижения или повышения коэрцитивной силы (5 баллов).



Наноструктурное состояние влияет на свойства ферромагнетиков. В макрообъеме ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая возникает в результате минимизации суммарной энергии ферромагнетиков в магнитном поле. Замыкание магнитных потоков доменов, расположенных вдоль осей легкого намагничивания, снижает магнитостатическую энергию, тогда как любые нарушения однородности ферромагнетика (границы раздела) увеличивают его внутреннюю энергию. При уменьшении размера ферромагнетика замыкание магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. Пока ферромагнитная частица имеет многодоменную структуру, ее взаимодействие с внешним магнитным полем сводится к смещению граничного слоя (стенки) между доменами. По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию основным механизмом перемагничивания становится согласованное вращение большинства магнитных моментов отдельных атомов. При достижении некоторого критического размера D_{crit} частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы до максимального значения $H_{c, max}$ (для перемагничивания однодоменной сферической частицы путем когерентного вращения нужно приложить обратное магнитное поле $H_{c, max}$). Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к резкому падению коэрцитивной силы до нуля вследствие перехода в суперпарамагнитное состояние.

Условием для перехода в суперпарамагнитное состояние является преобладание энергии теплового движения частиц kT над энергией магнитной анизотропии частицы (KV , где K - константа анизотропии конкретного материала, V - объем частицы).

Таким образом, варьируя размер частиц материала, можно либо получать частицы с размерами, близкими к D_{crit} и максимальным значением коэрцитивной силы, либо брать меньшие частицы и получать магнитомягкие материалы.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Небольшое предисловие. Некоторые фрагменты этого решения были взяты мной из моего решения прошлогодней задачи о магнитных наночастицах. Однако, с учетом того, что именно мой текст попал в опубликованный сборник решений, предвижу, что тот же текст и иллюстрации могут появиться еще у ряда участников.

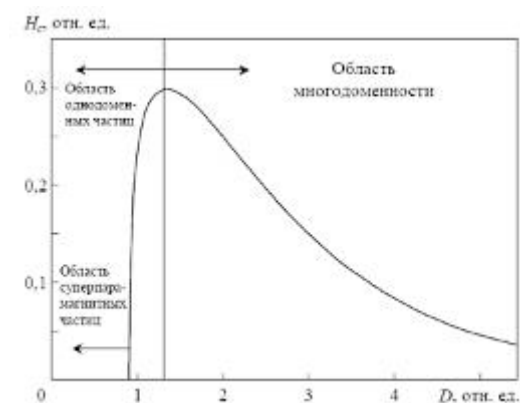
Объясните, как и почему при наноструктурировании изменяются свойства магнитных материалов, и каким образом можно достичь, казалось бы, взаимоисключающих результатов – понижения или повышения коэрцитивной силы.

Коэрцитивная сила есть такое размагничивающее магнитное поле напряженностью H , которое необходимо приложить к ферромагнитному образцу, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность I .

Рассмотрим качественно процессы изменения доменной структуры ферромагнетика при уменьшении размера частиц (количественные характеристики приведены в приложении). Доменная структура массивного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии, в которую входят : обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; энергия кристаллографической анизотропии, обусловленной существованием в кристалле осей «легкого» и «трудного» намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца; магнитострикционная энергия,

вызванная стремлением доменов изменить свою длину. Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим магнитостатическую энергию.

Домены, которые представляют собой области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения, располагаются преимущественно вдоль направлений «легкого» намагничивания.



При уменьшении диаметра частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная поверхности. Поэтому достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными.

Однодоменная частица при дальнейшем уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как атомные моменты удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Однако с

уменьшением объема частицы возрастает вероятность спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц. Этот процесс характеризуется некоторым энергетическим барьером, величина которого прямо пропорциональна объему частицы. Для наночастиц малых размеров (порядка десятков нм) процесс спонтанной разориентации происходит за времена порядка миллисекунд, таким образом малые частицы ферромагнетика будут обнаруживать суперпарамагнитные свойства.

Схематическая зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц представлена на рисунке. Размагничивание многодоменного объемного материала происходит за счет движения доменных границ, по этому для осуществления данного процесса необходимо поле относительно небольшой напряженности. При приближении к области однодоменности преимущественным механизмом размагничивания становится когерентное вращение спинов, которое для однодоменного образца становится единственно возможным механизмом размагничивания. Это процесс затруднен, т.к. ему препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц, поэтому при определенном размере наночастиц коэрцитивная сила проходит через максимум. При дальнейшем уменьшении размера, как уже было сказано, происходит скачкообразный переход к спонтанному размагничиванию образца за счет тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц, т.е. образец становится «суперпарамагнитным».

Таким образом, варьируя размер наночастиц ферромагнетика, можно получать материалы как с повышенными по сравнению с массивным образцом значениями коэрцитивной силы (в области, близкой к максимуму кривой, т.е. области однодоменных частиц), так и с пониженным значением H_c (для однодоменных частиц, близких к состоянию «суперпарамагнитности»).

Приложение.

Рассмотрим количественные характеристики переходов, описанных в тексте решения.

Значение предельного, или критического радиуса, R_c , при котором еще сохраняется однородная намагниченность, имеет вид:

$$R_c \approx 0.95/I_s \cdot (10 \cdot A)^{1/2} \cdot [Q - 2 \cdot K/I_s^2 - H/I_s]^{-1/2}$$

где I_s – намагниченность насыщения; A – параметр обменной энергии; K – константа анизотропии; Q – размагничивающий фактор; H – напряженность поля.

Частица с радиусом, удовлетворяющим данному уравнению, при всех значениях поля $H > -2 \cdot K/I_s$ остается однодоменной. Условие абсолютной однодоменности:

$$R < R_c \approx 0.95/I_s \cdot [10 \cdot c \cdot z^2 \cdot A / (a_0 \cdot Q_R)]^{1/2}$$

где $c = 1/2, 1$ и 2 для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток соответственно; z – число некомпенсированных спинов на атом; A – обменный

интеграл; a_0 – параметр кристаллической решетки; Q_R – размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси.

По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц. Чтобы перемагнитить однодоменную сферическую частицу путем когерентного вращения, необходимо приложить обратное поле

$$H_{c,max} = 2 \cdot K_e / I_s$$

где $H_{c,max}$ – максимальная коэрцитивная сила; K_e – эффективная константа анизотропии.

Как уже было сказано, процесс спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц характеризуется энергетическим барьером E . Вероятность такого процесса пропорциональна $\exp[-E/(k_B \cdot T)]$. Вектор суммарного магнитного момента отдельной частицы $\mathbf{M} = V \cdot \mathbf{I}_s$. Суммарная намагниченность $\mathbf{I} = N \cdot \mathbf{M}$ ансамбля из N частиц, возникающая в поле H , после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов \mathbf{M} отдельных частиц, следуя закону:

$$I = I_s \cdot \exp(-t/\tau)$$

где t – время; τ – время релаксации.

Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом \mathbf{M} . Теория предполагает, что время релаксации τ зависит от энергетического барьера $E = K \cdot V$:

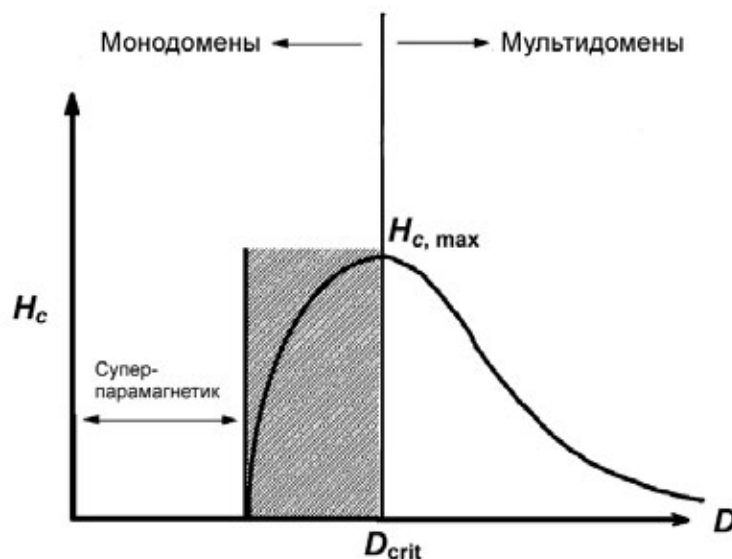
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp[E/k_B T]$$

где τ_0 – частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен 10^9 с.

Харламова Марианна Вячеславовна

Наибольшее изменение магнитных свойств наноматериалов связано с изменением доменной структуры магнитоупорядоченных систем при уменьшении размеров частиц. Образование доменной структуры объемных материалов обусловлено наличием размагничивающего фактора, тогда как при переходе на наноуровень энергия доменной стенки значительно превосходит энергию размагничивания, и формирование доменной структуры оказывается энергетически не выгодным. Для объемного вещества характеристические магнитные свойства определяются динамикой доменных стенок, а при уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок значительно уменьшается, что соответствует росту коэрцитивной силы (рисунок). Дальнейшее уменьшение размера частицы до размера отдельного домена (однодоменные частицы) соответствует максимальной коэрцитивной силе $H_{c,max}$.

Ниже этого критического размера изменение намагниченности происходит



Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

когерентным поворотом всех спинов в частице или за счет образования доменных стенок в приложенном поле. Критический размер частицы D_{crit} оценивают по уравнению:

$$D_{crit} = \frac{1,9}{M_S} \sqrt{\frac{10cI}{\mu_0 z N_d}}, \quad (1)$$

где c – постоянная, зависящая от кристаллической структуры вещества, I – константа обменного взаимодействия, z – постоянная решетки, $N_d = -H_d/M_R$ – коэффициент размагничивания при напряженности размагничивающего поля H_d . По мере уменьшения размера ниже D_{crit} наблюдается спад коэрцитивной силы по причине увеличения тепловых флуктуаций магнитного момента частицы. Обычно поведение не взаимодействующих или слабо взаимодействующих наночастиц описывают как парамагнитное вещество с большим магнитным моментом; то есть вещество переходит в

суперпарамагнитное состояние. При этом магнитный фазовый переход ферромагнетик – суперпарамагнетик является магнитным фазовым переходом второго рода. Для идеальных суперпарамагнетиков намагниченность после снятия поля релаксирует по закону:

$$M = M_s e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где τ – время релаксации. Характерное время релаксации оценивают по формуле:

$$\tau^{-1} = f_0 e^{-\Delta E/kT}. \quad (3)$$

где высота активационного барьера ΔE рассчитывается по формуле:

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (4)$$

K – константа одноосной анизотропии в заданном направлении, θ – угол между магнитным моментом и заданным направлением, $V = (4/3)\pi R^3$ – объем магнитной частицы.

Однако во многих случаях время релаксации магнитного момента оказывается сопоставимым с временем измерения ($\tau_{\text{изм}}$), и при $\tau > \tau_{\text{изм}}$ магнитный момент частицы не успевает релаксировать за изменением магнитного поля, т.е. обнаружить суперпарамагнитное состояние не удастся. Так, при $\tau \approx 100$ с ($\tau_{\text{изм}} \sim 100$ с для статических измерений магнитной восприимчивости, $\tau_{\text{изм}} \sim 10^{-8}$ с для Мессбауэровской спектроскопии) и $f_0 = 10^9$ высота активационного барьера будет равной $\Delta E_{\text{crit}} = \ln(\tau f_0) kT = 25 kT$. Согласно выражению 4, условие существования суперпарамагнетизма частиц с аксиальной анизотропией: $KV = 25 kT$. В этом случае, при $\tau_{\text{изм}} < 100$ с, магнитные моменты частицы с $\Delta E > \Delta E_{\text{crit}}$ оказываются заблокированными (намагниченность не релаксирует за время измерения). Температуру блокировки определяют как:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau f_0)} \approx \frac{KV}{25k}. \quad (5)$$

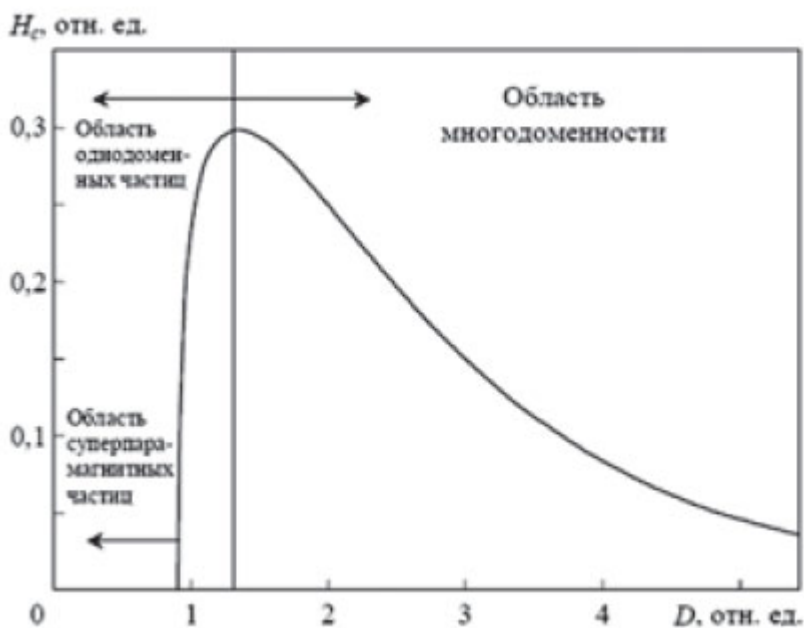
При $\tau_{\text{изм}} > \tau$, вектор магнитного момента успевает релаксировать за время измерения, а магнитная восприимчивость падает с ростом температуры, согласно закону Кюри, пропорционально $1/T$. В общем случае зависимость намагниченности от температуры и поля описывается функцией Ланжевена:

$$\bar{\mu} = \mu \left(\text{cth} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H} \right), \quad (6)$$

где $\bar{\mu}$ – намагниченность, μ – магнитный момент одной частицы, k – константа Больцмана, T – температура.

Смирнов Евгений Алексеевич

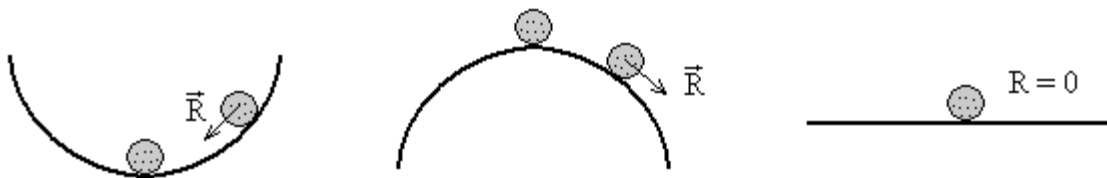
1. На рисунке приведен график изменения коэрцитивной силы в зависимости от размера частиц.



При уменьшении размера частиц коэрцитивная сила увеличивается до определённого предела, обусловленного однодоменным состоянием частиц. Т.е. каждая частица материала является одним единственным доменом. Далее происходит резкое падение коэрцитивной силы, так как в очень маленьких частицах тепловые флуктуации разупорядочивают направленные вдоль выделенного направления спины. Таких результатов можно достичь, изменяя температуру, при которой находятся частицы. Тогда при одной температуре частица будет являться монодоменной и обладать высокой коэрцитивной силой, а при другой температуре частица будет находиться за пределами суперпарамагнетизма и, следовательно, обладать малой коэрцитивной силой. Так же можно изменять коэрцитивную силу путём уменьшения или увеличения размера частиц материала.

Ромашка Михаил Юрьевич

Сначала объясним наглядно, каким образом можно достичь, казалось бы, взаимоисключающих результатов – повышения или понижения коэрцитивной силы. В отсутствие внешних полей магнит находится в некотором стационарном состоянии, то есть, говоря в терминах механики, в равновесии. Поле магнита определяется ориентацией магнитных моментов атомов и групп атомов, из которых он состоит. Равновесие, как известно, бывает трёх различных типов: устойчивое, неустойчивое и безразличное (см. рис).



Равновесие тела устойчиво (рис. слева), если при выведении из равновесия равнодействующая всех приложенных к нему сил возвращает тело к положению равновесия; неустойчиво, если она удаляет тело от положения равновесия (в центре), и безразлично, если равнодействующая равна нулю (справа).

По отношению к магниту: равновесное положение магнитных моментов устойчиво, если их при отклонении внешним полем они стремятся вернуться в начальное положение, и безразлично, если при изменении ориентации моментов не возникает внутренних сил, способных изменить ориентацию (ориентация момента находится во власти внешнего поля). Следовательно, для создания магнитотвёрдых материалов нужно обеспечить устойчивое равновесие магнитных моментов атомов или групп атомов, а для создания магнитомягких материалов – безразличное равновесие.

Рассмотрим, каким образом можно достичь устойчивого равновесия. Если мы, например, свяжем много атомов в макромолекулу ковалентными связями, то электронные орбитали атомов окажутся связанными в «жёсткую конструкцию», и магнитный момент (диамагнетизм, обусловленный орбитальным движением электронов) такой «конструкции» будет жёстко (в грубом приближении конечно) связан с молекулой. Если бы можно было создать макроскопическое тело, представляющее собой одну гигантскую макромолекулу, то это был бы возможный путь решения задачи.

Такое тело создать в принципе можно (например, ковалентные кристаллы), но это далеко не самое эффективное решение задачи. Более эффективные решения основаны на создании *магнитных квантовых точек* – структур размера порядка нескольких нм, обладающих магнитным моментом. Один из видов таких точек представляет собой цилиндры радиусом $r = 30-60$ нм и высотой порядка $h = 20$ нм. *Каждая точка сама по себе может обладать большой или малой коэрцитивной силой.* Варьирование величины коэрцитивной силы возможно благодаря тому, что при таких малых размерах можно пренебречь анизотропией, имеющей место в обычных кристаллах (в кристаллических решётках имеются выделенные направления плюс дефекты). На уровне десятков нм структура магнитных точек определяется в основном *обменным и магнитостатическим взаимодействием*. Обменные силы ориентируют магнитные моменты атомов параллельно, что как раз и требуется для создания суммарного магнитного момента наноточки. Магнитостатическое взаимодействие препятствует образованию полюсов (при больших размерах может привести к закручиванию моментов атомов, т.е. к вихревой структуре и

замыканию силовых линий внутри точки). Но чем меньше размер точки, тем большую роль играют обменные силы.

Регулируя размер точек, можно регулировать соотношение между обменными и магнитостатическими силами, а следовательно – регулировать коэрцитивную силу отдельной точки. Если обменное взаимодействие много больше магнитостатического (при $r \approx h \approx 20$ нм), то магнитные моменты находятся в устойчивом равновесии, а если эти взаимодействия одного порядка, то равновесие близко к безразличному (при $r \approx 20$ нм, $h \approx 60$ нм).

Магнитные наноточки могут иметь форму как цилиндрическую, так и близкую к сферической.

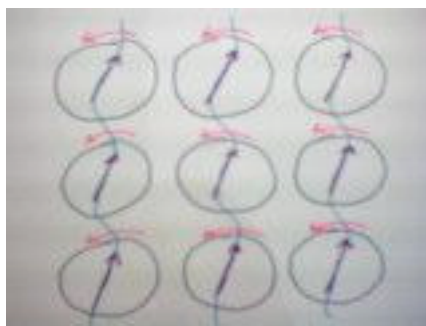
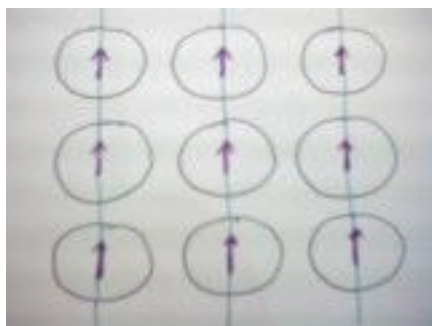
Отметим, что для создания устойчивого равновесия магнитных моментов более выгодна цилиндрическая симметрия (моменты направлены по оси цилиндра), а для безразличного равновесия – сферическая симметрия (нет выделенного направления).

То есть, коэрцитивная сила отдельной точки определяется двумя факторами – формой и размерами.

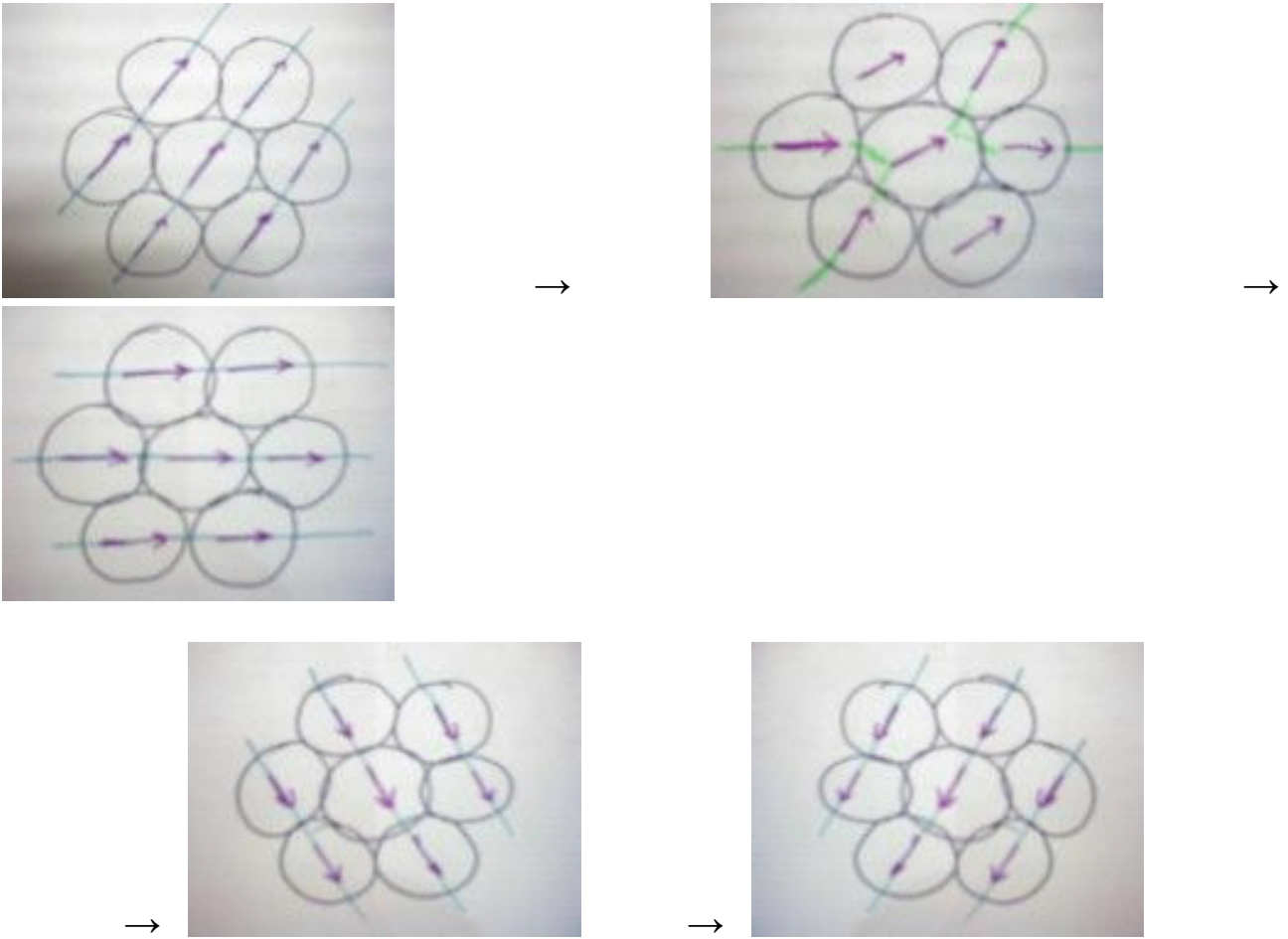
Далее будем наноточку условно изображать шариком и рассмотрим, какие массивы (структуры) из них можно создать для достижения устойчивого или безразличного равновесия.

Для создания устойчивого равновесия (магнитотвёрдых структур) нужно брать точки с высокой коэрцитивной силой и строить, например, простую кубическую решётку.

На рис. слева показаны магнитные моменты и линии индукции в положении равновесия (для простоты рисунок в одной плоскости). На рис. справа внешнее поле отклонило моменты от положения равновесия, и магнитные линии искривились. При этом возник момент сил, стремящийся вернуть моменты в положение равновесия (линии индукции стремятся к наименьшей длине).

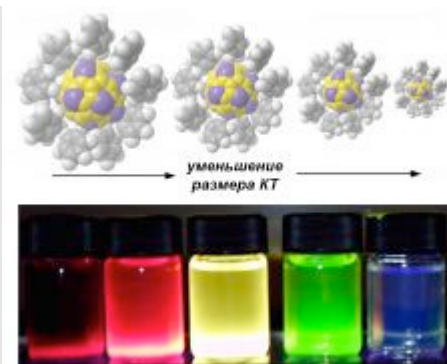


Для создания безразличного равновесия (магнитомягких структур) нужно брать точки с низкой коэрцитивной силой и строить, например, плотнейшие шаровые упаковки. Симметрия тетраэдрической ПШУ близка к сферической симметрии. На следующих (плоских) рисунках показано, как происходит перемагничивание в структуре, симметрия которой близка к сферической.



Как видим, в такой структуре возможна переориентация магнитных полюсов на противоположную.

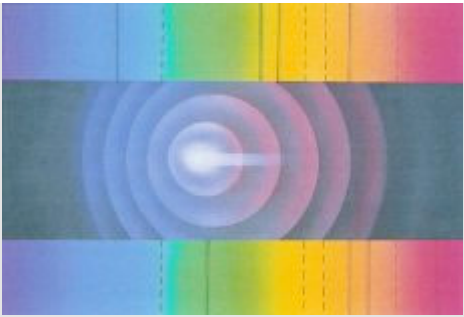
Ф3. Релятивистские квантовые точки (физика)



Квантовые точки (еще и светятся)

Квантовые точки – уже вполне стандартный элемент многих устройств электроники и светоизлучающих элементов.

Можно ли наблюдать невооруженным глазом рекомбинационное люминесцентное свечение квантовых точек кремния с размерами 3 нм и эффективной массой участвующих в излучательной рекомбинации носителей заряда ~ 0.3 массы свободного электрона, если точки движутся в открытом космическом пространстве со скоростью $v=c/10$, c – скорость света в вакууме (5 баллов)? Как изменится спектр свечения квантовых точек при их удалении или приближении к наблюдателю? (2



Эффект...

Решение

Ответ - да, можно, если точки пролетают напротив наблюдателя или приближаются к нему.

Люминесценция неподвижной кв.точки имеет энергию фотонов (1), где $E_{g0}=1.12$ эВ, $m_r=0.3m_0$

Тогда длина волны свечения такой точки соответствует (2), т.е. еще может быть видима невооруженным глазом.

С учетом релятивистского эффекта Доплера: (3)

Тогда для приближающейся точки ($V > 0$): $\lambda_+ = 665$ нм – красный свет, а для удаляющейся точки ($V < 0$): $\lambda_- = 813$ нм – инфракрасный свет.

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{1,0} = E_{g0} + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_r d^2} \quad (1)$$

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{E_g (eV)} = 736 \text{ нм} \quad (2)$$

$$\lambda_{\pm} = \lambda_0 \sqrt{\frac{1 - V/c}{1 + V/c}} \quad (3)$$

Макеева Екатерина Анатольевна

Можно ли наблюдать невооруженным глазом рекомбинационное люминесцентное свечение квантовых точек кремния с размерами 3 нм и эффективной массой участвующих в излучательной рекомбинации носителей заряда ~ 0.3 массы свободного электрона, если точки движутся в открытом космическом пространстве со скоростью $v=c/10$, c – скорость света в вакууме (5 баллов)?

Длина волны испускаемого кванта определяется шириной запрещенной зоны в материале: $E_g = \frac{hc}{\lambda}$; $\lambda(\hat{u}) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (\hat{u})}$.

Зависимость E_g от размера сферических частиц описывается в рамках метода эффективных масс:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2},$$

где E_{g0} – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника,

r – радиус сферической частицы (если не оговорено точно, считаем, что размер – это радиус частицы),

$\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34}$ - постоянная Планка с чертой,

μ - приведенная масса экситона: $\mu = m_e \cdot m_p / (m_e + m_p)$ ($= 0,3m_e$ для кремния)

$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг

$E_{g0}(\text{Si}) = 1,12$ эВ

Поскольку движение происходит с околосветовой скоростью, в значение массы необходимо ввести релятивистскую поправку:

$$m_v = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{c^2}{100 \cdot c^2}}} = 1,005 \cdot m$$

Подставляя все величины, получаем $E_g = 1,12 + \frac{1,26}{1,005 \cdot 3^2} = 1,2587 \text{ эВ}$ или $\lambda = 985$

нм.

(Если считать, что приведенный в условии размер – это диаметр, получим $\lambda = 740$ нм).

Нет, невооруженным глазом в данных условиях свечение наблюдать нельзя, поскольку данные максимум излучения приходится на ИК-диапазон.

Как изменится спектр свечения квантовых точек при их удалении или приближении к наблюдателю? (2 балла)

При движении источника излучения относительно наблюдателя необходимо учитывать тот факт, что при этом возникает изменение частоты и длины волн, регистрируемых наблюдателем (эффект Доплера). Традиционной иллюстрацией классического эффекта Доплера является эффект изменения частоты звука в результате движения источника или приемника. Для адекватного описания аналогичного явления в оптике необходимо пользоваться соотношениями специальной теории относительности, учитывающие эффекты замедления времени и сокращения расстояний, поскольку свет является заведомо релятивистским объектом.

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{1 + v/c}{1 - v/c}}, \text{ где } c \text{ – скорость света. Когда } v > 0, \text{ источник удаляется от}$$

наблюдателя и $\lambda > \lambda_0$, в случае $v < 0$ источник приближается к наблюдателю, и $\lambda < \lambda_0$.

Для полученных длин волн тогда

λ_0 , нм	λ , нм ($v > 0$)	λ , нм ($v < 0$)
985	1088	890
740	818	669

Таким образом, если квантовые точки будут удаляться от наблюдателя, то в рассматриваемом случае длина волны, отвечающая максимуму излучения, сместится еще глубже в ИК-диапазон. Если же источник будет двигаться навстречу наблюдателю, длина волны уменьшится, и в случае частицы с $r = 1,5$ нм его свечение можно будет увидеть невооруженным глазом.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Можно ли наблюдать невооруженным глазом рекомбинационное люминесцентное свечение квантовых точек кремния с размерами 3 нм и эффективной массой участвующих в излучательной рекомбинации носителей заряда $m_r \sim 0.3$ массы свободного электрона, если точки движутся в открытом космическом пространстве со скоростью $v=c/10$, c – скорость света в вакууме? Как изменится спектр свечения квантовых точек при их удалении или приближении к наблюдателю?

Для оценки ширины запрещенной зоны квантовых точек используем метод эффективной массы для сферической потенциальной ямы, электростатическими членами уравнения пренебрежем:

$$E_g^A = 1.1 + \frac{h^2}{8em_0 r_{Si}^2} \frac{2}{0.3} = 1.4 \quad , \text{ что соответствует } \lambda = 893 \text{ нм}$$

Используя формулы для релятивистского эффекта Доплера, вычислим длины волн приближающейся и удаляющейся от нас наночастицы. Заметим, что при приближении частицы ее спектр флуоресценции будет смещаться в коротковолновую область, а при удалении – наоборот.

$$\text{Приближение: } \lambda = \lambda_{em} \sqrt{\frac{1-v/c}{1+v/c}} = 807 \text{ нм}$$

$$\text{Удаление: } \lambda = \lambda_{em} \sqrt{\frac{1+v/c}{1-v/c}} = 987 \text{ нм}$$

Человеческий глаз может регистрировать свет в диапазоне длин волн 380-750 нм (оптимистичный вариант, не все так могут ☺). Значит, люминесцентное свечение квантовых точек невооруженным глазом не увидеть.

P.S. Учет в методе эффективных масс кулоновского притяжения электронов и дырок дополнительно снизит ширину запрещенной зоны, т.е. еще сместит наши оценочные длины волн в длинноволновую область.

Харламова Марианна Вячеславовна

Рассчитаем, какой длины волны будет соответствовать рекомбинационное свечение наночастиц, для этого рассчитаем запрещенную зону наночастиц кремния в диаметром 3 нм.

Формула для расчета ширины запрещенной зоны:

$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1,8 \frac{e^2}{ka}$, где E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала μ – приведенная масса электрона и дырки, k – диэлектрическая проницаемость Si. a – радиус наночастиц.

$$E_g = 1.12 \text{ эВ}$$

$$k = 11.7$$

$$\mu = 1 / ((1/0.3m_e) + (1/0.3 m_e)) = 0.3m_e/2$$

Ширина запрещенной зоны будет равна:

$$E := 1.12 - (1.8) \cdot \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{11.7 \cdot 1.5 \cdot 10^{-9} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}} + \frac{\left[\left(\frac{6.62607 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \pi} \right)^2 \right] \cdot \pi^2}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} + \frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} \right)} (1.5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}}$$

$$E_g \text{ нано} = 2.234 \text{ эВ} = 3.57 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Для расчета было использовано следующие приближение:

Размер нанокристалла много меньше эффективного Борковского радиуса ($a \ll a_B$). В этом случае движение электрона и дырки квантовано, а их поведение может быть описано как поведение невзаимодействующих частиц в потенциальной яме.

Рассчитаем длину волны и частоту излучения покоящейся частицы

При излучательной рекомбинации выделяется энергия равная E_g

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad \lambda = h \frac{c}{E} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{3.57 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 5.56 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 556 \text{ нм} \quad (\text{Видимая область спектра – можно наблюдать глазом})$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{3.57 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 5.4 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$$

Воспользуемся формулой для релятивистского эффекта Доплера:

$$v = v_0 \sqrt{\frac{1 - \frac{v}{c}}{1 + \frac{v}{c}}}, \text{ где } v - \text{ относительная скорость движения источника и приемника.}$$

Если частицы будут удаляться от наблюдателя, длина волны люминесценции будет увеличиваться, рассчитаем ($v/c = 0.1$):

$$v = 5.4 \cdot 10^{14} \text{ \AA} \sqrt{\frac{0.9}{1.1}} = 5.4 \cdot 10^{14} \text{ \AA} * 0.9 = 4.88 \cdot 10^{14} \text{ \AA}$$

Длина волны равна:

$$\lambda = \frac{\tilde{n}}{v} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ i} / \tilde{n}}{4.88 \cdot 10^{14} \text{ \AA}} = 6.14 \cdot 10^{-7} \text{ i} = 614 \text{ \AA} \quad - \text{ Эта длина волны лежит в видимой области спектра, следовательно её можно наблюдать глазом.}$$

Если частицы будут приближаться к наблюдателю, длина волны люминесценции будет увеличиваться, рассчитаем ($v/c = 0.1$):

$$v = 5.4 \cdot 10^{14} \text{ \AA} \sqrt{\frac{1.1}{0.9}} = 5.4 \cdot 10^{14} \text{ \AA} * 1.1 = 5.97 \cdot 10^{14} \text{ \AA}$$

Длина волны равна:

$$\lambda = \frac{\tilde{n}}{v} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ i} / \tilde{n}}{5.97 \cdot 10^{14} \text{ \AA}} = 5.02 \cdot 10^{-7} \text{ i} = 502 \text{ \AA} \quad - \text{ Эта длина волны лежит в видимой области спектра, следовательно, её можно наблюдать глазом.}$$

При приближении частиц к наблюдателю будет происходить так называемый синий

сдвиг (сдвиг спектра в более коротковолновую область)

При отдалении частиц от наблюдателя будет происходить так называемый красный

сдвиг (сдвиг спектра в более длинноволновую область).

Ромашка Михаил Юрьевич

1. Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Имеем:

$\Delta x \Delta p \approx \hbar$, вставим в эту формулу размер точки и разность импульсов на двух соседних уровнях:

$$d \cdot p \approx \hbar, \quad d^2 \cdot p^2 \approx \hbar^2, \quad d^2 \cdot \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m}, \text{ откуда разность энергии соседних уровней}$$

равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2}$$

где d – характерный размер точки, m – эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что $E = h\nu$, имеем выражение для собственной частоты излучения точки:

$$\nu_0 = \frac{h}{2md^2}.$$

Вычисление даёт $0,13 \cdot 10^{15}$ Гц, тогда как видимый свет лежит в диапазоне от $0,4 \cdot 10^{15}$ до $0,8 \cdot 10^{15}$ Гц.

Релятивистский эффект Доплера, как мы увидим при ответе на второй вопрос, не сдвигает собственную частоту настолько, чтобы она попала в видимый диапазон. Следовательно,

свечение таких точек глаз, скорее всего, не увидит (а увидит лишь в том случае, если осуществляются переходы не только между соседними уровнями энергии, но и на несколько уровней сразу (например, если имеют место экситонные эффекты)).

Оценим роль экситонных эффектов. Экситон состоит из электрона и дырки. Пару «электрон-дырка» можно считать связанной в экситон в случае, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия двух экситонов мала по сравнению с энергией каждого из них. Оценим радиус экситона R (расстояние между электроном и дыркой), при котором это имеет место.

$$E_{\text{int}} = k \frac{e^2}{R} \approx \frac{\hbar^2}{2md^2} = E_{\text{kin}} \quad (k - \text{электрическая постоянная, } e - \text{заряд электрона}),$$

откуда

$$R = \frac{2md^2 ke^2}{\hbar^2} \approx 100 \text{ нм},$$

т.е. экситоны в отдельных точках не существуют; эффекта нет.

2. Релятивистский эффект Доплера описывается формулой $\nu = \nu_0 k = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c} \cos \theta}$.

В данной задаче k принимает значения от 1,1 до 0,9. То есть, при приближении точек к наблюдателю (наблюдатель на линии движения точек) наблюдаемая частота равна $0,143 \cdot 10^{15}$ Гц, а при удалении от наблюдателя частота равна $0,117 \cdot 10^{15}$ Гц. При различных положениях наблюдателя относительно точек он будет наблюдать частоты из этого интервала.

Ф4. Солнечная батарея на квантовых точках (физика)



Свечение квантовых точек на основе селенида кадмия



Солнечные батареи в пустыне



Много традиционных солнечных батарей

Одним из достижений химии и физики полупроводниковых материалов последних лет стало получение коллоидных квантовых точек – полупроводниковых нанокристаллов, покрытых органическим стабилизатором. Наиболее интересным свойством таких нанокристаллов является зависимость длины волны люминесценции от размера нанокристалла. Это делает коллоидные квантовые точки потенциальным материалом для создания светоизлучающих устройств – светодиодов, светоизлучающих экранов. Однако возможно создать устройства, выполняющие противоположную функцию – фотовольтаические преобразователи или солнечные батареи. Одна из принципиальных схем солнечной батареи на квантовых точках следующая. На токосъемный электрод наносится тонкий плотноупакованный слой из квантовых точек CdTe, затем слой, состоящий из квантовых точек CdSe, затем второй электрод.

1. *Объясните принцип работы данной солнечной батареи (2 балла). За счет чего возникает фотоЭДС (1 балл). Какой из слоев квантовых точек отвечает за транспорт электронов, а какой – за транспорт дырок? (1 балл) Какие другие пары полупроводников можно использовать в данной солнечной батарее (1 балл)?*
2. *Какие свойства коллоидных квантовых точек полезны для создания солнечных батарей (1 балл)? Зачем нужен стабилизатор? (1 балл) Какой стабилизатор необходимо использовать для создания солнечной батареи указанного типа и почему? (2 балла)*
3. *Начиная с какого минимального размера (радиуса) квантовых точек данная солнечная батарея начнет эффективно преобразовывать солнечный свет в электрический ток? (3 балла) Квантовые точки считать идеальными,*

электростатическими эффектами пренебречь. Температуру поверхности солнца считать равной 6000 К. Для объемного CdTe энергия запрещенной зоны 1.5 эВ, эффективные массы электрона 0.13 m_0 , дырки 0.45 m_0 , для CdSe - 1.8 эВ, 0.14 m_0 , дырки 0.35 m_0 соответственно.

4. *Предложите и обоснуйте другие принципиальные схемы солнечных батарей на квантовых точках. (4 балла)*

Решение:

1. Предложенная в задаче солнечная батарея является действующей и предложена в статье Gur I., Fromer N.A., Geier M.L., Alivisatos A.P. Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution // Science 310, 462-465 (2005). Механизм работы солнечной батареи на квантовых точках относится к так называемому донорно -акцепторному типу, когда на энергетической диаграмме нижний незаполненный уровень донорной молекулы (или квантоворазмерный уровень в зоне проводимости квантовой точки CdTe) лежит выше по энергии (относительно вакуума) по отношению к соответствующему уровню акцепторной молекулы (квантовой точки CdSe). Для верхнего заполненного уровня (или квантоворазмерного уровня в валентной зоне) ситуация обратная. **(рис.1)**

ФотоЭДС будет возникать за счет разного энергетического положения соответствующих квантоворазмерных уровней для зоны проводимости или для валентной зоны квантовых точек CdTe и CdSe. Для объемных CdTe и CdSe сродство к электрону, определяющее положение края зоны проводимости, равно 4.2 и 4.8 эВ соответственно. Разное энергетическое положение уровней приведет к пространственному разделению фотовозбужденных носителей заряда. Необходимо отметить отличие от стандартных солнечных батарей на полупроводниковых p-n переходах, в которых есть встроенное электрическое поле в области p-n перехода. В рассмотренной батарее на квантовых точках такого поля изначально нет.

Фотовозбужденные электроны будут переходить в слой квантовых точек CdSe, где они имеют меньшую энергию, фотовозбужденные дырки – в слой CdTe. Соответственно за транспорт электронов будет отвечать слой квантовых точек CdSe, за транспорт дырок – слой CdTe.

Другими материалами могут быть полупроводники с различным сродством к электрону, которое определяет разность энергий квантоворазмерных уровней в зоне проводимости. Разрыв краев зон в зоне проводимости должен иметь такой же знак. Вообще говоря, это полупроводниковые пары, относящиеся к так называемому типу II гетеропереходов. **(рис.2)**

Например, CdS-CdTe (сродство к электрону 4.7 и 4.2 эВ), CdS-ZnSe (4.7 и 4.0 эВ).

2. Для создания солнечных батарей привлекательны следующие свойства коллоидных квантовых точек : возможность контроля эффективной ширины запрещенной зоны, т.е. возможность подстройки спектральных характеристик квантовых точек при варьировании размера под требуемые длины волн ; высокая фотостабильность, свойственная неорганическим материалам; растворимость с образованием золей, что позволяет легко манипулировать квантовыми точками. В работах Климова из Лос-Аламоса указывается также возможность мультипликации фотовозбужденных электрон-дырочных пар в квантовых точках , т.е. когда 1 фотон с высокой энергией рождает более 1 электрон-дырочной пары.

Стабилизатор пассивирует поверхностные дефекты в квантовых точек, препятствует их агрегации и делает квантовые точки растворимыми. Как правило стабилизаторы – это длинноцепочечные органические молекулы, одним концом привязанные к поверхности квантовой точки , например, олеиновая кислота, триоктилфосфиноксид.

Для солнечной батареи стабилизатор должен быть короткоцепочечным, чтобы обеспечить минимальное расстояние между квантовыми точками в слое, и обеспечить возможность транспорта электронов и дырок по прыжковому межанизму. Например, пиридин, бутиламин.

3. Длину волны максимума излучения солнца можно рассчитать по формуле Вина для излучения абсолютно черного тела $\lambda(\text{мкм}) = 2898/T(\text{K}) - 0.483 \text{ мкм} = 483 \text{ нм}$, что несколько отличается от реального максимума 560 нм (можно принять решения и тех кто даст расчеты для 560 нм!). Энергия фотона с длиной волны 483 нм при этом равна 2.56 эВ. **(рис.3)**

В идеальном случае случае эффективная ширина запрещенной зоны для квантовой определяется формулой для потенциальной ямы для электрона и дырки по соотношению **(1)** или **(2)**

где m_e , m_h – эффективные массы электрона и дырки, E_g - ширина запрещенной зоны объемного материала, R – радиус квантовой точки.

Для приведенных значений ширин запрещенной зоны и эффективных масс получаем

для CdSe **(3)** , таким образом $R(\text{CdSe})= 2.2 \text{ нм}$

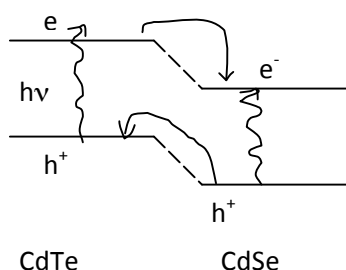
для CdTe **(4)**, таким образом $R(\text{CdTe})= 1.9 \text{ нм}$

4. Другой принципиальной схемой батареи на квантовых точках может быть, например, так называемая солнечная батарея Гратцеля. Майкл Гратцель в 1991 г. предложил наносить органический сенсбилизатор на пористый слой оксидного полупроводника диоксида титана. Поглощенный фотон рождает электрон и дырку в молекуле сенсбилизатора, электрон переходит в слой диоксида титана, дырка может сниматься либо за счет электрохимической реакции с использованием электролита, либо переходить, например в дырочно-проводящий слой на основе органических полимеров. В качестве

фотосенсибилизатора можно использовать квантовые точки. Схема приведена на рисунке. (рис.4)

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Объясните принцип работы данной солнечной батареи (2 балла). За счет чего возникает фотоЭДС (1 балл). Какой из слоев квантовых точек отвечает за транспорт электронов, а какой – за транспорт дырок? (1 балл) Какие другие пары полупроводников можно использовать в данной солнечной батарее (1 балл)?



В описанной в условии задачи солнечной батарее - батарее Гратцеля - «главную роль» играет контакт на границе двух полупроводниковых материалов - гетеропереход между веществами, ширины запрещенных зон которых сопоставимы, но края зон сдвинуты друг относительно друга. Под действием кванта света, энергия которого больше, чем ширина запрещенной зоны CdTe, происходит «выбивание»

электрона в зону проводимости (в валентной зоне остается дырка), такие высокоэнергетические электроны называются «горячими». Дальше у электрона есть три пути – либо «остывать», взаимодействуя с фононами решетки, либо излучательная рекомбинация, либо переход на более низкий по энергии уровень зоны проводимости CdSe. При этом дырки остаются в CdTe – их переходу препятствует энергетический барьер на границе двух полупроводниковых материалов. Одновременно возможно фотовозбуждение и в CdSe, при этом три варианта поведения теперь уже у дырки: рассеивание, излучательная рекомбинация или переход на более высоко лежащий валентный уровень CdTe.

При включении такой системы в цепь электроны из зоны проводимости селенида кадмия, пройдя по цепи и совершив работу, рекомбинируют с дырками из валентной зоны теллурида кадмия, - на контактах возникает разность потенциалов - фотоЭДС, величина которого определяется разностью энергий $E_{c}^{(CdSe)} - E_{v}^{(CdTe)}$.

За транспорт электронов отвечает CdSe, за транспорт дырок – CdTe.

Принципиальная особенность таких солнечных батарей такого типа – очень низкая концентрация носителей заряда в отсутствие освещения.

Таким образом, основное требование к материалам, которые могут использоваться в создании солнечных батарей данного типа, это близкие ширины запрещенных зон, при этом края зон должны быть сдвинуты друг относительно друга.

Например, CdS/CdTe.

2. Какие свойства коллоидных квантовых точек полезны для создания солнечных батарей (1 балл)? Зачем нужен стабилизатор? (1 балл) Какой стабилизатор необходимо использовать для создания солнечной батареи указанного типа и почему? (2 балла)

Главное преимущество наноразмерных полупроводниковых кристаллов по сравнению с объемным материалом состоит в том, что в данном случае есть возможность «моделировать» строение энергетических зон путем варьирования размеров частиц, подбирая тем самым оптимальное соотношение энергетических уровней компонентов. Кроме того, варьируя E_g , можно «настроить» материал на длину волны, несущую с собой максимальное количество энергии. Другое преимущество – возможность нанесения на токосъемный электрод практически с любой геометрией (плоский, цилиндрический, сферический, гибкий).

Органический стабилизатор необходим для предотвращения агрегации наночастиц: компенсируя ненасыщенные связи на поверхности, он, тем самым, снижает поверхностную энергию (которая служит основной движущей силой, ведущей к агрегации: укрупнение ведет к снижению площади поверхности, и, следовательно, поверхностной энергии). Поскольку «главный» параметр системы – ширина запрещенной зоны – определяется размером частиц, агрегация здесь не уместна.

К стабилизатору квантовых точек для создания солнечной батареи предъявляется ряд требований:

- 1) эффективно снижает поверхностную энергию частиц;
- 2) гасит люминесценцию (повышение эффективности фотоЭДС);
- 3) способствует передаче носителей заряда на токосъемный электрод – имеет систему сопряженных π -электронных связей;
- 4) имеет функциональные группы – потенциальную возможность «связать» квантовые точки между собой и с поверхностью токосъемного электрода.

Всем выше перечисленным требованиям удовлетворяет, например, *пара-меркаптоанилин*.

3. Начиная с какого минимального размера (радиуса) квантовых точек данная солнечная батарея начнет эффективно преобразовывать солнечный свет в электрический ток? (3 балла) Квантовые точки считать идеальными, электростатическими эффектами пренебречь. Температуру поверхности солнца считать равной 6000 К. Для объемного CdTe энергия запрещенной зоны 1.5 эВ, эффективные массы электрона 0.13 m_0 , дырки 0.45 m_0 , для CdSe - 1.8 эВ, 0.14 m_0 , дырки 0.35 m_0 соответственно.

Зависимость E_g от размера сферических частиц описывается в рамках метода эффективных масс:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}, \quad \text{где } E_{g0} - \text{ ширина запрещенной зоны объемного}$$

полупроводника,

$\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34}$ - постоянная Планка с чертой,

μ - приведенная масса экситона:

$$\mu = m_e \cdot m_p / (m_e + m_p)$$

$$\mu_{(\text{CdTe})} = 0,13 \cdot 0,45 / (0,13 + 0,45) \cdot m_0 = \mathbf{0,101} \cdot m_0$$

$$\mu_{(\text{CdSe})} = 0,14 \cdot 0,35 / (0,14 + 0,35) \cdot m_0 = \mathbf{0,1} \cdot m_0$$

$$m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

Учитывая полученные значения и подставляя справочные величины, получаем упрощенное уравнение для расчета E_g . Оно совпадает для обоих полупроводников, так как они имеют очень близкие эффективные массы экситона:

$$E_g = E_{g0} + \mathbf{3,76} / r_{(\text{HM})}^2$$

Фотопроводимость будет наблюдаться при условии $h\nu > E_g$.

Рассмотрим Солнце как абсолютно черное тело, разогретое до температуры $T = 6000 \text{ К}$.

$$E(\nu; T) = \frac{2\pi k T \nu^2}{c^2}$$

Его энергетический спектр описывается уравнением

Длина волны, при которой энергия излучения абсолютно чёрного тела

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{\mathbf{0,002898}}{T}$$

максимальна, определяется законом смещения Вина:

где T — температура в кельвинах,

а λ_{max} - длина волны с максимальной интенсивностью в метрах.

$$\lambda_{\text{max}} = 4,83 \cdot 10^{-7} \text{ м} = \mathbf{483} \text{ нм}$$

$$E_g < hc / \lambda_{\text{max}} = \mathbf{2,57} \text{ эВ}$$

$$r_{(\text{CdTe})} > \mathbf{1,88} \text{ нм}$$

$$r_{(\text{CdSe})} > \mathbf{2,22} \text{ нм}$$

Поскольку экспериментальная зависимость E_g от размеров частиц отличается от теоретической оценки ($E_g = E_{g0} + \mathbf{6,9} / r_{(\text{HM})}^2$), проведем расчет также и для этого случая:

$$r_{(\text{CdTe})} > \mathbf{2,53} \text{ нм}$$

$$r_{(\text{CdSe})} > \mathbf{2,99} \text{ нм}$$

4. Предложите и обоснуйте другие принципиальные схемы солнечных батарей на квантовых точках. (4 балла)

1) Полупроводниковый полимер и CdSe. Полупроводниковый полимер p -типа с высокой подвижностью носителей заряда обеспечивает «отвод» дырок из квантовых точек на электрод (потолок валентной зоны для полимера выше, чем у селенида кадмия).

2) Тоже с диоксидом олова (фотоЭДС нет – слишком широкая зона, поглощать может только ультрафиолет, который, впрочем, практически полностью поглощается земной атмосферой, но способен эффективно «собирать» электроны).

3) Квантовые точки InP (или CdS, PbS, Ge) (1), нанесенные на TiO₂ (или ZnO) (2), широкозонный полупроводник *n*-типа, обладающий фотопроводимостью. Полупроводник с широкой запрещенной зоны (2) и полупроводник с достаточно узкой запрещенной зоной (1) и более отрицательным уровнем зоны проводимости: электроны из этой зоны могут "перейти" с полупроводника 1 в полупроводник 2. Это приводит к повышению плотности фототока в несколько раз.

4) Фототок: «горячий» электрон вызывает возбуждение еще нескольких пар электрон-дырка (вторичная, импульсная /impact/ ионизация – обратный Оже-эффект).

5) Квантовые точки со структурой типа «ядро-оболочка». Более эффективное разделение носителей заряда.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Объясните принцип работы данной солнечной батареи. За счет чего возникает фотоЭДС. Какой из слоев квантовых точек отвечает за транспорт электронов, а какой – за транспорт дырок? Какие другие пары полупроводников можно использовать в данной солнечной батарее?

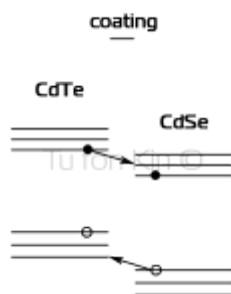


Рис.1

При поглощении кванта света либо одной, либо другой квантовой точкой, электрон из валентной зоны возбуждается в зону проводимости (вернее, речь идет об объединенных электронных зонах двумерного массива квантовых точек, построенных из дискретных энергетических уровней полупроводников малых размеров). За счет туннелирования электронов, они оказываются пространственно разделены с дырками (рис.1): электроны «собираются» в зоне проводимости CdSe, дырки – в валентной зоне CdTe. Полученные разделенные носители заряда «снимаются» электродами.

Для создания подобных солнечных батарей можно использовать любые пары полупроводников, используемых для получения core-shell type-II QD,

«подстроив» ширину запрещенной зоны путем варьирования размера частиц, например: ZnTe-CdSe, ZnTe-ZnS, CdS-ZnSe и т.д.

2. Какие свойства коллоидных квантовых точек полезны для создания солнечных батарей? Зачем нужен стабилизатор? Какой стабилизатор необходимо использовать для создания солнечной батареи указанного типа и почему?

Полезным оказывается то, что квантовые точки – полупроводники :). При поглощении кванта света в них рождается пара электрон-дырка (или несколько таких пар). Путем варьирования размера частиц можно «подстроить» положение энергетических уровней такой наночастицы, а следовательно и ее спектр поглощения. Иногда полезным оказывается то, что квантовые точки имеют малый размер, т.к. на их основе можно создавать гибкие и легкие солнечные батареи (нанесение тонким слоем на гибкую подложку). Также полезной является потенциально низкая стоимость солнечных батарей на квантовых точках (за счет их малого расхода на единицу поверхности, что опять же является следствием их малого размера).

Одним из путей снижения плотности зарядов в квантовых точках является рекомбинация электронов и дырок на поверхностных дефектах. Поэтому желательно, чтобы поверхность QD была как можно менее дефектной. Лучше всего для этого использовать тонкие (несколько нм) покрытия из более широкозонного полупроводника (core-shell type-I QD). Он эффективно «залечит» дефекты, но при этом никак не скажется на распределении зарядов. Для CdSe подойдет оболочка из ZnS или CdS, для CdTe – CdS. Слишком толстые оболочки использовать не стоит, так как это снизит эффективность объединения электронных зон точек в слое и эффективность туннелирования электронов между точками различных слоев. Также было бы неплохо защитить всю конструкцию от окисления кислородом воздуха, например, залив ее целиком прозрачным полимером.

Стоит отметить, что если квантовые точки получать в растворе, то в ходе синтеза они оказываются покрыты монослоем координирующего агента (ТОР/ТОРО). Если его специально не удалять, то эта органическая «шуба» будет дополнительно предохранять наночастицы.

3. Начиная с какого минимального размера (радиуса) квантовых точек данная солнечная батарея начнет эффективно преобразовывать солнечный свет в электрический ток? Квантовые точки считать идеальными, электростатическими эффектами пренебречь. Температуру поверхности солнца считать равной 6000 К. Для объемного CdTe энергия запрещенной зоны 1.5 эВ, эффективные массы электрона 0.13 m_0 , дырки 0.45 m_0 , для CdSe - 1.8 эВ, 0.14 m_0 , дырки 0.35 m_0 соответственно.

Спектр излучения солнца хорошо описывается моделью излучения абсолютно черного тела (закон Планка):

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

Будем считать, что солнечная батарея начинает работать эффективно, если для обоих типов квантовых точек энергия фотона, соответствующая положению максимума этой кривой (определяемого из закона смещения Вина) равна ширине запрещенной зоны.

$$\lambda_{i \text{ дэн}} = \frac{2.989 \cdot 10^6}{T} \approx 500 \text{ нм}$$

$$E_{i \text{ дэн}} = \frac{hc}{\lambda} = 4.01 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2.5 \text{ эВ}$$

Используя метод эффективной массы для сферической потенциальной ямы, запишем уравнения зависимости ширины запрещенной зоны от размера квантовых точек (пренебрегая электростатическим членом):

$$E_{CdTe} = 1.5 + \frac{h^2}{8 e m_0 r_{CdTe}^2} \left(\frac{1}{0.13} + \frac{1}{0.45} \right) = 1.5 + \frac{3.73 \cdot 10^{-18}}{r_{CdTe}^2}$$

$$E_{CdSe} = 1.8 + \frac{h^2}{8 e m_0 r_{CdSe}^2} \left(\frac{1}{0.14} + \frac{1}{0.35} \right) = 1.8 + \frac{3.76 \cdot 10^{-18}}{r_{CdSe}^2}$$

Отсюда $r_{CdTe} = 1.9 \text{ нм}$; $r_{CdSe} = 2.3 \text{ нм}$.

4. Предложите и обоснуйте другие принципиальные схемы солнечных батарей на квантовых точках.

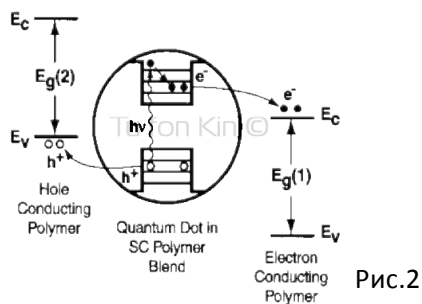


Рис.2

а) Поместить квантовые точки между проводником с дырочной проводимостью и проводником с электронной проводимостью (*p-i-n* junction). Можно использовать как допированные полупроводниковые материалы (созданные по эпитаксиальной технологии), так и более технологичные проводящие полимеры.

В качестве примера приведем фотоэлектрические устройства, состоящие из слоев (или трехмерных структур) проводящих полимеров двух типов: с электронной и дырочной проводимостью и слоя (слоев) квантовых точек между ними. После фотогенерации экситона в квантовой точке электроны «стекают» в один полимер, дырки – в другой (рис.2).

б) Вариация описанного в задаче метода, состоящая в сенсбилизации наноструктурированного оксида титана, цинка или олова квантовыми точками InP, CdSe, CdS, CdTe, PbS (рис. 3). Исторически в этом типе солнечных батарей изначально использовали органические красители для сенсбилизации TiO₂. Замена их на квантовые точки позволила повысить эффективность таких батарей за счет того, что в квантовых точках возможны процессы ударной ионизации/мультиэкситонной генерации.

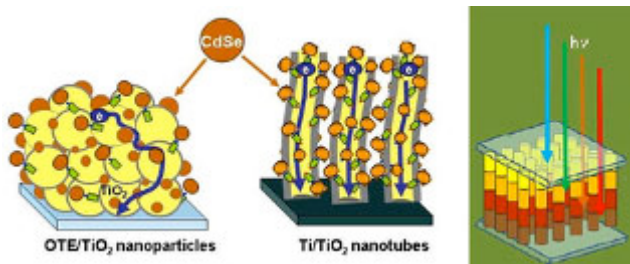


Рис.3

Последние исследования в этой области показали, что путем варьирования типа наноструктурирования оксида титана можно существенно увеличивать эффективность транспорта электронов (рис. 4), а использованием смеси квантовых точек разного размера достичь утилизации практически всего видимого спектра. Также для увеличения эффективности транспорта электронов можно использовать углеродные нанотрубки с иммобилизованными на них частицами оксида титана, на которых, в свою очередь, иммобилизованы

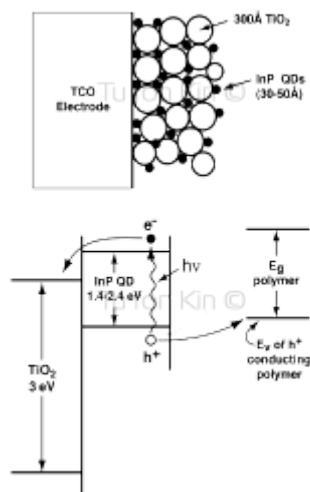


Рис.4

наночастицы.

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Принцип работы: преобразование энергии в данной солнечной батарее основано на фотовольтаическом эффекте, который возникает в неоднородных полупроводниковых структурах при воздействии на них солнечного излучения. Неоднородность структуры получена путём соединения различных полупроводников с неодинаковой шириной запрещённой зоны - энергии отрыва электрона из атома (создание гетеропереходов).

Фотовольтаический эффект – при освещении р-п перехода светом происходит разделение пар (схематически представлено на рис. 1)

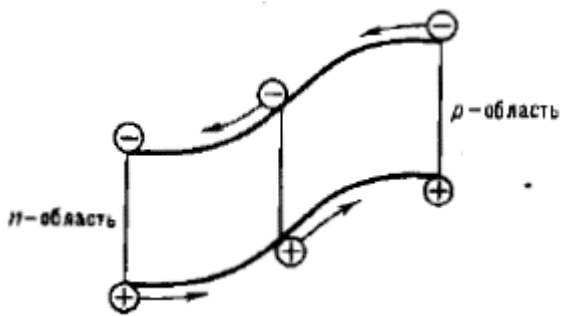
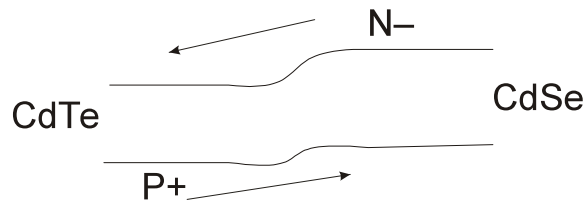


Рис. 1. Возбуждение светов электрон-дырочных пар в p-n переходе

Вклад в ток дают как носители, генерируемые непосредственно в области p-n перехода, так и носители, возбуждаемые в приэлектродных областях и достигающие области сильного поля путем диффузии. В результате разделения пар образуется направленный поток электронов в n область и дырок в p область. При разомкнутой цепи создается ЭДС в прямом направлении p-n перехода

компенсирующая этот ток.

В нашем случае источником электронов выступает CdSe (с шириной запрещенной зоны 1.8 эВ), в качестве источника дырок CdTe (с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ).



Кроме этой пары полупроводников для создания данного типа солнечных батарей можно использовать следующие пары: ZnSe-ZnTe, CdS-CdSe, GaAs-GaN;

2. Для создания солнечных батарей полезны следующие свойства: бездефектность структуры квантовых точек (нет рекомбинации на дефектах), практически вся поверхность соприкосновения наночастиц является контактной областью, а, следовательно, все фотоиндуцированные заряды будут участвовать в создании ЭДС солнечной батареи. Стабилизатор нужен для того, чтобы не происходила агрегация наночастиц, в случае отсутствия стабилизатора мы будем иметь дело не с массивом наночастиц а с крупными агрегатами, свойства которых будут значительно хуже (большая дефектность, меньшая площадь контакта). В качестве стабилизатора чаще всего выступает амфифильное поверхностно-активное вещество. Для создания данного типа солнечных батарей можно использовать олеиновую кислоту $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ с одной стороны она защитит частицы от агрегации, с другой расстояние между частица будет не таким большим, а следовательно возможным становится передача зарядов между частицами.

3. Рассчитаем длину волны которая имеет максимальную интенсивность в спектре солнечного света, для этого воспользуемся законом смещения Вина:

$$T \cdot \lambda_{\max} = 0.28979 \text{ см} \cdot \text{K}, \quad \lambda_{\max} = 0.28979 \text{ см} \cdot \text{K} / 6000 \text{ K} = 4,83 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 483 \text{ нм}.$$

Пересчитаем это в энергию в электрон-вольтах

$$E = hc / \lambda = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{с} / 483 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4.11 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2.57 \text{ эВ}$$

Ясно, что для того, чтобы система эффективно работала необходимо, чтобы оба полупроводника поглощали солнечное излучение. Построим зависимость ширины запрещенной зоны от размера частиц полупроводников:

(при расчете величины запрещенной зоны пренебрегаем электростатическим взаимодействием м/у электроном и дыркой в наночастице).

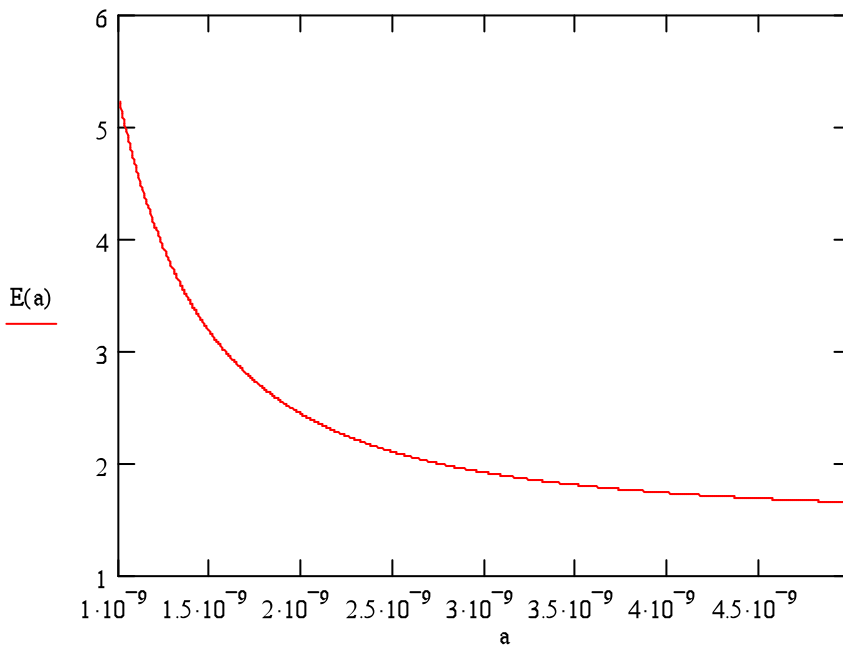
Для CdTe минимальный размер – 1.9 нм (радиус частицы)

Формула для расчета:

$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$, где E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала μ – приведенная масса электрона и дырки, a – радиус частицы.

$$E(a) := 1.5 + \frac{\left[\left(\frac{6.62607 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \pi} \right)^2 \cdot \pi^2 \right]}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.13 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} + \frac{1}{0.45 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} \right)}} \cdot (a)^2 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}$$

График зависимости E_g от радиуса частицы:

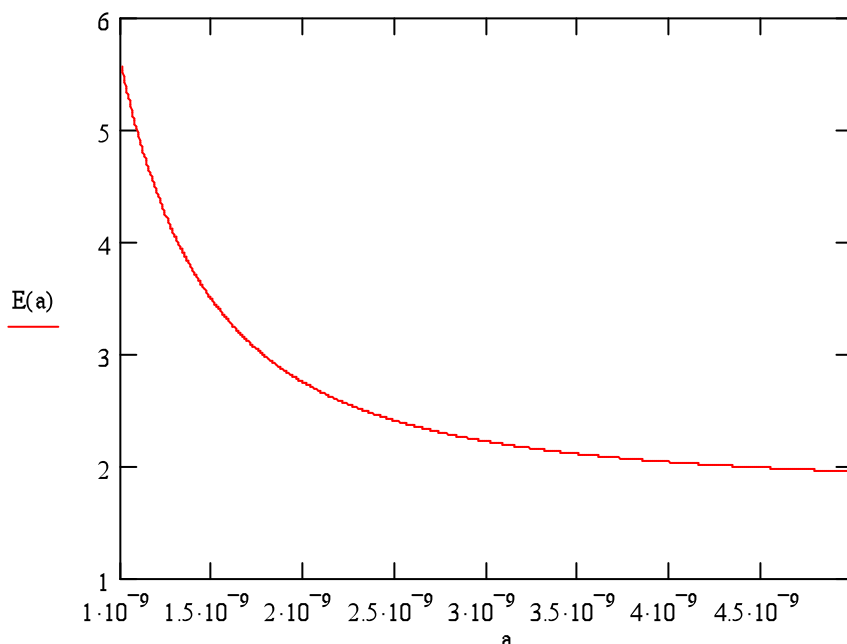


Для CdSe минимальный размер – 2.2 нм (радиус частицы)

Формула для расчета:

$$E(a) := 1.8 + \frac{\left[\left(\frac{6.62607 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \pi} \right)^2 \cdot \pi^2 \right]}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.14 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} + \frac{1}{0.35 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} \right)}} \cdot (a)^2 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}$$

График зависимости от радиуса частицы:



4). В качестве солнечной батареи можно предложить следующую конструкцию, на один электрод наносим слой полупроводниковых КТ, на них наносим слой металлических КТ. При этом мы создаем так называемый диод Шоттки (при этом работа выхода электронов из металла и полупроводника должны быть различны). Если использовать п/п с n-типом проводимости, то работа выхода электронов из металла должна быть больше работы выхода электронов из п/п, тогда фотоиндуцированные электроны зарядят металл отрицательно, а п /п положительно, следовательно возникнет ЭДС. Если использовать п /п с р-типом проводимости, то работа выхода электронов из металла должна быть меньше работы выхода электронов из п/п, тогда металл заряжается положительно, а п/п отрицательно, следовательно опять же возникнет ЭДС. Данные эффекты можно использовать для создания солнечных батарей.

Кроме того, в качестве солнечной батареи из нанобъектов можно предложить вертикально ориентированные стержни Si с одной стороны допированные бором, с другой стороны допированные фосфором, р-п переход будет находиться внутри наностержня, если к разным концам стержня подключить нагрузку, то под действием света по цепи пойдет ток, вызванный фотовольтаическим эффектом (описанным выше).

Смирнов Евгений Алексеевич

1. При попадании фотона в квантовую точку его энергии преобразуется в энергию электрон-дырочной пары, экситона. Так как две квантовые точки связаны между собой (их

кристаллические структуры мало отличаются друг от друга), то возможно, что экситон не будет локализоваться на одной из квантовых точек, а будет «размазан» между ними. Далее природа идёт по пути наименьшего сопротивления: в одном из полупроводниковых материалов (CdSe) эффективная масса носителей положительного заряда, дырок, меньше, чем в другом, а, следовательно, на этой квантовой точке будет локализоваться дырка, а на квантовой точке из CdTe будет локализоваться электрон. Что и будет соответствовать минимум энергии. Таким образом, слой селенида кадмия будет проводников дырок, а слой теллурида кадмия - электронов (к тому же, у CdTe чуть меньше эффективная масса электрона). Далее электрический ток полученный от такой солнечной батареи проходит через внешнюю нагрузку.

Для создания подобного рода солнечных батарей так же можно использовать квантовые точки на основе Ge – Si, CdS – CdSe, ZnSe – ZnTe, GeSb – GeAs.

2. В коллоидных растворах квантовые точки «плавают» по отдельности в окружении шубы из стабилизатора, что предотвращает их агрегацию. Это полезно для печати такого рода устройств с помощью обычного струйного принтера или при использовании метода «крутящего покрытия» (spin-coating). После нанесения КТ на подложку стабилизатор может быть удалён. Что позволяет уменьшить стоимость устройств в разы. Так же коллоидные квантовые точки имеют достаточно узкое распределение по размерам.

Необходимо использовать стабилизатор, который мало поглощает в УФ и видимой части спектра (различные антиоксиданты). Это позволит квантам света проникать через шубу и попадать в наночастицу, вызывая возбуждении экситона. Кадмий образует достаточно прочные связи с атомами серы, следовательно, можно использовать модифицированную лимонную кислоту или соединения на её основе, где одна из гидроксильных групп

заменена на тиольную.

4. Другая архитектура солнечных батарей на квантовых точках может быть построена следующим образом. Между двумя электродами размещают КТ, размеры которых меньше радиуса экситона. Таким образом, при рождении экситона в таком «замкнутом» для него пространстве, он стремится из него выйти и попадает на электроды, которые должны эффективно «снимать» заряд, препятствуя рекомбинации экситона.

Ромашка Михаил Юрьевич

Фотоны, попадая на кристаллы CdSe, выбивают электроны, и в кристалле образуются пары электронов и дырок. Что происходит, когда дырка в кристалле CdSe подходит к нейтральному кристаллу CdTe? В атомах теллура валентными являются 5p и 6s-орбитали, а в атомах селена – 4p и 5s-орбитали. Следовательно, в атомах теллура валентные орбитали лежат выше по энергии, чем в атомах селена. Это приводит к тому, что когда дырка в кристалле CdSe подходит к кристаллу CdTe, электрон из кристалла CdTe «сваливается» в неё и рекомбинирует. В кристалле CdTe образуется дырка (этому соответствуют на рисунке плюсы около соприкосновения кристаллов; минусы – это свалившиеся электроны), которая дрейфует к токосъёмному электроду. Таким образом, в кристалле CdSe происходит транспорт электронов, а в CdTe – транспорт дырок. Электроны и дырки, дрейфуя, достигают токосъёмных электродов и сообщают им заряд. Так возникает разность потенциалов между электродами, то есть ЭДС.

В подобных солнечных батареях можно использовать и другие подобные кристаллы, но требуется, чтобы они обладали достаточной прозрачностью (чтобы процесс выбивания электронов фотонами шёл по всему объёму). Например, вместо CdTe можно взять ZnSe, а вместо CdSe взять ZnS.

2. Квантовые точки обладают замечательным свойством: *их спектр излучения (а следовательно и поглощения) фотонов зависит от их размера. Регулируя размер, можно легко регулировать основную частоту излучения или поглощения фотонов.*

Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Имеем:

$\Delta x \Delta p \approx \hbar$, вставим в эту формулу размер точки и разность импульсов на двух соседних уровнях:

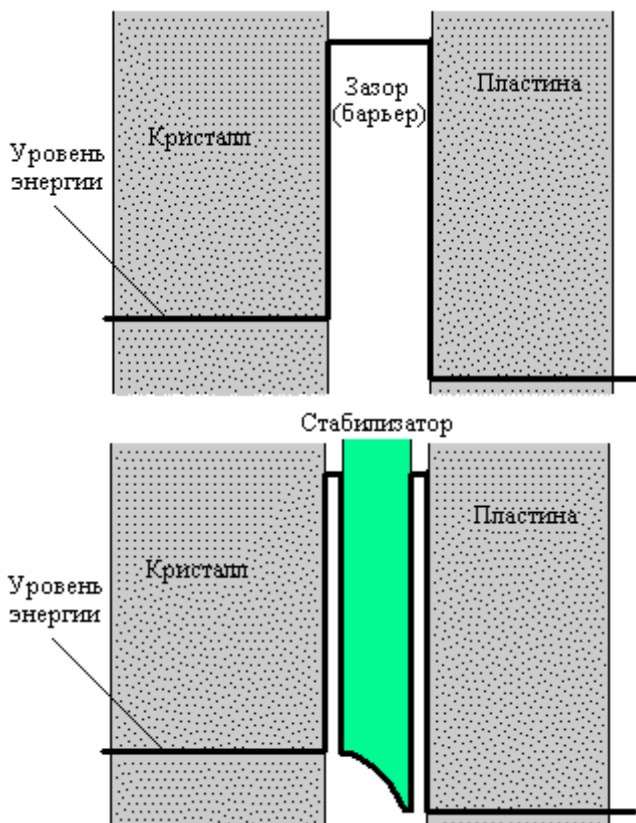
$d \cdot p \approx \hbar$, $d^2 \cdot p^2 \approx \hbar^2$, $d^2 \cdot \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m}$, откуда разность энергии соседних уровней равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2} \quad (1)$$

где d – характерный размер точки, m – эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что $E = h\nu$, имеем выражение для частоты излучения (поглощения) точки: $\nu = \frac{h}{2md^2}$. Подбирая соответствующий размер точек, можно настроить их на максимально эффективное поглощение солнечного света.

Зачем нужен стабилизатор? Рассмотрим область контакта кристаллов с токосъёмными пластинами. Если переход электрона из кристалла в пластину затруднён (контакт обладает некоторым сопротивлением, т.к. электрону приходится туннелировать через зазор, рис. слева), то в кристалле около пластины будут скапливаться электроны. Своим полем они будут отталкивать другие электроны, дрейфующие к пластине, и ток ослабнет.

Стабилизатор нужен для того, чтобы этого не происходило.



Стабилизатор желательно подобрать таким, чтобы туннелирование электронов из кристалла в него и из него в металл было резонансным, т.е. чтобы уровни энергии с обеих сторон от барьеров были одинаковыми (рис. справа).

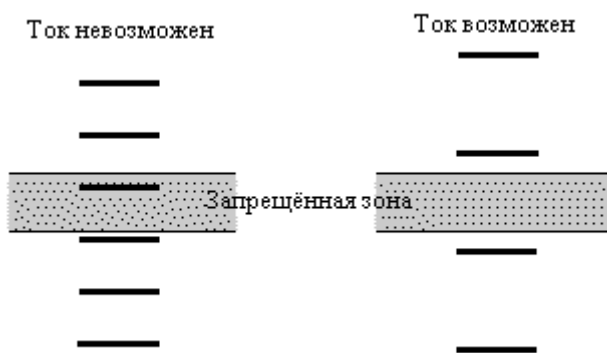
Возможно, для этой цели подойдёт что-то из хлор - или фторуглеродов, но скорее всего используются более сложные соединения.

Стабилизаторы (сурфактанты) используются также при выращивании коллоидных квантовых точек и распределении их на подложке для поддержания их размеров, определяющих спектр поглощения.

3. Для того чтобы батарея работала, должны одновременно выполняться два условия:

а.) Частота поглощаемого солнечного света должна быть равна частоте перехода электрона между соседними энергетическими уровнями.

б.) Разность энергий двух соседних уровней должна быть больше ширины запрещённой зоны. Необходимость этого условия видна из следующего рисунка.



Длину волны максимума в спектре излучения Солнца можно вычислить по формуле Вина:

$$\lambda_m T = b = const, \text{ откуда для Солнца имеем: } \lambda_m = \frac{b}{T} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

Связь частоты поглощения с размером точки найдена в первом пункте:

$\frac{c}{\lambda} = \nu = \frac{h}{2md^2}$, откуда $\lambda = \frac{2md^2 c}{h}$. Выражая отсюда размер точки, получим ограничение снизу:

$$d \geq \sqrt{\frac{h\lambda_m}{2mc}} \quad (2)$$

Второе ограничение снизу следует из условия б.) и имеет вид $\frac{\hbar^2}{2md^2} > E_z$, откуда

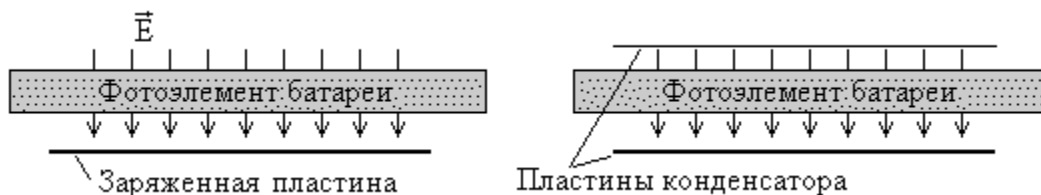
$$d > \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_z}} \quad (3)$$

Теперь нужно подставить числа. Условие (3) должно выполняться в каждом из кристаллов, как для электронов, так и для дырок, а условие (2) – для электронов в каждом из кристаллов. Из соотношений эффективных масс электронов и дырок видно, что более сильные ограничения накладывают электроны.

Вычисления показывают, что для CdTe минимальный диаметр равен 2,1 нм, а для CdSe он равен 2 нм. Доминирующим оказывается условие (2). Условие (3) даёт ограничения 0,4 и 0,39 нм соответственно.

4. а.) *Схема направленного дрейфа.* В кристаллах солнечной батареи, предложенной в задаче, дрейф электронов и дырок происходит хаотически (в каждом из кристаллов в отдельности). Возможно, КПД такой батареи можно

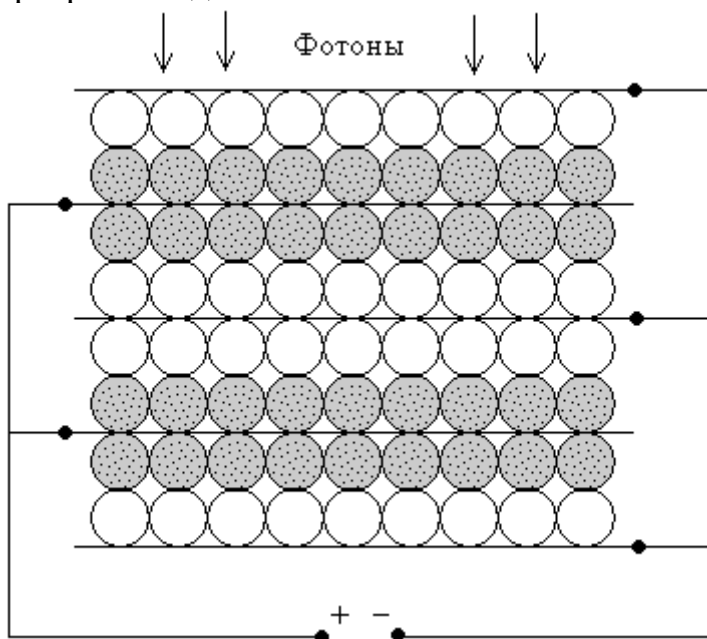
увеличить, если создать дополнительное электростатическое поле, которое будет направлять дрейф. Силовые линии такого поля должны быть сонаправлены нужному движению дырок и противоположны движению электронов. Для создания такого поля можно под батареей поместить заряженную пластину (рис. слева).



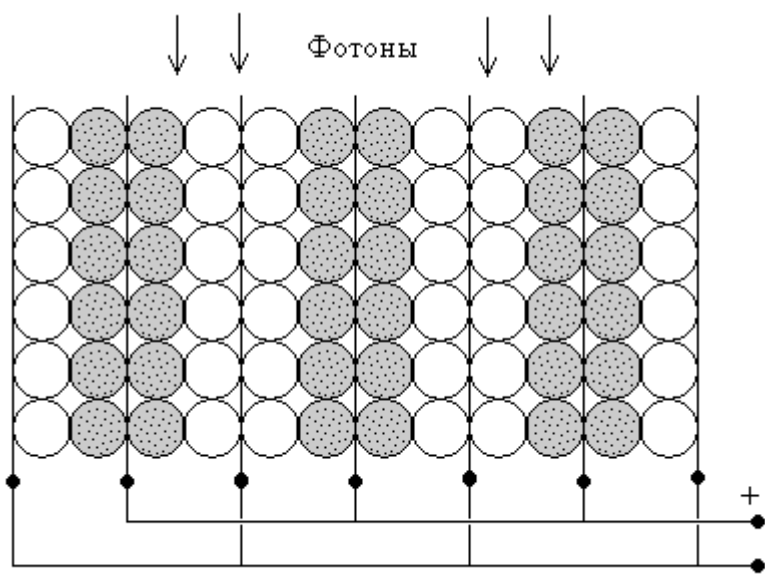
Можно также вместо одной пластины сделать конденсатор (рис. справа), у которого одна пластина прозрачна для света (по типу верхнего токосъёмного электрода). Тогда поле будет практически локализовано в конденсаторе. Это позволит защитить батарею от пыли, которая может притягиваться электростатическим полем в случае одной пластины.

б.) Очевидно, что эффективно соединять много фотоэлементов последовательно. В этом случае, вместе с усилением ЭДС, мы получим увеличение тока. На токосъёмных пластинах в этом случае не будет скапливаться заряд, поле которого препятствует дрейфу электронов и дырок в нужном направлении, и КПД батареи увеличится.

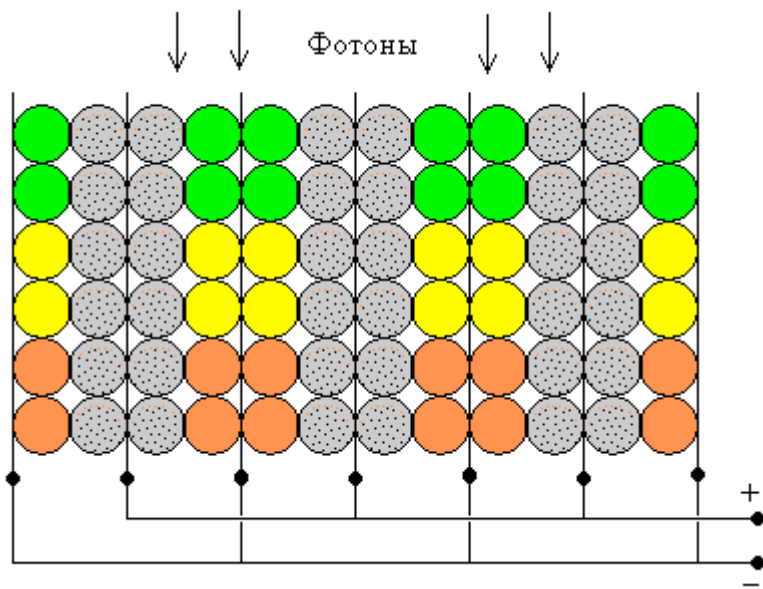
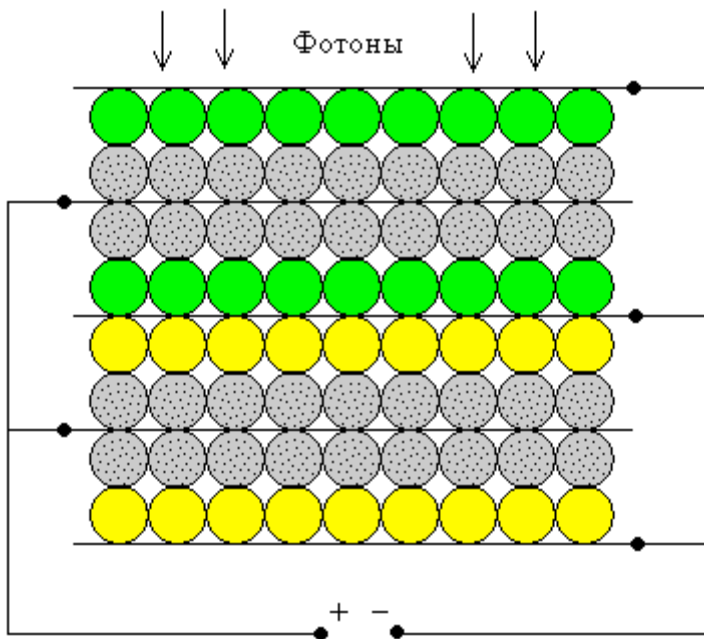
в.) «Многослойный фотоэлемент». Возможно, КПД каждого фотоэлемента удастся увеличить, если он будет состоять не из одного, а из нескольких слоёв квантовых точек, поглощающих свет. При этом между слоями должны стоять прозрачные для света токосъёмные пластины (см. рис).



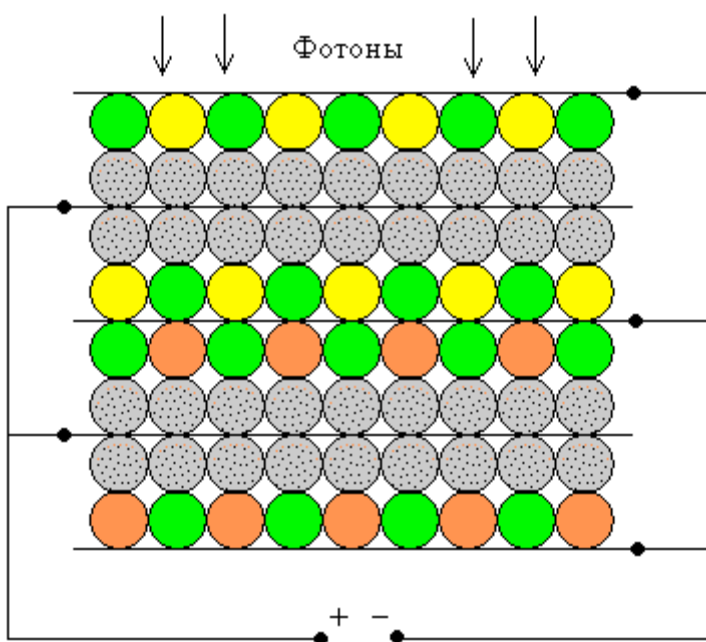
Если токосъёмные пластины всё-таки мешают прохождению света, то, возможно, имеет смысл расположить их вертикально (см. следующий рисунок).



г.) *Поглотитель широкого спектра.* Пользуясь законом Вина, мы вычислили максимум в спектре излучения Солнца ($\lambda = 4,8 \cdot 10^{-7}$ м). Но это только максимум, а вообще Солнце имеет широкий спектр излучения (спектр абсолютно чёрного тела). Поэтому имеет смысл в одном фотоэлементе использовать несколько типов квантовых точек разных радиусов, которые будут поглощать волны разной длины. Так мы добьемся более полного поглощения света и его преобразования в ток. Это условно показано на следующем рисунке, где цвет квантовых точек соответствует длине поглощаемых волн.



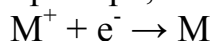
Следующий вариант можно реализовать при небольшом количестве слоёв (даже в одном слое).



д.) «Наноэлектролит» и «Наноплазма». В Интернете можно увидеть картинки, где в прозрачных баночках светится жидкость, содержащая квантовые точки. В этом случае квантовые точки излучают свет, и электроны в них «падают» на всё более низкие энергетические уровни. Но можно запустить обратный процесс: квантовые точки поглощают свет, электроны переходят на всё более высокие уровни и покидают точки. Получается нечто подобное электролитической диссоциации:



где буквой Т обозначена квантовая точка. Помещая в такой раствор пары токосъёмных электродов (например, медный и цинковый, как в гальванических элементах), мы получим источник тока. Возможно, наноэлектролит имеет следующее преимущество перед обычными электролитами. В источниках тока с обычными электролитами на катоде (токосъёмном электроде из меди в нашем примере; «плюс» элемента) происходит восстановление металла:



и при этом металл оседает на катоде. Квантовые точки, возможно, не будут оседать, а после нейтрализации будут «отплывать» от катода.

Конечно, КПД такой электролитической солнечной батареи будет ниже, чем у кристаллической, но возможно, что изготовить её дешевле.

Наконец, можно создать газ из квантовых точек в сосуде, куда помещены также токосъёмные электроды. Под действием солнечного света газ будет ионизироваться, и на этой основе также можно создать источник тока.

е.) Отметим, что с помощью батарей на квантовых точках можно поглощать и превращать в ток не только солнечный свет. С помощью них можно поглощать микроволновое реликтовое излучение (фоновое излучение вселенной), имеющее спектр абсолютно чёрного тела при температуре около 3 К. Это излучение

открыто А. Пензиасом и Р. Вильсоном в 1965 г и характеризуется высокой степенью изотропии. Возникает мысль использовать это излучение как источник энергии. Квантовые точки – уникальный объект, который, возможно, позволит это сделать. Для этого нужно «настроить» точки на частоту излучения. Для этого диаметр квантовой точки из CdTe и CdSe должен быть примерно равен $d \approx 100$ нм («реликтовый диаметр»).

В силу изотропии этого излучения, реликтовые «фотоэлементы», возможно, следует делать не плоскими, а цилиндрическими или сферическими. Если пока невозможно создать квантовые точки такого размера, то, может быть, это удастся сделать с помощью квантовых нитей или других подобных структур. Об этом стоит всерьёз задуматься. Возможно, с помощью таких батарей не получится вырабатывать электро энергию в промышленный масштабах, но они были бы весьма полезны в качестве устройства подзарядки или даже прямого источника питания ноутбуков, мобильных телефонов и других устройств небольшой мощности, а также космических аппаратов. Преимущество такой батареи в том, что её не нужно ориентировать на Солнце.

Добавляю некоторую оценку:

Плотность энергии реликтового излучения $\rho = 9 \cdot 10^{-13}$ Дж/м³.

Интенсивность «в одном направлении» примерно равна $I \approx c\rho = 2,7 \cdot 10^{-4}$ Вт/м².

То есть, однослойная «реликтовая» батарея площадью 1 м² с КПД 50% будет иметь мощность $2,7 \cdot 10^{-4}$ Вт (т.к. она поглощает излучение их «двух направлений»). Не густо, конечно, но идея интересная. Возможно, пригодится в космических аппаратах.

Ф5. Квантовый светофор (физика)



Аллегория...

Известно, что наночастицы полупроводников (квантовые точки) меняют цвет при изменении размера.

Как Вы думаете, можно ли использовать кремниевые квантовые точки для создания дорожного светофора? (2 балла) Какие при этом могли бы быть размеры наночастиц? (1 балл) При оценке уровней квантования в наночастицах используйте метод эффективной массы для сферических наночастиц. Оцените ширину спектра свечения квантовых точек при нормальных условиях и минимальную дисперсию их размеров для разрешения цветов светофора (3 балла). Оцените роль экситонных эффектов и электрон-фононного взаимодействия в ширине спектра свечения (2 балла). Какие способы возбуждения свечения (люминесценции) кремниевых квантовых точек Вы могли бы предложить (2 балла)?

Решение

Гипотетически, кремниевые квантовые точки можно использовать для создания источников красного, желтого и зеленого цвета. При изменении размеров частиц в диапазоне от 2 до 3 нм центральная длина волны спектра фото- (или электро-)люминесценции кремниевых квантовых точек изменяется от зеленого (порядка 530 нм) до красного (порядка 650 нм) цвета.

Первый уровень сложности. При ответе необходимо продемонстрировать представление о значениях длин волн соответствующего цвета, правильно оценить порядок размеров квантовых точек для каждого из цветов.

Второй уровень. Продемонстрировано знание основ квантовой теории, модели потенциального ящика, при описании способа возбуждения показано знание методик фото- и электролюминесценции, дано понятие о необходимой дисперсии размеров квантовых точек.

Третий уровень сложности. Использован метод эффективной массы для сферических наночастиц, дана оценка роли электрон-фононного взаимодействия в ширине спектра люминесценции кремниевых квантовых точек.

Энергии фотонов люминесценции кремниевой ой кв.точки могут быть определены в приближении эффективной массы. Для бесконечно больших

потенциальных барьеров в пренебрежении экситонными эффектами и электрон-фононным взаимодействием имеем для ширины запрещенной зоны кв.точки: (1), где d - диаметр, $E_{g0}=1.12$ эВ, $m_r=0.3m_0$.

Тогда длины волн свечения точек $d_1 = 2.05$ нм, $d_2 = 2.3$ нм, $d_3 = 2.55$ нм соответствуют (2), соответственно.

С учетом конечности потенциального барьера (3), Кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (экситонные эффекты уменьшают энергию фотонов люминесценции на 100-200 мэВ), а также процессов поглощения-испускания фононов (электрон-фононное взаимодействие уменьшает энергию фотонов на энергию фононов 50-100 м эВ) требуемые размеры уменьшаются до $d_1 \gg 1$ нм, $d_2 \gg 1.5$ нм, $d_3 \gg 2$ нм.

Такие кв.точки проще всего возбуждать светом (фотолюминесценция), но можно и электрическим током (электролюминесценция).

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{1,0} = E_{g0} + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_r d^2} \quad (1)$$

$$\lambda_{1,2,3} = \frac{1.24}{E_g (\text{eV})} = 532, 595 \text{ и } 652 \text{ нм} \quad (2)$$

$$E_g - E_{g0} \cong d^{-1.6} \quad (3)$$

Макеева Екатерина Анатольевна

Как Вы думаете, можно ли использовать кремниевые квантовые точки для создания дорожного светофора? (2 балла)

К потенциальному материалу для создания дорожного светофора может быть предъявлен ряд требований.

1) Возможность получать материал с четко дифференцированными и заранее заданными свойствами. В случае квантовых точек длина волны излучательной рекомбинации определяется шириной запрещенной зоны материала, которая, в свою очередь, зависит от их размера, чем можно управлять в ходе синтеза. Таким образом, чтобы ответить на вопрос о возможности создания светофора, необходимо оценить, каким размерам квантовых точек соответствуют требуемые длины волн. Подробный расчет будет проведен далее.

2) М атериал должен иметь, по возможности, высокую эффективность люминесценции, то есть долю пар электрон-дырка, участвующих в излучательной рекомбинации, от всех пар, образовавшихся при фотовозбуждении. Данный вопрос для кремния неоднозначен, в тоже время существуют методы, способствующие улучшению данного параметра.

Какие при этом могли бы быть размеры наночастиц? (1 балл) При оценке уровней квантования в наночастицах используйте метод эффективной массы для сферических наночастиц.

Длина волны испускаемого кванта определяется шириной запрещенной зоны в материале: $E_g = \frac{hc}{\lambda}$; $\lambda(i) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g} (\text{нм})$.

Зависимость E_g от размера сферических частиц описывается в рамках метода эффективных масс:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}, \quad \text{где } E_{g0} \text{ – ширина запрещенной зоны объемного}$$

полупроводника,

r – радиус сферической частицы,

$\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34}$ - постоянная Планка с чертой,

μ - приведенная масса экситона:

$$\mu = m_e \cdot m_p / (m_e + m_p) (=0,3m_e \text{ для кремния})$$

$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$E_{g0} = 1,12 \text{ эВ}$$

Подставляя известные величины, упростим выражение для нахождения ширины запрещенной зоны: $E_g = 1,12 + \frac{1,26}{r(i)^2}$.

Чтобы оценить размеры частиц, рассмотрим следующие «рабочие» длины волн будущего светофора:

Красный – 690 нм => $r = 1,36$ нм, $d = 2,72$ нм.

Желтый – 590 нм => $r = 1,13$ нм, $d = 2,26$ нм.

Зеленый – 530 нм => $r = 1,02$ нм, $d = 2,02$ нм.

Таким образом, теоретически, создание подобного светофора возможно.

Если рассматривать в качестве материала не кристаллический кремний, а аморфный (квантовые точки Si в объеме Si_3N_4), получим:

$$E_g = 1,56 + \frac{1,26}{r(i)^2}$$

Красный – 690 нм => $r = 2,31$ нм, $d = 4,62$ нм.

Желтый – 590 нм => $r = 1,53$ нм, $d = 3,06$ нм.

Зеленый – 530 нм => $r = 1,27$ нм, $d = 2,54$ нм.

Таким образом, взяв материал с большей шириной запрещенной зоны, можно с большей точностью моделировать свойства материала.

Оцените ширину спектра свечения квантовых точек при нормальных условиях и минимальную дисперсию их размеров для разрешения цветов светофора (3 балла). Оцените роль экситонных эффектов и электрон-фононного взаимодействия в ширине спектра свечения (2 балла).

При нормальных условиях в ширину спектра основной вклад вносит дисперсия по размерам.

Уширение за счет экситон-фононного взаимодействия обусловлено рассеянием экситонов на фононах и аналогично уширению атомных линий газа за счет столкновений. Вклад, вносимый данным взаимодействием, зависит от температуры примерно также, как ширина максвелловского распределения 1,9 кТ.

Какие способы возбуждения свечения (люминесценции) кремниевых квантовых точек Вы могли бы предложить (2 балла)

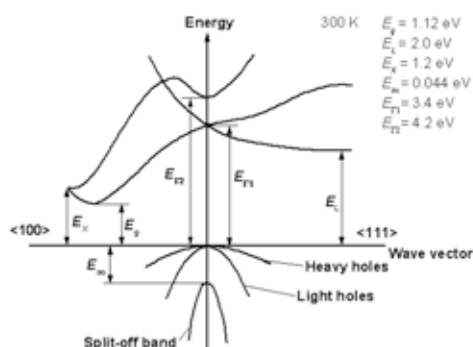
Энергия поглощенного фотона, способного вызвать образование электрон-дырочной пары, должна быть *больше* ширины запрещенной зоны $h\nu > E_g$ или $\lambda_{\text{возб}} < \lambda_{\text{люм}}$.

Лазеры: He-Cd (325 нм), Ar (488 нм), титан-сапфировый лазер (390 нм) – являются эффективными источниками фотонов для возбуждения люминесценции в кремниевых квантовых точках, но применимы только в лаборатории. Поскольку техническое решение (светофор) должно быть максимально удобным и компактным, источник возбуждения должен также удовлетворять данным требованиям.

Наиболее удобным могло бы стать электровозбуждение люминесценции, но эффективность данной люминесценции для кремния очень мала.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Светодиоды (LED) на квантовых точках являются в настоящее время бурно развивающимся направлением. При конструировании такого устройства нужно подвести электроды к слою, содержащему квантовые точки, обеспечить эффективное инжектирование носителей заряда (обеих целей можно достичь, диспергировав квантовые точки в тонком слое более широкозонного массивного полупроводника) и условия для их излучательной рекомбинации в наночастицах.



В массивном кристаллическом кремнии прямые электронные переходы между зонами отсутствуют, вследствие чего излучательная рекомбинация экситонов имеет невысокую вероятность. Тем не менее, кремниевые наночастицы за счет эффектов квантового ограничения (quantum confinement) позволяют преодолеть этот

недостаток, и за последние 10 лет появилось достаточно много работ по этой тематике.

Для создания дорожного светофора на основе QD-LED нам понадобятся квантовые точки с шириной запрещенной зоны, соответствующей 670 нм (красный), 590 нм (желтый) и 550 нм (зеленый). Можно, конечно, «схитрить»: формировать желтый цвет как смесь зеленого и красного, но пока попробуем пройти весь путь честно ☺. Приведенным длинам волн соответствует ширина запрещенной зоны 1.85 эВ (красный), 2.10 эВ (желтый), 2.25 эВ (зеленый).

Рассчитаем на основании метода эффективной массы для сферической потенциальной ямы размеры наночастиц кремния. Для массивного образца кремния примем $B_g^A = 1.12$; $m_e^* = 0.26 m_0$; $m_h^* = 0.36 m_0$.

$$E_{Si} = 1.12 + \frac{h^2}{8em_0r_{Si}^2} \left(\frac{1}{0.26} + \frac{1}{0.36} \right) = 1.12 + \frac{2.49 \cdot 10^{-18}}{r_{Si}^2}$$

$$r_{Si} = \sqrt{\frac{2.49 \cdot 10^{-18}}{E^* - 1.12}}$$

$$\text{Находим: } r_{eb}^{\lambda} = 1.8 \quad ; \quad r_d^{\lambda} = 1.6 \quad ; \quad r_c^{\lambda} = 1.5 \quad .$$

Если же учесть в методе эффективной массы понижение энергии за счет кулоновского притяжения электрон-дырка (приняв, что $\epsilon_{Si} = 11.7$):

$$E_{Si} = 1.12 + \frac{h^2}{8em_0r_{Si}^2} \left(\frac{1}{0.26} + \frac{1}{0.36} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0r} = 1.12 + \frac{2.49 \cdot 10^{-18}}{r_{Si}^2} - \frac{2.22 \cdot 10^{-10}}{r_{Si}}$$

$$\text{получим еще меньшие размеры наночастиц: } r_{eb}^{\lambda} = 1.7 \quad ; \quad r_d^{\lambda} = 1.5 \quad ; \quad r_c^{\lambda} = 1.4 \quad .$$

Различие между наночастицами всего в несколько атомарных слоев. Пожалуй, трудно реализуемая задача. Возможно, стоит использовать наночастицы аморфного кремния ($B_g^{bqk} = 1.5 - 1.6$)? Найти в литературе эффективные массы дырок и электронов для аморфного кремния не удалось, зато нашлась экспериментальная эмпирическая зависимость для ширины запрещенной зоны наночастиц аморфного кремния в матрице нитрида кремния (в работе как раз конструировали светодиод) в нужном диапазоне E^* (от 2 до 2.8):

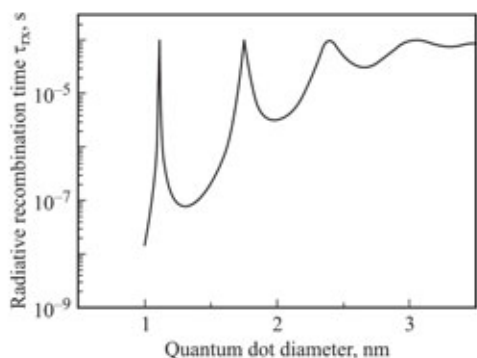
$$E^* = 1.56 + \frac{0.6}{r^2}$$

Отсюда : $r_{eb}^{\lambda} = 1.4$; $r_d^{\lambda} = 1.1$; $r_c^{\lambda} = 0.9$. Немногом лучше, вероятно, из-за большей эффективной массы носителей заряда. Ладно, перейдем к следующей части задачи.

Основной вклад в уширение линий в спектре испускания ансамблей квантовых точек вносит их неомогенное распределение по размерам, а для относительно гомогенных систем по размеру и форме наночастиц размером менее 4 нм - проявление эффекта квантово-мезоскопических флуктуаций, когда наличие даже одного точечного дефекта или инородного атома на поверхности квантовой точки или в ее близком окружении сильно сказывается на энергии экситонного перехода.

Если рассмотреть единичную наночастицу, основываясь на аналогии квантовая точка - «искусственный атом» можно предположить линейчатость ее спектра («почти линейчатость», $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$ никто не отменял ☺), так как ее энергетические уровни дискретны и отсутствуют колебательно-вращательный вклад (наивное представление, позже рассмотрим, почему же это не так).

В последние годы появилось большое количество работ по изучению оптических свойств единичных квантовых точек. Этот подход позволяет устранить проблемы усреднения по ансамблю и изучить квантовые причины уширения линий в спектрах испускания.



Влияние времени жизни возбужденных состояний на гомогенной уширение спектра испускания квантовых точек хоть и сложно поддается оценке, но к счастью, является очень малой величиной. Характеристическое время жизни экситона в кремниевых квантовых точках размером менее 4 нм является немонотонной функцией размера (см. рис). Данный график представляет собой

теоретический расчет τ^* для кремниевых квантовых точек в матрице SiO_2 в предположении существования двух основных каналов излучательной рекомбинации в кремниевой QD: 1) обычного канала излучательной рекомбинации экситонов с участием фононов с характеристическим временем $\tau_i^* \approx 10^{-4} \text{ c}$ и 2) нуль-фононового (псевдопрямого) канала излучательной рекомбинации с характеристическим временем $\tau_d^* = 1/W_0$, где W_0 – полная вероятность спонтанной излучательной рекомбинации экситонов. $1/\tau_{rx} = 1/\tau_i^* + 1/\tau_d^*$. Стоит отметить, что полученные таким образом характерные времена жизни экситонов являются завышенными для реальных частиц, так как существует еще канал безызлучательной релаксации на примесных центрах и дефектах поверхности. Более корректные оценки дают минимальное время жизни порядка наносекунд.

Оценочные величины естественной ширины линии дают максимальные величины порядка $\Gamma = \frac{2\hbar}{10^{-9}} \approx 2 \cdot 10^{-25} \text{ \AA} \hat{e} (1 \hat{i} \hat{e} \hat{y} \hat{A})$. Действительно мало. Естественную ширину линии имеют спектры испускания квантовых точек при очень низких температурах, когда влиянием фононов можно пренебречь. Но это не наш случай, тем не менее, этот вклад в уширение линий всегда присутствует.

В процессе поглощения фотона (фотолюминесценция) или инжекции носителей (электролюминесценция) электроны и дырки оказываются в возбужденном состоянии. Существует теоретические предпосылки утверждать, что процесс безызлучательной релаксации носителей заряда затруднен, так как разница между подуровнями внутри «валентной зоны» и «зоны проводимости» составляет порядка сотен мэВ, в то время как энергия LO-фононов в квантовой точке составляет порядка единиц-десятков мэВ. Таким образом, релаксация

«горячих» электронов с участием фононов должна приводить к одновременному испусканию нескольких фононов. Такой процесс имеет очень малую вероятность. Неэффективной является и релаксация электронов с участием акустических фононов низкой энергии. Эффект получил название «phonon-bottleneck», согласно этому рассмотрению время жизни возбужденных состояний экситона в квантовой точке должно быть достаточно велико, оценочно на уровне наносекунд, что сравнимо с излучательным временем жизни таких состояний. Экспериментальные же исследования в данной области (особенно для малых частиц) показали, что у системы есть «потайные ходы» эффективной быстрой релаксации электронов до края «зоны проводимости» с характерными временами порядка пикосекунд. Основными кандидатами на объяснение такой быстрой скорости релаксации считают Оже-взаимодействие между электроном и дыркой, в результате которого происходит перераспределение энергии между ними, или электрон-фононное взаимодействие. Таким образом, при рассмотрении люминесцентных свойств квантовых точек можно считать, что все экситоны находятся в основном состоянии.

Рассмотрим тонкое расщепление основного экситонного состояния. Гамильтониан обменного взаимодействия электрона и дырки зависит от симметрии потенциальной ямы. В случае симметричного потенциала основное экситонное состояние (оптически активное, “bright”) дважды вырождено по спине. Но при нарушении этой симметрии вследствие, например, несимметричной формы частиц вырождение по спину снимается, приводя к расщеплению на два подуровня. Более того, конкретно для кремниевых наночастиц показано, что оптически неактивные (“dark”) экситонные состояния также могут вносить вклад в формирование спектра испускания. Оценить вклад тонкого расщепления в уширение линий испускания квантовых точек не представляется возможным, так как это потребует конкретных квантово-механических расчетов.

И, наконец, самый важный компонент уширения линий единичных квантовых точек: экситон-фононное взаимодействие. Взаимодействие экситона с ЛО-фононами приводит к появлению линейчатого спектра (в общем случае довольно сложного), с LA-фононами – к уширению имеющихся линий спектра. Оценка уширения спектра испускания квантовой точки за счет экситон-фононного взаимодействия дает величины порядка десятков мэВ.

Итого, получаем, что ширина спектра отдельной квантовой точки составляет порядка десятков мэВ. Но для оценки среднего по ансамблю и максимально возможной дисперсии точек по размеру мы примем, что спектр единичной точки линейчатый (так как действительно, вклад неоднородности размера точек может на порядки превышать вклад всех других возможных механизмов уширения).

Также примем, что распределение по размерам подчиняется гауссовому закону. «Я не знаю, что значит «сыр», но на Земле мыши ставили на вас опыты». ☺ В смысле, я не знаю, как работает человеческий

энергодисперсионный детектор, но будем считать пики разрешенными в том случае, если их крылья пересекаются на полувысоте. Дополнительно вычтем из расстояния между пиками величину в 20 мэВ для грубого учета уширения за счет электрон-фононного взаимодействия.

Используя уже использованное нами выражение $E_{Si} = 1.12 + \frac{\hbar^2}{8m_0r_{Si}^2} \left(\frac{1}{0.26} + \frac{1}{0.36} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0r}$, получим, что ширина на полувысоте пика красных точек составляет 0.26 нм, желтых – 0.09 нм, зеленых - 0.07 нм. В случае красных точек разброс составляет 1 атомарный слой, а вот либо желтые, либо зеленые точки должны быть почти идеально гомогенными по размеру. Или можно взять и красные, и зеленые точки с разбросом в один атомарный слой, а желтый сделать из их смеси, как и предлагалось в начале задачи.

Вопрос о возбуждении люминесценции. Насколько я понимаю, ставить в светодор УФ-лампу для фото-возбуждения люминесценции квантовых точек никто не будет, как и ЭЛТ или полевой эмиттер для катодолюминесценции. Остается один, самый очевидный вариант – электролюминесценция (в конечном итоге, светодор работает на электричестве все-таки). Как уже было сказано, необходимо диспергировать наши квантовые точки в тонком слое более широкозонного полупроводнике (например, нитрида кремния) и подвести к такому композиту контакты.

Харламова Марианна Вячеславовна

Да можно, для этого надо синтезировать квантовые точки с такими размерами, чтобы ширина запрещенной зоны соответствовала энергии зеленого света ($\lambda =$

$$560 \text{ нм } E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{с}}{5.6 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 3.54 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2.21 \text{ эВ}$$

$$\text{Желтого цвета } \lambda = 600 \text{ нм } E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{с}}{6 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 3.3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2.06 \text{ эВ}$$

И красного цветов $\lambda = 650 \text{ нм}$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} / \text{с}}{6.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 3.0 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1.91 \text{ эВ}$$

Теперь рассчитаем размер частиц, для этого воспользуемся зависимостью E_g от радиуса частицы:

Формула для расчета ширины запрещенной зоны:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1.8 \frac{e^2}{ka}, \text{ где } E_g \text{ – ширина запрещенной зоны объемного материала } \mu$$

– приведенная масса электрона и дырки, k – диэлектрическая проницаемость Si, a – радиус наночастиц.

$$E_g = 1.12 \text{ эВ}$$

$$k = 11.7$$

$$\mu = 1 / ((1/0.3 m_e) + (1/0.3 m_e)) = 0.3 m_e / 2$$

Для расчета было использовано следующие приближение:

Размер нанокристалла много меньше эффективного Борковского радиуса ($a \ll a_B$). В этом случае движение электрона и дырки квантовано, а их поведение может быть описано как поведение невзаимодействующих частиц в потенциальной яме.

$$E(a) := 1.12 - (1.8) \cdot \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{11.7 \cdot a \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}} + \frac{\left[\left(\frac{6.6260710^{-34}}{2 \cdot \pi} \right)^2 \right] \cdot \pi^2}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} + \frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} \right)} \cdot (a)^2 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}}$$

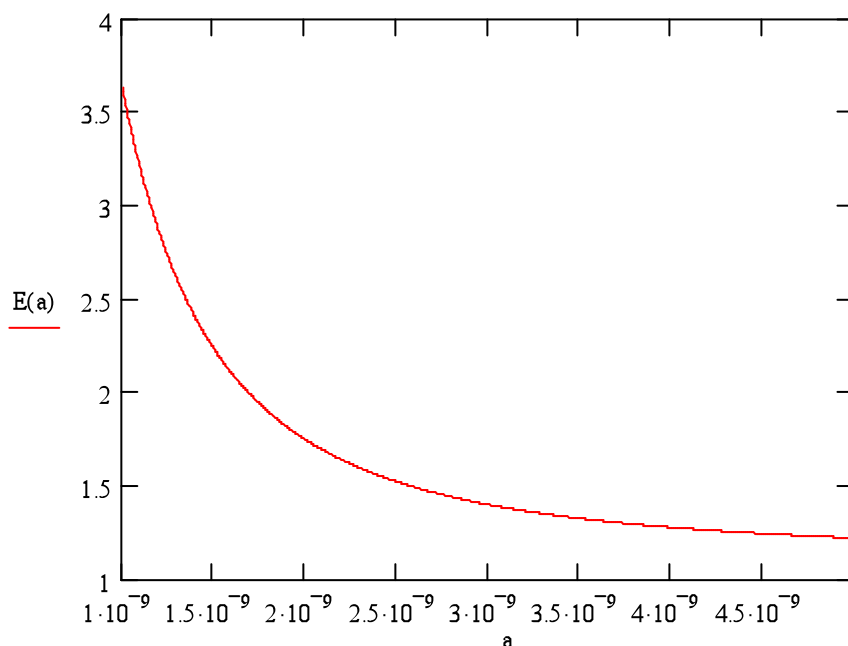
Зависимость ширины запрещенной зоны от размера частиц

Для Зеленого Сигнала требуются частицы 1.5 нм

Для Желтого Сигнала – 1.6 нм

Для Красного сигнала – 1.8 нм

Такие частицы синтезировать можно, однако для их разделения необходимо проводить размерно-селективное осаждение (т.к. нужны практически монодисперсные частицы).



Оценим ширину спектра свечения (в приближении, что наши частицы являются монодисперсными), тогда ширина линии свечения определяется лишь принципом неопределенности. Пусть в возбужденном состоянии частица живет в течение 1 нс, тогда уширения связанное с принципом неопределенности будет равно:

$$\Delta E = \frac{h}{\tau_{\text{аісá.}}} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ \AA} \cdot \tilde{n}}{10^{-9} \tilde{n} \hat{e}} = 6.62 \cdot 10^{-25} \text{ \AA} = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$$

Теперь рассмотрим случай, когда отклонение от среднего значения равно параметру решетки (Для кремния 0.54 нм)

Построим график зависимости длины волны люминесценции (происходит при рекомбинации e в валентную зону) от размера частицы:

$$\lambda(a) := \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1.12 \cdot 1.602 \times 10^{-19} - (1.8) \cdot \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{11.7 \cdot a} + \frac{\left[\left(\frac{6.6260710^{-34}}{2 \cdot \pi} \right)^2 \right] \cdot \pi^2}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} + \frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} \right)} \cdot (a)^2}}$$

Для зеленого света при размере частиц 1.5 ± 0.5 нм полоса свечения будет 340-730 нм

Для желтого света при размере 1.6 ± 0.5 нм – 390-740 нм

Для красного света при размере 1.8 ± 0.5 нм – 480-780 нм

То есть в таких условиях цвета светофора станут неразрешимы для глаза. Таким образом, для использования в светофоре дисперсия должна быть меньше, чем 1 параметр ячейки и равняться ~ 0.1 нм (рассчитана для того, чтобы было возможно разрешить желтую и зеленую линии).

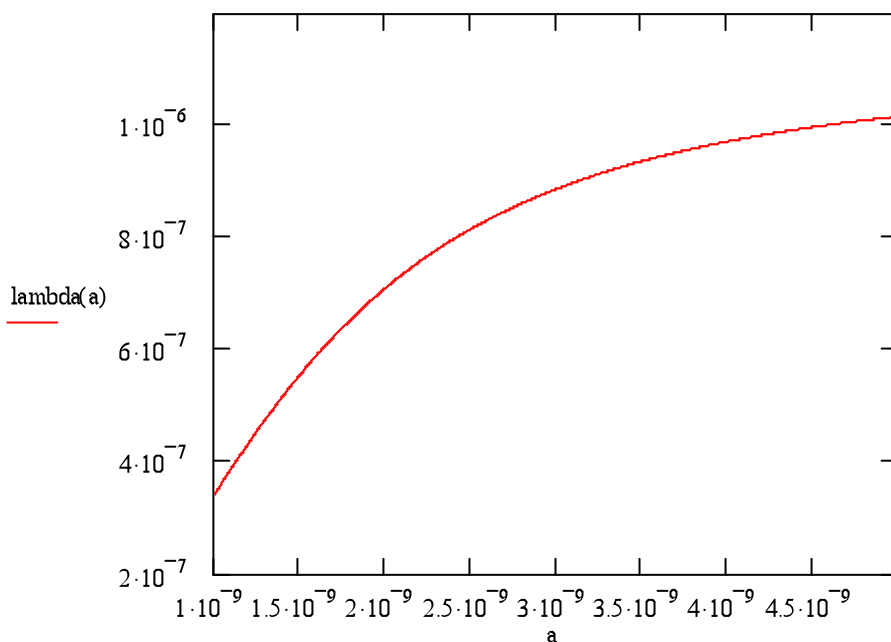


График зависимости длины волны люминесценции ($\lambda(a)$ в м) от размера частиц (м)

В результате рекомбинации экситона в спектре свечения наночастиц может появиться дополнительный пик соответствующий излучательной рекомбинации экситона (этот пик будет смещен в сторону больших длин волн,

по сравнению с пиком, соответствующим рекомбинации через запрещенную зону). В результате ширина линии в спектре будет увеличиваться.

Наличие электрон-фононного взаимодействия наоборот, сужает спектр, т.к. прежде чем рекомбинировать электрон рассеивается на фононах, и понижает свою энергию до уровня потолка зоны проводимости, а затем рекомбинирует.

Способы возбуждения наночастиц Si:

- фотолюминесценция (возбуждение светом с энергией квантов больше, чем ширина запрещенной зоны)
- катодолюминесценция (возбуждение пучком энергетических электронов)

Ромашка Михаил Юрьевич

Кремниевые квантовые точки, конечно, можно использовать для создания дорожного светофора. Но, предупреждаю сразу – стоять такой светофор будет недешево. ☺

Для создания такого светофора нужно решить несколько технических задач:

- а.) для стабильной работы нужно подводить энергию к квантовым точкам;
- б.) нужно переключать цвета светофора (вовремя гасить свечение одних точек и возбуждать свечение других);
- в.) нужно создать достаточную интенсивность (мощность) излучения;
- г.) излучение каждого цвета должно иметь достаточно узкий спектр (если, конечно, не использовать цветные фильтры).

Начнём с подбора размеров квантовых точек. Замечательным свойством этих точек является то, что *их спектр излучения зависит от их размера. Регулируя размер, можно легко регулировать основную частоту излучения фотонов.*

Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Имеем:

$\Delta x \Delta p \approx \hbar$, вставим в эту формулу размер точки и разность импульсов на двух соседних уровнях:

$d \cdot p \approx \hbar$, $d^2 \cdot p^2 \approx \hbar^2$, $d^2 \cdot \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m}$, откуда разность энергии соседних уровней равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2} \quad (1)$$

где d – характерный размер точки, m – эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что $E = h\nu = hc/\lambda$, имеем выражение для длины волны излучения точки:

$$\lambda = \frac{2mcd^2}{h} \quad (2)$$

Выражая отсюда d , получим формулу для вычисления размеров (диаметров) точек:

$$d = \sqrt{\frac{h\lambda}{2mc}} \quad (3)$$

Подставляя в неё эффективную массу электрона для кремниевых точек $m = 0,3m_e$ и длины волн зелёного света $\lambda_3 = 540$ нм, жёлтого $\lambda_{ж} = 590$ нм и красного $\lambda_к = 650$ нм, получим:

$$d_к = 1,62 \text{ нм (для красного),}$$

$$d_{ж} = 1,54 \text{ нм (для жёлтого),}$$

$$d_3 = 1,47 \text{ нм (для зелёного).}$$

Оценим ширину спектра свечения квантовых точек. Запишем соотношение неопределённостей в виде $\Delta E \Delta t \approx \hbar$, $\hbar \Delta \omega \Delta t \approx \hbar$, откуда

$$\Delta \nu \approx \frac{1}{\tau}, \text{ где } \tau \text{ – среднее время жизни электрона на одном из возбуждённых}$$

(неосновных) уровней. Оценим τ как некоторое эффективное «время свободного пробега» атома Si в квантовой точке. Тогда $\tau \approx a_0/v$, где a_0 – боровский радиус, v – средняя скорость. Если бы распределение атомов по

скоростям было максвелловским, то было бы $v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$, где M – масса атома, k –

постоянная Больцмана, T – температура в кельвинах. С другой стороны,

средняя квадратичная скорость атомов равна $v_{\text{н\acute{e}а}} = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$. Возьмём для оценки

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \text{ Имеем: } \Delta \nu = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{2kT}{M}},$$

$\frac{c}{\lambda_1} - \frac{c}{\lambda_2} \approx \frac{c \Delta \lambda}{\lambda^2} = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{2kT}{M}}$, откуда получаем формулу для расчёта ширины линии (в

шкале длин волн):

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{a_0 c} \sqrt{\frac{2kT}{M}} \quad (4)$$

Вычисления дают:

Для красного $\Delta \lambda_к \approx 12$ нм, для жёлтого $\Delta \lambda_{ж} \approx 10$ нм, для зелёного $\Delta \lambda_3 \approx 10$ нм.

Теперь вычислим максимально допустимую дисперсию размеров квантовых точек, при которой цвета светофора разрешаются. Из соотношений длин волн цветов светофора и ширины спектров видно, что допустимая дисперсия длины волны для жёлтого и зелёного равна $D\lambda_{ж} \approx D\lambda_3 \approx 20$ нм, для красного $D\lambda_к \approx 30$ нм. Установим соответствие между дисперсией длины волны и дисперсией размера точки через формулу (2):

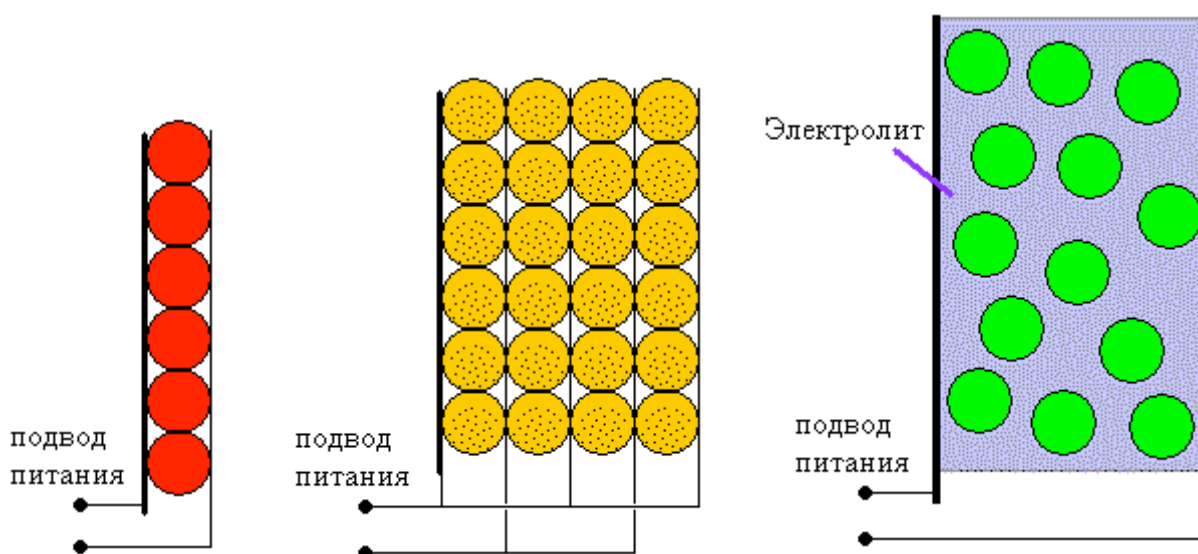
$$D\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2mc(d_2^2 - d_1^2)}{h} \approx \frac{4mcd(d_2 - d_1)}{h} = \frac{4mcd}{h} Dd, \text{ откуда}$$

$$Dd = \frac{h}{4mcd} D\lambda \quad (5)$$

Вычисления дают:

Для красного $Dd_k \approx 0,04$ нм, для жёлтого $Dd_ж \approx 0,03$ нм, для зелёного $Dd_з \approx 0,03$ нм.

Возбуждение свечения и интенсивность. Самым естественным способом возбуждения свечения квантовых точек представляется либо подвод к ним тока, либо освещение их светом с длиной волны, кратной длине волны их излучения. Кремний сам по себе является изолятором, но если в него ввести примесь (например, In или As), он станет полупроводником. Тогда, подав на кремниевые точки напряжение, можно будет сообщить им энергию и возбудить свечение. Подать напряжение можно несколькими способами, показанными на рисунках.



В этих конструкциях используются прозрачные для света тонкие электроды; в конструкции с электролитом это не обязательно (электроды можно установить по бокам от «фонаря» светофора).

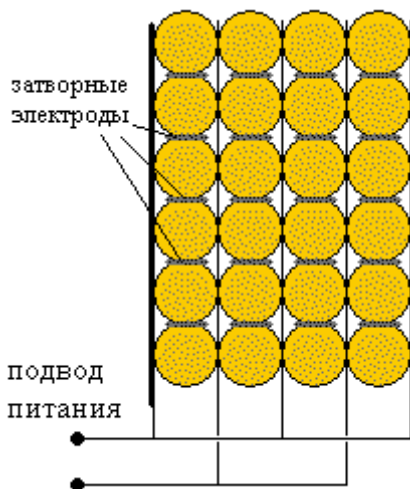
На среднем рисунке использовано несколько плотноупакованных слоёв квантовых точек для создания большей интенсивности.

Для возбуждения свечения можно также просто расположить за слоем квантовых точек достаточно монохроматический источник света с соответствующей длиной волны или фотовспышку со сплошным спектром, или более высокоэнергичные кванты (например, ультрафиолет), которые будут «забрасывать» электроны сразу на много уровней вверх.

Отметим также, что, помимо кремниевых точек, можно использовать другие точки из более прозрачных материалов (например, CdTe, CdSe, ZnSe, ZnS).

Как переключать цвета светофора? Можно подавать на электроды короткие электрические импульсы, чтобы точки светились нужное время, а потом гасли сами, и зажигался другой свет. Можно сделать свечение постоянным, но при этом сделать экраны с управляемой светопропускной способностью (жидкокристаллические; гулять – так гулять☺). А можно ещё

использовать явление кулоновской блокады. Для этого нужно расположить затворные электроды, например, перпендикулярно плоскости рисунка (см. следующий рисунок).



При определённом потенциале затворных электродов проводимость точек резко падает. Таким образом можно добиться быстрого гашения точек.

Роль экситонных эффектов. Экситон состоит из электрона и дырки. Пару «электрон-дырка» можно считать связанной в экситон в случае, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия двух экситонов мала по сравнению с энергией каждого из них. Оценим радиус экситона R (расстояние между электроном и дыркой), при котором это имеет место.

$$E_{\text{int}} = k \frac{e^2}{R} \approx \frac{\hbar^2}{2md^2} = E_{\text{kin}} \quad (k - \text{электрическая постоянная, } e - \text{заряд электрона}),$$

откуда

$$R = \frac{2md^2 ke^2}{\hbar^2} \approx 30 \text{ нм.}$$

То есть, для существования экситона необходимо туннелирование электрона между 20-ю квантовыми точками (через 20 промежутков между ними). Вероятность такого события ничтожно мала, поэтому экситонными эффектами можно пренебречь.

Роль электрон-фононного взаимодействия. Фононы – кванты колебаний кристаллической решётки. Оценим энергию фонона в квантовой точке. Рассмотрим один выделенный электрон (масса m) и одну выделенную пару атомов кремния (общая масса M). Пусть в некоторый момент эти два объекта взаимодействуют, а действие других объектов на них скомпенсировано. В системе центра масс (которую можно считать связанной с атомами в силу их большого превосходства в массе) импульсы объектов равны: $p_1 = p_2$.

Кинетическая энергия выражается через импульс: $E = \frac{p^2}{2m}$. Отсюда следует:

$$2mE \approx 2ME_{\text{ph}}. \text{ Отсюда энергия фонона } E_{\text{ph}} \text{ оценочно равна}$$

$$E_{ph} = \frac{m}{M} E = \frac{m}{M} \frac{\hbar^2}{2md^2} = \frac{\hbar^2}{2Md^2} \quad (6)$$

Переводя энергию фонона в изменение длины волны излученного точкой фотона, имеем:

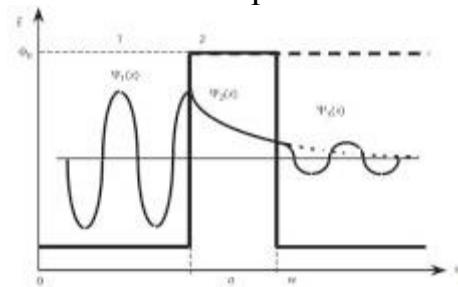
$$\Delta\lambda \approx \frac{\lambda^2 \hbar}{2Mcd^2} \approx 0,002 \text{ нм},$$

т.е. этот эффект тоже ничтожно мал.

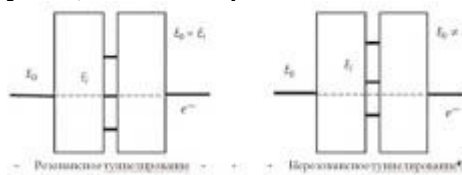
Ф6. Туннельный эффект (физика)



Аллегория...



Волновая функция в случае, если энергия частицы меньше высоты барьера.



Резонансное туннелирование (слева), нерезонансное туннелирование (справа)

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right)$$

Формула 1.

$$k(T) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + Ap$$

Формула 2.

T, K	$k(T), c^{-1}$
78	$4.5 \cdot 10^{-3}$
200	$6.0 \cdot 10^{-3}$
273	2.5

Таблица... ; Одним из основных отличий наноструктур от макроскопических тел является зависимость их химических и физических свойств от размера. Наглядным примером этого служит туннельный эффект, который заключается в проникновении легких частиц (электрона, протона) в области, недоступные для них энергетически. Этот эффект играет важную роль в таких процессах как например перенос заряда в фотосинтетических устройствах живых организмов (стоит заметить, что биологические реакционные центры являются одними из наиболее эффективных наноструктур).

Туннельный эффект можно объяснить волновой природой легких частиц и принципом неопределенности. Благодаря тому, что частицы малого размера не имеют определенного положения в пространстве, для них не существует понятия траектории. Следовательно, для перемещения из одной точки в другую частица не должна проходить по линии, их соединяющей, и таким образом может «обходить» области, запрещенные по энергии. В связи с отсутствием у электрона точной координаты, его состояние описывают с помощью волновой функции, характеризующей распределение вероятности по координате. На рисунке показан типичный вид волновой функции при туннелировании под энергетический барьер.

Вероятность p проникновения электрона сквозь потенциальный барьер зависит от высоты U и ширины последнего l (**формула 1, слева**), где m – масса электрона, E – энергия электрона, h – постоянная Планка с чертой.

1. Определите вероятность, того что электрон туннелирует на расстояние 0.1 нм, если разность энергий $U - E = 1$ эВ (**2 балла**). Рассчитайте разность энергий (в эВ и кДж/моль), при которой электрон сможет туннелировать на расстояние 1 нм с вероятностью 1% (**2 балла**).

Одним из наиболее заметных следствий туннельного эффекта является необычная зависимость константы скорости химической реакции от температуры. При уменьшении температуры константа скорости стремится не к 0 (как можно ожидать из уравнения Аррениуса), а к постоянному значению, которое определяется вероятностью туннелирования ядер p (**формула 2, слева**), где A – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации. Это можно объяснить тем, что при высоких температурах в реакцию вступают только те частицы, энергия которых выше энергии барьера, а при низких температурах реакция идет исключительно за счет туннельного эффекта.

2. Из приведенных ниже экспериментальных данных определите энергию активации и вероятность туннелирования (**3 балла**).

$T, K; k(T), c^{-1}$
 78; 4.5×10^{-3}
 200; 6.0×10^{-3}

273; 2.5

В современных квантовых электронных устройствах используется эффект резонансного туннелирования. Этот эффект проявляется, если электрон встречает два барьера, разделенные потенциальной ямой. Если энергия электрона совпадает с одним из уровней энергии в яме (это – условие резонанса), то общая вероятность туннелирования определяется прохождением через два тонких барьера, если же нет – то на пути электрона встает широкий барьер, который включает потенциальную яму, и общая вероятность туннелирования стремится к 0.

3. Сравните вероятности резонансного и нерезонансного туннелирования электрона при следующих параметрах: ширина каждого из барьеров 0.5 нм, ширина ямы между барьерами 2 нм, высота всех потенциальных барьеров относительно энергии электрона равна 0.5 эВ (3 балла). В каких устройствах используется принцип туннелирования (3 балла)?

Решение

1. Рассчитаем вероятность переноса ($1 \text{ эВ} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Дж}$, $m(e) = 9.1 \times 10^{-31} \text{ кг}$).

(1)

Рассчитаем разность энергий, для которой вероятность туннелирования равна 1 % (2)

Выразим эту энергию из расчета на 1 моль (3)

2. Если проанализировать данные приведенные в таблице, то можно заметить, что при переходе от 273 К к 200 К скорость реакции падает почти на 3 порядка, а при переходе от 200 К к 78 К всего на одну четверть. Из этого можно сделать вывод, что активационная часть затухает быстро, и при 78 К практически равна 0: (4)

Зная величину туннельной составляющей в скорости реакции, можем найти активационную: (5)

Тогда энергия активации будет равна: (6), $E_A = 46.1 \text{ кДж/моль}$

Найдем вероятность туннелирования: (7)

3. Для резонансного случая вероятность переноса будет равна произведению вероятностей переноса через два отдельных барьера, то есть можно говорить, что происходит туннелирование через барьер, ширина которого равна суммарной ширине двух барьеров: $l_1 + l_3 = 1 \text{ нм}$. (8)

Для случая нерезонансного туннелирования толщина общего барьера будет больше в три раза: $l = l_1 + l_2 + l_3 = 3 \text{ нм}$, поэтому предыдущая вероятность возводится в куб: (9).

Вероятность нерезонансного туннелирования практически равна 0.

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-12}}{1.05 \cdot 10^{-34}}\sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}\right) = \exp(-1.02) \approx 0.36 = 36\% \quad (1)$$

$$U-E = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar \ln p}{2l}\right)^2 \quad (2)$$

$$U-E = \frac{1}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}}\left(\frac{1.05 \cdot 10^{-34} \ln 0.01}{2 \cdot 10^{-12}}\right)^2 = 3.2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0.2 \text{ эВ}$$

$$(U-E)N_A = 3.2 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.93 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 19.3 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

$$k(T_1) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right) + pA \approx pA \quad (4)$$

$$k(T) = k(T_1) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5)$$

$$E_A = \frac{RT_2 T_3}{T_2 - T_3} \ln\left(\frac{k(T_2) - k(T_1)}{k(T_1) - k(T_2)}\right) \quad (6)$$

$$A = (k(T_2) - k(T_1)) \exp\left(\frac{E_A}{RT_3}\right) \approx k(T_2) \exp\left(\frac{E_A}{RT_3}\right) = 4.5 \cdot 10^9 \quad (7)$$

$$p = \frac{k(T_1)}{A} = 1.0 \cdot 10^{-12}$$

$$p = p_1 p_2 = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) \exp\left(-\frac{2l_2}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = \exp\left(-\frac{2(l_1 + l_2)}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-7}}{1.05 \cdot 10^{-34}}\sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 0.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}\right) = \exp(-7.27) \approx 7.0 \cdot 10^{-4} = 0.07\% \quad (8)$$

$$p = \exp\left(-\frac{2(l_1 + l_2 + l_3)}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = \left[\exp\left(-\frac{2(l_1 + l_2)}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right)\right]^2 = 3.4 \cdot 10^{-10} \quad (9)$$

Ответы.

1. 36%; 0.2 эВ = 19.3 кДж/моль.

2. 1.0×10^{-12} .

3. 0.07%; 3.4×10^{-10} .

Автор – асп. И.О.Глебов

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Определите вероятность, того что электрон туннелирует на расстояние 0.1 нм, если разница энергий $U - E = 1$ эВ (2 балла). Рассчитайте разность энергий (в эВ и кДж/моль), при которой электрон сможет туннелировать на расстояние 1 нм с вероятностью 1% (2 балла).

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right)$$

$$l = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м,}$$

$$U-E = 1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж (на один электрон)}$$

Воспользуемся справочными данными:

$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Подставляя данные в формулу, получаем: $p = 0,235 = 23,5 \%$

$$p = 1\% = 0,01, l = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м},$$

$$U-E = (-\hbar \cdot \ln p / 2l)^2 / 2m$$

$$U-E = 3,2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0,2 \text{ эВ} = 19,5 \text{ кДж/моль}$$

2. Из приведенных ниже экспериментальных данных определите энергию активации и вероятность туннелирования (3 балла).

$$k(T) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + Ap,$$

Для решения поставленной задачи воспользуемся численными методами.

$T, \text{ К}$	$k(T), \text{ с}^{-1}$
78	$4.5 \cdot 10^{-3}$
200	$6.0 \cdot 10^{-3}$
273	2.5

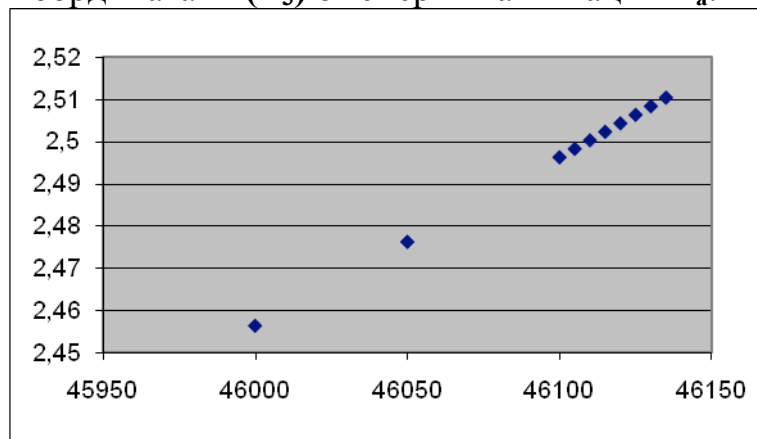
Выражаем множитель A из уравнений для первых двух температур:

$$A = \frac{k(T_1) - k(T_2)}{\exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_1}\right) - \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_2}\right)}$$

Подставляем полученное выражение в уравнение для $T_3 = 273\text{ К}$ (слагаемым Ap в данном случае можно пренебречь, поскольку при 273 К оно много меньше, чем экспонента)

$$k(T_3) = \frac{k(T_1) - k(T_2)}{\exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_1}\right) - \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_2}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_3}\right)$$

Данное уравнение может быть решено только численно. Строим график в программе Excel в координатах $k(T_3)$ от энергии активации E_a :



Фрагмент численных данных моделирования:

E_a $k(273)$

46105	2,498138
46110	2,500149
46115	2,502161

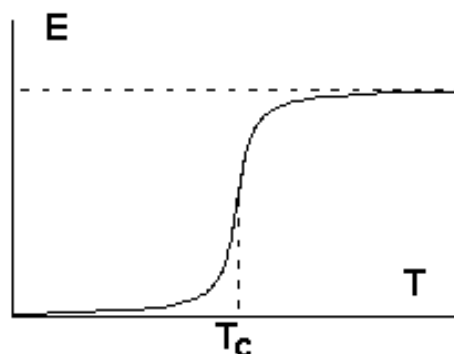
Таким образом, $E_a = 46,11$ кДж/моль (функция монотонна, поэтому имеет только одно решение).

Подставляя полученное значение в уравнение для A и в исходное уравнение, находим:

$$A = 1,679 \cdot 10^9$$

$$p = 2,68 \cdot 10^{-12}$$

Однако данный метод дает лишь приближенные значения, потому что, строго говоря, энергия активации процесса, включающего туннельный переход, строго говоря, зависит от температуры. Характер такой зависимости показан на рисунке. Величина T_c называется критической температурой туннелирования. Она приблизительно указывает температуру, выше которой реакция протекает по



классическому надбарьерному механизму, а ниже которой - туннельно. При высоких температурах число частиц с энергией E , превышающей высоту барьера, велико, вероятность преодолеть барьер для них также велика, и, таким образом, они вносят основной вклад в скорость реакции. Это случай классического надбарьерного протекания реакции. При $T \rightarrow 0$ все частицы имеют энергию нулевых колебаний, т.е. находятся вблизи дна потенциальной ямы. Реакция в этом случае протекает только туннельным образом, преодолевая барьер в его самой широкой части. При промежуточных температурах в константу скорости реакции будет вносить основной вклад группа частиц с энергией E , для которых произведение равновесной заселенности на вероятность перехода максимально.

Таким образом, примененный выше подход верен только для температур вблизи T_c . В рассматриваемом случае это может показаться спорным. Проверим полученный результат, приняв, что при T_1 имеет место только туннелирование, при T_3 - только классическое над барьерное протекание реакции, а при T_2 наблюдаются оба процесса.

Тогда

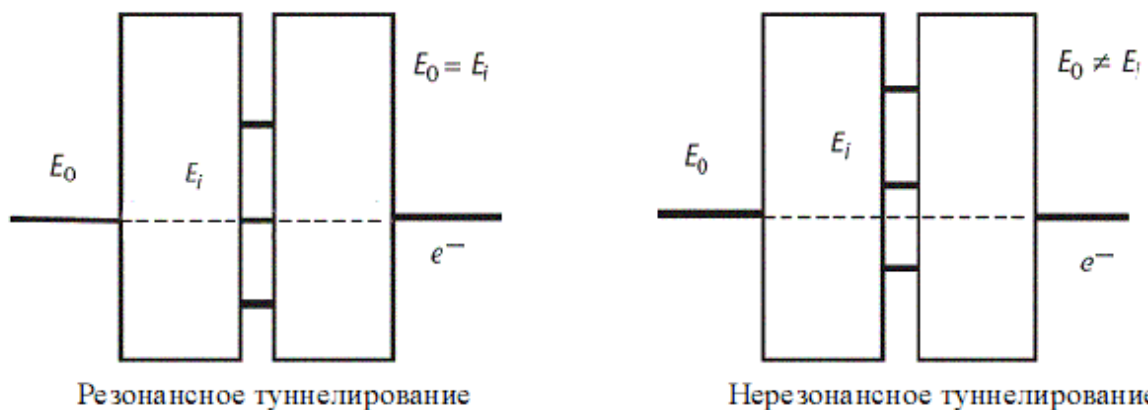
$$\frac{k(T_2) - k(T_1)}{k(T_3)} = \exp\left(-\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_3}\right)\right) = \exp\left(-\frac{E_a \cdot (T_3 - T_2)}{R \cdot T_2 \cdot T_3}\right)$$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k(T_2) - k(T_1)}{k(T_3)}\right) \cdot T_2 \cdot T_3}{T_2 - T_3} = \frac{8,314 \cdot \ln\left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2,5}\right) \cdot 200 \cdot 273}{73} = 46,13 \text{ кДж/моль}$$

$$A = \frac{k(T_3)}{\exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_3}\right)} = 1,57 * 10^9, p = k(T_1)/A = 2,86 * 10^{-12}$$

Таким образом, двумя методами получен одинаковый результат. Рассчитанная энергия активации отвечает участку вблизи критической температуры туннелирования.

3. Сравните вероятности резонансного и нерезонансного туннелирования электрона при следующих параметрах: ширина каждого из барьеров 0.5 нм, ширина ямы между барьерами 2 нм, высота всех потенциальных барьеров относительно энергии электрона равна 0.5 эВ (3 балла). В каких устройствах используется принцип туннелирования (3 балла)?



Резонансное туннелирование: прохождение через два тонких барьера, вероятность всего процесса - произведение вероятностей каждого из этапов.

$$p_r = p_1 * p_2, l_1 = l_2 = 0,5 \text{ нм} = 0,5 * 10^{-9} \text{ м}, U - E = 0,5 \text{ эВ} = 0,5 * q \text{ Дж} = 0,5 * 1,602 * 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$p_1 = p_2 = 0,02676,$$

$$p_r = p_1^2 = 7,16 * 10^{-4}$$

Нерезонансное туннелирование: вероятность прохождения сквозь барьер, толщина которого складывается из толщин каждого из барьеров и ширины потенциальной ямы.

$$l = l_1 + l_2 + l_3$$

$$l_1 = l_2 = 0,5 \text{ нм} = 0,5 * 10^{-9} \text{ м}, l_3 = 2 \text{ нм} = 2 * 10^{-9} \text{ м}, U - E = 0,5 \text{ эВ} = 0,5 * q \text{ Дж} = 0,5 * 1,602 * 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$l = l_1 + l_2 + l_3 = (0,5 + 0,5 + 2) * 10^{-9} = 3 * 10^{-9} \text{ нм}$$

$$p_{nr} = 3,67 * 10^{-10}$$

Таким образом, вероятность нерезонансного туннелирования меньше резонансного на 6 порядков.

Данный принцип – туннелирование легких частиц (в данном контексте – электронов) через потенциальный барьер – используется на практике в ряде устройств, таких как

- **сканирующий туннельный микроскоп;**
- полевые транзисторы (туннелирование через p-n –переход, например, структуры типа металл-оксид-полупроводник – **flash-память**);
- туннельные диоды (**генераторы и высокочастотные переключатели** – вплоть до области СВЧ);
- **стабилитрон** – полупроводниковый диод, предназначенный для стабилизации напряжения в источниках питания;
- автоэлектронная эмиссия электронов из металлов **холодные металлические катоды** используются: для получения *рентгеновских вспышек* или *электронных пучков*, выводимых наружу сквозь тонкую фольгу; для *накачки в квантовых генераторах*; для *формирования электронных сгустков* при коллективном ускорении тяжелых ионов).

Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Определите вероятность, того что электрон туннелирует на расстояние 0.1 нм, если разность энергий $U - E = 1$ эВ. Рассчитайте разность энергий (в эВ и кДж/моль), при которой электрон сможет туннелировать на расстояние 1 нм с вероятностью 1%.

Воспользуемся формулой для вероятности проникновения электрона сквозь потенциальный барьер, любезно приведенной автором задачи.

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = 0.36 \quad (36\%)$$

Перепишем формулу в виде: $U - E = \frac{\hbar^2 (\ln p)^2}{8 m l^2} \approx 10.5 \quad / \quad (0.2)$

2. Из приведенных экспериментальных данных определите энергию активации и вероятность туннелирования.

Используем уравнение Аррениуса с учетом возможности туннелирования ядер:

$$k(T) \approx A \left[\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + p \right]$$

Для решения используем следующий прием: примем, что при высоких температурах (2 и 3 точки) $p \ll \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$, построим зависимость $\ln k - 1/T$, оценив таким образом A и E_A . Далее, используя точку 1, оценим величину p . Финальным шагом запишем систему из трех уравнений с тремя неизвестными, численно решим ее в пакете Mathematica, используя в качестве стартовых значений A , E_A и p наши оценочные величины.

Получаем: $\tilde{A} = 1.7 \cdot 10^7 \text{ }^{-1}$; $\tilde{A} = 46 \text{ } / \text{ } ; p = 2.7 \cdot 10^{-12}$.

3. Сравните вероятности резонансного и нерезонансного туннелирования электрона при следующих параметрах: ширина каждого из барьеров 0.5 нм, ширина ямы между барьерами 2 нм, высота всех потенциальных барьеров относительно энергии электрона равна 0.5 эВ. В каких устройствах используется принцип туннелирования?

Вычислим вероятность проникновения для случая резонансного туннелирования (перемножив вероятности туннелирования через каждый из барьеров):

$$p = \exp\left(-\frac{4 \cdot 0.5 \cdot 10^{-9}}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) = 7.2 \cdot 10^{-4}$$

Для нерезонансного туннелирования получаем:

$$p = \exp\left(-\frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{-9}}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right) = 3.7 \cdot 10^{-10}$$

Принцип туннелирования используется в сканирующем туннельном микроскопе ☺.

А еще в туннельных диодах (диодах Эсаки), полевом эмиссионном микроскопе (и любых устройствах, основанных на автоэлектронной эмиссии: холодные металлические катоды для накачки в квантовых генераторах, растровых электронных микроскопах), SQUID-магнетометрах (и вообще любых устройствах, основанных на эффекте Джозефсона).

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Определим вероятность того, что электрон туннелирует на расстояние 1 нм при разнице энергий в 1 эВ. Масса электрона $9.1 \cdot 10^{-31}$ кг.

$$p = \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-10}}{1.054 \cdot 10^{-34} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{n}} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{n}}\right) = \exp(-1,02) = 0,36 = 36\%$$

Теперь рассчитаем разность энергий:

$$E = \frac{1}{2m} \left(\frac{\ln p \cdot \hbar}{2l}\right)^2 = \frac{1}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} \left(\frac{\ln 0.01 \cdot 1.054 \cdot 10^{-34} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{n}}{2 \cdot 10^{-9}}\right)^2 = 3.24 \cdot 10^{-20} \tilde{A} \cdot \tilde{n}$$

В КДж/моль и эВ равно:

$$E = \frac{3.24 \cdot 10^{-20} \tilde{A} \cdot \tilde{n}}{1.602 \cdot 10^{-19} \tilde{A} \cdot \tilde{n} / \hat{A}} = 0.202 \hat{A}$$

$$E = 3.24 \cdot 10^{-20} \tilde{A} \cdot \tilde{n} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \hat{A} / \hat{A} = 19500 \tilde{A} \cdot \tilde{n} / \hat{A} = 19.5 \hat{A} \cdot \tilde{n} / \hat{A}$$

2. Предположим, что при температуре 78К скорость реакции определяется только туннелированием, а при температуре 273 К туннелирование не вносит существенного вклада в константу скорости, тогда можно составить следующую систему уравнений:

$$4.5 \cdot 10^{-3} = Ap(1)$$

$$2.5 = A \exp\left(-\frac{E_a}{8,31 \cdot \hat{A} \hat{\alpha} / \hat{E} \cdot 273 \hat{E}}\right) \quad (2)$$

$$6.0 \cdot 10^{-3} = A \exp\left(-\frac{E_a}{8,31 \cdot \hat{A} \hat{\alpha} / \hat{E} \cdot 200 \hat{E}}\right) + Ap(3)$$

$$\hat{p} = 4.5 \cdot 10^{-3} / A$$

Подставим :

$$6.0 \cdot 10^{-3} = A \exp\left(-\frac{E_a}{8,31 \cdot \hat{A} \hat{\alpha} / \hat{E} \cdot 200 \hat{E}}\right) + 4.5 \cdot 10^{-3}$$

$$1.5 \cdot 10^{-3} = A \exp\left(-\frac{E_a}{8.31 \cdot 200}\right)$$

$$2.5 = A \exp\left(-\frac{E_a}{8.31 \cdot 273}\right)$$

$$\ln 1.5 \cdot 10^{-3} = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \cdot 200} \quad (4)$$

$$\ln 2.5 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \cdot 273} \quad (5)$$

Вычитая (4) из (5) получим :

$$E_a = \frac{\ln 1.5 \cdot 10^{-3} - \ln 2.5}{\frac{1}{8.31 \cdot 273} - \frac{1}{8.31 \cdot 200}} = \frac{-7.42}{-1.609 \cdot 10^{-4}} \text{ эВ} = 46.1 \text{ эВ}$$

Теперь рассчитаем A:

$$A = \frac{2.5}{\exp\left(-\frac{E_a}{8.31 \cdot 273}\right)} = \frac{2.5}{\exp(-20,3)} = 1.64 \cdot 10^9$$

Отсюда вероятность туннелирования:

$$p = \frac{4.5 \cdot 10^{-3}}{1.64 \cdot 10^9} = 2.75 \cdot 10^{-12}$$

3. Рассчитаем вероятность резонансного туннелирования. Она будет

$$p(\text{рез}) = p_{\text{тунн}} \cdot p_{\text{рез}} = \left(\exp\left(-\frac{5 \cdot 10^{-10} \text{ эВ}}{1.054 \cdot 10^{-34} \text{ эВ} \cdot \hbar} \sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ эВ} \cdot 0,8 \cdot 10^{-19} \text{ эВ}}\right)\right)^2 = (\exp(-1,81))^2 = 0,027 = 2,7\%$$

определяется как квадрат вероятности прохождения через тонкий барьер:

$$p(\text{барьер}) = p_{\text{тунн}} = \exp\left(-\frac{3 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}}{1.054 \cdot 10^{-34} \text{ эВ} \cdot \hbar} \sqrt{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ эВ} \cdot 0,8 \cdot 10^{-19} \text{ эВ}}\right) = \exp(-10,86) = 1.92 \cdot 10^{-5} = 0,00192\%$$

В случае нерезонансного туннелирования вероятность равна:

Хорошо видно, что вероятность резонансного туннелирования много больше вероятности нерезонансного туннелирования.

Принцип туннелирования используется, например, в туннельных диодах. В туннельном диоде степень легирования p и n областей увеличена до такой степени, что напряжение пробоя становится равным нулю, и диод проводит ток в обратном направлении. При этом, во время прямого включения имеет место т.

н. «квантово-механическое туннелирование». Этот эффект создаёт на прямом участке вольт -амперной характеристики участок, где увеличение прямого напряжения сопровождается уменьшением силы тока. Эта область «отрицательного дифференциального сопротивления» используется в твердотельной версии динатронного генератора, где обычно применяется электровакуумный тетрод.

Туннельные диоды находят широкое применение в качестве генераторов и высокочастотных переключателей, работают на частотах во много раз превышающих частоты работы тетродов — фактически, вплоть до области СВЧ.

Кроме того, на туннельном эффекте основан эффект Джозефсона. Различают стационарный и нестационарный эффекты:

Стационарный эффект

При пропускании через контакт тока, величина которого не превышает критическую, падение напряжения на контакте отсутствует (несмотря на наличие слоя диэлектрика). Эффект этот вызван тем, что электроны проводимости проходят через диэлектрик без сопротивления за счёт туннельного эффекта.

Нестационарный эффект

При пропускании через контакт тока, величина которого превышает критическую, на контакте возникает падение напряжения U , и контакт при этом начинает излучать электромагнитные волны. При этом частота такого излучения определяется как $\nu = \frac{2eU}{h}$, где e — заряд электрона, h — постоянная

Планка.

Возникновение излучения связано с тем, что объединённые в пары электроны, создающие сверхпроводящий ток, при переходе через контакт приобретают избыточную по отношению к основному состоянию сверхпроводника энергию $2eU$. Единственная возможность для пары электронов вернуться в основное состояние — это излучить квант электромагнитной энергии $h\nu = 2eU$.

Используя нестационарный эффект Джозефсона, можно измерять напряжение с очень высокой точностью.

Эффект Джозефсона используется в сверхпроводящих интерферометрах, содержащие два параллельных контакта Джозефсона. При этом сверхпроводящие токи, проходящие через контакт могут интерферировать. Оказывается, что критический ток для такого соединения чрезвычайно зависит от внешнего магнитного поля, что позволяет использовать устройство для очень точного измерения магнитных полей.

Ромашка Михаил Юрьевич

1. Вероятность туннелирования в первом задании просто вычисляется по приведённой формуле (только нужно перевести все данные в одну систему единиц). Она равна

$$p = 0,36 \text{ (36\%)}$$

Чтобы найти разность энергий во второй части этого задания, нужно выразить

$$\text{её из приведённой формулы. Получается } \Delta E = \frac{\left(\frac{\hbar}{2l} \ln p\right)^2}{2m} =$$

$$= 0,2 \text{ эВ} = 19,26 \text{ кДж/моль}$$

2. Запишем формулу $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) + Ap$. Из данных экспериментов видно, что в третьем эксперименте туннелирование ядер почти не даёт вклад a , и вторым членом можно пренебречь.

$$\text{Имеем: } k_3 = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT_3}\right). \quad (1)$$

С другой стороны, данные первых двух опытов говорят о том, что в первом опыте основной вклад даёт второй член (Гипотеза 1).

$$\text{Имеем: } k_1 \approx Ap. \quad (2)$$

Решая систему уравнений (1)-(2), имеем:

$$\ln \frac{k_3 - k_1}{k_2 - k_1} = \frac{E_A}{k} \cdot \frac{T_3 - T_2}{T_3 T_2}, \text{ откуда находим}$$

$$E_A = 0,765 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 0,48 \text{ эВ}$$

Зная это, из (1) находим константу A . Она равна $A = 1,21 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Зная это, из (2) находим p .

$$p = 3,72 \cdot 10^{-12}$$

Зная все параметры, проверяем Гипотезу 1, и она выдерживает проверку.

3. Вероятность резонансного туннелирования равна произведению вероятностей прохождения каждого из барьеров. Пользуясь той же формулой, что и в первом вопросе, получаем

$$p(\text{резонансного}) = 7,2 \cdot 10^{-4},$$

$$p(\text{нерезонансного}) = 3,6 \cdot 10^{-10}.$$

Туннельный эффект и спользуется в туннельном микроскопе, туннельных диодах, одноэлектронных транзисторах. Туннельным эффектом описывается альфа-распад ядер. Туннельный эффект используется при синтезе тяжелых ядер.

Ф7. Оптический пинцет (физика)



Аллегория...

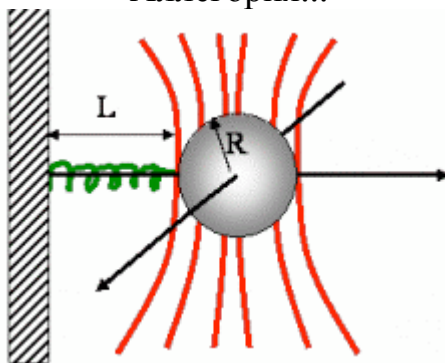


Рис. 1. Схема эксперимента

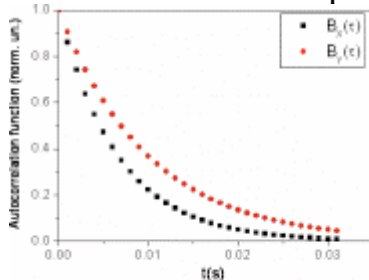


Рис. 2. Автокорреляционная функция колебания частицы в оптической ловушке ; На сегодняшний день так называемый метод оптического пинцета широко применяется для изучения микро- и нанообъектов. Этот метод заключается в захвате микрообъектов, помещенных в кювету с жидкостью, сильно сфокусированным лазерным пучком. Захват обеспечивается действием сил светового давления на частицу со стороны лазерного пучка. В большинстве случаев эффективный потенциал такой оптической ловушки вблизи положения устойчивого равновесия аппроксимируется потенциалом гармонического осциллятора. Колебания частицы, амплитуда которых, как правило, составляет не более сотни нанометров, регистрируются по смещению лазерного луча, рассеянного на захваченном объекте, с помощью четырехсекционного фотодиода. При этом считается, что показания позиционно-чувствительного диода прямо пропорциональны смещениям объекта. Метод оптического пинцета применяется также для определения упругих свойств макромолекул, например, ДНК и полимеров. Для этого один «конец» молекулы иммобилизуют на подложку, а на второй закрепляют сферическую микрочастицу, захватываемую с помощью «оптического пинцета».

Рассмотрим эксперимент по изучению упругих свойств некоторой линейной макромолекулы (см. рисунки). С одного конца макромолекула длиной $L=0.5\mu\text{м}$ закреплена на подложке, к ее другому концу прикреплена сферическая частица диоксида кремния диаметром $D=1$ микрон. Система помещена в водную среду (динамическая вязкость $\eta=0.001$ Па*с) при комнатной температуре. Сферическая частица, находясь в положении равновесия, захватывается оптическим пинцетом. Сигнал с квадрантного фотодиода регистрируется четырехканальным аналого-цифровым преобразователем с частотой дискретизации 10кГц по каждому из каналов. В ходе эксперимента определяются автокорреляционные функции колебаний частицы по координатам x и y . Ось x совпадает направлением молекулы.

1. По графикам получаемых корреляционных функций (см. рисунки) оцените коэффициент жесткости оптической ловушки, а также коэффициент жесткости макромолекулы (5 баллов).

Далее ловушку начали отодвигать в положительном направлении вдоль оси x , при этом захваченная частица также начала менять свое местоположение.

2. Оцените максимально возможное смещение частицы, если длина волны лазера, используемого в эксперименте, равна 1064 нм (5 баллов).

Решение

1. Уравнение движения

Задача о движении частицы в оптической ловушке эквивалентна задаче о движении броуновской частицы. Из-за температурных флуктуаций в жидкости, в которую помещена частица, частица совершает случайные колебания. Уравнение движения захваченной частицы (в проекции на ось x) имеет вид: **(1)**

Здесь должны быть сделаны следующие допущения:

- Сила вязкого трения, действующая на частицу равна **(2)**, где R – радиус частицы, η – динамическая вязкость (формула Стокса)
- Всю массу считаем сосредоточенной в частице, массой макромолекулы пренебрегаем
- Колебания частицы малы и считаются линейными (при смещении частицы из положения равновесия на нее действует возвращающая сила, пропорциональная смещению с эффективным коэффициентом жесткости k_{eff})
- Эффективный коэффициент жесткости k_{eff} считаем слагающимся из двух частей: из коэффициента жесткости оптической ловушки и коэффициента жесткости макромолекулы: **(3)**
- Аналогичное уравнение можно записать и в проекции на ось y : **(4)**
- с той лишь разницей, что в этом случае вместо эффективного коэффициента жесткости стоит коэффициент жесткости оптической ловушки (в поперечном направлении считаем, что макромолекула не вносит изменения в колебания частицы).

2. Оценка членов в уравнении движения

Сравним вклад различных слагаемых в уравнениях движения (1, 4). Движение частицы можно представить как набор гармоник, тогда уравнения движения переписутся в виде: (5)

где X_0 , Y_0 – амплитуды соответствующих Фурье-гармоник колебаний частицы в ловушке. Сравним модули первых двух слагаемых и определим частоту на которой они сравниваются.

Оценим массу и коэффициент сопротивления для суспензии частиц радиусом 1 мкм и плотностью 5 г/см³ (SiO₂): (17). Вклад от первых двух слагаемых сравнивается при характерных частотах порядка (18), что значительно превышает частоты, наблюдаемые в эксперименте. (По условию, частота дискретизации АЦП равна 10кГц, и более высокие частоты не наблюдаются.) На наблюдаемых частотах вклад первого слагаемого на три порядка меньше второго. Таким образом, первым слагаемым можно пренебречь и считать осциллятор сильно затухающим. Уравнения движения примут вид: (6)

Где характерные частоты равны: (7)

3. Выражение для случайной силы (броуновское движение)

Выражение для броуновской силы (может быть найдено в учебнике по статистической физике или найдено самостоятельно): (8)

(Считаем случайный процесс дельта-коррелированным.)

4. Получение выражения для спектра мощности колебаний частицы

Подставив выражение для броуновской силы в исходное уравнение движения, и, рассматривая фурье-образ автокорреляционной функции (т.е. спектр мощности) колебания частицы в ловушке, получаем выражение для спектра мощности: (9)

5. Получение выражения для автокорреляционной функции

Автокорреляционная функция и спектр мощности связаны преобразованием Фурье. Проводя обратное Фурье преобразование спектра мощности, получаем для автокорреляционной функции: (10)

6. Определение «характерной частоты» по графикам

Из графиков «характерные частоты» для колебаний по осям x и y равны соответственно: (11)

7. Оценка коэффициентов жесткости, определение коэффициента жесткости ловушки и макромолекулы

Коэффициент жесткости ловушки равен: (12)

8. Оценка максимального смещения

При хорошей фокусировке размер области фокусировки (и, соответственно, размер оптической ловушки) сравним с длиной волны. Считая в пределах ловушки ее потенциал равным потенциалу гармонического осциллятора, а вне ловушки – равным нулю, максимальную силу можно оценить следующим образом: (13). Максимальное смещение соответственно равно: (14)

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} - k_{\text{эф}}x + F_T \quad (1)$$

$$F = -\gamma\dot{x} = -6\pi R\eta\dot{x} \quad (2)$$

$$F_{\text{упр}}(x) = -k_{\text{связ}}x - k_{\text{моле}}x = -k_{\text{эф}}x \quad (3)$$

$$m\dot{y} = -\gamma\dot{y} - k_{\text{связ}}y + F_T \quad (4)$$

$$mX_0\omega^2 - \gamma X_0\omega - k_{\text{эф}}X_0 + F_T = 0 \quad (5)$$

$$mY_0\omega^2 - \gamma Y_0\omega - k_{\text{связ}}Y_0 + F_T = 0$$

$$\dot{x} - \omega_x x = F_T / \gamma \quad (6)$$

$$\dot{y} - \omega_y y = F_T / \gamma$$

$$\omega_x = \frac{k_{\text{эф}}}{6\pi R\eta} \quad (7)$$

$$\omega_y = \frac{k_{\text{связ}}}{6\pi R\eta}$$

$$F(t) = \sqrt{2D}n(t), \quad \langle n(t)n(t+\tau) \rangle = \delta(\tau), \quad D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (8)$$

$$P_x(\omega) = \frac{2D}{\omega^2 + \omega_x^2} \quad (9)$$

$$P_y(\omega) = \frac{2D}{\omega^2 + \omega_y^2}$$

$$B_x(\tau) \sim \exp(-\omega_x |\tau|) \quad (10)$$

$$B_y(\tau) \sim \exp(-\omega_y |\tau|)$$

$$\omega_x = 150 \Gamma\eta \quad (11)$$

$$\omega_y = 100 \Gamma\eta$$

$$k_{\text{связ}} = \omega_y 6\pi R\eta = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м} = 1,9 \text{ пН/мкМ}$$

$$k_{\text{эф}} = \omega_x 6\pi R\eta = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м} = 2,8 \text{ пН/мкМ} \quad (12)$$

$$k_{\text{моле}} = k_{\text{эф}} - k_{\text{связ}} = 6\pi R\eta(\omega_x - \omega_y) = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м} = 0,9 \text{ пН/мкМ}$$

$$F_{\text{max}} = k_{\text{связ}}\lambda = 2 \text{ пН} \quad (13)$$

$$L_{\text{max}} = F_{\text{max}} / k_{\text{моле}} = 2,2 \text{ мкМ} \quad (14)$$

$$k_{\text{связ}} = \omega_y 6\pi R\eta = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м} = 1,9 \text{ пН/мкМ}$$

$$k_{\text{моле}} = k_{\text{эф}} - k_{\text{связ}} = 6\pi R\eta(\omega_x - \omega_y) = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м} = 0,9 \text{ пН/мкМ} \quad (15)$$

$$L_{\text{max}} = F_{\text{max}} / k_{\text{моле}} = 2,2 \text{ мкМ} \quad (16)$$

$$m = 4/3 \rho \pi R^3 \simeq 4,2 \cdot 10^{-15} \text{ кг}, \quad \gamma = 6\pi R\eta \simeq 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ кг/с} \quad (17)$$

$$\omega \simeq \gamma/m \simeq 10^7 \text{ Гц} \quad (18)$$

Ответы:

Коэффициент жесткости ловушки и молекулы соответственно равны: **(15)**

Максимальное смещение равно: **(16)**

Макеева Екатерина Анатольевна

1. По графикам получаемых корреляционных функций (см. рисунки) оцените коэффициент жесткости оптической ловушки, а также коэффициент жесткости макромолекулы (5 баллов).

Автокорреляционная функция определяет изменение усредненного положения частицы по выбранной координате с течением времени.

$V = \langle \text{координата(нулевой момент времени)}, \text{координата(нулевой момент времени}+t) \rangle$

В приближении гармонического осциллятора:

$$V = k_b * T / k * \exp(-t/t_0)$$

Где k_b – константа Больцмана, T – температура, k – коэффициент жесткости осциллятора, t_0 – период колебаний.

Для гармонического осциллятора в вязкой жидкости:

$t_0 = 6 * \pi * \eta * r / k$ (η – коэффициент вязкости, k – коэффициент жесткости, r – радиус частицы)

Следовательно,

$$V = k_0 \frac{k_b * T}{k} e^{-\frac{k * t}{6 * \pi * \eta * r}} \quad (\text{где } k_0 \text{ – коэффициент нормирования})$$

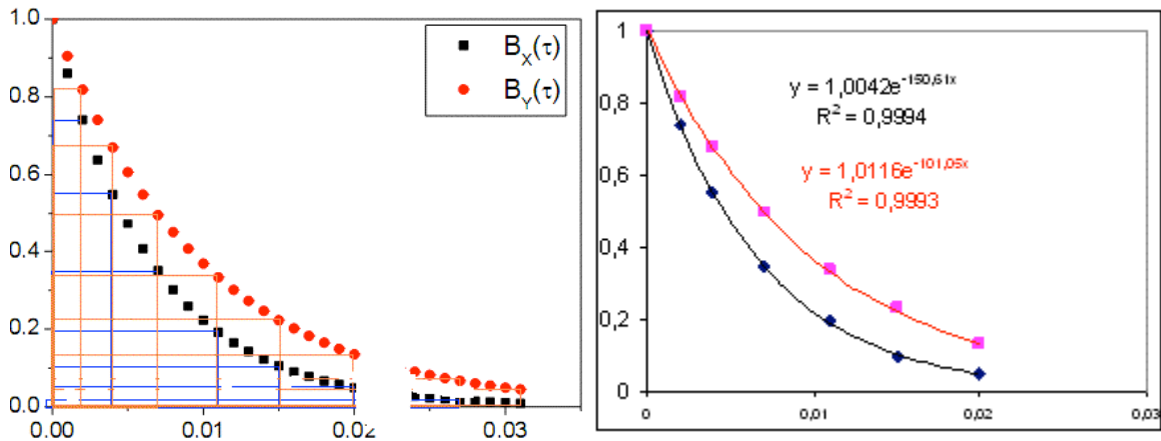
Далее, проаппроксимируем эксперимент экспонентой: $a * \exp(b * t)$.

Тогда

$$k = -b * 6 * \pi * \eta * r$$

По приведенной в задании зависимости (поскольку данные не были представлены в виде таблицы, что было бы гораздо удобнее) отберем часть точек для аппроксимации:

t	Vx	Vy
0	1	1
0,002	0,74	0,82
0,004	0,55	0,68
0,007	0,35	0,5
0,011	0,2	0,335
0,015	0,1	0,23
0,02	0,05	0,13

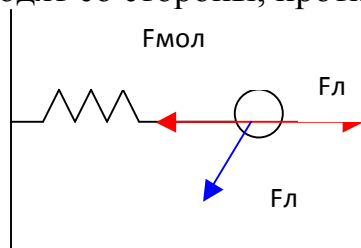


Получаем:

$$k_x = 150 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 0,001 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}$$

$$k_y = 101 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 0,001 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} = 9,51 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м (коэффициент жесткости ловушки)}$$

По направлению y действует только сила, вызванная упругостью ловушки, в то время как по оси x действуют противоположно направленные силы упругости молекулы и сила упругости ловушки (в предположении, что пинцет подводит со стороны, противоположной наблюдателю)



Поэтому, поскольку сумма сил есть сумма векторов, и силы пропорциональны коэффициентам жесткости ($F = -k \cdot \Delta x$), то по направлению x суммарная жесткость будет равна разности жесткости молекулы и ловушки (в эксперименте определяется величина по модулю, но так как $k_x > k_y$, значит молекула жестче ловушки): $k_x = k_{\text{мол}} - k_y$ (т.к. жесткость ловушки по x и y одинаковы)

$$k_{\text{мол}} = k_x + k_y = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}$$

2. Оцените максимально возможное смещение частицы, если длина волны лазера, используемого в эксперименте, равна 1064 нм (5 баллов).

Не понятно, о каком именно смещении идет речь в вопросе: о тепловых колебаниях вблизи точки равновесия, или же на сколько можно «оттянуть» пинцетом частицу по оси x , пока та не «выскользнет» из пинцета.

а) Средний квадрат отклонения (за счет тепловых колебаний) по координате

$$\langle x^2 \rangle = k_b \cdot T / k_x$$

Суммарное отклонение в пространстве определяется как:

$$\Delta l^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2$$

Непонятно, как из данных задачи определить коэффициент жесткости ловушки по направлению оси z.

б) Рассчитанные коэффициенты жесткости не определяют максимальное удлинение: они лишь определяют зависимость удлинения от приложенной силы на линейном участке.

«Горловина» ловушки примерно соответствует диаметру шарика. Если мы будем постепенно отводить пинцет, то за счет возникающей при растяжении молекулы силы упругости, «шарик» будет смещаться из центра ловушки. Это вызовет уменьшение действующей на него градиентной силы со стороны ловушки. После того, как шарика вытянется из ловушки примерно наполовину, данная сила начнет резко ослабевать и шарик выскользнет из ловушки.

Предположим, что этой модели отвечает наибольшая сила, которую развивает ловушка по закону Гука, тогда

$$F = 0,5 * D_q * k_d$$

Под действием этой силы молекула удлинится на

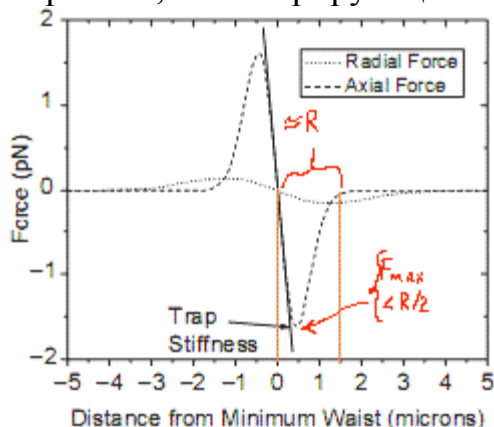
$$\Delta x = F/k_M = 0,5 * D_q * k_d / k_M$$

$$\Delta x = 0,5 * D_q * 9,51 * 10^{-7} / 2,36 * 10^{-6} = 0,2 * D_q$$

Значит, смещение не будет превышать примерно **0,2 мкм**.

Если предположить, что закон Гука перестанет действовать при выведении частицы из пучка на полрадиуса (что более реалистично), тогда максимальное удлинение будет еще меньше - приблизительно **0,1 мкм**.

Картинка, иллюстрирующая подход к выбранному приближению:



Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. По графикам получаемых корреляционных функций (см. рисунки) оцените коэффициент жесткости оптической ловушки, а также коэффициент жесткости макромолекулы.

Для решения данной задачи нам необходимо рассмотреть термические флуктуации частицы, находящейся в потенциальной яме. Примем, что потенциал этой ямы имеет гармонический вид (это справедливо для небольших амплитуд колебания). Запишем уравнение движения данной частицы: $m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + kx = \xi(t)$, где m – масса частицы, x – отклонение от положения равновесия, γ – коэффициент трения, k – коэффициент жесткости оптической ловушки, $\xi(t)$ – флуктуирующая сила, возникающая из-за случайных соударений молекул жидкости с частицей. Коэффициент трения γ при ламинарном режиме течения жидкости связан с диаметром частицы и вязкостью соотношением $\gamma = 3\pi D\eta$ (стоит отметить, что в реальном случае $\gamma = \gamma(x)$ из-за влияния близкорасположенной подложки). Если движение частицы сильно демпфировано, мы можем пренебречь инерциальным членом в уравнении движения, получая $\dot{x} + \frac{1}{\tau_0}x = \frac{1}{\gamma}\xi(t)$, где $\tau_0 = \gamma/k$ – время релаксации.

Полагая $\xi(t)$ случайной величиной и решая дифференциальное уравнение, мы можем получить уравнение движения частицы. Конструируя из него автокорреляционную функцию (для этого надо вычислить произведение $x(0)x(\tau)$ и усреднить это значение по ансамблю), получаем следующий вид автокорреляционной функции:

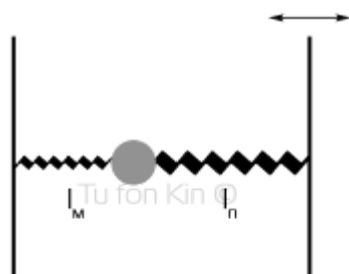
$$\langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \frac{k_B T}{k} e^{-|\tau|/\tau_0}$$

Для вычисления параметров k_x и k_y данные, приведенные на графике были оцифрованы, от значений автокорреляционной функции был взят логарифм и методом МНК найдены параметры $\tau_0 = \gamma/k$ экспонент: $1/\tau_{0x} = 152 \text{ c}^{-1}$; $1/\tau_{0y} = 101 \text{ c}^{-1}$

Подставляя значения из условия задачи, получаем:

$$k_x = 1.43 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}, k_y = 9.5 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}.$$

Если принять, что колебания по оси y имеют небольшую амплитуду по сравнению с длиной макромолекулы, то оценочно можно положить коэффициент жесткости оптической ловушки равным k_y , то есть $9.5 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}$. Считая, что оптическая ловушка имеет цилиндрическую симметрию, можно



определить коэффициент жесткости макромолекулы: $k_i \hat{=} k_x - k_y = 4.8 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}$.

2. Оцените максимально возможное смещение частицы, если длина волны лазера, используем ого в эксперименте, равна 1064 нм.

Вторая часть этой задачи, по-видимому, подразумевает следующее решение:

Рассмотрим систему (см. рис.), состоящую из неподвижной стенки, пружины (макромолекулы), частицы, второй пружины и подвижной стенки (оптического пинцета).

При увеличении $l_i + l_j$ относительные удлинения расстояний подложка-частица и частица -центр пинцета обратно пропорциональны жесткостям

пружин. При превышении длиной «пружины пинцета» радиуса перетяжки частица покинет его. Оценить радиус перетяжки можно, исходя из дифракционного предела, он будет составлять $\sim \lambda/2 = 532 \text{ нм}$.

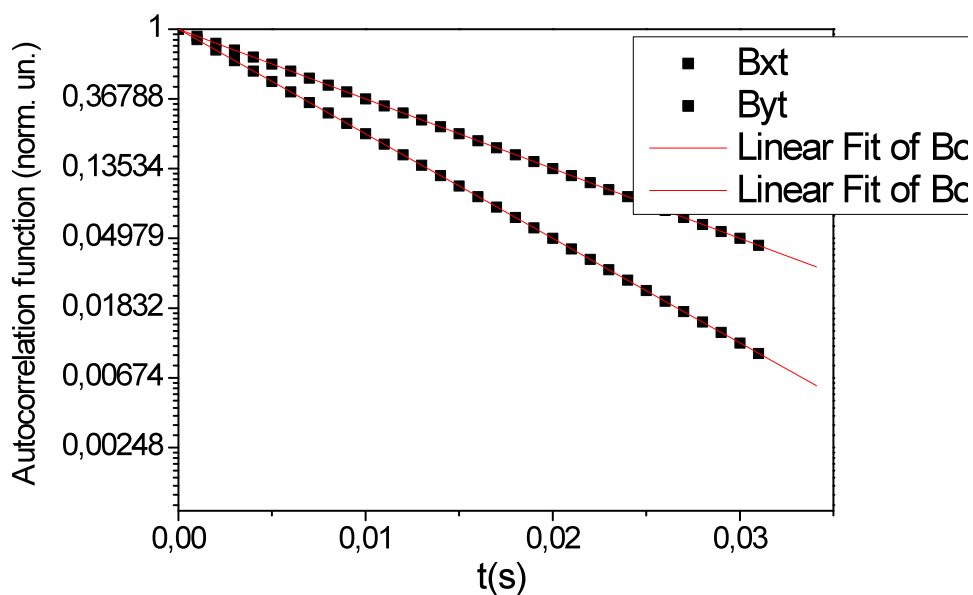
$$k_i \Delta l_i = k_r \Delta l_r; \Delta l_i \approx \lambda/2 \frac{k_r}{k_i} \approx 1$$

Данное решение не очень корректно, так как, используя дифракционный предел, мы оценили нижнюю границу размера перетяжки оптического пинцета, а в задаче спрашивалось максимально возможное смещение частицы. Напрямую оценить максимальный размер перетяжки, при котором бы пинцет еще мог удерживать данную частицу, не представляется возможным (неизвестна интенсивность лазера), так что придется довольствоваться приведенным решением.

P.S. А даже если бы и знали мощность лазера, оценка была бы очень приблизительной, т.к. $D \sim \lambda$.

Харламова Марианна Вячеславовна

1.



1. Перестроим графики автокорреляционных функций в логарифмическом масштабе по оси y. И сделаем линейную аппроксимацию данных функций. Т.к. колебания затухающие, то зависимость амплитуды от времени будет выглядеть следующим образом: $A = A_0 \exp(-\alpha t)$. Для колебаний вдоль оси x $\alpha=150$, для колебаний вдоль оси y $\alpha=100$.

Частота колебаний составляет 10 кГц, так как при съемке частица всегда оказывается в одном и том же положении.

Уравнение для частоты затухающих колебаний выглядит следующим образом:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{\eta^2}{4m^2}} = \sqrt{\frac{k}{m} - \alpha^2} \Rightarrow k = (\omega^2 + \alpha^2)m$$

Рассчитаем массу кремневой частицы:

$$m = \rho \frac{4}{3} \pi R^3 = 2330 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ м})^3 = 1.22 \cdot 10^{-15} \text{ кг}$$

$k_{\text{л.}} = (10^8 + 150^2) \text{ н}^{-2} \cdot 1.22 \cdot 10^{-15} \text{ кг} = 1.22 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}$ (коэффициент жесткости молекулы)

$$k_{\text{л.}} = (10^8 + 100^2) \text{ н}^{-2} \cdot 1.22 \cdot 10^{-15} \text{ кг} = 1.22 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}$$
 (коэффициент жесткости ловушки)

2. Предположим, что мощность лазера такова, что он испускает $6.02 \cdot 10^{15}$ квантов света в секунду, при этом пучок лазера сфокусирован на частицы кремния. Тогда сила давления света равна (коэффициент отражения равен 0, так как частица кремния поглощает свет), энергия излучения 1.16 эВ, ширина запрещенной зоны кремния 1.1 эВ):

$$F = \frac{hc}{\lambda} N \cdot \frac{1}{c} (1 + 0) = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot \text{н} \cdot \text{н}}{1064 \cdot 10^{-9} \text{ м}} \cdot 6.02 \cdot 10^{15} \cdot 1 = 3.74 \cdot 10^{-12} \text{ Н}$$
 . Тогда максимальное

$$\text{смещение равно: } x = \frac{F}{k} = \frac{3.74 \cdot 10^{-12} \text{ Н}}{1.22 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м}} = 3.04 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 3 \text{ нм}$$

Ромашка Михаил Юрьевич

1. Дифференциальное уравнение колебаний в вязкой среде можно записать в одном из двух видов:

$$m\ddot{x} + h\dot{x} + kx = 0 \quad (1a)$$

$$\ddot{x} + 2\delta\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (1б)$$

где $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ - квадрат собственной частоты, $\delta = \frac{h}{2m}$ - декремент затухания.

Параметр h (коэффициент силы вязкого трения) для сферической частицы можно найти по формуле Стокса: $h = 6\pi R\eta = 9.42 \cdot 10^{-9}$ единиц СИ.

Вычислим сразу и массу шарика: $m = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho = 1.3 \cdot 10^{-15} \text{ кг}$, где $\rho = 2650 \text{ кг/м}^3$ - плотность кварца.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$x(t) = Ae^{-\delta t} \cos(\Omega t + \varphi) \quad (2)$$

(В экспоненте декремент затухания, умноженный на время; далее экспоненту будем обозначать \exp). $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$. Без ограничения общности положим $\varphi = 0$.

Запишем корреляционную функцию в общем виде:

$$B = D \int_{T_1}^{T_2} x(t)x(t-\tau) dt = D \int_{T_1}^{T_2} \exp(-\delta t) \exp(-\delta(t-\tau)) \cos \Omega t \cos(\Omega(t-\tau)) dt \quad (3),$$

где D – константа, T_1 и T_2 – «начало» и «конец» сигнала. Возьмём интеграл (3). Получим:

$$B = \tilde{D} \exp(\delta\tau) \left\{ \frac{\frac{1}{2\Omega} \exp(-2\delta T_2) \sin(2\Omega T_2 - \Omega\tau) - \frac{1}{2\Omega} \exp(-2\delta T_1) \sin(2\Omega T_1 - \Omega\tau)}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} + \right. \\ \left. + \frac{\frac{\delta}{2\Omega^2} \exp(-2\delta T_1) \cos(2\Omega T_1 - \Omega\tau) - \frac{\delta}{2\Omega^2} \exp(-2\delta T_2) \cos(2\Omega T_2 - \Omega\tau)}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2\delta} \cos \Omega\tau (\exp(-2\delta T_2) - \exp(-2\delta T_1)) \right\} \quad (4)$$

Фигурная скобка перед дробью должна быть большая, но в Word'е для этого надо постараться☺. Теперь подставим параметры. $T_2 = \infty$ (на бесконечности сигнал затухает), $T_1 = \tau$, т.к. при $t < 0$ и $t - \tau < 0$ сигналы «не включены». Получим:

$$B(\tau) = \tilde{D} \exp(-\delta\tau) \left[\frac{\frac{1}{2\Omega} \sin \Omega\tau}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} + \frac{\frac{\delta}{2\Omega^2} \cos \Omega\tau}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} + \frac{1}{2\delta} \cos \Omega\tau \right] \quad (5)$$

Это выражение можно преобразовать введением вспомогательного угла ψ :

$$B(\tau) = \tilde{D} \exp(-\delta\tau) C \sin(\Omega\tau + \psi) \quad (5')$$

Мы видим, что корреляционная функция должна осциллировать. Но на графике в условии задачи этого не наблюдается: там довольно чёткая спадающая экспонента. Это означает, что на самом деле реализуется апериодический режим движения. Для такого режима решение (1) имеет вид:

$$x = A \exp(-\alpha t) \quad (6)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{h - \sqrt{h^2 - 4mk}}{2m} \quad (7)$$

Корреляционная функция для апериодического режима движения легко вычисляется (интеграл от экспоненты) и имеет вид:

$$B = \tilde{D} \exp(-\alpha\tau) \quad (8)$$

Теперь мы можем, пользуясь графиком, найти коэффициенты α_x и α_y для движения по каждой из осей. Это величины, обратные времени, за которое корреляционная функция убывает в e раз (как видно из формулы (8)). Имеем:

$$\alpha_y = 10^2 \text{ рад/с и } \alpha_x = 1,25 \cdot 10^2 \text{ рад/с.}$$

Из формулы (7) выразим k :

$$k = h\alpha + m\alpha^2 \quad (9)$$

Вычисляем:

$$k_y = 9,42 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м, } k_x = 11,77 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м.}$$

Пусть k_1 и k_2 – коэффициенты жёсткости молекулы и ловушки соответственно. Имеем очевидные соотношения:

$k_x = k_1 + k_2$, $k_y = k_2$ (молекула не даёт линейного вклада в движение по y , т.к. в момент включения лазера «наношарик» находился в равновесии). Поэтому имеем:

$$k_2 = 9,42 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м} \quad (\text{для ловушки})$$

$$k_1 = k_x - k_y = 2,35 \cdot 10^{-7} \text{ Н/м} \quad (\text{для молекулы}).$$

2. Плотность энергии электромагнитного излучения связана с амплитудой напряжённости:

$$\rho = \varepsilon \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{\varepsilon E_0^2}{4\pi k} \approx \frac{E_0^2}{4\pi k} \quad (10)$$

где k – электрическая постоянная. С другой стороны, плотность энергии можно оценить как энергию фотона, делённую на объём, в котором он находится, приняв за объём цилиндр с высотой, равной длине волны, и основанием, равным радиусу «наношарика». Имеем:

$$\rho \approx \frac{h\nu}{S\lambda} = \frac{hc}{\pi R^2 \lambda^2} \quad (11)$$

Приравнявая (10) и (11), имеем амплитуду напряжённости:

$$E_0^2 \approx \frac{8hck}{R^2 \lambda^2} \quad (12)$$

«Наношарик» удерживается в пучке лазера за счёт поляризации диэлектрика и взаимодействия диполя с градиентом поля. При этом возникает дипольный момент, который можно найти с помощью формулы Лорентц-Лоренца. Дипольный момент при линейной поляризации равен

$\vec{d} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}$, α – поляризуемость. По формуле Лорентц-Лоренца, поляризуемость одного моля вещества равна $R_V = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$, M – молярная масса, ρ – плотность.

Тогда поляризуемость единицы объёма равна $R_V = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ($n = 1,55$ – показатель преломления кварца).

Энергия взаимодействия диполя с полем по модулю равна

$$W = \vec{d} \vec{E} = \varepsilon_0 R_V V E^2 = \frac{8}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{hcR}{\lambda^2} \quad (13)$$

Эта энергия по модулю равна работе, которую должна совершить «нанопружина», чтобы выдернуть «наношарик» из ловушки. Имеем:

$$\frac{k_1 X^2}{2} = \frac{8}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{hcR}{\lambda^2}, \text{ откуда}$$

$$X = \sqrt{\frac{16}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{hcR}{k_1 \lambda^2}} \approx 1 \text{ мкм.}$$

Ф8. Магнитная запись (физика)

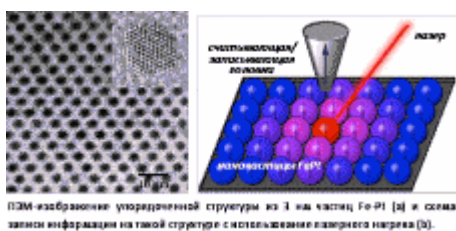


Рис. 1. ТЕМ-изображение упорядоченной структуры из 3 нм частиц FePt (а) и схема записи информации на такой структуре с использованием лазерного нагрева (б).

Иллюстрация к задаче. ; Современные тенденции развития информационных технологий требует создания устройств хранения данных со сверхвысокой плотностью записи. Так, в обычных для нас устройствах HDD под один бит информации отводится весьма небольшая площадь: ширина магнитной дорожки составляет около 0,4 мкм, а длина участка дорожки, отводимого под 1 бит информации, не превышает 50 нм. В последнее время активно разрабатывается метод температурно-контролируемой записи, основанный на локальном (<10 нм) разогреве магнитной среды с помощью фокусированного лазерного пучка до температуры, близкой к температуре Кюри магнитной фазы, что позволяет локально перемагнитить одиночную частицу, не воздействуя на окружающие участки. Однако создание самой среды записи предполагает необходимость формирования планарной пространственно-упорядоченной системы изолированных магнитных наночастиц (для избежания сильных обменных взаимодействий между частицами в областях контактов) с одинаковой взаимной ориентацией осей легкого намагничивания всех элементов системы. В то же время, известно, что уменьшение размеров наночастиц приводит к возрастанию амплитуды температурных колебаний магнитного момента, что приводит к существованию т.н. суперпарамагнитного предела – критического размера частиц, при котором температурные флуктуации магнитного момента вызывают спонтанное перемагнивание. Для преодоления этого ограничения было предложено использовать массивы анизотропных наночастиц магнитных материалов, что позволяет увеличить стабильность магнитных моментов за счет изменения энергии размагничивания, не увеличивая объем частицы. Такие подходы уже реализуются в настоящее время, что позволяет достигать плотности хранения информации на прототипах магнитных сред до 8 Гб/дюйм², хотя технологические решения пока еще не предложены.

Попытайтесь разработать жесткий диск нового поколения сами:

1. Предложите экономически оправданные методы формирования пространственно-упорядоченных массивов магнитных наночастиц с характерными размерами 5-10 нм, удовлетворяющих всем указанным требованиям (5 баллов).

2. Рассчитайте критические размеры сферических наночастиц Fe, Co, FePt, при которых температура блокировки (температура при которой частица переходит в суперпарамагнитное состояние) частицы будет составлять менее 300К. Константы магнитнокристаллической анизотропии указанных материалов считайте в первом приближении равными константам объемных материалов. (3 балла)

3. Оцените значения температур блокировки и коэрцитивной силы анизотропных наночастиц Fe, Co, FePt диаметром 4 нм и длиной 4, 20, 50 и 100 нм (для расчета размагничивающего фактора используйте приближение вытянутого сфероида) (3 балла). Оцените величины магнитно-дипольных взаимодействий между частицами в плотноупакованном массиве, если расстояние между ними равно диаметру частиц (3 балла).

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Предложите экономически оправданные методы формирования пространственно-упорядоченных массивов магнитных наночастиц с характерными размерами 5-10 нм, удовлетворяющих всем указанным требованиям (5 баллов).

Условие: доступность реагентов, относительная простота реализации, однородность частиц по размеру, воспроизводимость метода.

По условию, данные частицы должны быть упорядочены в пространстве и, кроме того, разделены диамагнитными «прослойками».

Первый способ: синтез из газовой фазы массива наностолбиков с последующим заполнением промежутков, например, полимером. Но первая стадия в данном случае достаточно энергоемкая, поскольку, кроме собственно роста из газовой фазы, она, для получения упорядоченной структуры, подразумевает «нулевую» стадию «разметки» подложки путем нанесения на подложку кластеров-зародышей либо кластеров-«катализаторов» в случае реализации механизма «пар-жидкость-кристалл».

Второй способ: синтез из растворов. На первом этапе получают мицеллы заданного размера и формы, варьируя тип и концентрацию ПАВ. Линейные размеры мицелл соответствуют таковым для будущих магнитных частиц. Далее полученные мицеллы наносят на подложку (седиментация, пленки Ленгмюра-Блоджетт, накапывание на подложку тем или иным способом). Полученные структуры затем обрабатываются прекурсором для формирования диамагнитной матрицы (как правило, данные матрицы – силикатные). Другой вариант – формирование мезопористой структуры непосредственно в растворе с мицеллами. Следующая стадия – отжиг: удаление мицелл, формирование мезопористой матрицы. В полученной матрице затем путем пропитки (с последующей термообработкой, если требуется) формируют магнитные наночастицы.

Преимущество метода состоит в аппаратной простоте и практическом отсутствии затрат на получение УПОРЯДОЧЕННОЙ структуры.

2. Рассчитайте критические размеры сферических наночастиц Fe, Co, FePt, при которых температура блокировки (температура при которой

частица переходит в суперпарамагнитное состояние) частицы будут составлять менее 300К. Константы магнитнокристаллической анизотропии указанных материалов считайте в первом приближении равными константам объемных материалов. (3 балла)

Условием для перехода в суперпарамагнитное состояние является преобладание энергии теплового движения частиц kT над энергией магнитной анизотропии частицы (KV , где K - константа анизотропии, V - объём частицы):

$kT > K \frac{4}{3} \pi r^3$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (константа Больцмана), r – радиус частицы в приближении сферой.

$$r < \sqrt[3]{\frac{3 \cdot k \cdot T}{4 \cdot K \cdot \pi}}$$

Справочные данные:

константы анизотропии для Fe $4,2 \cdot 10^4$ Дж/м³
FePt $7 \cdot 10^6$ Дж/м³

$r(\text{Fe}) = 2,9$ нм

$r(\text{FePt}) = 0,52$ нм

Для кобальта не удалось найти значение константы анизотропии.

3. Оцените значения температур блокировки и коэрцитивной силы анизотропных наночастиц Fe, Co, FePt диаметром 4 нм и длиной 4, 20, 50 и 100 нм (для расчета размагничивающего фактора используйте приближение вытянутого сфероида) (3 балла). Оцените величины магнитно-дипольных взаимодействий между частицами в плотноупакованном массиве, если расстояние между ними равно диаметру частиц (3 балла).

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Прежде всего, хотелось бы отметить, что упомянутые автором задачи 8 ГБ/дюйм² на сегодняшний момент не являются запредельными величинами. Более того, выпускаемые в настоящее время жесткие диски (те, что мы реально можем купить в любом компьютерном магазине) имеют максимальную плотность записи 32.5 ГБ/дюйм².

Ссылки по теме:

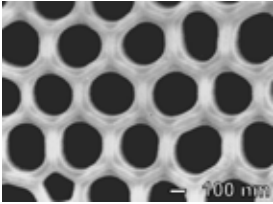
Western Digital (250 Гбит/дюйм² \approx 31 ГБ/дюйм²):

<http://www.fubix.ru/news/2008/02/26/81290.html>

Hitachi (183 Гбит/дюйм² \approx 23 ГБ/дюйм²):

http://www.3dnews.ru/news/diski_hitachi_ultrastar_15k450_progress_v_obieme_i_skorosti-559882/

Seagate (204 Гбит/дюйм² \approx 26 ГБ/дюйм²):



<http://itc.ua/node/30674>

Рекордсменом по плотности записи в настоящий момент является независимый японский производитель пластин **Showa Denko К.К. (SDK)** с плотностью записи $260 \text{ Гбит/дюйм}^2 \approx 32.5 \text{ ГБ/дюйм}^2$ (эти пластины, кстати, в производстве своих дисков использует Samsung):

http://www.sdk.co.jp/aa/english/news/2007/aanw_07_0730.html

На основании вышесказанного, вероятно, автор имел в виду 8 Терабайт/дюйм².

Попытайтесь разработать жесткий диск нового поколения сами:

1. Предложите экономически оправданные методы формирования пространственно-упорядоченных массивов магнитных наночастиц с характерными размерами 5-10 нм, удовлетворяющих всем указанным требованиям.

Существует два принципиальных подхода к организации массивов наноразмерных объектов: up-to-down, основанный на применении литографических методик и изготовления наноструктур из объемных материалов и метод bottom-to-up, использующий принципы самоорганизации нанообъектов из отдельных атомов. Рассмотрение возможностей литографии различных длин волн (см. рис.) приводит к выводу, что для формирования

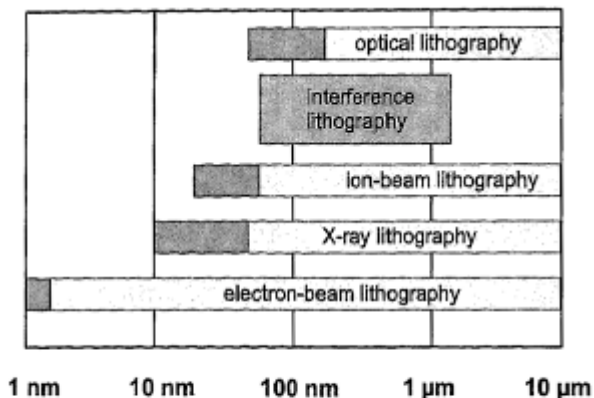


Figure 4. Smallest lateral feature size as achieved by using various experimental techniques for nanostructuring. The dark shaded areas represent extrapolated minimum values which are thought to be attainable within the next 10 years [11].

предложенных структур пригоден только метод литографии электронным пучком. К сожалению, данный метод пока еще чрезвычайно дорог и применим только для формирования литографических масок и многоразовых «клише» для процессов импринтинга.

Стоит также упомянуть методы зондовой микроскопии, которые также позволяют создавать упорядоченные массивы наночастиц. Восторженно встреченные в 80-х

и ранних 90-х, они так и не получили широкого распространения как технологическая основа для изготовления коммерческих устройств в силу длительности процедур и малого латерального диапазона.

Так что у нас остается единственный вариант: использовать принцип bottom-to-up. Для изготовления массива вытянутых в вертикальном направлении магнитных нанообъектов нам понадобится матрица с высокопериодичными однородными по размеру порами. В качестве такого темплата можно использовать анодированные оксидные пористые структуры, получаемые путем анодного окисления металлов. Самым известным из таких

материалов является пористый оксид алюминия (см. рисунок), получаемый анодным травлением металлического алюминия в кислой среде (серная, фосфорная, щавелевая кислоты) при высоких значениях потенциалов. К сожалению, собственно оксид алюминия нам не подходит, так как минимальный размер его пор составляет порядка 20-25 нм. Подобные структуры образуют также оксид титана, циркония, ниобия. Как раз для циркония показано образование однородных пор размером до 10 нм. А если с цирконием что-то не получится, то можно попробовать окислять сплавы цирконий-титан. Или ниобий, для него показано образование пор размером до 5 нм, правда неоднородных по размеру, но и статей по пористому оксиду ниобия немного (тот же оксид алюминия тоже не сразу получили однородным).

Итого: необходимо нанести 100 нм слой циркония на проводящую инертную подложку (например, нанеся перед этим тонкий слой платины, ~50 нм). Далее осуществить анодное травление в электролите, содержащем NH_4F (именно в присутствии малых количеств HF получаются пористые структуры ZrO_2), открыть поры кратковременной обработкой HF , поместить подложку в электролит, содержащий 400 г/л $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 40 г/л H_3BO_4 с $\text{pH} = 3.0$ и провести электроосаждение кобальта при потенциале 1.20 В. В зависимости от времени осаждения, мы можем получать нити кобальта различной длины, вплоть до того, что после заполнения пор они соединятся в единый массивный материал. Но мы остановим процесс при достижении нитями толщины ~ на 5 нм меньше толщины слоя циркония. Далее можно освободить нити от матрицы оксида циркония (растворив его в HF), а можно и оставить (это придаст нашей конструкции дополнительную механическую жесткость). Итого: мы получили следующий композит: подложка – слой платины – нити hcp -кобальта длиной, определяемой толщиной исходного слоя Zr и диаметром 5-10 нм (в зависимости от используемого материала темплата), расположенные перпендикулярно поверхности в оксидной матрице. Экспериментальные измерения показывают, что в таких системах ось легкой намагничиваемости параллельна оси нити.

2. Рассчитайте критические размеры сферических наночастиц Fe, Co, FePt, при которых температура блокировки (температура при которой частица переходит в суперпарамагнитное состояние) частицы будет составлять менее 300К. Константы магнитнокристаллической анизотропии указанных материалов считайте в первом приближении равными константам объемных материалов.

Между однодоменными магнитными частицами и суперпарамагнитными наночастицами нет строгой границы. Характерное время спонтанной разориентации магнитного момента частицы выражается зависимостью:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right),$$

Где K – константа магнитной анизотропии материала, V – объем частицы, $1/\tau_0$ – частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен 10^9 c^{-1} (хотя стоит

отметить, что он зависит и от конкретной системы, и от температуры, но влиянием его изменения можно в первом приближении пренебречь по сравнению с экспоненциальным членом).

$$\text{Для сферических частиц: } r = \sqrt[3]{\frac{3k_B T \cdot \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{4\pi K}}$$

Материалы, времена спонтанной магнитной разориентации которых сравнимы с длительностью эксперимента, ведут себя как суперпарамагнитные. Положим $\tau = 3.2 \cdot 10^8 \text{ c}$ (10 лет, нам же надо использовать это материал в жестких дисках ☺). Также нам понадобятся эффективные константы магнитной анизотропии железа, кобальта и $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$: $4.2 \cdot 10^4$, $6.8 \cdot 10^5$ и $6.6 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$.

Тогда при $T = 300 \text{ K}$ $\tau_{Fe}^{\dot{\lambda}} = 9.8$, $\tau_{Co}^{\dot{\lambda}} = 3.9$, $\tau_{FePt}^{\dot{\lambda}} = 1.8$.

3. Оцените значения температур блокировки и коэрцитивной силы анизотропных наночастиц Fe, Co, FePt диаметром 4 нм и длиной 4, 20, 50 и 100 нм (для расчета размагничивающего фактора используйте приближение вытянутого сфероида). Оцените величины магнитно-дипольных взаимодействий между частицами в плотноупакованном массиве, если расстояние между ними равно диаметру частиц.

Для расчета температур блокировки используем те же предположения, что и в пункте 2 ($\tau = 3.2 \cdot 10^8 \text{ c}$), объем частицы будем считать как объем вытянутого сфероида $V = 1/6 \pi d^2 l$.

$$T = \frac{K_{y\delta} \pi d^2 l}{6k_B \ln \frac{\tau}{\tau_0}} = 1.5 \cdot 10^4 K_{y\delta} l$$

Получим: $T_{Fe,4} = 3 \text{ K}$; $T_{Fe,20} = 13 \text{ K}$; $T_{Fe,50} = 32 \text{ K}$; $T_{Fe,100} = 63 \text{ K}$.

$T_{Co,4} = 31 \text{ K}$; $T_{Co,20} = 153 \text{ K}$; $T_{Co,50} = 383 \text{ K}$; $T_{Co,100} = 765 \text{ K}$.

$T_{FePt,4} = 396 \text{ K}$; $T_{FePt,20} = 1980 \text{ K}$ (дальше считать нет смысла, поскольку последнее значение лежит выше температуры Кюри для массивного $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$, составляющей порядка 620°C).

Наночастицы железа всех рассматриваемых размеров, а также наночастицы кобальта размерами 4 и 20 нм при 300 К являются суперпарамагнитными, поэтому определять для них коэрцитивную силу не имеет смысла. Для оставшихся частиц коэрцитивная сила (в предположении, что ось легкого намагничивания совпадает с длинной осью эллипсоида) выражается уравнением:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 M_0} + M_0 (N_x - N_z),$$

где M_0 – намагниченность насыщения (Fe – $1.77 \cdot 10^7$, Co – $1.42 \cdot 10^6$, FePt – $7.35 \cdot 10^5 \text{ А/м}$); N_x, N_z – размагничивающие множители, для вытянутого эллипсоида вращения

$$N_x - N_z = \frac{1 - 3N_z}{2} = \frac{1}{2} - \frac{3}{m^2 - 1} \left[\frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln \left(m + \sqrt{m^2 - 1} \right) - 1 \right], \quad m = l/d$$

– соотношение осей эллипсоида. Подставляя постоянные значения, получим:

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} \text{ для } d \approx 4 \text{ нм}, i \approx 4 \text{ ;}$$

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} + 0.333 M_0 \text{ для } d \approx 4 \text{ нм}, i \approx 20 \text{ ;}$$

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} + 0.457 M_0 \text{ для } d \approx 4 \text{ нм}, i \approx 50 \text{ ;}$$

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} + 0.486 M_0 \text{ для } d \approx 4 \text{ нм}, i \approx 100 \text{ ;}$$

$$\text{Получаем: } H_{Co, i=50} \approx 1.41 \cdot 10^6 \text{ А/м ; } H_{Co, i=100} \approx 1.45 \cdot 10^6 \text{ А/м ;}$$

$$H_{FePt, i=4} \approx 1.43 \cdot 10^7 \text{ А/м ; } H_{FePt, i=20} \approx 1.45 \cdot 10^7 \text{ А/м ; } H_{FePt, i=50} \approx 1.46 \cdot 10^7 \text{ А/м ;}$$

$$H_{FePt, i=100} \approx 1.46 \cdot 10^7 \text{ А/м .}$$

Величину магнитно-дипольных взаимодействий оценим на примере 20-нм частиц FePt. Магнитный момент такой частицы в силу однородного распределения намагниченности представляет собой произведение намагниченности частицы на ее объем:

$$|\vec{\mu}| = \frac{\pi d^3 l \cdot M_0}{6} = 1.23 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$$

Энергия взаимодействия двух точечных диполей (на расстояниях, значительно превышающих размеры самих диполей) пропорциональна магнитным моментам этих диполей и обратно пропорциональна кубу расстояния между ними:

$$E_{\text{вз}} \approx \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3} \approx 2.4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

Поскольку в нашем случае диполи явно не точечные, плюс необходимо учитывать влияние всех ближайших соседей, то задача становится совсем не тривиальной. Тем не менее, указанная величина дает понятие о порядке величины взаимодействия.

Харламова Марианна Вячеславовна

1) Интерес к исследованию магнитных наноматериалов в современном материаловедении обусловлен возможностью их использования в качестве носителей информации со сверхвысокой плотностью записи. Материалы, используемые в качестве среды записи информации, должны удовлетворять достаточно жестким требованиям. Во-первых, размер частиц нанопазы (размер отводимый на 1 бит информации) должен быть значительно меньше размера магнитного домена объемного материала (обычно 50-100 нм). Во-вторых, магнитные наночастицы должны обладать достаточно высоким магнитным моментом, значением остаточной намагниченности и коэрцитивной силой, необходимыми как для устойчивого считывания информации, так и для

стабильности записанной информации во времени (в настоящее время действует правило 10 летней стабильности информации, т.е. информация, записанная на некоторый носитель, должна оставаться неизменной как минимум в течение 10 лет). В то же время, уменьшение размера частиц приводит к значительному уменьшению этих параметров и препятствует уменьшению размера магнитных наночастиц ниже некоторой критической величины (20-30 нм), ограничивая тем самым плотность записи информации. Еще одним важным требованием является жесткое “закрепление” магнитных наночастиц в некоторой матрице или на подложке для предотвращения их перемещения в пространстве или контакта между частицами под действием внешнего поля.

Таким образом, увеличение плотности записи информации требует уменьшения размера области, занимаемой одним битом информации, что, в свою очередь, приводит к необходимости решения таких задач как:

- увеличение коэрцитивной силы считывающей/записывающей головки;
- увеличение коэрцитивной силы носителя информации;
- увеличение соотношения сигнал/шум;
- увеличение временной и температурной стабильности данных;
- уменьшение времени перезаписи бита;

Плотность записи на современных носителях информации достигает 80 Гб/дюйм², и тенденция роста емкости носителей информации сохраняется уже на протяжении четырех десятилетий. В настоящее время изучается возможность использования сред для записи информации с плотностью, превышающей 1 Тб/дюйм². На сегодняшний день для решения вышеуказанных задач лидерами производства магнитных накопителей, компаниями IBM и Seagate, были предложены и введены в эксплуатацию технологии перпендикулярной записи, антиферромагнитного сопряжения (Antiferromagnetic Coupling) и температурно-контролируемой записи информации (Heat Assisted Magnetic Recording). Так, например, использование перпендикулярной записи позволило развернуть вектор намагниченности перпендикулярно оси подложки, что дало возможность значительно сократить размер области хранения бита информации по сравнению со стандартно применяемой схемой продольной записи (рис.1). Однако применение такой технологии требует использования магнито жестких материалов с высокими значениями коэрцитивной силы (порядка 4000 Ое) в качестве среды хранения информации, что в свою очередь ведет к необходимости увеличения коэрцитивной силы записывающей головки и сокращению расстояния между головкой и магнитной средой. А следовательно, отсюда возникает ряд технологических задач по увеличению гладкости поверхности магнитной среды, уменьшению ее хрупкости и т.д.

Технология антиферромагнитного сопряжения, предложенная исследователями компании IBM, оказалась гораздо более простой в реализации и позволила значительно увеличить стабильность записываемой информации фактически без изменения состава магнитной среды. Основа данного метода заключается в разделении магнитной среды на две составляющих слоев диамагнитного вещества (рис. 2). В таком случае, нижняя часть магнетика как бы “удерживает”

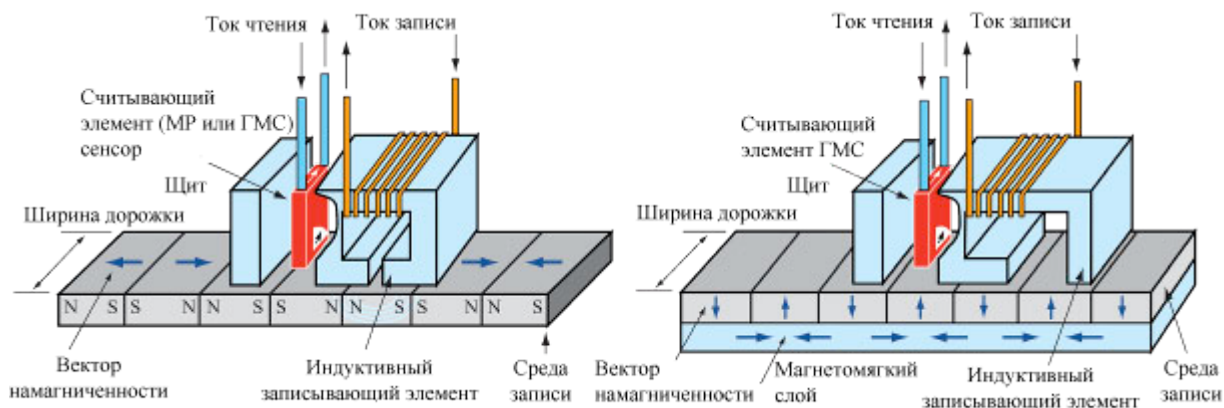
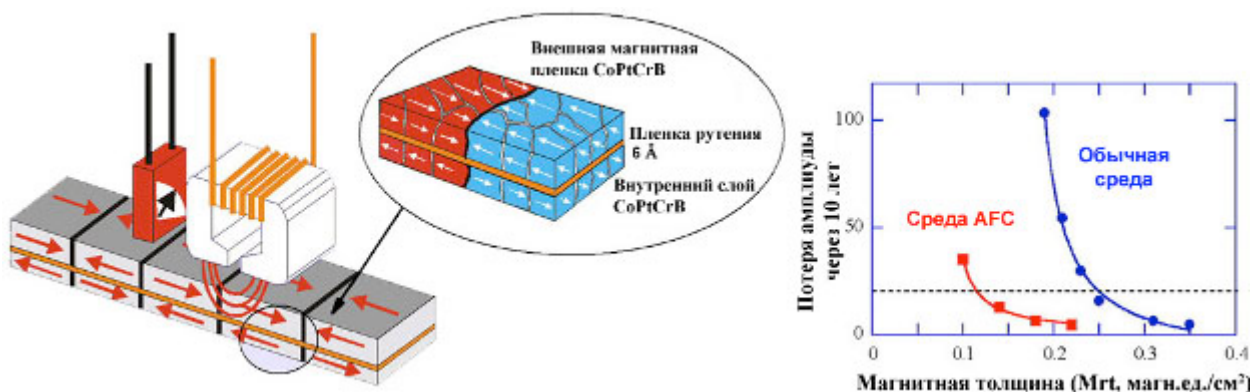


Рис. 1. Схема реализации продольной (а) и перпендикулярной (б) записи.

вектор намагниченности верхнего слоя (аналогично ситуации, которая реализуется в антиферромагнетике).

Следующий скачок в развитии устройств хранения информации произошел



вместе с недавним открытием компанией Seagate температурно-контролируемой записи информации. Этот тип записи комбинирует в себе магнитную и оптическую запись и основан на локальном разогреве магнитной среды лазерным пучком (рис. 3). Локализация нагрева (минимальный радиус разогрева ~ 10 нм) позволяет использовать эффект зависимости коэрцитивной силы от температуры, то есть, коэрцитивная сила разогретого участка значительно уменьшается, в то время как коэрцитивная сила среды на незначительном удалении от нагреваемого участка остается прежней. При этом “размораживаемый” участок может быть локально перемагничен не затрагивая соседние биты информации. Использование данного подхода позволяет не только значительно повысить локальность процесса перемагничивания, но и

Рис. 2. Схема антиферромагнитного сопряжения магнитной среды хранения информации.

вообще не требует наличия отдельной записывающей головки, что позволяет значительно увеличить скорость перезаписи информации.

Тем не менее

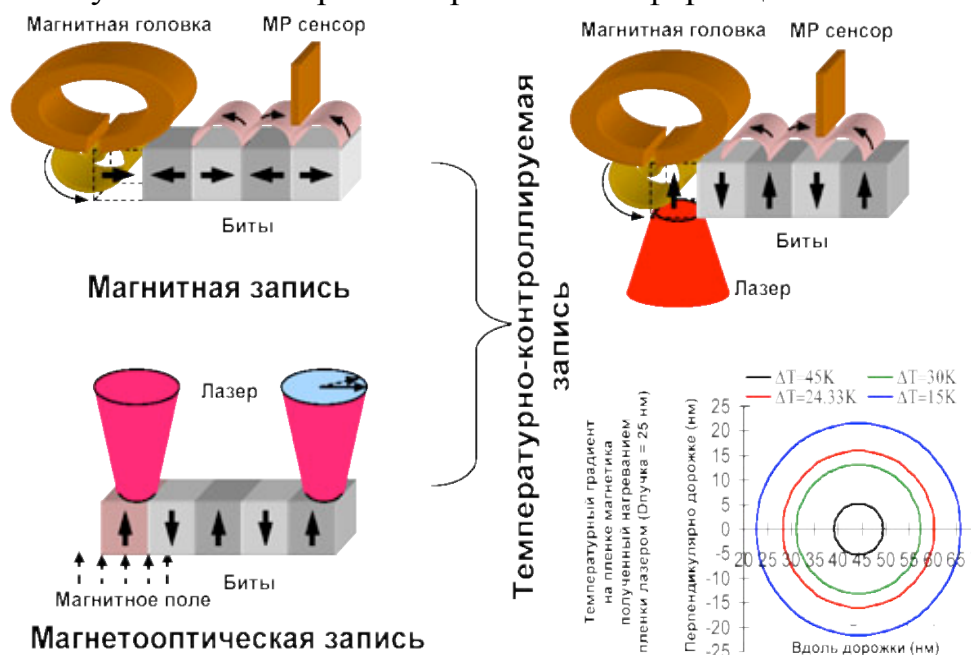


Рис. 3. Схема температурно-контролируемой записи информации и температурные градиенты создаваемые нагреванием среды

настоящее время на один бит информации отводятся весьма значительные площади: ширина магнитной “дорожки” составляет порядка 1 мкм, длина области, отводимой под один бит, равна 50-70 нм, а соответствующая плотность записи информации не превышает 100 Гб/дюйм² (рис. 4а). В то же время, уже сегодня магнитная среда стандартного жесткого диска является наноструктурированной, с размером магнитных частиц порядка 15 нм. В первую очередь, невозможность сокращения размера физического домена (то есть геометрической области пространства, содержащей 1 бит информации) до области, занимаемой единичной частицей, связана с контактом соседних наночастиц и обменными взаимодействиями между ними. Естественным путем повышения плотности записи является разделение соседних наночастиц, и, по мнению современных лидеров производства магнитных устройств хранения информации, наиболее перспективными средами записи являются упорядоченные наноструктуры с пространственным разделением активных элементов (patterned media, рис. 4б). Стандартным методом получения таких наноструктур являются процессы самоорганизации. Одним из наиболее перспективных примеров является массив плотноупакованных магнитных наночастиц FePt (рис. 4в). Теоретический расчет показывает, что использование таких сред в комбинации с технологией температурно-контролируемой записи информации даст возможность увеличить плотность записи до 10 Тб/дюйм². Однако, при размерах порядка 5-10 нм такие частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии. Кроме того, свободные наночастицы, как правило, нестабильны, склонны к агрегации и быстрому разрушению структуры, что приводит к необходимости создания поверхностного защитного

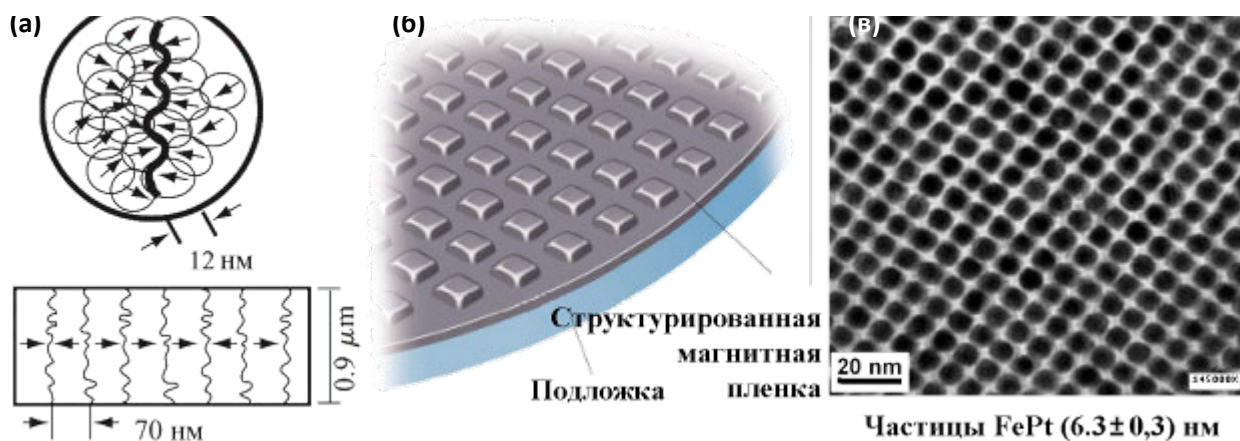


Рис. 4. Схемы дорожки современного жесткого диска (а), системы упорядоченных наноструктур с пространственным разделением активных элементов (б) и реализация упорядоченного монослоя наночастиц FePt (в).

слоя, который, естественно, уменьшает возможность использования таких структур в качестве носителей информации. Как известно, уменьшение размеров отдельной магнитной частицы приводит к значительному уменьшению величины коэрцитивной силы, а суперпарамагнитные наночастицы характеризуются нулевым значением H_c , что приводит к невозможности закрепления магнитного момента и, следовательно, к невозможности использования наночастиц с размером, меньшим D_{crit} , для хранения информации. Данная проблема, являющаяся фундаментальной, носит название “суперпарамагнитного предела”.

С теоретической точки зрения, возможным решением этой проблемы является использование сильно анизотропных наночастиц. Как уже говорилось выше, изменение анизотропии магнитных наночастиц позволяет значительно увеличить их коэрцитивную силу, а, следовательно, при равном объеме наночастиц значительно уменьшить размер физического домена. Так, теоретически оцененная плотность записи при условии совместного использования технологий температурно-контролируемой записи информации и перпендикулярной записи на сильно анизотропные частицы магнитного вещества, расположенные перпендикулярно подложке, составляет 50 Тб/дюйм^2 , и превышает плотность записи на современных носителях в 1000 раз.

Методы получения наноструктур с узким распределением по размерам можно условно разделить на две группы - физические и химические. Физические методы включают подходы нанолитографии (сфокусированным электронным или ионным пучком, зондом СЗМ), высокоэнергетические методы напыления (молекулярно-лучевая эпитаксия, термическое, лазерное, плазменное и DC распыление), требующих наличия сложных *энергопотребляющих* устройств, но позволяющие создавать геометрически точные структуры. Однако даже на современном уровне развития технологии, предел точности, с которой можно воспроизвести этими методами ту или иную структуру, составляет более 5 нм. Кроме того, физические методы синтеза весьма трудоемки и требуют значительных материальных затрат.

Более доступны химические методы, основанные на использовании пространственно-ограниченных систем (так называемых нанореакторов). К их числу относят мицеллы, пленки Ленгмюра-Блоджетт, микроэмульсии, а также

твердофазные матрицы, обладающие однородным распределением пор по размеру.

Одним из наиболее распространенных химических методов получения наноматериалов является золь-гель синтез. С его помощью получают гомогенные оксидные системы, химическая модификация которых (восстановление, сульфи-дирование и т.д.) приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице. Следует отметить, что использование золь-гель метода позволяет получать наноматериалы с улучшенными функциональными свойствами благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов. Он привлекателен также своей реализуемостью в лабораторных условиях. Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, не позволяет получать анизотропные наноструктуры, а также пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или из параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы, которые можно синтезировать в нанореакторах. И наконец, в ряде случаев получение требуемого нанокомпозита невозможно из-за химического взаимодействия частиц с гелеобразующим агентом.

Необходимо отметить, что использование свободных наноструктур в качестве материалов затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Это связано с увеличением вклада удельной поверхности и связанной с ней избыточной поверхностной энергии в физико-химические свойства системы по мере уменьшения линейных размеров частиц до нанометровых, что приводит к возрастанию химической активности и усилению агрегации наночастиц. Чтобы предотвратить агрегацию наночастиц и защитить их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха), наночастицы заключают в химически инертную матрицу. Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени разработаны десятки методов получения нанокомпозитов, которые можно условно разделить на две группы: получение свободных наночастиц с последующим включением их в матрицу и непосредственное формирование наноструктур в объеме матрицы в процессе химической модификации. Первая группа методов отличается простотой в реализации, однако накладывает серьезные ограничения на возможности выбора матрицы. В качестве последней, как правило, используют органические полимерные соединения, не отличающиеся высокой термической устойчивостью и не всегда обладающие необходимыми физическими свойствами. Кроме того, при инкорпорировании не исключены процессы агрегации наночастиц.

Вторая группа методов позволяет не только избежать этих недостатков, но и непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования. Используемые для этих целей матрицы должны содержать структурные пустоты, которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приведет к формированию в них

наночастиц. То есть структурные полости матрицы должны ограничивать зону протекания реакции с участием внедренных в них соединений, т.е. выступать в роли нанореакторов. Очевидно, что подбор соединений с различной формой структурных пустот, дает возможность осуществлять синтез наноструктур различной морфологии и анизотропии.

В качестве примера можно привести синтез наноматериалов с использованием пористых оксидных матриц (обычно SiO_2 или Al_2O_3). Однако, ввиду неупорядоченности пористой структуры таких матриц и достаточно широкого распределения пор по размерам, с их помощью практически невозможно получить удовлетворительно сформированные наносистемы. Как правило, нанокомпозиты, полученные на основе пористых оксидных матриц, используют в катализе, где требования к монодисперсности частиц и их морфологии не столь высоки. Для получения монодисперсных и пространственно-упорядоченных наноструктур используют пористые материалы с упорядоченной структурой пор, такие как мезопористый оксид кремния и цеолиты, имеющих одномерные каналы, двух- или трехмерные полости. В этом случае удастся получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением частиц по размерам.

Упорядоченные матрицы (или нанореакторы) обычно классифицируют в соответствии с размерностью присутствующих в них пор. Особый интерес представляют твердотельные структуры с плотнейшей упаковкой цилиндрических пор. Такие структуры обладают наибольшими параметрами анизотропии среди всех известных пористых материалов и могут рассматриваться как одномерные. Следует ожидать, что наночастицы, формируемые в таких порах, будут обладать наибольшими параметрами анизотропии, и, следовательно, характеризоваться наиболее четко выраженными конфигурационно-чувствительными свойствами.

2) Рассчитаем критические размеры сферических наночастиц Fe, Co и FePt, при которых температура блокировки составляет 300K. Температуру блокировки определяют как:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau/\tau_0)} \approx \frac{KV}{25k},$$

$V=4/3\pi R^3$ для сферической наночастицы,

$$\text{Отсюда } R = \sqrt[3]{\frac{75T_B k}{4\pi K}},$$

где $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Константы магнитокристаллической анизотропии (K_1):

$$K(\text{Fe}) = 4,8 \cdot 10^4 \text{ Дж/м}^3$$

$$K(\text{Co}) = - 58 \cdot 10^2 \text{ Дж/м}^3$$

$$K(\text{FePt}) = 3,1 \cdot 10^4 \text{ Дж/м}^3$$

Тогда получаем:

$$R(\text{Fe}) = \sqrt[3]{\frac{75 \cdot 300 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14 \cdot 4,8 \cdot 10^4}} = 8 \text{ нм}$$

$$R(\text{Co}) = \sqrt[3]{\frac{75 * 300 * 1,38 * 10^{-23}}{4 * 3,14 * 58 * 10^2}} = 16,2 \text{ нм}$$

$$R(\text{FePt}) = \sqrt[3]{\frac{75 * 300 * 1,38 * 10^{-23}}{4 * 3,14 * 3,1 * 10^4}} = 9,3 \text{ нм}$$

3) Рассчитаем значения температур блокировки для анизотропных наночастиц Fe, Co, FePt диаметром 4 нм и длиной 4, 20, 50 и 100 нм.

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau/\tau_0)} \approx \frac{KV}{25k}$$

Определим объем эллипсоида

$$x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$$

Сечение эллипсоида плоскостью $x = \text{const}$ есть эллипс

$$\frac{y^2}{b^2(1-x^2/a^2)} + \frac{z^2}{c^2(1-x^2/a^2)} = 1$$

с полуосями $b\sqrt{1-x^2/a^2}$; $c\sqrt{1-x^2/a^2}$.

Следовательно, площадь сечения

$$S(x) = \pi b c \sqrt{1-x^2/a^2} \cdot c \sqrt{1-x^2/a^2} = \pi b c (1-x^2/a^2) \quad (-a \leq x \leq a)$$

Поэтому объем V эллипсоида равен

$$V = \int_{-a}^a \pi b c \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) dx = \pi b c \left[x - \frac{x^3}{3a^2} \right]_{-a}^a = \frac{4}{3} \pi a b c$$

Для наночастиц Fe:

1) Диаметр 4 нм, длина 4 нм.

$V = 4/3 \pi R^3$ (сферическая)

$$T_B = \frac{4K\pi R^3}{75k} = \frac{4 * 4,8 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9})^3}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 5K$$

2) Диаметр 4 нм, длина 20 нм.

$V = 4/3 \pi a b c$

$$T_B = \frac{4K\pi a b c}{75k} = \frac{4 * 4,8 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (10 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 23K$$

3) Диаметр 4 нм, длина 50 нм.

$V = 4/3 \pi a b c$

$$T_B = \frac{4K\pi a b c}{75k} = \frac{4 * 4,8 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (25 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 58K$$

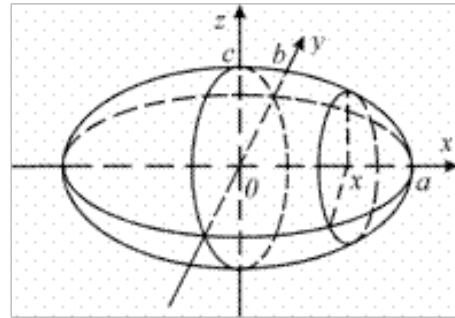
4) Диаметр 4 нм, длина 100 нм.

$V = 4/3 \pi a b c$

$$T_B = \frac{4K\pi a b c}{75k} = \frac{4 * 4,8 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (50 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 117K$$

Для наночастиц Co:

5) Диаметр 4 нм, длина 4 нм.



$$V=4/3\pi R^3 \text{ (сферическая)}$$

$$T_B = \frac{4K\pi R^3}{75k} = \frac{4 * 58 * 10^2 * 3,14 * (2 * 10^{-9})^3}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 0,6K$$

6) Диаметр 4 нм, длина 20 нм.

$$V=4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4 * 58 * 10^2 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (10 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 2,8K$$

7) Диаметр 4 нм, длина 50 нм.

$$V=4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4 * 58 * 10^2 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (25 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 7K$$

8) Диаметр 4 нм, длина 100 нм.

$$V=4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4 * 58 * 10^2 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (50 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 14K$$

Для наночастиц FePt:

9) Диаметр 4 нм, длина 4 нм.

$$V=4/3\pi R^3 \text{ (сферическая)}$$

$$T_B = \frac{4K\pi R^3}{75k} = \frac{4 * 3,1 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9})^3}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 3K$$

10) Диаметр 4 нм, длина 20 нм.

$$V=4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4 * 3,1 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (10 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 5K$$

11) Диаметр 4 нм, длина 50 нм.

$$V=4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4 * 3,1 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (25 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 38K$$

12) Диаметр 4 нм, длина 100 нм.

$$V=4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4 * 3,1 * 10^4 * 3,14 * (2 * 10^{-9}) * (2 * 10^{-9}) * (50 * 10^{-9})}{75 * 1,38 * 10^{-23}} = 75K$$

Коэрцитивную силу анизотропных наночастиц обычно оценивают из кривых перемагничивания. Приведенных данных недостаточно для вычисления коэрцитивной силы.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Наиболее экономически выгодным является формирование магнитных анизотропных наночастиц в немагнитной матрице (например, матрице оксида алюминия). При этом матрица получается анодным окислением полированной алюминиевой подложки в несколько стадий. После формирования каналов их можно заполнить с помощью карбониллов металлов или смеси растворов соответствующих реагентов. И при последующем отжиге в токе водорода получить упорядоченные массивы нанопроволочек. Диаметр каналов можно контролировать с помощью напряжения, т.е. получать каналы практически любого диаметра на уровне единиц и десятков нанометров. Далее матрицу можно растворить с использованием раствора щёлочи, при этом наночастицы не «пострадают».

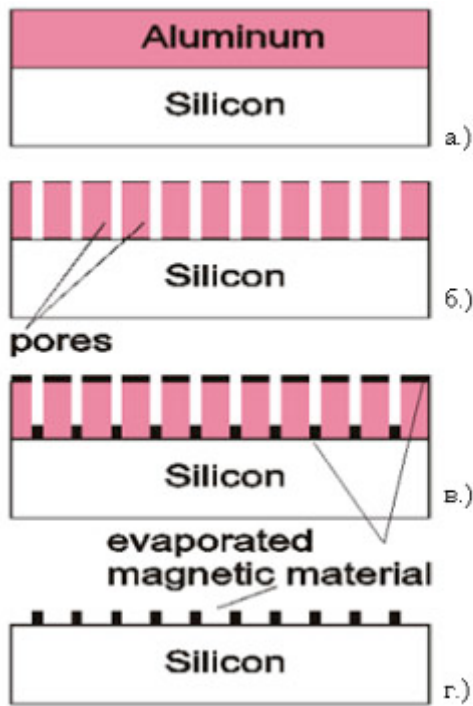
Так же можно использовать мезопористый оксид кремния, полученный темплатным синтезом (с применением самоорганизующихся массивов ПАВ). Способы пропитки и дальнейшая технология практически не отличаются от метода с использованием мезопористого оксида алюминия.

Ромашка Михаил Юрьевич

1. Рассмотрим несколько известных методов формирования массивов магнитных наноточек.

а.) Метод электрохимического осаждения.

Сначала на подложку (обычно кремниевую) осаждают слой алюминия (рис. 1.а). Затем с помощью установки, показанной на рис. 2, производят анодирование алюминия. В результате получается пористый оксид алюминия (рис. 1.б). Механизм формирования пор схематично изображен на рис. 3. Вариацией условий анодизации: электролиты (оксалат, фосфорная, серная кислоты), напряжение и т.д., можно добиться различного размера пор. После этого на поверхность конденсируется испарённый магнитный материал (рис. 1.в), который, попадая в поры, формирует наноточки (рис. 1.г). С помощью такой технологии можно получать наноточки размером порядка 10 нм, однако недостатком метода является довольно высокая дисперсия размеров точек.



г.) Рис. 1

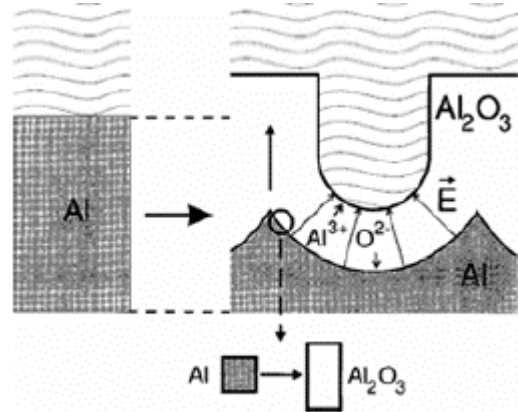


Рис. 3

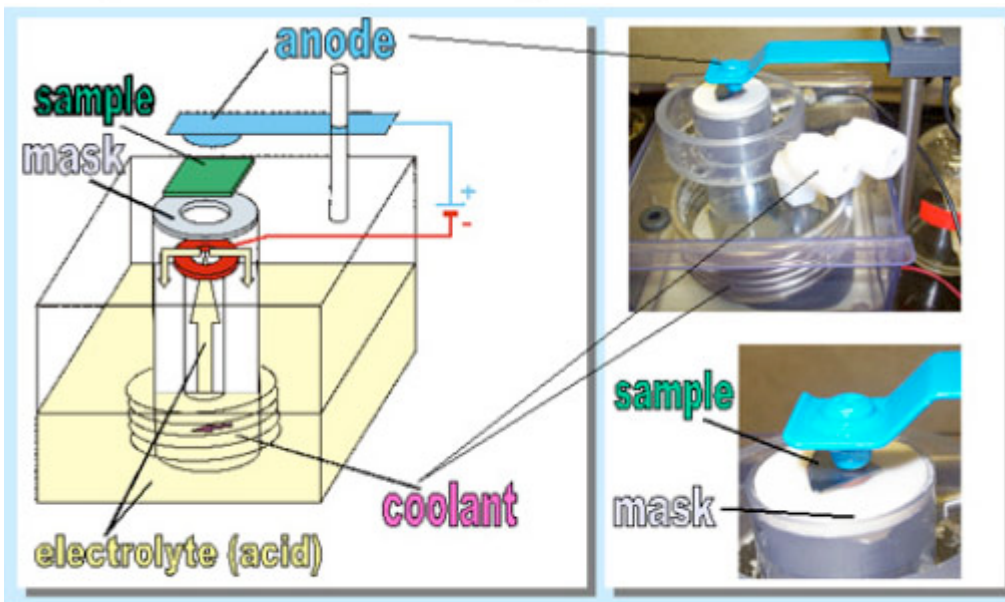


Рис. 2

б.) *Метод коллоидного осаждения.*

Процесс осаждения включает в себя преципитацию с селекцией по размеру, самоорганизацию, формирование сверхрешетки. На Рис. 4е изображена схема наночастицы с кристаллическим кобальтовым ядром, окисной поверхностью и монослойной «шубой» органического стабилизатора (сурфактанта). Не вдаваясь в детали технологии [1, 2; ссылки в конце], отметим, что вариацией условий осаждения добиваются либо осаждения наночастиц, либо нанокристаллов.

Данный метод позволяет создавать структуры наноточек диаметром около 6-10 нм с монодисперсностью до 1 атомного слоя (размеры с большой точностью контролируются условиями осаждения).

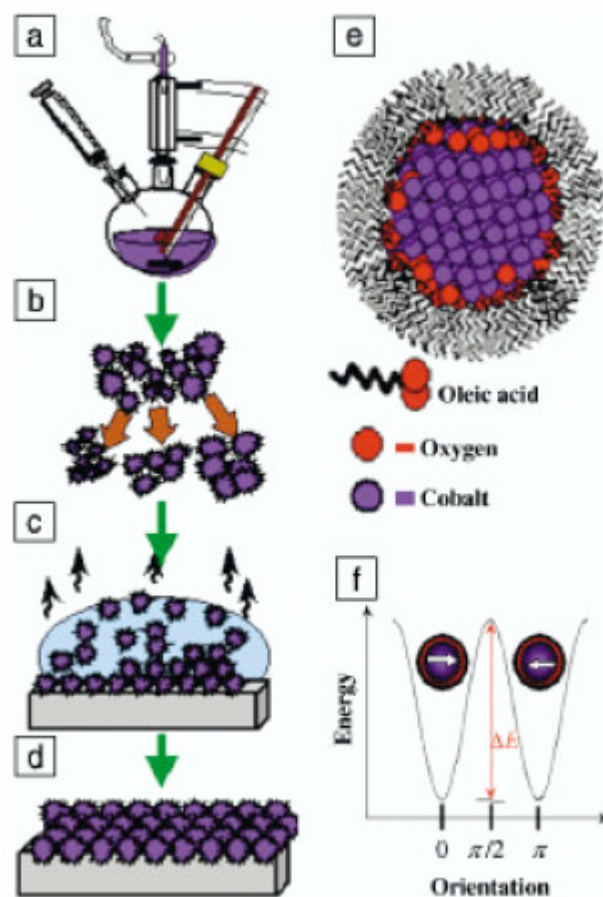


Рис. 4

в.) Метод «голографической литографии» (интерференционной литографии).

Сначала на подложку осаждают сплошной слой магнитного материала. Затем часть материала испаряют лазером, и получается упорядоченный массив наночастиц.

Лазерный луч разделяется на два пучка, которые, отражаясь от зеркал, интерферируют на поверхности материала (рис. 5). Образованная интерференционная картина представляет собой стоячие волны с длиной, зависящей от длины волны лазера и угла, образованного сходящимися лучами. В результате получается ряд экспонированных и неэкспонированных полос. Повернув подложку на 90° и выполнив второе экспонирование, получим необходимую нам сетчатую структуру.

Возможен другой порядок действий: сначала на подложку осаждают слой легкоиспаряемого и растворяемого материала. Проведя два экспонирования в перпендикулярных направлениях, мы получим «обращённую маску» (точки) с высоким разрешением. Далее «обратим маску» (осадим на поверхность другой материал, а первый материал (точки) растворим). Далее на маску осаждается магнитный материал. Может быть, можно даже растворить подложку и получить отдельно маску с высоким разрешением.

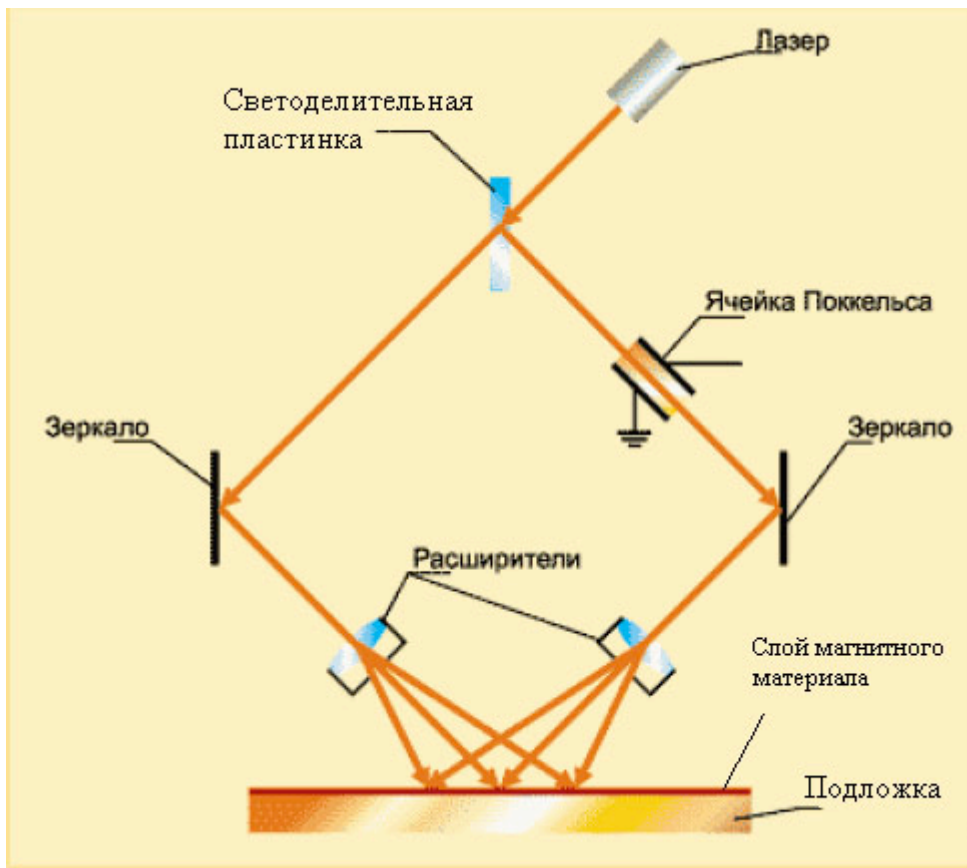


Рис. 5

На мой взгляд, на сегодняшний день это один из наиболее совершенных методов создания упорядоченных наноструктур.

2. Спонтанное перемагничивание происходит, когда энергия теплового движения молекул близка или превосходит энергию намагниченности точки. Таким образом, критическая температура (температура блокировки) связана с объёмом частицы соотношением:

$$KV = \frac{4}{3} K\pi R^3 = kT_c \quad (1)$$

где K – константа магнитокристаллической анизотропии, V – объём частицы, k – постоянная Больцмана, T_c – критическая температура. Выразим отсюда критический радиус точки R :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{kT_c}{\pi K}} \quad (2)$$

Сделаем вычисления, взяв значения K для Fe $K \approx 10^4$ Дж/м³, для Co $K \approx 10^5$ Дж/м³, для FePt $K \approx 7 \cdot 10^6$ Дж/м³. Получим критические радиусы:

Для Fe: $R = 4,6$ нм;

Для Co: $R = 2,2$ нм;

Для FePt: $R = 0,5$ нм.

Диаметры, соответственно, в 2 раза больше.

3. Объём вытянутого сфероида равен $V = \frac{4}{3}\pi R^2 \frac{h}{2} = \frac{1}{6}\pi D^2 h$ (D – диаметр, h – длина). Подставляя это в формулу (1) и выражая температуру T_c , получим

$$T_c = \frac{\pi K}{6k} D^2 h \quad (3)$$

Коэрцитивную силу оценим следующим образом. Плотность энергии однородного магнитного поля равна $\rho = \frac{B^2}{2\mu_0}$. Коэрцитивная сила – это величина

индукции внешнего поля, которое нужно создать, чтобы размагнитить частицу. Будем считать коэрцитивную силу примерно равной по модулю собственному полю частицы, а плотность энергии этого поля будем считать равной K. Тогда получим формулу для оценки коэрцитивной силы:

$$B_c \approx \sqrt{2\mu_0 K} \quad (4)$$

Вычисления по формуле (3) дают (см. таблицу; в ячейках температура блокировки в кельвинах).

	h = 4 нм	20 нм	50 нм	100 нм
T =				
Fe	24,4	122	305	610
Co	244	1220	3050	6100
FePt	17000	85000	213000	420000

Для FePt температура выше температуры плавления; поэтому такая оценка не имеет смысла. Можно сказать, что при комнатной температуре блокировки нет.

Оценка коэрцитивной силы по формуле (4) даёт:

Для Fe: $B_c = 0,16$ Тл;

Для Co: $B_c = 0,5$ Тл;

Для FePt: $B_c = 4,2$ Тл.

Оценим энергию магнитно-дипольного взаимодействия двух соседних частиц. Магнитный дипольный момент одного атома равен $m_0 = \mu_B J$ (μ_B – магнетон Бора, J – момент количества движения, выраженный в единицах \hbar (т.е. безразмерная величина)). Тогда магнитный момент квантовой точки равен

$$m = \mu_B J N = \mu_B J \frac{\rho}{M} N_A V = \mu_B J \frac{\rho}{M} N_A \frac{1}{6} \pi D^2 h$$

(N – число атомов, M – молярная масса, ρ – плотность).

Поле диполя на прямой, перпендикулярной моменту (и проходящей через него) равно $\vec{B} = -\mu \frac{\vec{m}}{r^3}$, r – расстояние до диполя (μ – магнитная постоянная; все

формулы записаны в СИ). Значит, поле в центре одной точки, создаваемое соседней точкой, равно $\vec{B} = -\mu \frac{\vec{m}}{8D^3}$.

Тогда энергия взаимодействия двух точек примерно равна (две точки заменили точечными диполями):

$$W = -\vec{m}\vec{B} = \frac{m^2\mu}{8D^3}, \text{ или (оценочно положим } J = 6)$$

$$W = \frac{(\mu_B N_A \frac{\rho}{M} \pi h)^2 \mu D}{8} = \frac{(\mu_B N_A \pi)^2 \mu \left(\frac{\rho}{M}\right)^2 h^2 D}{8} \quad (5)$$

Проведём вычисления, взяв плотности $\rho(\text{Fe}) = 7800 \text{ кг/м}^3$, $\rho(\text{Co}) = 8900 \text{ кг/м}^3$, $\rho(\text{FePt}) = 16000 \text{ кг/м}^3$.

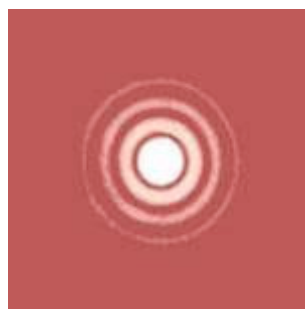
Вычисления по формуле (5) дают (см. таблицу; в ячейках энергия взаимодействия в джоулях).

	h = 4		100	
	нм	20 нм	50 нм	нм
Fe	$4,8 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Co	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$8,7 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
FePt	$9,7 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$

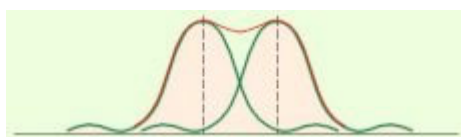
Ссылки:

1. S. Sun, C.B. Murray, and H. Doyle, in *Advanced Hard and Soft Magnetic Materials*, edited by M. Coey, L.H. Lewis, B.-M. Ma, T. Schrefl, L. Schultz, J. Fidler, V.G. Harris, R. Hasegawa, A. Inoue, and M. McHenry, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **577**, Warrendale, PA, 1999) p. 385.
2. X. Peng, J. Wickham, and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) p. g

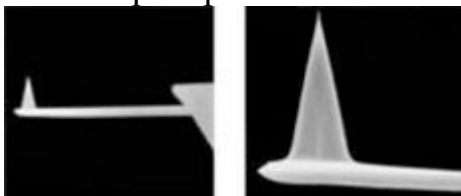
Ф9. Отделяем зерна от плевел... (физика)



Критерий Рэлея



Критерий Рэлея



Кантилевер



Острие кантилевера ; Одним из самых важных факторов, определяющих разрешение атомно-силового микроскопа (АСМ) является конечный размер рабочей части используемого зонда. Кроме того , этот размер влияет на точность информации о форме и размерах объектов, которую можно получить с помощью АСМ.

Из различных критериев разрешения, наиболее часто упоминаемым является критерий Рэлея. Из этого критерия следует, что два объекта, дающие сигналы одинаковой интенсивности разрешимы, если интенсивность минимума суммарного сигнала, который находится между этими объектами, составляет около 80% от максимальной интенсивности этого суммарного сигнала.

Очень часто рабочую область зонда представляют в виде конуса с полусферической вершиной. Параметрами в этом случае являются угол раствора конуса и радиус закругления его вершины. У стандартных кремниевых зондов, поставляемых российской компанией НТ-МДТ, угол раствора конуса не превышает 22° , а радиус кривизны его вершины составляет 10 нм.

1. Полагая, для определенности, что изучаемые нанообъекты, находящиеся на поверхности, имеют форму полусферы и расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда, предложите параметры, характеризующие искажение формы таких нанообъектов на АСМ изображениях. Считать, для простоты, что угол раствора конуса зонда равен 0° . (2 балла)

2. Исходя из тех же предположений, оцените количественно зависимость точности определения размеров и формы нанообъектов от соотношения

параметров, характеризующих рабочую часть зонда и параметров, характеризующих нанобъект (2 балла).

3. Предполагая, что один слой нанобъектов сплошь покрывает поверхность, оцените, руководствуясь критерием Рэлея, разрешение, которое может быть получено с помощью стандартных кремниевых зондов (2 балла).

4. Сравните точность определения параметров, характеризующих указанные нанобъекты в двух случаях (2 балла):

а) нанобъекты расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда;

б) нанобъекты сплошь покрывают поверхность в один слой.

Решение

1. Вопрос:

Полагая, для определенности, что изучаемые нанобъекты, находящиеся на поверхности, имеют форму полусферы и расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда, предложить параметры, характеризующие искажение формы таких нанобъектов на АСМ изображениях. Считать, для простоты, что угол раствора конуса зонда равно 0° .

Ответ: Полусфера характеризуется единственным параметром – радиусом R_0 . «Свертка» полусфер, одна из которых – нанобъект на поверхности, а вторая – зонд, даст изображение нанобъекта в виде шарового сегмента с высотой h и радиусом основания R_b . Поскольку в случае полусферы эти величины равны, отклонение их отношения от единицы $R_b/h - 1$ может быть использовано как параметр искажения формы.

2. Вопрос:

Исходя из тех же предположений, оценить количественно зависимость точности определения размеров и формы нанобъектов от соотношения параметров, характеризующих рабочую часть зонда и параметров, характеризующих нанобъект.

Ответ: Исходя из ответа на предыдущий вопрос и считая, что количественной мерой искажения формы нанобъекта является величина $R_b/h - 1$, выразим входящие в это выражение параметры через радиус полусферического нанобъекта R_0 и радиус полусферической вершины зонда R_p . Ясно, что радиус шарового сегмента будет составлять величину $R_0 + R_p$, а высота будет равняться радиусу самого нанобъекта $h=R_0$. Радиус основания шарового сегмента (1). Вводя величину $k=R_b/R_0$ получаем (2), что вполне может являться искомой зависимостью. Возможно также построение графика (4)

3. Вопрос:

Предполагая, что один слой нанобъектов сплошь покрывает поверхность, оценить, руководствуясь критерием Рэлея, разрешение, которое может быть получено с помощью стандартных кремниевых зондов.

Ответ: Исходя из условия задачи и геометрических соображений, глубина изображения нанообъектов будет составлять **(3)**. На основании следствия из критерия Рэлея, необходимо определить R_0 , при котором глубина изображения будет составлять 0.2 от величины $R_0 + R_p$, учитывая, что $R_p = 10$ нм. Решение получившегося уравнения приводит к величине $R_0 = 15$ нм. Особо стоит отметить тех, кто на основании полученного о твета укажет на крайне ограниченную применимость критерия Рэлея к задачам сканирующей зондовой микроскопии. **(5)**

4. Вопрос:

Сравнить точность определения параметров, характеризующих указанные нанообъекты в двух случаях:

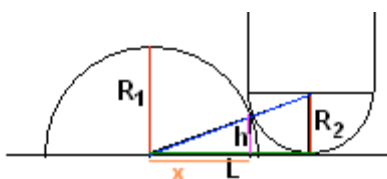
- а) нанообъекты расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда;
- б) нанообъекты сплошь покрывают поверхность в один слой.

Ответ: В первом случае высота изображения практически не зависит от R_p и поэтому оценивается практически безошибочно. С другой стороны, R_p сильно влияет на оценку поперечных размеров. Для оценки R_0 необходимо выбирать высоту. Во втором случае высота определяется с точностью, сильно зависящей от соотношения R_p/R_0 , в то время как поперечные размеры могут быть определены с высокой точностью, если нанообъекты разрешаются, поскольку увеличение отношения R_p/R_0 будет приводить к уменьшению глубины изображения и не будет – к изменению поперечных размеров.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Полагая, для определенности, что изучаемые нано объекты, находящиеся на поверхности, имеют форму полусферы и расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда, предложите параметры, характеризующие искажение формы таких нанообъектов на АСМ изображениях. Считать, для простоты, что угол раствора конуса зонда равен 0° . (2 балла)

Поскольку в рассматриваемом допущении расстояния между объектами на поверхности много больше размеров этих объектов, а также размеров иглы зонда, рассмотрим как изменение соотношения радиусов объекта и зонда повлияет на определение размера и формы нанообъекта.



Положение зонда относительно образца, представленное на схеме, - это крайняя нижняя точка их соприкосновения. Она, соответственно, отвечает, во-первых, границе объекта на АСМ-изображении (смещение на бесконечно малую величину вправо – объекта нет, есть только поверхность, влево – есть только объект), во-вторых, максимальной определяемой высоте объекта.

На схеме:

R_1 – радиус объекта;

R_2 – радиус иглы зонда;

$L = \sqrt{R_1^2 + 2R_1R_2}$ – расстояние от точки касания зондом поверхности до центра образца;

$h = R_1 * R_2 / (R_1 + R_2)$ – высота точки касания образца, $R_1 - h/2$ – определяемая высота образца;

$x = \frac{R_1 \sqrt{R_1^2 + 2R_1R_2}}{R_1 + R_2}$ – расстояние от центра образца до перпендикуляра,

восстановленного из точки касания иглы зонда и образца.

Таким образом, в качестве параметров, характеризующих искажение формы образца, можно рассмотреть:

1) искажение линейных размеров **a**:

$a = (1-x)/(2 * R_1)$ (на сколько реальное изображение больше АСМ-изображения), где $(1-x)/2$ – условно примем за границу объекта на изображении;

2) искажение высоты объекта **b**:

$b = h/(2R_1)$ (на сколько образец на изображении ниже, чем в реальности).

Следовательно, реальный сферический объект будет отображаться как половина фигуры вращения эллипса с осями h , $(1-x)/2$.

2. Исходя из тех же предположений, оцените количественно зависимость точности определения размеров и формы нанобъектов от соотношения параметров, характеризующих рабочую часть зонда и параметров, характеризующих нанобъект (2 балла).

1) $R_1 = 10R_2$

$a = 1,065$, $b = 0,045$ – почти без искажений,

2) $R_1 = R_2$

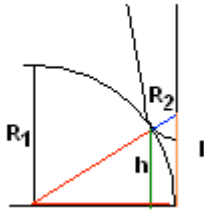
$a = 1,298$, $b = 0,25$

3) $R_1 = 0,1R_2$

$a = 2,38$, $b = 0,45$

Таким образом, если размер образца в 10 раз меньше, чем иглы зонда, такое определение можно считать достоверным лишь условно. По-видимому, данное соотношение размеров можно считать предельным для метода АСМ.

3. Предполагая, что один слой нанобъектов сплошь покрывает поверхность, оцените, руководствуясь критерием Рэлея, разрешение, которое может быть получено с помощью стандартных кремниевых зондов (2 балла).



R_1 – радиус объекта;

R_2 – радиус иглы зонда;

$l = \sqrt{R_2^2 + 2R_1R_2}$ – длина перпендикуляра, восстановленного до поверхности из центра кривизны иглы зонда;

h – высота точки касания образца.

По критерию Релея, $h/R_1 = 0,8$ (интенсивность минимума суммарного сигнала, который находится между объектами, должна составлять около 80% от максимальной интенсивности этого суммарного сигнала). Тогда, из подобия треугольников,

$$h/l = R_1/(R_1+R_2) \text{ или } \sqrt{R_2^2 + 2R_1R_2} / (R_1+R_2) = 0,8$$

$\Rightarrow R_1 = 5,4$ нм, то есть при $R_1/R_2 < 0,54$ микроскоп не сможет различить такие объекты.

4. Сравните точность определения параметров, характеризующих указанные нанобъекты в двух случаях (2 балла):

а) нанобъекты расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда;

б) нанобъекты сплошь покрывают поверхность в один слой.

Для первого случая достоверным является случай, когда $R_1/R_2 = 0,1$, для второго – **0,54**.

Следовательно, когда расстояние между объектами превышает размеры иглы зонда и самих объектов, определение его формы будет более точным

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Прежде чем перейти к ответам на вопросы, стоит отметить, что оценка степени искажения топографических характеристик (площадь заполнения поверхности, объем объектов) мною уже проводились на примере АСМ-изображений мономолекулярных пленок антител на поверхности ВОПГ в работе *Е.Г. Евтушенко, И.Н. Курочкин, Е.А. Донцова, и др. Наноразмерные пленки антител на основе полиэлектролитов для целей высокочувствительной иммунодиагностики // Российские нанотехнологии 2007, т. 2, с. 145-153.*

Также оговоримся, что мы не будем рассматривать другие факторы уширения объектов на АСМ изображении, такие как деформация объектов под действием зонда; уширение, связанное со случайным разбросом точек «касания» зондом поверхности в полуконтактном режиме; уширение, связанное с наличием на поверхности капиллярного слоя жидкости; искажение формы объектов, связанное с негоризонтальностью поверхности; сдвигание объектов зондом и проч. То есть рассматривается идеализированная чисто геометрическая задача взаимодействия жестких тел известной формы, зонд имеет цилиндрическую симметрию, ось зонда перпендикулярна поверхности.

1. Полагая, для определенности, что изучаемые нанообъекты, находящиеся на поверхности, имеют форму полусферы и расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда, предложите параметры, характеризующие искажение формы таких нанообъектов на АСМ изображениях. Считать, для простоты, что угол раствора конуса зонда равен 0° .

Очевидно, что в оговоренном приближении жестких тел единственными параметрами, определяющими искажение формы объектов, будут параметры геометрии зонда (радиус закругления окончания, угол раствора конуса) и радиус объекта. Еще одним фактором, влияющим на кажущийся объем АСМ-образов жестких объектов, является «недоступность для зонда» нижней поверхности объектов. В случае полусфер, лежащих на подложке, этот фактор отсутствует.

Если же рассматривать модель, подразумевающую еще и деформацию объектов, то необходимо также знать модули упругости материалов зонда, объекта и подложки.

Стоит также отметить, что искажение формы объектов на АСМ-изображении присутствует всегда, вне зависимости от размера объектов, варьируется лишь степень искажения в зависимости от соотношения размеров зонда и объекта. Для небольших объектов (размером меньше радиуса зонда или сравнимым с ним) искажение формы вносит очень значительный вклад в формирование АСМ-изображения и зависит в основном от соотношения радиуса закругления зонда и радиуса объекта. Для относительно больших объектов (микроструктуры, целые клетки, споры бактерий и т.д.) относительный вклад геометрии зонда существенно меньше и в основном определяется углом раствора конуса (это зависит от «крутизны стенок» объекта: чем круче, тем большее влияние оказывает именно коническая часть зонда).

2. Исходя из тех же предположений, оцените количественно зависимость точности определения размеров и формы нанообъектов от соотношения параметров, характеризующих рабочую часть зонда и параметров, характеризующих нанообъект.

Хотя задача трехмерная, цилиндрическая симметрия зонда и сферическая симметрия объекта позволяют рассмотреть двумерный вариант (центральное

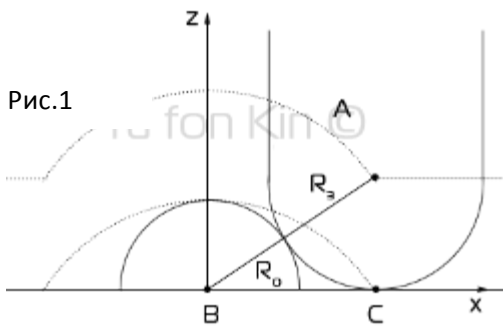
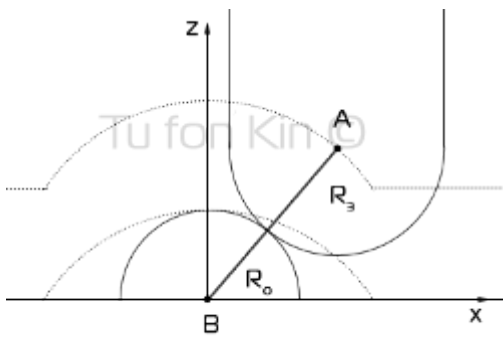


Рис.1

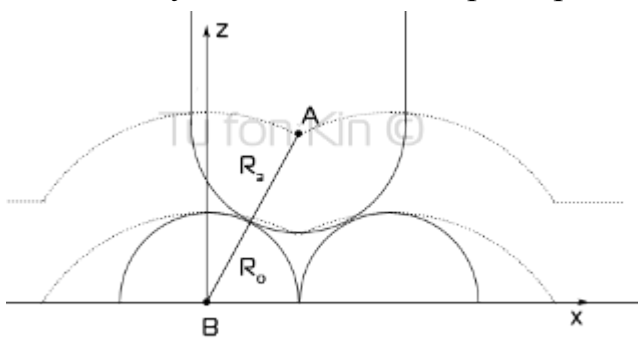
сечение зонда и объекта) и по аналогии перенести полученный результат на трехмерный случай.

Обратимся к рис.1. Точка A – центр сферической части зонда, точка B – центр объекта. Начало координат поместим в точку B . Из геометрических соображений видно, что $z_i = \sqrt{(R_i + R_c)^2 - x^2}$. АСМ-образ данного объекта есть по сути путь, описываемый центром зонда с точностью до R_3 (показаны на чертеже пунктирными линиями). Этот путь является дугой окружности радиуса $R_i + R_c$. Определим длину хорды, на которую опирается данная дуга. Для этого обратимся к рис.2. На нем показана ситуация, когда зонд касается одновременно и объекта, и поверхности. Искомая хорда (она же полуширина АСМ-образа объекта):

$BC = \sqrt{(R_i + R_c)^2 - R_c^2} = \sqrt{R_i^2 + 2R_i R_c}$. Отношение ширины АСМ-образа объекта к ширине объекта $\lambda = \frac{\sqrt{R_i^2 + 2R_i R_c}}{R_i} = \sqrt{1 + 2\frac{R_c}{R_i}}$. При этом очевидно, что высота объекта совпадает с высотой его АСМ-образа.

Переходя к трехмерному случаю, получаем, что АСМ-образ объекта представляет собой сегмент сферы. Радиус этой сферы равен $R_i + R_c$, высота сегмента равна R_c . Исходя из этого, рассчитаем, во сколько раз площадь АСМ-образа превышает площадь реального объекта: $p = \frac{4\pi(R_i^2 + 2R_i R_c)}{4\pi R_i^2} = 1 + 2\frac{R_c}{R_i}$ и

аналогичную характеристику для объема:



$$v = \frac{\frac{1}{3}\pi R_i^2 (3(R_i + R_c) - R_i)}{\frac{4}{3}\pi R_i^3} = \frac{3R_c + 2R_i}{2R_i} = 1 + \frac{3}{2}\frac{R_c}{R_i}$$

3. Предполагая, что один слой нанобъектов сплошь покрывает поверхность, оцените, руководствуясь критерием Рэлея, разрешение, которое может быть получено с помощью стандартных кремниевых зондов.

Изобразим на чертеже (рис.3) центральное сечение двух близлежащих объектов и проследим траекторию прохождения зонда. Минимум на этой

кривой соответствует моменту, когда зонд касается одновременно двух объектов. В этот момент времени $x_A = R$.

$$z_A = \sqrt{(R + R_j)^2 - R_C^2} = \sqrt{R_C^2 + 2R_j R}$$

Согласно критерию Релея, z_A должен равняться $R_C + 0.8R_j$. Решая это уравнение относительно R_0 , получаем $R_j \neq 0.625 R_C \approx 6.3$.

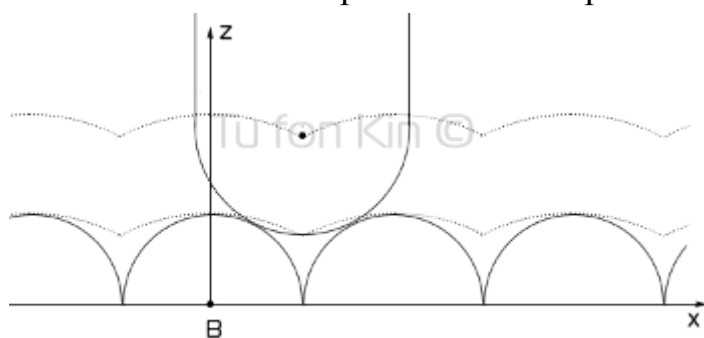
4. Сравните точность определения параметров, характеризующих указанные нанообъекты в двух случаях:

- нанообъекты расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда;
- нанообъекты сплошь покрывают поверхность в один слой.

Случай (а) уже был подробно разобран в пункте 2 настоящей задачи.

Выпишем еще раз основные выводы:

высота АСМ-образа объекта отражает высоту реального объекта;



отношение ширины АСМ-образа объекта к ширине объекта

$$\lambda = \frac{\sqrt{R_j^2 + 2R_j R_C}}{R_j} = \sqrt{1 + 2 \frac{R_C}{R_j}};$$

отношение площадей АСМ-образа и реального объекта:

$$p = \frac{\pi(R_j^2 + 2R_j R_C)}{\pi R_j^2} = 1 + 2 \frac{R_C}{R_j};$$

отношение объемов:

$$v = \frac{\frac{1}{3} \pi R_j^2 (3(R_j + R_C) - R_j)}{\frac{1}{3} \pi R_j^3} = \frac{3R_C + 2R_j}{2R_j} = 1 + \frac{3}{2} \frac{R_C}{R_j}.$$

В случае (б) будем считать, что объекты имеют размер, превышающий 6.3 нм, то есть разрешаются по Релею. Продолжим добавлять объекты на наш чертеж (рис.4).

Видно, что при двух «соседях» ширина объекта на АСМ-изображении совпадает с реальной шириной объекта (в случае гексагональной укладки объектов каждый АСМ-образ имеет ось шестого порядка и ограничен шестью линиями, отделяющими его от соседей; окружность, вписанная в такой многоугольник, показывает реальный радиус нанообъекта).

Однако в случае плотного заполнения заниженной является высота объектов (если только где-то в монослое нет «дырки», где бы зонд касался поверхности). Для гексагональной упаковки «уровнем отсчета» будут точки, в которых зонд касается сразу трех соседей. Кажущаяся высота объектов равна $R_j + R_C - \sqrt{(R_C + R_j)^2 - \frac{4}{3} R_j^2}$. Для уже рассмотренного случая наночастиц размером 6.3 нм кажущаяся высота составляет 1.7 нм. Чем больше отношение радиуса объекта к радиусу закругления зонда, тем меньше искажение высоты.

Отношение площадей АСМ-образа и реального объекта при гексагональной упаковке не зависит от радиуса зонда (при условии разрешения

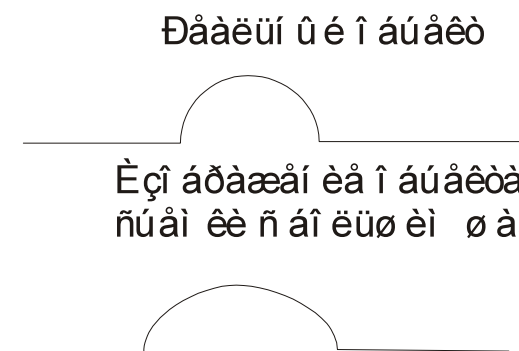
объектов, конечно же) и равно отношению площадей шестиугольника со стороной $\frac{2R_f}{\sqrt{3}}$ и вписанной в него окружности:

$$p = \frac{2\sqrt{3}R_f^2}{\pi R_f^2} = \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \approx 1.1$$

И, наконец, еще одно «но». Может показаться, что АСМ-исследования плотных монослоев наночастиц являются универсальным методом получения информации о реальных латеральных размерах объектов. Однако стоит помнить, что при необратимой адсорбции объектов на поверхность мы имеем дело с «псевдоплотным» заполнением, когда между частицами есть промежутки, но в них уже «не влезают» другие частицы. АСМ-образы таких систем будут выглядеть как сплошные монослои, зачастую на АСМ-образах таких систем даже можно распознать области с гексагональным и кубическим мотивами заполнения. Однако средняя ширина АСМ-образов таких систем завышена по сравнению с реальными размерами (рис. 5).

Харламова Марианна Вячеславовна

1. Прежде всего, искажение объектов зависит от того, какой тип съемки АСМ изображения мы используем – режим постоянной высоты, либо режим

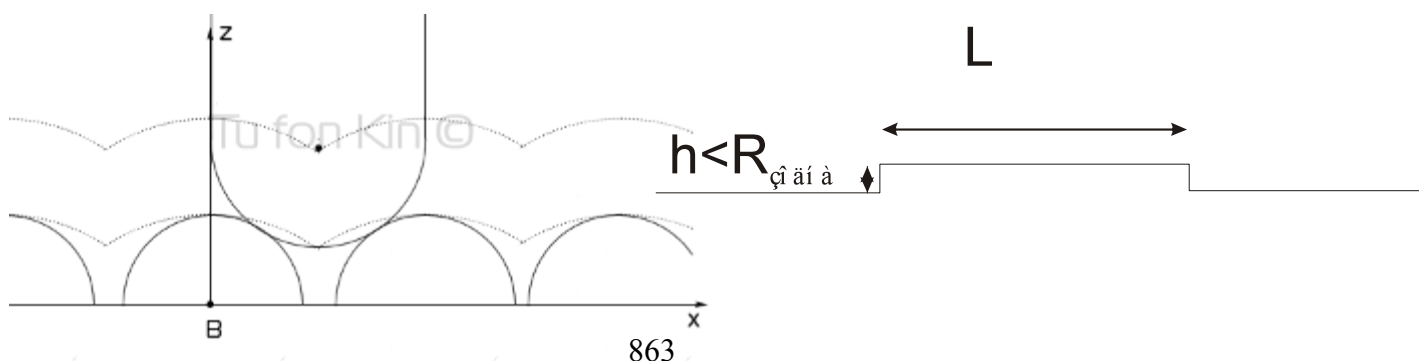


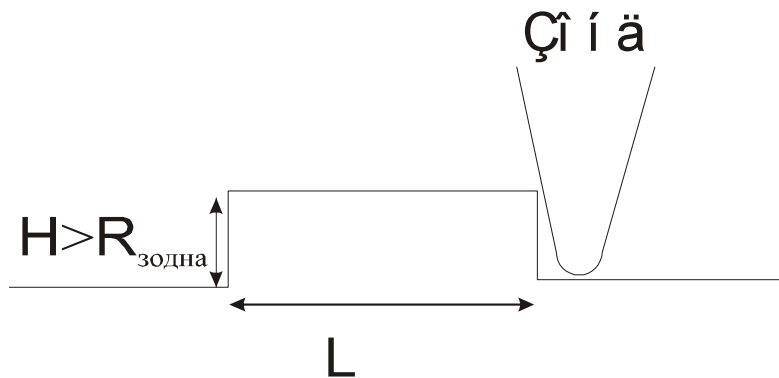
постоянной силы. Кроме того, разрешение будет определяться шагом кантилевера. Минимальное искажение равно изображению на объекте равно одному шагу кантилевера. Кроме того, радиус кривизны конца кантилевера также вносит искажение. То есть объект на изображении будет выглядеть не как полусфера, а как половина эллипсоида, за счет того, что размеры в плоскости несколько изменились.

постоянной силы. Кроме того, разрешение будет определяться шагом кантилевера. Минимальное искажение равно изображению на объекте равно одному шагу кантилевера. Кроме того, радиус кривизны конца кантилевера также вносит искажение.

То есть объект на изображении

2. Точность позиционирования кантилевера менее чем 0,1 А, следовательно будем рассматривать только искажения вносимые самой формой кантилевера.





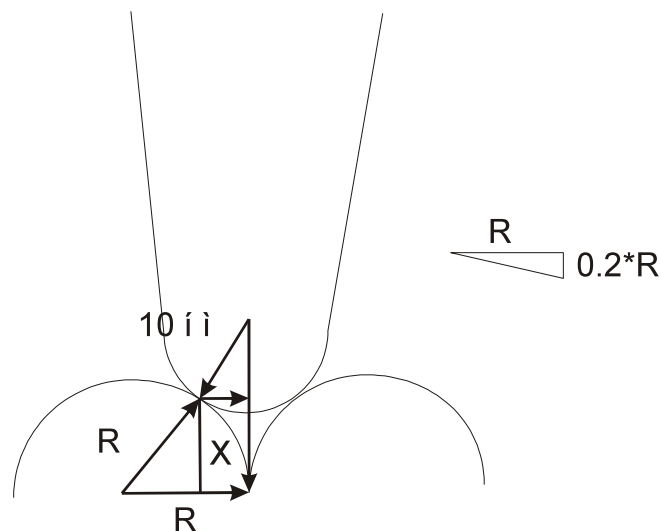
Сначала рассмотрим объект, высота которого не превышает радиуса кривизны зонда.

Параметр L будет искажен на $2R_{\text{зонда}}$, таким образом в данном случае ошибка в определении размеров составит:

$\varepsilon_L = \frac{2R}{L}$; пусть у нас имеется объект с длиной 100 нм, тогда ошибка в

определении параметра L составит: $\varepsilon_L = \frac{2 \cdot 10^{-8} \text{ м}}{1 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 0,2 = 20\%$.

Теперь рассмотрим случай, когда высота объекта превышает радиус кривизны кантилевера.



Тогда искажения линейных размеров у основания будут складываться из искажения за счет радиуса кривизны и за счет угла раствора

$$\Delta L = 2R + 2h \cdot \text{tg}(\alpha_{\text{раствора}}/2)$$

$\varepsilon_L = \frac{2R + 2h \cdot \text{tg}(\alpha_{\text{дано}}/2)}{L}$. Пусть у нас имеется объект с высотой 50 нм и длиной у основания 100 нм, тогда ошибка будет равна $\varepsilon_L = \frac{2 \cdot 10^{-8} \text{ м} + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-8} \cdot \text{tg}(11^\circ)}{100 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 0,394 = 39,4\%$

3. Установим при помощи критерия Рэлея разрешение стандартных кремниевых зондов, для поверхности полностью покрытой полусферами: Воспользуемся соотношениями подобия треугольников:

$$\frac{R}{x} = \frac{10}{10 - 0,2R}$$

$$x = \frac{10 - 0,2R}{10}$$

$$\sin \alpha = \left(\frac{10 - 0,2R}{10} \right)$$

Опишем подобие треугольников: $L^2 = (10 + R)^2 - R^2$;

$$L^2 = (10 + R)^2 - R^2;$$

Используем подобие треугольников: $L = (10 + R)\sin \alpha$

$$L = (10 + R)\sin \alpha$$

Используем подобие треугольников: $-R^2 + (R + 10)^2 = (R + 10)^2 \left(\frac{10 - 0,2R}{10} \right)^2$

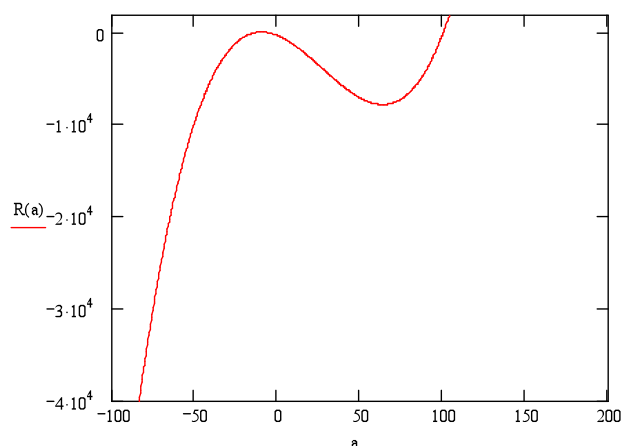
$$-R^2 + (R + 10)^2 = (R + 10)^2 \left(\frac{10 - 0,2R}{10} \right)^2$$

$$100 * (100 + 20R) = (R^2 + 20R + 100)(100 - 4R + 0,04R)$$

$$100 - 4R^2 - 80R - 400 + 0,04R^3 + 0,8R^2 + 4R = 0$$

$$0,04R^3 - 3,2R^2 - 76R - 300 = 0$$

Решим это уравнение графически, и получим, что минимальный радиус полусфер равен 98 нм.



4. В случае, когда нанобъекты расположены далеко друг от друга точность в определении параметров составляет порядка 80%.

В случае, же если объекты заполняют поверхность монослоем точность определения высоты будет составлять 20% (из критерия Рэлея). Точность определения других размеров составит порядка 80%.

Смирнов Евгений Алексеевич

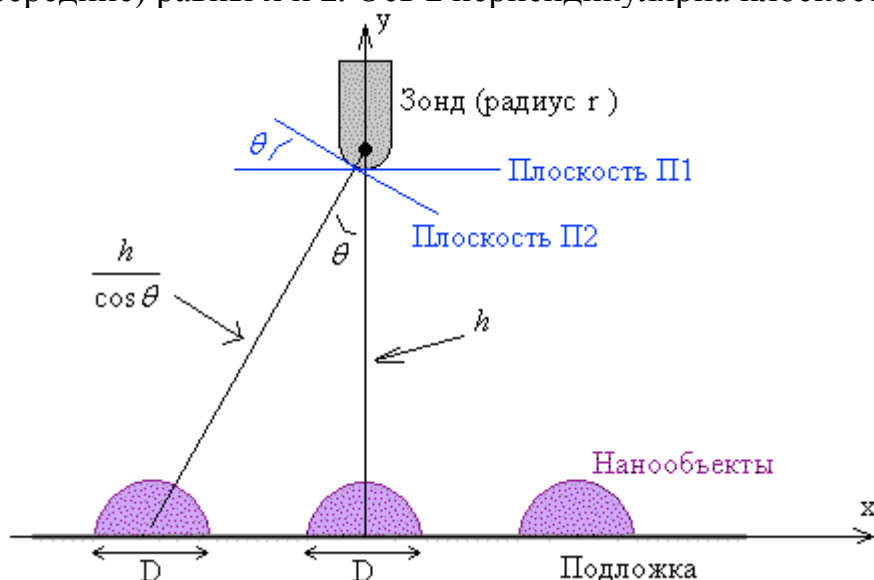
1. На рисунке ниже представлена схема сканирования при заданных условиях. Следовательно, параметрами, которые будут характеризовать искажение формы нанобъектов на АСМ изображении, будут: а) неидеальность формы острия кантилевера, б) из-за сферичности закрашенная область на рисунке будет относиться к самому нанобъекту, если размеры такого объекта малы по сравнению с остриём, то это будет приводить к большим ошибкам в определении радиуса нанобъекта, в) крип-эффект (запаздывание реакции, изменении размеров, на изменение величины управляющего напряжения), так же приводящий к погрешностям определения размеров.

3. Для простоты расчётов угол раствора конуса, как и в предыдущем вопросе, учитывать не будем.

Идеализируя ситуацию, предположим, что нанобъекты имеют сферическую форму и заполняют поверхность таким образом, что каждая наночастица касается только 4 соседей. При этом, максимальная погрешность, неточность измерения, определяются так, как указано на рисунке слева. Справа приведен вид сверху такой упаковки (пунктирной линией обозначено положение зонда, которое будет соответствовать минимальной погрешности измерения).

Ромашка Михаил Юрьевич

1. Пусть зонд находится на высоте h над подложкой (см. рис) и пусть линейные размеры объекта, полученные при нахождении зонда строго над объектом (в середине) равны x и z . Ось z перпендикулярна плоскости рисунка.



При наблюдении объекта, находящегося не строго под зондом, его размеры по осям x и z искажаются. Введём угол θ – параметр, характеризующий смещение

зонда над объектом. Искажение вызвано двумя эффектами, которые условно назовём «эффект проецирования» и «эффект угла наблюдения».

а.) Эффект проецирования. В момент, когда зонд находится строго над объектом, его размер определяется размерами его проекции на плоскость П1 (см. рис) и равны x и z . Когда зонд смещён, размеры объекта определяются уже проекцией на плоскость П2 и равны, как следует из рисунка,

$$x' = x \cdot \cos\theta,$$

(соотношение длин отрезка в плоскости П1 и его проекции на плоскость П2).

$$z' = z$$

(по оси z в этом случае ничего не меняется).

б.) Эффект угла наблюдения. Размеры, полученные при измерении таким зондом, зависят не только от длин проекций отрезков на плоскости П1 и П2, но и от угла α , под которым видны эти объекты (см. следующий рисунок, угол 1 и угол 2). Угол α , очевидно, обратно пропорционален расстоянию между зондом и объектом. Размеры, полученные при измерении, пропорциональны углу α . Отсюда получаем второе искажение длин:

$$x'' = x' \cdot \cos\theta,$$

$$z'' = z' \cdot \cos\theta,$$

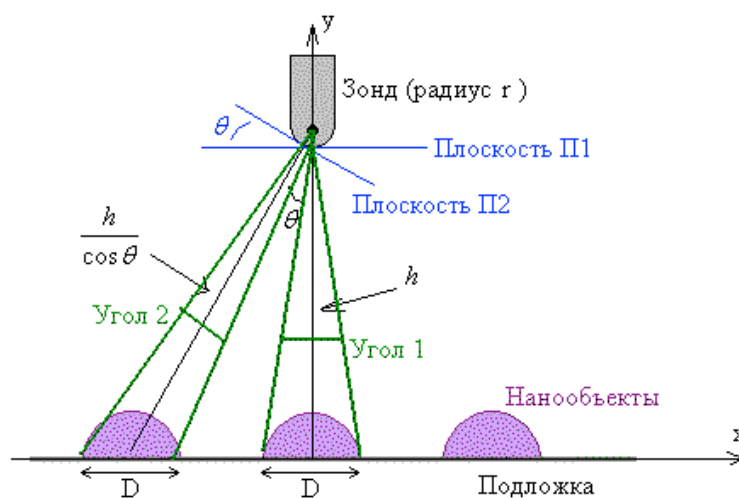
Собирая вместе два эффекта, имеем:

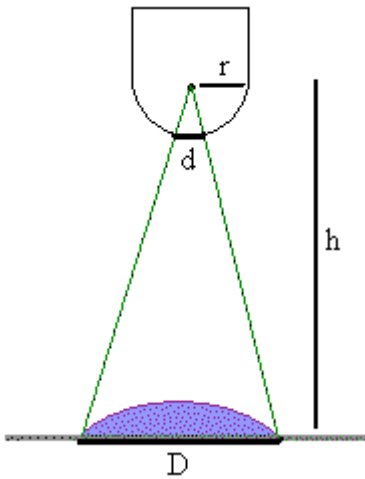
$$x'' = x \cdot \cos^2\theta,$$

$$z'' = z \cdot \cos\theta.$$

При таких преобразованиях окружность превращается в эллипс.

2. Пусть радиус зонда равен r , радиус объекта – D , а расстояние до подложки – h . Радиус зонда (10 нм) много больше шага, с которым движется зонд (менее ангстрема). Рассмотрим следующий рисунок.





В идеализированном случае, если бы зонд был точечным и шаг бесконечно малым, размер объекта можно было бы определить сколь угодно точно. Реально зонд имеет конечный радиус, и из-за этого возникает погрешность в «локализации» объекта. Эту погрешность можно оценить величиной d на рисунке (границы объекта невозможно определить с точностью, превышающей d).

Из подобия треугольников, очевидно, следует:

$$d = \frac{r}{h} D \quad (1)$$

Подставляя численные значения $r = 10$ нм, $h = 200$ нм, имеем относительную погрешность d/D порядка 5%.

Из пункта 1 следует, что если зонд находится не строго над объектом, то погрешность по оси x умножается на $\cos^2\theta$, а по оси z – на $\cos\theta$. Погрешность размеров по x чуть меньше, чем по z .

3. Из оптики известно, что критерий Рэлея (во введённых выше обозначениях, полагая, что r – радиус окуляра) записывается в виде

$$\frac{D}{h} = 1,22 \frac{\lambda}{r} \quad (2)$$

Но возникает вопрос: как оценить длину волны сигнала λ ? Предположим, что её можно оценить порядком погрешности $d = \frac{r}{h} D$. Рассматривая (2) как уравнение относительно λ , где D – искомая разрешающая способность, получим $\lambda = 0,82 \frac{r}{h} D \approx d$, что годится для оценки.

Т.к. объекты сплошь покрывают поверхность, то поверхность является периодической структурой типа дифракционной решётки (по расположению источников сигналов). Поэтому угол между направлениями на два соседних максимума (равны углу θ на рисунках) можно найти из известной формулы:

$$D \sin \theta = \lambda \quad (3)$$

С другой стороны, $\sin \theta = \frac{D}{h}$. Собирая (1) и (3) с учётом $d \approx \lambda$, имеем:

$$D \approx r = 10 \text{ нм.}$$

т.е. разрешающая способность примерно равна радиусу зонда.

Этот результат можно получить и по-другому. Мы рассматривали равенство (2) как уравнение для оценки длины волны «сигнала», принимаемого зондом. Чтобы применить его для оценки разрешающей способности, нужно учесть, что при сканировании сплошного ряда объектов один объект находится под наблюдением в течение примерно того времени, когда зонд проходит над ним. Поэтому в формулу (2) нужно вместо радиуса зонда r подставить радиус

объекта D . Имеем: $D \approx \sqrt{1,22\lambda h} = \sqrt{1,22 \frac{r}{h} Dh}$, откуда

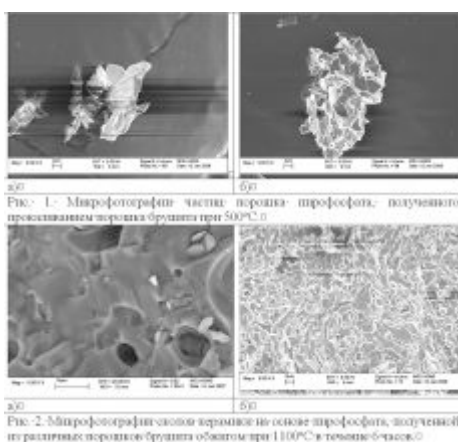
$D \approx r = 10$ нм.

4. Точность определения размеров объектов по осям x и z в случае, когда они находятся на подложке на больших расстояниях друг от друга, мы определили в пункте 2. Точность определения размеров по оси y в этом случае много больше (т.е. погрешность меньше), т.к. здесь конечные размеры зонда почти не играют роли (расстояния по y вычисляются просто из известных потенциалов взаимодействия атомов; сканирования, как такового, нет).

В случае, когда объекты расположены вплотную друг к другу, точность измерений по x и z увеличивается, т.к. теперь не надо находить границы объектов, которые размыты. Вместо этого достаточно найти расстояние между двумя максимумами или минимумами притяжения. А точность измерений по оси y уменьшается, т.к. сигнал в точке нахождения зонда есть суперпозиция сигналов многих объектов, и из неё вычислить y гораздо сложнее.

Решение задач блока **КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**, как и других блоков, позволит отобрать **ТРЕХ** человек на очный тур, набравших при решении задач **ЭТОГО** блока наибольшее количество баллов. Дополнительно по результатам очного тура эти претенденты будут бороться за специальную номинацию **«Конструкционные и строительные наноматериалы»**. На очный тур будет отобрано также еще **5** человек, набравших наибольшее **абсолютное** количество баллов, поэтому после решения задач по своей специальности есть **полный смысл решать задачи из других блоков**.

Ц1. Биокерамика (конструкционные материалы)



Микрофотографии к задаче. (Примечания:

1. Синтез фосфатов кальция с соотношением $Ca/P=1$ проводят при $pH=4,5-5$. 2. При изготовлении керамики синтезированный порошок дезагрегировали в ацетоне, дезагрегированный порошок прессовали в виде балочек или дисков, а затем полученные образцы обжигали при $1150^{\circ}C$.) ; Биокерамика уже сейчас применяется в практической медицине при протезировании и изготовлении имплантантов. При этом ее поведение в организме в существеннейшей степени зависит не только от базового химического состава и введенных легирующих добавок, но и от микроструктуры, в том числе пористости, размера и анизотропии формы зерен и т.д. Большинство из этих параметров зависит от предыстории получения керамики.

Для получения керамики на основе пирофосфата кальция $Ca_2P_2O_7$ в качестве исходных использовали два порошка брусита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, один из которых был синтезирован из нитрата кальция и гидрофосфата аммония, а другой из ацетата кальция и гидрофосфата аммония. Образование фосфатов кальция с соотношением $Ca/P=1$ происходит при pH 4-5. При нагревании брусит последовательно превращается в монетит $CaHPO_4$ ($200^{\circ}C$), а затем в пирофосфат $Ca_2P_2O_7$ ($400^{\circ}C$). Спекание частиц (образование монолитного поликристаллического материала) происходит при обжиге при $1100-1150^{\circ}C$.

1. Напишите уравнения реакций, использованных при синтезе (1 балл)

2. Напишите уравнения химических процессов, которые будут протекать при нагревании полученных порошков брушита (1 балл)

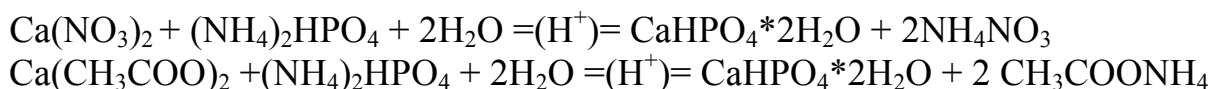
3. На рисунке 1 изображен внешний вид частиц порошка, прокаленного при 500°C. Из какой пары указанных прекурсоров синтезирован порошок пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на рисунке 1 а и 1 б? Аргументируйте свой ответ. (2 балла)

4. На рисунке 2 представлены микрофотографии сколов керамики на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученной из различных порошков брушита. Из какой пары указанных прекурсоров синтезирован порошок брушита, использованный для получения керамики на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на рисунке 2 а и 2 б? Аргументируйте свой ответ. (2 балла)

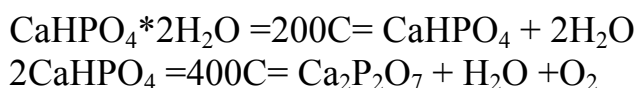
5. Как изменится микроструктура керамики, если для ее изготовления использовать нанодисперсные порошки? Аргументируйте свой ответ. (3 балла).

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Напишите уравнения реакций, использованных при синтезе (1 балл)



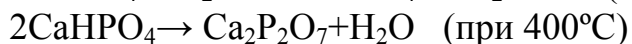
2. Напишите уравнения химических процессов, которые будут протекать при нагревании полученных порошков брушита (1 балл)

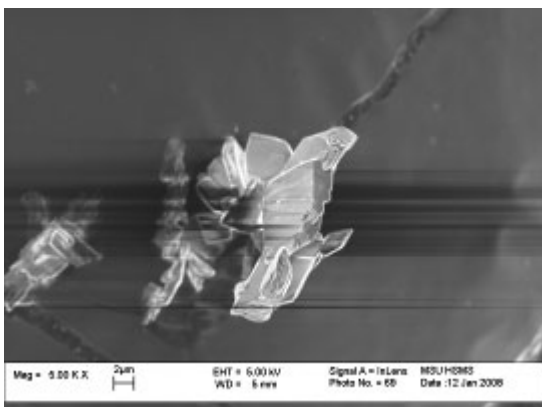


Пирофосфат кальция - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (а не $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5$, как указано в условии задачи).

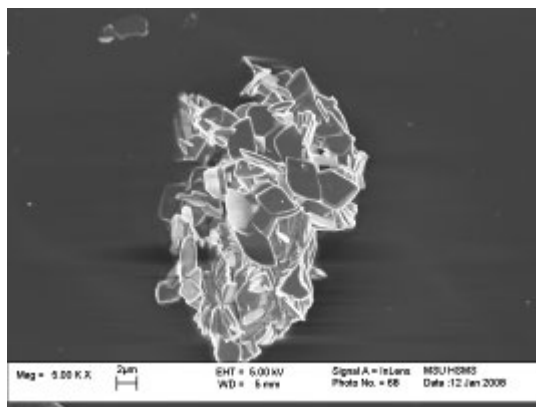
Харламова Марианна Вячеславовна

1) При нагревании брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:





(a)



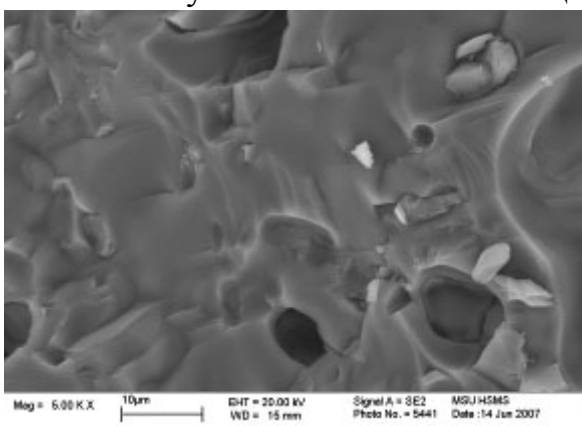
(б)

На микрофотографиях можно заметить некоторые различия. На микрофотографии (б) частицы порошка более мелкие и более спекшиеся, чем на микрофотографии (а).

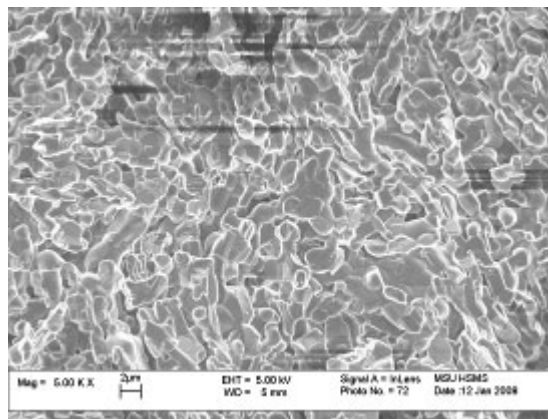
На микрофотографии (а) - частицы пирофосфата кальция, синтезированного из прекурсоров нитрата кальция и гидрофосфата аммония.

На микрофотографии (б) - частицы пирофосфата кальция, синтезированного из прекурсоров ацетата кальция и гидрофосфата аммония.

Дело в том, что при синтезе с использованием различных прекурсоров мы получаем брусит с различной морфологией. При синтезе из ацетата кальция и гидрофосфата аммония брусит состоит из более мелких частиц (присутствие ацетат - иона способствует образованию более мелких частиц), поэтому в дальнейшем из него получается пирофосфат, состоящий из более мелких и лучше спекшихся частиц.



(a)



(б)

На микрофотографиях можно заметить следующие различия. На микрофотографии (б) заметны отдельные плохо спекшиеся частицы, а на микрофотографии (а) уже отдельных частиц не заметно, все они спеклись в монолитный поликристаллический материал.

Основываясь на умозаключениях, сделанных в пункте 2, определим, где какой образец.

Данные образцы были получены обжигом брусита при 1100°C (образцы, представленные на микрофотографиях из пункта 2 - получены обжигом при 500

°С). В пункте 2 мы уже поняли, что при использовании в качестве прекурсоров для получения пирофосфата ацетата кальция и гидрофосфата аммония частицы порошка пирофосфата получаются более мелкие и лучше спекшиеся. При обжиге при более высокой температуре, безусловно, мелкие частицы быстрее спекаются, чем крупные, поскольку в твердофазной реакции (спекании) с участием мелких частиц быстрее происходят процессы диффузии и эти процессы происходят на большей площади поверхности (т.к. чем меньше частица, тем больше площадь поверхности). В результате при обжиге образуется монолитный поликристаллический материал. Следовательно:

На микрофотографии (а)- скол керамики, синтезированной из брушита, прекурсорами для получения которого были ацетат кальция и гидрофосфат аммония.

На микрофотографии (б)- скол керамики, синтезированной из брушита, прекурсорами для получения которого были нитрат кальция и гидрофосфат аммония.

4) Чем мельче будут частицы в порошке брушита, тем при менее низкой температуре будет происходить их спекание и образование монолитного материала, поскольку мелкие частицы быстрее спекаются, чем крупные, поскольку в твердофазной реакции (спекании) с участием мелких частиц быстрее происходят процессы диффузии и эти процессы происходят на большей площади поверхности (т.к. чем меньше частица, тем больше площадь поверхности). Соответственно, в случае нанодисперсных порошков образуется монолитный поликристаллический материал при обжиге при более низких температурах.

Смирнов Евгений Алексеевич

2. Более мелкие частицы должны были образоваться из соли более слабой кислоты,

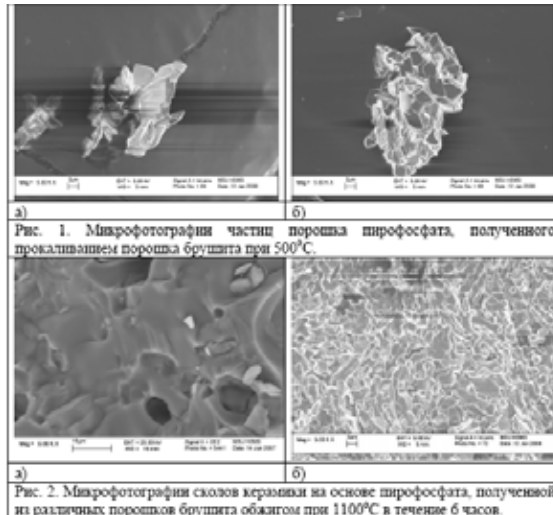
тогда при синтезе образуется множество центров кристаллизации. Следовательно,

на рисунке 1а изображён пирофосфат, полученный из нитрата, а на 1б из ацетата кальция.

3. Частицы на рисунке 2б и на рисунке 1б практически не отличаются по размерам, следовательно, это один и тот же материал.

4. Если взять нанодисперсные порошки, то из-за стремления к минимуму поверхностной энергии частицы будут слипаться в достаточно большие домены.

Следовательно, можно будет наблюдать некоторую доменную структуру.



Ц2. Магическая добавка (конструкционные материалы)



Отпечаток руки в цементном камне (аллегория)... ; Производство строительных материалов и нанотехнологии многие считают не очень совместимыми областями деятельности, однако целенаправленное применение нанобъектов для модификации свойств строительных материалов сейчас разрабатывается интенсивно и небезуспешно.

Рассмотрев химические и физические аспекты процессов, происходящих в твердеющем цементе, а также механические свойства получаемых в результате такого твердения композитов, опишите, дав соответствующее физико-химическое обоснование, к каким полезным с практической точки зрения эффектам может привести добавление:

1. углеродных нанотрубок (1 балл);
 2. частиц кремнезема нанометрового (по определению ИЮПАК) размера (1 балл);
 3. асбестовых (нано) волокон (1 балл)?
- Объясните, почему так происходит (3 балла).*
4. Можете ли Вы предложить какие-нибудь другие способы направленной модификации наноструктуры бетона, приводящие к улучшению его практически важных параметров? (2 балла)

Решение

Основные химические процессы при взаимодействии с водой цементного порошка (портландцемента) и последующем твердении раствора (как совершенно справедливо было указано в ряде ответов): гидролиз силикатов (Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4) кальция с формированием частично закристаллизованных гидросиликатов кальция переменного состава (“С-S-H гель”) и близкого к насыщению водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе. Сложность протекающих процессов вызвана многофазностью и полидисперсностью системы. Требовалось рассмотреть возможное влияние добавок на протекание различных стадий именно этого процесса и/или микро(нано)структуру образующего при введении добавок композита.

Вопросы 1-3 давали в сумме 6 баллов на 3 рассматриваемых добавки, т.е. по 2 балла на добавку (предлагалось указать, какое она окажет влияние на материал и обосновать ответ).

А) углеродные нанотрубки. Ожидалось (и это было указано в ряде ответов), рассмотрение их как центров кристаллизации гидросиликатов, причем (из-за анизотропии трубок), также задающих направление дальнейшего роста игольчатых гидросиликатных частиц, также (и это тоже упоминалось в некоторых ответах) возможно действие углеродных нанотрубок как ПАВ с пластифицирующим раствор эффектом. Наиболее частый ответ «армирование» НЕ ЗАСЧИТЫВАЛСЯ, если в его обоснование было указано только «они (нанотрубки) же такие прочные...» - поскольку эффективность армирования в равной степени зависит от прочности армирующего материала и от сцепления его с армируемой матрицей (с последним фактором у углеродных нанотрубок есть изрядные проблемы). Этот же ответ ЗАСЧИТЫВАЛСЯ при рассмотрении в обосновании этого обстоятельства.

Б) микро(нано-)кремнезем. Частицы SiO_2 с развитой активной поверхностью активно реагируют с сильнощелочным раствором, ускоряя формирование гидросиликатов и, таким образом, схватывание и набор прочности материалом («пуццолановый эффект»), кроме того, происходит и заполнение пор.

В) асбестовое волокно. Классический и высокоэффективный армирующий материал (именно в силу сказано ранее про эффективность армирования). Может также выступать и в роли центров кристаллизации.

Вопрос 4. Предложение, не выглядящее полным бредом с т.з. химии и физики, оценивались в 2 балла при наличии обоснования, в 1 балл – при его отсутствии.

Макеева Екатерина Анатольевна

Рассмотрев химические и физические аспекты процессов, происходящих в твердеющем цементе, а также механические свойства получаемых в результате такого твердения композитов, опишите, дав соответствующее физико-химическое обоснование, к каким полезным с практической точки зрения эффектам может привести добавление:

1. углеродных нанотрубок (1 балл);

2. частиц кремнезема нанометрового (по определению ИЮПАК) размера (1 балл);

3. асбестовых (нано) волокон (1 балл)?

Объясните, почему так происходит (3 балла).

4. Можете ли Вы предложить какие-нибудь другие способы направленной модификации наноструктуры бетона, приводящие к улучшению его практически важных параметров? (2 балла)

Ввод **нанокремнезема** (1-100 нм) увеличивает долговечность структуры бетона. Дело в том, что вводимый в бетон кремнезем с частицами нанометрового размера заполняет микропоры материала, при этом:

- образуются дополнительные количества CSH при пуццолановой реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- снижение пористости приводит к снижению величины усадки бетона;

- повышается износостойкость;

- улучшается сцепление со стальной арматурой.

Кроме этого, нанокремнезем обладает лучшей растворимостью и является более реакционноспособным, поэтому твердение бетона (образование гидроксисиликатов кальция) будет проходить быстрее, и получаемый бетон будет более прочным.

Асбестовые нановолокна.

Главное преимущество синтетических асбестовых нановолокон (особенно трубчатых) – практически полное отсутствие токсичности (канцерогенности). Введение таких волокон будет давать армирующий эффект – упрочнение бетона.

Углеродные НТ . При введении в цемент нанотрубок с диаметром, близким к толщине слоев CSH, наблюдается рост прочности при сжатии (добавка 1% по массе уже дает заметный эффект). Сами по себе НТ очень прочные. Попадая в бетон, они, благодаря развитой поверхности, имеют большую площадь контакта с компонентами бетона. Этот факт и является основой армирующего действия НТ – при приложении внешнего напряжения значительная его часть будет передаваться на нанотрубки.

Харламова Марианна Вячеславовна

1)

Частицы кремнезема нанометрового размера:

Принимая во внимание, что активация вяжущих материалов методом тонкого измельчения - предприятие наиболее экономически выгодное, широкое использование в производстве строительных материалов оборудование для

измельчения практически безальтернативный способ повышения экономической эффективности строительства. Именно активация вяжущих материалов вообще и активация цемента в частности открывает возможности качественного улучшения основных физико-механических параметров бетона и изделий на его основе. Мероприятия по активации цемента, позволяющие увеличить активность цемента, более полно использовать массу цементных частиц в деле склеивания отдельных зерен заполнителя различных размеров в единый монолит, повысить прочность межпоровых стенок в производстве пенобетона, газобетона, полистиролбетона, должны быть использованы в повседневной практике современного производства строительных материалов.

При интенсивном диспергировании кремнезема снижается его удельный вес, увеличивается теплота растворения в HF. В мелкодисперсном кремнеземе степень упорядоченности возрастает от поверхности в глубь зерен. Это связано с тем, что при измельчении на поверхности зерен кварца образуется нарушенный слой, содержащий аморфный SiO₂; толщина этого слоя ничтожна (0,11—0,15), а его структура различна. Поэтому между кристаллической и аморфизированной частью нет четкой границы. При весьма высокой степени измельчения разупорядочение решетки кварца может доходить до полной аморфизации его зерен. Поверхностный аморфизированный слой обладает повышенной растворимостью и может быть удален обработкой кипящей HCl или HF. При нагревании поверхностная пленка перекристаллизовывается. Интенсивная механическая обработка кремнезема повышает его активность к спеканию.

2)

Углеродные нанотрубки:

Уникальные физические свойства углеродных нанотрубок определяются их необычной структурой и практически полным отсутствием структурных дефектов. К наиболее интересным их них относится высокая механическая прочность ОСНТ, связанная с возможностью перестройки структуры под действием механических напряжений – модуль упругости и предел прочности на разрыв у единичной нанотрубки на порядок превосходит значения для высокопрочной стали. Добавление нанотрубок приводит к повышению прочности материала. С другой стороны, волокна нанотрубок являются рекордсменами по электропроводности при комнатной температуре и недалеко от сверхпроводников по максимальным плотностям тока. На этом основывается одно из наиболее перспективных применений ОСНТ в качестве проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств. Кроме того, одномерная структура трубки в сочетании с высокой электронной проводимостью обуславливает возможность их применения в качестве электронных эмиттеров.

3)

Асбестовые волокна:

Горный лен – так называют минерал асбест. Из асбестовых волокон можно соткать такое же тонкое полотно, как и из льняных. Этот минерал обладает уникальным свойством распушаться в волокнистую массу, подобную льняной или хлопковой. Цвет волокон белый или зеленовато-желтый с блеском как у шелка.

Искусство изготовления асбестовых тканей было известно еще в Древней Греции, Китае, Индии. Асбест в переводе с греческого означает "неугасимый", "неразрушимый". И в самом деле, волокна асбеста совершенно не боятся огня. Минерал состоит из тончайших гибких и прочных волокон. Асбест обладает уникальными свойствами: высокой термостойкостью, стойкостью к действию щелочей, кислот, высокими сорбционными и изоляционными свойствами. Прочность асбестового волокна при растяжении выше прочности стали.

Асбест - чрезвычайно важный промышленный минерал, известный много столетий. Археологические изыскания в Финляндии установили наличие асбестовых волокон в глиняной посуде, датированной 2500 годом до нашей эры. В 5 веке до нашей эры из него делали фитили для светильников и несгораемую одежду для жрецов. Приблизительно в 456 году до нашей эры Геродот писал, что асбестовую ткань употребляли при кремации тел. В XV веке асбест использовали в военных доспехах, а также при изготовлении текстиля, перчаток, мешков в России. Неизвестно, когда родилось искусство изготовления одежды из асбеста, но мы знаем, что в древности часто ткали асбесто-льняные ткани. Промышленное производство асбеста началось в Италии примерно в 1850 году для изготовления бумаги и тканей.

Развитие около 1880 года в Канаде и Южной Африке шахтного способа добычи асбеста снизило затраты и стимулировало производство асбестовых изделий. Вскоре после этого асбестовые шахты и производство асбеста появились в США, Италии и России. В США разработка технологии изоляции труб с использованием асбеста значительно увеличило его производство, а вскоре асбест стали применять и для других целей, включая накладку на тормоза, производство бетонных труб, защитной одежды и так далее. В настоящее время волокна асбеста используются для изготовления несгораемых тканей, из которых шьют одежду для пожарных и рабочих горячих цехов - литейщиков и металлургов, потому что такие ткани выдерживают температуру до +500°C.

Добавление асбестовых волокон может привести к повышению прочности материала, к повышению его термической стойкости.

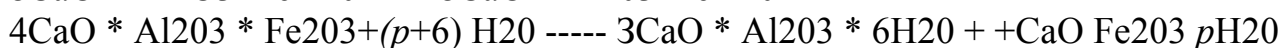
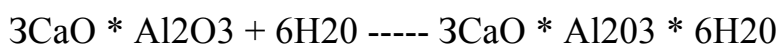
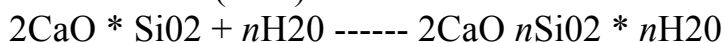
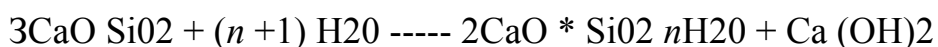
4)

В качестве одного из наиболее эффективных способов модификации параметров бетона как на уровне "микроструктуры", так и на уровне "макроструктуры" является вибрационное воздействие на бетонную смесь еще

на стадии её приготовления – виброактивация, вибросмешивание. Еще более эффективным является механохимическое управление микроструктурой цементного камня, когда на механическое воздействие налагаются твердофазные реакции (механоактивация) и (или) прямое химическое воздействие химических модификаторов (ПАВ, электролиты, полимеры).

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Клинкерные минералы, входящие в состав цементного зерна, при соприкосновении последнего с водой начинают растворяться и химически взаимодействовать с ней, образуя гидраты:

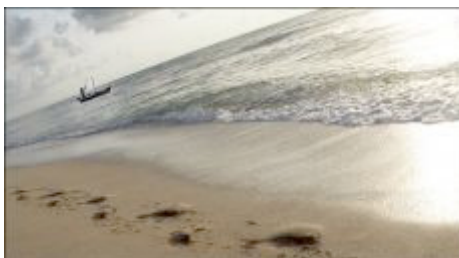


При этом пластичная масса превращается в прочный камень. Т.е. происходит процесс кристаллизации продуктов описанных реакций и образуется прочный камень. Образующийся гидроксид кальция под действием углекислого газа преобразуется в кальцит с течением времени, что так же увеличивает прочность.

Если в такой материал ввести нанотрубки и упорядочить их вдоль определённого направления, то они могут служить армирующими добавками, а так же центрами кристаллизации. Частицы кремнезёма нанометрового размера могут служить центрами кристаллизации, т.е. заметно уменьшается время затвердевания и повышается прочность бетона. Вдоль асбестовых волокон так же может проходить процесс кристаллизации, что создаёт дополнительную прочность на растяжение вдоль волокна и изгиб перпендикулярно волокну.

2. Различные гидрофобные добавки (олеиновая кислота) позволяют работать со строительными материалами даже при отрицательных температурах. Добавление гипса приводит к стойкости полученного камня к действию различных сульфатов

Ц3. Время – песок... (конструкционные материалы)



Песчаный пляж



- Песчаная дюна ; Во всем мне хочется дойти
- До самой сути.
- В работе, в поисках пути,
- В сердечной смуте.
-
- До сущности протекших дней,
- До их причины,
- До оснований, до корней,
- До сердцевины.
-
- Все время, схватывая нить
- Судеб, событий,
- Жить, думать, чувствовать, любить,
- Свершать открытья....
-
- (Б. Пастернак)

С давних пор при производстве широкого спектра строительных материалов используется кварц – один из самых твердых сырьевых компонентов, используемых при получении стройматериалов. Безусловно, его не извлекают из общей массы горной породы, поэтому он может иметь различный «облик»: пески, кварциты, песчаники и др. При переходе на новые технологии и в стремлении улучшить качество материалов стремятся повысить дисперсность сырьевых компонентов. В настоящее время кварцевое сырье с удельной площадью поверхности $S_{уд}$ $\gg 500\text{--}700\text{ м}^2/\text{кг}$ является высокоэффективным компонентом композиционных вяжущих, позволяющим снизить расход дорогостоящего портландцемента.

1. Предложите наиболее эффективный с точки зрения получения ультрадисперсных частиц способ механоактивации минерального кварцевого сырья. (2 балла)
2. Какой качественный минералогический состав порошка будет наблюдаться при диспергировании кварца до $S_{уд} \sim 600-700 \text{ м}^2/\text{кг}$ (2 балла)?
3. Каково оптимальное количество нанодисперсного вещества в полидисперсной смеси, предназначенной для создания монолитной (максимально плотной) структуры? Дайте расчетное или теоретическое обоснование. (2 балла)
4. Какие механизмы взаимодействия будут реализованы при твердении полидисперсной системы кварца при наличии в ней нанодисперсного кремнезема в оптимальном количестве. (2 балла)
5. Как высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий кварца (размеры частиц 10–100 нм) зависит от: а) диаметра частиц; б) потенциала поверхности частиц; в) ионной силы дисперсионной среды (величины дебаевского радиуса)? (3 балла)
6. Как высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий зависит от природы дисперсной фазы при одинаковых размерах (0,1 мкм) и форме частиц, заряде поверхности, ионной силе раствора (2 балла). Какой параметр в этом случае можно использовать для сравнения энергии взаимодействия частиц (1 балл)? Сравните агрегативную устойчивость дисперсий SiO_2 и Al_2O_3 . (2 балла)

Решение:

1. Предложите наиболее эффективный с точки зрения получения ультрадисперсных частиц способ механоактивации минерального кварцевого сырья.

Наиболее эффективным является мокрое измельчение природных или техногенных материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. Эти условия, с одной стороны, способствуют "наработке" в системе определенного количества частиц коллоидной фракции (золь, получаемый диспергированием), а с другой - обеспечивают механохимическую активацию частиц основной твердой фазы. В отличие от известных технологических решений, где аналогичные компоненты получают предварительно, а затем вводят в суспензии или массы, в данном случае они образуются непосредственно в процессе получения тонкодисперсного активированного материала. Благодаря этому обеспечивается лучшая "совместимость" частиц различного уровня дисперсности (сверхтонких - из дисперсионной среды и частиц основного размера), что в итоге обеспечивает улучшенную структуру и свойства материалов из полученных материалов.

2. Какой качественный минералогический состав порошка будет наблюдаться при диспергировании кварца до $S_{уд} \sim 600-700 \text{ м}^2/\text{кг}$

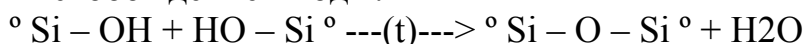
Минералогический состав будет представлен высоко температурной и низкотемпературной полиморфной модификацией кварца. Причем содержание высокотемпературной модификации увеличивается при увеличении времени помола и дисперсности исходного материала.

3. Каково оптимальное количество нанодисперсного вещества в полидисперсной с меси, предназначенной для создания монолитной (максимально плотной) структуры? Дайте расчетное или теоретическое обоснование.

Современные методы получения строительных материалов, которые представляют собой способы переработки полидисперсных смесей тонкого помола, редко позволяют получать изделия с плотностью более 95-98% от теоретической. Таким образом, пористость составляет 2-5%. Значит, количество вводимой нанодисперсной добавки должно составлять 2 – 5%. Реально её должно быть ещё больше, так как будет осуществляться переход в более плотные кристаллические разновидности кварца.

4. Какие механизмы взаимодействия будут реализованы при твердении полидисперсной системы кварца при наличии в ней нанодисперсного кремнезема в оптимальном количестве.

Сначала полимеризационный механизм, потом поликонденсационный, который сопровождается переходом силанольной связи в силоксановую с высвобождением воды:



5. Как высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий кварца (размеры частиц 10–100 нм) зависит от: а) диаметра частиц; б) потенциала поверхности частиц; в) ионной силы дисперсионной среды (величины дебаевского радиуса)?

По данным Чураева Н.В. и Соболева В.Д., устойчивость нанодисперсий кварца повышается с увеличением размеров частиц, с повышением потенциала поверхности, уменьшением Ионной силы раствора (с увеличением дебаевского радиусав)

6. Как высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий зависит от природы дисперсной фазы при одинаковых размерах (0,1 мкм) и форме частиц, заряде поверхности, ионной силе раствора. Какой параметр в этом случае можно использовать для сравнения энергии взаимодействия частиц? Сравните агрегативную устойчивость дисперсий SiO₂ и Al₂O₃.

Суммарная энергия взаимодействия зависит от величины энергии притяжения и силы отталкивания: $U = (U_e + U_s) * U_m$

Энергия притяжения зависит от константы Гамакера А (при прочих равных условиях). Она учитывает природу взаимодействующих тел. Соответственно, чем больше е константа тем выше силы притяжения между частицами. По литературным данным, константа Гамакера для Al₂O₃ больше чем для SiO₂. Потому больший потенциальный барьер и большую агрегативную устойчивость должна иметь суспензия оксида кремния.

Энергию взаимодействия сферических частиц с низким значением электрического потенциала ϕ_δ при условии, что их радиус r значительно больше толщины диффузного слоя $1/\kappa$, можно найти по следующей формуле (1)

В соответствии с теорией ДЛФО соотношения определяют поведение дисперсных систем. Их устойчивость или скорость коагуляции зависят от знака и значения общей потенциальной энергии взаимодействия частиц. Положительная энергия отталкивания $U_3(h)$ с увеличением расстояния уменьшается по экспоненциальному закону, а отрицательная энергия притяжения $U_M(h)$ обратно пропорциональна квадрату расстояния. В результате на малых расстояниях (при $\phi_\delta \rightarrow 0$, $U_3 \rightarrow \text{const}$, $U_M \rightarrow -\infty$) и больших расстояниях (экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция) между частицами преобладает энергия притяжения, а на средних расстояниях – энергия электростатического отталкивания. Первичный минимум I отвечает непосредственному слипанию частиц, а вторичный минимум II – их притяжению через прослойку среды. Максимум, соответствующий средним расстояниям, характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц. Силы взаимодействия могут распространяться на расстояния до сотен нанометров, максимальное значение энергии достигает $10-2 \text{ Дж/м}^2$ и более. Увеличению потенциального барьера способствует рост потенциала на поверхности частиц ϕ_δ в области его малых значений. Эксперименты показывают, что уже при $\phi_\delta \approx 20 \text{ мВ}$ возникает потенциальный барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсной системы. Потенциальный барьер увеличивается с уменьшением константы Гамакера.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Предложите наиболее эффективный с точки зрения получения ультрадисперсных частиц способ механоактивации минерального кварцевого сырья. (2 балла)

Механоактивация – измельчение плюс активация поверхности. Необходимы мельницы истирающего типа.

2. Какой качественный минералогический состав порошка будет наблюдаться при диспергировании кварца до $S_{уд} \sim 600-700 \text{ м}^2/\text{кг}$ (2 балла)?

В приближении сферических частиц размеры зерен будут $1,65 - 1,92 \text{ мкм}$.

Во время приложения механических сил с минеральными веществами происходят качественные изменения, сопровождающиеся переходом в состояние, характеризующееся более высокой энтальпией (например, переход кварц - аморфный кремнезем сопровождается изменением энтальпии в $2,5 \text{ ккал/моль}$).

3. Каково оптимальное количество нанодисперсного вещества в полидисперсной смеси, предназначенной для создания монолитной (максимально плотной) структуры? Дайте расчетное или теоретическое обоснование. (2 балла)

Наиболее плотная структура реализуется, если объем пустот минимален. В данном случае пустоты на микроуровне должны быть максимально плотно заполнены частицами наноразмера.

Проведем оценку: шар радиусом 1 мкм вписан в куб со стороной 2 мкм, тогда не занятый объем равен $3,81 \cdot 10^6 \text{ нм}^3$. Условно «разобьем» его на кубики со стороной 1 нм, таких кубиков будет $3,81 \cdot 10^6$. Впишем в каждый из них сферу и посчитаем их общий объем $1,99 \cdot 10^9 \text{ нм}^3$. Отношение объемов наносфер и микросферы равно 0,52. Или, принимая плотности веществ близкими, массовая доля нанодисперсного вещества должна составлять приблизительно 1/3 от всего количества смеси.

4. Какие механизмы взаимодействия будут реализованы при твердении полидисперсной системы кварца при наличии в ней нанодисперсного кремнезема в оптимальном количестве. (2 балла)

5. Как высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий кварца (размеры частиц 10–100 нм) зависит от: а) диаметра частиц; б) потенциала поверхности частиц; в) ионной силы дисперсионной среды (величины дебаевского радиуса)? (3 балла)

6. Как высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий зависит от природы дисперсной фазы при одинаковых размерах (0,1 мкм) и форме частиц, заряде поверхности, ионной силе раствора (2 балла). Какой параметр в этом случае можно использовать для сравнения энергии взаимодействия частиц (1 балл)? Сравните агрегативную устойчивость дисперсий SiO_2 и Al_2O_3 . (2 балла)

Харламова Марианна Вячеславовна

Одним из основных условий повышения эффективности строительного производства является рост его технической вооруженности, в том числе развитие и совершенствование оборудования для активации и тонкого помола различных материалов, применяемых в строительстве. Использование оборудования для измельчения и комплексной активации особенно актуально для повышения качества выпускаемой продукции при снижении ее себестоимости на предприятиях строительной индустрии при производстве сухих строительных смесей, пенобетона, полистиролбетона низких плотностей, цемента, извести, гипса, а также других вяжущих материалов.

Отсутствие в современной технической и учебной литературе достаточно обоснованных и проверенных методик комплексной активации сыпучих материалов различного происхождения нередко вызывает сомнения и даже предубеждения против их применения в условиях промышленных предприятий. Вместе с тем практически отработанная методика механоактивации сыпучих материалов, применяемых в строительной индустрии, агрегаты для проведения работ по тонкому измельчению методом свободного удара (дезинтеграторная технология измельчения и активации).

Активация вяжущих материалов, несомненно, является наиболее перспективным методом оптимизации использования природных и энергетических ресурсов в строительной индустрии. Повышение полезных свойств вяжущих материалов вследствие активации позволяет существенно снизить их расход при увеличении прочности изделий, сокращении времени набора марочной прочности, обеспечении более полного использования потенциальной энергии вяжущих материалов, снижении себестоимости. Активация (тонкое измельчение) вяжущих и инертных материалов ведет к увеличению показателей удельной поверхности, существенному улучшению качества новообразованных поверхностей, разрушению ослабленных и структурно нестабильных частиц. Методика активации успешно зарекомендовала себя в практике обработки низкомарочных и лежалого цемента с целью восстановления и повышения их полезных свойств. Производство современных теплоэффективных строительных материалов, в частности ячеистого бетона автоклавного твердения, невозможно без широкого использования оборудования для измельчения.

Известно, что в процессе тонкого помола сыпучих материалов на образование новой поверхности расходуется только часть всей подведенной энергии, остальная часть энергии аккумулируется в обрабатываемом материале в виде напряженных структурных дефектов. Эта накопленная энергия впоследствии оказывает значительное влияние на скорость протекания различных технологических процессов, а также на основные физико-механические свойства получаемых материалов.

Однако, спустя какое-то время, количество накопленной энергии снижается в силу протекания в материале релаксационных процессов, наблюдается снижение первоначальной активности материала. Причем скорость протекания релаксационных процессов зависит как от свойств самого обрабатываемого материала, так и от условий его хранения. В зависимости от температуры, влажности и некоторых других условий происходит снижение активности новообразованных поверхностей и, как следствие, снижение общей активности обработанного материала. Таким образом, можно сделать логический вывод, что для получения максимальных значений повышения основных свойств материалов на основе активированных компонентов необходимо так организовать работы по активации материалов, чтобы сроки от тонкого измельчения (активации) до непосредственного использования активированных компонентов были минимальны.

Например, непосредственно при активации цемента были проведены следующие исследования. Максимальная активность цемента после его обработки на измельчителе - дезинтеграторе (измельчение методом свободного удара) сохранялась в течение двух часов. Затем наблюдалось снижение прочности цементного камня на 5% (снижение от прочности контрольного образца сформированного сразу после активации цемента). При измельчении кварцевого песка максимальный эффект активации сохранялся в течение 12 часов. Таким образом, как уже говорилось выше, эффективность использования метода тонкого измельчения материалов напрямую зависит от степени технического оснащения каждого конкретного предприятия и расширения модельного ряда агрегатов активации материалов в целях их адаптации к условиям существующих производств по выпуску изделий и материалов строительной индустрии.

Принимая во внимание, что активация вяжущих материалов методом тонкого измельчения - предприятие наиболее экономически выгодное, широкое использование в производстве строительных материалов оборудование для измельчения практически безальтернативный способ повышения экономической эффективности строительства. Именно активация вяжущих материалов вообще и активация цемента в частности открывает возможности качественного улучшения основных физико-механических параметров бетона и изделий на его основе. Мероприятия по активации цемента, позволяющие увеличить активность цемента, более полно использовать массу цементных частиц в деле склеивания отдельных зерен заполнителя различных размеров в единый монолит, повысить прочность межпоровых стенок в производстве пенобетона, газобетона, полистиролбетона, должны быть использованы в повседневной практике современного производства строительных материалов.

При интенсивном диспергировании кварца снижается его удельный вес, увеличивается теплота растворения в HF. В мелкодисперсном кварце степень упорядоченности возрастает от поверхности в глубь зерен. Это связано с тем, что при измельчении на поверхности зерен кварца образуется нарушенный слой, содержащий аморфный SiO₂; толщина этого слоя ничтожна (0,11—0,15), а его структура различна. Поэтому между кристаллической и аморфизированной частью нет четкой границы. При весьма высокой степени измельчения разупорядочение решетки кварца может доходить до полной аморфизации его зерен. Поверхностный аморфизированный слой обладает повышенной растворимостью и может быть удален обработкой кипящей HCl или HF. При нагревании поверхностная пленка перекристаллизовывается. Интенсивная механическая обработка кварца повышает его активность к спеканию.

Таким образом, при диспергировании кварца до $S_{уд} \sim 600-700 \text{ м}^2/\text{кг}$ он будет аморфизироваться.

Наличие нанодисперсного кремнезема в полидисперсной системе кварца позволяет значительно повысить его структурообразующую роль. На месте выхода дислокаций на поверхности кристаллов кварцевого песка идет закрепление зародышей новообразований продуктов гидратации цемента за

счет увеличения рабочей поверхности в 2–3 раза. При этом повышается химическая активность песка при нормальных условиях.

Высота потенциального барьера и агрегативная устойчивость нанодисперсий кварца (размеры частиц 10–100 нм) зависит от:

а) диаметра частиц: чем меньше диаметр наночастиц, тем меньше агрегативная устойчивость и ниже высота потенциального барьера, поскольку увеличивается вклад площади поверхности,

б) потенциала поверхности частиц: если поверхность частиц заряжена нейтрально, то агрегативная устойчивость меньше, а высота потенциального барьера ниже, чем в случае заряженной поверхности (заряженная поверхность препятствует агрегации частиц).

в) ионной силы дисперсионной среды: чем выше ионная сила, тем выше агрегативная устойчивость.

При одинаковых размерах (0,1 мкм) и форме частиц, заряде поверхности, ионной силе раствора природа дисперсионной среды – это ее полярность или неполярность. В полярной среде агрегация хуже, поскольку у частиц будет меньше сила взаимодействия.

$$F = F(\text{вакуум})/e$$

(поскольку в полярной среде, например, воде $e=81$, а в неполярной среде $e\sim 4-5$).

У SiO_2 выше агрегативная устойчивость, чем у Al_2O_3 , поскольку оксид кремния покрыт силанольными группами и поверхность частиц заряжена отрицательно.

Ц4. Кирпич и нанотехнологии (конструкционные материалы)



Три поросенка



- Собственно, кирпичи... ; Жили, были поросята
- Три веселых пятачка,
- И решили поросята
- Дом построить на века.
-
- Ну, Ниф-Ниф, как все мы знаем,
- Чтобы долго не страдать,
- Из соломы дом построил
- И улегся почивать.
-
- Для Нуф-Нуфа дом из прутьев
- Странно в голову пришел.
- И он, чавкая окрошкой,
- В гости ежика привел.
-
- А Наф-Наф - толковый парень -
- Университет пройдя,
- Дом из камня забабахал,
- Чтобы крепким был всегда.
-
- Алиса С.
- (из детского стихотворения)

Несмотря на наличие серьезных конкурентов (панели, ячеистые блоки и др.) кирпич по-прежнему остается основным стеновым материалом в жилищном строительстве. В нашей стране существуют производства двух видов кирпича – керамического и силикатного, которые используют разные технологии и разное исходное сырье. Быстрое развитие производства силикатного кирпича во

многих странах было обусловлено, в первую очередь, его высокой экономичностью и качеством. Для технологии автоклавных материалов гидросиликаты кальция имеют первостепенное значение. К настоящему времени известно 28 гидросиликатов кальция, в том числе 11 природных минералов.

1. Выделите основные группы гидросиликатов кальция. (2 балла) Какие из них находятся в ультрадисперсном состоянии при получении кирпичей? (1 балл)

Установлено, что в условиях автоклавной обработки фазовый состав зависит от соотношения основных компонентов в исходной смеси и температурного режима в автоклаве.

2. Укажите возможный состав гидросиликатов кальция в зависимости от температуры автоклавной обработки. (2 балла) Объясните, почему так происходит и как изменяется при такой обработке дисперсность гидросиликатов? (2 балла)

Важнейшие физико-механические свойства автоклавных материалов, при прочих равных условиях, в значительной мере зависят от фазового состава цементирующего вещества.

3. Гидросиликаты какого состава оказывают наибольшее влияние на прочностные характеристики и основные свойства автоклавных материалов; укажите их состав, структуру, основные свойства. (3 балла)

Решение:

1. Выделите основные группы гидросиликатов кальция. Какие из них находятся в ультрадисперсном состоянии при получении кирпичей?

Известно 28 гидросиликатов кальция, в том числе 11 природных минералов. Кроме того, известно несколько фаз, состав которых точно не установлен.

Х. Тейлор выделяет следующие группы гидросиликатов:

- Соединения, родственные по структуре волластониту: некоит, окенит, ксенотлит, фошагит, гиллебрандит;
- Тобермаритовую;
- Гиrolитовую: гиrolит, трускоттит;
- Соединения, родственные по структуре $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, кальциевый хондродит;
- Другие гидросиликаты кальция: афвилит, гидраты C_2S .

2. Укажите возможный состав гидросиликатов кальция в зависимости от температуры автоклавной обработки. Объясните, почему так происходит и как изменяется при такой обработке дисперсность гидросиликатов?

В первом периоде автоклавной обработки, сопровождающемся плавным подъемом температуры, происходит изменение растворимости компонентов известково-кремнеземистой смеси, благодаря чему непрерывно меняется состав жидкой фазы и соответственно характер новообразований, выделяющихся при кристаллизации.

С повышением температуры растворимость гидроксида кальция снижается. В связи с этим на первой стадии подъема температуры жидкая фаза сильно пересыщена ионами Ca^{2+} и OH^- .

Растворимость кремнезема наоборот растет с увеличением температуры. Начиная с температуры 150 °С растворимость крупнокристаллического кварца быстро увеличивается.

Аморфная кремнекислота характеризуется значительно большей растворимостью. Промежуточные концентрации кремнезема дают такие модификации кристаллической кремнекислоты как халцедон, тридимит и кристобаллит.

3. Гидросиликаты какого состава оказывают наибольшее влияние на прочностные характеристики и основные свойства автоклавных материалов; укажите их состав, структуру, основные свойства.

Наибольшей прочностью обладает при сжатии гидросиликат $CSH(B)$. Несколько худшие показатели характерны для тобермарита и ксонотлита. Двухосновные гидросиликаты кальция $C_2SH(A)$ образуют весьма непрочный кристаллический сросток. В общем прочность образцов при сжатии находится в прямой зависимости от площади и числа контактов между отдельными кристалликами гидросиликата в кристаллическом сростке, возрастая при переходе от хорошо окристаллизованных двухосновных к микрокристаллическим низкоосновным гидросиликатам и достигает максимума у субмикрокристаллического гидросиликата кальция $CSH(B)$.

Прочность при изгибе зависит главным образом от формы кристалла. Максимальные значения характерны для образцов из волокнистых или игольчатых кристаллов ксонотлита, минимальные – для призматических кристаллов гидросиликата $C_2SH(A)$.

Морозостойкость образцов из индивидуальных кристаллов гидросиликатов кальция колеблется в широких пределах – от 10 до 75 циклов. Повышенной морозостойкостью отличаются кристаллический сросток из хорошо окристаллизованного $C_2SH(A)$.

Макеева Екатерина Анатольевна

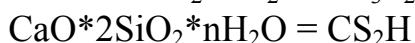
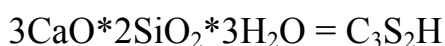
1. Выделите основные группы гидросиликатов кальция. (2 балла) Какие из них находятся в ультрадисперсном состоянии при получении кирпичей? (1 балл)

Гидросиликат кальция $lCaO \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O = C_lS_mH$ - условное обозначение.

Четыре значения отношения - окись кальция: двуокись кремния - 1:2, 1:1, 3:2 и 2:1.

Гидросиликат кальция повышенной основности (гиллебрандит)
 $2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O = C_2SH$

Гидросиликат кальция пониженной основности $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O = CSH$
(метасиликат)



Группа гидросиликатов-тоберморитов, которые обуславливают высокую прочность автоклавных материалов $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3 - 5$)

При получении кирпичей в ультрадисперсном состоянии находятся C_2SH , CSH .

2. Укажите возможный состав гидросиликатов кальция в зависимости от температуры автоклавной обработки. (2 балла) Объясните, почему так происходит и как изменяется при такой обработке дисперсность гидросиликатов? (2 балла)

Повышение температуры автоклавирования приводит к росту растворимости кремнезема, растворимость извести при этом падает. Таким образом, фазовый состав будет определяться соотношением извести и кремнезема в растворе.

Концентрация кремнезема с ростом температуры растет, что приводит к росту пресыщений, а, следовательно, повышению дисперсности образующихся гидросиликатов.



$\text{CaO} < \text{SiO}_2 \Rightarrow \text{CSH}$ (в том числе за счет растворения C_2SH) – с повышением T

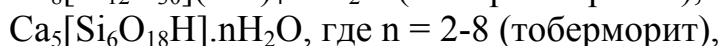
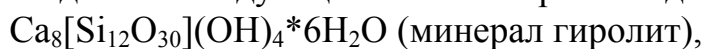
Прочность кирпича при нагревании до $t = 400^\circ\text{C}$ увеличивается. Это явление можно объяснить уплотнением коллоидных гидросиликатов кальция.

3. Гидросиликаты какого состава оказывают наибольшее влияние на прочностные характеристики и основные свойства автоклавных материалов; укажите их состав, структуру, основные свойства. (3 балла)

Группа гидросиликатов-тоберморитов, которые обуславливают высокую прочность автоклавных материалов $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3 - 5$). В то же время, при высоком содержании тоберморитов в цементном камне прочность и морозостойкость силикатных изделий снижается. Поэтому время автоклавной обработки строго лимитировано.

Харламова Марианна Вячеславовна

Выделяют следующие основные разновидности гидросиликатов [кальция](#):



$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ (ксонотлит),
 $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_9](\text{OH})_3$ (фошагит),
 $\text{Ca}_6[\text{Si}_3\text{O}_9](\text{OH})_6$ (гиллебрандит).

Известково-песчаные изделия в условиях автоклавной обработки твердеют благодаря образованию гидросиликатов кальция. Такое твердение называется гидросиликатным. Тепловлажностная обработка проходит обычно в автоклавах при давлении 0,9-1,6 МПа, что соответствует температуре 174,4-200°C. Известно, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается с повышением температуры. В то же время растворимость SiO_2 резко возрастает, начиная со 150°C. Так при 25°C растворимость SiO_2 составляет 0,006, а при 175°C – 0,18 г/л, т. е. превышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, до температуры 100-130°C жидкая фаза известково-кремнеземистых изделий будет насыщена в основном гидроксидом кальция, а при дальнейшем повышении температуры произойдет её насыщение и SiO_2 . При взаимодействии кварца с известью разрываются связи Si – O – Si и под действием гидроксила образуются группы $\equiv \text{SiOH}$, которые в последующем образуют с ионами кальция гидросиликаты кальция. Процесс твердения силикатных изделий можно интенсифицировать путем повышения давления и температуры насыщенного водяного пара при автоклавной обработке. Соответственно, чем выше температура, тем быстрее происходит реакция. Сначала возникают *высокоосновные* гидросиликаты кальция $(1,8-1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1-1,25) \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуются они в форме призматических пластинок размером до 10-20 мкм (мелкодисперсный). На этом же этапе появляется и гидросиликат $(1,5-2) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем при понижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе и увеличении концентрации SiO_2 , создаются условия для образования менее основных гидросиликатов кальция. Возникают гидросиликаты $(0,8-1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-2) \text{H}_2\text{O}$. *Низкоосновные* гидросиликаты кристаллизуются в виде тончайших пластинок, которые свёртываются в трубки, имеющие вид волокон. При длительной автоклавной обработке образуется тоберморит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В течение процесса происходит переход от гидросиликатов в мелкодисперсном состоянии к гидросиликататам, имеющим вид волокон, а затем к тобермориту $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, при получении кирпичей в ультрадисперсном состоянии находятся высокоосновные гидросиликаты кальция. В дальнейшем в процессе реакции они превращаются в низкоосновные гидросиликаты, имеющие вид волокон.

Итак, в зависимости от температуры пара, времени действия, удельной поверхности кремнеземистой составляющей, насыщенности известью и других факторов образуются минералы - гидросиликаты кальция (ксонотлит, тоберморит, гилебрандит и др.). Преобладание той или иной формы гидросиликата кальция в изделии диктует свойства материала. Управление процессом минералообразования путем правильного подбора смеси и установления режима термообработки позволяет создать материалы с заданными свойствами.

Наибольшее влияние на прочностные характеристики и свойства автоклавных материалов оказывают минералы:

$\text{Ca}_6[\text{Si}_3\text{O}_9](\text{OH})_6$ (гиллебрандит)

Цвет: белый, иногда зеленоватый. Сингония: моноклинная. Твердость 5,5. Удельный вес 2,69.

$\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_9](\text{OH})_3$ (фошагит)

Цвет: белый. Твердость 3. Удельный вес 2,67. Сингония: моноклинная. Встречается в контактово-измененных известняках.

$\text{Ca}_8[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (минерал гиролит)

Цвет: белый. Твердость 3—4. Удельный вес 2,35. Сингония: триклинная. Легко переходит в рейерит. Встречается в миндалинах основных эффузивных горных породах с апофиллитом, цеолитами. Редкий.

$\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}].n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2-8$ (тоберморит)

Сингония: ортроромбическая. Изменяется в пломбьерит. Встречается в ларнитовых мраморах на контакте с долеритом.

$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ (ксонотлит)

Цвет: белый, розовый. Твердость 5 — 6,5. Удельный вес 2,7. Сингония: моноклинная. Волокнистый, игольчатый. Очень вязкий. Встречается в контактовых зонах основных и ультраосновных горных пород с известняками, в скарнах. Продукт изменения волластонита.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Обычно принято записывать состав гидросиликатов кальция с помощью аббревиатуры, указывающей соотношения между гидроксидом кальция, оксидом кремния и водой. Следовательно, стоит классифицировать эти материалы поосновности: высокоосновные (мало содержание воды, например, C_2SH), среднеосновные (CSH) и низкоосновные ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$). В ультрадисперсном состоянии находятся высокоосновные гидросиликаты кальция, которые при обработке преобразуются в низкоосновные. Дисперсность необходима для того, чтобы реакции протекали быстрее.

2. Тепловлажностная обработка проходит обычно в автоклавах при давлении 0,9-1,6 МПа, что соответствует температуре 174,4-200оС. Известно, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается с повышением температуры. В то же время растворимость SiO_2 резко возрастает, начиная со 150оС. Так при 25оС растворимость SiO_2 составляет 0,006, а при 175оС – 0,18 г/л, т. е. превышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, до температуры 100-130оС жидкая фаза известково-кремнеземистых изделий будет насыщена в основном гидроксидом кальция, а при дальнейшем повышении температуры произойдет её насыщение и SiO_2 . При взаимодействии кварца с известью разрываются связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и под действием гидроксила образуются группы $\equiv \text{SiOH}$, которые в последующем образуют с ионами кальция гидросиликаты кальция.

Сначала возникают высокоосновные гидросиликаты кальция $(1,8-1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1-1,25) \text{H}_2\text{O}$. Этот гидросиликат представляет C_2SH . Кристаллизуется он в форме призматических пластинок размером до 10-20 мкм. На этом же этапе появляется и гидросиликат $(1,5-2)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обозначаемый C_2SH_2 . В дальнейшем при понижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе и увеличении концентрации SiO_2 , создаются условия для образования менее основных гидросиликатов кальция. Возникают гидросиликаты $(0,8-1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-2) \text{H}_2\text{O}$ или CSH (В). Низкоосновные гидросиликаты кристаллизуются в виде тончайших пластинок, которые свёртываются в трубки, имеющие вид волокон. При длительной автоклавной обработке образуется тоберморит $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$). Частицы скорее всего увеличивают свои размеры.

Ц5. Дорогу осилит идущий (конструкционные материалы)



Аллегория... ; В свое время известный французский философ Рене Декарт писал: «Между машинами, сделанными руками мастеров, и различными телами, созданными одной природой, я нашел только ту разницу, что действия механизмов зависят исключительно от устройства различных трубок, пружин и иного рода инструментов, которые всегда настолько велики, что легко могут быть видимы, тогда как, напротив, трубки и пружины, вызывающие действия природных вещей, обычно бывают столь малы, что ускользают от наших чувств». Строительный материал на основе портландцемента - тоже достаточно сложная, в каком-то смысле, «живая» и эволюционирующая система с большим количеством «минералов» различной степени гидратации, да и еще с аморфной гелеобразной фазой.

1. Перечислите основные клинкерные минералы, составляющие портландцемент (2 балла). Какой минерал отвечает за набор прочности в цементном камне в первые трое суток, как изменение степени дисперсности

этой фазы может сказаться на механических характеристиках (2 балла)? Избыточное содержание какого клинкерного минерала в наибольшей степени снижает прочность цементного камня? (2 балла)

Сложность в исследовании эволюции строительных материалов на основе портландцемента заключается не только в идентификации всех фаз, присутствующих в системе, но и в управлении процессом гидратации, хотя даже механизм гидратации вяжущих материалов еще до конца не изучен. Например, если заменить атом водорода в воде на дейтерий, прочность цементного камня резко снижается.

2. Приведите формальную схему гидратации основных клинкерных минералов (1 балл). Предположите, по какому механизму может протекать процесс гидратации; почему замена атома водорода в воде на дейтерий приводит к снижению прочности цементного камня (3 балла)?

Решение:

Перечислите основные клинкерные минералы, составляющие портландцемент (2 балла). Какой минерал отвечает за набор прочности в цементном камне в первые трое суток, как изменение степени дисперсности этой фазы может сказаться на механических характеристиках (2 балла)? Избыточное содержание какого клинкерного минерала в наибольшей степени снижает прочность цементного камня? (2 балла)

Основные минералы портландцемента:

1. Алит, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – трехкальциевый силикат
2. Белит, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – двухкальциевый силикат
3. Трехкальциевый алюминат, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
4. Четырехкальциевый алюмоферрит, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
5. Алюмоферрит кальция, $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$
6. Свободная известь, CaO
7. Периклаз, MgO
8. Щелочесодержащий алюминат, $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
9. Сульфат щелочного металла, $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$
10. Сульфат кальция, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В клинкере могут быть и другие компоненты, например окись магния MgO , окислы щелочных металлов K_2O и Na_2O , ангидрид серной кислоты SO_3 , двуокись титана TiO_2 , фосфорный ангидрид P_2O_5 , окись марганца Mn_2O_3 . Эти окислы в той или иной степени влияют на качество цемента.

В первые трое суток за набор прочности отвечает алит. Совместное влияние тонкости помола цемента, содержания в клинкере алита и его реакционной способности на ускорение гидратации цемента, а следовательно, и на начальную прочность цементного камня ограничивается предельной степенью перенасыщения жидкой фазы цементно-водной суспензии и способностью поддерживать это высокое перенасыщение на весь период

гидратации цемента. Следовательно прочность цементного камня в первые сроки твердения аддитивно определяется всеми перечисленными факторами, т.е. начальная прочность может быть получена преимущественно за счет одного из них. Различные фракции цементного порошка по-разному влияют на прочность цементного камня, и на скорость его твердения. Многочисленные исследования, проводившиеся как в нашей стране, так и за рубежом, позволили установить зависимость между количеством зерен определенного размера прочностью и скоростью твердения цемента. Равномерное и быстрое твердение цемента достигается при следующих зерновых составах: зерен мельче 5 мкм – не более 20 %, зерен размерами 5-20 мкм – около 40-45 %, зерен размерами 20-40 мкм – 20-25 %, а зерен крупнее 40 мкм – 15-20 %. Правильно сформированный гранулометрический состав, позволяет получать высокоактивный быстротвердеющий цемент при абсолютно рядовых показателях его удельной поверхности. Необходимо изменять дисперсность цементного порошка таким образом, чтобы интенсивность взаимодействия воды с цементным зерном была максимальной (частицы осколочной формы с острыми углами и сильно развитой конфигурацией поверхности). Увеличение удельной поверхности алита приводит к повышению прочностных характеристик цементного камня.

Избыточное содержание трехкальциевого алюмината приводит к потере прочности цементного камня. Трехкальциевый гидроалюминат при взаимодействии с гипсом образует комплексное соединение гидросульфалюминат кальция (этtringит). Кристаллы этtringита, обволакивая зерна цемента, замедляют процессы взаимодействия с водой. Излишнее содержание этtringита приводит к значительной потере прочности цементного камня.

2. Приведите формальную схему гидратации основных клинкерных минералов (1 балл). Предположите, по какому механизму может протекать процесс гидратации; почему замена атома водорода в воде на дейтерий приводит к снижению прочности цементного камня (3 балла)?

Формальная схема гидратации основных клинкерных минералов:

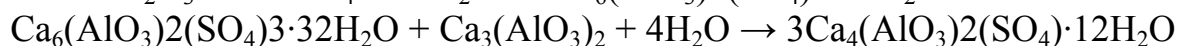
1) Гидратация алита:



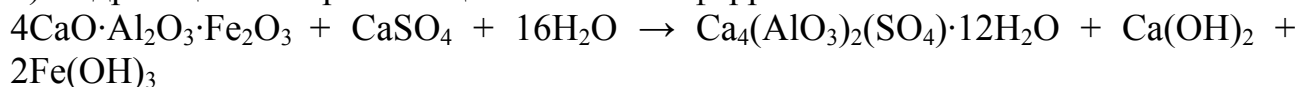
2) Гидратация белита:



3) Гидратация трехкальциевого алюмината:



4) Гидратация четырехкальциевого алюмоферрита:



Изучение кинетики химических реакций, протекающих при гидратации силикатных материалов с водой, осложняется многими факторами. Так, в процессе химических реакций состав и строение взаимодействующих фаз

изменяется. Водный раствор в процессе взаимодействия с минералами постоянно меняет ионный состав, поэтому активность ионов в дисперсионной среде влияет на качественный и количественный состав гидратных новообразований дисперсной фазы. Как правило, на начальной стадии гидратации на границе раздела фаз образуется гелеобразная пленка толщиной в несколько ангстрем, химический состав и строение которой зависит от физико-химических свойств воды. Существенно, что в процессе гидратации маршрут и дальнейшее течение химических реакций зависит от начальной стадии разрыва химических связей взаимодействующих компонентов. Важным фактором, влияющим на морфологический состав силикатов, является разрыв химических связей в молекуле воды и последующий перенос протона или гидроксила из жидкости на твердую фазу. В принципе процесс гидратации может происходить по ионному, молекулярному или радикальному маршрутам. Можно перечислить факторы, оказывающие влияние на механизм и скорость взаимодействия воды с минералами:

1. искажение правильного строения элементарных ячеек решеток кристаллов минералов;
2. их деформация;
3. увеличение концентрации дефектов в кристаллических решетках;
4. изменение концентрации в кристаллических решетках вакансий, чужеродных ионов, дислокаций и дефектов.

Смещение частотных составляющих валентных колебаний дейтона в тяжелой воде обуславливает ее низкую активность и меньшую кинетическую подвижность в процессах гидратации, что приводит к значительной потере прочности цементного камня. Более того, возможно нарушение оптимальных соотношений коллоидных и кристаллических составляющих цементного камня, что приводит к дополнительному снижению прочностных характеристик.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Перечислите основные клинкерные минералы, составляющие портландцемент (2 балла).

Клинкер - материал в виде окатанных зерен размером 3-20 мм, получаемый путем обжига до спекания (при температуре 1450 С) сырьевой смеси - карбонатных и глинистых горных пород.

Клинкерные минералы:

- 1) Алит - C_3S (силикат кальция $3CaO \cdot SiO_2$) основной минерал клинкера. Алита в клинкере содержится 45-75%
- 2) Белит - $2CaO \cdot SiO_2$, сокращенно C_2S . Содержание его в клинкере 7-32%
- 3) Трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A (содержится в клинкере 0-13%)

- 4) Алюмоферрит кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF (содержится в клинкере 0-18%)
 5) Гипс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (содержится в клинкере 2-10%)
 6) Оксид магния MgO (минерал периклаз), а также оксиды калия и натрия < 5,0%

В цементный клинкер при помоле могут вводиться, кроме гипса, и другие добавки: горные породы, шлаки, которые, присутствуя в цементе в количестве до 10-15%, существенно не ухудшают его прочности и позволяют экономить, таким образом, более дорогой клинкер.

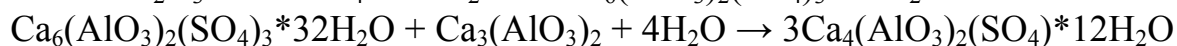
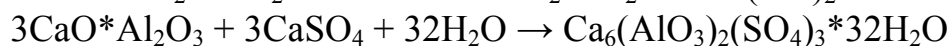
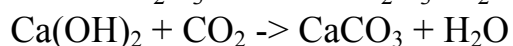
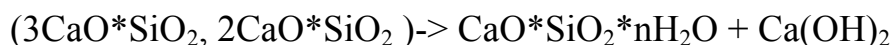
Какой минерал отвечает за набор прочности в цементном камне в первые трое суток, как изменение степени дисперсности этой фазы может сказаться на механических характеристиках (2 балла)?

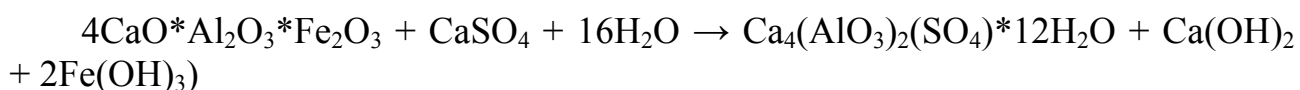
C_3S – алит. Увеличение дисперсности приведет, с одной стороны, к заполнению микропор, и тем самым, увеличению плотности, а, значит, и прочности цемента, с другой стороны, к повышению реакционной способности самого силиката кальция, что также приведет к упрочнению за счет более прочного «связывания» компонентов цемента.

Избыточное содержание какого клинкерного минерала в наибольшей степени снижает прочность цементного камня? (2 балла)

Кристаллический оксид магния MgO (минерал периклаз), оксиды калия и натрия, кроме того, избыточное количество воды не увеличивает, а уменьшает его прочность. Чем больше введено при затворении воды, тем большей окажется пористость и, следовательно, ниже прочность и стойкость цементного камня и бетона.

2. Приведите формальную схему гидратации основных клинкерных минералов (1 балл). Предположите, по какому механизму может протекать процесс гидратации; почему замена атома водорода в воде на дейтерий приводит к снижению прочности цементного камня (3 балла)?





Изотопно чувствительными являются процессы, в ходе которых происходит образование водородных связей. Следовательно, процесс гидратации протекает через образование водородных либо гидроксольных (-O(H)-) мостиковых связей.

Харламова Марианна Вячеславовна

Портландцемент — основное вяжущее, применяемое в современном строительстве для изготовления монолитных и сборных железобетонных конструкций. Портландцементом называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое в результате тонкого измельчения клинкера с небольшой добавкой гипса. Клинкер представляет собой материал в виде окатанных зерен размером 3...20 мм, получаемый путем обжига до спекания (при температуре 1450 С) сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины. Добавку (3...6%) гипса вводят для регулирования сроков схватывания портландцемента.

Сырьевые материалы, используемые для производства портландцемента, состоят в основном из окиси кальция, кремнезема, глинозема и окиси железа. В печи эти окислы химически взаимодействуют друг с другом с образованием ряда более сложных соединений, при этом достигается химическое равновесие. Обычно остается лишь небольшое количество химически не связанной окиси кальция. Обычно остается лишь небольшое количество химически не связанной окиси кальция. Однако во время охлаждения клинкера равновесие не сохраняется и в зависимости от скорости охлаждения изменяется степень кристаллизации минералов клинкера и количество аморфного вещества. Вещества одного и того же химического состава в аморфном, стеклообразном и кристаллическом состоянии значительно различаются по своим свойствам. Взаимодействие жидкой фазы клинкера с вновь образованными кристаллическими соединениями усложняет структуру клинкера. Тем не менее цемент можно рассматривать как систему, находящуюся в равновесии, вследствие «замораживания» расплава в состоянии, существовавшем при температуре клинкерообразования. В действительности это предположение делается на основе расчета состава товарных цементов; расчетный состав определяется по известному содержанию окислов в клинкере исходя из предположения о полной кристаллизации соединений в состоянии равновесия. В действительности силикаты в цементе не являются чистыми фазами, так как содержат небольшое количество окислов в виде твердых растворов. Эти окислы оказывают значительное влияние на расположение атомов, форму кристаллов и гидравлические свойства силикатов. Кроме основных минералов, в цементном клинкере содержатся в небольшом количестве MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O. Они обычно составляют не более нескольких процентов от веса цемента. Особый интерес представляют окислы натрия и калия. В дальнейшем мы их называем

щелочами. Установлено, что они химически взаимодействуют с некоторыми заполнителями и продукты этих реакций вызывают разрушение бетона. Щелочи влияют на скорость роста прочности цемента. Содержание щелочей и Mn_2O_3 можно быстро определить с помощью спектрофотометра.

Примерный химический состав портландцемента в % следующий: CaO : 60—67; SiO_2 : 17—25; Al_2O_3 : 3—8; Fe_2O_3 : 0,5—6; MgO : 0,1-4; щелочей: 0,4—1,3; SO_3 : 1—3.

При обжиге до спекания вещества, соединяясь в различных соотношениях, образуют силикаты и алюминаты кальция, которые входят в состав клинкера в виде минералов кристаллической структуры. Некоторая их часть образует стекловидную фазу. К основным минералам клинкера относятся алит и белит (силикаты кальция), а также трехкальциевый алюминат и алюмоферрит кальция (алюминаты кальция). Каждый из них можно синтезировать отдельно, что дает возможность сопоставлять свойства минералов. Алит — основной минерал клинкера. Алита в клинкере содержится 45...60%, т.е. больше, чем любого другого минерала. Алит отличается быстротой твердения и большой прочностью. Белит — второй по значению клинкерный минерал. Состав белита выражается формулой $2CaO \cdot SiO_2$, сокращенно C_2S . Содержание его в клинкере 20...30%. Белит медленно твердеет, но при благоприятных условиях может в длительные сроки образовывать с водой весьма прочные соединения. Названия искусственных минералов клинкера — алит и белит — образованы от греческого слова "литое" (камень) с прибавлением начальных букв латинского алфавита А и В. Суммарное содержание этих минералов — силикатов кальция составляет в клинкере портландцемента около 75 %. Поэтому его называют иногда силикатным цементом в отличие от алюминатных цементов, например глиноземистого, в клинкерной части которых преобладают не силикаты, а алюминаты кальция. Трехкальциевого алюмината содержится в клинкере 4...12%. Отличается чрезвычайно быстрым схватыванием и твердением, но дает небольшую прочность. Четырехкальциевого алюмоферрита содержится в клинкере 10...20%. По скорости гидратации он уступает алиту, но превосходит белит, прочность же его незначительна. По этим характеристикам можно составить представление о том, как влияет количественное соотношение между минералами в клинкере на свойства цемента. Так, для получения быстротвердеющего цемента надо увеличить содержание в клинкере наиболее быстротвердеющих соединений. Такой цемент одновременно обладает и большим тепловыделением. Свойство быстрого твердения используют при производстве сборного железобетона на заводах, где важно сократить длительность технологического цикла. Бетон можно употреблять для работ в зимнее время: из-за большого тепловыделения цемента конструкция медленно остывает даже на морозе, и бетон набирает достаточно высокую прочность. При бетонировании массивных конструкций важно предотвратить излишний саморазогрев бетона, который может вызвать его растрескивание. В это м случае применяют цемент с низким тепловыделением. Для получения морозостойких бетонов нормируют минеральный состав

клинкера, чтобы повышать стойкость цементов против химической коррозии. Помимо указанных основных соединений в клинкере присутствует свободный кристаллический [оксид магния](#) MgO (минерал периклаз), а также оксиды калия и натрия. Высокое содержание периклаза (более 5 %), особенно в виде крупных кристаллов, представляет большую опасность. При взаимодействии с водой MgO увеличивается в объеме. Если эта реакция происходит в затвердевшем цементном камне, то возникают большие внутренние напряжения, что приводит к растрескиванию бетона. Содержащиеся в клинкере щелочные оксиды K₂O и Na₂O опасны в том случае, когда в каменных заполнителях бетона (песке и гравии) есть опаловидный кремнезем. Этот аморфный минерал взаимодействует со щелочами уже при нормальной температуре, причем объем продуктов реакции увеличивается, что также может вызвать растрескивание бетона. Для исключения этого ограничивают суммарное содержание K₂O + Na₂O в клинкере (не более 0,6 %). Минералы цементного клинкера способны энергично взаимодействовать с водой, образуя гидратные соединения. Клинкерные минералы растворяются в воде в большей или меньшей степени, а продукты гидратации цемента (так называемые но вообразования или кристаллогидраты) в воде практически нерастворимы. В противном случае отвердевшие цемент или бетон не были бы водостойкими.

Существуют две классические теории твердения и роста прочности цемента. Так, Ле Шателье в 1882 г. открыл, что продукты гидратации цемента имеют меньшую растворимость, чем исходные компоненты, вследствие чего гидраты выделяются из пересыщенного раствора. Выделившиеся из раствора гидраты представляют собой переплетенные удлиненные кристаллы с высокими адгезионными и когезионными свойствами. По коллоидной теории, выдвинутой Михаэлисом в 1893 г., кристаллический гидроалюминат, гидросульфалюминат и гидроокись кальция обеспечивают первоначальную прочность. Насыщенная известью вода взаимодействует с силикатами с образованием почти нерастворимого гидросиликата кальция в виде студенистой массы. Эта масса постепенно затвердевает вследствие потери воды как за счет внешнего высыхания, так и за счет гидратации внутренних негидратированных ядер цементных зерен. В свете современных знаний представляется, что эти обе теории содержат элементы истины и не противоречат одна другой. Так, в частности, специалисты в области коллоидной химии выяснили, что многие, если не большинство, коллоиды состоят из кристаллических частиц. Эти частицы имеют малые размеры и, как следствие, большую площадь поверхности, что придает им свойства, отличающие их от обычных твердых веществ. Коллоидные свойства в большей степени определяются площадью поверхности частиц, а не неоднородностью их внутреннего строения. Было установлено, что после перемешивания портландцемента с большим количеством воды образуется в течение нескольких часов раствор, пересыщенный Ca(OH)₂ и содержащий гидросиликат кальция в метастабильном состоянии. Этот гидрат быстро выделяется согласно

теории Ле Шателье; последующее твердение может быть следствием удаления воды из продуктов гидратации, как полагал Михаэлис. Дальнейшие экспериментальные работы показали, что гидросиликаты кальция в действительности образуются в виде чрезмерно малых {субмикроскопических} переплетающихся кристаллов, которые имеют свойства геля. При перемешивании цемента с небольшим количеством воды степень кристаллизации, по-видимому, меньше, поэтому образуются кристаллы искаженной формы. Таким образом, спор Ле Шателье и Михаэлиса в значительной степени сводится к вопросу о терминологии, так как мы имеем дело с гелем, состоящим из кристаллов. Для удобства считают, что термин «цементный гель» охватывает и кристаллическую гидроксид кальция.

Таким образом, гель означает связную массу гидратированного цемента в виде максимально плотного цементного камня, т. е. содержащего в себе только поры геля; характерная пористость геля составляет около 28%. Истинная природа прочности геля не полностью раскрыта, но, вероятно, ее суть заключается в наличии двух типов когезионных связей. Первый тип связей — физическое притяжение между твердыми поверхностями, разделенными только небольшими порами геля диаметром 15—20 Å; это притяжение обычно вызывается ван-дер-ваальсовыми силами. Источником второго типа когезии служат химические связи. Так как цементный гель является ограниченно набухающим веществом (т. е. частицы не могут диспергироваться при добавлении воды), то, по-видимому, частицы геля перекрестно соединены химическими связями. Эти связи намного сильнее ван-дер-ваальсовых сил, однако химические связи охватывают только небольшую часть пограничных частиц геля. С другой стороны, большая площадь поверхности, такая, как, например, у цементного геля, не является необходимым условием получения высокой прочности, что показывает, например, развитие чрезвычайно высоких гидравлических свойств в цементном камне с небольшой удельной поверхностью, полученной при автоклавной обработке.

Период кристаллизации характеризуется дальнейшей гидратацией цемента. Образующийся гель постепенно преобразуется в кристаллические сростки. Число и поверхность контактов в кристаллах новообразований увеличивается, что приводит к заметному росту прочности цементного камня. Твердение цемента и материалов на его основе — бетона, строительного раствора при благоприятных условиях может продолжаться несколько лет. Новообразования, формирующие кристаллический сросток в цементном камне, возникают в результате химических реакций гидролиза и гидратации минералов цементного клинкера. Гидролиз характеризуется расщеплением исходных минералов, а при гидратации идет лишь присоединение воды к исходному минералу. Алит и белит при взаимодействии с водой подвергаются гидролизу. В результате реакций возникает соединение, в состав которого входит химически связанная вода. Важно отметить, что это соединение (гидросиликат кальция), как и другие продукты гидратации цемента, представляет собой твердые

вещества. Их называют кристаллогидратами. Кроме гидросиликатов кальция при гидролизе алита и белита образуется гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в значительных количествах. Это обстоятельство имеет большое значение для формирования многих свойств затвердевшего цемента.

В результате гидратации трехкальциевого алюмината возникает гидроалюминат кальция. Реакция протекает чрезвычайно быстро. Гидроалюминат кальция образует пространственную структуру, пронизывающую цементное тесто. Оно утрачивает пластичность, и схватывание цемента может происходить уже через 1...2 мин после затворения. Чтобы замедлить схватывание цемента, вводят в его состав гипсовый камень, который связывает алюминат кальция. Так продолжается до тех пор, пока не будет израсходован весь гипс. Лишь после этого начинается интенсивное взаимодействие с водой (но уже без гипса), которое приводит к схватыванию цемента.

Последний из клинкерных минералов — четырехкальциевый алюмоферрит гидролизуется, и образуются гидроалюминат и гидроферрит кальция. Таким образом, в результате взаимодействия цемента с водой получаются новые соединения, в состав которых входит химически связанная вода: гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, а также гидроксид кальция. Они и обуславливают формирование прочной структуры твердеющего цемента.

Очевидно, что при замене обычной воды на тяжелую воду прочность структуры уменьшится, поскольку кристаллогидраты с тяжелой водой менее устойчивы, чем кристаллогидраты, содержащие химически связанную обычную воду.

Все химические реакции взаимодействия клинкерных минералов с водой — экзотермические, т. е. сопровождаются выделением теплоты. Экзотермия цемента может рассматриваться и как положительное явление (например, при зимнем бетонировании), и как отрицательное (при бетонировании массивных конструкций или производстве работ в жаркую сухую погоду). К одному из продуктов взаимодействия силикатных минералов (алита и белита) с водой относится гидроксид кальция. Это значит, что в результате твердения в цементном камне всегда возникает щелочная среда. Данное явление также имеет свои плюсы и минусы. В щелочной среде, как известно, не происходит коррозии железа. Поэтому бетоны на портландцементе (и его разновидностях) хорошо защищают стальную арматуру от коррозии. Это одно из основных условий высокой долговечности железобетона. С другой стороны, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сравнительно легко подвергается коррозии в агрессивных средах и даже может вымываться водой. Поэтому для повышения стойкости бетона к коррозии приходится вводить в цемент особые добавки, связывающие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в более стойкие соединения. Таким путем получают, например, пуццолановый портландцемент. Затворение цементного порошка водой - это необходимое условие образования

прочного цементного камня, но избыточное количество воды не увеличивает, а уменьшает его прочность. Это вызвано тем, что цемент способен химически связать не любое, а строго ограниченное количество воды — максимум 25...30% (считая от массы сухого цемента). Химически связанная вода входит в состав твердой фазы — новообразований цементного камня. Эти новообразования и формируют (синтезируют) прочность цемента. Вся остальная вода, содержащаяся в цементном тесте или камне, остается в жидком состоянии. Впоследствии, при высыхании бетона, вода испаряется, в результате чего в структуре цементного камня образуется система тончайших пор. Чем больше введено при затворении воды, тем большей окажется пористость и, следовательно, ниже прочность и стойкость цементного камня и бетона.

Отметим также, что к важнейшим техническим характеристикам цемента относятся плотность, тонкость помола, водопотребность, сроки схватывания, прочность и химическая стойкость к коррозии. Истинная плотность р портландцемента колеблется в пределах 3,05...3,15 г/см³. В среднем принимают $\rho = 3,1$ г/см³. Насыпная плотность порошка ρ_n зависит от степени уплотнения. Для рыхлонасыпанного цемента она составляет 1,1 г/см³, сильно уплотненного — 1,6 г/см³. В расчетах принимают среднее значение $\rho_n = 1,3$ г/см³. Тонкость помола, т.е. степень дисперсности цемента, оказывает большое влияние на его свойства: скорость твердения, прочность. Тонкость помола портландцемента характеризуют его зерновым составом и удельной поверхностью. Зерновой состав определяют путем просеивания пробы цемента через сито с очень тонкими ячейками — 0,008 мм (80 мкм). Основная часть пробы (не менее 85 %) должна пройти сквозь такое сито. Это означает, что современный портландцемент отличается очень тонким помолом, т.е. размер его зерен в среднем составляет 20... 40 мкм. Удельная поверхность такого цемента 2500...3000 см²/г.

Промышленность выпускает специальные цементы и более тонкого помола, например быстротвердеющий. Водопотребность цемента отражает его способность адсорбировать на поверхности частиц определенное количество воды. Плотность зерен портландцемента 3,1 г/см³, воды — 1 г/см³. Если затворить цемент излишним количеством воды, то лишь некоторая ее часть будет удерживаться адсорбционными и капиллярными силами. Под действием гравитации частицы цемента оседают, а вода вытесняется вверх. Наступает седиментация, т.е. расслоение теста, которое приводит к выделению излишней воды на поверхности бетонной смеси или раствора. Явление водоотделения крайне нежелательно, поскольку вода, скапливаясь на верхней поверхности конструкций, делает бетон рыхлым и пористым. Впоследствии бетон наиболее интенсивно разрушается именно в этих местах. Водопотребность цемента характеризуют относительным количеством воды (в %) для получения цементного теста нормальной густоты.

Тесто нормальной густоты обладает такой пластичностью, что цилиндрический стержень (пестик) стандартного прибора Вика при погружении в тесто не доходит до дна прибора на 5...7 мм. Содержание воды в тесте нормальной густоты соответствует ее максимальному количеству, которое цемент может удержать с помощью химических и физико-химических (адсорбционных и капиллярных) сил. Поскольку в таком тесте еще нет водоотделения, цементное тесто нормальной густоты, скатываемое в шарик, не прилипает к ладони. Водопотребность портландцемента 22...28 %.

Смирнов Евгений Алексеевич

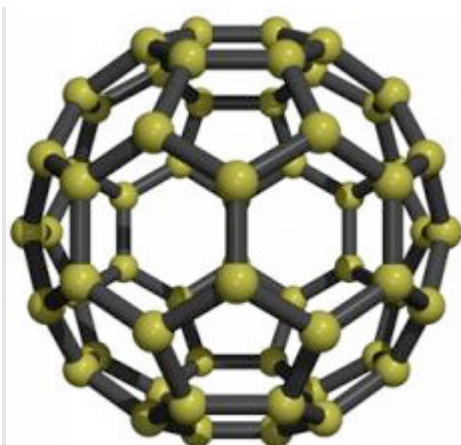
1. Из различных клинкерных минералов, образующихся в результате обжига сырьевой смеси, главнейшими являются трехкальциевый силикат C3S, двухкальциевый силикат C2S, трехкальциевый алюминат C3A и четырехкальциевый алюмоферрит QAF. Клинкерный минерал C3S в чистом виде практически не существует. В трехкальциевом силикате растворены в твердом состоянии C3A (4—7%) и MgO (1 — 1,5%). В нем могут быть также растворены Cr2O3, Co2O3, NiO2. Вещество, состоящее в основном из C3S с растворенными в нем другими соединениями, называют алитом. Трехкальциевый алюминат и силикат, скорее всего, и отвечают за набор прочности в первые дни твердения бетона. Избыточное содержание различного рода примесей, таких как катионы других металлов, может снижать прочность цементного камня (т.е. это QAF).

2. Ниже приведены схемы реакций гидратации основных клинкерных минералов:



Вода взаимодействует с оксидом кальция, в результате чего образуется гидроксид кальция, который взаимодействует с оксидом кремния, таким образом, образуется минерал. Так как тяжёлая вода более плотная, то её применение снижает плотность бетона

Ц6. «Сводный брат» фуллерена (конструкционные материалы)



Модель строения фуллерена

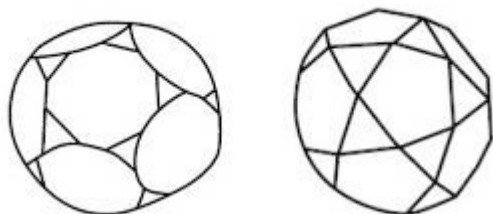
- Как и всему, ученью есть свой срок.
- Вы перешли через его порог.
- У вас есть опыт, так что вам пора,
- По-моему, самим в профессора.
- И.В. Гете, «Фауст»

Фуллерен – один из самых известных символов нанотехнологий, имеющий к тому же большие перспективы практических применений в микроэлектронике и медицине.

1. Каким образом можно "собрать" из кремнекислородных групп $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ аналог "кремнекислородного" фуллерена? (2 балла)

2. Предположите, какой будет фазовый состав порошка кальцита после диспергирования в планетарной шаровой мельнице в течение 1 часа? (2 балла)

Решение:



Возможна и формальная «сборка» $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ аналога фуллерена на основе молекулы C_{60} путем размещения атомов Si на местах атомов углерода.

1. Каким образом можно "собрать" из кремнекислородных радикалов $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ аналог "кремнекислородного" фуллерена? (2 балла)

Ответ: Для того чтобы наночастицы не имели способности образовывать кристаллы (иначе они перестанут быть наночастицами), их кон фигурации должны обладать симметрией икосаэдра (точечная группа $53m$). Из разбиений сферы конфигурациям из связанных между собой кислородными вершинами тетраэдрических $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ -радикалов в наибольшей степени соответствуют разбиения на основе полуправильных многогранников – тел Архимеда. А именно – усеченный додекаэдр и икосододекаэдр. В этих многогранниках геометрические центры тригонов (треугольных граней) располагаются на осях симметрии 3-го порядка, что совпадает с плоской симметрией $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ -

радикала (группа OH, при этом, будет располагаться вдоль этой оси симметрии). (Pic. 1)

2. Какие минералы окажутся в кальцитовом порошке после диспергации, например, в шаровой мельнице в течение 1 часа? (2 балла)

Ответ: Вследствие проявления фазоразмерного эффекта, после диспергации кальцита, в мельнице окажется смесь кальцита и арагонита.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Каким образом можно "собрать" из кремнекислородных групп $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ аналог "кремнекислородного" фуллерена?

Атомы углерода в фуллерене имеют sp^2 -гибридизацию, соответственно, каждый из них окружен тремя соседями и угол между связями немного меньше sp^2 -гибридного – 120° (из-за искажений). В свою очередь, кремнекислородные группы $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ представляют собой почти идеальные тетраэдры, в центре которых – атом кремния, а вершины занимают атомы кислорода и гидроксильная группа. Грань, окруженная только атомами кислорода, имеет форму равностороннего треугольника, следовательно, угол «кислород - проекция атома кремния на плоскость грани - кислород» будет равен 120° . То есть если поставить тетраэдр атомами кислорода на середины связей C-C (с некоторым масштабированием, поскольку расстояние между атомами кремния в плоскости Si-O-Si связи существенно больше длины sp^2 -гибридной связи C-C). На основании этого, по аналогии, можно предположить следующий принцип «сборки» требуемого соединения.

Каждый атом углерода в фуллерене заменяем на кремнекислородный тетраэдр так, что связи C-C заменяются на связи Si-O-Si, лежащими той же плоскости, при этом вершина, в которой находится гидроксильная группа, «смотрит» наружу. Фуллерен C_{60} , таким образом, переходит в $\text{Si}_{60}\text{O}_{90}(\text{OH})_{60}$.

По такому принципу в теории можно «перестроить» абсолютно любой другой фуллерен. Но тут возникает интересный вопрос о степени напряженности получаемой структуры $(\text{Si}_{60}\text{O}_{90}(\text{OH})_{60})$, на который, по-видимому, можно дать вполне определенный ответ.

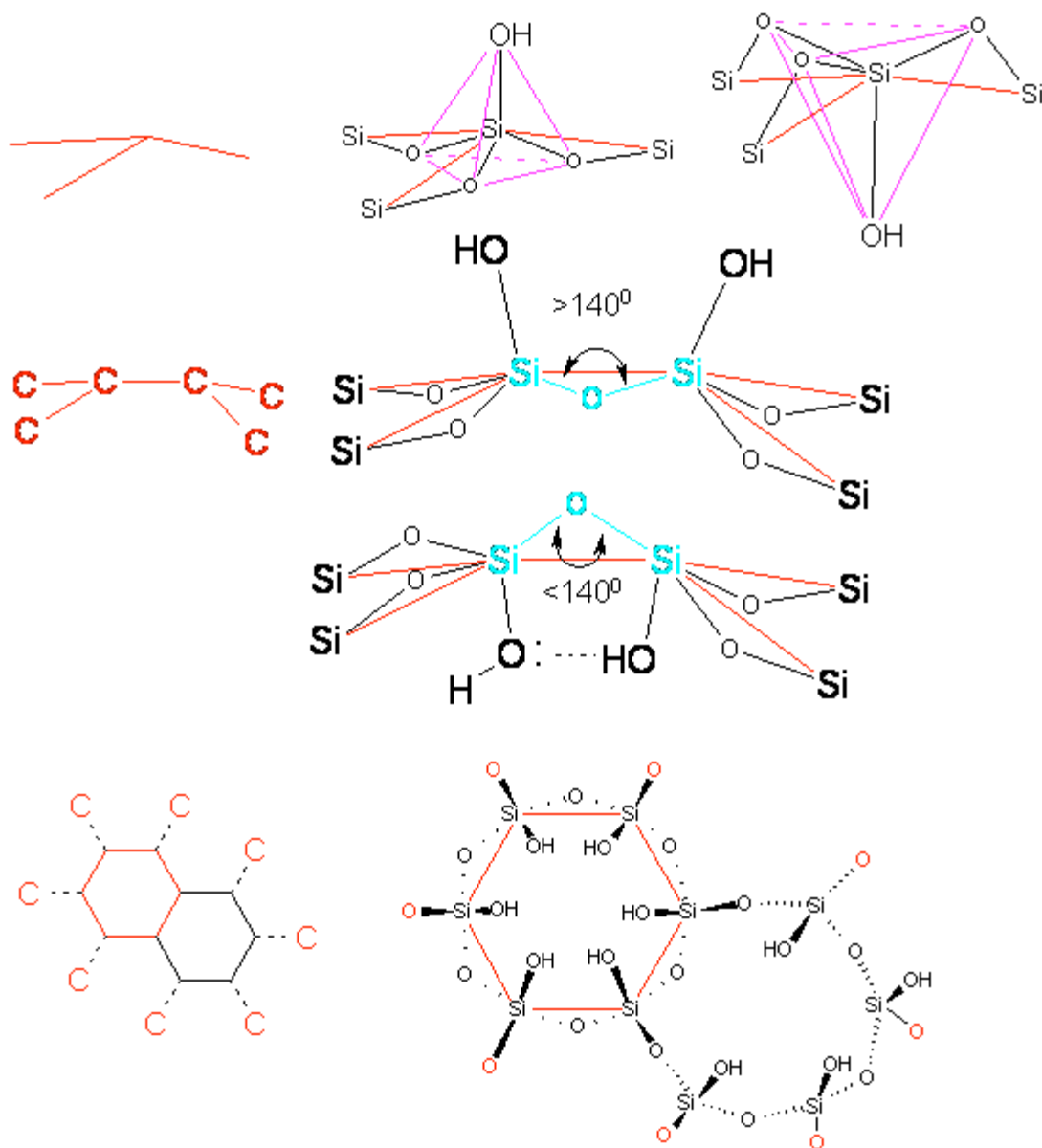
Если рассчитать угол **Si-O-Si** (отмечен на рисунке), то для двух стоящих на плоскости тетраэдров (кислородные ребра, лежащие на гранях напротив атома кислорода в рассматриваемом угле, параллельны) будет равен 140° (это несложная геометрическая задача, расчет угла тут не приводится), что сильно больше валентного угла в идеальном тетраэдре (около 110°). При «сворачивании» такой плоскости в структуру фуллерена тетраэдры будут вынуждены еще сильнее «раскрыться» (OH группы «разойдутся», а не будут параллельны, как в модельном расчете), что вызовет еще большие валентные напряжения по углу Si-O-Si.

Но тетраэдр «поместить» на середины С-С связей можно двумя способами: ОН-группой вверх и ОН-группой вниз. В этом случае валентный угол Si-O-Si при «сворачивании» в фуллерен будет уже уменьшаться – что приведет к уменьшению напряжений. К тому же, направленные вовнутрь Si-OH группы могут образовывать водородные связи, что может дополнительно стабилизировать такую структуру.

В тоже время, много Si-OH-групп смотрящих «внутри» фуллерена могут запросто «не поместиться» внутри. Поэтому, вероятно, оптимальная структура гипотетической молекулы «аналога фуллерена» для максимального баланса между стерическим отталкиванием и валентным напряжением - иметь часть тетраэдров направленных вовнутрь Si-OH-группой, часть наружу. В результате форма такой молекулы будет уже не столь круглой, как у фуллерена, а больше похожей на мяч для регби: с «плоской» стороны будут торчать Si-OH-группы, в то время как «закругленная» сторона будет содержать стенку из кислорода. (Другой вариант: аналоги 5-ти членных, более напряженных, циклов смотрят гидроксильными группами вовнутрь, остальные – наружу).

Структура «гидроксильными группами вовнутрь» может стабилизировать маленькие размеры фуллеренов, которые сильно неустойчивы из-за деформационных напряжений, поскольку у угла Si-O-Si «на плоскости» большой «запас» на деформацию в сторону уменьшения.

Ниже показаны фрагменты структуры (розовыми линиями подсвечен тетраэдр, красными – «бывшие» углеродные связи).



Следует отметить, что связь Si-O-Si более гибкая, чем C-C, поэтому возможно снижение напряжений, связанных в фуллерене с не планарностью sp^2 – гибридных орбиталей и с образованием пятичленных циклов. Можно предположить, что кремнекислородные аналоги более мелких фуллеренов будут более устойчивы.

2. Предположите, какой будет фазовый состав порошка кальцита после диспергирования в планетарной шаровой мельнице в течение 1 часа? (2 балла)

При диспергировании в шаровой мельнице происходит, с одной стороны, измельчение, с другой – механоактивация вещества. Снижение размеров частиц ведет к росту потенциальной энергии вещества за счет накопления поверхностной энергии, количество которой прямо пропорционально удельной площади поверхности образца, и за счет образования зон остаточных напряжений. Избыточная энергия может «реализовываться» либо через протекание химической реакции, либо претерпевая физические превращения,

например, фазовый переход. Превращения веществ во время приложения механических сил принято называть механохимическими реакциями, или механохимическими превращениями.

В случае кальцита возможны оба варианта. При помоле он может переходить в метастабильную, но более плотную модификацию – арагонит. Скорее всего, это будет основное превращение в течение первых десятков минут (поскольку известно, что кальцит переходит в арагонит даже при растирании в ступке и за 15 мин помола в вибромельнице). Дополнительным стабилизирующим фактором является все то же поверхностное натяжение, создающее дополнительное «давление» в кристаллитах, и потому делающее более выгодной более плотную модификацию. Нельзя не учитывать и локальное давление, создаваемое при контакте двух мелящих тел. При длительном диспергировании может также протекать частичная аморфизация за счет накопления остаточных напряжений.

Также возможен путь химического превращения, а именно разложение карбоната кальция на углекислый газ и CaO.

Следовательно, основной фазой будет арагонит, также в виде примесей будут присутствовать аморфный карбонат кальция и CaO, и ничтожно малое количество кальцита.

Более точную оценку можно провести, зная энергии указанных процессов и оценив скорость аккумуляции энергии. Размеры частиц порядка $n \cdot 10 - 100$ нм.

Харламова Марианна Вячеславовна

1) Аналог фуллерена из кремнекислородных групп можно собрать следующим образом.

Соединяем отдельные группы $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ через кислороды. Получается, что каждый атом кремния будет соединен с тремя атомами кислорода и одной гидроксильной группой. Соединение данной группы с другой группой $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ будет осуществляться через



три атома кислорода, которые связаны с атомом кремния. При формировании из групп $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$ замкнутой структуры, гидроксильные группы будут находиться вне замкнутой структуры.

2) При диспергировании кальцита в шаровой мельнице получается минерал арагонит.

Арагонит (от Арагон — регион в Испании) — минерал, один из естественных полиморфов карбоната кальция (CaCO_3). Несмотря на идентичный химический состав, кристаллические решётки арагонита и кальцита имеют разную форму,

поэтому и свойства минералов различаются. Арагонит образует игольчатые кристаллы, а в случае двойникования может иметь столбчатые, волокнистые агрегаты. Арагонит — нестабильная фаза карбоната кальция, и за срок порядка 10 — 100 млн. лет видоизменяется до кальцита.

Арагонит часто входит в состав перламутрового слоя раковин моллюсков, в т.ч. и жемчуга; в эндоскелет кораллов. Поскольку арагонит в раковине моллюска подвергается биологическому воздействию, форма кристаллов может весьма отличаться от арагонита неорганического происхождения. У некоторых моллюсков вся раковина состоит из арагонита, у других из арагонита состоят только отдельные части, а вся остальная раковина из кальцита.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Фуллерен можно собрать следующим образом: на место углеродных атомов в C₆₀ поместить атомы кремния, а атомы кислорода расположить «вдоль» связей Si-Si, при этом гидроксильные группы будут «торчать» наружу. Для компенсации заряда, т.е. повышения устойчивости необходимы противоионы.
2. Сам кальцит, небольшие количества мрамора, париршпата и атласного шпата.

Ц7. Вязать – и никаких гвоздей! (конструкционные материалы)



Мешки с современным вяжущим на складе. ; «**Зри в корень!**» – это один из знаменитейших афоризмов Козьмы Пруткова, высказанный ещё в XIX веке. Старайся искать первопричину во всем! А что же лежит в основе любого

строительства? Конечно же, строительные материалы, и одно из первых мест здесь занимает портландцемент.

Примерно 3000–4000 лет до н .э. были найдены способы получения искусственных вяжущих веществ путем обжига некоторых горных пород и тонкого измельчения продуктов этого обжига. Первые искусственные вяжущие вещества – строительный гипс, а затем и известь – были применены при строительстве уникальных сооружений: бетонной галереи легендарного лабиринта в древнем Египте (3600 год до н .э.), фундаментов древнейших сооружений в Мексике, Великой Китайской стены, римского Пантеона. Глина, гипс и известь способны твердеть и затем служить человеку только на воздухе, поэтому эти вяжущие материалы получили название воздушных. Все воздушные вяжущие вещества характеризуются относительно невысокой прочностью. Со временем люди научились повышать водостойкость известковых растворов, вводя в них обожженную глину тонкого помола, бой кирпича или вулканические породы, известные под названием "пуццоланы". Так их называли древние римляне по месту залежей близ города Поццуолли. На территории древней Руси развитие производства вяжущих материалов связано с возникновением древних городов – Киева, Новгорода, Москвы и др. Вяжущие материалы использовали при возведении крепостных стен, башен, соборов. В 1584 г . в Москве был учрежден «Каменный приказ», который наряду с заготовкой строительного камня и выпуском кирпича ведал также производством извести.

Несколько тысячелетий гипс и воздушная известь были единственными вяжущими материалами. Однако они отличались недостаточной водостойкостью. Развитие мореплавания в XVII–XVIII вв. потребовало для строительства портовых сооружений создания новых вяжущих материалов, устойчивых к действию воды. В 1756 году англичанин Д. Смит обжигом известняка с глинистыми примесями получил водостойкое вяжущее, названное гидравлической известью. В 1796 году англичанином Д. Паркером был запатентован роман-цемент, способный твердеть как на воздухе, так и в воде. В наше время эти вяжущие утратили практическое значение, но до второй половины XIX в . они были основными материалами для строительства гидротехнических сооружений. Интенсивное развитие промышленности в России в XVIII в ., когда было построено 3 тысячи промышленных предприятий, не считая горных заводов, потребовало систематизации накопленного опыта производства и применения вяжущих, создания более эффективных их видов. В 1807 году академик В.М. Севергин дал описание вяжущего вещества, получаемого обжигом мергеля с последующим помолом. Полученный продукт по качеству превосходил романцемент.

Цементное производство в России существовало еще в конце XVII века . Оно полностью обеспечивало широко развернувшееся гидротехническое строительство при Петре I. В начале 20-х годов XIX в . Е. Челиев получил обжиговое вяжущее из смеси извести с глиной и опубликовал результаты своей

работы в книге, изданной в Москве в 1825 г. В 1856 г. был пущен первый в России завод портландцемента, который расположился в г. Гроздеце, затем были построены заводы в Риге (1866), Щурове (1870), Пунане-Кунда (1871), Подольске (1874), Новороссийске (1882) и т.д. В начале XX века, в России работало 60 цементных заводов общей производительностью около 1,6 млн. тонн цемента. Однако после Первой мировой войны большинство цементных заводов было разрушено. С приходом советской власти цементную промышленность России пришлось создавать практически с нуля.

Сегодня Россия занимает пятое место в мире по объемам производства цемента, уступая Китаю, Индии, США и Японии. Российская цементная промышленность находится в числе самых быстрорастущих мировых индустрий с темпами около 9%, при этом в ближайшие годы можно прогнозировать увеличение темпов роста. В настоящее время широкое развитие получает материалы группы макропористых бетонов (газобетоны, пенобетоны), получаемые преимущественно на основе все того же цемента. Ячеистая структура этих материалов создается либо за счет химических реакции с выделением газа, либо путем захвата воздуха при использовании пенообразователей.

1. Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования при получении портландцемента из клинкера, считая, что размер частиц портландцемента и клинкера приведен к эквивалентному диаметру, равному 2,27 мкм и 38 мм, соответственно. (2 балла)

2. Рассчитайте для портландцемента сцепление, усилие сдвига и соотношение между адгезией и аутогезией при движении в силосе, если известно, что коэффициент трения равен 0,40, внутреннего трения – 0,53, внешнее давление составляет 3,0 кПа; $P_{аут}^N = 8,68$ кПа; $P_{адг}^N = 9,50$ кПа. (2 балла)

3. Рассчитайте, во сколько раз увеличивается пористость системы, если объем пузырьков во время перемешивания смеси составляет 4 % и увеличивается при стабилизации системы в 40 раз? (2 балла)

Решение:

1. Рассчитайте для портландцемента сцепление, усилие сдвига и соотношение между адгезией и аутогезией при движении в силосе, если известно, что коэффициент трения равен 0,40, внутреннего трения – 0,53, внешнее давление составляет 3,0 кПа; $P_{аут}^N = 8,68$ кПа; $P_{адг}^N = 9,50$ кПа. (2 балла)

Находим сцепление: **(1)**

Усилие сдвига определяем на основе двучленного закона трения **(2)**

Соотношение между $(F_{отр}^N)_{аут}$ и $(F_{отр}^N)_а$ рассчитываем так: **(3)**

Усилие сдвига, необходимое для преодоления аутогезии, незначительно, оно всего в 1,25 раза превышает усилия для преодоления адгезии. Поэтому можно предположить адгезионный (адгезия меньше аутогезии) или адгезионно-аутогезионный характер движения цемента.

2. Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования при получении портландцемента из клинкера, считая, что размер частиц портландцемента и клинкера приведен к эквивалентному диаметру, равному 2,27 мкм и 38 мм, соответственно. (2 балла)

Согласно условию находим (4)

Степень диспергирования равна: линейная – 59,7; поверхностная – $3,518 \cdot 10^3$; объемная – $2,132 \cdot 10^5$

3. Рассчитайте, во сколько раз увеличивается пористость системы, если объем пузырьков во время перемешивания смеси составляет 4 % и увеличивается при стабилизации системы в 40 раз? (2 балла)

для перемешиваемой смеси

$$V_r = 0.04V_r \quad (5)$$

при стабилизации смеси

$$V_r = 40 \cdot 0.04V_r = 1.6V_r \quad (6)$$

Кратность пористости в процессе выпечки хлеба из теста увеличивается в 1,04 до 2,6, т.е. в 2,5 раза.

$$C_{opt} = \mu_0 F_{opt}^N = 0,53 \cdot 8,08 = 4,6 \text{ кПа} \quad (1)$$

$$C_a = \mu_0 F_a^N = 0,40 \cdot 9,50 = 3,8 \text{ кПа}$$

$$(F_{opt}^N)_a = \mu(F_{a,d} + F_a^N) = 0,40(5 + 9,50) = 5,80 \text{ кПа}$$

$$(F_{opt}^N)_{opt} = \mu_0(F_{a,d} + F_{opt}^N) = 0,53(5 + 8,68) = 7,25 \text{ кПа} \quad (2)$$

$$(F_{opt}^N)_{opt} / (F_{opt}^N)_a = 7,25 / 5,80 = 1,25. \quad (3)$$

$$\alpha_l = \frac{d_H}{d_K} = \frac{2,27 \cdot 10^{-3}}{38} = 59,7$$

$$\alpha_s = \frac{S_H}{S_K} = \frac{\pi d_H^2}{\pi d_K^2} = \frac{(2,27 \cdot 10^{-3})^2}{38^2} = 3,518 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

$$\alpha_v = \frac{V_H}{V_K} = \frac{6\pi d_H^3}{6\pi d_K^3} = \frac{(2,27 \cdot 10^{-3})^3}{38^3} = 2,132 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta = \frac{V_r + V_r}{V_r} = \frac{1,04V_r}{V_r} = 1,04 \quad (5)$$

$$\beta = \frac{V_r + V_r}{V_r} = \frac{V_r + 1,6V_r}{V_r} = 2,6 \quad (6)$$

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Определите линейную, поверхностную и объемную степени диспергирования при получении портландцемента из клинкера, считая, что размер частиц портландцемента и клинкера приведен к эквивалентному диаметру, равному 2,27 мкм и 38 мм, соответственно. (2 балла)

$$\text{Линейная степень диспергирования } A_L = \frac{r_1}{r_2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{38 \cdot 10^{-3}}{2,27 \cdot 10^{-6}} = 1407$$

Поверхностная степень диспергирования

$$A_S = \frac{4\pi r_1^2}{4\pi r_2^2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = A_L^2 = 1407^2 = 1,98 \cdot 10^6$$

Объемная степень диспергирования

$$A_V = \frac{\frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 = A_L^3 = 1407^3 = 2,79 \cdot 10^9$$

2. Рассчитайте для портландцемента сцепление, усилие сдвига и соотношение между адгезией и аутогезией при движении в силосе, если известно, что коэффициент трения равен 0,40, внутреннего трения – 0,53, внешнее давление составляет 3,0 кПа; $P_{\text{аут}}^N = 8,68$ кПа; $P_{\text{адг}}^N = 9,50$ кПа. (2 балла)

3. Рассчитайте, во сколько раз увеличивается пористость системы, если объем пузырьков во время перемешивания смеси составляет 4 % и увеличивается при стабилизации системы в 40 раз? (2 балла)

Введем обозначения:

$P = V_{\text{п}}/V_0$ – пористость (отношение объема пор к суммарному объему материала),

$V_{\text{с}} = V_0 - V_{\text{п}}$ – объем цемента без учета пор.

По условию, $P_1 = V_{\text{п1}}/V_{\text{о1}} = 0,04$ и $V_{\text{п2}} = 40V_{\text{п1}}$.

Тогда:

$$P_2 = V_{\text{п2}}/V_{\text{о2}} = V_{\text{п2}}/(V_{\text{с2}} + V_{\text{п2}})$$

С учетом $V_{\text{п1}} = 0,04(V_{\text{с1}} + V_{\text{п1}})$ и $V_{\text{с2}} = V_{\text{с1}}$, получаем $P_2 = 40V_{\text{п1}}/((0,96/0,04 + 40)V_{\text{п1}}) = \mathbf{0,625}$

Таким образом, пористость увеличилась в $P_2/P_1 = \mathbf{15,625}$ раз.

2)

Адгезия (от лат. adhaesio — прилипание) в физике — сцепление поверхностей разнородных твёрдых и /или жидких тел. Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием (вандерваальсовым, полярным, иногда — образованием химических связей или взаимной диффузией) в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей. В некоторых случаях адгезия может оказаться сильнее, чем когезия, т. е. сцепление внутри однородного материала, в таких случаях при приложении разрывающего усилия происходит когезионный разрыв, т. е. разрыв в объёме менее прочного из соприкасающихся материалов.

Адгезия существенно влияет на природу трения соприкасающихся поверхностей: так, при трении поверхностей с низкой адгезией трение минимально. В качестве примера можно привести политетрафторэтилен (тефлон), который в силу низкого значения адгезии в сочетании с большинством материалов обладает низким коэффициентом трения. Некоторые вещества со слоистой кристаллической решёткой (графит, дисульфид молибдена), характеризующиеся одновременно низкими значениями адгезии и когезии применяются в качестве твёрдых смазок.

Адгезия имеет место в процессах склеивания, пайки, сварки, нанесения покрытий. Адгезия матрицы и наполнителя композитов (композиционных материалов) является также одним из важнейших факторов, влияющих на их прочность.

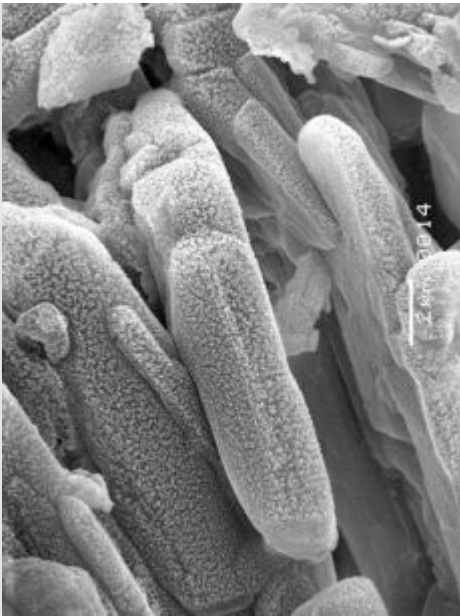
Частный случай адгезии - аутогезия, при соприкосновении однородных тел.

3)

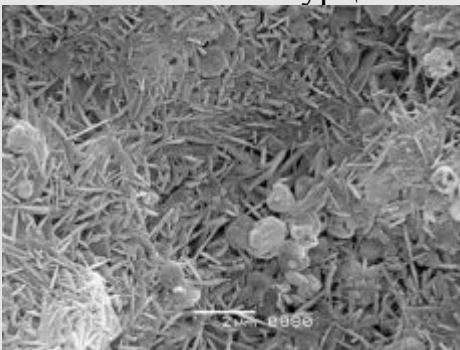
Пористость - суммарный объем всех пустот в единице объема породы. Количественно выражается процентным отношением к объему грунта.

В процессе перемешивания $V(\text{системы})=V$, а $V(\text{пузырьков})=0,04V$. При стабилизации $V(\text{пузырьков})=1,6V$, а $V(\text{системы})=V-0,04V+1,6V=2,56V$. Тогда пористость будет составлять 62,5%.

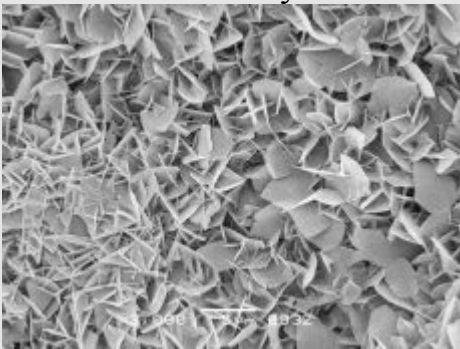
Ц8. Красота в камне (конструкционные материалы)



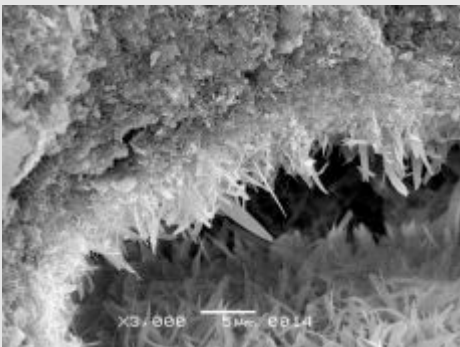
1. "алюминевые огурцы"



2. "в хвойном лесу"



3. "Вселенная"



4. "ВХОД"

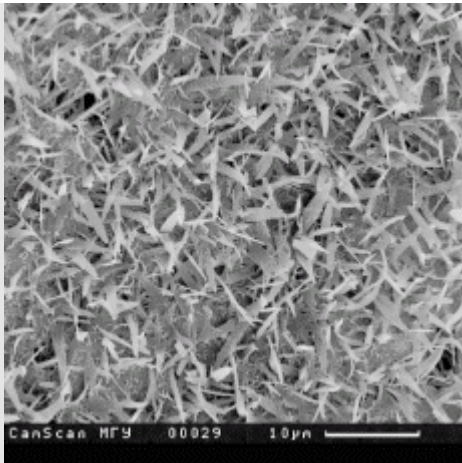
Большинство людей не задумываются об окружающих их вещах и уж тем более - о строительных материалах, среди которых человек, обитающий в мегаполисе, проводит 99 % своей жизни. Данное задание призвано не только выявить у Вас определенные знания, но и призвать оторваться от повседневной суеты, взглянув на стену, находящуюся перед Вами, как на интереснейший объект... Вдумайтесь, насколько богат внутренний мир строительного материала, насколько он хрупок в своей прочности, и насколько он ажурен в своей, казалось бы, геометрической непривлекательности...

1. *Представьте, что Вы на фотовыставке, на которой незадачливый автор забыл подписать свои произведения. Побудьте в роли критика и исправьте недоразумение. (Предложите название для каждой фотографии. За каждый снимок - 1 балл, если Вы кратко объясните Вашу идею выбора названия).*

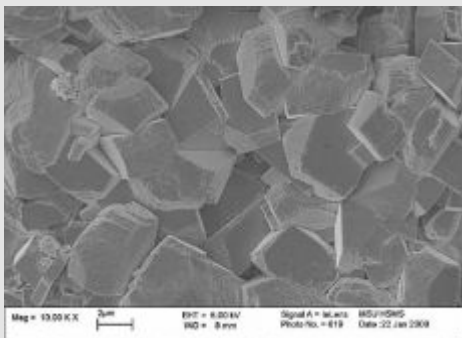
2. *Микроструктуры каких материалов представлены на снимках (вяжущее, условия твердения, модифицирующие добавки? Объясните Ваш выбор (по 1 баллу)*

3. *Каковы области использования представленных материалов? Какое место занимают эти материалы в современном строительном материаловедении (по 1 баллу)?*

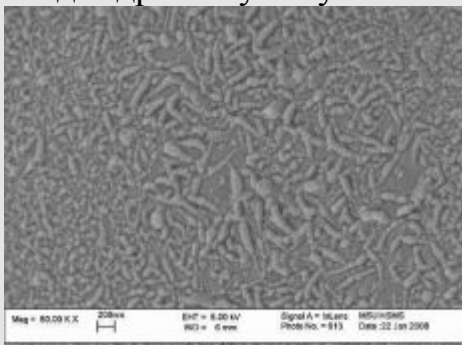
4. *На каких снимках представлены микроструктуры сырьевых компонентов композиционных материалов? Назовите эти компоненты. На какие свойства композита оказывает влияние данный компонент? (по 1 баллу)*



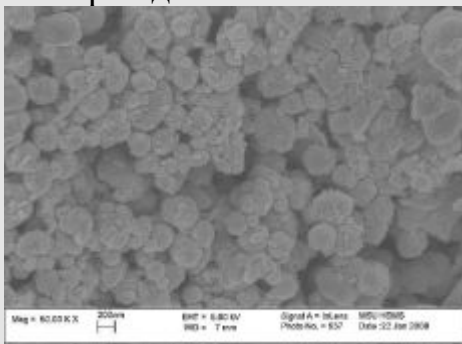
5. "газон"



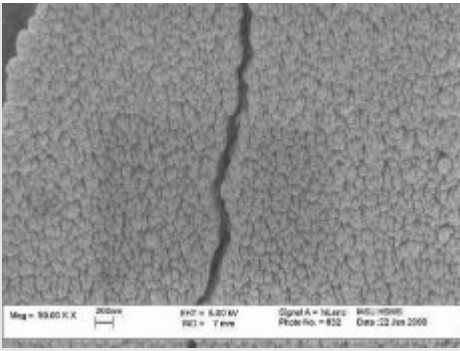
6. "да здравствует кубизм!"



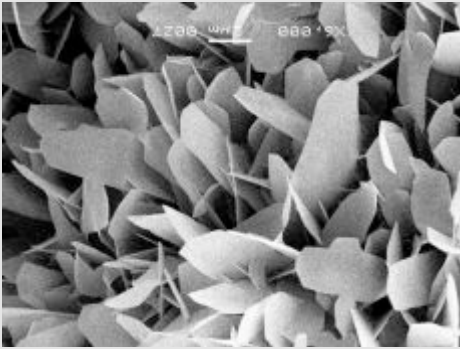
7. "зарождение жизни"



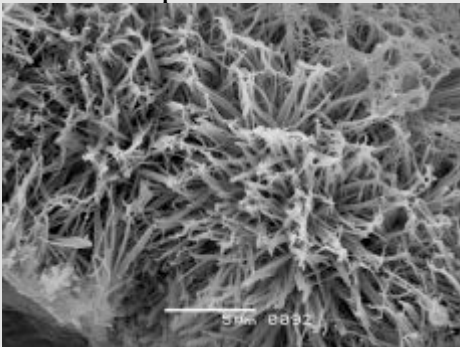
8. "икра лягушки"



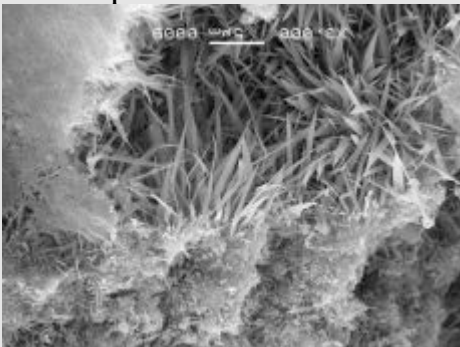
9. "инь и янь"



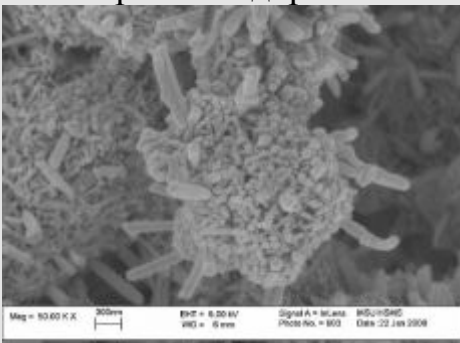
10. "клевер"



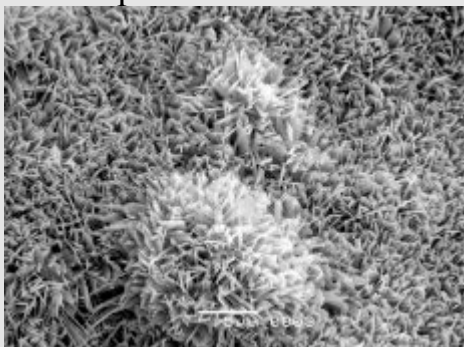
11. "кораллы"



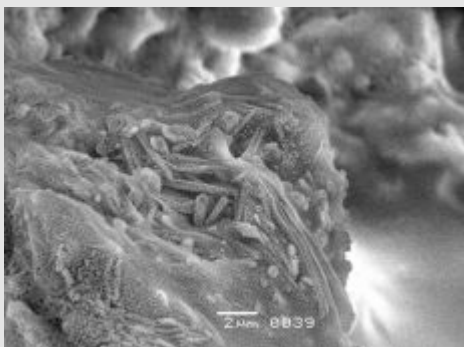
12. "морские водоросли"



13. "морской еж"



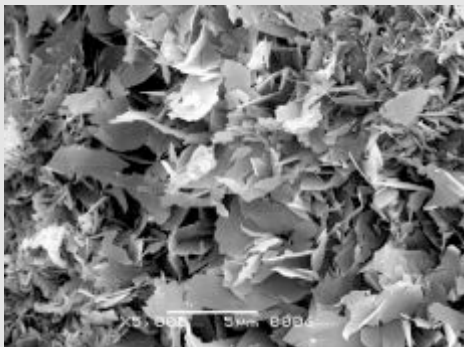
14. "мох"



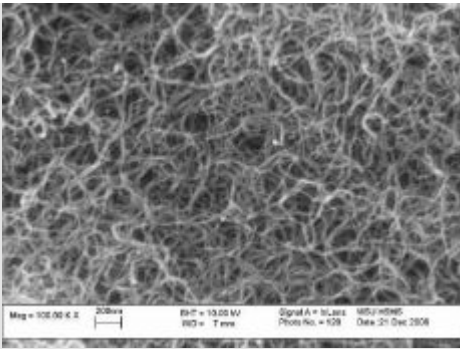
15. "на морском дне"



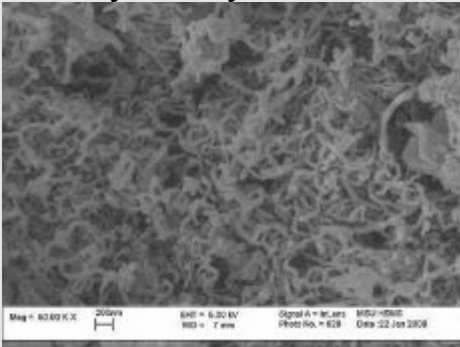
16. "нежность"



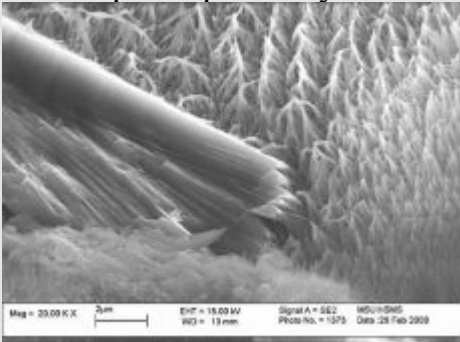
17. "опавшая листва"



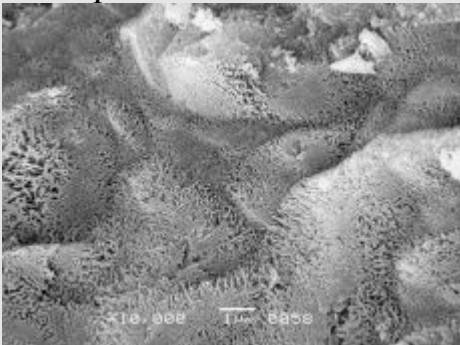
18. "паутина судьбы"



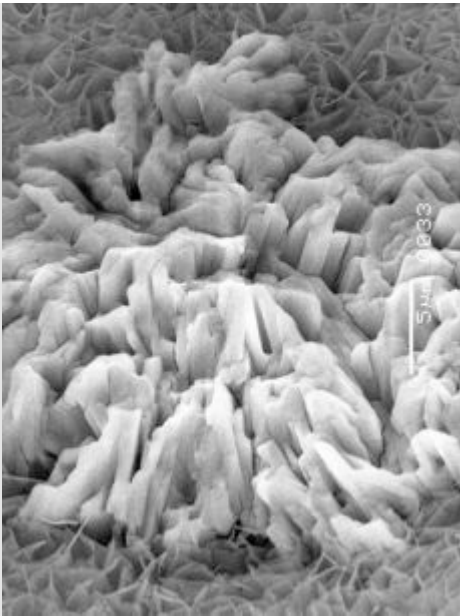
19. "пора на рыбалку"



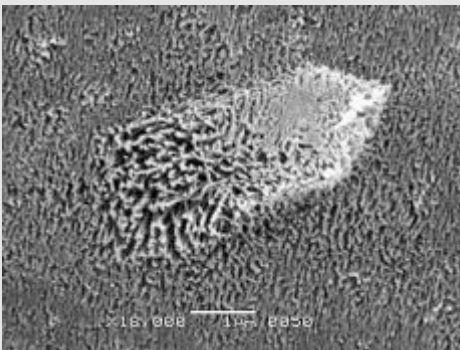
20. "просека в тайге"



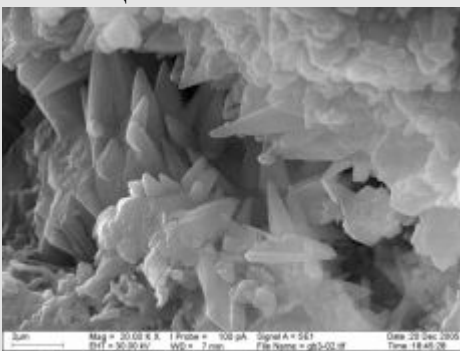
21. "с высоты птичьего полета"



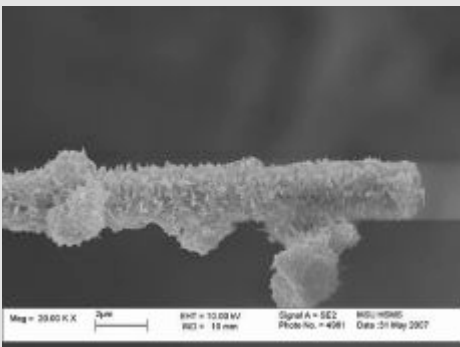
22. "саяны"



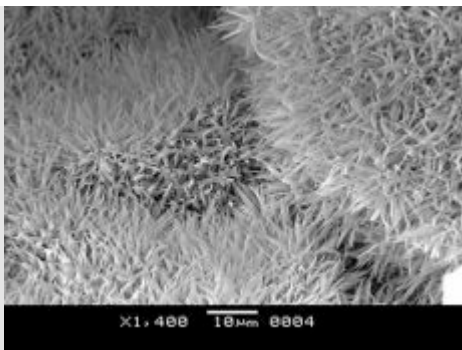
23. "след от упавшего метеорита, неопознанный летающий объект"



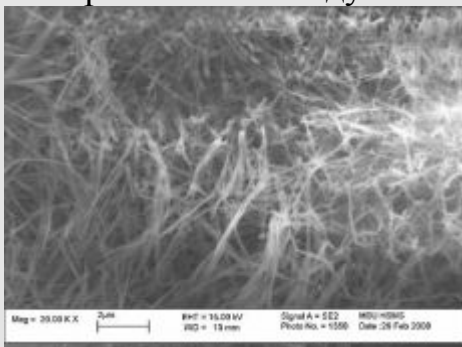
24. "сталактиты и сталагмиты"



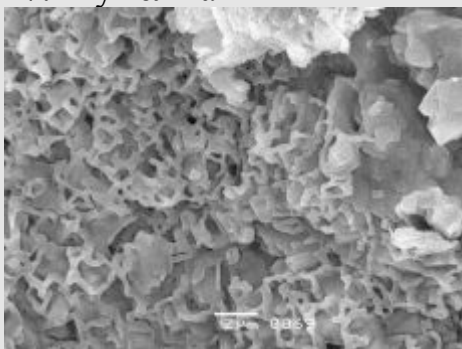
25. "тля на веточке акации"



26. "хризантемы в саду"



27. "шумел камыш"



28. "ячейки общества"

Решение

В начале задачи было сказано, что на снимках представлены структуры строительных материалов, что, вероятно, прочитали далеко не все. Ни одна из фотографий не была взята из статей, опубликованных на сайте ФНМ и к медицине, как написало большинство конкурсантов, данные материалы не имеют никакого отношения. Несколько фотографий можно найти в соответствующих диссертациях по специальности 05.23.05 либо статьях тех же авторов. Большинство фотографий еще не опубликовано. Съемка материалов производилась на оборудовании ФНМ и геологического факультета МГУ, за что всем участникам этого процесса большое спасибо...

Безусловно, необходимо учитывать, что все строительные материалы являются полидисперсными, полиминеральными и, потому, полиструктурными композитами. Это значит, что данные формы не всегда являются типичными даже для одного образца строительного композита.

На фотоснимках под номерами 2,3,4,5,10,11,12,14,17,26 представлена микроструктура силикатных автоклавных материалов – ячеистых (газосиликат) и плотных (силикатный кирпич). Различие морфологии новообразований связано с некоторыми вариациями составов. В традиционную сырьевую смесь вводились глинистые породы различных генетических типов. Основными минералами новообразований являются гидросиликаты различной основности. На рисунке 28 изображена подготовленная глинистая фаза, которая в последующем может вводиться в силикатные автоклавные материалы, т.е. это сырьевой компонент.

Рис. 24 – микроструктура грунтобетона, применяемого для строительства оснований автомобильных дорог. Основным компонентом данного строительного материала являются глинистые породы, суглинки, состав которых варьирует в широких пределах. В качестве стабилизатора в данном образце применялась известь. Вяжущее – портландцемент.

Рис. 25 – Базальтовое волокно, покрытое продуктами гидратации портландцемента.

Рисунки 20, 21, 23, 27 – Это образцы плотного силикатного автоклавного материала (силикатный кирпич) с частичной заменой вяжущего либо заполнителя на ВКВС (высококонцентрированные вяжущие системы).

Рис. 1 – Высолы на цементно-песчаной плитке (которые, заметим, портят архитектурную выразительность не только тротуарной плитки, но и фасадов зданий, особенно из керамического кирпича, памятников и т.д. Помимо этого, являются причиной разрушения бетонных изделий).

Рис. 6,7 – Структура прогидратированного цементного камня, активированного в процессе мокрого помола.

Рис. 13, 16 – Участки неавтоклавного пеногазобетона. Вяжущее – ТМЦ (тонкомолотый цемент), одним из порообразователей является нанокристаллический газообразователь.

Рис. 8, 9 – Структура токопроводящего бетона на основе цемента и графита с модифицирующей добавкой, повышающей адгезию графита к цементу.

Рис. 18, 19 – Сырьевые компоненты (нановолокна), применяемые для микроармирования.

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Представьте, что Вы на фотовыставке, на которой незадачливый автор забыл подписать свои произведения. Побудьте в роли критика и исправьте недоразумение. (Предложите название для каждой фотографии. За каждый снимок- 1 балл, если Вы коротко объясните Вашу идею выбора названия).

2. Микроструктуры каких материалов представлены на снимках (вяжущее, условия твердения, модифицирующие добавки? Объясните Ваш выбор (по 1 баллу)

3. Каковы области использования представленных материалов? Какое место занимают эти материалы в современном строительном материаловедении (по 1 баллу)?

4. На каких снимках представлены микроструктуры сырьевых компонентов композиционных материалов? Назовите эти компоненты. На какие свойства композита оказывает влияние данный компонент? (по 1 баллу)

Два подхода к названию фотографий – лирический (Л) и физический (Ф).

Опавшая листва

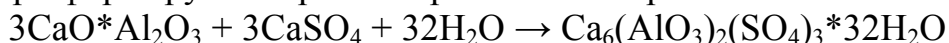
(Л) – Офисный дезинтегратор. Продукт переработки (много рваной бумаги).

(Ф) Белит — второй по значению клинкерный минерал. Состав белита выражается формулой $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, сокращенно C_2S . Содержание его в клинкере 20-30%.

морские водоросли

(Л)

(Ф) «Травинки» на снимке - этtringит $\text{Ca}_6(\text{AlO}_3)_2(\text{SO}_4)_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Очень быстро формируется при затворении клинкера:



(Один из продуктов гидратации портландцемента).

вселенная...

(Л) Чешуйчатое. (слишком много чешуи)

клевер

(Л) Déjà vu. (Тоже чешуйчатое)

(Ф) Группа гидросиликатов-тоберморитов, которые обуславливают высокую прочность автоклавных материалов $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3 - 5$)

(При высоком содержании тоберморитов в цементном камне прочность и морозостойкость силикатных изделий снижается. Следовательно, время автоклавной обработки строго лимитировано)

кораллы

(Ф) Галлуазитоподобная структура, гидросиликаты кальция ($?3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

тля на веточке окации

(Л) Синий, синий иней (лег на провода).

нежность

(Л) Вылупился. И оставил нам скорлупку.

алюминиевые огурцы

(Л) Коконь. (Скоро будут бабочки. Или моль)

с высоты птичьего полета

(Л) Мховое болото.

пора на рыбалку

(Ф) Гипс. Вводится в состав портландцемента для замедления реакции гидратации алюмосиликата кальция, т.к. эффективно связывают последний.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

Полностью решив задания своего блока, у меня осталось еще пара часов до окончания олимпиады. Решать что -либо уже нет сил, а вот фантазия разыгралась. Попробуем заработать баллов хотя бы за названия работ на фотовыставке.

1) Холодные ночи Приэльбрусья.

Основной мотив фотографии напоминает нагромождение обточенных ветром камней, а нанокристаллы на них – утренний иней после морозной ночи.

2) Дуэль ежа и мясорубки.

Комментарии излишни ☺

3) Гортензия

Соцветия этого растения имеют вид перекрещенных пластинок, схожих при ближайшем рассмотрении с представленным материалом.

4) Лангольер

Не знаю, почему-то эти герои романа Стивена Кинга представляются мне именно такими – с большой зубастой пастью, полной острых клыков. Хищные пожиратели материи в безвременье.

5) Картина, похоже, неправильно висит. Повернув ее на 90° против часовой стрелки, получим **Ростки молодого риса.**

Однородный серый фон изображает влажную почву под слоем воды, а углубления – затянувшиеся илом следы ног китайского крестьянина.

6) Руины пирамид

Ровные и перпендикулярные грани указывают на искусственное происхождение этих глыб. Вероятно, эта груда когда-то была величественной пирамидой – усыпальницей фараона.

7) Рождение шелка

Кокон тутового шелкопряда вымачиваются в чане с горячей водой

8) Ближе к земле-матушке!

Уткнувшись лицом в свежевспаханный и проборошенный чернозем.

9) Приток Амазонки

Русло меленькой речушки посреди тропического леса с высоты птичьего полета. В верхнем углу широкое русло Амазонки.

10) Оригами à l'impressionnisme

Тонкие листочки бумаги. Видимо, большой чудак сложил такое оригами.

11) Последний день осени

Пучки травы на поле. Верхушки уже подморожены холодными ночами, рядом паук сплел свою последнюю в этом году паутинку. Завтра выпадет снег.

12) Виноградные пальмы

Плоские кристаллики – листья пальм, мелкие – «ткань» на стволах.

13) Склад плюшевых Вуду

Иголки и щепки, воткнутые в плюшевые игрушки.

14) Футбольный газон

Бугорки – следы сдвигающих дерн бутс.

15) Первый Икар

Останки древней птицы – археоптерикса.

16) Покровы Афродиты

Клок пены на морском берегу, небрежно сброшенный с руки Афродиты.

Из него за молодой богиней пристально наблюдает Посейдон.

17) Стены Химического факультета МГУ на цокольном этаже около БХА.

Комментарии излишни.

18) Грибница

Вот такая вот она, запутанная.

19) «Неорганический лес»

Образуется при помещении в раствор силиката натрия кристалликов солей металлов, образующих нерастворимые гидроксиды и силикаты.

20) Лавина

С горы спускается лавина, в нижнем углу – клубы снежной пыли. Справа – ели в снегу.

21) Минеральный источник

Поросшие мхом наплывы минеральных солей.

22) Вулканический остров посреди бушующего моря

23) Крот

Кротовый холмик под газоном. Пора нести баллон с метаном.

24) Сокровища гномов

Драгоценные кристаллы в глубокой пещере.

25) Брошенный железный конь

Иней на руле детского велосипеда (в кадре только часть руля), оставленного на ночь на улице. На рукоятке, видимо, висела какая-то игрушка, но сейчас она так заросла инеем, что и не разобрать.

26) Альпийская горка

Пучки горных трав и причудливых цветов.

27) Где ж ты шлялась, псина?

Спутанная шерсть моей собаки. Иногда за несколько минут свободного выгула успевает так перемазаться, что у меня создается впечатление, будто где-то неподалеку она методично понемногу роет еще одну ветку метро.

28) Руины древнего города в пустыне Гоби

Глиняные стены, наполовину занесенные песком, пещеры в склонах окрестных гор...

Харламова Марианна Вячеславовна

Скалы

Объекты, изображенные на фотографии, напоминают скальную породу, так как они, во-первых, достаточно большие, а во вторых тут частицы уложены в несколько слоев, так же как и горная порода, которая обычно, которая тоже укладывается слоями.

Скорее всего, на микрофотографии показана микроструктура обычного силикатного кирпича, этот вывод сделан на основании того, что размеры частиц достаточно крупные, то есть объект подвергался достаточно долгой термической обработке. Кроме того, между частицами существуют полости, что допускается при промышленном изготовлении кирпичей. Силикатный кирпич применяют при возведении несущих стен многоэтажных зданий. Силикатный кирпич – это разновидность силикатного бетона на мелком заполнителе, имеющая форму и размеры стандартного кирпича. Он состоит из 10% извести (вяжущее), песка (примерно 90%) и небольшой доли добавок. На первом этапе смесь извести и песка формуют, затем отформованный кирпич подвергается автоклавной обработке - воздействию насыщенного водяного пара при температуре 170-200° С и давлении пара 8-12 атмосфер. Цветной силикатный кирпич получается путем добавления красителя в замешиваемую массу. Для него характерно равномерное окрашивание по всей массе кирпича.

Гавайская смесь

Рис, зеленый горошек и красный перец – вот все ингредиенты этого наивкуснейшего и наиболее полезного блюда. Вот и среди объектов, изображенных на этой микрофотографии, отчетливо просматриваются продолговатые крупинки риса, округлые семена горошка и частички перца...

Скорее всего, на рисунке представлена микроструктура спеченной керамики из частиц гидроксилалпатита, так как частицы имеют игольчатую форму, предположительно они были получены осаждением гидроксилалпатита из раствора CaCl_2 . Такая керамика может использоваться как замена костной ткани.

Миллион лепестков алых роз

На микрофотографии изображены тонкие пластинки, очень напоминающие по форме лепестки роз. Они такие же тоненькие, воздушные, треугольной со срезанными краями формы.

Скорее всего, так как материал достаточно пористый, а, следовательно, имеющий малый удельный вес и хорошую растворимость, это может быть имплантант для замены костной ткани на основе гидроксилалпатита, с

возможностью последующей резорбции (растворения) исходного имплантата с заменой его на растущую костную ткань. Высокая площадь поверхности как раз и нужна для увеличения скорости резорбции. Такой тип микроструктуры может образовываться при осаждении ацетата кальция фосфатом аммония, при этом в качестве добавки используются силикаты кальция.

Секрет

Что же там такое? Так хочется заглянуть, подойти поближе и узнать. Но этого сделать нельзя, ближе подобраться невозможно, все окутано тайной.

Микроструктура материала, представленного на фотографии, напоминает структуру, представленную на фотографии «Стружки и опилки» (напомним, что на микрофотографии «Стружки и опилки» представлен спил дерева, хорошо видно, что материал волокнистый и состоит из лент, что как раз наблюдается в микроструктуре дерева), однако в отличие от той фотографии здесь ленты, которые предположительно являются древесиной, склеены между собой связующим, возможно это так называемая дельта-древесина - конструкционный материал, получаемый пластификацией древесного шпона (обычно берёзового) путём пропитки его феноло- или крезоло-формальдегидной смолой под давлением порядка 6 атмосфер и температуре 270°C, а затем склеивания или прессования. Дельта-древесина имеет в два раза большую, чем обычная древесина, плотность, но значительно превосходит её по прочности. Чаще всего дельта-древесина используется как облицовочный материал (для внутренней отделки) или при изготовлении мебели, в качестве несущих элементов конструкции.

Стружки и опилки

На микрофотографии видны длинные тонкие ленты, которые очень похожи на стружку, снимаемую при строгании с дерева. Кажется, что они такие же воздушные и легко поддаются дуновению ветерка.

Скорее всего, на микрофотографии представлен спил дерева, хорошо видно, что материал волокнистый и состоит из лент, что как раз наблюдается в микроструктуре дерева. Сегодня дерево все реже используется для создания несущих конструкций, чаще всего оно используется как облицовочный материал.

Каменоломни

Частицы, представленные на микрофотографии, напоминают хорошо отесанные камни, которые добываются в каменоломнях и применялись для различного строительства.

Скорее всего, это микрофотография цемента, хорошо видно, что размеры частиц не очень большие, одинаковой размера с хорошо отшлифованными

гранями, данная микроструктура образуется при помоле и дальнейшем спекании глины и известняка (обжиг производится при температуре до 1450°C). Кроме того, видно, что частицы не связаны между собой, то есть отсутствует вяжущее, следовательно, можно предположить, что данное вещество должно само использоваться как вяжущее.

На сегодняшний день цемент - один из основных строительных материалов; гидравлическое минеральное вяжущее, приобретающее при затвердевании и высокую прочность, также используемое при изготовлении бетона.

Если считать бетон композитом, то цемент является сырьевым компонентом данного композита. В бетоне цемент используется как матрица и отвечает за прочность конечного продукта.

Рисунок на обоях

Настали времена минимализма. Вспомните, какие раньше обои было модно использовать для ремонта драгоценнейшей квартиры. Правильно. С большими, крупными, яркими цветами. А сейчас? Все ограничивается однотонными, мелкорельефными обоями, не отвлекающими на себя взоры гостей, не привлекающие внимание. Более того, это считается хорошим тоном, а вся пестрота – это уже в прошлом и совершенно безвкусно.

Хорошо видно, что на микрофотографии представлена хорошо спеченная керамика. Скорее всего, это клинкерный кирпич, который получают при длительном обжиге при высокой температуре (<1000°C) смеси глины и сланца. Данный тип обжига позволяет получить керамику с отсутствием пор и высокой плотностью. Клинкерный кирпич может использоваться для создания несущих конструкций, так как он обладает высокой прочностью и способностью выдерживать большие давления. Кроме того, клинкерный кирпич используется для постройки конструкций которые контактируют с водой, и конструкций работающих при низких температурах (>0°C) при перепаде температур он не разрушается так, как не поглощает влагу, и, следовательно, внутри пор не может образовываться лед, который приводит к разрушению структуры.

Зарождение жизни

Как зародилась жизнь на Земле? Все началось с первичного бульона, в котором появились микроорганизмы. Эта микрофотография очень сходна с моим представлением первичного бульона, которое рисует мое воображение. Водная среда, в которой обитают микроорганизмы сферической формы.

На микрофотографии представлена структура огнеупорной керамики, данная структура обладает достаточно высокой пористостью, а, следовательно, низкой теплопроводностью. С другой стороны пористость не должна быть очень высокой, так как структура должна сохранять механические свойства при высокой температуре.

Огнеупорная керамика изготавливается из муллитокорундового материала средней плотности с массовой долей оксида алюминия свыше 72 %. Высокотемпературная огнеупорная керамика характеризуется оптимальным сочетанием термостойкости, высоких теплоизоляционных свойств и механической прочности при температурах до 1600⁰С. В зависимости от назначения может изготавливаться с открытой пористостью от 18 до 30 % . Огнеупорная керамика изготавливается различными методами прессования или вакуумной экструзией. Основными изделиями из корундовой огнеупорной керамики являются керамические огнеупорные втулки для тепловой защиты трубных досок котлов установок по выработке серы из природного газа на нефтегазоперерабатывающих предприятиях.

Из огнеупорной керамики изготавливаются так же р ассекатели пламени, элементы ковровых нагревателей, изоляторы, форсунки и т.п. изделия.

Река в лесу. Вид из иллюминатора

Говорят, что самые яркие впечатления-первые. Тот, кто когда-либо летал на самолете, никогда не забудет, как он удивленно смотрел из иллюминатора на тоненькую полосочку, извивающуюся где-то там далеко, внизу и думал: ” Надо же, вблизи она кажется такой могучей и полноводной, а тут, на большой высоте она так тонка и изящна. Как в мире все относительно!

Вероятно, что на данной микрофотографии представлена структура бетона, с добавками нанопорошка в качестве связующего, связующее – мелкие частицы размером 100-200 нм, граница между двумя частями рисунка – граница между крупными частицами цемента.

Такой «нанобетон» может применяться в качестве строительного материала, но по сравнению с обычным бетоном он будет твердеть гораздо быстрее за счет мелкого размера связующего.

Алая гвоздика

Вот она какая. Все лепестки строго определенной формы, вытянутые в длину, узенькие. Эта микрофотография очень напоминает лепестки гвоздики. Прилагательное ”алая” добавлено для улучшения работы воображения зрителя.

Микроструктура, представленная на данной микрофотографии, напоминает структуру на фотографии «Миллион лепестков алых роз» только с большим увеличением, на основании этого можно сделать вывод, что это один и тот же материал.

Скорее всего, так как материал достаточно пористый, а, следовательно, имеющий малый удельный вес и хорошую растворимость, это может быть имплантант для замены костной ткани на основе гидроксилпатита, с возможностью последующей резорбции (растворения) исходного имплантанта с заменой его на растущую костную ткань. Высокая площадь поверхности как раз и нужна для увеличения скорости резорбции. Такой тип микроструктуры

может образовываться при осаждении ацетата кальция фосфатом аммония, при этом в качестве добавки используются силикаты кальция.

Колючки ежика

Вы когда-нибудь держали ежика в руках? Он такой колючий! Иголочки у ежика острые, имеют свое функциональное назначение: защитное. Объекты, представленные на этой микрофотографии, очень напоминают колючки ежика, они имеют вытянутую форму, длинные, кажется, что вот-вот больно кольнут.

Скорее всего, на микрофотографии представлены углеродные волокна, используемые для создания композитов. По микрофотографии видно, что это достаточно длинные и тонкие нити, скорее всего полученные термическим разложением хлопкового или вискозного волокна.

Углеродные волокна применяют для армирования композиционных, теплозащитных, хемостойких в качестве наполнителей в различных видах углепластиков. Из углеродных волокнистых материалов изготавливают электроды, термодары, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники.

Углеродные волокна применяются в качестве наполнителя в углепластиках и углерод-углеродных композиционных материалах. В композитах углеродные нити отвечают за прочность конечного композита.

Выпал первый снег

Сегодня ночью выпал первый снег. Он валили крупными хлопьями долго-долго. Казалось, что никогда уже не закончиться. Утром я вышла посмотреть на природу и обнаружила картину: зеленая трава, покрытая первым снегом, белым. В некоторых местах снег начал подтаивать, и из-под него выглядывает, блистая своими яркими красками, воспоминание о прошедшем лете – трава, отчаянно сопротивляющаяся наступающей зиме и ее предвестнику - первому снегу.

Микроструктура материала, представленного на фотографии, очень похожа на микроструктуру материала, представленного на фото под названием "Секрет". Скорее всего, это тоже микрофотография дельта-древесины, только в некотором другом месте. Ленты, которые предположительно являются древесиной, склеены между собой связующим, поэтому это так называемая дельта-древесина - конструкционный материал, получаемый пластификацией древесного шпона (обычно берёзового) путём пропитки его феноло- или крезоло-формальдегидной смолой под давлением порядка 6 атмосфер и температуре 270°C, а затем склеивания или прессования. Дельта-древесина имеет в два раза большую, чем обычная древесина, плотность, но значительно превосходит её по прочности. Чаще всего дельта-древесина используется как

облицовочный материал (для внутренней отделки) или при изготовлении мебели, в качестве несущих элементов конструкции.

Внеземная цивилизация

Объекты, изображенные на данной микрофотографии, сразу хочется назвать неземными. Они непонятной формы, с пупырышками, имеют щупальца.

На данной микрофотографии видно, что структура представляет из себя нанотрубки соединенные между собой связующим, возможно, это тоже одна из модификация «нанобетона» с армирующими добавками в виде нанострежней, в качестве связующего может быть использован обычный цемент, а твердение может происходить в обычных условиях. Армирующие добавки резко увеличат механические свойства бетона при сжатии или растяжении.

Пионы

Когда расцветает целиком большой куст пионов, уже невозможно различить отдельные цветы, перед нами оказывается большое количество лепестков. Кажется, что целый куст пионов – это один большой цветок. Эта фотография напомнила мне куст пионов во время цветения.

Микроструктура данного материала очень похожа на структуру, представленную на микрофотографии «Миллион лепестков алых роз». На микрофотографии «Миллион лепестков алых роз», так как материал достаточно пористый, а, следовательно, имеющий малый удельный вес и хорошую растворимость, скорее всего, представлен имплантант для замены костной ткани на основе гидроксилпатита, с возможностью последующей резорбции (растворения) исходного имплантанта с заменой его на растущую костную ткань. Высокая площадь поверхности как раз и нужна для увеличения скорости резорбции. Такой тип микроструктуры может образовываться при осаждении ацетата кальция фосфатом аммония, при этом в качестве добавки используются силикаты кальция. На микрофотографии «Пионы», скорее всего, представлены пластинчатые частицы гидроксилпатита, однако они имеют меньшие размеры, чем на микрофотографии «Миллион лепестков алых роз», то есть можно предположить, что осаждение таких частиц велось с меньшей скоростью. Данные структуры могут применяться в качестве биорезорбируемого материала.

Пришествие иноземных существ

Они неземные, они "чужие", эти существа кардинально отличаются от представителей человечества внешним видом, мышлением и характером. Они другие... Но мы когда-нибудь встретимся, они придут... Объекты, изображенные на этой микрофотографии очень, по моему мнению, похожи на иноземных существ. Вот один из них на переднем плане, у него грубое, ороговевшее

внешнее покрытие с многочисленными костноподобными наростами вместо кожи. А на заднем плане толпа ”чужих”, они идут...

На микрофотографии представлен либо стеклопластик, либо углепластик. Видно, что данный материал состоит из волокон связанных между собой некоторым связующим, то есть это композит, при этом нити разориентированы относительно друг друга, данный тип армирования используется при производстве стеклопластиков, когда мелконарезанные нити заливаются эпоксидной смолой. То есть можно предположить, что это стеклопластик, используемый при облицовке, он обладает невысокими механическими характеристиками, так как нити наполнителя короткие и не связаны друг с другом. Стеклопластики используются для создания труб не подверженных коррозии, для создания облицовочных профилей.

Рафаэлло. Сердечко, облаченное в кокосовые хлопья

Нежная хрустящая оболочка из кокосовых хлопьев с орешками, а под ней мягкий молочный крем. Так и хочется побаловать себя изысканным лакомством...Что ж, вперед, не стоит ждать. Объект, изображенный на этой микрофотографии, очень напомнил мне конфетку ”Рафаэлло”.

На микрофотографии видно, что на непористую керамическую подложку нанесена структура, похожая на структуру, представленную на микрофотографии «Миллион лепестков алых роз». Напомним, что на микрофотографии «Миллион лепестков алых роз», так как материал достаточно пористый, а, следовательно, имеющий малый удельный вес и хорошую растворимость, скорее всего, представлен имплантант для замены костной ткани на основе гидроксилapatита, с возможностью последующей резорбции (растворения) исходного имплантанта с заменой его на растущую костную ткань. Высокая площадь поверхности как раз и нужна для увеличения скорости резорбции. Такой тип микроструктуры может образовываться при осаждении ацетата кальция фосфатом аммония, при этом в качестве добавки используются силикаты кальция. На микрофотографии «Рафаэлло. Сердечко, облаченное в кокосовые хлопья», скорее всего, представлена попытка осадить биорезорбируемую керамику на образцы костной ткани. Этот материал может использоваться для создания костных имплантантов.

Осенний букет

Эта микрофотография мне очень напомнила осенний букет из опавших листьев. Отдельные пластинки очень похожи на листики, а большое их скопление – на букет, осенний, своеобразный, оригинальный и неповторимый.

Возможно, что на данной фотографии представлен так называемый биоцемент. Пластинки, изображенные на данной микрофотографии, обладают достаточно высокой удельной площадью поверхности, следовательно, они будут обладать

достаточно хорошим сращиванием данных пластинок с костной тканью. Такой цемент может применяться для заращивания поврежденных кости.

Джунгли.

Объект, представленный на микрофотографии, очень похож на густое переплетение лиан, которые обычно бывают в джунглях.

Так как, структура вещества представленного на микрофотографии содержит большое количество пустот, то можно предположить, что это фотография аэрогеля. Данная структура, скорее всего, получена гидролизом прекурсора, с последующей заменой растворителя и сверхкритической сушкой.

Данные материалы могут применяться в качестве теплоизоляторов, так как они обладают очень низкой теплопроводностью и являются достаточно легкими. На сегодняшний день аэрогели практически не используются в строительстве, так как процесс их получения является весьма дорогим.

Спагетти классические по-итальянски с сыром

Тарелка свежеприготовленных классических спагетти, приправленных сыром "Пармезан", и вы - самый наевшийся и довольный человек в мире. На этой микрофотографии четко просматриваются длинные изогнутые макароны, покрытые слоем сыра.

На микрофотографии представлена огнеупорная керамика, данная структура обладает достаточно высокой пористостью, а, следовательно, низкой теплопроводностью. Такая керамика используется для изготовления внутренних частей муфельных печей.

Море волнуется...

Бушует со звериным неистовством стихия, бурлит и пенится морская вода, еще раз напоминая человеку о его роли и месте в мире природы... Объекты, изображенные на данной микрофотографии, похожи на морскую волну и пенящуюся воду. Вот слева просматривается волна, она разбивается и превращается в пену (внизу микрофотографии).

На микрофотографии видно, что крупная частица лежащая слева представляет собой множество сросшихся нитевидных кристаллов, то есть можно предположить, что на данной микрофотографии изображен вискер, полученный по механизму пар-жидкость-кристалл. На сегодняшний день данная структура не используется при создании конструкционных материалов, однако вискеры можно применять как армирующую добавку, например в бетон, такая добавка значительно улучшит механические свойства конечного продукта.

Складки бархата

Эта ткань такая мягкая и нежная...Объекты, изображенные на данной микрофотографии, напомнили мне складки бархата – ткани, которая когда-то считалась очень модным материалом для одежды, для вечерних платьев, а ныне перешла в разряд вечной классики.

Возможно, что на микрофотографии представлена микроструктура пластмассы, но, предположительно, данная пластмасса была неправильно обработана термически, в результате чего поверхность является шероховатой. Пластмассы широко используются как элементы облицовки

На морском дне

Чего только не встретишь на дне морском! Удивишься, как такие причудливые живые организмы смогли освоить морское дно как среду обитания (располагаются в центре микрофотографии, белого цвета), рядом с ними поселились трубчатники (по краям микрофотографии снизу и сверху).

На микрофотографии хорошо видно, что в качестве подложки для крупных частиц используется структура, аналогичная структуре, представленной на микрофотографии «Миллион лепестков алых роз». То есть это может быть материал, на котором пробовали осуществить сращивание биорезорбируемого с обычной костью, крупные частицы – хорошо спеченная керамика из гидроксилалпатита, закрепленная на биорезорбируемом материале. Такие структуры могут использоваться для создания костных имплантатов. Либо же это может быть керамика из гидроксилалпатита на которую выросла костная ткань.

Отпечаток пальца на замерзшем окне

Зима. Морозно. Так холодно, что в автобусе окна совсем не оттаивают изнутри, а наоборот, покрываются тончайшим слоем льда. За окном видно лишь смутные силуэты людей, домов и проезжающих машин. Мне захотелось все-таки посмотреть, что там за окном, я потерла лед окне, вот что получилось...

Структура материала представленного на микрофотографии очень похожа на микроструктуру материала, представленного на микрофотографии под названием "Складки бархата". Скорее всего, это один и тот же материал, однако фотография сделана с разным увеличением.

Возможно, что на микрофотографии представлена микроструктура пластмассы, но, предположительно, данная пластмасса была неправильно обработана термически, в результате чего поверхность является шероховатой. Пластмассы широко используются как элементы облицовки

Клыки хищника.

Частицы треугольной формы на микрофотографии очень напоминают зубы, при этом зубы такой формы встречаются именно у хищников, так как они питаются мясом и вынуждены разрывать его острыми клыками.

Скорее всего, на микрофотографии представлена микроструктура бетона, так как хорошо видно, что крупные частицы (предположительно песок) связаны между собой непрерывной массой, которая, скорее всего, образовалась при затвердевании. В качестве минерального вяжущего был использован цемент, смесь затвердела при обычной температуре и пониженной влажности. Значение бетона в сегодняшнем мире переоценить трудно, бетон и железобетон сегодня применяется для возведения различных объектов. Стоит отметить также, что на сегодняшний день бетон является материалом, объем производства, которого значительно превосходит объемы производства всех остальных материалов.

Шоколадная трубочка в кокосовой стружке

Ням-ням... Она такая аппетитная, сладкая и в кокосовой стружке... Эта фотография очень похожа на трубочку в кокосовой стружке. Отдельные частички стружки белого цвета так нежно и воздушно покрывают трубочку, что устоять невозможно...

Скорее всего, на микрофотографии представлена стеклянная нить, так как нить достаточно тонкая и длинная, можно предположить, что данная нить получена либо вытягиванием расплава стекла, либо пропусканием расплава через фильеру (вытягивание, либо пропускание через фильеру можно осуществить только боратного, либо натрийсиликатного стекла). Так как такие нити являются достаточно прочными и гибкими они используются для армирования стеклопластиков. В стеклопластиках данные нити отвечают за механические свойства (прочность на изгиб, сжатие/растяжение) конечного композита.

Травка зеленеет, солнышко блестит

Пришла весна! Из оттаявшей на теплом весеннем солнышке земли начала расти молодая травка... Она набирается соков, и уже через недельку черная земля, еще недавно покрытая слоем снега, превращается в зеленый весенний луг. Объекты, изображенные на микрофотографии, похожи мне весеннюю зеленую травку, густо покрывающую землю.

На микрофотографии представлены углеродные волокна, которые используются для создания углепластиков, предположительно такие волокна получаются при разложении углеродсодержащих реагентов в газовой фазе. В композите эти волокна отвечают за прочность конструкции.

Дым сигарет с ментолом

Я не курю, но объекты, изображенные на данной микрофотографии, кажутся мне похожими на сигаретный дым. Отдельные белые струйки извиваются в воздухе, блекнут и совсем рассеиваются.

Вероятно, что на микрофотографии представлены углеродные волокна, которые могут использоваться для армирования композитов. Предположительно данные волокна получены разложением углерод содержащего газа при высокой температуре. Как видно, на микрофотографии, волокна достаточно гибкие, что присуще как раз углеродным волокнам. Такие волокна могут применяться для создания углепластиков и углерод-углерод композитных материалов в качестве наполнителя, в композите данные волокна отвечают за механические свойства конечного композита.

Кроссворд

Квадратики, изображенные на микрофотографии, расположены как по вертикали, так и по горизонтали, и напоминают обычный кроссворд.

Скорее всего, на микрофотографии представлен излом стали, хорошо видно, что материал состоит из отдельных зерен, которые достаточно плотно прилегают друг к другу, что характерно для металлического сплава. Однако, поверхность не является гладкой, на основании чего можно сделать вывод, что представлен именно скол, а не шлиф.

На сегодняшний день сталь весьма широко используется в строительстве для создания несущих конструкций, при этом сталь может использоваться сама по себе (например - стальные балки), либо в качестве железобетона.

Смирнов Евгений Алексеевич

алюминовые огурцы

Гусеницы, так как каждый вытянутый столбик чем-то напоминает гусеницу.

в хвойном лесу

Сплетение, так как маленькие волокна «переплетены» друг с другом.

вселенная...

Хаос, так как пластинки расположены в «беспорядке».

Такая пластинчатая структура свойственна соединениям кальция, таким как кальцит и гидроксипатит. Кальцит является сырьём для получения строительных материалов. Кальцит – это компонент цементного камня, придающий ему прочность с течением времени за счёт поглощения диоксида углерода из воздуха.

вход...

Пещера Али-Бабы, так как напоминает вход в пещеру. Возможно, что на фотографии представлен цементный камень после затвердевания. «Усики» - это

гидросиликаты кальция, начавшие прорастать в полость. Все марки цемента состоят из большого количества силикатов кальция. Именно это вещество отвечает за набор прочности в первые несколько дней после заливки бетона.

Газон

Салат Цезарь по-нанотехнологически, так как «усики» напоминают листья салата, а более крупные образования – кусочки сухариков.

да здравствует кубизм

Рафинад, так как такие кубики очень похожи на маленькие кристаллы сахара в рафинаде. Скорее всего, на фотографии представлен клинкер (основная составляющая современных цементных смесей) после помола.

зарождение жизни

Черви, так как вытянутые образования очень похожи на червей, к тому «разделены» на сегменты.

икра лягушки

Драже, так как маленькие шарики очень схожи с драже. Возможно, что на фотографии представлен клинкер очень мелкого помола.

инь и янь

Ледниковый период, так как напоминает сход ледников с гор (или образование айсбергов в Антарктиде): сначала образуется трещина, а потом массивный кусок льда отваливается. Возможно, что на фотографии представлен цементный камень после затвердевания.

Клевер

Крылья самолёта, так как по форме пластинки похожи на крыло самолёта. Такая слоистая структура характерна для карбоната кальция (кальцита). Кальцит является сырьём для получения строительных материалов. Кальцит – это компонент цементного камня, придающий ему прочность с течением времени за счёт поглощения диоксида углерода из воздуха.

Кораллы

Нейронные сети, так как тонкие нити переплетены между собой и образуют неупорядоченный массив. Возможно, что это выросшие на поверхности цементного камня нити из гидросиликата/гидроалюмината кальция.

морские водоросли

Полипы (или актинии), так как очень похожи на одноимённых беспозвоночных. Внизу картинка ножка, а сверху щупальца. Возможно, что это так же проросшие в полости цементного камня нити из гидросиликата/гидроалюмината кальция.

морской еж

Клещ, так как очень похоже на инцифалитного клеща, который сидит и ожидает свою жертву.

мох

Ёжиная семья, так как более светлым выделены две структуры, каждая из которых похожа на ёжа. Такая слоистая структура характерна для карбоната кальция (кальцита). Кальцит является сырьём для получения строительных

материалов. Кальцит – это компонент цементного камня, придающий ему прочность с течением времени за счёт поглощения диоксида углерода из воздуха.

на морском дне

Ящерица, так как похоже на отдыхающую на камне ящерицу. Этот материал и материал «алюминиевых огурцов» скорее всего одно и то же, так как обладают сходной микроструктурой.

нежность

Кратер. Если метеорит врезался в «полую» гору, то образовался подобный кратер. Скорее всего, это выrost кальцита на поверхности цементного камня. Кальцит является сырьём для получения строительных материалов. Кальцит – это компонент цементного камня, придающий ему прочность с течением времени за счёт поглощения диоксида углерода из воздуха.

опавшая листва

Взрыв, так как при взрыве обычно всё находится в таком же беспорядке, как и изображено на фотографии.

паутина судьбы

Интернет, так как похоже на переплетение каналов передачи данных

пора на рыбалку

Сцепление, так как тонкие нити переплетены таким образом, что дают прочное сцепление одних нитей с другими.

просека в тайге

Сход лавины в тайгу: слева на рисунке изображена лавина, а справа – лес (тайга).

с высоты птичьего полета

Горная долина, так как по бокам расположены «горы», а в центре – «низменность».

саяны

Транспортировка айсберга: в центре расположен сам айсберг, а «под ним» находится море.

след от упавшего метеорита, неопознанный летающий объект

После дождика, так как напоминает след, который остаётся от машины на асфальте после дождя. Возможно, что на изображении представлен затвердевший цементный камень.

сталоктиты и сталогмиты

Внутри пещеры Али-Бабы, в продолжение другого фото, где изображён вход в пещеру Али-Бабы.

тля на веточке акации

Жучки, так как похоже на жучков, которые маскируются на ветке, чтобы их не было видно.

хризантемы в саду

Перед сенокосом, так как похоже на нескошенное поле.

Возможно, что на фотографии представлен цементный камень после затвердевания. «Усики» - это гидросиликаты кальция, начавшие прорастать на поверхности. Все марки цемента состоят из большого количества силикатов

кальция. Именно это вещество отвечает за набор прочности в первые несколько дней после заливки бетона.

шумел камыш

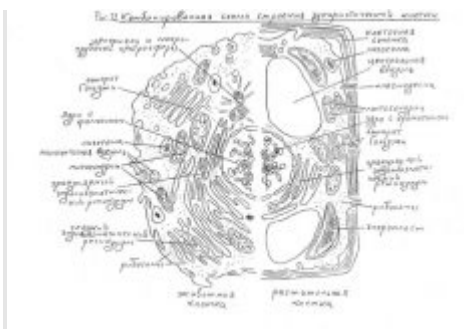
Водоросли, так как похоже на колеблющиеся в воде водоросли.

ячейки общества

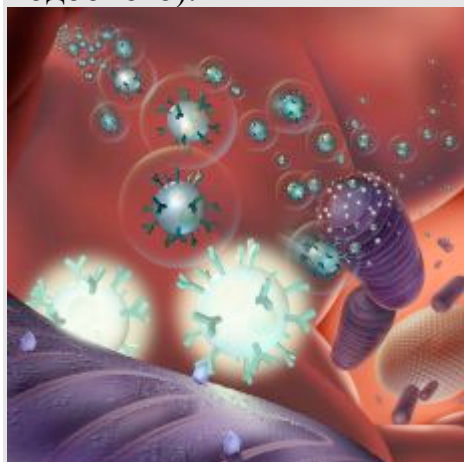
Мозаика, так как похоже на несобранную мозаику__

Решение позволит отобрать ТРЕХ человек на очный тур, набравших при решении задач ЭТОГО блока наибольшее количество баллов. Дополнительно по результатам очного тура эти претенденты будут бороться за специальную номинацию «Нанотехнологии в биологии и медицине». На очный тур будет отобрано также еще 5 человек, набравших наибольшее абсолютное количество баллов, поэтому после решения задач по своей специальности есть полный смысл решать задачи из других блоков

Ч1. Наноконтакты с живым миром (биология / медицина)



Клетка (иллюстрация для тех, кто не биолог, и никогда не видел ничего подобного).

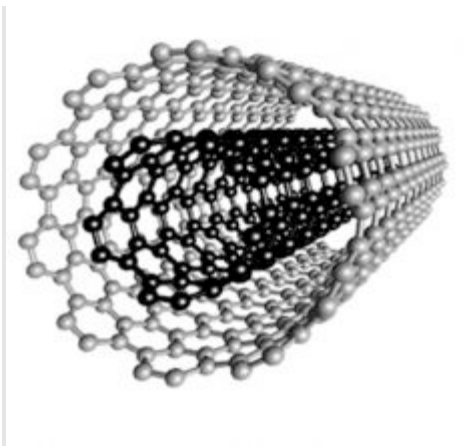


Абстракция... (просто так)

В последнее время много говорят о наномедицине, нанотоксикологии, нанопатологии. Все эти области науки (или явления), тем не менее, все еще подлежат глубокому и тщательному анализу (в том числе и для того, чтобы не вызвать необоснованных нанофобий). В этой задаче необходимо ответить на ряд вопросов, которые связаны с процессами взаимодействия наночастиц с живыми клетками, что может привести к как к положительным, так и отрицательным последствиям, и что еще долго предстоит исследовать биологам, медикам, биохимикам и нарождающимся российским «бионанотехнологам».

1. Может ли фуллерен (C_{60}) (диаметр – 0.7 нм) или углеродная нанотрубка (диаметр – 0.4 нм, длина 10 нм) проникнуть в клетку (тканей млекопитающих) через калиевые каналы? Обоснуйте свой ответ (2 балла).

2. Какой приблизительный минимальный



Похоже на углеродную нанотрубку (для биологов, кто еще не имел шанса углубиться в наномедицину)



Так будет, если тему данной задачи не воплотить в реальные исследования, а бюрократам позволить все запретить своими непродуманными законами

размер может быть у сфер (капсул) из следующих биомакромолекул: фосфолипидов (~1 кДа), мономера инсулина (5.5 кДа), сывороточного альбумина (67 кДа), коллагена (300 кДа) и целлюлозы (500 – 2000 кДа) (2 балла). Какими физическими и химическими свойствами будут обладать эти наночастицы (2 балла)? Какие из этих наночастиц можно использовать для доставки лекарственных веществ (2 балла)? Каким образом можно связать лекарственные вещества с перечисленными наночастицами (2 балла)?

3. Каковы возможные механизмы проникновения в клетку (ткани млекопитающих) и утилизации наночастиц (от 10 до 100 нм) в клетках млекопитающих (5 баллов)?

4. Предположите механизм, с помощью которого НАД-зависимая гидрогеназа сможет восстанавливать НАД⁺ и синтезировать газообразный водород посредством связанной с ней полупроводниковой наночастицы CdS или TiO₂ (3 балла)?

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Может ли фуллерен (C₆₀) (диаметр – 0.7 нм) или углеродная нанотрубка (диаметр – 0.4 нм, длина 10 нм) проникнуть в клетку (тканей млекопитающих) через калиевые каналы? Обоснуйте свой ответ (2 балла).

Размер поры калиевого канала составляет примерно 0,8 нм. Поэтому по размерам к нему подходят и фуллерен, и нанотрубка.

Однако попасть через него в клетку вряд ли смогут по многим причинам.

Пора канала имеет специфические группы белков, которые помогают иону калия пройти по ней. Фуллерен и нанотрубка (в отличие от иона калия) не имеют электрического заряда, имеют отличающиеся размеры и геометрию. Также они сильно гидрофобны, что делает невозможным те гидрофильные взаимодействия с белком, которые позволяют проходить иону калия.

2. Какой приблизительный минимальный размер может быть у сфер (капсул) из следующих биомакромолекул: фосфолипидов (~1 кДа), мономера инсулина (5.5 кДа), сывороточного альбумина (67 кДа), коллагена (300 кДа) и целлюлозы (500 – 2000 кДа) (2 балла). Какими физическими и химическими свойствами будут обладать эти наночастицы (2 балла)? Какие из этих наночастиц можно использовать для доставки лекарственных веществ (2 балла)? Каким образом можно связать лекарственные вещества с перечисленными наночастицами (2 балла)?

Инсулин и альбумин – белки, являющиеся легко перемещающимися по организму веществами. Инсулин попадает в клетки по механизму рецептор-зависимого эндоцитоза, поэтому связанное с ним лекарство с большой долей вероятности может проникнуть в клетку.

Альбумин плазмы – белок специально созданный для образования комплексов и их дальнейшей транспортировки, модификация его лекарством может быть использована для транспортировки например гидрофобных лекарств в отдаленные ткани.

Для модификации белков используются функциональные группы аминокислот: аминогруппу (свободного N-конца или диаминокислот), тио-группу цистеина и гидрокси- группу серина. Используют обычно такие химические связи, которые могут быть разорваны в клетке под действием ферментов (эфирные, имидные, легковосстанавливающие дисульфитные мостики).

Для целлюлозы единственный простой способ «привязать» лекарство посредством образования эфирной связи с одной из гидроксильных групп.

У фосфолипидов не остается активных функциональных групп для модификации, их можно разве что использовать для транспорта лекарств в липосомах.

Не все указанные макромолекулы возможно упаковать в наночастицы. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta G < 0$ Поскольку повышение порядка уменьшает энтропию, то для прохождения процесса консервативной самоорганизации вблизи термодинамического равновесия необходимым условием является отрицательная величина ΔH . Иными словами, такая самоорганизация происходит за счет образования разного рода связей.

Одну молекулу фосфолипида упаковать в наночастицу практически не возможно: у него нету сильновзаимодействующих групп в длинных цепях и углеводородные цепи будут представлять клубки. (ΔH взаимодействия углеводородных цепей довольно маленькое, наглядный пример - алканы - легкокипящие вещества). Так же не каждый биополимер упаковывается в плотные наночастицы, за счет энтропийного фактора в них тоже останется достаточно большая степень свободы.

Обычная «длинная» молекула за счет вращения вокруг связей примет форму клубка, размер которого определяется в курсе высокомолекулярных соединений, например из модели с фиксированным валентным углом:

$$L = \sqrt{n} * l * \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}, \text{ где } n - \text{ число звеньев, } l - \text{ длина звена, } \theta - \text{ угол при}$$

вершине конуса, описываемого вращением. Оценив примерный размер неподвижных фрагментов, валентный угол их вращения друг относительно друга и их размер можно посчитать средние размеры клубка. Так можно прикинуть размеры клубка для «хвостов» фосфолипида и клубок, получившийся при вращении вокруг С-О-С связей фрагментов. (расчет не приводится, т.к. это весьма длительная процедура, и до конца не понятно, что именно это подразумевалось рассчитать).

3. Каковы возможные механизмы проникновения в клетку (ткани млекопитающих) и утилизации наночастиц (от 10 до 100 нм) в клетках млекопитающих (5 баллов)?

Пути наночастицы в клетке зависят главным образом от размера частицы, гидрофобности и площади ее поверхности. Мелкие частицы более подвижны и легче проникают через клеточно-мембранные барьеры.

Сначала частица должна пройти путь через кровь к клетке. Если частица гидрофильна, то она с меньшими препятствиями его преодолевает, гидрофобные частицы могут связываться с транспортными белками крови.

Транспортные белки могут также «пронести» через мембрану достаточно крупные частицы, служить как для проникновения, так и выведения частиц из организма.

Биологические частицы состоят из фрагментов обычно поддающихся ферментативному распаду с последующей утилизацией в метаболизме клетки.

Пути утилизации зависят от природы наночастицы. Если частица биологического происхождения, то она может попасть в клетку по стандартным механизмам транспорта: через транспортные белки, через рецепторзависимый эндоцитоз (так может попасть в клетку и фуллерен).

Главное препятствие для наночастиц – клеточная мембрана, которая в силу своей структуры (двойного липидного слоя) непроницаема для большинства веществ. Организм устроен так, чтобы не пускать внутрь клетки через мембрану чужеродные частицы. Но для жизнедеятельности клетка должна обмениваться веществом с окружающим миром – и наночастицы могут попасть как в клетку так и выйти из клетки через эти процессы. Органическим биологическим частицам всегда легче попасть в клетку чем, к примеру, нанотрубкам или нанокластерам металлов, т.к. биочастицы имеют большее химическое сходство с веществами используемыми в процессе жизнедеятельности организма, они вероятнее распознаются клеткой как «свои».

Второй способ введения и выведения – с помощью эндоцитоза и экзоцитоза. В захватываемом растворе (питоцитоз) могут содержаться

наночастицы. Выводятся наночастицы могут через лизосомы или комплекс гольджи.

В метаболизме ксенобиотиков различают 3 фазы:

1) модификация, создающая или освобождающая функциональные группы.

Цитохром Р-450, расположенный на мембране ЭПС – окисляет молекулы с образованием гидроксильных групп, переводя их в более активное химическое состояние. Легко должен модифицировать органические и даже некоторые небольшие неорганические наночастицы. Однако большинство неорганических частиц он не сможет модифицировать. В клетке существуют и другие модифицирующие ферменты, однако они способны только модифицировать специфические органические вещества, и проявляют крайне малую активность по отношению к неорганическим наночастицам.

Многие неорганические частицы могут окисляться активными формами кислорода.

2) конъюгация - присоединение к функциональным группам дополнительных групп или молекул.

На этом этапе происходит дальнейшая модификация наночастиц. Суть состоит в том, чтобы присоединив к частице органические молекулы повысить ее гидрофильность для транспорта из организма. Присоединяя специфические молекулы и белки клетка создает специфический органический «контейнер» для транспорта малорастворимых и неактивных частиц из организма. Одна из основных присоединяемых к наночастицам молекул на этой стадии – молекула металлотионеина, очень богатого SH группами (в меньшей степени – глутатион), которые, благодаря нуклеофильности, хорошим комплексообразующим свойствам и высокому сродству к тяжелым металлам, легко могут координироваться на поверхностях большинства неорганических наночастиц.

Многие наночастицы, обладающие большой поверхностной энергией, легко могут связываться и с другими транспортными белками.

3) Связывание и выведение самих ксенобиотиков и их метаболитов из клетки, а затем из организма.

Важным путем выведения из клетки гидрофобных веществ является их селективное удаление Р-гликопротеином, находящимся на мембране.

Поскольку все наночастицы имеют высокую массу ($M > 300$), то в конечном итоге они выводятся из организма печенью, с желчью в кишечник.

Однако некоторые неорганических наночастиц в клетках никак не изменяются (например фуллерены и нанотрубки), они либо выводятся экзоцитозом, либо остаются в клетке до конца ее жизни (например, проинтеркалировав с ДНК).

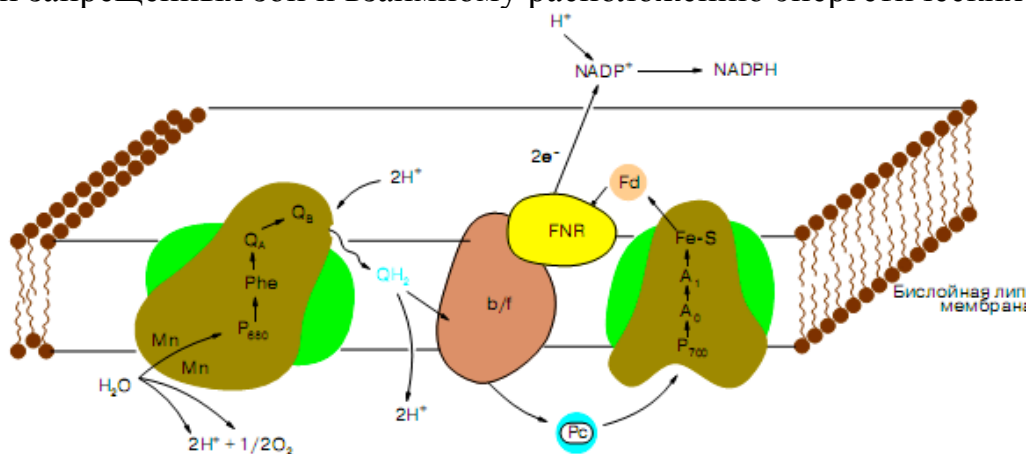
В утилизации широкого класса биологических наночастиц, например, антител и других антигенов принимают участие клетки иммунитета.

4. Предположите механизм, с помощью которого НАД-зависимая гидрогеназа сможет восстанавливать НАД⁺ и синтезировать газообразный водород посредством связанной с ней полупроводниковой наночастицы CdS или TiO₂ (3 балла)?

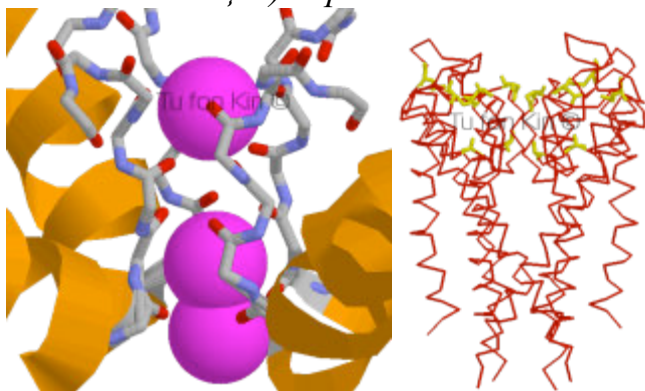
Наверно имеется в виду синтез кислорода: электроны с молекулы воды переходят на НАД⁺ и образуется кислород.

Т.е. имеется в виду схема фотосинтеза, с заменой хлорофилла на полупроводниковую наночастицу. Скорее всего это не получится: слишком разные свойства у молекулы хлорофилла и неорганических наночастиц и слишком сложно устроена органическая система. Как известно, энергии одного кванта солнечного света не хватает для переноса электрона от молекулы воды. Поскольку участвуют сразу 2 фотосистемы, для аккумуляции энергии нескольких квантов. Простейший способ – заменить (в хлоропластах) все молекулы хлорофилла на наночастицы, с подобранными похожими свойствами (чтобы образующиеся фотоэлектроны обладали такой же энергией, как и молекула хлорофилла).

Другой вариант может состоять в фотопереносе электронов через барьер между двумя наночастицами, с последующей передачей электрона через вторичные акцепторы (различные виды хинонов) непосредственно ферменту. Для этого нужно соединить наночастицы (в мицеллярной «шубе») с такими свойствами, чтобы могло осуществляться фотовозбуждение первой и перенос электрона на вторую частицу (акцептор). Затем электрон посредством встроенного в мицеллу хинона переносится на прикрепленный к мицелле фермент. Пример – использование пары TiO₂ – CdS в фотовольтаическом преобразовании в солнечных батареях, возможном благодаря соотношению ширин запрещенных зон и взаимному расположению энергетических уровней.



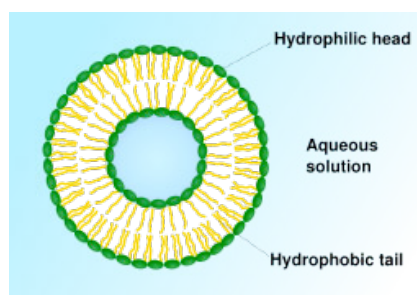
1. *Может ли фуллерен (C₆₀) (диаметр – 0.7 нм) или углеродная нанотрубка (диаметр – 0.4 нм, длина 10 нм) проникнуть в клетку (тканей млекопитающих) через калиевые каналы? Обоснуйте свой ответ.*



Калиевые каналы – самый распространенный тип ионных каналов, встречающийся в природе. Они делятся на 4 основных класса в зависимости от выполняемых функций, каждый класс – на подклассы. От класса к классу могут изменяться регуляторные части белковых цепей, однако в своей основе все калиевые каналы построены из 4 субъединиц (идентичных или различающихся), пронизывающих плазматическую мембрану петлями, и образующих на линии соприкосновения собственно калиевый канал. На входе в калиевый канал расположено большое количество отрицательно заряженных остатков аминокислот (Asp, Glu, отмечены желтым на рисунке), создающих благоприятный электрический потенциал для концентрирования положительных ионов. В самом канале по пять карбонильных групп пептидных связей от каждой субъединицы образуют «селективный фильтр» для двух катионов. Пространственное расположение этих групп таково, что они образуют две полости из атомов кислорода, точно соответствующих по размеру иону калия и имеющих ту же геометрию, что и первая сольватационная сфера иона калия в водном растворе (см. рис. На нем показаны красным атомы кислорода, фиолетовым – два атома калия и положение нижнего атома калия на выходе из канала). В канале одновременно находятся два иона калия, лишенных их сольватных оболочек. Электростатическое отталкивание между ними «подталкивает» внутренний ион калия к прохождению через канал. Вслед за «селективным фильтром» находится полость, в которой ионы калия обратно гидратируются и далее вольны делать в клетке все, что им заблагорассудится.

Ни меньшие по размеру ион натрия, ни большие ионы цезия не могут пройти через канал. Первые из-за того, что без сольватной оболочки не могут эффективно стабилизироваться «селективным фильтром» за счет меньшего размера, а частично дегидратированные просто не входят в него. Хорошо, про канал мы теперь знаем достаточно, чтобы ответить на вопросы задачи.

Исходя из размера дегидратированного иона калия, оценим размер полости ионного канала в 2.7 \AA .



Таким образом, ни один из перечисленных нанообъектов не может проникнуть в клетку через калиевые каналы. Более того, изучение влияния их присутствия на проницаемость калиевых каналов (да, и такие исследования проводились: <http://www.jbc.org/cgi/content/full/278/50/50212>)

показывают, что и фуллерен, и одностенные нанотрубки являются ингибиторами ионных каналов.

2. Какой приблизительный минимальный размер может быть у сфер (капсул) из следующих биомакромолекул: фосфолипидов ($\sim 1 \text{ кДа}$), мономера инсулина (5.5 кДа), сывороточного альбумина (67 кДа), коллагена (300 кДа) и целлюлозы ($500 - 2000 \text{ кДа}$).

Непонятное условие. Если во внутреннюю полость помещается всего одна молекула воды (то есть полости, считайте, нет) – это капсула или еще нет? А если 5, 10 молекул воды – это уже капсула? Для определенности будем считать капсулой сферу, в которую можно вместить хотя бы объект диаметром 1 нм. К тому же совершенно непонятно, как можно заставить молекулы, например, инсулина образовывать капсулы.

Начнем с фосфолипидов. Все зависит от того, что за капсула: прямая мицелла, обращенная м ицелла, липосома. Несмотря на то, что наименьший размер имеют обращенные мицеллы (число ассоциации для них, как правило ниже, чем для прямых мицелл и варьируется в диапазоне 3-40), под капсулами из ПАВ будем понимать липосомы (см. рисунок) вследствие их высокой стабильности и низкой лабильности по сравнению с мицеллами. Примем, что липосома состоит из фосфатидилхолина с остатками стеариновой и олеиновой кислот. Толщина липидного бислоя в этом случае, определенная методом малоуглового рентгеновского рассеяния, равна 31 \AA . Значит диаметр капсулы будет равен $31 \times 2 + 10 = 72 \text{ \AA}$ (7.2 нм).

Инсулин. Молекула инсулина представляет собой эллипсоид размерами $1.1 \times 1.4 \times 2.3 \text{ нм}$. «Капсулу» из инсулина можно получить, уложив 6 молекул в виде правильной тригональной бипирамиды (только что заставит их так сложиться?). Высота этой капсулы будет равна $2.3 \times \sqrt{2} = 3.3 \text{ нм}$. Кстати, гексамер инсулина ($+ 2Zn^{2+}$) можно рассматривать в качестве капсулы – между субъединицами, как показано рентгеноструктурными исследованиями, находятся слои неструктурированной воды. Размер гексамера $5.5 \times 3.7 \text{ нм}$.

BSA (HSA). Молекула бычьего (человеческого) сывороточного альбумина представляет собой эллипсоид размерами $4 \times 4 \times 14 \text{ нм}$. Минимальную «капсулу» из БСА можно также получить в виде правильной тригональной бипирамиды. Высота ее будет $14 \times \sqrt{2} = 19.8 \text{ нм}$.

Коллаген. Коллагеновая «молекула» представляет собой волокно диаметром 1.5 нм и длиной около 300 нм , составленное из трех правозакрученных белковых спиралей. Длина сегмента Куна для одиночного

коллагенового волокна равна 16 нм, следовательно, минимальный диаметр сферы, которую можно построить из коллагена без существенных напряжений в его молекуле, равна 8 нм. «Клубок» из коллагенового волокна можно намотать так, чтобы ни в одном месте не было одновременно более 5-6 слоев, следовательно, внешний диаметр сферы будет равен $8 + 6 \times 1.5 = 17 \text{ нм}$.

Целлюлоза. Для оценки размера капсулы из целлюлозы используем другой подход. Будем считать, что капсула образована одной разветвленной молекулой целлюлозы, плотность капсулы равна плотности массивной целлюлозы, 1520 кг/м^3 . Примем молекулярную массу этой макромолекулы равной 500 кДа. Тогда

объем этой капсулы равен $V = \frac{m}{\rho} = \frac{5 \cdot 10^5}{6 \cdot 10^{26} \text{ г/моль} \cdot 1520 \text{ г/см}^3} = 5.5 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3$. Прибавим к

этому объем внутренней полости диаметром 1 нм: $V_i = \frac{1}{6} \pi d^3 = 5.2 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$.

Исходя из суммарного объема капсулы оценим ее диаметр:

$$d_{\text{капсулы}} = \sqrt[3]{\frac{6(V_{\text{об}} + V_i)}{\pi}} = 11.7 \text{ нм}.$$

Какими физическими и химическими свойствами будут обладать эти наночастицы?

Липосомы. Подвижные, нежесткие образования. При приложении внешней силы способны менять свою форму (становиться эллиптическими, например). Химические свойства липосом зависят от природы ПАВ, используемого для их получения. Для того же фосфатидилхолина будут характерны реакции, приводящие к отщеплению холинового фрагмента и фосфата при гидролизе в водных растворах с экстремальными значениями pH. При нейтральных pH стабильны.

Инсулин и BSA(HSA). Получить стабильные нанокapsулы из этих соединений можно только сшив молекулы, их составляющие, между собой, например глутаровым альдегидом. Иначе при контакте с водой (даже капиллярной) капсулы распадутся на отдельные субъединицы. Физические свойства – такие же, как и у большинства белков: порошок, хорошо растворимый в воде. Химические свойства так же абсолютно такие же, как и большинства белков, не содержащих гликозидных остатков (наличие на поверхности amino- гидроксильных- и карбоксильных групп, денатурация при нагревании и экстремальных значениях pH, дегградация под действием протеиназ и т.п.).

Коллаген. Исходя из того, что мы «смотрели в клубок» волокно коллагена, данная капсула будет довольно жесткой. Для фиксации капсулы ее также было бы неплохо прошить глутаровым альдегидом. Химические свойства – такие же, как и у большинства структурных белков (см. инсулин и BSA). В силу жесткой структуры тройной суперспирали несколько более устойчивы к денатурированию при экстремальных значениях pH и нагревании.

Целлюлоза. Жесткая сферическая глобула, хорошо растворимая в воде за счет образования водородных связей. Химические свойства схожи с большинством полисахаридов: модификация OH-групп, окисление свободных -

СН₂-ОН групп в карбоксильные под действием разбавленной азотной кислоты, деградация при действии перманганата и тетраоксида осмия с образованием многочисленных карбонильных групп.

Какие из этих наночастиц можно использовать для доставки лекарственных веществ?

Липосомы, коллагеновые и целлюлозные капсулы. Наполнение всех трех типов капсул необходимо производить в процессе их получения, потому что высвобождение лекарственных форм будет происходить только одновременно с их биodeградацией. Для введения на поверхность капсул маркеров для адресной доставки лекарственных средств необходимо а) для липосом изначально позаботиться о наличии на поверхности нужных групп, добавив в фосфолипид длинноцепочечное соединение с нужной группой на конце, например биотином для нековалентного связывания или карбоксильной группой с последующей карбодимидной пришивкой; б) на поверхности коллагеновой капсулы уже присутствуют спиртовые и в меньшей степени амино-группы, так что можно воспользоваться обычными методами получения конъюгатов. Целлюлозные капсулы можно использовать только для инкапсуляции лекарственных средств при пероральном введении, поскольку ферменты, требуемые для биodeградации целлюлозы, в кровотоке отсутствуют. *Каким образом можно связать лекарственные вещества с перечисленными наночастицами?*

Не совсем понял вопрос. Мы же говорим про нанокапсулы? Значит лекарственные вещества должны находиться во внутренней полости этих капсул и освобождаться при их разрушении (биodeградации).

3. Каковы возможные механизмы проникновения в клетку (ткани млекопитающих) и утилизации наночастиц (от 10 до 100 нм) в клетках млекопитающих?

Пути проникновения в клетку – это в основном фагоцитоз. В ходе этого процесса образуется вогнутость на плазматической мембране клетки, которая, углубляясь, отделяется от мембраны, превращаясь в отделенную от цитоплазмы липидным бислоем вакуоль. Далее эта вакуоль сливается с лизосомой, содержащей различные ферменты для расщепления и деградации белковых, углеводных, липидных компонентов и ДНК до составных «кирпичиков» живого мира: аминокислот, жирных кислот, глицерина, моносахаридов и азотистых оснований. В лизосоме поддерживается необходимый для оптимальной работы ферментов низкий рН (около 4.8) за счет работы протонных и хлоридных насосов в мембране лизосомы. Все, что удалось расщепить на составляющие «кирпичики», поступает в клетку, все остатки – выбрасываются наружу клетки путем слияния лизосомы с клеточной мембраной. Однако таким путем в клетку могут попадать и не только полезные низкомолекулярные вещества. Например, если пищеварительной вакуолью захвачено неорганическая волокнистая частица (асбест, углеродная нанотрубка и т.п.), ее сложно удержать в вакуоли (из-за большой длины) и в процессе движения клетки она может «проткнуть» мембрану и проникнуть в цитоплазму

клетки. Также возможны случаи, когда за счет активного транспорта в клетку попадают модифицированные гидроксильными группами нанобъекты, «похожие» какой-то частью своей структуры на низкомолекулярные полезные вещества. Так, например, гидроксильированные нанотрубки успешно минуют все препятствия и концентрируются в митохондриях клеток (видимо, вследствие схожести на стероидные соединения). Дальнейшая судьба таких чужеродных нанобъектов может сложиться двояко: либо в них все-таки опознают «чужаков», пометят убиквитиновыми хвостиками на уничтожение, они снова попадут в лизосому и будут выброшены из клетки вследствие невозможности переваривания, либо так и останутся в клетке, накапливаясь в соответствующем компартменте.

4. Предположите механизм, с помощью которого НАДН-зависимая гидрогеназа сможет восстанавливать НАД⁺ и синтезировать газообразный водород посредством связанной с ней полупроводниковой наночастицы CdS или TiO₂?

Насколько я понял вопрос, гидрогеназа должна осуществлять регенерацию восстановленной формы кофактора. А наночастица окислять NAD(P)H в NAD(P)⁺, давая при этом молекулярный водород. К сожалению, данная схема невозможна. Но есть другие варианты:

Если взять очень нетипичного представителя класса дегидрогеназ НАДН-восстанавливающую [Ni-Fe] гидрогеназу из *Ralstonia eutropha*, генноинженерно отрезать у нее гидрофобную часть, которая «заякоривает» ее в тиллакоидной мембране, получив водорастворимую глобулу, опять же генноинженерно получить химерный белок, состоящий из этой дегидрогеназы и периферической субъединицы PsaE бактериальной фотосистемы I, затем обработать этим химерным белком препарат фотосинтетического комплекса I с удаленной периферической субъединицей PsaE, то мы получим по сути конъюгат этой гидрогеназы с бактериальной фотосистемой I. Такой конъюгат, будучи освещенным светом, начинает продуцировать молекулярный водород. Схема этой реакции в целом проста: фотосистема I играет роль антенны (входящий в ее состав хлорофилл), поглощая кванты излучения, при этом передает электрон на гидрогеназу, осуществляющую прямое восстановление протонов до молекулярного водорода. Дефицит электронов фотосистема I восполняет, отбирая электрон у воды, генерируя, таким образом, кислород. Правда, в этой системе не нашлось места NAD⁺.

Если по аналогии с полностью природной системой составить конъюгат, состоящий из [Ni-Fe] гидрогеназы из *Ralstonia eutropha* и полупроводниковой наночастицы, то (возможно) квантовая точка будет играть роль антенны, передавая электроны на молекулу фермента. А та, в свою очередь, будет восстанавливать протоны до молекулярного водорода. Чисто гипотетически нет никаких препятствий для реализации этой системы, все покажет эксперимент ☺

Харламова Марианна Вячеславовна

1)

Мембрана животной клетки имеет около 5 нм толщины и состоит из двух слоев липидных молекул. Главное свойство мембраны – избирательная проницаемость. В мембрану встроены различные специальные протеины, которые можно разделить на пять классов: насосы, каналы, рецепторы, ферменты и структурные протеины. Каналы пропускают ионы выборочно и управляют их прохождением через мембрану. Некоторые каналы открываются или закрываются распространяющимся через мембрану электрическим потенциалом, тем самым обеспечивая быстрое и чувствительное средство изменения ионных градиентов. Другие типы каналов управляются химически, изменяя свою проницаемость при получении химических носителей. На концентрацию калия внутри клетки влияет наличие большого числа постоянно открытых калиевых каналов, т. е. протеиновых молекул, которые хорошо пропускают ионы калия в клетку, но препятствуют прохождению других ионов, например ионов натрия. Калиевые каналы активируются при повышении внутриклеточной концентрации кальция и деполяризации клеточной мембраны. Диаметр калиевых каналов составляет 0,5—0,7 нм. Поэтому на первый взгляд, сравнивая диаметры каналов и молекул фуллерена (C₆₀) (диаметр – 0,7 нм) или углеродных нанотрубок (диаметр – 0,4 нм, длина 10 нм) можно предположить, что инородные молекулы смогут проникнуть в клетку через калиевые каналы (у них сходный диаметр, они пройдут в канал). Но, зная механизм действия калиевых каналов и основное свойство мембраны – избирательная проницаемость – можно с уверенностью полагать, что чужеродные молекулы (фуллерены, углеродные нанотрубки, которые кроме всего прочего, соединения не ионные, а молекулярные) не смогут попасть в клетку через ионные (!!!) калиевые каналы. Однако стоит отметить, что фуллерены и углеродные нанотрубки могут проникнуть в клетку через билипидный слой мембраны.

Рассмотрим, как же действуют калиевые каналы. Для примера рассмотрим нервную клетку – нейрон. Градиент ионной концентрации в мембране клетки вырабатывает внутри клетки электрический потенциал -70 мВ относительно ее окружения. Чтобы возбудить клетку (стимулировать возникновения потенциала действия) синаптические входы должны уменьшить этот уровень до приблизительно -50 мВ. При этом потоки натрия и калия сразу направляются в обратную сторону; в течении миллисекунд внутри клетки потенциал становится +50 мВ относительно внешнего окружения. Это изменение полярности быстро распространяется через клетку, заставляя нервный импульс распространиться по всему аксону до его пресинаптических окончаний. Когда импульс достигнет окончания аксона, открываются управляемые напряжением кальциевые каналы. Это вызывает освобождение нейротрансмиттерных молекул в синаптическую щель и процесс распространяется на другие нейроны. После генерации потенциала действия клетка войдет в рефракторный период на несколько миллисекунд, в течении которого она восстановит свой первоначальный потенциал для подготовки к генерации следующего импульса. Рассмотрим этот потенциал более детально.

Первоначальное получение нейротрансмиттерных молекул снижает внутренний потенциал клетки с -70 до -50 мВ. При этом зависимые от потенциала натриевые каналы открываются, позволяя натрию проникнуть в клетку. Это еще более уменьшает потенциал, увеличивая приток натрия в клетку, и создает самоусиливающийся процесс, который быстро распространяется в соседние области, изменяя локальный потенциал клетки с отрицательного до положительного. Через некоторое время после открытия натриевые каналы закрываются, а калиевые каналы открываются. Это создает усиленный поток ионов калия из клетки, что восстанавливает внутренний потенциал действия, который быстро распространяется по всей длине аксона подобно лавине. Натриевые и калиевые каналы реагируют на потенциал клетки и, следовательно, можно сказать, что они управляют напряжением.

Вот как работают калиевые каналы в тесной функциональной взаимосвязи с натриевыми каналами.

2)

Биомакромолекулы фосфолипидов:

Размер: 25 до 10000 нм

Очень маленький размер фосфолипидных микрокапсул (липосом) позволяет им проникать в глубокие слои кожи. Фосфолипиды стенок липосом схожи по своему строению со строением клеточных мембран, что позволяет им встраиваться в мембраны клеток и улучшать их состояние. Маленький диаметр липосом позволяет им проникать внутрь клетки, где они медленно распадаются, отдавая биологически активные вещества клетке.

Их можно использовать для доставки лекарственных веществ.

Фосфолипиды – это белки. Основным свойством белков является возможность их связывания с различными веществами. У каждого белка имеются центры, состоящие из аминокислот, которые участвуют в связывании с другими веществами - белками, углеводами, липидами, нуклеиновыми кислотами. Именно за счет создания у первого и второго из связываемых веществ определенной аминокислотной последовательности, можно связать лекарство с фосфолипидом. Отметим, что вещества, которые присоединяются к белкам, называются лигандами (Например, O_2 к гемоглобину).

Мономер инсулина

Размер: минимум 120 нм

M_r (инсулин) = 5700

Инсулин – белок, состоящий из двух полипептидных цепей, содержащих 21 и 30

аминокислотных остатков, - уже около 60 лет используется для лечения сахарного диабета. Инсулин – гормон. Учитывая факт абсолютного отсутствия собственного инсулина у больных сахарным диабетом 1 типа, необходимо таким образом назначить инсулиновые препараты, чтобы в совокупности они максимально имитировали физиологическую секрецию гормона у здорового человека. В связи с этим основные требования к инсулинотерапии при СД 1

типа сводятся к максимальной имитации эндогенной секреции инсулина у здорового человека. Для достижения этого используются человеческие генноинженерные препараты инсулина: комбинация пролонгированного инсулина (ПИ) в 2–х инъекциях и короткого инсулина (КИ) не менее 3–х инъекций. Рекомендуется отработать «базовую» дозу инсулина и проводить в дальнейшем ежедневный контроль дозы инсулина (по уровню гликемии) перед основными приемами пищи.

Инсулин – само по себе лекарственное вещество, использовать его для доставки других лекарственных веществ нет надобности.

Биомакромолекула сывороточного альбумина

Бычий сывороточный альбумин (сокращённо **БСА**, англ. *Bovine Serum Albumin, BSA*) — белок плазмы крови крупного рогатого скота с молекулярной массой 64 000 Да, одноцепочечный, состоящий из 582 аминокислотных остатков, размер макромолекулы в среднем 1000 нм.

БСА применяется в качестве стандарта в различных методах количественного определения белков, в качестве стандарта молекулярной массы белков (маркера) в гель-хроматографии и электрофорезе белков в денатурированном состоянии, а также как стандартный антиген при определении изменения иммунного ответа под действием иммуномодуляторов или других факторов.

Старинные примитивные способы получения:

- 1. «В кровяную сыворотку (кровь, лишенную фибрина) наливают воды в количестве, превышающем по объему в двадцать раз объем сыворотки, затем глобулин осаждают, осторожно прибавляя уксусной кислоты. Давши жидкости отстояться, ее фильтруют и фильтрат нейтрализуют содой, выпаривают при 40° и большую часть солей выделяют посредством диализа».
- 2. «Для технических целей его готовят, выпуская кровь прямо из животного в неглубокие цинковые чашки емкостью в несколько литров, в них ее оставляют в холодном месте, пока она не сгустится; должно тщательно стараться не взбалтывать свежеснятую кровь, поэтому место, где производится операция, следует выбирать поблизости от животного. Когда кровь свернется совершенно, ее переносят в такие же чаши с продырявленными днищами и режут кровяной сгусток на мелкие кусочки, чтобы дать возможность стечь сыворотке. Сыворотку собирают и досуха выпаривают при умеренной температуре, остаток называется альбумином. Следует избегать всякого сотрясения, так как при этом разрываются красные кровяные тельца и цвет продукта портится. Пять быков дают около 20 литров сыворотки и около 2 кг альбумина».

Сывороточный альбумин может связывать и переносить жирные кислоты и другие слаборастворимые соединения. Если в состав лекарственных препаратов входят перечисленные соединения, то сывороточный альбумин можно использовать для их переноса. При этом между веществом и альбумином возникает химическая связь.

Коллаген

Коллаген — фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани животных сухожилие, кость, хрящ и обеспечивающий ее прочность. Коллаген существует в нескольких формах. Основная структура всех типов коллагена является схожей. Коллагеновые волокна образуются путем агрегации микрофибрилл, имеют розовый цвет при окраске гематоксилином и эозином и голубой или зеленый при различных треххромных окрасках. Бюиомакромолекула коллаген крупная, размер ее несколько (5-6) микрон.

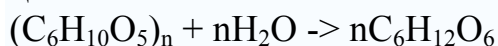
Продуктом денатурации коллагена является желатин. С точки зрения питания, коллаген и желатин являются белками низкого качества, так как они не содержат всех незаменимых аминокислот, необходимых человеку — это неполноценные белки. Производители основанных на коллагене пищевых добавок утверждают, что их продукты могут улучшить качество кожи и ногтей, а также здоровье суставов. Однако, общепризнанные научные исследования не нашли никаких доказательств в поддержку этих утверждений. Наличие у людей проблем в этих областях, с большей вероятностью, вызвано какими-то иными причинами, нежели нехваткой белков.

Инъекции коллагена и других подобных препаратов делают кожу более упругой и гладкой. Чтобы понять действие коллагена, обратимся для начала к естественным процессам, происходящим в коже. Кожа состоит из трёх слоёв: эпидермиса, дермы и подкожного слоя. Самый верхний слой, эпидермис, контролирует потерю влаги через поры. Без защитного барьера тело бы очень быстро обезвоживалось. Прямо под эпидермисом расположен второй слой - дерма. Дерма, содержащая также капилляры, нервные окончания и волосяные фолликулы, состоит в основном из белка, называемого коллагеном. Этот белок формирует волокна, составляющие основу ткани, и создаёт основу для роста капилляров и новых клеток. Таким образом, коллаген - опора кожи. Гиподермис, нижний слой кожи, состоит преимущественно из жира и соединительной ткани, через него проходят более крупные сосуды и нервные окончания. В нём также содержатся потовые железы и клетки, производящие коллаген. Гиподермис отвечает за сохранность тепла вашего тела и защиту внутренних органов.

Вместе с коллагеном в организм можно внедрять лекарственные препараты. Если коллаген "приживается", лекарственные препараты успешно поступают в кровь. Пришить лекарственные препараты к коллагену можно посредством соответствующих аминокислотных последовательностей у коллагена и лекарственного препарата.

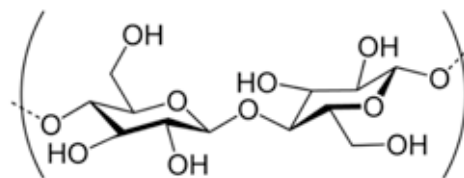
Целлюлоза

Полисахарид; главная составная часть клеточных оболочек растений. Размер биомолекулы несколько (минимум 1-2) микрон. Целлюлоза состоит из остатков молекул глюкозы, которая и образуется при кислотном гидролизе целлюлозы:



Серная кислота и йод, благодаря гидролизу, окрашивают целлюлозу в синий цвет. Один же йод — только в коричневый. Кроме целлюлозы, в состав клеточных оболочек входят еще несколько других углеводов, известных под общим именем гемицеллюлоз, извлекаемых из клеточных оболочек 1%-м раствором соляной или серной кислоты при нагревании.

Один из относящихся сюда углеводов парагалактан, дающий при гидролизе галактозу. В клеточных оболочках имеются еще и другие гемицеллюлозы, дающие маннозу, арабинозу и ксилозу.



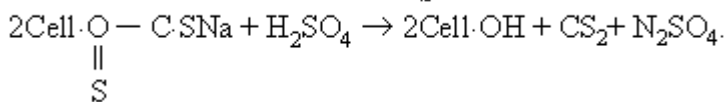
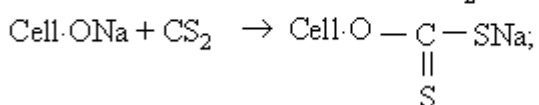
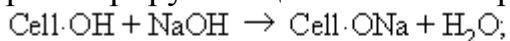
С возрастом многие клеточные оболочки перестают давать реакцию на целлюлозу, потому что одни подвергаются одревеснению, другие — опробковению и т. д.

Почти чистой клетчаткой является хлопок, который идет на изготовление ткани. Целлюлоза древесины дает бумагу. Целлюлозу и ее эфиры используют для получения искусственного волокна (вискозный, ацетатный, медно-аммиачный шёлк, искусственная шерсть), пластмасс, кино и фотоплёнок, лаков, бездымного пороха и т. д.

Целлюлоза - стойкое вещество, не разрушается при нагревании до 200 С. Не растворима в воде и слабых кислотах. Обладает прочностью, но эластична.

На основе целлюлозы получают вискозное волокно и целлофан.

Очищенная природная целлюлоза обрабатывается избытком концентрированного гидроксида натрия; после удаления избытка ее комки растирают и полученную массу выдерживают в тщательно контролируемых условиях. При таком «старении» уменьшается длина полимерных цепей, что способствует последующему растворению. Затем измельченную целлюлозу смешивают с дисульфидом углерода и образовавшийся ксантогенат растворяют в растворе едкого натра для получения «вискозы» — вязкого раствора. Когда вискоза попадает в водный раствор кислоты, из нее регенерируется целлюлоза. Упрощенные суммарные реакции таковы:



Вискозное волокно, получаемое выдавливанием вискозы через малые отверстия фильеры в раствор кислоты, широко применяется для изготовления одежды, драпировочных и обивочных тканей, а также в технике. Значительные количества вискозного волокна идут на технические ремни, ленты, фильтры и шинный корд.

Целлофан. Целлофан, получаемый выдавливанием вискозы в кислую ванну через фильеру с узкой щелью, проходит затем через ванны промывки, отбеливания и пластификации, пропускается через сушильные барабаны и

сматывается в рулон . Поверхность целлофановой пленки почти всегда покрывают нитроцеллюлозой, смолой, каким-либо воском или лаком, чтобы уменьшить пропускание паров воды и обеспечить возможность термической герметизации, так как целлофан без покрытия не обладает свойством термопластичности. На современных производствах для этого используются полимерные покрытия поливинилиденхлоридного типа, поскольку они в меньшей степени влагопроницаемы и дают более прочное соединение при термогерметизации.

Целлофан широко применяется главным образом в тароупаковочном производстве как оберточный материал для галантерейных товаров, пищевых продуктов, табачных изделий, а также в качестве основы для самоклеющейся упаковочной ленты.

Целлюлоза в организме человека не переваривается. Вводить в человеческий организм лекарственные препараты вместе с целлюлозой нельзя.

3) Наиболее распространенное мнение, бытующее в научном сообществе, таково: наночастицы достаточно малы, для того чтобы проникать через мембраны клеток, но слишком велики, чтобы нарушать протекание нормальных клеточных процессов. Но чрезвычайно малые их размеры затрудняют удаление наночастиц из окружающей среды с помощью традиционных методов фильтрации. И сейчас уже не подлежит сомнению, что некоторые нанообъекты могут оказывать токсичное действие на клетки различных тканей.

Например, вдыхание наночастиц полистирола не только вызывает воспаление легочной ткани, но и провоцирует тромбоз кровеносных сосудов. Есть сведения, что углеродные наночастицы могут стать причиной расстройства сердечной деятельности и подавить активность иммунной системы. Опыты на аквариумных рыбах и собаках показали, что фуллерены - многоатомные шаровидные молекулы углерода поперечником в несколько нанометров - могут разрушать ткани мозга.

Наночастицы могут проникать сквозь клетки эпителия, распространяться по ходу отростков нервных клеток, кровеносных и лимфатических сосудов. При этом они избирательно накапливаются в разных типах клеток и в определенных клеточных структурах . Столь высокая проникающая способность не только делает наночастицы ценнейшим лекарственным компонентом, но и повышает их потенциальную опасность для здоровья человека, отмечает ученый. Тем не менее, о влиянии наночастиц на человеческий организм пока известно довольно мало.

При вдыхании наночастицы благодаря диффузии эффективно распространяются во все отделы дыхательного тракта. Маленькие размеры облегчают поступление в клетки и перенос в систему кровообращения и лимфатическую систему, и наночастицы достигают таких потенциально чувствительных мишеней как костный мозг, лимфоузлы, селезенка и сердце.

Действительно, наночастицы могут легко проникать в клетку следующим образом. Они могут растворяться в липидах мембраны, а затем путем диффузии через липидные бислои попадать вовнутрь клетки.

4)

Под действием УФ-излучения в полупроводниковых наночастицах происходит переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, пара носителей заряда (электрон и дырка) могут выходить на поверхность наночастицы и участвовать в процессе восстановления НАД⁺ и выделении водорода.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Диаметр иона калия $\sim 0,28$ нм, следовательно, диаметр калиевого канала составляет $\sim 0,5-0,7$ нм. Таким образом, УНТ может проникнуть через такой канал, а фуллерен уже вряд ли.

2. Размер наночастиц будет зависеть не от массы молекул, а от их взаимного расположения в пространстве. Фосфолипиды $\sim 2-5$ нм, мономер инсулина $\sim 6-8$ нм, альбумин $\sim 10-15$ нм, коллаген $\sim 50-70$ нм, целлюлоза $\sim 200-300$ нм. Для доставки лекарственных средств можно использовать фосфолипиды, альбумин и коллаген. Целлюлоза имеет слишком большие молекулы, а инсулин может вызвать ответную реакцию организма. С наночастицами фосфолипидов с помощью фосфатной группы или углеводородного хвоста, инсулин, альбумин и коллаген – через образование пептидных связей, целлюлоза – использование гидроксильных групп.

3. Возможные пути проникновения: дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт, кожа и обонятельные нервы. В саму клетку такие наночастицы могут проникать через мембрану или захватываться клеткой в виде вакуолей. Возможны пути утилизации: агрегация частиц до некоторых размеров в лизосомах и вывод естественным путём.

4

В наночастице сульфида кадмия или диоксида титана при облучении УФ возникает экситон. Если с двух противоположных концов от квантовой точки поставить проводник электронов и дырок, то можно разделить заряды. Следовательно, в среде, где присутствует вода в некотором количестве, возможен следующий механизм: при попадании света в квантовую точку в ней возникает экситон. Электрон перемещается по ферменту, а дырка передаётся на связанную с поверхностью молекулу воды, от которой отщепляется протон и образуется радикал, который реагирует с непредельной органикой, взятой в качестве растворителя. Протон перемещается к молекуле НАД⁺, затем происходит ещё один цикл «разрядки» квантовой частицы и реакция, представленная на рисунке. Далее второй протон образует молекулу H₂ со связанным протоном НАДН

Ч2. Бионанопроволока (биология / медицина)



Что-то отдаленно похожее на объект обсуждения задачи...

Формы	Результаты взаимодействия ДНК
ДНК-репликация	Различные ДНК-структуры с образованными «линиями» односторонней цепи дублирующей структуры
ДНК-выявление	Ковалентные связи между нуклеотидами в ДНК-цепочках
ДНК-полимеризация	1) парадоксальная комплементарная ДНК-цепочка на односторонней ДНК в направлении 5'→3', которая с нуклеотидами соединяется присоединением олигонуклеотида (примера) 2) наличие фосфодиэфирной связи в нуклеотиде участвует ДНК с 3'-атомом или наличие фосфодиэфирной связи в одной цепи односторонней ДНК, которая с 3'-атомом
Деление/репликация	1) наличие парадоксальной односторонней с 3'-атомом односторонней ДНК; 2) различные односторонние участки ДНК

Таблица из задачи... ; Вполне вероятно, что разрабатываемые наноустройства будут иметь наноразмерные электронные компоненты. В таком случае не обойтись без тонких проводящих контактов между ними – нанопроволок. Один из подходов к их созданию – из арсенала молекулярной биологии, основан на идее использования в качестве проводника молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).

Напомним основные сведения о ДНК . Это органический полимер, составленный из 4 типов нуклеотидных мономеров – монофосфорных эфиров соединений азотистых оснований с 2-деокси-D-рибозой. Нуклеотиды связаны в цепь фосфодиэфирной связью, соединяющей 5'-фосфат одного нуклеотида и 3'-гидрофильную группу дезоксирибозы следующего. По этой причине возникает полярность ДНК-цепи: на 5'-конце находится фосфатная группа, а на 3'-конце - ОН-группа, соединенная с 3'-атомом углерода дезоксирибозы. Различные азотистые основания дают начало следующим нуклеотидам: (дезокс)аденозин(фосфату) - А, (дезокс)тимидин(фосфату) – Т, (дезокс)гуанозин(фосфату) – Г, (дезокс)цитидин(фосфату) – Ц. Нуклеотиды пар А -Т и Г -Ц комплементарны друг другу, т.е. именно между ними образуются наиболее прочные водородные связи, две между А и Т, три между Г и Ц. Комплементарное взаимодействие приводит к тому, что в большинстве случаев нативная ДНК присутствует в виде правозакрученной двойной спирали из комплементарных друг другу антипараллельных (антиполярных) нуклеотидных цепей (В-форма).

Что же может служить источником достаточно длинных нитей ДНК? Один из уже применяемых вариантов предполагает использование ДНК бактериофага (вируса) λ , инфицирующего кишечную палочку *E.coli*. Двухцепочечная ДНК λ -фага составлена из 48502 пар нуклеотидов (п.н.) с одноцепочечными комплементарными «липкими» концами длиной по 12 п.н.

1. а) Какова длина молекулы ДНК λ -фага в мкм (1 балл)? б) Обсудите перспективы использования в качестве ДНК-источника сельскохозяйственных растительных культур, скажем, семейства бобовых (2 балла).

Применение ДНК как проводника предполагает возможность соединять с ее помощью участки схем нанoeлектроники.

2. а) Какую форму принимает вирусная ДНК в растворе или цитоплазме *E.coli*? (1 балл)

б) Предложите способ «выпрямления» ДНК и ее иммобилизации на поверхности стекла. Указание: используйте возможность функционализации стеклянной поверхности. (2 балла)

В идеале ДНК-провод должен соединять любые удаленные друг от друга участки нанoeлектронной схемы, т.е. мы должны научиться получать ДНК-цепи различной длины.

Традиционно для гибридизации (изменения нуклеотидного состава) ДНК применяют методы генной инженерии. Ниже перечислены некоторые характерные ферменты, используемые в генной инженерии, и результат их воздействия на ДНК.

Фермент; Результат воздействия на ДНК

ДНК-рестриктаза; Разрезание ДНК-спирали с образованием «липких» одноцепочечных или двухцепочечных «тупых» концов

ДНК-лигаза; Ковалентное связывание нуклеотидов в ДНК-цепочку

ДНК-полимераза; 1) наращивание комплементарной ДНК-цепи на одноцепочечной ДНК в направлении $5' \rightarrow 3'$, начиная с некоторого специально присоединенного олигонуклеотида (праймера)

2) гидролиз фосфодиэфирной связи в неспаренных участках ДНК с 3'-конца, или гидролиз фосфодиэфирной связи в одной цепи спаренного участка ДНК, начиная с 5'-конца.

Дезоксирибонуклеаза; 1) удаление нуклеотидов одновременно с 2-х концов двухцепочечной ДНК, 2) разрушение одноцепочечных участков ДНК

3. а) Предложите схему увеличения длины ДНК с использованием методов генной инженерии или без использования таковых (3 балла). б) Рассмотрите влияние таких факторов, как концентрация ДНК, температура и рН раствора на выход длинных молекул в вашей схеме (2 балла).

К сожалению, проводимость ДНК крайне низка. Для улучшения электропроводности необходимо «металлизировать» молекулу, т.е. осадить на ДНК-цепь наночастицы металла. Этот процесс выглядит следующим образом: вначале ДНК обрабатывают раствором соли соответствующего металла, а затем добавляют сильный восстановитель, как правило, на основе боргидридов (например, $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$). Известно, что в случае солей некоторых металлов (Pd, Pt) удастся покрыть ДНК-спираль слоем наночастиц металла с размером менее 5 нм, в то время, как в случае других металлов (например, Cu) получить металлизированную ДНК-проволоку подобным способом крайне сложно.

4. а) Опишите химические процессы, происходящие при взаимодействии препарата цисплатина (цис-диамминдихлороплатины (II) – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$) с ДНК и последующим восстановлением боргидридом натрия (3 балла). б) В чем причина неуспеха осаждения меди на ДНК подобным способом (2 балла)? в) А как все же получить медную ДНК-нанопроволоку (2 балла)?

Макеева Екатерина Анатольевна

1. а) Какова длина молекулы ДНК ?-фага в мкм (1 балл)? б) Обсудите перспективы использования в качестве ДНК-источника сельскохозяйственных растительных культур, скажем, семейства бобовых (2 балла).

1.а. Необходимо найти следующие данные: расстояние между витками ДНК, среднее количество пар НК на один виток

длина = (количество пар) / (количество пар в витке ДНК) * (длина витка ДНК)

$$L \approx 16 \text{ мкм}$$

1.б. Из клеток растений возможно выделить ДНК. Но ДНК растений гораздо длиннее, чем ДНК фага (длина больше сантиметра), к тому же ДНК растений находится в ядре в скрученном состоянии. Непонятно, можно ли ее будет «развернуть», и даже если да, то не перекрутится ли она сама собой. ДНК будет разная по длине что тоже вызовет проблемы. Получить «клубок проволоки» из нее, возможно, и получится, но практическое значение это будет иметь небольшое. Можно попытаться «нарезать» ее ферментами на маленькие кусочки, но получится смесь из разных отрезков разной длины и разного состава, которую будет сложно иммобилизовать. С ДНК фага работать безусловно проще: карта генома известна, и можно легко оперировать с ДНК перечисленными ниже методами.

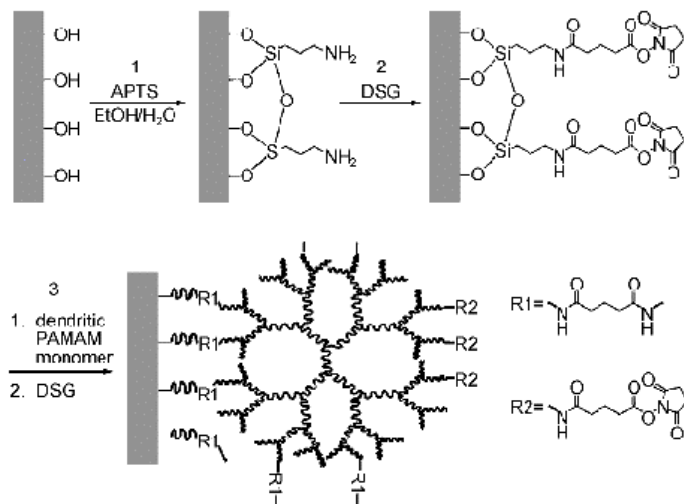
2. а) Какую форму принимает вирусная ДНК в растворе или цитоплазме *E.coli*? (1 балл)

б) Предложите способ «выпрямления» ДНК и ее иммобилизации на поверхности стекла. Указание: используйте возможность функционализации стеклянной поверхности. (2 балла)

2.а. В вирусе – линейная, но после попадания в клетку (инфицирования) приобретает циклическую форму за счет слипания липких концов.

2.б. Выпрямить можно при нагревании: за счет энтропийного фактора она должна разомкнуться (циклические формы всегда имеют меньше степени свободы).

Сначала необходимо модифицировать гидроксигруппы стеклянной поверхности бифункциональными силанами, содержащими группы, к которым можно пришить комплементарные липким концам цепочки ДНК, затем добавить ДНК фага и погреть (чтобы она разомкнулась и «прилипла» к комплементарным концами к комплементарным последовательностям, содержащимся на поверхности)



Для функционализации поверхности стекла может использоваться поли-L-лизин (реагирует с SiOH группами на поверхности), который при взаимодействии с раствором ДНК образует прочные комплексы за счет положительно заряженной второй аминогруппы и фосфатных остатков ДНК.

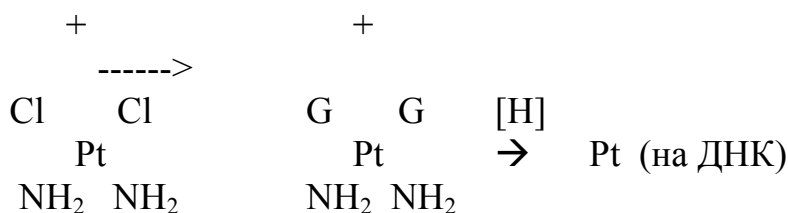
3. а) Предложите схему увеличения длины ДНК с использованием методов генной инженерии или без использования таковых (3 балла). б) Рассмотрите влияние таких факторов, как концентрация ДНК, температура и рН раствора на выход длинных молекул в вашей схеме (2 балла).

4. а) Опишите химические процессы, происходящие при взаимодействии

препарата цисплатина (цис-диамминдихлороплатины (II) – [Pt(NH₃)₂Cl₂]) с ДНК и последующим восстановлением боргидридом натрия (3 балла). б) В чем причина неуспеха осаждения меди на ДНК подобным способом (2 балла)? в) А как все же получить медную ДНК-нанопроволоку (2 балла)?

4. а) Сначала происходит образование комплекса (нуклеофильное замещение хлора в комплексах платины): платина связывает 2 спирали по азотам (близлежащие GG, у них наиболее близкое расстояния к необходимому для оптимальному расположению лигандов в квадрате координационной сферы платины), затем происходит обычное восстановление платины (или образования гидроксида, на котором возможно еще восстановить металл)





4. б) С атомом меди не происходит такого нуклеофильного замещения в комплексах, как с атомами платины. Медь «держится» на ДНК за счет электростатического взаимодействия с отрицательно заряженными фосфатными группами, образуя такие ионные пары далеко не со всеми группами ДНК. Альтернатива состоит в проведении реакции с солью меди в растворителе, стабилизирующем такие ионные пары, например в ДМФА.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. а) Какова длина молекулы ДНК λ-фага в мкм?

В двухцепочечной В-спирали ДНК на каждую пару нуклеотидов приходится 0.33 нм длины. Следовательно, полная длина ДНК фага λ составляет 16 мкм.

б) Обсудите перспективы использования в качестве ДНК-источника сельскохозяйственных растительных культур, скажем, семейства бобовых.

Никаких перспектив. Ни у бобовых, ни у фага λ. ДНК получают из рыболовецких отходов – рыбьих молок (salmon sperm). Бобовые нужно еще надо вырастить, подкармливать, убрать с поля, для продуцирования фага λ (вернее E.coli) тоже нужны питательные среды, нужная температура и т.д. А рыбы молоки – это отходы, выбрасываются за борт десятками, если не сотнями тонн в год. ДНК фага λ хороша для лабораторных исследований, как надежный источник ДНК определенной длины, но для промышленных производств рыба ДНК несомненно дешевле.

2. а) Какую форму принимает вирусная ДНК в растворе или цитоплазме E.coli?

Очевидно, свернутую ☺. Иначе бы она просто не поместилась бы в клетку. Свернутое состояние ДНК в растворе обуславливается общим для всех (не беря в расчет совсем уж жесткие) линейных полимеров свойством образовывать в растворе статистические клубки. Энтропия, как-никак.

б) Предложите способ «выпрямления» ДНК и ее иммобилизации на поверхности стекла. Указание: используйте возможность функционализации стеклянной поверхности.

Вообще, двухцепочечная спираль ДНК – достаточно жесткая структура за счет отталкивания одноименно заряженных фосфатных групп. Длина сегмента Куна для нее равна 53 нм, следовательно, для коротких нанопроводов (соединения «по месту», менее 20 нм) дополнительно выпрямлять ДНК не понадобится.

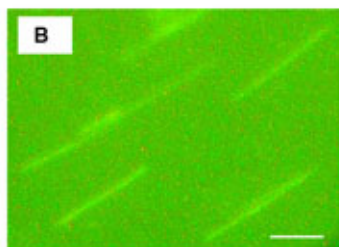
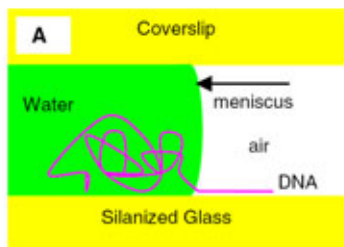
Чаще всего для адсорбции ДНК на стекло или слюду поверхность предварительно покрывают положительно заряженным полимером, поли-L-лизинном, или поли-арнитинном, например, или силанизируют поверхность 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) для создания положительных зарядов. Также в сорбционный буфер добавляют ионы Mg^{2+} . Тем не менее, в нашем случае так поступать нельзя. В АФМ-исследованиях показано, что присутствие на поверхности положительно заряженных полимеров уменьшает жесткость цепи за счет компенсации зарядов фосфатных групп, а наличие ионов магния может приводить к появлению «изломов» цепи по той же причине. То есть адсорбировать-то мы адсорбируем, только еще более свернем полимер. Поэтому необходимо использовать на первый взгляд парадоксальный подход: покрывать поверхность сильным полианионом и иммобилизовать в «контрольных точках» прохождения провода ДНК-связывающие белки, например ДНК-связывающий домен FokI эндонуклеазы или использовать химическую пришивку, например тем же иммобилизованным цисплатином.

Еще один оригинальный способ (да, я тоже нашел этот обзор 😊) основан на применении капиллярных сил. На предварительно силанизированную (таким образом, гидрофобизованную) поверхность стекла наносят ДНК из капли жидкости, зажатой между подложкой и покровным стеклом, как показано на рисунке. Один конец цепи химически пришивается к подложке, после чего каплю жидкости постепенно смещают. На правом рисунке представлено АФМ-изображение иммобилизованных таким образом молекул ДНК. Присутствие ионов магния в данном случае увеличивает процент «выпрямленных» цепей.

Также можно растягивать молекулы ДНК, химически пришив один конец на подложку и приложив постоянное электрическое поле в нужном направлении. За счет явления электрофореза отрицательно заряженная молекула ДНК будет пытаться двигаться в направлении анода. Но поскольку она иммобилизована одним концом, то результатом будет ее выпрямление. Далее для закрепления необходимо пришить к подложке и второй конец молекулы.

3. а) Предложите схему увеличения длины ДНК с использованием методов геной инженерии или без использования таковых.

Как уже было сказано, самым дешевым источником ДНК являются рыбы и молоко. Длина ДНК одной хромосомы составляет порядка нескольких десятков



миллионов пар оснований, если только ее не порвали (в прямом смысле, например при перемешивании) в процессе выделения. Так что не вижу смысла дальнейшего наращивания длины ДНК. Нужно

всего лишь раскусать эту разнородную ДНК различными рестриктазами (также можно делать «недорестрикт») и центрифугированием в градиенте NaCl

выделить фрагменты необходимой молекулярной массы, т.е. длины. Тем не менее, раз задание есть, его надо решить ☺.

Проще всего эту проблему можно решить, используя фермент теломеразу, которая удлиняет 3'-конец ДНК, содержащий теломерные повторы одноцепочечной ДНК, составленной из таких же теломерных повторов.

Допустим, что у нас есть неизвестный, но однородный препарат ДНК (то есть все молекулы ДНК в нем идентичны), например ДНК фага λ . Допустим, что у нас его много, и мы можем провести все необходимые исследования.

Итак, берем аликвоту препарата, обрабатываем его различными рестриктазами по отдельности и вместе, разгоняем по молекулярным массам на фореze и составляем карту рестрикции нашей ДНК. Выбираем ту рестриктазу, для которой есть только 1 сайт рестрикции и он расположен как можно ближе к концу молекулы. Обрабатываем ей уже препаративное количество ДНК, центрифугируем в градиенте NaCl, выделяя высокомолекулярную фракцию, дефосфорилируем 3'-конец фосфатазой. К ДНК, теперь содержащей липкие концы, добавляем искусственно синтезированную пару комплементарных олигонуклеотидов, содержащих на 5' нужные нам липкие концы, на 3' – пять-шесть повторов TTAGGG. Сшиваем разрезы лигазой, опять проводим процедуру очистки ДНК. Это были приготовления ☺. Теперь добавляем теломеразу, свободные трифосфаты и спокойно контролируем длину целевой ДНК временем реакции. Далее нужно будет добавить праймер: 5'-(CCCTGG)₄-3' и достроить вторую цепь на этом праймере при помощи ДНК-полимеразы. Ее нужно взять без 5'-3' экзонуклеазной активности и проводить реакцию достаточно долго, чтобы случайным образом присоединяющиеся праймеры, многократно инициировав полимеразную реакцию, достроили-таки нашу ДНК. Многочисленные разрезы затем сшиваем лигазой.

б) Рассмотрите влияние таких факторов, как концентрация ДНК, температура и pH раствора на выход длинных молекул в вашей схеме.

Уф... Даже не знаю, как ответить на этот вопрос. Единственный правильный ответ: сложно влияет. Универсального рецепта нет, на каждую перечисленную операцию есть набор эквивалентных протоколов, своего рода поваренная книга, содержащая по несколько рецептов, что и как можно проводить. Не удастся с одним рецептом – бери другой и пробуй. Знать все протоколы используемых операций невозможно, чаще всего в голове держат только наиболее часто используемые, остальные смотрят по мере надобности. Более того, мало кто знает, как же влияет тот или иной компонент, изменение тех или иных условий (и мало кто хочет проверять это на собственных образцах). В протоколе написано, что у большинства исследователей получается именно по этой схеме. Кстати, иногда условия протоколов могут даже противоречить друг другу ☺. В общем, сплошной инструментализм. Но эффективный. Через руки молекулярных биологов проходит такое громадное количество разнородного материала, что кропотливо подбирать оптимальные условия было бы недопустимой тратой времени. Хорошим источником информации в рунете является раздел «Методы» сайта molbiol.ru, в

англоязычной части сети – бывшие протоколы Humana Press, теперь расположенные на сайте springerprotocols.com.

Если используются коммерческие наборы для проведения, например, полимеразной реакции, то есть и коммерческий буфер от производителя, в котором эту реакцию нужно осуществлять, и протокол процесса. Состав буфера, как правило, не разглашается, но производитель гарантирует, что именно в нем при соблюдении всех описанных в протоколе условий вероятность успеха близка к 100%.

Несмотря на все вышесказанное, задача есть задача. И отвечать на вопрос надо. Рассмотрим влияние перечисленных факторов на процесс, например, лигирования («зашивания») ДНК. Известно, что для достижения наилучшего выхода целевой ДНК лучше в сего использовать концентрации ДНК, не превышающие 10 мкг/мл. При более высоких концентрациях фермент начинает катализировать неспецифическое сшивание тупых концов, образование так называемых конкатамеров. Оптимум рН для каждого применяемого фермента свой, для большинства он лежит в области 7.5-8.2, следовательно, отклонения от этого оптимума вызовут снижение скорости реакции или при экстремальных значениях рН денатурацию фермента. Температуру советуют поддерживать 14-16°C с инкубацией ночь или (что менее предпочтительно) комнатной с инкубацией 0.5-3 часа. Вероятно, это связано с подвижностью несшитых цепей ДНК, потому что оптимум, например Т4 ДНК-лигазы лежит выше этих температур. При использовании этого фермента, кстати, требуется обязательное присутствие 1мМ АТФ и ионов магния (АТФ является кофактором, магний – неотъемлемый спутник АТФ, образуя комплекс с трифосфатом, ориентирует нужным образом АТФ в активном центре фермента). Стоит отметить, что даже при соблюдении всех этих условий процесс может не пойти, в протоколах коммерческих наборов есть целые страницы причин, которые могут мешать, и способов их устранения.

4. а) *Опишите химические процессы, происходящие при взаимодействии препарата цисплатина (цис-диамминдихлороплатины (II) – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с ДНК и последующим восстановлением боргидридом натрия.*

Цисплатин является активным электрофильным агентом, образующим мостик между двумя нитями ДНК или внутри одной нити. В водном растворе активная частица - $[Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]$ или диакваформа. Они взаимодействуют с N7 аденина и гуанина с отщеплением воды. При избытке цисплатина вся ДНК оказывается сшита платиновыми мостиками. При последующем восстановлении $Na[BH_4]$ платина восстанавливается до металла, формируя проводящие кластеры.

б) *В чем причина неуспеха осаждения меди на ДНК подобным способом?*

Во-первых, подобные комплексы меди вызывают появление разрывов в цепи ДНК за счет связывания с гидроксильными остатками дезоксирибозы с образованием хелатных комплексов. Но даже если использовать обычный нитрат меди, который ничего не рвет, а просто как и все положительные ионы, взаимодействует с фосфатными группами ДНК, восстановление боргидридом

приведет к получению не металлической меди, а непонятно чего, в книжках по неорганике обычно называемого «гидридом меди». Именно в кавычках. Это соединение медленно разлагается водой. Если же взять менее активный восстановитель, например аскорбат в присутствии того же нитрата меди, то равномерно покрыть ДНК медными кластерами тоже не получается, вместо этого они осаждаются неспецифически на подложке. Используя высокую концентрацию ионов калия и натрия, можно существенно уменьшить неспецифический сигнал, но цельных медных нанопроводов все равно не получается. Видимо вследствие слишком редкой посадки ионов меди на ДНК.

в) А как все же получить медную ДНК-нанопроволоку?

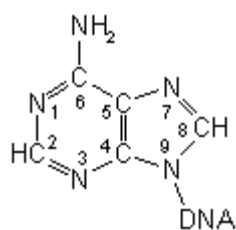
А надо? ☺ Медь легко окисляется, золотые и платиновые нанопровода куда более стабильными. И еще раз придется самому себе сказать: раз вопрос есть, на него надо отвечать. Надо сначала активировать ДНК той же платиной, как описано в пункте **3а**, восстановить цисплатин, получив металлические зародыши на ДНК, а затем уже использовать аскорбат + нитрат меди.

Харламова Марианна Вячеславовна

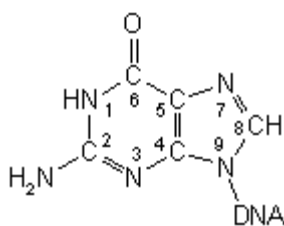
1)

Длина одного нуклеотида равна 0,34 нм. Двухцепочечная ДНК λ-фага составлена из 48502 пар нуклеотидов (п.н.) с одноцепочечными комплементарными «липкими» концами длиной по 12 п.н. Тогда длина ДНК составляет $48514 \cdot 0,34 = 16,5$ мкм.

Участок ДНК, на котором закодирована информация о каком-то одном белке, называется геном. Средняя длина ДНК, кодирующая один ген, обычно соответствует приблизительно 1000 пар нуклеотидов. На одной молекуле ДНК обычно располагается большое количество генов, а также последовательности,



Adenine (A)



Guanine (G)

оказывающие влияние на их активность, и некодирующие последовательности, роль которых пока неясна. Растения имеют 35-40 тысяч генов, у человека их около 70 тысяч. Длина ДНК растений достаточно велика и может использоваться для создания на ее основе нанопроволок.

2)

Бактериофаг - вирус, поражающий клетки бактерий. Бактериофаг прикрепляется к оболочке бактерии своими отростками и с помощью ферментов растворяет ее. В клетки бактерии попадает ДНК бактериофага. Белковая оболочка вируса при этом остается снаружи, а его ДНК встраивается в ДНК бактерии. Зараженная бактериальная клетка вместо собственных ДНК и белков начинает синтезировать новые вирусы. В одной клетке, таким образом, появляются десятки и сотни бактериофагов, которые проникают в клетки других бактерий и поражают их. Вирусы вызывают ряд заболеваний у растений, грибов, животных и человека. Например, вирус табачной мозаики проникает в клетки листьев табака, разрушает хлорофилл, и лист становится

пятнистым. Известны вирусные заболевания человека: оспа, грипп, корь, полиомиелит, бешенство и др.

При иммобилизации ДНК на поверхности стекла можно получить ДНК-биочипы. ДНК-биочипы различают в зависимости от материала подложки и метода иммобилизации фрагментов ДНК. Самым первым появился метод иммобилизации фрагментов ДНК в объеме небольших капель или блоков геля – этот метод был разработан в ИМБ РАН российскими учеными во главе с академиком А.Д. Мирзабековым, первые публикации об этом методе - это Lysov et al., 1988 и Khrapko et al., 1989.

Затем был предложен метод иммобилизации фрагментов ДНК на поверхности стекла или реже – полимера. Обычно это микроскопное стекло размером 25 мм x 76 мм.

Различают два основных типа таких ДНК-биочипов в зависимости от природы используемых фрагментов ДНК: для производства олигонуклеотидных биочипов используют химически синтезированные одноцепочечные олигонуклеотиды длиной 20-75 н.о.; а для кДНК-биочипов – двухцепочечные фрагменты ДНК из библиотек кДНК длиной 100-2500 н.о., размноженные в бактериальных клетках или с помощью ПЦР.

ДНК-биочипы с иммобилизацией фрагментов ДНК на твердой поверхности получили наибольшее применение в биологии и медицине.

Для независимого синтеза ДНК -зондов, среди которых выделяют двухцепочечные фрагменты ДНК и олигонуклеотиды, используются различные методы. Один из них – полимеразная цепная реакция – позволяет получить ген-специфичные ампликоны размером от нескольких сотен до нескольких тысяч пар оснований. Обычно, используя специфические праймеры, амплифицируют открытые рамки считывания, представляющие собой потенциальные белок-кодирующие последовательности. Оптимальная длина ампликонов для иммобилизации на ДНК-матрицах составляет 200-800 пар оснований, хотя фрагменты длиной до 1,3 тысяч пар оснований также используются. В таких матрицах каждый ДНК-зонд соответствует одному гену. Двухнитевые фрагменты ДНК наносятся на положительно заряженную поверхность ДНК-матриц. Для модификации поверхности матриц обычно используется полилизин (poly-L-lysine) или 3-аминопропил-триметоксисилан (APS). Иммобилизация фрагментов ДНК на поверхности матрицы осуществляется благодаря электростатическому взаимодействию отрицательно заряженного фосфатного остова нуклеиновой кислоты и положительно заряженной поверхности матрицы, а также за счет образования ковалентных связей между остатками тимина и аминокруппами, расположенными на поверхности матрицы, при облучении ультрафиолетом. Среди преимуществ изготовленных таким образом матриц следует отметить высокую специфичность при гибридизации, высокую чувствительность и их низкую стоимость. В качестве альтернативы некоторые коммерческие поставщики предлагают большие коллекции 50-80-мерных олигонуклеотидов, синтезированных фосфорамидным методом. И в том, и в другом случае

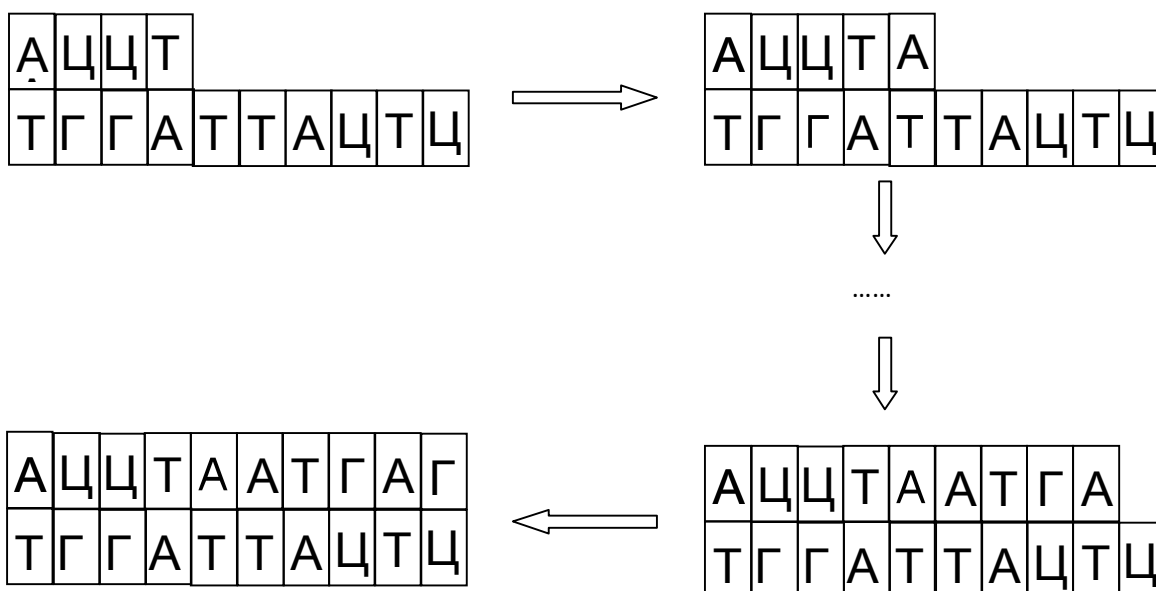
автоматическая локализация ДНК-зондов, находящихся в специальном буфере, на химически модифицированную поверхность матрицы осуществляется механическими роботами. Существуют две технологии нанесения: контактная и бесконтактная. Контактные роботы -принтеры наносят ДНК-зонды на поверхность матриц пинами различной формы, которые погружаются в раствор и переносят маленькие капельки специфических ДНК-зондов на поверхность матрицы. Размер локализованных таким образом ДНК-зондов составляет всего 150 мкм в диаметре. Бесконтактные принтеры используют технологию типа струйного принтера. Основное преимущество таких матриц – их стандартные размеры, что обеспечивает широкий выбор роботов-принтеров, оборудования для проведения гибридизации, лазерных сканеров и программного обеспечения для обработки результатов эксперимента. Исторически первым было изготовление ДНК-матрицы на предметном стекле, поэтому размер матриц 25x75 мм и толщина 1,0-1,2 мм не изменились. Однако плотность размещения ДНК-зондов на таких матрицах ниже по сравнению с матрицами Affymetrix – порядка 10 000-30 000 ДНК-зондов.

3)

Схема увеличения длины ДНК:

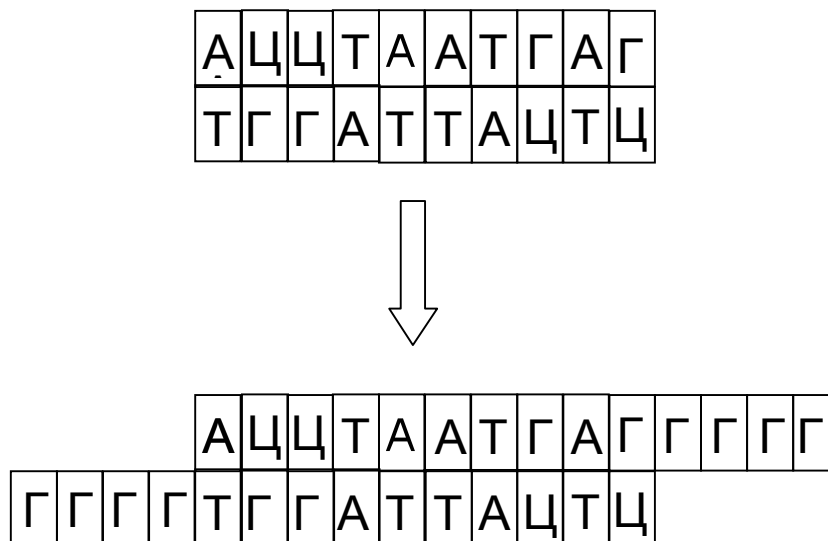
1) Удлинение цепочки ДНК происходит при воздействии на исходную молекулу ферментов – *полимераз* (рисунок). Для работы полимеразы необходимо наличие:

1. одноцепочечной матрицы, которая определяет цепочку добавляемых нуклеотидов по принципу комплементарности оснований;
2. праймера – двухцепочечного участка, который присоединен к матрице, и к которому присоединяются свободные нуклеотиды;
3. свободных нуклеотидов в растворе.



Действие полимеразы

Существуют полимеразы, которым не требуются матрицы для удлинения цепочки ДНК. Например, терминальная трансфераза добавляет одинарные цепочки ДНК к обоим концам двухцепочечной молекулы (рисунок).



Действие терминальной трансферазы

Вероятно, что при длине ДНК, получаемой по данному механизму, не зависит от изначальной концентрации ДНК, а зависит только от присутствия ферментов-полимераз. Оптимальной температурой этого процесса является 72°. При изменении температуры выход реакции уменьшается. Оптимальная pH среды для реакции - слабощелочная.

4)

С нуклеотидными основаниями ДДП (дихлородиамминплатина, синоним цисплатина, DDP) образует продукты вытеснения обоих атомов хлора из координационной сферы Pt. С пуриновыми нуклеотидами атом платины связывается не через экзоциклическую аминогруппу, как можно было бы предположить, а через гетероциклический атом азота N7, образуя комплексы состава цис-Pt(NH₃)₂(Guanine-N7)₂ и цис-Pt(NH₃)₂(Guanine-N7)(Adenine-N7). Резкое преобладание первых (выявленное в конкурентных реакциях) объясняется образованием дополнительной водородной связи между протоном аминогруппы и экзоциклическим C6-кислородом гуанина. С цитозином связывание происходит через N3, с тиминем и урацилом в нейтральном растворе оно слабо. Ряд "предпочтений" можно построить следующим образом: Guanine-N7 >> Adenine-N7 > Adenine-N1 > Cytidine-N3 >> Thymine & Uracil. Наличие фосфатной группы в 5'-положении фуранозного цикла ускоряет реакцию из-за образования водородных связей между кислородом фосфата и протонами амминных лигандов.

Взаимодействие цисплатина с одноцепочечными ДНК приводит к образованию локальных группировок GG-DDP, GXG-DDP, GA-DDP, в порядке уменьшения сродства. Цисплатин, таким образом, "сшивает" соседние основания одной цепи ДНК, причем структуры гуанин-ДДП-гуанин образуются

даже "через один" нуклеотид (обозначен X). В двухцепочечной ДНК цисплатин образует аналогичные уже описанным сшивки. Рентгеноструктурные исследования показали, что форма двойной спирали при этом практически не искажается. Цис- и транс-дихлородиамминплатина во взаимодействиях с ДНК отличаются только количеством образуемых водородных связей. Причем, если первое вещество имеет противораковую активность, то второе вещество никакой противораковой активности не обнаруживает. Дальнейшее восстановление боргидридом натрия приводит к осаждению платины на ДНК, в результате получаем ДНК, покрытую наночастицами платины.

Подобным способом получить медную ДНК -проволоку не удастся, поскольку аналогичное медное соединение не будет образовывать локальные группировки с молекулой ДНК. Более того, по литературным данным, некоторые ионы металлов, среди которых медь, кадмий и ртуть, даже при малых концентрациях приводят к локальным повреждениям ДНК: распаду двойной спирали, изменению ее формы и переходу к так называемому хугстиновскому спариванию с поворотом оснований на 180°.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. а) Длина молекулы ДНК равняется приблизительно 16 мкм (16,01358). Длина одной пары нуклеотидов – 0,33 нм, а общее количество п.н. – 48502+24.

б) Скорее всего, можно использовать ДНК различных вирусов, паразитирующих на данном виде растений.

2. а) Обычно вирусная ДНК принимает форму кольца.

б) Если к стеклянной поверхности «приклеить» липкий конец, комплементарный тому, что образуется при действии на такую вирусную ДНК ДНК-рестриктазы. Однако возможен более простой способ. Так как ДНК-рестриктаза оставляет 3'-конец, на котором находится ОН группа, то можно связать эту группу с поверхностью стекла (например, с образованием полуацеталей).

3. а) Возьмём вирусную кольцевую ДНК и добавим к ней ДНК-рестриктазу, затем добавим необходимые количества нуклеотидов и ДНК-полимеразу, а потом дезоксирибонуклеазу, которая оборвёт синтез ДНК-цепочки. Другой способ может заключаться в следующем: расщепление ДНК с помощью рестриктазы и связывание липких концов с помощью ДНК-лигазы.

б) Температура всегда влияет на синтез ДНК не самым лучшим образом, так как при не очень больших температурах происходит изменение структуры ДНК, рН так же может «убить» ДНК, поэтому следует поддерживать рН соответствующий внутриклеточному.

4. а) Соединения платины координируются к фосфатным группам, далее при восстановлении атомы собираются сначала в кластеры, где их степень окисления постепенно уменьшается, а затем при полном восстановлении превращаются в наночастицы размером 5 нм, которые координированы к фосфатным группам и, при этом, покрыты оболочкой из аммиачных групп.

б) Комплексы меди (2+) несколько меньше по размерам, чем комплексы платины (2+), что связано с ионными радиусами соответствующих элементов (Cu^{2+} - 0,71, Pt^{2+} - 0,8 Å). И

соединения меди могут проникать во внутренние участки ДНК, разрушая её структуру, при этом медь может связываться с азотистыми основаниями. Вдобавок, при восстановлении меди не происходит образование кластерных структур, что так же не способствует формированию наночастиц на поверхности ДНК.

в) Возможно получить такие структуры удастся при использовании соединений меди (1+) и её комплексов, тогда размер комплексов больше, а, следовательно, при обработке не будет происходить разрушения ДНК. А восстановление будет протекать более быстро, что приведёт к образованию наночастиц. Другой способ – осаждение уже готов наночастиц на поверхность ДНК. ДНК обрабатываются раствором, содержащим наночастицы меди, а затем смесь нагревается до небольших температур с целью создания условий для изменения координирующих агентов, тогда появляется возможность образования связей с кислородами фосфатной группы.

ЧЗ. Нановесы (биология / медицина)

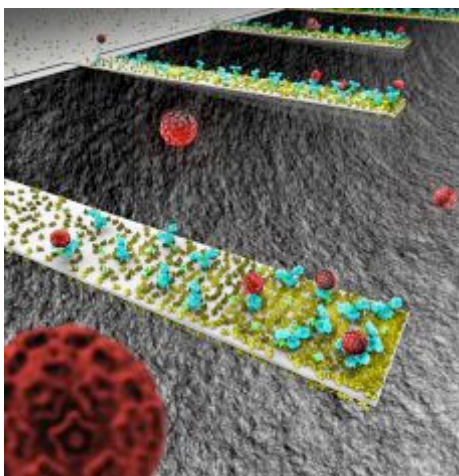


Рис.1. Захват весами-кантилеверами биологических объектов (схема) ; Недавно учеными из Университета Пэрдью (США), была разработана технология формирования биосенсоров, использующих принцип нановесов на основе кремниевых кантилеверов (гибких консолей сверхмалых размеров), покрытых антителами для детектирования биологических объектов, экспонирующих специфичные для данных антител антигены. Суть работы устройства, как и других аналогичных типов нановесов, заключалась в изменении резонансной частоты колебания кантилевера при связывании нанесенными на кантилевер антителами специфичного антигена. Размеры такого кантилевера составляют всего $2000 \times 300 \times 50$ мкм, что позволяет размещать десятки или даже сотни подобных сенсоров, идентифицирующих различные биомолекулы по массе на

одном микрочипе. Дальнейшее совершенствование технологии заключалось в создании поверхностного слоя пористого кремния на одной из сторон кантилевера, что позволило увеличить эффективную площадь рабочей поверхности до $0,1 \text{ м}^2$.

Оцените возможности обнаружения белка с молекулярной массой 1000 кДа с помощью предложенной модели нановесов, а также сравните пределы обнаружений и диапазоны измерений «исходной» и усовершенствованной модели, если площадь, занимаемая одним антигеном, составляет 50 нм^2 (5 баллов). Введите необходимые Вам для расчета допущения сами. Предложите способы дальнейшего улучшения конструкции нановесов для детектирования биомолекул (3 балла). Опишите метод формирования таких кантилеверов (2 балла).

Макеева Екатерина Анатольевна

Предложите способы дальнейшего улучшения конструкции нановесов для детектирования биомолекул (3 балла).

Возможно повышение коэффициента добротности кантилевера (например, проводя измерения в вакууме).

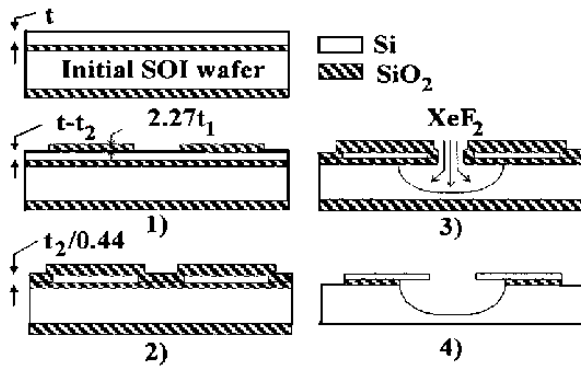
Изменение (оптимизация) размеров кантилевера. Классическая теория резонаторов предполагает, что при снижении размеров снижается масса кантилевера и масса слоя молекул на нем, что позволяет улучшать чувствительность.

Толщина слоя антител может быть сопоставима с толщиной кантилевера, таким образом, изменяются механические свойства.

Специальные покрытия поверхности, чтобы не «садился» мусор.

Опишите метод формирования таких кантилеверов (2 балла).

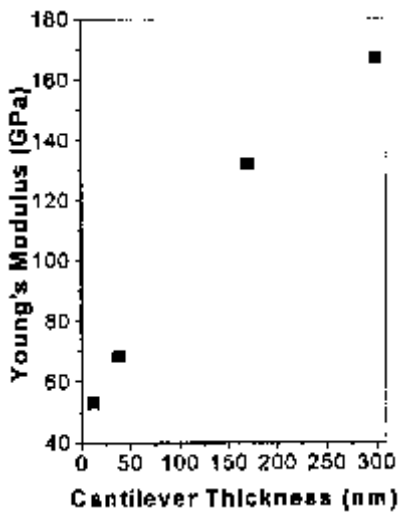
На подложке делают слой SiO_2 с нанесенным на нее монокристаллическим кремнием. Затем слой кремния окисляют кислородом, чтобы сверху вырос слой SiO_2 (толщина кремневого слоя уменьшается на контролируемую величину t_1). «Заготовки» будущих кантилеверов наносятся с помощью фотолитографии. SiO_2 вне «заготовок» кантилеверов травливается HF (на кремний HF не действует, заготовки закрыты маской). Затем проводится второе, сухое, окисление, в результате которого происходит полное окисление слоя кремния в «незакрытых» маской зонах. Затем вытравливают небольшое окошко и с помощью XeF_2 вытравливают подложку (SiO_2 с XeF_2 не взаимодействует). Затем удаляют все защитные слои SiO_2 и получают готовые кантилеверы.



Оцените возможности обнаружения белка с молекулярной массой 1000 кДа с помощью предложенной модели нановесов, а также сравните пределы обнаружений и диапазоны измерений «исходной» и усовершенствованной модели, если площадь, занимаемая одним антигеном, составляет 50 нм² (5 баллов). Введите необходимые Вам для расчета допущения сами.

Предположения:

массой рецепторов пренебрегаем, модуль Юнга не зависит от нанесенных на поверхность рецепторов



Для 50 нм толщины модуль Юнга составляет 70 ГПа.

Считаем добротность = 20

Коэффициент жесткости кантилевера выражается через коэффициент модуль Юнга для кремния и размеры:

$$k = 0.25E wt^3/l^3$$

где E – модуль Юнга, w – ширина, t – толщина, l – длина.

Резонансная частота выражается по формуле осциллятора:

$$f_0 = 0.162 * (E/\rho)^{0.5}$$

Частота кантилевера (тоже, что и ω_0)

$$f_0 \approx 0.162(E/\rho)^{1/2} t/l^2$$

ρ - плотность кремния $2.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

Если считать, что масса Δm белка расположилась вся на конце кантилевера, то сдвиг частоты будет

$$2\pi\Delta f_0 \approx (35Ewh^3)^{1/2} [(33m_c l^3)^{-1/2} - (33m_c l^3 + 140\Delta m l^3)^{-1/2}]$$

где m_c – масса кантилевера

Что в предположении $\Delta m/m_c \ll 1$ приведет к:

$$\Delta f_0/\Delta m \approx 2.12f_0/m_c$$

Таким образом, чем тоньше кантилевер, тем больше будет изменение резонансной частоты на единичный прирост массы. Однако, у толщины есть предел, так уже 12 нм кантилевер будет состоять из примерно 22 атомных слоев кремния (однако такие размеры приводят к еще удовлетворительным характеристикам добротности)

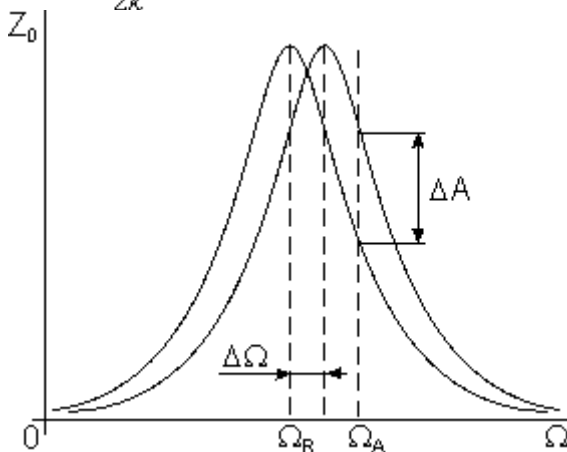
Повышение коэффициента добротности: от 5 на воздухе, до 10000 в высоком вакууме.

По литературным данным чувствительность кантилеверов составляет примерно

$$0,5 \omega_0 / m_c$$

Смещение резонансной частоты:

$$\Delta\Omega \approx -\frac{\omega_0}{2k} F'_{ts}$$



$$\Delta A \approx \Delta\Omega \frac{dZ_0}{d\Omega}(\Omega_A) \approx -\left(\frac{2Z_{\max}Q}{3\sqrt{3}k}\right) F'_{ts}$$

По критерию Релея (на самом деле слишком жесткий):

$$\Delta A = 0,5 Z_{\max}$$

The Young's modulus for ultrathin silicon cantilever beams used in these calculations was 70 GPa (19), and the density of silicon used was $2.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (20). By using these values, one may then estimate the minimum detectable frequency shifts (see supporting information).

Евтушенко Евгений Геннадиевич

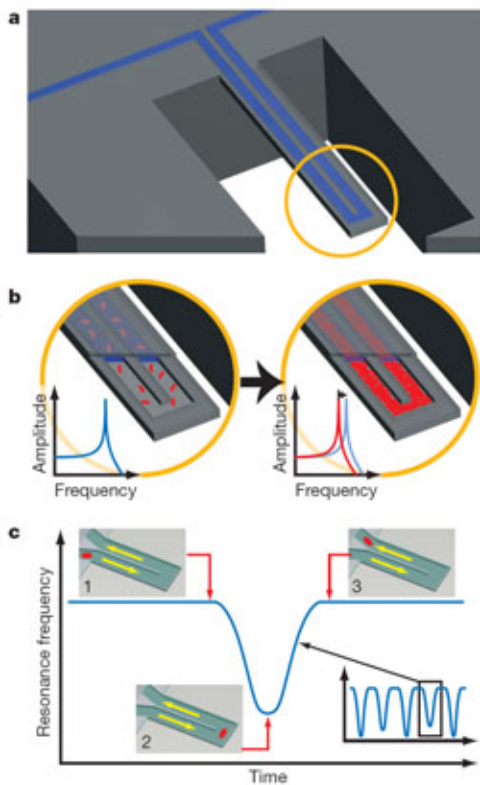
Прежде всего, хочется отметить, что в задаче описан какой-то очень плохой нанодатчик. Длина балки составляет 2 мм! Это не то что микро-, а очень даже макробалка. И как уместить «десятки и даже сотни подобных сенсоров на одном микрочипе», для меня остается загадкой. Современные микрорезонаторы имеют размеры не более 50 мкм в длину, 1 мкм в ширину и 0.5 мкм в толщину. Вот таких действительно можно уместить на чипе много. К тому же для того, чтобы получить действительно высокие чувствительности по массе, необходимо изготовить как можно более легкий (а следовательно, миниатюрный) и гибкий нанорезонатор.

Кстати, я нашел статью, посвященную описываемым в задаче резонаторам. И использовались там действительно кантилеверы совсем крохотных размеров: длиной 3-5 мкм, шириной 1.5 мкм и толщиной всего в 20-30 нм. В ней обсуждаются эффекты, возникающие, когда толщина балки сравнима с толщиной адсорбируемого слоя и модуль Юнга кантилевера оказывается зависимым от свойств этого слоя.

Оцените возможности обнаружения белка с молекулярной массой 1000 кДа с помощью предложенной модели нановесов, а также сравните пределы обнаружений и диапазоны измерений «исходной» и усовершенствованной модели, если площадь, занимаемая одним антигеном, составляет 50 нм². Введите необходимые Вам для расчета допущения сами.

Для решения поставленной задачи необходимо рассмотреть вынужденные колебания в жидкости гибкой балки с известными размерами и модулем упругости материала, что является нетривиальной задачей. Дело в том, что для такой системы встает проблема не то что вычисления, а хотя бы оценки коэффициента гидродинамического сопротивления. Он уже не описывается простой общеизвестной формулой (закон Стокса, $F = 6\pi r\eta \cdot v$) для сферического тела при ламинарном движении жидкости. Теоретический нижний предел детектируемой массы такого кантилевера ограничивается термическим шумом системы. Можно было бы провести вычисления для вакуума, то есть отсутствия сопротивления среды, но эти оценки нам никак не помогут. Добротность лучших кантилеверов в вакууме достигает 40000, а лучших кантилеверов в жидкости – всего 300. Разница в два порядка! А ведь ширина резонансного пика, определяющая чувствительность системы, связана с добротностью прямым соотношением $\Delta\omega = \omega_0 Q$, где $\Delta\omega$ - полная ширина пика на 0.7 максимальной амплитуды. Единственное, что с уверенностью можно сказать в данной задаче, это то, что для усовершенствованной модели верхний предел обнаружения в $\frac{0.1}{2 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^{-4}} = 1.7 \cdot 10^5$ раз выше, чем для исходной.

Предложите способы дальнейшего улучшения конструкции нановесов для детектирования биомолекул. Опишите метод формирования таких кантилеверов.

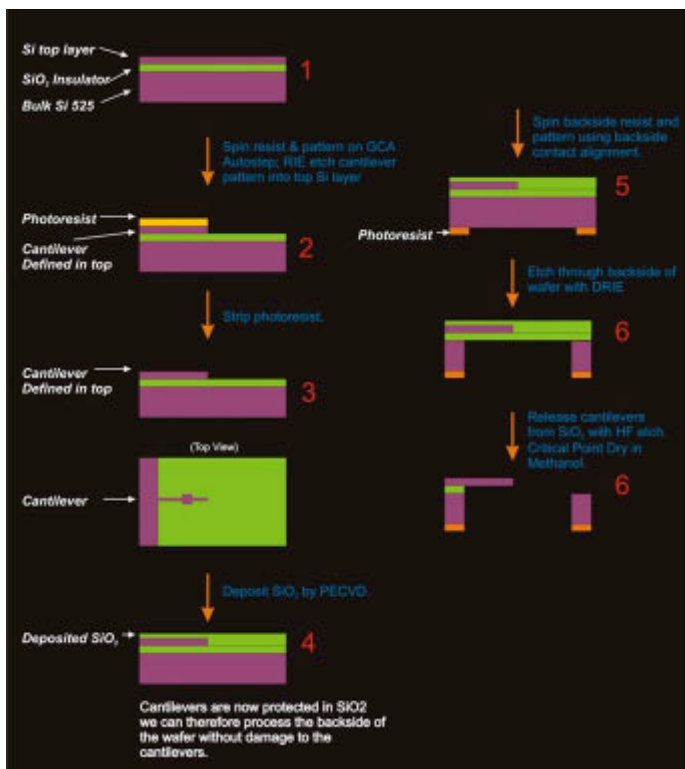


Как уже было сказано, колебания балки в жидкости сильно демпфированы из-за сопротивления среды. Не так давно был предложен принципиально иной подход к конструированию нанорезонаторных устройств для детектирования процессов связывания антигена с антителом в реальном времени. Балка такого резонатора помещена в вакуум для достижения наименьшего сопротивления среды, а определяемый раствор проходит по каналу внутри нее (см. рис.). В процессе измерения происходит сканирование частоты колебаний каждые 300 мс для поиска положения резонанса. Добротность данного резонатора составляет 15000 и практически не зависит от того, воздух находится внутри канала или жидкость. Пока по этому направлению появилась только одна статья, и резонаторы далеки от совершенства, но мы с

нетерпением ждем продолжения исследований. Тем не менее, уже для представленного прототипа с размерами $200 \times 33 \times 7$ мкм и каналом 8×3 (ширина \times высота) мкм чувствительность (в петле канала) составляет 300 аг (а теоретически оцененная, исходя из уровня термического шума в 1 аг), то есть позволяет детектировать единичные бактериальные клетки и даже единичные

золотые наночастицы. В статье экспериментально подтверждена такая возможность. Следовательно, используя в таких устройствах принцип сэндвич анализа со вторыми антителами, мечеными наночастицами золота, можно уже на прототипе достигнуть уровня детектирования единичных молекул антигена любого размера (главное чтобы он имел хотя бы 2 антигенных детерминанты для осуществимости сэндвич-иммуноанализа).

Такие микрорезонаторы изготавливались из пластины кремния-на-изоляторе (SOI). Методом прямой лазерной литографии (direct laser lithography)



и реактивного ионного травления (RIE) тонкого слоя кремния формировались каналы, затем верхний слой кремния шлифовался для получения нужной высоты каналов. Последующим химическим травлением удалялся подлежащий слой оксида кремния, таким образом, высвобождая кремниевую пластину толщиной 3 мкм с вырезанными на ней каналами. Этот слой кремния переносился на отполированную пластину SOI и сверху закрывался еще одной тонкой пластиной кремния. Полученная стопка спекалась для скрепления. Дальнейшие процедуры ничем не отличаются от производства обычных кантилеверов (см. рисунок), кроме необходимости точного соответствия литографических масок, тем не менее, приведем их. На слой кремния опять наносится позитивный фоторезист, засвечивается по маске ультрафиолетом, удаляется засвеченный полимер, производится RIE до слоя оксида кремния, удаляются остатки фоторезиста, методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) наносится предохраняющий слой оксида кремния. Затем пластина переворачивается, на обратную сторону наносится позитивный фоторезист, проводится глубокое реактивное травление (DRIE) основного слоя кремния и, наконец, высвобождение балки путем мокрого травления в HF.

Харламова Марианна Вячеславовна

Способы дальнейшего улучшения конструкции нановесов для детектирования биомолекул:

- 1) Создание кантилеверов с широким диапазоном измерений, то есть способных идентифицировать биомолекулы с различными массами. В частности, увеличение чувствительности пьезодатчика, уменьшение предела обнаружения.
- 2) Уменьшение площади поверхности, занимаемой одним антигеном, благодаря чему возможно увеличить эффективность работы кантилевера.

Немодифицированные кантилеверы делают следующим образом:

Вырезают пластинку из монокристалла кремния нужного размера, затем производят модификацию поверхности разветвленным или неразветвленным полиэтиленмином (РПЭИ), а также 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС). Затем к модифицированной поверхности «пришивают» антитела.

Модифицированные кантилеверы делают практически также: однако перед модификацией поверхности производят анодирование кремния в растворе HF.

Ч4. Нанодоктор (биология / медицина)



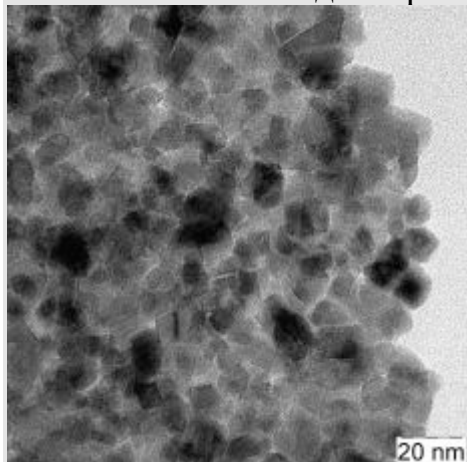
Больной.



Типовая карета скорой помощи.



Вы в качестве нанодоктора.



Наночастицы оксида железа.

Вы - медицинский нанотехнолог . В Вашу лабораторию направляют больного с подозрением на рак желудка. **Необходимо:**

Уточнить диагноз:

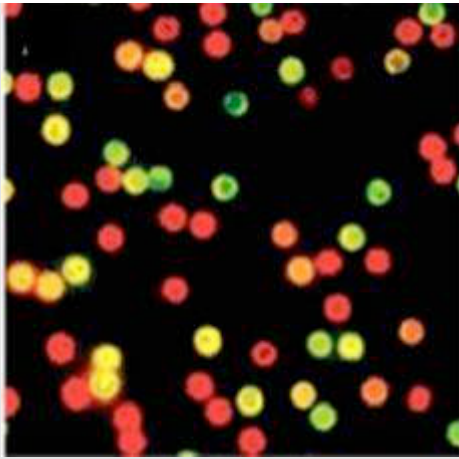
1. Определить локализацию опухоли, ее размер
2. Степень ее кровоснабжения
3. Выявить метастазы, их размеры и степень кровоснабжения

Провести комплексное лечение с использованием:

1. Высокотоксичных для организма химиопрепаратов
2. Быстро разрушающихся в организме биопрепаратов и клеток:
3. провести энзимотерапию
4. провести иммунотерапию
5. провести генную терапию
6. провести клеточную терапию
7. Физических методов лечения:
8. точечной гипертермии
9. точечной фотодинамической терапии

В лаборатории имеются:

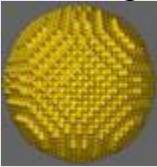
- 1) Различные типы наночастиц:
 - наночастицы оксида железа
 - квантовые точки
 - полимерные наночастицы
 - наночастицы золота, интенсивно поглощающие и рассеивающие свет
 - дендримеры
- 2) Нанопористые полупроницаемые микрочастицы
- 3) Высокотоксичные химиопрепараты
- 4) Быстро разрушающиеся биопрепараты:
 - онколитические ферменты
 - моноклональные антитела
 - антисмысловые олигонуклеотиды
 - плазмиды (внехромосомные ДНК), кодирующие онколитические гены
 - клетки, выделяющие онколитические вещества
- 5) Фотосенсибилизаторы (фототоксичные вещества, при воздействии света вызывающие



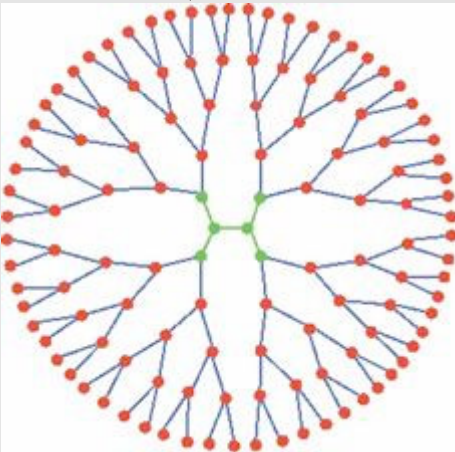
Квантовые точки



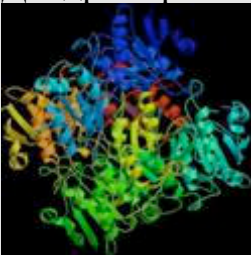
Полимерные наночастицы



Наночастицы золота



Дендримеры



Онколитические ферменты

образование активных форм кислорода)

6) Внутрижелудочный зонд с видеокамерой и источником света

7) Магнитно-резонансный томограф

Для ранней диагностики и успешного лечения, составьте из всех имеющихся элементов 3 рациональные многофункциональные наносомальные платформы и , для переубеждения приехавшей с больным бригады хирургов, порывающихся все вырезать, и химиотерапевтов с капельницами наготове, подробно опишите принцип их действия, дополнив схематическими рисунками (25 баллов).

(Подсказка - используйте принцип троянского коня)

Впервые в мире вылечив больного со злокачественной опухолью без хирургического вмешательства, вы потрясли научный и ненаучный мир.

В качестве эксперта по наносомальной диагностике и терапии, вас приглашают на закрытое заседание Совета директоров фармацевтической корпорации-гиганта.

Вы должны четко ответить на следующие вопросы:

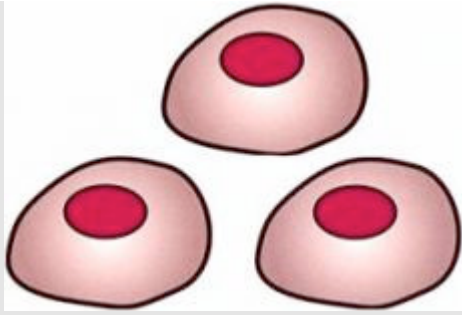
1) Что, эти ваши наночастицы, транспортирующие вещества, не распознаются в организме как инородные тела и не разрушаются? (3 балла)

2) Почему наносомальная диагностика и терапия эффективней традиционных? (2 балла) Почему создание наносомальных форм существующих лекарств дешевле синтеза новых препаратов? (2 балла)

3) С какой стати нам отказываться от сверхприбыли продаж существующих препаратов? (2 балла)

4) Почему существующие патенты не защитят наши препараты? (1 балл)

Едва вы успели отдышаться от зловонного дыма сигар акул фармбизнеса и отойти от их перекрестных вопросов, как вас снова вызывают. Но уже в кардиореанимацию.



Клетки, выделяющие онколитические вещества.



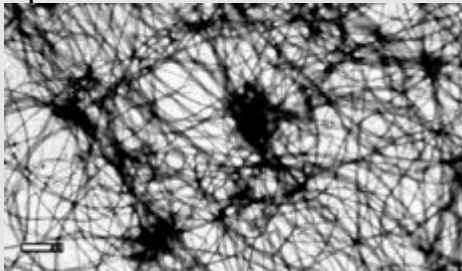
Внутрижелудочный зонд с видеокамерой и источником света.



Магнитно-резонансный томограф.



Троянский конь.



«Ну и денек», - думаете вы по приезду.

Вас встречает консилиум именитых кардиохирургов и не менее именитых адвокатов.

"Наш клиент требует самого совершенного лечения", - с ходу заявляет вам один из адвокатов. "И немедленно" - требовательно добавляет второй.

"Что, какой клиент?" - неудомаваете вы и после разъяснений громко рассмеиваетесь. Оказывается, самый толстый воротила фарминдустрии, прикинув после вашего допроса что к чему в новом мире нанотехнологий, скурив все сигары в офисе, попал в реанимацию с инфарктом.

Введя в вас в курс дела, кардиохирурги и адвокаты продолжили громко спорить.

Хирурги предлагают провести такому дорогому пациенту клеточную терапию для восстановления поврежденного сердца, а также стентировать забитые холестерином сосуды бизнесмена.

"Ваша терапия стволовыми клетками неэффективна, а стенты опять забиваются через пять лет!" - возражают подкованные адвокаты.

"Наш клиент не пожалеет никаких денег, будьте уверены. Что у вас есть новенького?"

Вы предлагаете:

1) Ввести стволовые клетки, но **на нановолокнистой матрице**

2) Установить стенты, но с **нанопористым покрытием и датчиками давления**

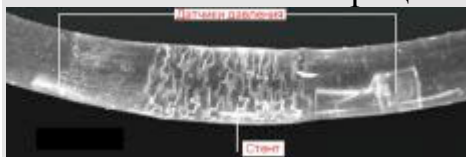
Объясните корифеям кардиохирургии и опытным адвокатам от медицины:

1) Почему нановолокнистые матрицы повышают эффективность клеточной терапии? (2 балла)

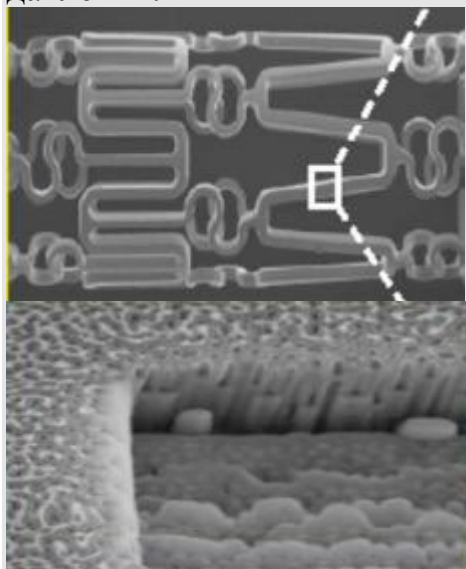
2) Каким образом нанопористые стенты предотвращают повторное забивание стентированных сосудов? (2 балла)

3) Как работают датчики давления в ваших стентах? (2 балла)

Стволовые клетки на нановолокнистой матрице.



Стенты с нанопористым покрытием и датчиками давления.



Решение:

Из имеющихся элементов можно составить больше 3 многофункциональных наносомальных платформ для ранней диагностики и успешного лечения, при этом наиболее рациональными будут следующие 3 платформы:

1) Наночастицы – полимерные наночастицы (Pic.1)

Векторы адресной доставки

- Полимерные наночастицы размерами 60 -200 нм будут накапливаться в опухоли, т.к. сосуды ее кровоснабжающие имеют поры как раз такого диаметра, в отличие от нормальных сосудов с меньшими порами. Сосуды, питающие опухоль очень тонкие и высокоразветвленные, что также будет способствовать накоплению наночастиц в зоне опухолевого роста.
- Моноклональные антитела необходимы для повышения специфичности транспорта высокотоксичных химиопрепаратов в мелкие метастазы и уменьшения побочных эффектов.

Диагностический компонент

Наночастицы оксида железа - биосовместимые суперпарамагнетики, усиливающие магнитный резонанс, что позволяет визуализировать при магнитно-резонансной томографии первичную опухоль и метастазы меньше 1 мм, а также сосуды, которые их кровоснабжают, выявляя новообразования на ранних стадиях.

Лечебные компоненты:

- Наночастицы оксида железа, нагревающиеся при создании переменного магнитного поля, разрушая опухолевые клетки и сосуды, кровоснабжающие опухоль и ее метастазы.
- Гипертермия, в свою очередь, повышает чувствительность выживших опухолевых клеток к химиопрепаратам.

2) Наноносители – дендримеры (Рис.2)

Вектор доставки

Дендримеры – высокоразветвленные полимерные наночастицы, биомиметическое строение и размер которых способствует захвату опухолевыми клетками с повышенной потребностью в метаболитах и факторах роста.

Диагностический компонент

Золотые наночастицы – биосовместимы, интенсивно поглощают и рассеивают свет, что позволяет визуализировать поверхностно расположенные опухоли.

Лечебные компоненты:

- Плазмиды - внехромосомные ДНК, кодирующие онколитические гены, трансфицирующие опухолевые клетки до фотодиагностики и фототерапии с применением золотых наночастиц.
- Золотые наночастицы, нагревающиеся при воздействии сфокусированного источника света, разрушая опухолевые клетки и сосуды, кровоснабжающие опухоль и ее метастазы после трансфекции плазмидами.
- Фотосенсибилизаторы - фототоксичные вещества, при воздействии света вызывающие образование активных форм кислорода, разрушая опухолевые клетки после трансфекции плазмидами.

3) Микроносители - нанопористые микрочастицы (Рис.3)

Вектор доставки

Нанопористые микрочастицы размером до 1,5 мкм, защищают инкапсулированные клетки и вещества от иммунных клеток и антител, не проникающих через нанопоры, что позволяет в течение длительного времени (до 3 недель) высвобождать заключенные вещества.

Диагностический компонент

Квантовые точки – полупроводниковые/проводниковые флюоресцирующие наночастицы, позволяющие визуализировать поверхностно расположенные опухоли.

Лечебные компоненты:

Антисмысловые олигонуклеотиды.

Клетки, выделяющие онколитические вещества.

Замечания по решениям – типичные ошибки

По условиям задачи требовалось из всех имеющихся элементов составить 3 рациональные многофункциональные наносомальные платформы, при этом подробно описав принцип их действия, дополнив схематическими рисунками.

При этом, для получения высокой оценки отнюдь не требовалось:

- описывать механизм действия биопрепаратов (это не медико-биологическая олимпиада);
- предлагать свои элементы и описывать механизм их действия;
- описывать методы получения наносомальных платформ.

Для удобства задача была сопровождена изображениями всех элементов, из которых можно было бы составить схематические рисунки наносомальных платформ, быстро расположив элементы. Ничего заново рисовать не требовалось.

Клиническая и экономическая рациональность использования представленных наносомальных платформ в медицине оценивалась по описанию (качественно, но не количественно) принципа их действия, а также правильности расположения элементов в схематических рисунках.

Адресность доставки заключается вовсе *не в местном введении* наносомальных платформ.

Совет директоров (10 баллов)

1. Что, эти ваши наночастицы, транспортирующие вещества, не распознаются в организме как инородные тела и не разрушаются? (3 балла)
2. Почему наносомальная диагностика и терапия эффективней традиционных? (2 балла) Почему создание наносомальных форм существующих лекарств дешевле синтеза новых препаратов? (2 балла)
3. С какой стати нам отказываться от сверхприбыли продаж существующих препаратов? (2 балла)
4. Почему существующие патенты не защитят наши препараты? (1 балл)

ОТВЕТЫ

1) Как и все инородные тела размерами менее 3 мкм, незащищенные (немодифицированные) наночастицы быстро захватываются фагоцитами с последующим разрешением вне зависимости от пути введения.

Однако, покрытие наночастиц поверхностно-активными веществами (биодеградируемыми полимерами) защищает их от фагоцитарной системы иммунитета, увеличивая время циркуляции наночастиц в крови до 10-16 часов.

2) По множеству причин:

- адресность (специфичность) доставки, позволяющая:
- повысить концентрацию диагностического/лечебного вещества в очаге желаемого воздействия, что увеличивает эффективность диагностики/лечения, что, в случае лечения, позволяет уменьшить его продолжительность.
- снизить концентрацию диагностического/лечебного вещества вне очага желаемого воздействия, что снижает возможность ложной диагностики и токсичность лечения, что, в свою очередь, позволяет увеличить его продолжительность.
- защита включенных в микро- и наноносители биопрепаратов и клеток от разрушения ферментами крови и иммунной системой;
- возможность комбинирования профилактики, диагностики и лечения.

3) Обратной стороной сверхприбыли фармацевтических корпораций от старых препаратов являются огромные государственные затраты здравоохранения на лечение и компенсацию их побочных эффектов.

В ближайшее время государственная политика развитых стран в области бионанотехнологий ускорит внедрение наносомальных веществ в клиническую практику, что постепенно вытеснит токсичные препараты.

Создание наносомальных форм уже созданных и изученных веществ гораздо дешевле поиска, синтеза и изучения новых веществ. Производство наносомальных форм для адресной доставки дешевле получения моноклональных антител.

4) Несмотря на использование запатентованных веществ, наносомальные формы представляют собой новые соединения с множеством компонентов и проявляющие новые свойства.

Замечания по ответам – типичные ошибки

1) Наноразмер отнюдь не делает наночастицы невидимыми в организме, где все происходит на молекулярном уровне. Неорганическая структура некоторых типов наночастиц не делает их ни биоинертными, ни, опять таки, невидимыми.

2) Для объяснения преимуществ наносомальной диагностики и терапии вовсе не обязательно полностью повторять первую часть задачи, касающуюся принципов действия различных многофункциональных наносомальных платформ. Необходимо четко выделить преимущества наносомальной диагностики и терапии вообще.

Задача на качество, а не на количество.

Создание наносомальных форм существующих лекарств дешевле синтеза новых препаратов вовсе не потому, что существующие вещества будут использоваться в меньших количествах в связи с адресностью доставки.

Кардиореанимация (6 баллов)

1. Почему нановолокнистые матрицы повышают эффективность клеточной терапии? (2 балла)
2. Каким образом нанопористые стенты предотвращают повторное забивание стентированных сосудов? (2 балла)
3. Как работают датчики давления в ваших стентах? (2 балла)

ОТВЕТЫ

1) Нановолокнистая структура – биомиметическая матрица для деления и созревания стволовых клеток, не просто механический каркас, фиксирующий клетки и предотвращающий их вымывание из очага желаемого воздействия, но и управляемое микро- и нанокружение с возможностью добавления необходимых метаболитов и факторов роста.

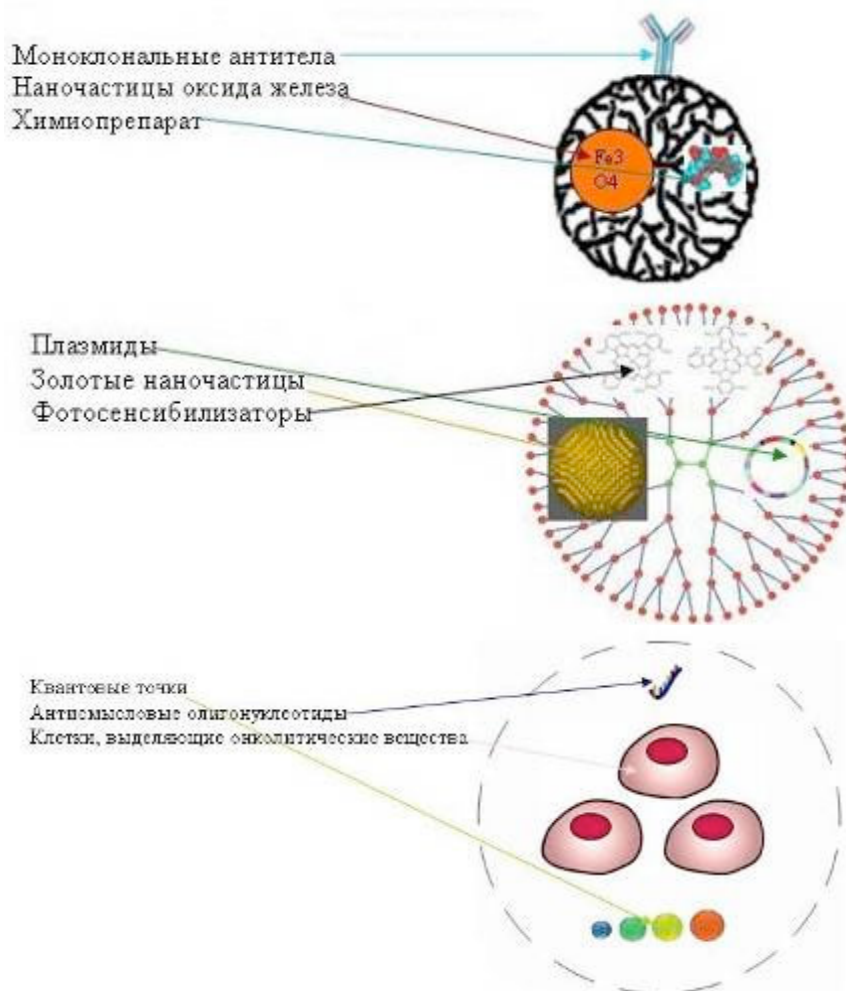
2) Нанопористая поверхность механически предотвращает миграцию клеток по краям установленного стента, устраняя основную причину повторного забивания.

3) Микрорезоэлементы преобразуют механическое давление в электрические сигналы, воспринимаемые внешним портативным датчиком.

Замечания по ответам – типичные ошибки

2) Нанопористая поверхность предотвращает повторное забивание вовсе не за счет механического разрушения холестерина.

3) За предложенные, но пока фантастические проекты датчиков давления, оценка снижалась незначительно.



Макеева Екатерина Анатольевна

Для ранней диагностики и успешного лечения, составьте из всех имеющихся элементов 3 рациональные многофункциональные наносомальные платформы и, для переубеждения приехавшей с больным бригады хирургов, порывающихся все вырезать, и химиотерапевтов с капельницами наготове, подробно опишите принцип их действия, дополнив схематическими рисунками (25 баллов).

Наносомальная платформа – наночастица, включающая в себя набор всех необходимых функций диагностики/лечения.

Среди приведенных веществ есть 3 группы материалов, подходящих для доставки лекарств в раковую опухоль: полимерные наночастицы, дендримеры и нанопористые полупроницаемые микрочастицы. На их основе и сконструируем 3 наносомальные платформы.

Сразу стоит оговориться, что в задаче не предложено никаких способов для модификации наночастиц, а ведь это непростая задача, для которой достаточно просто смешать 2 вещества. Будем считать, что не вызовет дополнительных проблем: все используемые в платформе компоненты волшебным образом самоорганизуются и образуют наночастицу с предсказанными лечебными свойствами. Также будем полагать, что метод введения препарата в/в.

Универсальные компоненты всех платформ.

Используемые методы должны быть избирательными, то есть частицы должны концентрироваться в раковых клетках. Из предложенных материалов для этой цели подходят только моноклональные антитела (считаем, что у нас есть моноклональные антитела к белкам, выделяющимся на поверхности раковых клеток необходимого для нас типа). Поэтому моноклональные антитела необходимо «привязывать» к частицам **всех 3-х** платформ, иначе мы не сможем направить частицы именно в раковые клетки.

Также в частицах **всех 3-х** платформ должны содержаться вещества, которые можно будет легко обнаружить физическими методами (на томографе или по излучаемому при фотовозбуждении свету) для уточнения диагноза и контроля над распространением лекарства. Для этих целей подходят оксид железа (контраст на томографе), светящиеся в видимом диапазоне полупроводниковые КТ и наночастицы золота.

Если необходимо защитить наночастицу от действия иммунитета, то желательно покрыть поверхность частиц дендримерами, чтобы «скрыть» ее от атаки клетками иммунной системы. Макромолекула дендримера также хорошо подходит для контролируемого высвобождения лекарств и как невирусное средство доставки ДНК. Также желательно «привязать» на поверхности наночастиц проходящий сквозь клеточную мембрану белок, чтобы наночастица могла проникать в клетку с помощью рецепторов, вызывающих эндоцитоз больших молекул (троянский конь). Таким образом, улучшится время жизни этих частиц в организме, снизятся возможные побочные иммунные реакции, и ускорится проникновение частиц в клетку.

Поскольку необходимо также продиагностировать, есть ли у опухоли метастазы, то включим во все 3 платформы наночастицы оксида железа, тогда с помощью томографа можно будет контролировать распределение частиц по всему организму.

Универсальное оснащение платформ готово.

Платформа пористых микрочастиц.

Микрочастицы «подходят» по размерам к клеткам, вырабатывающие онколитические вещества, поэтому логично их использовать в одной отдельной платформе (на наночастицу клетки никак не поместятся). Также тут логично разместить онколитические ферменты: они могут расщеплять оболочки

раковых клеток «снаружи». Кроме «универсальной» составляющей, на этой платформе больше нечего разместить: функция плазмид сюда уже включена, а препараты химиотерапии и фотосенсибилизаторы размещать рядом с клетками нельзя. Прикреплять к таким частицам антитела необязательно: частицы не несут опасных веществ, а их достаточно крупный размер будет способствовать накоплению в опухолях (в них более суженные капилляры). Применение: **клеточная терапия, энзимотерапия.**

«Золотая» платформа.

Используется для транспорта НК -содержащих фрагментов. Платформа годится для доставки плазмид в клетки опухоли (для встраивания в ДНК генов, отвечающих за «борьбу» с клетками опухоли) и антисмысловых нуклеотидов (блокируют гены, приводящие к злокачественной трансформации клетки). Применение: **генная терапия.**

Полимерная платформа.

Здесь логично разместить средства для химиотерапии: если полимер разлагается в клетке, высокотоксичные препараты будут медленно высвобождаться в опухоли, не попадая в другие клетки, а быстроразрушающиеся препараты будут высвобождаться в месте доставки, таким образом, сократится их путь по организму к мишени. Также фотосенсибилизаторы для физико-биологических методов терапии.

Уточнить диагноз:

- 1) Определить локализацию опухоли, ее размер*
- 2) Степень ее кровоснабжения*
- 3) Выявить метастазы, их размеры и степень кровоснабжения*

Провести комплексное лечение с использованием:

- 1) Высокотоксичных для организма химиопрепаратов*
- 2) Быстро разрушающихся в организме биопрепаратов и клеток:*
 - 3) Физических методов лечения:*
 - 3.1. точечной гипертермии*
 - 3.2. точечной фотодинамической терапии*

Порядок действий на полимерной платформе: кроме универсальных компонент располагаем квантовыми точками, фотосенсибилизаторами, в сами полимерные частицы встраиваем нестабильные и токсичные лекарства.

Но логичнее было бы разделить диагностическую функцию и лечебную, разместив на диагностических частицах лишь самые безопасные вещества для лечения – частицы оксида железа и, максимум, фотосенсибилизаторы.

После введения препарата через некоторые промежутки времени делаем томограмму и регистрируем через зонд свечение возбужденных светом КТ в

районе опухоли . Через некоторое время, когда препарат селективно концентрируется в опухоли, можно будет определить п.1. По изменению распределения интенсивности свечения опухоли по времени – п.2. По томограммам - п.3.

Когда препарат селективно сконцентрировался, можно провести точечную гипертермию, поместив в переменное магнитное поле. Частицы оксида железа будут разогреваться , что вызовет селективную гибель клеток опухоли. Посветив на опухоль через зонд – активируется фотосенсибилизатор, что вызовет селективное повреждение клеток опухоли . Через некоторое время из биоразлагаемой частицы биополимера начнут выделяться лекарства , улучшив результат от предыдущих терапий.

Для 2.2. провести иммунотерапию 2.4. провести клеточную терапию:

Используем нанесенные на микрочастицу и замаскированные дендримерами клетки.

2.2. провести иммунотерапию

Для этого пункта необходимы дендритные клетки, которых в условии задания нет (ДК способны усиливать иммунный ответ, представляя Т лимфоцитам неизвестные для них антигены, активируя ответ на низкоиммуногенный антигены опухоли).

2.1. провести энзимотерапию

2.3. провести генную терапию

Для пунктов 2.1, 2.3 используем наночастицу золота, с прикрепленными к ней молекулами дендримеров, через которые будут связаны плазмиды и ферменты.

1) Что, эти ваши наночастицы, транспортирующие вещества, не распознаются в организме как инородные тела и не разрушаются? (3 балла)

Разрушаются, но гораздо меньше, чем немодифицированные наночастицы. От распознавания иммунной системой их защищают специальные молекулы на поверхности, дендримеры: в силу своей структуры не взаимодействуют с иммунными клетками. Большая часть таких наночастиц выводится без изменений. Если же сделать наночастицу из биоразлагаемого полимера, то в клетке-мишени она сможет разлагаться, высвобождая лекарства.

2) Почему наносомальная диагностика и терапия эффективней традиционных? (2 балла) Почему создание наносомальных форм существующих лекарств дешевле синтеза новых препаратов? (2 балла)

Диагностика:

- применение биологических методов «распознавания» тех или иных клеток и из частей (например, антителами) позволяет вводить неорганические

контрасты и КТ непосредственно в «мишень», что ведет к более точной диагностике.

Терапия:

- легко переносит лекарства по организму.
- высокоэффективно доставляет лекарства «по адресу», в нужные клетки и их части, и контролирует их высвобождение.
- снижается количество побочных эффектов, связанных общим действием «обычных» лекарств.
- инкапсуляция быстроразрушающихся и токсичных веществ.

Не существует точных методов предсказания свойств новых веществ, поэтому поиск новых лекарств часто состоит в переборе большого количества молекул.

Наноформы лекарств используют изученные селективные методы доставки лекарств точно по месту назначения, таким образом давая возможность использования давно известных неселективных лекарств.

3) С какой стати нам отказываться от сверхприбыли продаж существующих препаратов? (2 балла)

Уже существуют разработанные технологии наносомальной доставки лекарств, например, в форме липосом. Тем не менее, некоторые нанобиотехнологии являются потенциально опасными. Наночастицы пока малоисследованы. Сложно оценить долгосрочные риски. Данные о безопасности наночастиц противоречивы.

Опасность может представлять и генная терапия: плазмиды могут неправильно встраиваться, активируя превращение обычных клеток в раковые.

Возможные судебные иски пострадавших перекроют прибыль от продаж.

4) Почему существующие патенты не защитят наши препараты? (1 балл)

Наносомальные препараты не являются новыми лекарствами, а используют проверенные свойства известных веществ (возможно уже запатентованных). Наносомальная форма - это лишь «способ упаковки» вещества, если даже удастся запатентовать конкретную комбинацию наночастиц и лекарств, легко могут быть созданы тысячи аналогов, не попадающих под патент. Идею же доставки лекарств наночастицами патентное законодательство запатентовать не даст.

1) Почему нановолокнистые матрицы повышают эффективность клеточной терапии? (2 балла)

Клетки на нановолокнистой матрице лучше приживаются: для них уже создан каркас, имитирующий естественную структуру ткани, в котором они легче закрепляются, им легче и быстрее создать 3-х мерную структуру, заполнив постепенно пустоты, чем расти в одном направлении. Также в неплотной структуре улучшается обмен веществ, тоже увеличивая скорость роста.

2) Каким образом нанопористые стенты предотвращают повторное забивание стентированных сосудов? (2 балла)

В нанопористые стенты можно внести лекарство, которое будет в течении длительного времени медленно выделяться, понижая скорость регенерации тканей, и, таким образом, препятствуя отторжению сосуда и «обрастанию» стента соединительной тканью.

На нанопористой поверхности хорошо растут клетки эндотелия сосудов, таким образом предотвращая рост клеток мускулатуры – главной причины повторного сужения.

3) Как работают датчики давления в ваших стентах? (2 балла)

Датчик реагирует на перепад давления. Если давление до стента и после не сильно различаются, датчик имеет минимальное сопротивление жидкости (пластинка стоит перпендикулярно потоку). При сужении просвета сосуда, давление до стента и после начинают различаться, возникает сила, отклоняющая «пластинку» от направления совпадающего, с направлением сосуда, причем под хитрым углом, чтобы возникающая при этом сила «раскручивала» пружинку стента. Как только просвет опять открывается, разность давлений исчезает, пластинка возвращается на место.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

*Для ранней диагностики и успешного лечения, составьте из всех имеющихся элементов **3 рациональные многофункциональные наносомальные платформы** и, для переубеждения приехавшей с больным бригады хирургов, порывающихся все вырезать, и химиотерапевтов с капельницами наготове, подробно опишите принцип их действия, дополнив схематическими рисунками.*

Уточнить диагноз:

Всегда мечтал поиграть в доктора Хауса ☺. Ответы под пунктами а, б и в – различные варианты достижения одной и той же поставленной задачи.

1) Определить локализацию опухоли, ее размер

а) Будем считать, что у нас имеются в наличие «хьюманизированные» моноклональные антитела на различные раковые маркеры. Используя конъюгат

этих антител с квантовыми точками, визуализируем опухоль в желудке пациента и определим ее локализацию и размер с помощью внутривентрикулярного зонда.

б) Получим конъюгат этих антител с дендримерами или полимерными наночастицами, несущих атомы иода. Введем препарат и сделаем рентгеновский снимок желудка. Идентифицируем опухоль как светлое пятно на позитиве (темное на негативе).

в) Сделаем то же самое с золотыми наночастицами: введем перорально их конъюгат с антителами, сделаем рентген желудка. Идентифицируем светлое пятно на рентгенограмме.

2) Степень ее кровоснабжения

а) Если на стадии определения локализации опухоли мы использовали флуоресцентный метод (а), то для определения степени кровоснабжения можно провести селективную ангиографию: ввести в кровь (в нужную артерию) контрастирующий препарат (конъюгат антител с иодсодержащим полимером или золотыми наночастицами диаметром 20-40 нм) и сделать рентгеновский снимок области желудка, в которой обнаружена опухоль. На фотографии мы четко увидим сосуды, питающие опухоль.

б) Если на предыдущей стадии мы уже использовали рентгеновское контрастирование, то придется степень кровоснабжения опухоли определять при помощи магнитно-резонансного исследования. Третьего не дано.

3) Выявить метастазы, их размеры и степень кровоснабжения

Выявление метастаз – сложная процедура, потому что они потенциально могут возникнуть во многих внутренних органах пациента. Потому самым надежным методом будет магнитно-резонансная томография. Проверить отдельные органы на наличие метастаз можно также с использованием компьютерной томографии с селективным контрастированием сосудов (как уже было описано).

Провести комплексное лечение с использованием:

Итак, локализацию и степень кровоснабжения опухолей мы знаем; представляем себе, какие опухоли будут прогрессировать, какие нет. Поскольку дальнейшие действия потребуют введения различных конъюгатов антител в кровоток, будем считать, что наши моноклональные антитела получены из клеток «хьюманизированных» мышей, то есть химерных мышей с введенными им человеческими генами. Такие антитела практически не вызывают иммунного ответа со стороны организма человека и не уничтожаются фагоцитами еще «на подлете к цели».

Во всех последующих манипуляциях нам придется адресно доставлять препараты к опухоли, поэтому проверим эффективность связывания наших антител с обнаруженными раковыми опухолями. Для этого дождемся выведения из кровотока контрастирующего агента со стадии диагностики, и будем по очереди вводить в кровоток конъюгаты иодсодержащих дендримеров или полимеров со всеми имеющимися у нас антителами с контролем областей опухолей методом компьютерной томографии (или просто рентгеном). Будем

считать, что данный этап успешно пройден, и мы выбрали антитела, специфичные к нашей опухоли/опухолям (то есть гиперэкспрессию соответствующего маркера).

Также стоит отметить, что необходимо использовать многократное повторение перечисленных ниже процедур, следя за реакцией организма пациента на них. Плохо переносимые и неэффективные процедуры надо исключать из курса лечения.

1) Высокотоксичных для организма химиопрепаратов

Несмотря на адресную доставку наших химиопрепаратов, для начала введем пациенту сопутствующие лекарства, предохраняющие его здоровые органы от повреждения химиопрепаратами. Далее будем вводить в кровоток одно из нижеследующих соединений:

а) Конъюгаты антител с полупроницаемыми микрочастицами, заполненными химиопрепаратами. Антитела доставят эти «резервуары» к раковой опухоли. Последующее медленное высвобождение препаратов позволит поддерживать высокую локальную концентрацию химиопрепарата.

б) Конъюгаты антител с дендримерами, построенными из мономерных звеньев химиопрепарата таким образом, чтобы:

- данный дендример постепенно гидролизовался ферментами крови (эстеразами, фосфатазами и др.) с выделением активного химиопрепарата;
- ферменты могли отщеплять только концевые мономеры, для того чтобы не получилось ситуации, когда вся частица целиком будет «откушена» от антитела и унесена кровотоком.

2) Быстро разрушающихся в организме биопрепаратов и клеток:

2.1. провести энзимотерапию

Стратегия та же, что и в случае химиопрепаратов: использовать конъюгаты антител с онколитическими ферментами. При этом необходимо учитывать специфику действия онколитического фермента. Все их можно разделить на два класса: первые гидролизуют низкомолекулярные субстраты, необходимые раковым клеткам больше, чем обычным, например L-аспарагиназа, L-метиониназа и т.п. Вторые – действуют непосредственно на раковую клетку, разрушая мембранные полисахариды или белки, например карбоксипептидаза G1, нейроамидаза. Следовательно, для ферментов первого класса необходимо обеспечить как можно большую загрузку антител ферментами (2 и более молекулы фермента на антитело или использовать полимерные формы этих ферментов). Для ферментов второго класса необходимо производить пришивку с использованием длинного (до 100 нм) гибкого линкера, чтобы дать ферментам свободу действий.

2.2. провести иммунотерапию

Вводим в кровоток немеченые антитела к раковым маркерам. Они локализуются на раковых клетках и укажут фагоцитам, что эту клетку надо уничтожить.

2.3. провести генную терапию

Генная терапия основана на блокировке мРНК путем добавления комплементарной ей ДНК или РНК. Таким образом, синтез белка на данной матрице оказывается заблокированным. м-РНК – мишени в клетках хорошо известны исследователям, основная проблема состоит в доставке этих нуклеиновых кислот внутрь раковых клеток.

а) Одним из путей решения этой задачи является изготовление конъюгатов золотых наночастиц с антисмысловыми ДНК. Удивительно, но факт, наночастицы каким-то образом помогают ДНК проникать в клетку. Почему бы и нам не воспользоваться этим наблюдением?

б) Другой вариант терапии антисмысловой ДНК заключается в изготовлении конъюгатов антисмысловой ДНК с фолиевой кислотой (принцип «тройного коня»). Раковые клетки, судя по всему, испытывают повышенную потребность в этом витамине и эффективно втягивают его через поры в клеточной мембране. Таким образом, наш действующий агент попадает в клетку. Модификацией этого метода является «нагрузка» остатками фолиевой кислоты и антисмысловыми ДНК дендримерной частицы.

в) Раз уж пациент экспериментальный, стоит опробовать на нем и действие [онколитических вирусов](#) – вирусных частиц, безопасных для большинства клеток, но поражающих раковые клетки. В геноме этих вирусов можно встроить до 20 тыс. пар оснований нужных нам фрагментов антисмысловой ДНК и ДНК, кодирующей онколитические ферменты.

Аналогично антисмысловой ДНК, можно использовать все те же методы для введения чужеродных плазмид в раковые клетки. Но я бы не стал надеяться на высокую эффективность этого метода, потому что в эукариотических клетках действуют очень мощные и многоступенчатые механизмы защиты от чужеродной ДНК. И если вариант с антисмысловой ДНК проходит (на какое-то время, до деградации нашей антисмысловой ДНК, синтез белка замедляется), то шанс, что с чужеродной ДНК успеет произвестись м-РНК и запуститься белковый синтез, очень мал.

2.4. провести клеточную терапию

Модифицируем поверхностные полисахариды онколитических клеток антителами против раковых клеток и запускаем в кровоток. Хотя я бы не надеялся на успех. Если эти клетки чужеродны организму, то еще по пути к раковой опухоли они будут уничтожены фагоцитами, потому что на их поверхности наверняка найдутся антигенные детерминанты.

3) Физических методов лечения:

3.1. точечной гипертермии

Для этого нам необходимо точно доставить магнитные однодоменные частицы в область раковой опухоли. Например, как уже было продемонстрировано, для адресной доставки их на место можно конъюгировать их с антителами. Наночастицы оксида железа из всех магнитных наночастиц обладают наибольшей биосовместимостью. Через некоторое время после введения препарата необходимо поместить пациента в высокочастотное магнитное поле. Магнитные наночастицы за счет магнетокалорического

эффекта будут нагреваться. И нагрев будет продолжаться до тех пор, пока частица не достигнет температуры Кюри.

Еще одним важным способом введения магнитных наночастиц в объем опухоли является модификация поверхности недифференцированных клеток крови (моноцитов) магнитными наночастицами. Здесь также используется принцип «троянского коня». Попадая в окружение раковой клетки, моноциты трансформируются в раковые макрофаги (tumor-associated macrophages), которые способны проникать в толщу раковой опухоли. Что нам и надо. После этого можно провести сеанс точечной гипертермии, но важным отличием от предыдущего подхода будет то, что раковая опухоль будет уничтожаться в своей толще, а не с поверхности.

3.2. точечной фотодинамической терапии

а) конъюгация сенсibilизаторов с антителами

б) «загрузка» фотосенсibilизаторов на поверхность дендримера совместно с фолиевой кислотой или антителами.

Необходимо произвести пероральное введение этих препаратов и через некоторое время осветить место опухоли интенсивным источником света для образования большого количества активных радикалов, воздействующих на раковые клетки. Данный метод будет действенен только против самой опухоли в желудке, но не против метастаз во внутренних органах.

Итог: мы предложили целый спектр методов адресного воздействия на раковые клетки. К сожалению, без картинок, но некогда их рисовать. Из предложенных методов нам необходимо сформировать три стратегии лечения:

1) Используем повторные сеансы точечной гипертермии раковой опухоли в варианте макрофагов для уничтожения основной части опухоли ; для уничтожения остатков опухоли и метастаз можно провести иммунотерапию. В промежутках между сеансами будем проводить генную терапию для предотвращения прогрессирования опухоли, если она имеет высокую степень кровоснабжения.

2) Если метастаз не обнаружено, то для уничтожения основной части опухоли можно использовать повторные сеансы фотодинамической терапии, а для «зачистки» - клеточную терапию, поскольку в этом случае не придется вводить онколитические клетки в кровоток (вместо этого можно будет обойтись пероральным введением) и они не будут «поедаться» фагоцитами. Опять же при высокой степени кровоснабжения опухоли будем проводить генную терапию для блокировки дальнейшего ее роста.

3) Уничтожаем основную часть опухоли (опухолей) повторными сеансами адресной химиотерапии (введение лекарств в кровоток) с защитой организма препаратами-протекторами. Остатки раковой опухоли уничтожаем иммунотерапией в сочетании с постоянной энзимотерапией для подавления развития опухоли или метастаз.

Впервые в мире вылечив больного со злокачественной опухолью без хирургического вмешательства, вы потрясли научный и ненаучный мир.

Это сильно сказано! Как минимум половина раковых опухолей лечится без хирургического вмешательства. В прогрессивных онкологических клиниках до 60%.

Вы должны четко ответить на следующие вопросы:

1) Что, эти ваши наночастицы, транспортирующие вещества, не распознаются в организме как инородные тела и не разрушаются?

Да, это серьезная проблема на пути создания селективных онкопрепаратов. Но мы знаем и используем эффективные пути ее решения. Как уже было сказано, мы используем «хьюманизированные» препараты антител, не распознающиеся иммунной системой как чужеродные. Также вся свободная поверхность наших нанообъектов «забивается» человеческим сывороточным альбумином, чтобы закрыть возможные антигенные детерминанты. Единственным объектом, который возможно будет деградироваться клетками иммунной системы, являются онколитические клетки. Но мы их будем применять в тех случаях, когда нет необходимости вводить препарат в кровоток (рак желудка-кишечного тракта, например).

2) Почему наносомальная диагностика и терапия эффективней традиционных?

За счет своей селективности и адресности. Возьмем для примера уничтожение опухоли путем физического воздействия. Первый пример, иллюстрирующий разницу в подходах к диагностике: обнаружение метастаз. Традиционно эта процедура сложная, осуществляется путем анализа жалоб пациента и компьютерной томографии локальной области (органа) или путем дорогостоящего полного магнитно-резонансного обследования. При этом шансов обнаружить метастазы на ранних стадиях (< 1 см) очень невелики. Если же ввести в кровоток конъюгат антител на раковые маркеры с дендримерами, содержащими иод (хороший контрастирующий агент для рентгеновских лучей, тяжелый элемент), мы сможем определять гораздо меньшие метастазы и с большей уверенностью (часто невозможно отличить, например, воспаленный лимфатический узел от опухоли). Второй пример поясняет разницу в эффективности терапии. Так, традиционная химиотерапия приводит к целому спектру побочных явлений, самым известным из которых является угнетение быстроделющихся клеток, что выражается в выпадении у пациентов волос. Адресная доставка химиопрепаратов в области опухолей, используя конъюгаты антител с пористыми микрокапсулами, значительно снизит тяжесть побочных эффектов.

Почему создание наносомальных форм существующих лекарств дешевле синтеза новых препаратов?

Эффективные препараты уже существуют. Нужна их адресная доставка с использованием наносомальных форм этих препаратов.

Обнаружение новых противораковых препаратов в настоящее время ведется перебором возможных вариантов, предсказанных компьютерным моделированием. Очень недешевый процесс. У меня есть знакомый, который работая химиком-синтетиком, варил на заказ десятки различных производных

одних и тех же соединений в месяц. Его компания затем отсылала эти соединения в США, где проводили их скрининг на противораковую активность.

3) С какой стати нам отказываться от сверхприбыли продаж существующих препаратов?

Такое положение на рынке не вечно. Когда-нибудь одна из фармакологических компаний первой выйдет на рынок с новым поколением противораковых препаратов, в наносомальной форме. Тогда вы окажетесь не у дел. Убытки за счет нераспроданного товара, убытки за счет простоя мощностей, косвенные убытки за счет потери престижа торговой марки. Так что в настоящий момент наилучшей стратегией развития является активные инвестиции в научные разработки наносомальных форм противораковых препаратов с постепенным введением их в производство. Помните! Процветать будут те, кто одними из первых перешагнет эту черту.

Можно еще упомянуть про гуманность к пациентам, но вряд ли это тронет суровые сердца бизнесменов.

4) Почему существующие патенты не защитят наши препараты?

Потому что в качестве наполнителей для наносомальных форм противораковых препаратов можно использовать не только ваши патентованные соединения, избирательно поражающие клетки с высокой скоростью деления, а вообще любые цитотоксичные. Доставка-то адресная, к раковым клеткам.

Кстати, как доктор заявляю вам: бросайте курить сигары, это сильно увеличивает риск инфаркта ☺.

Объясните корифеям кардиохирургии и опытным адвокатам от медицины:

1) Почему нановолокнистые матрицы повышают эффективность клеточной терапии?

Нановолокнистая матрица отлично удерживает в своей структуре имплантированные клетки, не давая им разноситься кровотоком по организму. Модифицируя поверхность волокон нужными лигандами межклеточной адгезии, можно ускорить дифференцировку стволовых клеток. Дополнительно такая матрица исполняет роль поддерживающих «строительных лесов», вдоль которых растут клетки, повышая скорость пролиферации, а также уменьшая степень образования рубцов.

2) Каким образом нанопористые стенты предотвращают повторное забивание стентированных сосудов?

При введении стента в закупорившийся сосуд мы, по сути, вводим в организм инородное тело. Естественно, это вызывает иммунные и воспалительные процессы, в результате которых происходит миграция клеток (мускульных) из средних слоев стенки сосуда поверх имплантата и их пролиферация, что приводит к быстрой закупорке сосуда. Использование пористых биосовместимых покрытий (как, например, пористый оксид алюминия, или, что лучше, гидроксиапатит) уменьшает интенсивность данных процессов. Постепенно поверхность материала такого стента образует эпителиальный монослой, имплантат органично врастает в стенку сосуда. Еще

большого эффекта можно достичь, поместив в наноразмерные поры покрытия препарат, уменьшающий интенсивность процессов отторжения (например, Такролимус) и закрыв эти поры тонкой пленкой полимера, ограничивая скорость высвобождения этого препарата.

3) Как работают датчики давления в ваших стенках?

Клиент готов платить большие суммы? Любой каприз за ваши деньги! ☺ В стенку стента встроим 2 дистанционных сенсора (один перед трансплантатом, второй – после). Каждый из сенсоров изготовлен на едином кристалле кремния с применением BiCMOS-технологии. Он состоит из емкостного датчика давления, приемной антенны (колебательного контура), настроенной на определенную радиочастоту, микроэлектронного CMOS-блока и передающей антенны. Данные сенсоры работают только при поднесении к пациенту специального измерительного устройства, которое генерирует излучение на двух нужных нам радиочастотах, подавая, таким образом, питание нашим схемам. Емкостный датчик представляет собой гибкую мембрану или даже большой кантилевер, на который нанесен металлический электрод. Второй электрод находится на дне полости под кантилевером или мембраной. Увеличение внешнего давления вызывает отклонение балки или прогиб мембраны, что изменяет емкость такого конденсатора. Электронный блок производит измерение емкости, производит частотную модуляцию сигнала и передает измеренные показатели через передающую антенну.

Естественно, вся поверхность кремниевого кристалла покрыта сверху биосовместимым покрытием для предотвращения тромбообразования на сенсоре.

Харламова Марианна Вячеславовна

Как Вы просили в задании к этой задаче, я предлагаю три способа лечения рака желудка с помощью достижений нанотехнологии.

Способ №1

Для начала уточним диагноз:

Проведем *магнитно-резонансную томографию* (МРТ). Это сложный, но безопасный и эффективный метод диагностики, не связанный с ионизирующим излучением и введением радиоактивных веществ. МРТ позволяет получать отчетливые изображения внутренних органов, помогает установить диагноз и назначить правильное лечение.

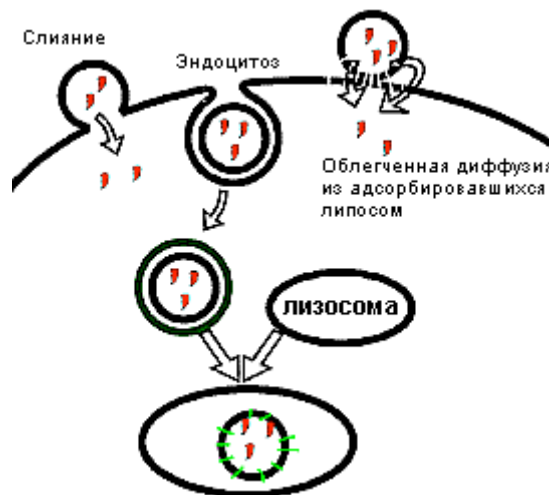
МРТ брюшной полости и органов таза проводится только натощак. Никакая специальная подготовка к МРТ других видов обычно не нужна. Из-за сильного магнитного поля томографа, в большинстве случаев МРТ нельзя проводить больным с имплантированными в теле металлом (костные имплантаты, имплантированные водители сердечного ритма, осколки снарядов и т.д.).

С помощью проведенного метода можно обнаружить опухолевое поражение желудка, ее локализацию и размер, определить степень ее кровоснабжения, выявить метастазы, их размеры и степень кровоснабжения.

Теперь будем проводить комплексное лечение:

Для начала попробуем подействовать **высокотоксичным химиопрепаратом**. Будем использовать для достижения своей цели и разработки нанотехнологии – **полимерные нанокансулы**, например, липосомы. Заключение химиопрепарат в липосомы. Вещество, заключенное в липосомы, защищено от воздействия ферментов, что увеличивает эффективность препаратов, подверженных биодеструкции в биологических жидкостях.

Мембрана липосом состоит из природных фосфолипидов, что определяет их многие привлекательные качества. Они нетоксичны, биодергадируемы, при определенных условиях могут поглощаться клетками, их мембрана может сливаться с клеточной мембраной, что приводит к внутриклеточной доставке их содержимого (рисунок).



Очень важное свойство липосом (как, впрочем и других наночастиц) стало основой для конструирования эффективных антираковых препаратов. Речь идет о соотношении размеров наночастиц и диаметра пор капилляров.

Так как размер наночастиц больше диаметра пор капилляров, их объем распределения ограничивается компартаментом введения. Например, при внутривенном введении они не выходят за пределы кровотока, т.е. должны плохо проникать в органы и ткани. Следовательно, резко понижается токсическое действие субстанции, ассоциированной с наночастицами. С другой стороны, это свойство может служить основой для направленной доставки химиотерапевтических препаратов в солидные опухоли и очаги воспаления, так как капилляры, снабжающие эти области кровью, как правило, сильно перфорированы. Следовательно, наночастицы будут накапливаться в опухоли. Это явление получило название пассивное нацеливание. Таким образом, существует две причины, вследствие которых липосомальные препараты антиканцерогенных субстанций очень эффективны: уменьшение токсичности и пассивное нацеливание.

Если химиопрепараты не помогли излечить больного, попробуем другие методы лечения..

Будем лечить больного с помощью **наночастиц золота**. Известно, что наночастицы золота вылечивают рак, вызывая атрофию кровеносных сосудов опухоли. Они останавливают развитие ангиогенеза в опухолях. Большинство

применяемых ингибиторов ангиогенеза – антитела к фактору роста эндотелия сосудов (VEGF), молекулы которого стимулируют образование эндотелия в растущих кровеносных сосудах. Наночастицы золота блокируют функцию VEGF, не оказывая токсического действия на клетки.

Чтобы доставить наночастицы до опухоли будем использовать **моноклональные антитела** — антитела, вырабатываемые иммунными клетками, принадлежащими к одному клеточному клону, то есть произошедшими из одной плазматической клетки-предшественницы. Моноклональные антитела могут быть выработаны на почти любое вещество, которое антитело будет специфически связывать. Как известно, при заболевании человека вырабатываются специфические антитела, которые находятся в крови человека. Связываясь с этими антителами наночастицы попадать в клетки опухоли.

Попробуем теперь использовать **антисмысловые олигонуклеотиды**. В качестве молекулярного вектора для доставки препаратов в опухолевые клетки могут быть использованы некоторые факторы роста, гормоны и онкофетальные белки, в частности, альфа-фетопроtein (АФП). Преимущество их использования заключается в отсутствии иммуногенных свойств, высокой аффинности к рецепторам и высоком уровне экспрессии рецепторов на опухолевых клетках. Так, показано, что рецепторы АФП экспрессируются на поверхности подавляющего большинства опухолевых клеток независимо от типа опухоли, в то время как у нормальных клеток организма они отсутствуют, или присутствуют в незначительных количествах. Вышеперечисленные экспериментальные данные по уровню экспрессии рецепторов АФП и высокой скорости эндоцитоза позволили сделать предположение о высокой избирательности доставки конъюгатов АФП с цитотоксическими препаратами в опухолевые клетки. В качестве альтернативного подхода могут быть рассмотрены результаты разработки препаратов направленного действия в виде конъюгатов АФП с антисмысловыми олигонуклеотидами (АСОН) к мРНК генов, играющих ключевую роль в регуляции клеточной пролиферации и апоптоза. Экспериментальные исследования по использованию АСОН для ингибирования трансляции мРНК генов, гиперэкспрессия которых приводит к опухолевой трансформации, продемонстрировали их высокую специфичность в отношении своих мишеней. В отличие от большинства химиотерапевтических препаратов, АСОН легко подвергаются биodeградации и удалению из организма. Для предотвращения их расщепления эндо- и экзонуклеазами применяют модифицированные олигонуклеотиды, из которых наиболее перспективными признаны фосфоротиоатные производные.

В заключении комплексного проведем точечную гипертермию. Будем использовать **наночастицы оксида железа**. Известно, что наночастицы оксида железа обладают магнитными свойствами, поэтому их используют для лечения опухолевых образований. Под действием магнитного поля наночастицы разогреваются и убивают клетки злокачественной опухоли. Доставить наночастицы в клетки опухоли можно с помощью **моноклональных антител**.

Эти антитела, вырабатываемые иммунными клетками, принадлежащими к одному клеточному клону, то есть произошедшими из одной плазматической клетки-предшественницы. Моноклональные антитела могут быть выработаны на почти любое вещество, которое антитело будет специфически связывать. Как известно, при заболевании человека вырабатываются специфические антитела, которые находятся в крови человека. Связываясь с этими антителами наночастицы попадать в клетки опухоли.

Теперь, в заключении лечения, проведем магнитно-резонансную томографию. И к радости больного, да и к своей радости тоже обнаружим, что мы излечили больного. Опухоль рассосалась!!!

Способ №2

Для начала уточним диагноз:

Для уточнения диагноза будем использовать разработки нанотехнологии – **квантовые точки**.

Квантовая точка — фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трём пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты. Это достигается, если кинетическая энергия электрона $\hbar^2/(2md^2)$, обусловленная неопределённостью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических масштабов: в первую очередь больше температуры, выраженной в энергетических единицах (d — характерный размер точки, m — эффективная масса электрона на точке).

Квантовой точкой может служить любой достаточно маленький кусочек металла или полупроводника. Исторически первыми квантовыми точками, вероятно, были микрокристаллы селенида кадмия $CdSe$. Электрон в таком микрокристалле чувствует себя как электрон в трёхмерной потенциальной яме, он имеет много стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними $\hbar^2/(2md^2)$ (точное выражение для уровней энергии зависит от формы точки). Аналогично переходу между уровнями энергии атома, при переходе между энергетическими уровнями квантовой точки может излучаться фотон. Возможно также забросить электрон на высокий энергетический уровень, а излучение получить от перехода между более низколежащими уровнями (люминесценция). При этом, в отличие от настоящих атомов, частотами переходов легко управлять, меняя размеры кристалла. Собственно, наблюдение люминесценции кристаллов селенида кадмия с частотой люминесценции определяемой размером кристалла и послужило первым наблюдением квантовых точек.

Квантовые точки при действии на них излучения с определенной длиной волны, начинают люминесцировать. Таким образом, введя квантовые точки в раковые клетки и подействовав на них светом с определенной длиной волны, можно детектировать присутствие раковых клеток определенного вида в организме. Дело в том, что при заболевании в организме человека выделяются антитела. Причем антитела специфичны для каждого заболевания. Для доставки наночастиц в клетки опухоли можно использовать моноклональные

антитела. Они будут связываться с антителами, вырабатываемыми в организме, и доставляться в раковые клетки.

Взяв с помощью внутрижелудочного зонда пробу тканей желудка, в которых в случае присутствия опухоли содержатся квантовые точки, будем проводить следующий эксперимент. Будем облучать эту пробу ткани светом с определенной длиной волны (длина волны зависит от вида квантовых точек), если мы продетектируем свечение (люминесценцию), то значит раковые клетки есть.

Продетектировав люминесценцию квантовых точек в раковых клетках, мы выявили их.

Теперь будем проводить комплексное лечение:

Будем использовать *биопрепараты*. Для того, чтобы они не были отвергнуты иммунной системой человека, будем использовать *дендримеры*. Учёные установили, что к поверхности раковых клеток очень хорошо прилипают молекулы фолиевой кислоты. Поэтому, если внешняя оболочка дендримеров будет содержать молекулы фолиевой кислоты, то такие дендримеры будут избирательно прилипать только к раковым клеткам. Таким образом, с помощью этих дендримеров можно раковые клетки сделать видимыми, если к оболочке дендримеров прикрепить ещё какие-нибудь молекулы, светящиеся, например, под ультрафиолетом. Прикрепив к внешней оболочке дендримера лекарство, убивающее раковые клетки, можно не только обнаружить их, но и убить. Таким образом, пришив к дендримеру биопрепарат, мы сможем внедрить его в раковые клетки.

Для лечения можно использовать также *клетки, выделяющие онколитические вещества*. Для их доставки до места опухоли будем использовать *полупроницаемые микрочастицы* (капсулы). Целью таких капсул является создание устройства, способного поддерживать инородные живые клетки, которые могут быть вживлены в человеческие. Капсула сделана из кремния и состоит из двух связанных мембран, содержащих лекарство, предназначенное для долгой транспортировки. Поры в наноканалах полупроницаемой мембраны имеют размер 6 нм и используются для регулирования потока для долгого высвобождения лекарств. Наномембрана также защищает терапевтические вещества от атак иммунной системы человека. Поры достаточно велики, чтобы через них прошли нутриенты (например, молекулы глюкозы) и лекарства (например, инсулин), но малы для антител. Антитела имеют способность проходить через любые отверстия больше 18 нм.

Вместе с клетками, выделяющими онколитические вещества, будем вводить в организм *онколитические ферменты*. Эти вещества являются катализаторами процесса "рассасывания" раковых клеток, процесса, начинающегося при введении в раковую опухоль клеток, выделяющих онколитические вещества. Для введения онколитических ферментов будем использовать моноклональные антитела.

Если ничего не поможет, будем использовать высокотоксичные химиопрепараты (см. способ №1).

Теперь убедимся, что наша методика лечения успешна. Проведем еще раз детектирование раковой опухоли с помощью квантовых точек. Не обнаружив люминесценции пробы ткани желудка, взятой с помощью внутрижелудочного зонда, мы радостно воскликнем: "Ура!!! Я вылечил!!!". Подтвердим теперь наше заключение с помощью магнитно-резонансной томографии. Да, раковых клеток нет больше! Нанотехнология - прорыв в будущее, в том числе и в излечении болезней, до сих пор считавшихся неизлечимыми!!!

Способ №3

Для начала уточним диагноз:

Уточнять диагноз будем с помощью магнитно-резонансной томографии (подробнее см. способ №1) и с помощью квантовых точек (подробнее см. способ №2).

Теперь будем проводить комплексное лечение:

Будем использовать *фотосенсибилизаторы* (фототоксичные вещества). В этих веществах, полупроводниках, под действием УФ-излучения возникает электронный переход из валентной зоны в зону проводимости. Далее носители заряда (электрон и дырка) могут выходить на поверхность частицы, где они образуют вещества - окислители, которые способны убить раковые клетки. Ввести фотосенсибилизаторы в клетки опухоли можно с помощью дендримеров (подробнее см. способ №2).

Если этот способ не поможет, будем использовать *плазмиды, кодирующие онколитические гены*. Эти вещества при введении в организм человека кодируют специальные онколитические гены таким образом, что они начинают продуцировать онколитические вещества. Доставить плазмиды в раковые клетки можно с помощью моноклональных антител (подробнее см. способ №1).

Теперь убедимся, что наша методика лечения успешна. Проведем еще раз детектирование раковой опухоли с помощью квантовых точек. Не обнаружив люминесценции пробы ткани желудка, взятой с помощью внутрижелудочного зонда, мы радостно воскликнем: "Я - настоящий нанотехнологический врач!!!". Подтвердим теперь наше заключение с помощью магнитно-резонансной томографии. Да, раковых клеток нет больше! Еще раз убеждаемся, что нанотехнология - прорыв в будущее, в том числе и в излечении болезней, до сих пор считавшихся неизлечимыми!!!

Ответы на вопросы:

1) Да, эти наши наночастицы, транспортирующие вещества, не распознаются в организме как инородные тела и не разрушаются. Почему? Сейчас объясню.

Полимерные нанокapsулы, например липосомы: мембрана липосом состоит из природных фосфолипидов, таких, из которых состоит мембрана клетки, что определяет их многие привлекательные качества. Они нетоксичны, биодергадируемы, при определенных условиях могут поглощаться клетками, их мембрана может сливаться с клеточной мембраной, что приводит к

внутриклеточной доставке их содержимого. Они не распознаются в организме как чужеродные тела, они распознаются организмом как свои, родные. Их можно смело использовать для доставки лекарств к очагу заболевания.

Моноклональные антитела: это антитела, вырабатываемые иммунными клетками, принадлежащими к одному клеточному клону, то есть произошедшими из одной плазматической клетки - предшественницы. Моноклональные антитела могут быть выработаны на почти любое вещество, которое антитело будет специфически связывать. Они для организма являются родными, поэтому не воспринимаются как инородные тела.

Антисмысловые олигонуклеотиды: в отличие от большинства химиотерапевтических препаратов, они легко подвергаются биodeградации и удалению из организма. Для предотвращения их расщепления эндо- и экзонуклеазами применяют модифицированные олигонуклеотиды, из которых наиболее перспективными признаны фосфоротиоатные производные.

Дендримеры: к поверхности раковых клеток очень хорошо прилипают молекулы фолиевой кислоты. Поэтому, если внешняя оболочка дендримеров будет содержать молекулы фолиевой кислоты, то такие дендримеры будут избирательно прилипать только к раковым клеткам. Организмом дендримеры не отторгаются, поскольку по составу они воспринимаются как родное для организма соединение.

2) Наносомальная диагностика и терапия эффективней традиционных методов лечения сразу по нескольким причинам:

- безусловно, главным преимуществом является то, что наносомальная диагностика и терапия - безоперационная. А "Операции" (правильнее сказать, вмешательства в организм) могут проводиться в "стационаре".
- многие из веществ, используемых в наносомальной диагностике и терапии нетоксичны для организма и биodeградируемы, в отличие, например, от химиопрепаратов, которые используют для лечения рака.
- сокращается время диагностики и лечения

Я отмечу, что нанотехнологические разработки применяются не только для лечения рака. Например, имплантаты и медицинские инструменты изготавливают из наноматериалов. Обычные имплантаты изготавливают из специального медицинского сплава ВТ6, в состав которого входят титан, алюминий и ванадий. Два последних металла, растворяясь в организме, действуют на него негативно. Имплантат, изготовленный из нанотитана, без добавления других металлов, безвреден для организма. На его поверхность наносятся два покрытия: более толстый слой — естественного оксиданта титана и верхний слой — гидроксилapatит, близкий по своим химическим свойствам к костной ткани, а значит, биологически совместимый с организмом человека. Имплантаты из нанотитана легче и тоньше обычных, но при этом намного прочнее.

Создание наносомальных форм существующих лекарств дешевле синтеза новых препаратов, поскольку для диагностики заболевания и лечения человека нужно будет совсем небольшое количество каждого из препаратов. Если

разработать промышленный способ получения лекарств или веществ для диагностики, а потом наладить их производство, это будет гораздо дешевле. Для лечения человека нужно, во-первых, меньше лекарства, поскольку можно будет создать такие эффективные лекарства, которые будут вылечивать человека после единичного воздействия. Во-вторых, самого лекарства нужно будет очень небольшое количество. Учитывая то, что все наноматериалы получают из объемных веществ, стоимость которых не сильно будет возрастать оттого, что они используются в дальнейшем для получения нанолечеств, экономически отработанный промышленный способ получения нанолечеств выйдет дешевле. Кроме того, для получения нанолечеств и исходных прекурсоров тоже надо меньше. Остается дело только за оборудованием для синтеза. Ну а это уже дело методики получения.

Вы меня спрашиваете, с какой стати нам отказываться от сверхприбыли продаж существующих препаратов? Господа! Тут речь идет о прорыве в медицине, в науке!!! Перестаньте быть материалистами! Хотя да, если уж вы такие материалисты, то что поделать... Да вы знаете, сколько вам денег дадут за внедрения нового патента? Вам мало не покажется, поверьте. Да вы посмотрите, как нанотехнология сейчас развивается в нашей стране! Давайте сделаем десять проектов, на всех хватит, пока что, на начальных этапах. Потом внедрим методику, и будем получать бо́льшие денежки, от той же продажи препаратов!!! Ну, кроме того, кто сказал, что мы прямо сейчас будем отказываться от про дажи существующих препаратов. Это уже кому как нравится. Кому хочется, тот пусть лечится нанотехнологиями, кому нет - тот пусть старыми испытанными методами. Господа, главное начать продвигать нашу идею!

Почему существующие патенты не защитят наши препараты? Защитят, еще как защитят! Да такие перспективные методики излечения неизлечимых заболеваний в любом государстве защитят!!! Да ради излечения неизлечимых заболеваний какая угодно крутая компания даст проект!

В кардиореанимации:

1) Стволовые клетки — это иерархия особых клеток живых организмов, каждая из которых способна впоследствии изменяться (дифференцироваться) особым образом (то есть получать специализацию и далее развиваться как обычная клетка).

Наилучшие результаты при использовании метода пересадки стволовых клеток были достигнуты при применении аутологичных стволовых клеток пациента. Эффективность использования этого метода у пациентов с инфарктом миокарда, ишемической болезнью сердца, недостаточностью кровообращения, не оставляет сомнений. Доступность применения аутологичных стволовых клеток пациента, безопасность и эффективность их использования делает метод пересадки стволовых клеток высокоперспективным. Результатом пересадки стволовых клеток является обновление и замещение поврежденных или утраченных клеток в различных

органах и тканях человеческого организма. В случае сердечно-сосудистых заболеваний это означает, что стволовые клетки дифференцируются и в клетки сердца, и в клетки сосудистой ткани (т.е. участвуют в ангиогенезе).

Использование стволовых клеток в кардиологии, в частности, при лечении инфаркта миокарда и его последствий, интенсивно разрабатывается последние 5 - 7 лет. Этому способствовали достижения в клеточной биологии. В частности, в 1995 г. были получены кардиомиоциты из эмбриональных стволовых клеток, а 4 года назад - из мезенхимальных стволовых клеток костного мозга. Три года назад стало ясно, что преимущество имеют стволовые клетки костного мозга, поскольку они обладают еще одним важным свойством - способностью участвовать в образовании новых сосудов (ангиогенезе) и усиливать питание кровью ишемизированных участков миокарда. Стволовые клетки могут преобразовываться в новые клетки миокарда, и при необходимости, в кровеносные сосуды.

Результаты клинического применения стволовых клеток при лечении инфаркта миокарда показали эффективность их использования в предупреждении развития постинфарктной аневризмы, предотвращении процессов ремоделирования левого желудочка и распространения очага некроза, а также в улучшении насосной функции сердца.

При введении стволовых клеток в организм больного инфарктом и приживлении их среди стареющих и патологически измененных клеток организма, создается неповторимая ситуация - на клетки организма начинают действовать мощные факторы развития и обновления, клетки продолжают жить, начинают делиться и выделять биологически активные вещества в течении длительного времени, а часто на протяжении многих лет.

При лечении заболеваний сердца использование нановолокнистых матриц для стволовых клеток позволяет повысить их "приживаемость" в организме человека, а также увеличить время их жизни и способности нормально функционировать. Нановолокнистая матрица защищает стволовые клетки от негативного воздействия иммунной системы организма, а кроме того является искусственной средой для их функционирования.

Стент - это обычно металлический каркас, представляющий собой маленькую металлическую трубочку из проволочных ячеек. Стент вводят в артерию после ее расширения и устанавливают в месте поражения артерии с целью предотвращения рестеноза. Стент поддерживает стенки артерии.

Сейчас используются самые различные стенты, отличающиеся конструктивными особенностями. Все они должны отвечать следующим требованиям: быть совместимыми с органами и тканями человека, быть достаточно гибкими и упругими, чтобы выполнять функцию поддержания стенки артерии, должны обладать рентгеноконтрастностью, чтобы была возможность контроля состояния стента, диаметр стента должен иметь возможность изменяться, чтобы приспособиться к состоянию сосуда.

Операция производится обычно через бедренную артерию. Стент, закрепленный на баллонном катетере вводится в артерию, под контролем

рентгеновского аппарата, катетер проводится к сердцу и подводится к месту сужения сосуда. Затем баллон раздувается и стент вдавливается в сосудистую стенку. Иногда может потребоваться несколько стентов.

Контроль установки стента производится на экране монитора. Для уверенности закрепления стента на сосудистой стенке баллон раздувается несколько раз.

Результаты операции обычно хорошие. С учетом возможности модификации стентов: изменения их длины, диаметра, успешное стентирование возможно у 95% больных. Осложнения после операции стентирования бывают у 5-7% пациентов. Наиболее частое осложнение тромбоз области стентирования. Поэтому всем больным назначаются препараты препятствующие тромбообразованию.

В последнее время используются стенты с лекарственным покрытием (например, стент с сиролимусом). После установки стента в течение нескольких недель из него высвобождается препарат, препятствующий тромбообразованию.

Перспективны стенты на основе нанопористых материалов. Вероятность прилипания тромба к такому стенту очень мала, поскольку поверхность у такого стента пористая, площадь поверхности большая, но за счет внутренних пор, а не за счет внешней поверхности, которая у нанопористого материала наоборот мала. Кроме того, у многих нанопористых материалов поверхность гидрофобная (или, по крайней мере, можно сделать нанопористый материал, у которого гидрофобная поверхность).

Датчики давления в стентах работают таким образом. При попадении на место, где расположен датчик, тромба, он оказывает давление на датчик, датчик реагирует. Датчики давления - устройства, физические параметры которых изменяются в зависимости от давления. В датчиках давление преобразуется в электрический, пневматический, цветовой или другой сигнал.

Смирнов Евгений Алексеевич

Уточнение диагноза:

1. Для начала стоит просто осмотреть желудок больного с помощью зонда с видеокамерой, быть может, удастся сразу определить размер опухоли или её отсутствие. Однако, всё равно после это необходимо с помощью наночастиц убедиться в правильности такого предварительно обследования. В кровь пациента необходимо ввести моноклональные антитела (МА) с пришитыми к ним квантовыми точками (КТ). Таким образом, это позволит при облучении УФ этих КТ зафиксировать люминесценцию и определить фактически реальный размер опухоли с точностью до нескольких клеток, что очень важно, так как даже из одной новой раковой клетки может вырасти новая опухоль. Но УФ излучение может нанести вред, особенно внутренним тканям организма, поэтому если мы точно не знаем, куда направлять поток УФ излучения (т.е.

зондом ничего не обнаружено), то лучше выбрать другой способ. Взять наночастицы золота (НЧЗ) стабилизировать их с помощью какого-либо нетоксичного вещества и прикрепить к тем же МА, тогда с помощью обычного света мы сможем так же локализовать опухоль.

2. Так как предложенные НЧЗ с МА достаточно небольшие и для их детектирования нет

необходимости применять УФ излучение, то становится возможным следить в режиме реального времени, как частицы перемещаются внутри тела и где они концентрируются. Так же для этих целей можно использовать дендримеры (ДД) с радионуклидной меткой или меткой из тяжёлых металлов и пришитым МА. Такие метки входят между ветвей дендримера, и поэтому нет опасности проникновения вредных, токсичных веществ внутрь организма. Детектировать такую метку можно с помощью ЯМР-спектрометра. Таким образом, мы так же можем оценить степень кровоснабжения раковых клеток, снимая изображения через некоторые промежутки времени.

3. Способы, предложенные в пункте 2 можно так же использовать для выявления метастаз, их

размеров и кровоснабжения. Проведение комплексного лечения:

1. Для точечной доставки высокотоксичных химиопрепаратов (ВХ) можно предложить следующую схему. К ДД, пропитанному таким препаратом, можно пришить МА для целевой доставки или фолиевую кислоту, которая необходима всем растущим клеткам, а раковым клеткам в особенности. Необходимо так же прикрепить на такие частицы метки, например, флюорисцентный краситель или те же КТ, чтобы иметь возможность проследить, где ещё кроме раковых клеток накопился этот препарат и каким органам и тканям необходима при

восстановлении организма «помочь», уделить большее внимание. В случае с фолиевой кислотой необходимо вводить препарат непосредственно в опухоль или рядом с ней, чтобы избежать распространения ВХ по организму.

2. а) Для проведения энзимотерапии можно предложить следующую схему. Онколитические ферменты инкапсулировать в нанопористых полупроницаемых микрочастицах (НПМ), чтобы у организма не было ответной реакции на данный фермент и чтобы повысить его живучесть в организме. Затем связать НПМ с МА или фолиевой кислотой и ввести в непосредственной близости от опухоли, что будет способствовать целевой доставке фермента к раковым клеткам.

б) Иммунотерапию можно провести следующим образом. Инкапсулировать в ПНМ биопрепараты (БП), что в разы увеличит стойкость этих препаратов к воздействию окружающей среды, а так же увеличит время, в течение которого данные препараты будут действовать. По сравнению с обычным применением таких препаратов, инкапсулированные БП будут давать постоянную концентрацию БП в организме, что приведёт к менее вредному воздействию это препарата и его постоянной активности. Так же возможно применение ДД для

инкапсулирования БП, при этом необходимы ДД определённого диаметра, чтобы препарат мог разместиться во внутренних полостях (гость-хозяин).

в) В данном случае можно связать антисмысловые олигонуклеотиды с ДД или инкапсулировать в нутрии НПМ, при этом доставка такого рода лекарства будет осуществляться за счёт МА или той же фолиевой кислоты.

г) В НПМ «посадить» плазмиды, кодирующие онколитические гены (Пл). Тогда в клетки будет попадать не просто одна две молекулы фермента, а исходный код и клетка, таким образом, убьёт сама себя. При этом, вероятность того, что Пл попадёт в другую клетку намного выше, чем в случае фермента (обычно после выполнения своих функций они погибают или в них происходят изменения, снижающие каталитическую активность), а, следовательно, их можно вводить ещё в более малых дозах, что будет способствовать скорейшему процессу восстановления организма. Другой способ - попытка ввести клетки, выделяющие онколитические вещества, но в этом случае возможна иммунная реакция организма пациента, что не желательно.

3. а) Наночастицы оксида железа (НЧ) необходимо связать со стабилизатором и МА или фолиевой кислотой. Так как мы знаем, в какой области расположены раковые клетки, то при гипертермии будет затронуты только эти участки тканей, а, следовательно, никакие другие ткани не пострадают, что будет способствовать быстрому заживлению.

б) Полимерные наночастицы (ПНЧ) с фотосенсибилизатором (ФС) можно ввести в раковые клетки с помощью метки из МА или фолиевой кислоты. Затем при облучении светом таких малотоксичных веществ будет образовываться активная форма кислорода, которая будет «сжигать», активно реагировать с органикой раковых клеток, что приведёт к их уничтожению. Из представленных вариантов лечения можно сконструировать более 3 схем рационального лечения больного. К примеру, заменяя методы доставки лекарств к раковым клеткам (изменяя маркирование наночастиц с необходимым препаратом).

Вопросы боссов:

1. Они не распознаются организмом и не разрушаются, так как имеют специальную защитную оболочку из веществ, которые вырабатывает сам организм. Т.е. иммунной реакции не возникает, а связывание с этим веществами достаточно сильное, чтобы предотвратить разрушение наночастиц (возникает своеобразная «шуба»).

2. Они эффективнее традиционных, так как диагностика проводится достаточно быстро, и мы имеем возможность с высокой точностью проследить такие важные, как размер опухоли, её локализация, снабжение кровью, определить метастазы, а лекарственные препараты при терапии могут быть доставлены точно в цель – в раковую клетку, что снижает риски интоксикации организма в целом. Это особенно важно при использовании высокотоксичных препаратов. При этом можно обходиться довольно малыми количествами веществ. Создание новых препаратов очень трудоёмкий процесс, который заключается в разработке методики промышленного синтеза, т.е. в синтезировании данного

препарата, апробации, выявлении побочных действий и т.д. На это необходимо тратить большие суммы денег, а создание наносомальных форм лекарств позволяет увеличить их эффективность и снизить вводимые количества лекарства, что снижает их стоимость и делает более доступными для широкого круга потребителей.

3. Наносомальные препараты могут проникнуть повсюду, так как они практически инертны по отношению к окружающей их среде, а обычные лекарственные препараты могут вызывать защитную реакцию организма, что может приводить к аллергиям (и другим нежелательным последствиям вплоть до смерти пациента), следовательно, такие препараты использовать будут редко. К тому же природа адаптируется к новым условиям, следовательно, препараты, которые эффективны сегодня через 10 лет не будут давать никакого результата, если продолжать их нынешнее применение. Значит, необходима разработка новых препаратов, что является очень сложным, трудоёмким и дорогим занятием.

4. Так как мы будем использовать эти препараты на молекулярном уровне, и они будут входить в состав новых препаратов с модифицированными свойствами.

Кардиология:

1. Вещество, находящееся в нановолокнистой матрице, расходуется постепенно, при этом концентрация этого вещества практически постоянна в организме, следовательно, это приводит к увеличению эффективности, по сравнению с тем случаем, когда вещество вводится в организм большими порциями.

2. В нанопоры данных стентов можно ввести лекарство, которое будет препятствовать образованию тромбов рядом со стентированным участком сосуда. Так же внутри этих нанопористых материалов может прорасти стенка сосуда, т.е. организм будет относиться к такому сосуду не как к инородному образованию, а как к обычной ткани организма.

3. Скорее всего, эти датчики необходимы для того, что при установке стента не разорвать сосуд и для дальнейшего контроля за работой стентированного участка (например, могут передавать информацию о давлении)

Ч5. Обращенные мицеллы – ферментативные нанореакторы (биология / медицина)

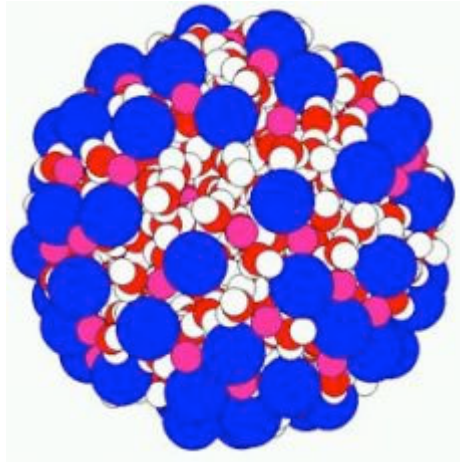


Рис. 1. Обращенная мицелла.

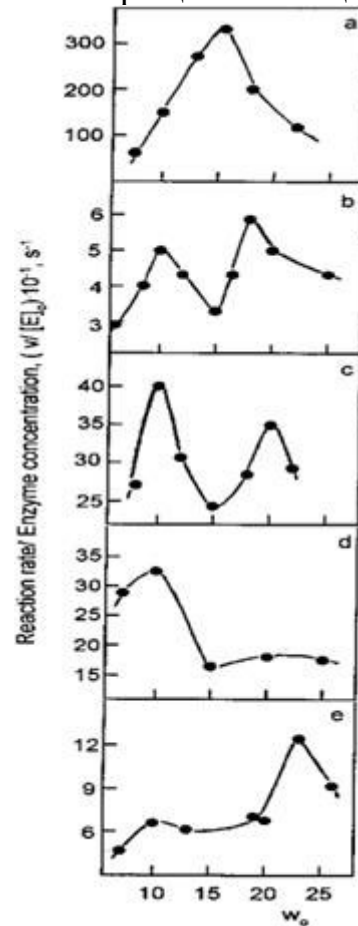


Рис. 2. Типы зависимости каталитической активности ферментов от степени гидратации обращенных мицелл.

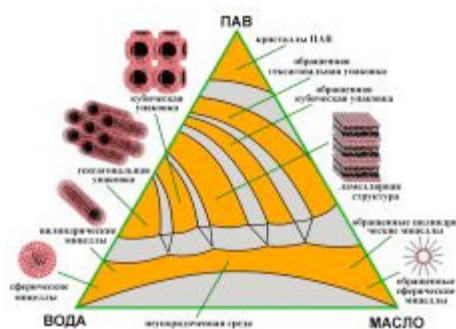


Диаграмма состояния вода-масло-ПАВ ; В последние годы все большее применение как среда для ферментативных реакций находят системы гидратированных обращенных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) в неполярных органических растворителях. Обращенные мицеллы можно рассматривать как реакторы нанометрового размера, в каждом из которых на одну мицеллу приходится одна молекула фермента.

1. Приведите схематически строение обращенной мицеллы, обозначая полярную голову ПАВ кружочком, а неполярный «хвост» волнистой линией. (1 балл)

Системы с органическими растворителями находят широкое применение для проведения реакций, которые невозможно осуществить в воде в силу неблагоприятного положения равновесия. Примером может служить синтез дипептидов, состоящих из остатков аминокислот с неполярными боковыми группами. Такой синтез может быть проведен с высоким выходом в двухфазных системах «вода – несмешивающийся с водой органический растворитель», однако для этого могут потребоваться недели и даже месяцы.

2. Из приведенных ниже вариантов ответа выберите один, который отражает главную причину столь низкой скорости ферментативной реакции в двухфазной системе (1 балл).

- А) Недостаточно высокая температура реакционной среды
- Б) Низкая растворимость аминокислот в среде
- В) Высокая растворимость дипептида в неполярном растворителе
- Г) Низкая скорость массопереноса через поверхность раздела фаз
- Д) Инактивация фермента в процессе реакции
- Е) Частичное распределение органического растворителя в воду.

3. Из дипептидов Ala-Ala, Val-Val, Ile-Ile выберите тот, для которого выход при ферментативном синтезе из соответствующих аминокислот в двухфазной системе окажется наибольшим (2 балла).

Переход от двухфазных систем к нанореакторам - обращенным мицеллам - позволяет существенно повысить скорость ферментативных реакций.

Было установлено, что ферменты проявляют максимальную каталитическую активность, когда их размеры (диаметр для глобулярного фермента и большая ось для эллиптического фермента) совпадают с диаметром внутренней полости обращенной мицеллы (см. примеры на рис. 2).

Размер мицеллы можно контролировать, изменяя соотношение ПАВ и воды в системе. Обычно для этих целей варьируют содержание воды в системе, поддерживая концентрацию ПАВ постоянной. Соответствующий параметр

называется степенью гидратации мицеллы (w_0) и задается как отношение молярных концентраций воды и ПАВ в системе:

$$w_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}] \quad (1)$$

Радиус мицеллы (R_m , Ангстремы) связан со степенью гидратации следующим соотношением:

$$R_m = 1,64 w_0 \quad (2)$$

4. Рассчитайте оптимальную степень гидратации для:

А) тетрамера, построенного из одинаковых сферических субъединиц фермента (диаметр = 10 нм), при планарной укладке субъединиц (все субъединицы касаются двух и только двух соседних субъединиц) (2 балла);

Б) тримера, построенного из одинаковых сферических субъединиц фермента (диаметр = 10 нм), если каждая из субъединиц касается двух соседей; (2 балла)

В) димера, построенного из двух одинаковых эллиптических субъединиц (длины осей = 8 и 12 нм), расположенных таким образом, что субъединицы упакованы наиболее плотно. (2 балла)

Ферменты имеют различную поверхность, которая определяет их локализацию в мицелле. Гидрофильные ферменты (I) локализуются во внутренней водной полости мицеллы; ферменты, содержащие длинноцепочечные неполярные заместители (II) могут встраиваться в слой поверхностно-активного вещества, а ферменты с протяженными гидрофобными областями на поверхности (III) даже могут частично вступать в контакт с неполярными растворителем.

5. В систему обращенных мицелл, построенных из анионного ПАВ внесли некоторое количество:

А) неионного ПАВ;

Б) мочевины;

В) маннита

Для каждого из веществ А)-В) укажите, на какой преимущественно тип ферментов (I, II или III) оно будет оказывать наибольшее влияние и почему (2 балла).

Многие лекарственные средства являются ферментами. Зачастую их надо доставить внутрь клетки, для чего необходимо преодолеть плазматическую мембрану. Обращенные мицеллы оказались очень удобной тест-системой на мембранотропность ферментов. Индивидуальные мицеллы находятся в постоянном хаотическом движении и сталкиваются друг с другом. При этом поверхностно-активные ферменты (II) на некоторое время теряют оптимальное окружение из молекул ПАВ, что снижает их каталитическую активность, а ферменты типа I к таким столкновениям нечувствительны. Чем чаще происходят столкновения мицелл, тем более выражен процесс снижения каталитической активности ферментами типа II и тем ниже измеряемая скорость ферментативной реакции. В первом приближении значение каталитической константы ферментативной реакции обратно пропорционально степени гидратации обращенных мицелл.

бА. Изобразите схематически зависимость величины, обратной каталитической константе, для фермента типа II от концентрации ПАВ при постоянной степени гидратации и укажите на графике предельно максимальное значение каталитической константы (2 балла).

бБ. Сколько мицелл и сколько молекул фермента будет присутствовать в такой идеальной системе (в которой фермент типа II будет проявлять наивысшую каталитическую активность) (2 балла).

В связи с возможностью включения одной молекулы фермента в один «нанореактор» системы обращенных мицелл весьма привлекательны для стабилизации ферментов путем введения дополнительных сшивок функциональных групп, присутствующих на поверхности белка. Для этих целей используются бифункциональные реагенты. Если такой процесс происходит в гомогенной системе, существует опасность возникновения межбелковых сшивок, а в системе обращенных мицелл такая побочная реакция просто невозможна.

7. Для введения сшивок часто используют глутаровый диальдегид. Исходя из предположения, что на поверхности некоторого фермента присутствуют боковые группы всех гидрофильных аминокислот:

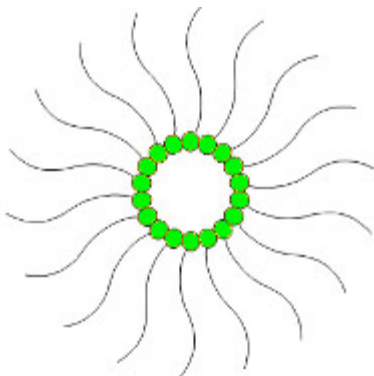
А) укажите, остатки каких аминокислот являются наиболее вероятной мишенью для взаимодействия с глутаровым диальдегидом (1 балл);

Б) запишите уравнения соответствующих реакций (2 балла).

Обычно степень заполнения мицелл ферментом составляет порядка 1 % (то есть из 100 мицелл только одна содержит фермент, а остальные мицеллы – пустые). Это позволяет делить олигомерные белки на субъединицы в мягких условиях, просто снижая степень гидратации мицелл (то есть размер мицелл при этом уменьшается и в какой-то момент субъединицы «расходятся» по разным мицеллам).

8. Изобразите схематически график зависимости скорости ферментативной реакции от степени гидратации (в широком диапазоне степеней гидратации) для гетеродимерного фермента, обе субъединицы которого являются сферическими (диаметры субъединиц 7,4 и 12,8 нм) и также проявляют каталитическую активность, поясните Ваш график (3 балла).

Макеева Екатерина Анатольевна



1. Приведите схематически строение обращенной мицеллы, обозначая полярную голову ПАВ кружочком, а неполярный «хвост» волнистой линией. (1 балл)

Зеленые кружки – полярные «головы», снаружи – гидрофобные «хвосты» контактируют с органическим растворителем.

2. Из приведенных ниже вариантов ответа выберите один, который отражает главную причину столь низкой скорости ферментативной реакции в двухфазной системе (1 балл).

- А) Недостаточно высокая температура реакционной среды
- Б) Низкая растворимость аминокислот в среде
- В) Высокая растворимость дипептида в неполярном растворителе
- Г) Низкая скорость массопереноса через поверхность раздела фаз
- Д) Инактивация фермента в процессе реакции
- Е) Частичное распределение органического растворителя в воду

Возможны два похожих варианта объяснения, приводящие к одному и тому же результату.

1) Низкий выход дипептида в водной фазе означает, что для водной фазы константа равновесия процесса:

$$K_{\text{в}} = [\text{пептид}]/[a/\kappa] < 1$$

Ферменты, проводящие такого рода процессы, обычно не могут «работать» в органическом растворителе, поэтому в нем равновесие между аминокислотой и пептидом установиться не может. Значит, для увеличения выхода необходимо «извлекать» продукт из водной фазы. Поскольку не указаны растворители и аминокислоты, то возможно несколько вариантов или их комбинация.

Малополярные аминокислота и дипептид имеют большие коэффициенты распределения между органическим растворителем и водой. Причем коэффициент распределения дипептида больше, чем аминокислоты (так как он более гидрофобный). Тогда, за счет органического растворителя, в водной фазе по ходу реакции будет создаваться пониженное соотношение $[\text{пептид}]/[a/\kappa]$, поэтому для поддержания в водной фазе $[\text{пептид}]/[a/\kappa] = K_{\text{в}}$ потребует дополнительного превращения аминокислоты в дипептид. Таким образом, суммарный выход реакции увеличивается.

Низкая скорость процесса будет обусловлена тем, что основные количества малополярной аминокислоты будут содержаться в органической фазе и медленно переходить в водную фазу.

2) Образование мицелл (считаем, что аминокислоты находятся в бионной форме). При образовании мицелл и молекулы аминокислоты, и дипептида, будут находиться преимущественно на границе фаз, причем дипептиду с двумя менее полярными радикалами будет сложнее переходить в водную фазу, чем в аминокислоте. Поэтому, аналогично первому варианту, такое распределение увеличит выход дипептида.

Скорость массопереноса с границы фаз в раствор будет маленькая (переход как в водную, так и в органическую фазу будет не выгоден), еще меньше будет скорость массопереноса между двумя разными мицеллами (их разделяет что-то похожее на малопроницаемый липидный бислой живых клеток). Фермент будет находиться в очень малом количестве мицелл, поэтому суммарная скорость

процесса будет определяться малой скоростью массопереноса между мицеллами

3. Из дипептидов *Ala-Ala*, *Val-Val*, *Ile-Ile* выберите тот, для которого выход при ферментативном синтезе из соответствующих α-аминокислот в двухфазной системе окажется наибольшим (2 балла).

Из рассуждений предыдущего пункта следует, что чем более гидрофобен радикал, тем больше разница коэффициентов распределения аминокислоты и дипептида между фазами, и тем сильнее будет сдвинуто суммарное равновесие в сторону дипептида.

Предположим, что константы равновесия в водной фазе реакций синтеза этих пептидов примерно совпадают: $K = [пептид]/[a/к]$. Среди перечисленных в условии аминокислот наибольшее отличие коэффициентов распределения будет в случае изолейцина (Ile), имеющего наиболее гидрофобный радикал (втор-бутильный). Аланин (Ala) углеводородного радикала не имеет, а изо-пропильный радикал валина (Val) меньше, чем втор-бутильный изолейцина (Ile).

4. Рассчитайте оптимальную степень гидратации для:

А) тетрамера, построенного из одинаковых сферических субъединиц фермента (диаметр = 10 нм), при планарной укладке субъединиц (все субъединицы касаются двух и только двух соседних субъединиц) (2 балла);

Б) тримера, построенного из одинаковых сферических субъединиц фермента (диаметр = 10 нм), если каждая из субъединиц касается двух соседей; (2 балла)

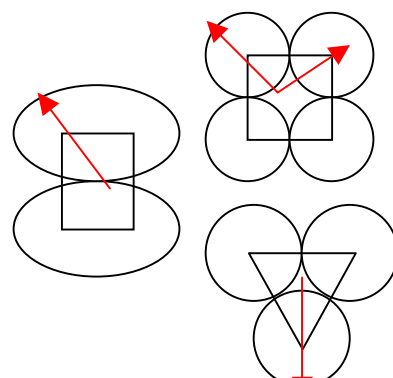
В) димера, построенного из двух одинаковых эллиптических субъединиц (длины осей = 8 и 12 нм), расположенных таким образом, что субъединицы упакованы наиболее плотно. (2 балла)

Считая мицеллы полностью сферическими. Чтобы рассчитать оптимальную степень гидратации ω_0 , необходимо найти радиус мицеллы R_m . (схемы приведены на рисунке, правда в Wordart'е не удалось корректно поставить радиусы)

а) В случае планарного тетрамера минимальный радиус описанной вокруг него окружности равен сумме половины диагонали квадрата со стороной $d = 10$ нм, в вершинах которого лежат геометрические центры субъединиц, и радиуса субъединицы:

$$R_m = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot d + \frac{d}{2} = 12,7 \text{ нм} = 127 \text{ \AA}, \omega_0 = R_m / 1,64 = 77,4$$

б) Центры сферических субъединиц образуют равносторонний треугольник, радиус мицеллы –



сумма $2/3$ медианы этого треугольника и радиуса сферы:

$$R_m = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{d}{2} + \frac{d}{2} = 10,8\text{нм} = 108\text{А}, \omega_0 = R_m/1,64 = \mathbf{65,7}$$

в) $d_1 = 8\text{ нм}, d_2 = 12\text{ нм}.$

Рассмотрим прямоугольник, вершины которого лежат в эпицентрах овалов (центрах, отвечающих меньшему радиусу). Тогда радиус мицеллы складывается из половины диагонали этого прямоугольника и меньшего из радиусов.

$$d' = \sqrt{(d_1 - d_2)^2 + d_2^2} = \sqrt{80} = 4\sqrt{5}\text{нм}$$

$$R_m = \frac{d'}{2} + \frac{d_1}{2} = 2\sqrt{5} + 4 = 8,47\text{нм} = 84,7\text{А}, \omega_0 = R_m/1,64 = \mathbf{51,6}$$

5. В систему обращенных мицелл, построенных из анионного ПАВ внесли некоторое количество:

А) неионного ПАВ;

Б) мочевины;

В) маннита

Для каждого из веществ А)-В) укажите, на какой преимущественно тип ферментов (I, II или III) оно будет оказывать наибольшее влияние и почему (2 балла).

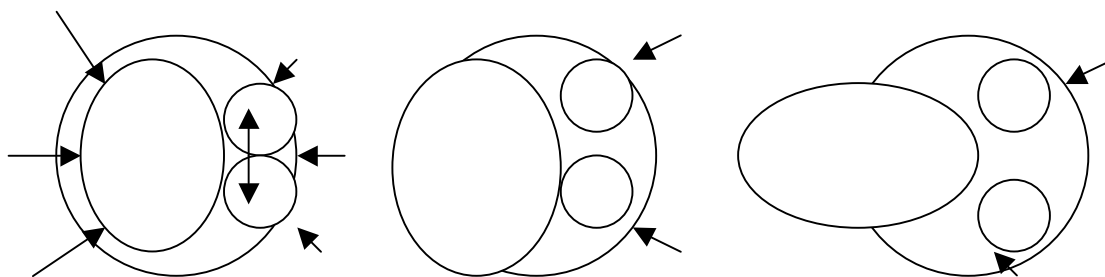
При добавлении к системе различных веществ, суммарный результат их действия будет зависеть от многих факторов (в общем случае, однозначного, скорее всего не будет):

- а) изменения степени гидратации мицелл;
- б) в какой части мицеллы окажется добавляемое вещество;
- в) насколько степень гидратации близка к максимальной;
- г) радиуса мицелл и количества добавляемого вещества.

Далее полагаем, что внутренние радиусы мицелл одного размера и ферменты проявляют свою максимальную активность. Также полагаем, что в каждой мицелле содержится одна молекула фермента и добавляется количество веществ, большее, чем количество мицелл.

Б) Мочевина – полярное, легко гидратируемое вещество. Не влияет на радиус мицеллы, но стремится разместиться в центре мицеллы. Допустим, в мицелле оказалось несколько молекул мочевины, тогда, стараясь расположиться с минимальным отталкиванием 3-х молекул, фермент будет сильно «прижат» к границам внутренней полости (фактически лишен с этой стороны гидратной оболочки), что крайне негативно скажется на окружении фермента и на его активности. Из рисунка 2 приведенного в условии задачи видно, что на часть ферментов сильно влияет уменьшение степени гидратации, а на часть – нет. Логично предположить, что ферменты, у которых это влияние сильно – гидрофильные (имеющие гидрофобные группы не должны сильно

менять свою активность при «втискивании» части молекулы в гидрофобное окружение). Тогда молекула мочевины будет наиболее влиять именно на гидрофильные ферменты.



А) неионный ПАВ: встраиваясь в мицеллу, будет влиять на те ферменты, которые больше всего погружены в мицеллу - ферменты с протяженными гидрофобными областями на поверхности (III)

В) манит – органический полиол, возможно, будет больше всего влиять на ферменты, содержащие длинноцепочечные неполярные заместители (II)

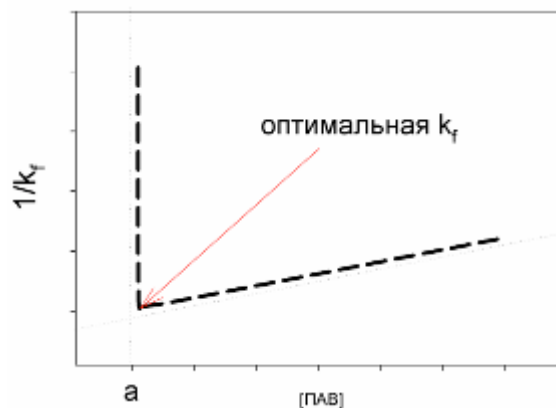
бА. Изобразите схематически зависимость величины, обратной каталитической константе, для фермента типа II от концентрации ПАВ при постоянной степени гидратации и укажите на графике предельно максимальное значение каталитической константы (2 балла).

Поскольку степень гидратации фиксирована, размер мицелл во всем диапазоне концентраций ПАВ будет постоянен, и с увеличением [ПАВ] будет расти число мицелл в системе. В свою очередь, это приведет к росту числа столкновений, которое пропорционально квадрату количества мицелл ($\sim [\text{ПАВ}]^2$). Кроме этого, существует пороговая концентрация [a], ниже которой мицеллы не образуются (критическая концентрация мицеллообразования). При этой концентрации ПАВ скорость ферментативной реакции равна нулю.

Обобщая, получаем $k_f \propto \frac{[\text{ПАВ}] - a}{[\text{ПАВ}]}$, или

$$\frac{1}{k_f} = \frac{b \cdot [\text{ПАВ}]}{[\text{ПАВ}] - a}, \text{ где } b - \text{ некоторый коэффициент}$$

пропорциональности. Вид функции представлен на рисунке.



Чтобы найти предельно максимальное значение константы, необходимо продифференцировать полученную функцию, и, приравняв к нулю, получить значение $[\text{ПАВ}]_{\text{оптимум}}$, отвечающее максимальному значению константы.

$$[\text{ПАВ}]_{\text{оптимум}} = \frac{1 + \sqrt{17a}}{4}$$

бБ. Сколько мицелл и сколько молекул фермента будет присутствовать в такой идеальной системе (в которой фермент типа II будет проявлять наивысшую каталитическую активность) (2 балла).

Число мицелл в оптимальной системе будет равно $\frac{[\text{ПАВ}]_{\text{крит}} - a}{c}$, где c – число молекул ПАВ в одной мицелле.

Число молекул фермента в идеальной системе $[\text{фермент}] = d^*[\text{мицелл}]$, где d – степень заполнения мицелл. Как правило, она не превышает нескольких процентов.

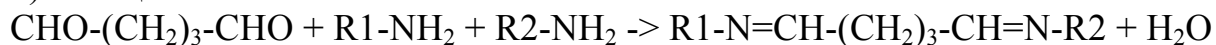
7. Для введения шивок часто используют глутаровый диальдегид. Исходя из предположения, что на поверхности некоторого фермента присутствуют боковые группы всех гидрофильных аминокислот:

А) укажите, остатки каких аминокислот являются наиболее вероятной мишенью для взаимодействия с глутаровым диальдегидом (1 балл);

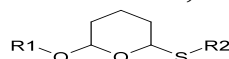
Б) запишите уравнения соответствующих реакций (2 балла).

а) Наиболее вероятно взаимодействие с диаминокислотами (аргинином и лизином), спиртами и тиолами (серином, треонином и цистеином), маловероятно, но возможно, с производным фенола (тирозином), и индола (триптофаном).

б) Реакция с аминокислотами:

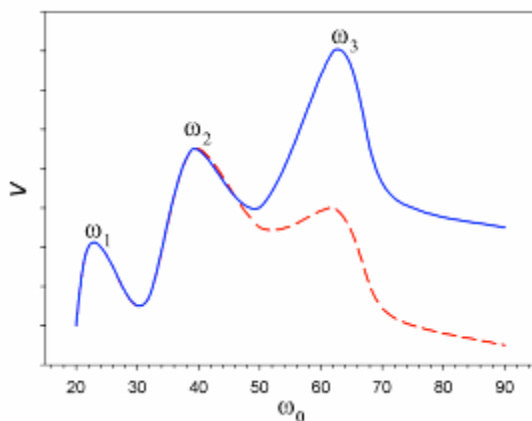


где R1, R2 – оставшиеся радикалы диаминокислот,



Где R1 - радикал серина/треонина, R2 - радикал цистеина

8. Изобразите схематически график зависимости скорости ферментативной реакции от степени гидратации (в широком диапазоне степеней гидратации) для гетеродимерного фермента, обе субъединицы которого являются сферическими (диаметры субъединиц 7,4 и 12,8 нм) и также проявляют каталитическую активность, поясните Ваш график (3 балла).



Для фермента, содержащего две каталитически активные субъединицы, возможны три пика каталитической активности, отвечающие совпадению с радиусами отдельных субъединиц и случай, когда в мицелле оказывается вся молекула фермента.

$$\omega_0(1) = 7,4 \cdot 10 / (2 \cdot 1,64) = 22,6$$

$$\omega_0(2) = 12,8 \cdot 10 / (2 \cdot 1,64) = 39$$

$$\omega_0(3) = (7,4 + 12,8) \cdot 10 / (2 \cdot 1,64) = 62$$

Рассмотрим отдельные участки по ω_0 :

22,6 первый максимум (меньшая субъединица в оптимальной мицелле)

22,6-39 некоторое снижение по сравнению с оптимумом – меньшая субъединица в мицелле, но размер мицеллы растет и перестает удовлетворять условию оптимума.

39 второй максимум (бОльшая субъединица в оптимальной мицелле плюс меньшая в неоптимальной)

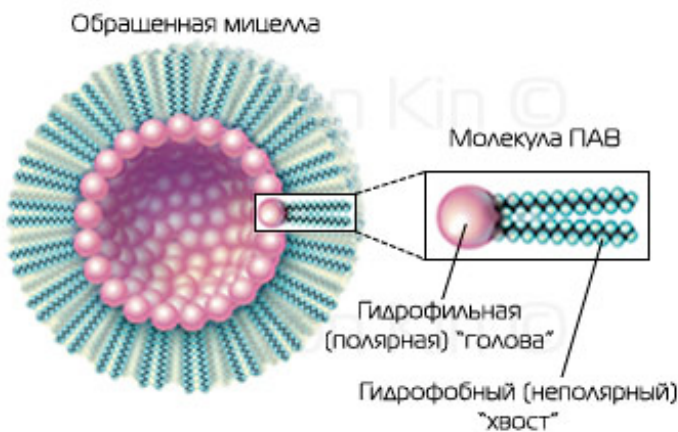
39-62 здесь возможны два варианта поведения. Первый (сплошная синяя линия) – при отсутствии взаимно ингибирующего эффекта двух субъединиц, второй (красная пунктирная линия на графике) – при его наличии.

62 третий максимум (весь фермент в оптимальной мицелле)

62- рост размера мицеллы, снижение каталитической активности фермента.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Приведите схематически строение обращенной мицеллы, обозначая полярную голову ПАВ кружочком, а неполярный «хвост» волнистой линией.



2. Из приведенных ниже вариантов ответа выберите один, который отражает главную причину столь низкой скорости ферментативной реакции в двухфазной системе.

- А) Недостаточно высокая температура реакционной среды
- Б) Низкая растворимость аминокислот в среде
- В) Высокая растворимость дипептида в неполярном растворителе
- Г) Низкая скорость массопереноса через поверхность раздела фаз
- Д) Инактивация фермента в процессе реакции
- Е) Частичное распределение органического растворителя в воду.

М-м! Люблю тесты. А нужно просто угадать или объяснить свой выбор?

А) Давайте нагреем и убьем фермент напрочь. Тогда ждать придется еще дольше, почти бесконечно ☺

Б) Есть аминокислоты, которые плохо растворимы в воде (например, Phe, Ile, Tyr, Glu, Asp, Cys). Но поскольку растворимость их выше, чем K_M фермента, он все равно будет работать на максимальной скорости в насыщенном растворе аминокислоты.

В) Именно из-за этого и возможно проведение такой реакции. Продукт (дипептид) должен уходить в органическую фазу.

Г) Да, да! Именно поэтому.

Д) Если бы фермент инактивировался, то увеличение времени протекания реакции ни к чему бы не приводило. Фермент-то помер...

Е) Растворимость истинно полярных растворителей (гексана, октана, толуола) в воде ничтожна.

3. Из дипептидов *Ala-Ala*, *Val-Val*, *Ile-Ile* выберите тот, для которого выход при ферментативном синтезе из соответствующих аминокислот в двухфазной системе окажется наибольшим.

Интересный вопрос... Вероятно, по логике авторов, необходимо сравнить между собой гидрофобность представленных аминокислот, выбрать самую гидрофобную (изолейцин). Это и будет система с наибольшим выходом. Гидрофобность дипептида больше гидрофобности аминокислота, и чем более неполярный радикал несет аминокислота, тем больше дипептида буде концентрироваться в органическом слое, увеличивая выход. Это навскидку. А если подходить к вопросу серьезно, то для того, чтобы ответить на него однозначно, нужно знать коэффициенты распределения между органической и

водной фазой для каждого дипептида и аминокислоты при рН, равном оптимальному рН фермента. Честно расписывая все равновесия в данной системе, приходим к выводу, что выход сложным образом зависит и от соотношения объемов фаз, и от константы равновесия данной реакции в водной среде, и от начальной концентрации аминокислоты. Проверим, что же из всего этого получится. Коэффициенты распределения оценим в ChemOffice пакетом ClogP для цвиттер-ионной формы аминокислот и дипептидов в системе октанол-вода, сверимся с http://www.jenner.ac.uk/Bioinformatics/peptide_structures.htm по известным дипептидам, убедимся, что ChemOffice дает разумные значения. После этого введем систему из 4 уравнений (константа равновесия, два коэффициента распределения и материальный баланс) в Mathematica, положив соотношение объемов органической и водной фазы, равное 10, константу равновесия, равную 1 M^{-1} , начальную концентрацию аминокислот 1 M . Выход оценим как отношение суммарного количества дипептида (x_2) в обеих фазах к начальному количеству аминокислоты.

Получаем: 0.499 (Ala), 0.508 (Val) и 0.595 (Ile). Все верно, как и предсказывали. Наибольший выход достигается для самой гидрофобной аминокислоты, изолейцина.

4. Рассчитайте оптимальную степень гидратации для:

А) тетрамера, построенного из одинаковых сферических субъединиц фермента (диаметр = 10 нм), при планарной укладке субъединиц (все субъединицы касаются двух и только двух соседних субъединиц);

Б) тримера, построенного из одинаковых сферических субъединиц фермента (диаметр = 10 нм), если каждая из субъединиц касается двух соседей;

В) димера, построенного из двух одинаковых эллиптических субъединиц (длины осей = 8 и 12 нм), расположенных таким образом, что субъединицы упакованы наиболее плотно.

А) Радиус описанной сферы для такого тетрамера равен $R_{\text{н}} \approx d_E (1/\sqrt{2} + 1/2) = 12$, степень гидратации $w_0 = \frac{R_m}{1.64} = 7.3$

Б) Радиус описанной сферы $R_{\text{н}} \approx d_E (1/\sqrt{3} + 1/2) = 11$, степень гидратации $w_0 = 6.6$.

В) Радиус описанной сферы равен почти 8 нм (≈ 8.05), степень гидратации $w_0 = 4.9$.

5. В систему обращенных мицелл, построенных из анионного ПАВ внесли некоторое количество:

А) неионного ПАВ;

Б) мочевины;

В) маннита

Для каждого из веществ А)-В) укажите, на какой преимущественно тип ферментов (I, II или III) оно будет оказывать наибольшее влияние и почему.

Прежде всего стоит отметить, что ферменты III типа в их нативном состоянии (в липидной бислоидной мембране) очень редко бывают полностью погружены в мембрану (не могу я себе представить полностью гидрофобный фермент), как правило часть поверхности белка экспонирована в водную фазу. Для ферментов II типа могут реализовываться два случая: 1) ферментная глобула полностью находится во внутренней полости, будучи лишь одним или несколькими гидрофобными участками «заякорены» в слое ПАВ; 2) ферментная глобула встроена в слой ПАВ. Второй случай ничем не отличим от ферментов типа II.

А) неионогенный ПАВ встроится в оболочку мицелл, таким образом, оказывая влияние на ферменты II и III класса, преимущественно III, т.к. вторые просто «заякорены» своими гидрофобными хвостиками в оболочке мицеллы, но не испытывают большого влияния с ее стороны.

Б) мочевины сконцентрируется исключительно в водной фазе. А поскольку она очень эффективно дестабилизирует систему водородных связей белков, то всем трем классам ферментов придется не сладко. При достаточно высоких концентрациях мочевины окажутся (частично) денатурированными как ферменты, локализованные во внутренней полости (I и II), так и III, лишь частично экспонированные внутрь мицеллы.

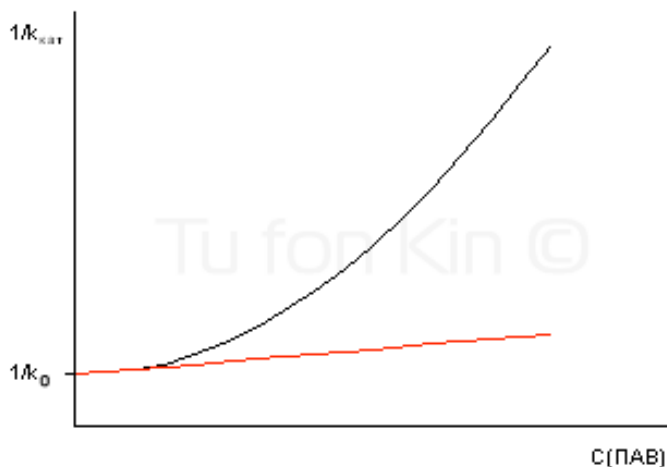
В) Маннит также преимущественно будет находиться в водной фазе. Маннит не оказывает по большому счету никакого деструктивного влияния на ферменты. Он может лишь предохранять от денатурации (при озвучивании, заморозке и т.д.).

6А. *Изобразите схематически зависимость величины, обратной каталитической константе, для фермента типа II от концентрации ПАВ при постоянной степени гидратации и укажите на графике предельно максимальное значение каталитической константы.*

Оговоримся, что рассматривать будем ферменты II типа, встроенные в мембрану (как следует из описания).

Так как степень гидратации остается постоянной с возрастанием концентрации ПАВ, следовательно, должно возрастать количество мицелл в единице объема. При этом не ясно, будет ли оставаться постоянной концентрация фермента в водной фазе или его суммарное количество в системе.

Будем считать, что эффективная каталитическая константа фермента обратно пропорциональна числу столкновений мицеллы, содержащей фермент с другими мицеллами. При постоянной концентрации фермента в водной фазе количество столкновений будет расти пропорционально квадрату количества мицелл, а при постоянном количестве фермента в системе – пропорционально первой степени. Таким образом, исходя из задания, нам необходимо схематически изобразить число столкновений (черная кривая для постоянной концентрации фермента в водной фазе, красная – для постоянного количества фермента в системе):



6Б. Сколько мицелл и сколько молекул фермента будет присутствовать в такой идеальной системе (в которой фермент типа II будет проявлять наивысшую каталитическую активность).

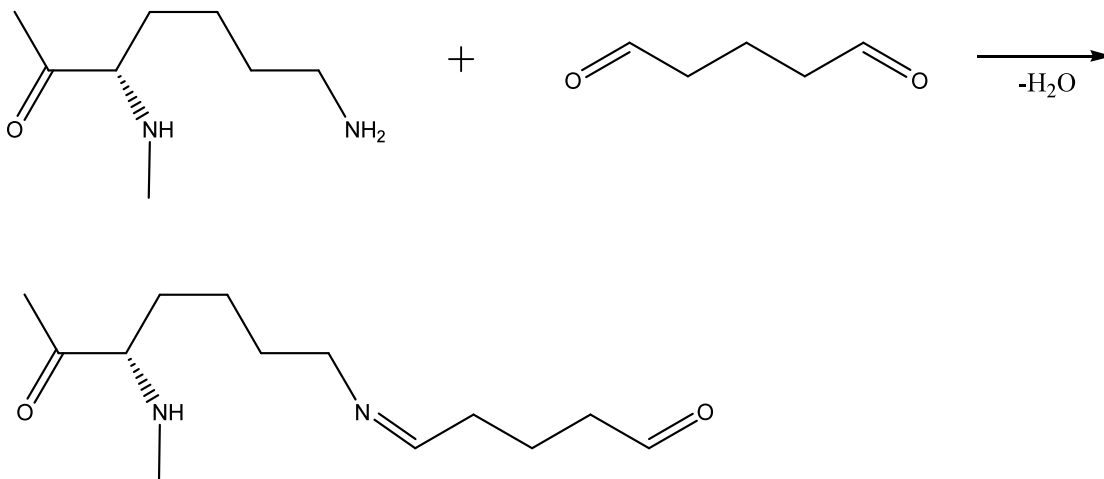
Очевидно, чтобы не было столкновений с другими мицеллами, должна остаться только 1 мицелла (как в «Горце» прямо!). А сколько в этой мицелле молекул фермента оптимально для проявления наивысшей каталитической активности зависит от субъединичности белка и взаимного влияния субъединиц. В случае мономерного фермента ответ 1.

7. Для введения шивок часто используют глутаровый диальдегид. Исходя из предположения, что на поверхности некоторого фермента присутствуют боковые группы всех гидрофильных аминокислот:

А) укажите, остатки каких аминокислот являются наиболее вероятной мишенью для взаимодействия с глутаровым диальдегидом

Из групп, присутствующих в боковых остатках аминокислот, альдегиды способны взаимодействовать с аминогруппами (Lys, Arg), спиртовыми (Ser, Thr) и $-SH$ (Cys). Однако получающиеся полуацетали и полутиоацетали неустойчивы к гидролизу, так что остаются только аминогруппы, реагирующие с альдегидом с образованием оснований Шиффа. Аминокислоты, несущие аминогруппы – лизин (Lys) и аргинин (Arg). Как правило, на поверхности глобулы лизиновых остатков в несколько раз больше, чем аргининовых, поэтому считается, что глутаровый альдегид шьется за лизин.

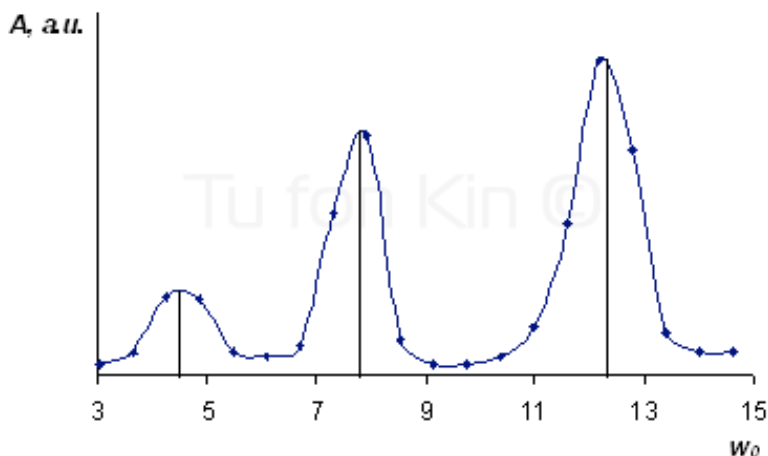
Б) запишите уравнения соответствующих реакций



Поскольку данная реакция обратима, после обработки глутаровым альдегидом фермент обрабатывают боргидридом для восстановления основания Шиффа во вторичный амин. Также иногда перед обработкой боргидридом проводят блокировку избытка альдегидных групп глицином.

8. Изобразите схематически график зависимости скорости ферментативной реакции от степени гидратации (в широком диапазоне степеней гидратации) для гетеродимерного фермента, обе субъединицы которого являются сферическими (диаметры субъединиц 7.4 и 12.8 нм) и также проявляют каталитическую активность, поясните Ваш график.

То есть у нас есть гетеросубъединичный белок, у которого две разных субъединицы проявляют одну и ту же каталитическую активность? С трудом верится в существование таких белков. Ну да ладно. Будем отталкиваться от прозвучавшего в условии утверждения: «установлено, что ферменты проявляют максимальную каталитическую активность, когда их размеры совпадают с диаметром внутренней полости обращенной мицеллы». Значит при уменьшении степени гидратации (пропорциональной размеру мицелл) при значении $w_0 = (12.8 + 7.4)/1.64 = 12.3$ мы должны получить максимум активности (работают обе субъединицы). При понижении радиуса мицеллы при столкновениях пустых и заполненных мицелл субъединицы расходятся по разным мицеллам. Но размер их слишком велик, чтобы быть оптимальным для любой из субъединиц. Поэтому в этот момент каталитическая активность должна быть низкой. При приближении к значению $w_0 = 12.8/1.64 = 7.8$ настает оптимум для большей субъединицы, поэтому при данном значении степени гидратации должен наблюдаться локальный максимум активности, меньший, чем для двух работающих субъединиц (будем считать, что кооперативные эффекты отсутствуют). При дальнейшем понижении размера мицеллы активность большей субъединицы падает, меньшей – растет, достигая максимума при $w_0 = 7.4/1.64 = 4.5$. Эта зависимость схематически показана на графике:



Ч6. Квантовоточечная раскраска (биология / медицина)

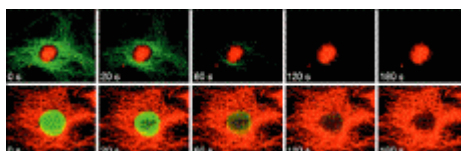


Рисунок к задаче. ; Ниже в сравнении показана фотостабильность полупроводниковых квантовых точек и традиционного флуоресцентного красителя Alexa 488, используемых для анализа биологических объектов. В то время как сигнал от метки Alexa 488 быстро затухает и перестает быть детектируемым уже после пары минут, сигнал от квантовых точек QD630 не изменяется на протяжении всего трехминутного периода наблюдения.

1. Какие части клетки маркированы квантовыми точками (2 балла)? Почему возникает свечение квантовых точек? (2 балла)

2. Предложите экспериментальную установку для получения квантовых точек и переносу их для маркировки в части клетки, показанных на рисунке внизу, объяснив, почему Вы все сделали именно так (5 баллов). Это просто клеточная культура, а не живой пациент или лабораторное животное! У Вас полная свобода действий – Вы можете выбрать материал для квантовых точек, метод получения, метод конъюгации с биомолекулами, однако объясните на каждом шаге Ваш выбор.

3. Каким образом Вы могли бы использовать два типа квантовых точек (например, с различными размерами) для одновременной маркировки различных «мишеней» в клетке (3 балла)? Почему это будет возможно, если квантовые точки просто имеют различный размер (1 балл)? Почему такую маркировку нескольких «мишеней» сразу нельзя произвести с использованием обычных флуоресцентных красителей (1 балл)?

Макеева Екатерина Анатольевна

1. Какие части клетки маркированы квантовыми точками (2 балла)? Почему возникает свечение квантовых точек? (2 балла)

В верхней части рисунка квантовыми точками (КТ) маркировано ядро, (на ядерные антигены посадили молекулы), на нижней – микротрубочки, составляющие внутренний скелет клетки.

При поглощении кванта света с энергией, большей ширины запрещенной зоны полупроводникового материала, в нем происходит образование пары электрон-дырка. При излучательной рекомбинации данной пары происходит излучение кванта света с энергией, равной ширине запрещенной зоны материала. Особенностью наноразмерных объектов, к которым относятся и квантовые точки, является то, что, начиная с некоторого радиуса (равного Боровскому радиусу экситона), ширина запрещенной зоны материала начинает зависеть от размера частиц:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2}, \quad \text{где } E_{g0} \text{ – ширина запрещенной зоны объемного}$$

полупроводника, r – радиус КТ.

2. Предложите экспериментальную установку для получения квантовых точек и переносу их для маркировки в части клетки, показанных на рисунке внизу, объяснив, почему Вы все сделали именно так (5 баллов). Это просто клеточная культура, а не живой пациент или лабораторное животное! У Вас полная свобода действий – Вы можете выбрать материал для квантовых точек, метод получения, метод конъюгации с биомолекулами, однако объясните на каждом шаге Ваш выбор.

Экспериментальная установка должна включать в себя возможность проведения следующих этапов:

1) Термо-инжекционный синтез гидрофобных КТ - синтез в органическом растворителе при нагревании, в присутствии стабилизатора-ПАВ (как правило, олеиновая кислота), с впрыскиванием растворов реагентов заданной концентрации и контролируемым временем синтеза). Размер частиц, а, значит, и их фотоэлектронные характеристики можно задавать, варьируя температуру синтеза, концентрацию реагентов и время синтеза. Варьируя природу КТ либо их структуру (например, типа «ядро-оболочка»), также можно получать материал с разной величиной ширины запрещенной зоны, а, значит, «подбирать» длину волны максимума излучения. Необходимо отметить, что реальный размер КТ складывается из размера полупроводниковых частиц и толщины олеатной «шубы», что необходимо учитывать при подборе маркеров для тех или иных частей клетки.

Таким образом, выбор материала будет происходить как исходя из необходимой длины волны излучения, так и из допустимых размеров наночастиц.

2) Гидрофилизация КТ – покрытие молекулами-линкерами, обеспечивающими растворимость КТ в воде и, одновременно, имеющими ту или иную функциональную группу, к которой далее может присоединяться белковый маркер, специфически связывающийся с теми или иными частями клетки. Например, можно использовать гидролипоевую кислоту, являющуюся лигандом для положительно заряженных белков. Или ПАВ, содержащий в своем составе альдо-группу для возможности привязки к свободным аминокетам белков.

Чтобы улучшить прохождение квантовыми точками клеточной мембраны, к ним можно еще дополнительно «привязать» свободно проходящий (например, за счет рецептор-активированного эндоцитоза) белок, например, инсулин.

3) Конъюгация с молекулами, специфически связывающимися с «нужными» частями клетки (например, антитела к белкам, содержащимся в данной части клетки).

На нижней фотографии квантовыми точками помечены микротрубочки (для ядра тоже подойдет универсальная процедура с использованием антител). Значит, нужно найти молекулу, специфически связывающуюся с белками микротрубочек. Универсальный метод решения – взять моноклональные антитела, однако он дорог, и, поскольку не всегда можно найти антитело для необходимой задачи, зачастую требует сначала процедуры создания этих антител методами биоинженерии. Молекула должна иметь специфические участки, за которые ее можно было «привязать» к функциональным группам «шубы» квантовой точки.

Пусть у нас уже есть КТ с линкером, имеющим альдогруппу и антитело с многочисленными аминокеттами, тогда можно их связать, например, по реакции восстановительного аминирования (выбрана эта реакция, т.к. в результате получается стабильная к клеточным ферментам химическая связь):



5) Введение модифицированных КТ в культуру клеток.

6) Исследование клеточной культуры при освещении УФ.

Схема установки и последовательность действий:

Для нашего эксперимента возьмем, например, CdSe – высокая эффективность люминесценции, относительная простота получения, хорошее разрешение по длинам испускаемых волн, размеры, отвечающие размером компонент клетки.

В термостатированной трехгорлой колбе в атмосфере аргона получаем по описанной методике квантовые точки. Далее к исходному раствору добавляем раствор требуемого ПАВ в том же растворителе, после «высаживания» КТ отделяем и переводим в водный раствор с фиксированным рН (стабильность мицеллы + «рабочая среда» в клетке). Затем смешиванием растворов КТ и моноклонального антитела, добавляем мягкий восстановитель, ждем, пока пройдет реакция. Добавляем полученный раствор в культуру клеток и ждем некоторое время, пока за счет, например, питоцитоза, наночастицы попадут в клетку и свяжутся за счет антител с нужными белками. Несколько раз промываем культуру клеток чтобы удалить несвязанные НТ. Светим УФ лазером и наблюдаем люминесценцию.

Все перечисленные манипуляции можно произвести в рамках одного помещения с тягой, микроскопом, набором соответствующей посуды и при наличии УФ-лазера.

Приведенная выше схема весьма упрощена. Подобные методы одностадийной модификации часто приводят к дестабилизации мицеллярной частицы и слипанию частиц. Обычно для дальнейшей модификации антителами (например иммуноглобулинами) используется координация (за счет электростатических взаимодействий с отрицательно заряженной олеатной шубой) положительно заряженной молекулы авидина («линкер»), к которой химическими методами присоединяются антитела.

3. Каким образом Вы могли бы использовать два типа квантовых точек (например, с различными размерами) для одновременной маркировки различных «мишеней» в клетке (3 балла)? Почему это будет возможно, если квантовые точки просто имеют различный размер (1 балл)?

Поскольку, как было описано выше, для одного и того же материала частота испускаемого кванта зависит от его размера, то, изменяя размер, мы варьируем и частоту излучения. Для маркировки 2-х структур необходимо, чтобы максимумы частот КТ хорошо различались глазом. Для этого лучше использовать КТ с достаточно удаленными друг от друга частотами (например, красные и зеленые). В рассмотренном выше примере это можно сделать, например, изменив температуру синтеза КТ.

Конъюгируя каждый тип КТ со «своим» белком, селективно «адресуем» каждый тип КТ к своей «мишени».

КТ без селективных молекул, но с разным размером, будут с разной скоростью взаимодействовать с клеточными структурами (например, проходить через мембраны), поэтому разные структуры клетки (в основном, разделенные мембранам) окрасятся ими с различной интенсивностью (селективность, скорее всего, будет не высокой)

Почему такую маркировку нескольких «мишеней» сразу нельзя произвести с использованием обычных флуоресцентных красителей (1 балл)?

Причины, по которым более удобным является использование маркировки при помощи КТ:

1) У квантовых точек частота люминесценции строго определяется размером частиц и шириной запрещенной зоны материала. Получающаяся в ходе синтеза дисперсия по размерам невысока, и у результирующего спектра наблюдается довольно узкий максимум (20-30 нм). У обычных биологических красителей суммарный цвет может быть вызван несколькими максимумами, ширина пика на полуволне обычно гораздо шире. Чтобы различить свечения нескольких молекул красителя, необходимо использовать узкие оптические фильтры, что требует более одного измерения.

2) У КТ (как правило, CdSe) интенсивность излучения выше, чем у красителя (больше квантовый выход).

3) Кроме того, КТ имеют широкий спектр поглощения, поэтому можно возбуждать свечение с разными длинами волн одним источником света (с маленькой длиной волны).

4) Использование узкой частоты возбуждения уменьшает самосвечение органелл клетки, таким образом, увеличивая контрастность изображения.

5) Возможность использования одного и того же материала для создания маркеров для люминесцентной «подсветки» органелл клетки с *разной* частотой излучения, тогда как для множества органических красителей, характеризующихся каждый своей частотой, спектральные параметры (например, максимум поглощения) также сильно отличаются.

6) Большая фотостабильность КТ по сравнению с органическими красителями.

Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Какие части клетки маркированы квантовыми точками? Почему возникает свечение квантовых точек?

Судя по изображениям, квантовые точки имеют красную окраску (стабильное во времени свечение). В первом ряду изображений квантовыми точками помечено ядро раковой клетки, а красителем Alexa 488 – цитоскелет (актиновые филаменты и микротрубочки). Во втором ряду изображений наоборот: квантовые точки – цитоскелет, Alexa 488 – ядро.

Свечение квантовых точек – это флуоресценция. Поглощение кванта лазерного излучения полупроводниковой наночастицей вызывает возникновение в ней пары электрон-дырка. Далее происходит быстрая релаксация обоих носителей заряда до основных уровней энергии. Последующая рекомбинация электрона и дырки приводит к испусканию кванта

света с длиной волны, соответствующей ширине «запрещенной зоны» (вернее, разнице между НОМО и LUMO) квантовой точки.

2. Предложите экспериментальную установку для получения квантовых точек и переносу их для маркировки в части клетки, показанных на рисунке внизу, объяснив, почему Вы все сделали именно так.

То есть, если я правильно понял задачу, мне надо синтезировать красные квантовые точки (QD608), провести их конъюгацию с антителами и пометить цитоскелет клетки? Ни один биохимик или молекулярный биолог не возьмется за совершенно неизвестный ему синтез. Он скорее купит нужные ему квантовые точки (например, в Invitrogen., <http://www.invitrogen.com/site/us/en/home/brands/Product-Brand/Qdot.html>). Вот конъюгировать наночастицы с антителами будет он сам, хотя тот же Инвитроген предлагает и услуги по конъюгации. Ну да ладно, от мира реального перейдем в вымышленный мир задач. Если задание есть, надо его решать ☺.

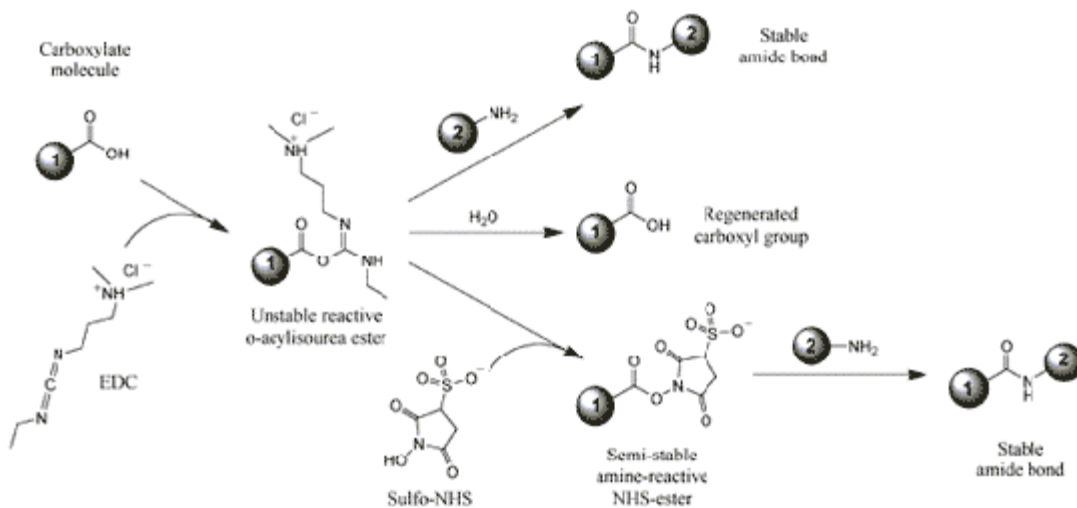
Квантовые точки будем изготавливать из CdSe с покрытием из более широкозонного полупроводника, ZnS для существенного увеличения квантового выхода. Синтез будем проводить в высококипящем координирующем растворителе, TOP/ТОРО. Именно этот путь синтеза дает высокие выходы квантовых точек с узким распределением по размерам.

Берем круглодонную четырехгорлую колбу, помещаем в нее смесь TOP (триоктилфосфин) и ТОРО (триоктилфосфин оксид). Сверху ставим мешалку, капельную воронку с раствором триоктилфосфин селенида ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PSe}$, TOP:Se) и диметилкадмия ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) в TOP/ТОРО. В третье горло помещаем капилляр, через который будем продувать азот, на четвертое наденем клапан для выравнивания давления (Откуда все это стекло и реагенты в биохимической лаборатории? Снова подумываю о том, чтобы просто купить квантовые точки ☺) Нагреваем до 360°C и быстро прибавляем некоторое количество смеси прекурсоров. При этом происходит частичное их разложение, раствор оказывается сильно пересыщен относительно фазы будущей наночастицы. Происходит образование большого количества зародышей CdSe одинакового размера. При этом важную роль играют ТОРО и TOP – они координируют продукты разложения прекурсоров и зародыши, предотвращая их слипание и быстрый рост. ТОРО координируется к Cd через кислород, а TOP координирует селен в составе наночастиц. Под словом «координируют» в современном представлении о механизме данного процесса понимается динамическое тепловое равновесие, когда вся поверхность наночастицы покрыта молекулами координирующего агента, однако такие молекулы могут «уходить» на короткое время с поверхности, открывая доступ к ядру частицы для ее роста или растворения. Вслед за стадией нуклеации смесь быстро охлаждают до температуры около 300°C . При этом степень пересыщения снижается и процесс нуклеации становится энергетически невыгодным. На этой стадии происходит медленный рост уже образовавшихся зародышей. Для получения более узкого распределения частиц по размерам на этом этапе

можно по каплям прикапывать раствор смеси прекурсоров. По ходу синтеза из реакционного сосуда отбираются аликвоты, для них определяются спектральные характеристики растущих наночастиц. Более всего нас интересует максимум спектра испускания частиц, так как из него можно рассчитать средний размер частиц. Как только нужные спектральные характеристики достигнуты, охлаждаем реакционную смесь, добавляем метанол и осаждаем квантовые точки. Промываем метанолом, перерастворяем в ТОР/ТОРО, переносим в реакционную колбу. Нагреваем до 300°C, добавляем смесь прекурсоров для формирования оболочки ZnS. Отбираем аликвоты с контролем на электронном микроскопе. Как только изначальный диаметр точек увеличится на 3-4 нм, можно останавливать синтез (охлаждением до комнатной температуры), снова осаждаем точки метанолом, промываем и перерастворяем в хлороформе.

Далее нам надо гидрофилизовать поверхность квантовых точек и одновременно ввести группы для конъюгации с биомолекулами. Вот тут -то процесс и переходит в привычные для биологов полипропиленовые эппендорфы ☺. Квантовые точки можно гидрофилизовать разными способами: физической адсорбцией амфифильного полимера или олигомера (циклодекстрана), а можно используя специфическое сродство атомов цинка к тиоловым соединениям. Так, наверное, и поступим: ковалентная модификация все же надежней, чем физическая адсорбция. Для этого приготовим раствор депротонированной формы 3-меркаптопропионовой кислоты (ЗМРА) в хлороформе: растворим кислоту в хлороформе и добавим твердого гидроксида тетраметиламмония, дадим постоять ночь на мешалке и отберем органическую фазу. Прибавим к этому раствору наш раствор квантовых точек и опять же оставим на ночь на мешалке. Наутро обнаружим, что раствор расслоился на прозрачный под УФ-лампой органический слой и капельку с интенсивной красной флуоресценцией. Добавим 1 мл воды и отберем водную фазу. Диализуем этот раствор против PBS, используя ацетатцеллюлозную мембрану. Все. Мы получили суспендированные в нужном буфере гидрофильные квантовые точки с карбоксильными группами на поверхности.

Итого: на квантовых точках есть карбокси-группы, на белках – в основном аминокислоты. Значит, шитье будем с использованием EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide) в присутствии 5 мМ Sulfo-NHS. Этот метод дает стабильно высокие выходы конъюгатов. Общая схема пришивки приведена на рисунке:



Можно шиться непосредственно к антителам на актин или тубулин, но я бы выбрал стратегию пришивки стрептавидина, чтобы сделать этот конъюгат универсальным.

Подготавливаем препарат клеток: фиксируем на покровном стекле, обрабатываем метанолом, забиваем BSA. Далее добавляем к нашему клеточному препарату либо конъюгат QD-антитела на актин + тубулин, либо конъюгат [фаллоидин](#)-биотин (продажный реагент, специфично взаимодействует с актином) + биотин -антитела на тубулин с последующей обработкой QD-стрептавидин. Отмываемся от неспецифики PBS-T и смотрим на конфокальном флуоресцентном микроскопе на длине волны 605 нм с возбуждением на 485 нм (ртутная лампа+фильтр). Уф... Целая дипломная работа получилась ☺

3. Каким образом Вы могли бы использовать два типа квантовых точек (например, с различными размерами) для одновременной маркировки различных «мишеней» в клетке? Почему это будет возможно, если квантовые точки просто имеют различный размер?

Абсолютно также как и для одного типа квантовых точек: получаем два конъюгата точек с антителами (или ДНК, или другого специфического маркера, как уже было показано на примере фаллоидина) против двух клеточных мишеней и обрабатываем клеточный препарат смесью двух конъюгатов.

Разница в энергии НОМО и LUMO (или, по аналогии с массивным полупроводником, ширина «запрещенной зоны») полупроводниковой квантовой точки зависит от ее размера из-за явления квантового ограничения (quantum confinement). Формула, выведенная в приближении эффективных масс электрона и дырки, выглядит следующим образом:

$$E_{QD} = E_g^{bulk} + \frac{h^2}{8em_0r_{QD}^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0r_{QD}},$$

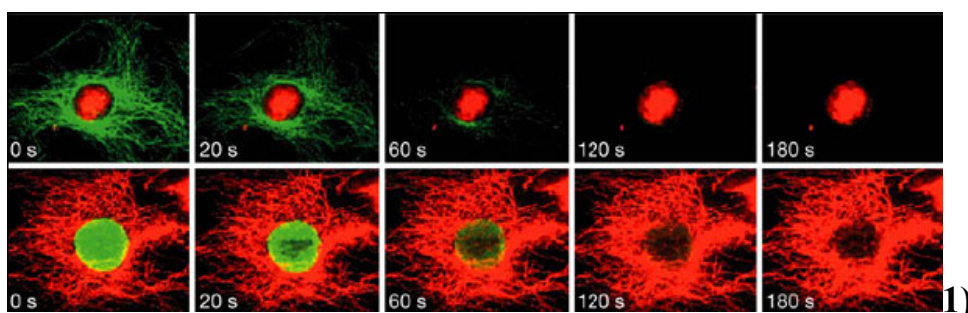
Где E_g^{bulk} - ширина запрещенной зоны массивного полупроводника (в эВ); h - постоянная Планка; e - заряд электрона; m_0 - масса свободного электрона, r_{QD} - радиус квантовой точки; m_e и m_h - эффективные масс электрона и дырки; ϵ - диэлектрическая постоянная для материала точки; ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума.

Таким образом, можно из одного и того же материала получать квантовые точки с разным положением максимума в спектрах флуоресценции. А можно наоборот варьировать спектральные характеристики при фиксированном размере частиц путем изменения состава точек $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnS$.

Почему такую маркировку нескольких «мишеней» сразу нельзя произвести с использованием обычных флуоресцентных красителей?

Маркировку-то произвести можно, наблюдать одновременно нельзя. Потому что в случае органических флуоресцентных красителей разница в положении максимумов спектрах флуоресценции и поглощения невелика. И используя два красителя, мы полосой возбуждения одного «залезем» в полосу испускания другого. Для квантовых точек максимумы в спектрах поглощения и испускания существенно разнесены, да и полоса поглощения сама по себе широкая, что позволяет возбуждать разные квантовые точки на одной длине волны.

Харламова Марианна Вячеславовна



Квантовая точка — фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трём пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты. Это достигается, если кинетическая энергия электрона $\hbar^2/(2md^2)$, обусловленная неопределённостью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических масштабов: в первую очередь больше температуры, выраженной в энергетических единицах (d — характерный размер точки, m — эффективная масса электрона на точке).

Квантовой точкой может служить любой достаточно маленький кусочек металла или полупроводника. Исторически первыми квантовыми точками, вероятно, были микрокристаллы селенида кадмия $CdSe$. Электрон в таком микрокристалле чувствует себя как электрон в трёхмерной потенциальной яме, он имеет много стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними $\hbar^2/(2md^2)$ (точное выражение для уровней энергии зависит от формы точки). Аналогично переходу между уровнями энергии атома, при переходе между энергетическими уровнями квантовой точки может излучаться фотон. Возможно также забросить электрон на высокий энергетический уровень, а излучение получить от перехода между более низколежащими

уровнями (люминесценция). При этом, в отличие от настоящих атомов, частотами переходов легко управлять, меняя размеры кристалла. Собственно, наблюдение люминесценции кристаллов селенида кадмия с частотой люминесценции определяемой размером кристалла и послужило первым наблюдением квантовых точек.

В настоящее время множество экспериментов посвящено квантовым точкам, сформированным в двумерном электронном газе. В двумерном электронном газе движение электронов перпендикулярно плоскости уже ограничено, а область на плоскости можно выделить с помощью затворных металлических электродов, накладываемых на гетероструктуру сверху. Квантовые точки в двумерном электронном газе можно связать туннельными контактами с другими областями двумерного газа и изучать проводимость через квантовую точку. В такой системе наблюдается явление кулоновской блокады. Миграция между энергетическими уровнями квантовых точек сопровождается изменением энергии электрона, что соответствует поглощению или излучению кванта света при переходе электрона соответственно на более высокий или низкий уровень. Описанное выше поведение электронов в квантовой точке приводит к нехарактерному для макрообъектов дискретному энергетическому спектру. Данный факт является причиной люминесценции в квантовых точках.

Вероятно, на рисунках, приведенных вверху, квантовые точки находятся в цитоплазме клетки. Это наиболее простой случай, где могут находиться квантовые точки. Вводить квантовые точки в другие составные части клетки (вакуоли, ядро) будет гораздо более сложно. В случае же цитоплазмы это гораздо проще. Квантовые точки через мембрану попадают сразу в цитоплазму клетки.

2)

Как формируются квантовые точки? Сила (энергия) связи дырки и электрона определяет радиус экситона, который является характеристической величиной для каждого вещества. Если размер частицы меньше радиуса экситона, то экситон оказывается ограничен в пространстве ее размерами, а соответствующая энергия связи значительно изменяется по сравнению с объемным веществом. Не трудно догадаться, что если энергия экситона изменяется, то изменяется и энергия фотона, излучаемого системой при переходе возбужденного электрона на свое исходное место. Таким образом, получая монодисперсные коллоидные растворы наночастиц различных размеров, можно управлять энергиями переходов в широком диапазоне оптического спектра.

Получение квантовых точек:

В настоящий момент известно множество способов получения квантовых точек, например, их можно «вырезать» из тонких слоев полупроводниковых «гетероструктур» с помощью «наноитографии», а можно спонтанно сформировать в виде наноразмерных включений структур полупроводникового материала одного типа в матрице другого. Методом «молекулярно-пучковой

эпитаксии» при существенном отличии параметров элементарной ячейки подложки и напыляемого слоя можно добиться роста на подложке пирамидальных квантовых точек, за исследование свойств которых академику Ж.И.Алферову была присуждена Нобелевская премия. Контролируя условия процессов синтеза, теоретически можно получать квантовые точки определенных размеров с заданными свойствами.

Наиболее доступным и удобным способом для получения квантовых точек является коллоидный синтез. Для получения квантовых точек CdSe можно, например, использовать следующую методику. Берем раствор олеата кадмия в трехгорлой колбе. В качестве растворителя используем октиловый эфир. Нагреваем смесь до 150-180 градусов, и через некоторое время добавляем в раствор реактив TOPSe. Получаем квантовые точки!!!

Способы переноса квантовых точек в клетку:

1) Рассмотрим, каким образом можно было бы привязать молекулу белка к наночастицам. Организм человека устроен таким образом, что при заболевании начинают активно вырабатываться антитела. Антитела- это белковые образования и каждому из них соответствует строго определенный антиген. Антиген-это тоже белок, к которому посредством сульфидных связей - мостиков, ковалентно можно привязать наночастицы, и запустить таким образом в кровь человека. С кровью наночастицы попадают во все органы человеческого организма. А уже из крови они могут попадать через мембрану клетки в цитоплазму клетки какого-нибудь органа.

2) Привязать наночастицы к белкам по указанному выше механизму можно посредством оболочки из сульфида. Наиболее безопасной и наименее токсичной для здоровья человека будет оболочка из ZnS.

3) Еще одним способом сборки является сборка на основе одиночных молекул ДНК, привитых к наночастицам. Такие частицы будут соединяться только с теми частицами, которые несут вторую, комплементарную молекулу ДНК, прочно связываясь с образованием двойной молекулы ДНК. Частицы при этом не надо даже подводить друг к другу. Они сами находят вторую половинку, свободно плавая в растворе.

3) Если размер частицы меньше радиуса экситона, то экситон оказывается ограничен в пространстве ее размерами, а соответствующая энергия связи значительно изменяется по сравнению с объемным веществом. Не трудно догадаться, что если энергия экситона изменяется, то изменяется и энергия фотона, излучаемого системой при переходе возбужденного электрона на свое исходное место. Таким образом, получая монодисперсные коллоидные растворы наночастиц различных размеров, можно управлять энергиями переходов в широком диапазоне оптического спектра. Проще говоря, частицы различных размеров будут иметь различную окраску. Поэтому квантовые точки различного размера можно использовать для маркировки различных мишеней. Обычные флуоресцентные красители будут окрашивать все мишени в один и

тот же цвет, поскольку у фотонов, излучаемых при переходе возбужденного электрона на свое исходное место, будет одинаковая энергия.

Направлять квантовые точки различного размера и цвета в разные мишени можно следующим образом. Можно пришивать квантовые точки к различным белкам. При этом квантовые точки вместе с одним белком будут попадать в одну мишень, а - другие, вместе с другим белком, в другую.

Смирнов Евгений Алексеевич

1. Клетки на картинке снизу маркированы квантовыми точками, так как свечение продолжается в течение длительного времени (красная область), а вверху расположены фотографии клеток, маркированных флуоресцентным красителем, и сигнал от этих клеток затухает уже на второй минуте (зелёная область).

Свечение в квантовых точках обусловлено излучательной рекомбинацией экситона. Сам же экситон (электрон дырочная пара) возникает при воздействии на квантовую точку УФ излучения, которое переводит электрон из валентной зоны в зону проводимости, а в валентной зоне остаётся дырка.

2. Используем простейшую методику синтеза квантовых точек. Синтез квантовых точек полупроводников можно проводить следующим образом (на примере селенида и телурида кадмия, как самые распространённые материалы для квантовых точек): в $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$ (TOP) растворяют селен для получения $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PSe}$ (TOP:Se). Полученный раствор смешивают с $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$ (ТОРО) и кадмиевым прекурсором ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$). Полученную смесь прекурсоров быстро вводят в разогретую до $360\text{ }^\circ\text{C}$ смесь TOP и ТОРО, через которую продувается аргон или азот. При этом происходит частичное разложение прекурсоров, раствор оказывается сильно пересыщен относительно фазы полупроводника, формирующего будущие наночастицы. Происходит образование большого количества зародышей одинакового размера. При этом ТОРО и TOP являются координирующими агентами для продуктов разложения прекурсоров и зародышей, предотвращая их слипание и быстрый рост. ТОРО координируется к Cd через кислород, а TOP координирует Se в составе наночастиц. В данном случае «координация» - тепловое динамическое равновесие, т.е. координирующие агенты могут отрываться от поверхности, открывая доступ к ядру частицы. Вслед за стадией нуклеации смесь быстро охлаждают до температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$. При этом степень пересыщения снижается и процесс становится кинетически невыгодным. На этой стадии происходит рост зародышей. Через некоторое время смесь быстро охлаждают до комнатной температуры, что препятствует дальнейшему росту наночастиц. Все операции проводятся в кварцевой трёхгорлой колбе.

Затем при частичной замене «шубы» на шубу содержащую тиольную группу (так как кадмий склонен к образованию прочной связи с S) на одном конце достаточно длинной углеводородной цепи и аминоруппу на другом, мы уже будем иметь квантовые точки, которые можно пришить к белку. Например, первичная активация аминогруппы «шубы» квантовой точки хлоридом или эфиром гидроксисукцинимидом с образованием амида с последующей обработкой бис-имидом и пришивкой к белку через аминогруппу. А затем белок вводится в клетку, белок должен соответствовать той части клетке, которую мы хотим «подсветить».

3. Квантовые точки разных размеров можно пришивать к различным белкам (или другим биомолекулам), которые характерны для какой-либо области клетки и, следовательно, будут в ней концентрироваться. Это будет возможно осуществить, так как длина волны люминесценции квантовой точки зависит от её размера, а, следовательно, при съёмке мы увидим различные цвета. Для флуоресцентных красителей очень сложно подобрать такое их сочетание, чтобы было возможным их различить, так как ширина полосы излучения достаточно широка, тогда как у квантовых точек она очень узка. То есть при использовании красителей мы получим размытую картину, тогда как квантовые точки дадут чёткую картину того, где находятся данные белки в клетке.

Ромашка Михаил Юрьевич

1. Свечение квантовых точек происходит там, где идёт активное расщепление АТФ. Свечение возникает за счёт перехода электронов с более высоких энергетических уровней на более низкие. Но для длительного свечения нужна энергетическая подпитка, которую в клетках можно осуществить за счёт энергии АТФ.

На верхней серии рисунков квантовыми точками помечено ядро, а красителем – митохондрии, а на нижней серии рисунков – наоборот.

3. Два типа квантовых точек для маркировки двух различных мишеней можно использовать, просто взяв точки различного размера, потому что *точки различного размера светятся разными цветами*. Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Оно равно $\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2}$, где d – характерный размер точки, m – эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что $E = h\nu$, имеем выражение для частоты излучения точки:

$$\nu_0 = \frac{h}{2md^2}$$

Видим, что, меняя размер точки, можно легко менять цвет её свечения.

Маркировку двух мишеней нельзя провести с помощью двух обычных флуоресцентных красителей из-за их недолгого действия. Условно говоря, пока мы покрасим вторую мишень, первая уже перестанет светиться.

Творческий тур

Я1: Обуздаем «серую слизь»! (творческий конкурс основного тура)

К счастью (или сожалению), свойства подавляющего большинства материалов изменяются при переходе в наносостояние. Именно поэтому нетривиальной задачей выглядит конструирование (хотя бы на бумаге, которая все стерпит) наноробота – мечты всех нанотехнологов.

Итак, опишите подробно, как можно было бы сделать наноробота (можно также в идеале предложить чертеж его строения (5 баллов)), включая обоснование того, какие реальные материалы Вы берете и почему, какие у них будут свойства в наносостоянии? (10 баллов) Если Вы не можете сделать наноробота по приведенным ниже техническим требованиям, дайте детальное обоснование своего отказа, указав, почему те или иные материалы, которые подходили бы для «обычного робота», не будут работать для заявленной цели в наносостоянии (10 баллов). Для реализации Ваших идей можно использовать любые существующие (не фантастические) материалы и любые физические принципы (тоже вполне реальные).

Технические требования к свойствам наноробота:

1. Внешний размер – не более 100 нм
2. Биосовместимая защитная оболочка
3. Память для хранения информации и программ (любой принцип записи) – не менее 10 кб
4. Процессор с тактовой частотой не менее 10 кГц
5. Запас энергии в источниках питания – не менее 1 кДж
6. Температура функционирования – температура человеческого тела
7. Выполняемые функции (одна или несколько) – самостоятельное, управляемое извне или по внутренней программе перемещение в физиологических жидкостях, транспортировка и программируемое высвобождение лекарств, проникновение внутрь клеток.

Предложите методы получения материалов и методы их сборки в единое целое – микроробота – с показателями по техническим требованиям, увеличенными в 100 раз (10 баллов).

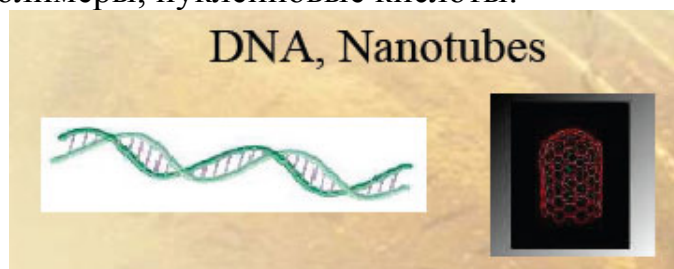
Являются ли вирусы природными нанороботами (5 баллов)? Могут ли они выполнять хотя бы часть планирующихся функций искусственных нанороботов (приведите примеры и поясните, 5 баллов)? Может ли случиться катастрофа по Дрекслеру, когда толпы вышедших из-под контроля нанороботов разрушат человеческую цивилизацию (обоснуйте, 5 баллов)?

Какие примеры реально действующих молекулярных машин Вы знаете (5 баллов)?

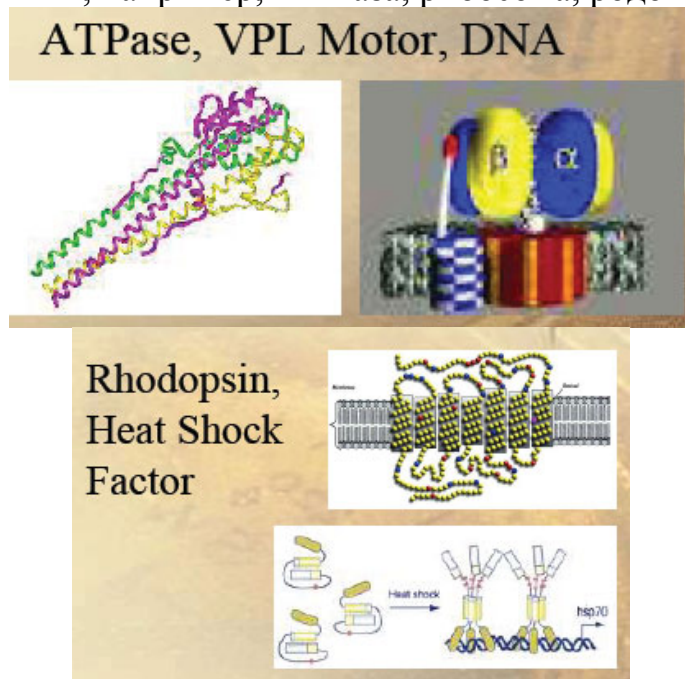
Лучшему конструктору наноробота, а также лучшему критику этой идеи будут дополнительно даны премии по специальной номинации.

Жиентаев Тимур Махмедович

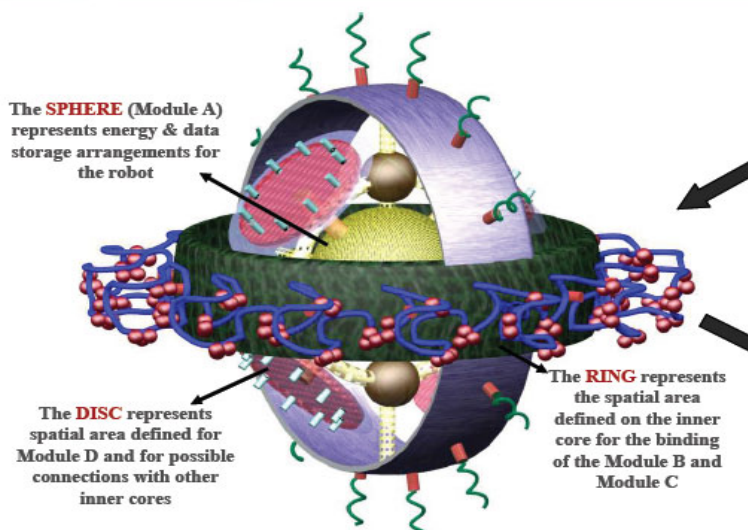
Как сделать, какие материалы, принципиальное конструирование наноробота (100 нм - 1 мкм). Всю свою историю человечество двигалась по пути развития, при котором оно училось манипулировать всё более с меньшими количествами вещества. Если наш предок - пещерный человек умело манипулировал, скажем, куском камня (пусть масса 10 кг, молекулярная масса соединения 200 г/моль, значит 3×10^{25} молекул этого соединения), то сегодня мы научились детектировать отдельные молекулы и более того манипулировать ими. Также всю свою историю человечество пыталось играть наперегонки с Природой, если у наших древних предков задачи соревноваться наперегонки с Природой не было (скорее наперегонки друг с другом, убегая от саблезубового тигра), то позже человек создал верт олет самолет в ответ Природе на её стрекозу и птицу соответственно. В настоящее время наши интересы лежат уже в области молекулярных механизмов и машин, которые придуманы Природой и эффективно работают в любом живом существе. Усилия многих в наше время направлено на создание, т.н. наноробота, молекулярной машины, состоящей из множества отдельных молекулярных механизмов, направленных на выполнения ряда полезных для человека свойств. Будь то сборка какой-либо молекулы или поиск раковых клеток *in vivo* и их уничтожение. Для того чтобы победить и в этой гонке, нам придётся решить не один десяток промежуточных задач, таких как выбор и создание материалов (молекул), выбор и создание молекулярных механизмов, наконец, сборка наноробота. Очевидно, что отталкиваясь от структурных частей компьютера (процессор, память, аккумулятор и прочее) можно, но при этом надо помнить, что нас интересуют молекулярные механизмы, и структура и принцип работы у таких механизмов, вероятно, будет иной. В гонке с самой Природой нам поможет...сама Природа, ведь высокоэффективные молекулярные механизмы в живых системах уже созданы (примеры ниже). Попробуем пофантазировать с опорой на вполне реальные научные принципы, что нам необходимо для создания бионаноробота. Материалы должны быть прочными, инертными, какие из них должны быть гибкими, другие электропроводящими, например, нанотрубки, металлы, гибкие полимеры, нуклеиновые кислоты:



Далее механизмы. Механизм электромотора, пневмопривода, энергосистема, синтез-система, система запоминания, развитая сенсорная система (механическая, химическая, температурная, световая, электрическая сенсорные системы) - все эти механизмы есть у Природы, это различные белковые молекулярные машины, например, АТФаза, рибосома, родопсин, шапероны:



Например, после «умной» сборки можно получить:



Мне кажется, принципиально возможным создание молекулярной машины размером 0.1 - 1 мкм (кстати, увеличение в размере позволят увеличить технические характеристики, а вот увеличить эффективность-это большой вопрос), работающей по законам живой природы, выполняющей заданные в неё функции. Однако, очевидно, что при конструировании такого робота надо пользоваться эффективными существующими биомеханизмами (может в этом случае удастся получить самовоспроизводящихся нанороботов), не надо изобретать велосипед, который уже изобрела Природа.

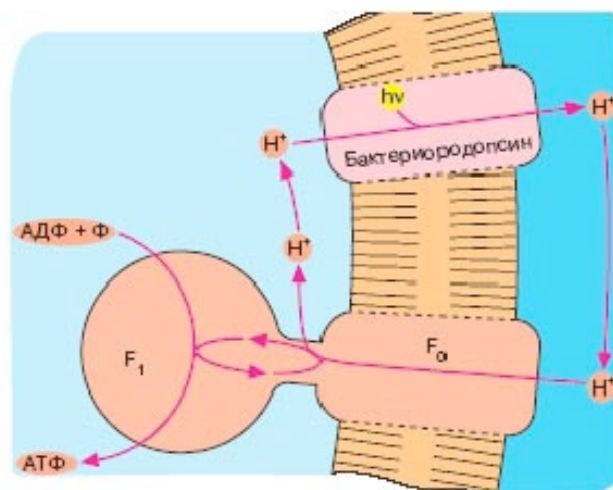
Вирусы. Катастрофа по Дрекслеру. Молекулярные машины. Безусловно, вирусы являются природными нанороботами. Вирусы представляют собой молекулы нуклеиновых кислот (ДНК или РНК), заключённые в защитную белковую оболочку (капсид). Наличие капсида отличает вирусы от других инфекционных агентов, виридов. Вирусы содержат только один тип нуклеиновой кислоты: либо ДНК, либо РНК. Ранее к вирусам также ошибочно относили прионы, однако впоследствии оказалось, что эти возбудители представляют собой особые белки и не содержат нуклеиновых кислот:



Эти роботы осуществляют целый спектр молекулярных механизмов: присоединяются к клеточной мембране, проникают в клетку, перепрограммирование клетки (интеграция в геном клетки), переход в латентное состояние внутри клетки, размножение.

Катастрофа по Дрекслеру вполне может произойти (если наноробот так будет создан). Мы знаем, что по мере усложнения объекта и усложнения окружающей его среды растёт число случайных ошибочных процессов, которые могут привести к сбою в работе наноробота. С конечной и отличной от нуля вероятностью наноробот может начать уничтожать нормальные клетки и ткани вместо патологических, поэтому особую роль при создании наноробота следует отводить механизмам обратной связи, подстраховки, может быть, и самоуничтожения.

Молекулярных машин известно очень много, кроме перечисленных выше (АТФаза, вирусы) можно, например, привести бактериородопсин (см. подпись к рисунку):



В клетках солелюбивых галобактерий в процессе фотосинтеза белок бактериородопсин откачивает ионы H^+ из клетки наружу. Ионы H^+ возвращаются в клетку через АТФ-синтазный комплекс, обеспечивая его энергией для синтеза АТФ.

(рисунок из статьи В.П.Скулачева, Соросовский образовательный журнал)

Семенова Анна Александровна

Согласно Толковому словарю С .И. Ожегова, робот – это автомат, осуществляющий действия, подобные действиям человека. Каждый из нас может представить себе такого робота: в настоящее время это не фантастика – созданы роботы, предназначенные для частичной замены человека, например, станки-автоматы, детские игрушки, самолеты-разведчики и т.д. С развитием нанотехнологий, казалось бы, нет ничего проще, чем перенести существующих макроботов на наномасштаб. Ведь это открывает большие перспективы: нанороботы будут строить новые молекулы, проводить операции на молекулярном уровне и бороться с заболеваниями. Но так ли это просто на самом деле? Существуют ли нанороботы? Мне в это с трудом верится, потому что при переходе на уровень организации «нано» многое изменяется. По приведенным в задаче техническим требованиям не представляется возможным создать наноробота, и на это есть ряд причин. Во-первых, каким образом можно разместить память не менее 10 кб для хранения информации и программ, процессор с тактовой частотой не менее 10 кГц, источник энергии на 100 нм? Ведь существуют тепловые колебания атомов, их диффузия, броуновское движение и мн. др. Объекты в наном мире тесно прилегают друг к другу из-за электромагнитных взаимодействий и размеры молекул намного меньше, чем длины световых волн, используемых для снабжения энергией или получения информации. А, во-вторых, каким же образом можно будет управлять таким нанороботом? Ведь условия, при которых можно контролировать его «поведение», ограничиваются спецификой человеческого организма. Да и

возможности наноробота будут ограничены. Можно создать наноустройство, которое будет выполнять определенные функции, но не будет полифункциональным и никогда не сможет «гордо» носить имя «робот».

По данным NanoToday.Com, существует 3 хорошо обоснованные причины того, что невозможно создать наноробота, который может осуществлять манипуляции и строить объекты атом за атомом:

- 1) пальцы руки гипотетического манипулятора сами должны быть созданы из атомов, а это означает, что они будут слишком толстыми, чтобы осуществлять управление химическими процессами в наноразмерной области;
- 2) такие пальцы также будут слишком липкими – атомы рук манипулятора будут прилипать к атомам, которые будут ими перемещаться, так, что будет невозможно поместить их в нужное положение;
- 3) постоянное встряхивание, которому подвергается каждая наноразмерная структура из-за столкновений с окружающими молекулами, создаст помехи точности наноинжиниринга.

В какой-то степени, вирусы можно считать природными нанороботами, т.к. вирусы занимают промежуточное состояние между живой и неживой природой, имеют нанометровый размер, могут выполнять определенные функции: попадают в клетки живых организмов, размножаются, и, в конце концов, приводят к гибели клеток, что вызывает различные заболевания.

Основная цель при проектировании нанороботов – возможность побеждать болезни. В этом смысле, вирусы могут выполнять часть планирующихся функций нанороботов, т.к. их действие не всегда носит отрицательный характер. Например, вирусы-бактериофаги, которые, действуя на бактерии, убивают последние. Именно это свойство можно использовать для «ликвидации» отдельных клеток, в частности раковых.

Катастрофы по Дрекслеру не случится. По крайней мере, в настоящее время не создано нанороботов, которые, тем более, могли бы размножаться, выйти из-под контроля и разрушить человеческую цивилизацию. Существуют природные нанороботы – вирусы, причем длительное время, и человеческая цивилизация не исчезла. Да и, в целом, если кто-то и может разрушить человеческую цивилизацию, то это только сами люди. Никакие вышедшие из под контроля роботы, «серая слизь» не могут причинить такой вред, как человек. Как сказал Станислав Лем в «Звёздных дневниках Ийона Тихого», «утешительно все же думать, что лишь человек способен быть проходимцем».

Молекулярные машины (по материалам NanoToday.Com, NewChemistry.Ru)

Молекулы могут быть значительно более удобными строительными элементами, чем атомы, т.к. 1) молекулы являются стабильными

образованиями, в то время как с атомами справиться нелегко; 2) в природе используются молекулы, а не атомы для строительства большого числа разнообразных наноприборов и наномашин, которые поддерживают жизнь; 3) большинство лабораторных химических процессов имеют дело с молекулами, а не атомами; 4) молекулы являются объектами, уже обладающими четкими формами и имеющими свойства, необходимые для работы таких машин (например, свойства, которыми можно манипулировать фотохимическими и электромеханическими методами); и 5) молекулы могут собираться самостоятельно или же их можно соединять для образования более крупных структур.

Молекулярный прибор может быть определен как соединение дискретного количества молекулярных компонентов, предназначенных для выполнения специальных функций. Каждый молекулярный компонент выполняет одно действие, в то время как вся супрамолекулярная конструкция выполняет более сложную функцию, которая реализуется в результате взаимодействия различных компонентов. Молекулярная машина – это особый вид молекулярного прибора, в котором компоненты могут менять свое положение относительно друг друга в результате воздействия какого-либо внешнего фактора. Приборы и машины молекулярного уровня функционируют за счет электронной и/или ядерной перестановки, и, подобно макроскопическим приборам и машинам, нуждаются в энергии для функционирования и в сигналах для связи с оператором. Распространение понятия прибора и машины на молекулярный уровень представляет интерес не только для базовых исследований, но также и для роста наноуки и развития нанотехнологий. Молекулярные приборы и машины представляют собой химические системы и поэтому функционируют с помощью химических реакций, которые, вообще говоря, подразумевают как электронные, так и ядерные перестановки. В ряде случаев выполняемая функция существенно основывается на переносе электронов или энергии электронов без существенной ядерной перегруппировки. В других случаях функционирование основывается на осуществлении более или менее существенных ядерных перемещений, происходящих под воздействием перегруппировки электронов.

Рассмотрим некоторые последние достижения в этой области с использованием последних примеров создания молекулярных машин, заимствованных из совместной работы с коллективом Дж. Фрейзера Стоддарта, Университет шт. Калифорния, Лос-Анджелес.

1. Механически соединенные молекулы как наноразмерные машины

В принципе, молекулярные машины можно проектировать на основе нескольких видов молекулярных и супрамолекулярных систем, включая ДНК. Тем не менее, по указанным ниже причинам, большинство сконструированных на сегодняшний день искусственных систем основано на взаимосвязанных

молекулярных соединениях, таких как ротаксаны, катенаны и родственные им соединения. Эти соединения получили свое название от латинских слов *rota* и *axis*, что означает «колесо» и «ось», а также *catena*, что означает «цепь». Ротаксаны состоят из гантелеобразной молекулы, с большими группами («ограничителями») на концах, которые предотвращают соскальзывание макроциклического соединения («кольца»), рис. 1а и 1б. Катенаны создаются по крайней мере из двух сцепленных вместе макроциклов, рис. 1с. Источником существенных отличий в свойствах этих систем являются нековалентные взаимодействия между компонентами, которые содержат комплементарные центры узнавания. К числу таких взаимодействий, которые также отвечают за эффективные управляемые матрицей синтеза ротаксанов и катенанов, относятся: способность к переносу заряда, образование водородной связи, гидрофобно-гидрофильные взаимодействия, π - π стэкинг, силы электростатического взаимодействия и в дополнение к пределу сильного взаимодействия образование связи металл-лиганд.

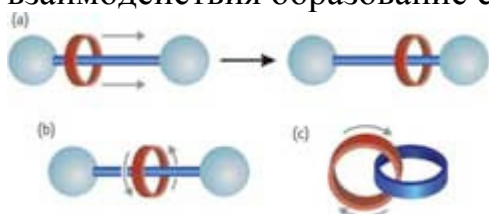


Рис. 1. Схематическое изображение межкомпонентного движения, которое можно получить с помощью простых архитектур взаимосвязанных молекул: круговое и челночное движение в ротаксанах (а), кольцевое движение в ротаксанах (б) и катенанах (с).

Ротаксаны и катенаны являются очень привлекательными системами для построения молекулярных машин, поскольку: (1) механическая связь предоставляет большие возможности для создания взаимных расположений молекулярных компонентов, придавая, в то же время, стабильность системе; (2) взаимосвязанная архитектура ограничивает амплитуду межкомпонентного движения в трех направлениях; (3) стабильность специального расположения (соконформация) определяется прочностью межкомпонентных взаимодействий; и (4) такие взаимодействия могут регулироваться внешним стимулированием. Движение с большой амплитудой, которое можно получить при использовании ротаксанов и катенанов, схематически изображено на рисунке 2. В частности, два представляющих интерес вида движения можно рассмотреть на ротаксанах, а именно (1) перемещение, т. е. челночное перемещение, кольца вдоль оси, и (2) вращение кольца вокруг оси. По этой причине ротаксаны являются хорошими прототипами для построения как линейных, так и вращающихся молекулярных двигателей. Системы первого типа, называемые молекулярными челноками, рис. 1а, представляют собой наиболее распространенное применение концепции молекулярных машин с ротаксанами.

2. Химически управляемые молекулярные челноки и нанолифты

Вслед за первым примером, о котором сообщалось еще в 1994г., было описано много управляемых молекулярных челноков на основе химического, электрохимического и фотохимического стимулирования. Управляемой химически системой с хорошими рабочими параметрами с точки зрения переключения и стабильности является соединение $1-H^{3+}$, рис 2. Оно состоит из гантелеобразного компонента, содержащего аммоний и акцепторы электронов, в качестве которого использовано основание - 4,4'-бипиридин, они могут образовывать водородные связи и взаимодействия с переносом заряда, соответственно, с кольцевым компонентом дибензо-24-краун-8 (DB24C8) – краун эфиром, обладающим свойствами донора электронов. В качестве ограничителя на конце этой сборной молекулы встроен антрацен, поскольку его свойства адсорбционные, люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства полезны для контроля состояния системы. В связи с тем, что $N^+-H\dots O$ взаимодействия водородных связей между макроциклическим краун-эфиром и аммониевым центром намного прочнее взаимодействий с переносом заряда между кольцом и соединением бипиридина, ротаксан существует в виде одного из двух возможных изомеров (рис. 2а, положение 0). Депротонирование аммониевого центра $1-H^{3+}$ (рис. 2b) ослабляет взаимодействия водородных связей и вызывает перемещение кольца DB24C8 за счет броуновским движениям к звену бипиридина (рис. 2с, положение 1). И наоборот, протонитрование 1^{2+} кислотой (рис. 2d) направляет кольцо обратно к аммониевому центру. Такой процесс переключения исследовался в растворе методом ЯМР и с помощью электрохимических и фотофизических измерений. Не так давно также была исследована кинетика кольцевого челночного перемещения в растворе и свойства Ленгмюр-Блоджеттовских пленок, содержащих $1-H^{3+}$. Полная химическая обратимость этих реакций между кислотами и основаниями обеспечивает обратимость механического движения, несмотря на формирование отходов. Следует отметить, что ротаксан является бистабильной системой и, в принципе, его можно использовать для хранения бинарной информации.

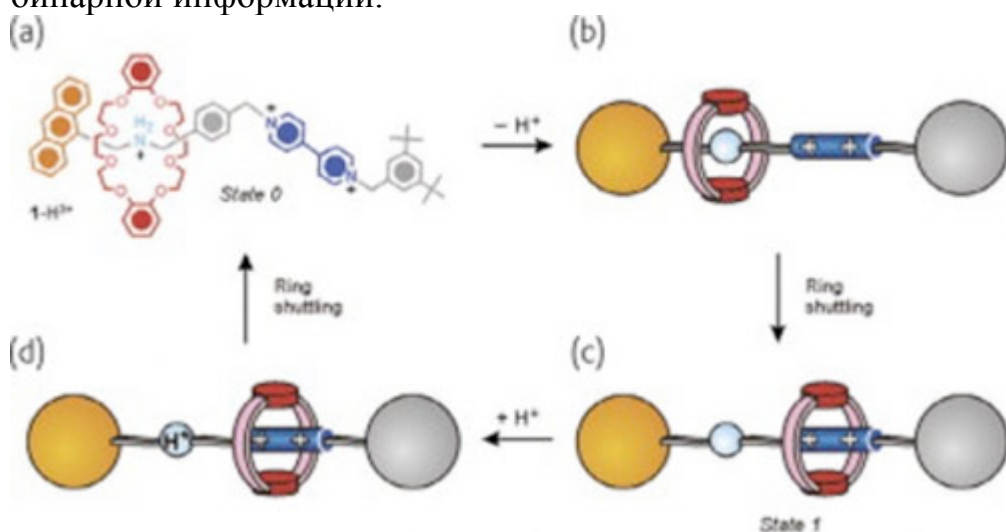


Рис. 2. Схематическое изображение функционирования ротаксана $1-H^{3+}$ в качестве обратимого молекулярного челнока, управляемого химическим кислотно-основным стимулированием в растворе CH_3CN .

Путем включения архитектурных особенностей кислотно-основного переключаемого ротаксана $1-H^{3+}$ (рис. 2) в архитектуру трижды связанного двухкомпонентного супрамолекулярного узла был спроектирован и создан двухкомпонентный молекулярный прибор, $2-H_3^{9+}$ (рис. 3а), который действует как наномасштабный лифт. Данная наномашина, которая имеет размеры примерно 2,5 нм в высоту и диаметр 3,5 нм, состоит из компонента с тремя опорами, содержащими по две различные зоны: одну в виде аммониевого центра и одну в виде соединения 4,4'-бипиридина. Опоры соединены с тремя вершинами основным механизмом, который играет роль платформы, которую можно останавливать на двух различных уровнях. Три опоры треноги снабжены стопорами на концах, чтобы не допустить потери платформы. Изначально платформа находится исключительно в «верхнем» положении, т. е. с тремя кольцами вокруг аммониевых центров (рис. 3б, положение 0). Это происходит из-за образования достаточно сильных водородных связей $N^+ \cdots H \cdots O$ и слабых стабилизирующих π - π взаимодействий между ароматическими ядрами платформы и ароматическими компонентами вершины треноги. После добавления сильного, ненуклеофильного фосфазенового основания к ацетонитрильному раствору $2-H_3^{9+}$, происходит отрыв протона от аммониевого центра и, в результате, платформа сдвигается на более «низкий» уровень, т. е. на уровень где три DB24C8 кольца окружают звенья бипиридина (рис. 3с, положение 1). Эта структура стабилизируется, в основном, за счет взаимодействий с переносом заряда между богатыми электронами ароматическими соединениями платформы и испытывающими нехватку электронов соединениями бипиридина треноги. Последующее добавление кислоты к 2^{6+} восстанавливает аммониевые центры, и платформа двигается в обратном направлении на верхний уровень. Такое лифтовое движение вверх вниз, которое соответствует количественному переключению и может повторяться многократно, можно контролировать с помощью ЯМР спектроскопии, методов электрохимии, абсорбционной спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии.

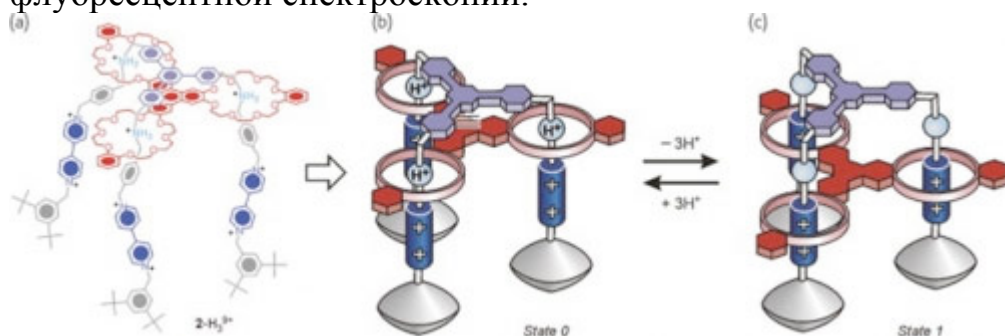


Рис. 3. Химическое строение (а) и схема работы в растворе CH_3CN (b, c) молекулярного лифта 2-H_3^{9+} . Согласно расчетам размеры молекулы составляют примерно 2,5 нм в высоту и 3,5 нм в ширину.

Следует отметить, что механическое движение с кислотно-основным управлением в 2-H_3^{9+} связано с представляющими интерес структурными модификациями, такими как открытие и закрытие большой полости, и управление положением и свойствами бипиридиновых ножек. В принципе, такое поведение можно использовать для управления приемом и выпуском гостевой молекулы – функции, представляющей интерес для разработки систем доставки лекарственных веществ.

3. Молекулярный челнок на солнечной энергии

Искусственные наномашин на химической энергии, описанные выше, не являются автономными, поскольку, после того как химический ввод инициирует механическое движение, необходим другой, противоположный химический ввод для перезарядки, а это значит, что будут вырабатываться отходы. Тем не менее, добавление реагента (топлива) не является единственным способом, которым можно доставить топливо в химическую систему. В самом деле, сама природа показывает нам, что в зеленых растениях энергия, необходимая для поддержания жизни, в конечном счете, поставляется солнцем. Введение энергии в виде фотонов может и в самом деле вызвать механическое движение за счет обратимых химических реакций без образования отходов. Как уже было упомянуто выше, использование возобновляемых энергетических источников для снабжения наномашин энергией вполне целесообразно. Проектирование и создание молекулярных челноков, снабжаемых только световой энергией, является, таким образом, интересным и перспективным делом. На основании опыта, полученного в предыдущих исследованиях систем псевдоротацановых моделей, был специально разработан ротаксан 3^{6+} для достижения челночного движения кольца в растворе за счет воздействия света, рис. 4. Этот компаунд сделан из электронного донора, кольца (R), и гантелеобразного компонента, содержащего несколько соединений: рутениево(II) полипиридиновый комплекс (R^{2+}), который играет двойную роль энергетической установки и ингибитора р-терфенилового типа (S), 4,4'-бипиридиновое соединение (A_1^{2+}) и 3,3'-диметил-4,4'-бипиридиновое соединение (A_2^{2+}) в качестве станций, принимающих электроны, и тетраарилметановую группу в качестве второго ингибитора (T). Стабильный переносной изомер ротаксана 3^{6+} является образованием, в котором компонент R окружает соединение A_1^{2+} , так как эта станция является лучшим акцептором электронов во всей сложной молекуле.

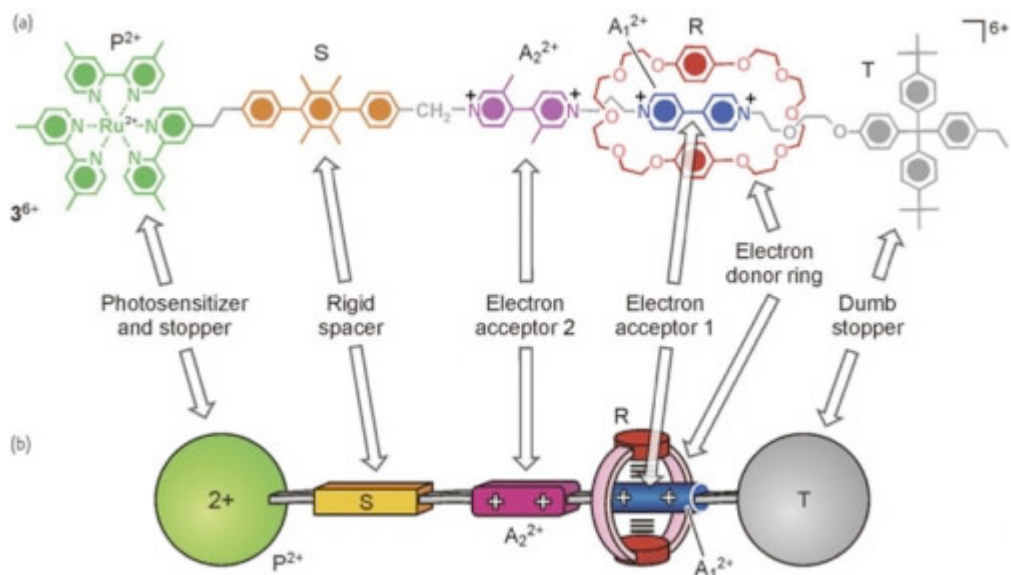


Рис. 4. Химический состав (а) и схематическое изображение (б) ротаксана 3^{6+} показывают его модульную структуру.

Стратегия, разработанная для того, чтобы получить движение макроцикла R как в вычислительной машине на энергии света между двумя станциями A_1^{2+} и A_2^{2+} , представленная на рисунке 5, основана на следующих четырех операциях:

- дестабилизация стабильного изомера: световое возбуждение фотоактивного соединения P^{2+} (процесс 1), далее следует перенос электрона из возбужденного состояния на станцию A_1^{2+} , которая окружена кольцом R (процесс 2), с последующей «снятием возбуждения» этой станции; такой процесс переноса электронов под воздействием света должен завершаться внутренним убыванием возбужденного состояния P^{2+} (процесс 3);
- перемещение кольца: кольцо отдвигается (процесс 4) на 1.3 нм от уменьшенной станции A_1^{2+} к A_2^{2+} , этап, который должен завершиться процессом обратного переноса электрона с A_1^{2+} (все еще окруженного R) к окисленному соединению P^{3+} (процесс 5);
- электронная перезарядка: процесс обратного переноса электронов с «освобожденной» уменьшенной станции A_1^{2+} на окисленное соединение P^{3+} (процесс 6) восстанавливает энергию акцептора электронов для станции A_1^{2+} ;
- ядерная перезарядка: как следствие электронной перезарядки, происходит обратное движение кольца с A_2^{2+} на A_1^{2+} (процесс 7).

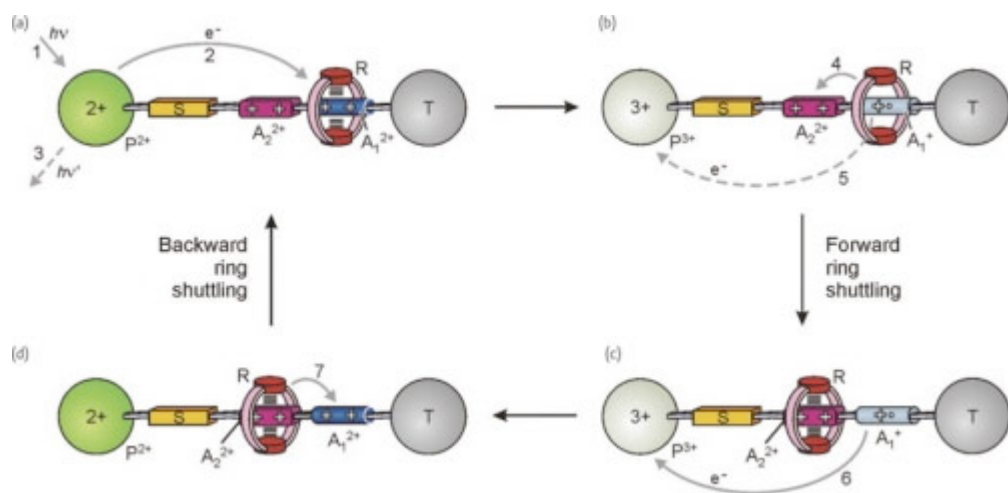


Рис. 5. Схема работы ротаксана 3^{6+} , функционирующего в качестве независимого «четырёхтактного» молекулярного челнока, работающего на энергии света.

Спектроскопические исследования в установившемся режиме и с временным разрешением в сочетании с электрохимическими измерениями в растворе ацетонитрила, показали, что поглощение видимого фотона 3^{6+} может вызвать движение кольца вперед и назад, т. е. реализацию полного механического цикла в соответствии с представленным на рисунке 6 механизмом. По проведенным оценкам, доля энергии возбужденного состояния, используемая для движения кольца, составляет примерно 10%, и система может вырабатывать механическую энергию в ордера $3 \cdot 10^{-17}$ Вт на молекулу. Несколько огорчительные значения квантовой эффективности для челночного перемещения кольца (2% при 30°C) компенсируется тем фактом, что исследуемая система вобрала в себя следующие черты: (1) она работает от энергии видимого света (другими словами, солнечного света); (2) она демонстрирует независимое поведение, подобно белкам; (3) она не создает отходов; (4) ее функционирование может зависеть только от внутримолекулярных процессов, в принципе позволяя работать только на молекулярном уровне; (5) ее можно заставить работать при частоте примерно равной 1 кГц; (6) она работает в умеренных условиях окружающей среды (т. е. в жидком растворе при температуре окружающей среды); и (7) она стабильна на протяжении, по крайней мере, 10 циклов. Хотя система в ее нынешнем состоянии и не смогла выйти на полезную работу при полном цикле эксплуатации, она показала, что структурная и функциональная интеграция различных молекулярных соединений в многокомпонентную структуру представляет собой эффективную стратегию для создания наноразмерных машин. Благодаря своей модульной конструкции, ротаксан 3^{6+} восприимчив к изменениям структуры для того, чтобы попытаться улучшить его рабочие параметры при использовании в качестве молекулярного челнока, работающего на световой энергии.

Макеева Екатерина Анатольевна

Для того, чтобы «запрограммировать» объект на действия, нет необходимости наделять его процессором и оперативной памятью, достаточно «запланировать» процесс реализации той или иной функции. Например, зная рН «конечной точки маршрута» «наноемкости» с целевым продуктом, можно просто «запрограммировать» в структуре этой «емкости» «раскрытие» при заданном рН, либо регулировать функции извне. (Движение магнитных частиц в токе крови, управляемое внешним магнитным полем).

Итак, опишите подробно, как можно было бы сделать наноробота (можно также в идеале предложить чертеж его строения (5 баллов)),

включая обоснование того, какие реальные материалы Вы берете и почему, какие у них будут свойства в наносостоянии? (10 баллов)

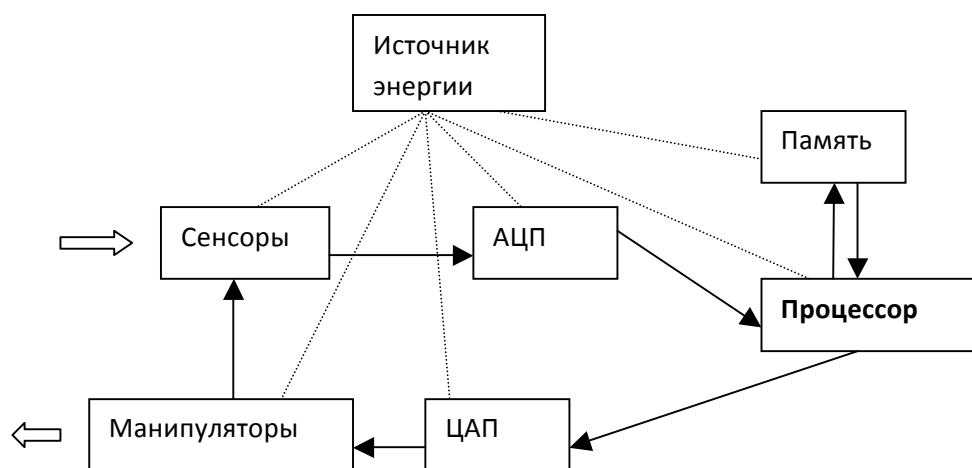
Если Вы не можете сделать наноробота по приведенному ниже техническим требованиям, дайте детальное обоснование своего отказа, указав, почему те или иные материалы, которые подходили бы для «обычного робота», не будут работать для заявленной цели в наносостоянии (10 баллов).

Наноробот – робот, созданный из наноматериалов и размером, сопоставимым с молекулой, обладающий функцией движения, обработки и передачи информации, исполнения программ.

По приведенным в условии задачи требованиям построить наноробота нельзя, поскольку п.п. 3-5, которые и делают его нанороботом, а не наномеханизмом, не реализуемы на таких масштабах при использовании **существующих материалов и физических принципов.**

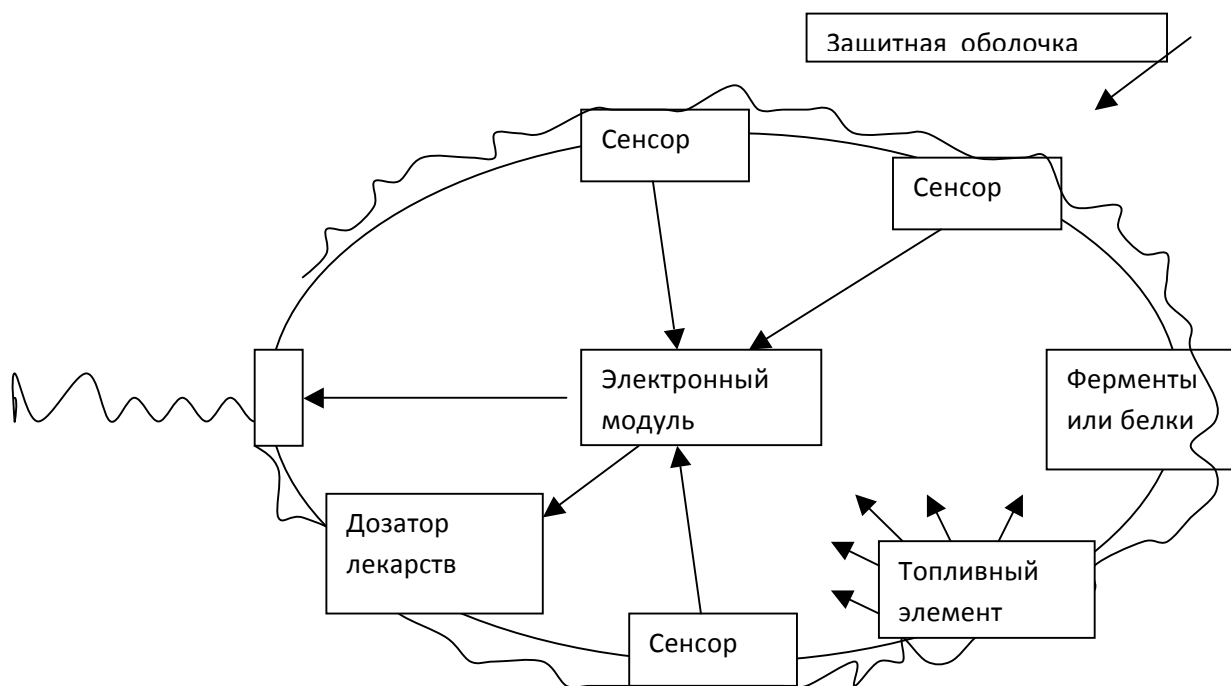
Главная причина – не возможность масштабировать

Рассмотрим упрощенную модель электронного макроробота с управлением при помощи процессора (именно такая модель заложена техническими требованиями):



Сигналы от внешних датчиков (сенсоров) преобразуются в цифровой вид с помощью аналого-цифровых преобразователей (АЦП), поступают для обработки в процессор. Обработанные в соответствии с заложенной в память программой, данные преобразуются в сигналы к действию для манипуляторов, работу которых тоже контролируют сенсоры.

Для работы такой конструкции необходим источник электроэнергии, питающий все электрические и электромеханические модули робота. Сообщение между модулями также электрическое.



Робот, работающий на электричестве из реальных материалов

Оболочка наноробота. Для предотвращения атаки клеток иммунитета должна содержать маскирующие молекулы: например специфические полисахариды. На оболочке должны также находиться электрические сенсоры и необходимые для проникновения в целевую клетку молекулы.

Кажется логичным для большей биомиметичности сделать нанороботу липидную оболочку. Однако многие узлы электронного наноробота должны быть надежно защищены от окружающей среды (например, нанотрубки создают очень много помех в присутствии кислорода, интеркаляты лития в графите не должны контактировать с водой). Поэтому необходимо собранного на каркасе наноробота поместить в полимерную наночастицу, надежно зафиксировав таким образом все детали.

На оболочке должны присутствовать молекулы для облегчения проникновения робота в клетку: белки типа инсулина, проникающие в клетку с помощью рецепторзависимого эндопитоза, белки типа инвазина, который «расстегивает» мембрану клетки словно молнию, давая возможность бактерии проникнуть внутрь.

Современные нанотехнологии пока не могут миниатюризировать до наноразмеров процессоры, источники питания, электросхемы типа ЦАП-АЦП, манипуляторы и т.д.

Существуют только отдельные наработки нанодеталей, которые как правило работают только на микро-стендах (питание, считывание информации и другие манипуляции проводятся с использованием макроприборов). Эти образцы, безусловно, демонстрируют высокую перспективность отрасли нанотехнологии, однако указывают на возможность использования наноматериалов скорее для нанодеталей микромеханизмов. В составе наноробота существует одно очень строгое граничное условие – очень маленький объем и отсутствие тянущихся к макроприборам проводов и манипуляторов, что накладывает строжайшие ограничения на допустимые параметры, и требует очень высокую степень слаженности всех деталей механизма. То есть, нанодеталь может успешно работать в составе макрокомпьютера, но быть совершенно неработоспособной по своим параметрам в составе ограниченного наноразмерами устройства.

Существуют принципиальные, сложно преодолеваемые трудности в конструировании механических деталей наномеханизмов. Например, эффект Казимира, заключающийся в том, что между двумя немагнитными незаряженными телами всегда будет происходить взаимное притяжение (за счет флуктуаций электронной плотности, приводящей к наведению взаимно притягивающихся диполей). Поэтому, составленные из наноматериалов механизмы с движущимися частями будут требовать больших удельных энергетических ресурсов.

Электро-наноробот должен постоянно потреблять энергию.

Еще много вопросов остаются туманными: как сделать высокочастотный наногенератор тактовой частоты для процессора?, как «паять» нанопровода?, как переводить наноэлектричество в наномеханику? как за приемлемое время собрать в сложную схему нанотранзисторы?

На часть этих вопросов есть полу-ответы, но они касаются опять таки «стендовых» условий эксперимента.

Провода. Могут использоваться нанотрубки. Остальные решения типа металлов, осажденный на ДНК имеют толщину больше (>2 нм), чем нанотрубки (стандартные ~ 1 нм). Кроме того, в отличии от нанотрубок, ДНК-провода не представляют собой единого прочного агломерата и состоят из мелких кластеров.

Транзисторы. Сейчас минимальная толщина кремниевых транзисторов (толщина *p-n* перехода) составляет около 30 нм (длина гораздо больше: минимальный размер деталей определяется дифракционным пределом метода получения (фотолитографии) - половиной длины волны). Минимальный размер транзистора на нанотрубках - 2×10 нм. Кремниевые транзисторы легко массово формируются на подложке процессора в «нужных» местах, в то время как полевые транзисторы на нанотрубках пока не могут быть так же селективно «выстроены» – ориентировать и собирать нанотрубки в упорядоченные структуры очень сложно. А ведь между транзисторами должны быть еще соединительные «дорожки».

Молекулярный процессор. Недавно было сообщение о создании 16-ти битного параллельного процессора состоящего всего из 17 идентичных небольших молекул органического вещества. Казалось бы, «мозги» для наноробота готовы. Но оказалось, что манипуляции с битами осуществляются с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа. Наноматериал, который смог бы при нанообъеме системы так же «трогать» отдельные группы молекулы, и тем более преобразовывать их расположение в нолики и единички, представить себе пока невозможно. Этот снова только «стендовый образец»..

Память. При хранении информации в оптическом и магнитном виде, повышение плотности информации влечет за собой усложнение и увеличение считывающих устройств. Оптический принцип записи информации для наноробота неприменим, поскольку, чтобы считать 2 соседних бита световым лучом, необходимо, чтобы длина волны была сопоставима с расстояниями между частицами. У наноробота длина 100 нм, что намного меньше длины волны синего света, использовать более высокочастотное излучение невозможно, так как оно сильно будет поглощаться средой.

Магнитные материалы тоже имеют предел применимости: начиная с некоторого радиуса они переходят в суперпарамагнитное состояние, например, для железа критический радиус при температуре человеческого тела составляет 2,9 нм. Конечно, решением в данном случае является переход к частицам анизотропной формы, но в случае жесткого ограничения по размерам такие «дрова» просто не поместятся, что исключает магнитный способ записи информации в наноробота как слишком громоздкий.

Флэш-память – 8нм. (материалы на основе оксида-нитрида кремния). Это примерно 200 кб на 100 нм наноробота, без учета необходимых при этом соединяющих нанопроводов.

ДНК – большие объемы информации, но невозможно преобразовать в цифровой вид.

Сенсоры. Оксидные висеры с прикрепленными для повышения чувствительности биомолекулами. Сигнал – опять же, электрический – изменение электропроводности.

Передвижение. Несмотря на сообщения о нанодвигателях (приводимых в действие светом) и нанолифтах (на основе температурного градиента каретка ездит по нанотрубке) – все это лишь существующие в идеальных условиях макеты, и пока реальных альтернатив бактериальным жгутикам и ворсинкам не существует. Существующие у бактерий «приспособления» для передвижения слишком громоздки для наноробота (жгутики 10-20 нм x 3-15 мкм, ворсинки 5-10 нм x 2 мкм). Даже если себе представить, что готовый «протонный двигатель» бактерий, к которому прикреплен «уменьшенный» жгутик «вмонтировать» в наноробота, то это будет что-то типа реактивного двигателя на машине, бензина у которой на долго не хватит.

Однако, учитывая большой прогресс нанотехнологии в этом направлении, в ближайшее время с большой вероятностью стоит ожидать появление новых наномоторов, призванных решить проблему передвижения нанороботов.

Источник энергии. Слишком большое количество структурных элементов стандартных топливных ячеек, аккумуляторов и батареек (необходимость разнести в пространстве электроды, создать ячейки, хранить реагенты) не позволяет выполнить уменьшение пропорций до наноразмера. Существующие «нанобатарейки» работают за счет преобразования подводимой извне энергии: либо в виде света (солнечные батареи на квантовых точках), либо в виде механических деформаций (висеры ZnO), что опять таки подтверждает тезис о неприменимости большинства «стендовых» разработок для создания наноробота. Существующие истинные батарейки начинаются с микронных размеров. Теоретически, можно предложить наноаккумулятор в виде 2-х углеродных трубок, внутри одной из них – Li, внутри другой – кобальтат лития, но сложно заранее предсказать, как поведет себя эта наносистема.

===== полууниверсальный робот =====
=====

С другой стороны, зачем нужны роботы именно с процессором? Достаточно примитивных электронных схем, оптимизированных для специфических задач (в часы не нужно вмонтировать компьютер). Каждая

часть макро-робота состоит из деталей. Нельзя все отмасштабировать в одинаковое количество раз – детали не могут стать меньше атомов: коэффициент масштабирования будет определяться минимально масштабируемой деталью. Придется все элементы максимально упрощать и придумывать облегченные аналоги, некоторые детали и устройства придется переделывать по совершенно другим принципам.

Точно так же можно предположить пойдет и конструирование нанороботов. Перед нами биологический пример бактерий и вирусов. Сложные бактерии не могут быть наноразмерными – не хватит места под все необходимое оборудование. Уменьшение размера приводит к упрощению – к малофункциональным вирусам.

Пример минимизированной клетки: в качестве проводов – вся клеточная среда, Энергия – АТФ. Высвобождение энергии в месте потребления. Избавит от необходимости опутывать все внутренности наноробота проводами.

Клетка бактерии слишком большая и не подходит по размерам для наноробота – однако большая часть клетки состоит из систем саморепликации. Если их отбросить – можно уместится в наноразмер

Биомиметика: от нереального электро-механического наноробота к реальному молекулярному бионанороботу.

Таким образом, электронный многофункциональный наноробот – это скорее объект утопически-фантастический, чем реальный. Не исключено, что у нанoeлектротехники обнаружатся существенные ограничения, которые не позволят (или позволят, но с неприемлемо большими затратами) конструировать в нанобъемах наносхемы.

Зачем электроробот на проводах? Провода занимают слишком много драгоценного места. Возможно, в нанобъеме не возможен полноценный обмен электричеством (слишком много тока на маленький объем, возникнет также много помех, в том числе от случайной радиации – с чем уже столкнулись современные нанодетали).

Энергия должна потребляться в месте назначения – проще ее переносить не электронами, а энергетическими молекулами (гидролиз АТФ). Сигналы тоже логичнее передавать в виде различных молекул. Разные сенсоры дают отклик не в виде изменения электрического сигнала – а в виде синтеза различных молекул. Белки-манипуляторы управляются не сигналами – а молекулами. Вместо памяти и процессора можно поместить молекулы – «бифункциональные ферменты двойного назначения», действующие по принципу: «если есть молекула А – то сделать молекулу В, если есть молекулы А и С – сделать молекулу Д». Комбинируя таким образом много ферментов можно выстроить довольно сложную систему логики, позволяющую *активно* реагировать на изменение условий.

Таким образом, легко можно сделать развитую систему коммуникации между различными сенсорами и манипуляторами бионаноробота. Меняя состав ферментов – можно достаточно легко менять программу. Более того, можно

представить совсем фантастическую картину: часть ферментов могут разлагать другие ферменты. Тогда, последовательно обрабатывая «универсальную заготовку бионаноробота» в растворе разными молекулами, можно добиться программирования его логики – нечто похожее на «вечную прошивку» некоторых видов памяти.

Скорее всего в такой молекулярный процессор много логики не влезет, но он является по сути химическим аналогом электронной схемы, составленной из небольшого количества логических элементов. Да и не нужен мощный процессор нанороботам: в наномире, где не будет происходить много событий, достаточно примитивных логических схем.

Транспорт лекарств можно реализовать так: к маленькой молекуле белка привязано лекарство (может быть несколько молекул, они под действием ферментов клетки легко высвобождают лекарство). При взаимодействии белка с веществом X он образует с ней прочный комплекс и переходит в активное состояние, которое может «расстегнуть» перед собой липидную оболочку бионаноробота и выскользнуть из него, закрыв за собой оболочку. Тогда, количество лекарства можно будет «дозировать» количеством вещества X, которое в свою очередь синтезируется «ферментной логикой», обрабатывающей множество сигналов от рецепторов-сенсоров.

Если хватит места – можно попробовать даже разместить простейшую систему жизнеобеспечения бактерий – тогда АТФ нанобиоробот сможет вырабатывать сам, перейдя «на подножный корм». Опасаться, что такой нанобиоробот выйдет из под контроля не стоит – у него будет какой то срок выведения из организма и последующего разрушения, а самореплицироваться он не сможет.



Немного о возможных размерах нанобиоробота. Минимальный теоретический предел живых бактерий – порядка 200 нм. В меньшие клетки не

влезает ферментативный аппарат, ответственный за размножение бактерий. Меньше могут быть только вирусы. Однако, если нам не требуется саморепликация, то «свободного» места в наноклетке будет гораздо больше, чего должно вполне хватить для размещения нужного арсенала.

Помехоустойчивость бионаноробота может быть довольно большая – клетки эволюционно выбрали именно этот механизм коммуникации.

=====

1. Внешний размер – не более 100 нм

Выполним оценку параметров робота.

Размер будет главным ограничивающим фактором для памяти, частоты и запаса энергии. Попробуем оценить реальность пунктов 3,4,5.

а) Может ли быть запас энергии в источниках питания – не менее 1 кДж?

Далее для простоты расчетов будем приближенно считать робота кубом со стороной 100 нм (сфера аналогичного диаметра имеет примерно вдвое меньший объем)

Оценим массу робота:

$$m = \rho * V = \rho * a^3$$

Проведем оценку сверху максимально возможной «запасенной» роботом энергии.

Предельно возможная для массы m энергия находится по формуле Эйнштейна:

$$E = m * c^2$$

(На самом деле физика доказывает невозможность протекания такого процесса, но мы его используем лишь как верхний предел энергии из условия аннигиляции всей массы вещества.)

Тогда:

$$E = \rho * a^3 * c^2$$

(где ρ – плотность вещества в кг/м³, a – сторона куба в м, c – скорость света в м/сек, E – энергия в джоулях)

$$E = \rho * (100 \cdot 10^{-9})^3 * (3 \cdot 10^8)^2 = \rho * 9 \cdot 10^{-5}$$

После перевода плотности в г/см³ получаем:

$$E = 9 * 10^{-5} * \rho \text{ (Дж)}$$

Вывод: запас энергии 1 кДж в нанороботе **нереален** по законам физики. свсли конннекция явственный

а.1) Сколько на самом деле может быть энергии у наноробота?

Проведем более реалистическую оценку сверху «энергетических запасов» робота (эта величина нам понадобится в дальнейшем). Пусть робот полностью состоит из «топлива» с молярной массой M , энергия которого H

тогда:

$$E = N \cdot v = N \cdot \rho \cdot a^3 / M$$

Отсюда примерно оценивая $N \approx 1 \cdot 10^6$ дж/моль $M \approx 0,1$ кг/моль, $\rho \approx 1000$ кг/м³ (т.е. энергетическая ценность топлива 1МДж/моль, молярная масса 100 г/моль, плотность примерно равная плотности воды 1г/см³)

$$E = 1E6 \cdot 1000 \cdot (100E-9)^3 / 0,1 = 1 \cdot 10^{-11} \text{ Дж}$$

$1 \cdot 10^{-11}$ Дж на работа является более реальной оценкой, что примерно составляет 6 ТДж / моль роботов.

а.2) Хватит ли нанороботу этой энергии для передвижения?

Робот должен двигаться, причем ему будет препятствовать вязкость воды. Оценим возможные передвижения робота, в предположении, что вся энергия тратится на передвижение:

$$A = F \cdot l = 6 \cdot \pi \cdot n \cdot a \cdot l / t \cdot l, A = E$$

$$6 \cdot \pi \cdot n \cdot a \cdot l^2 / t = N \cdot \rho \cdot a^3 / M$$

Получаем:

$$l = a \cdot \sqrt{N \cdot \rho \cdot t / (M \cdot 6 \cdot \pi \cdot n)}$$

Подставляя все величины в системе СИ: $N \approx 1 \cdot 10^6$ дж/моль $\rho \approx 1000$ кг/м³ $M \approx 0,1$ кг/моль $n = 0,001$ Па*с $t = 3600$ сек (1 час)

$$l = 100E-9 \cdot (1E6 \cdot 1000 \cdot 3600 / (0,1 \cdot 6 \cdot 3,14 \cdot 0,001))^{0,5} = 4,4 \text{ метра}$$

Не так уж мало: для передвижения на микрорасстояния должно хватить, даже в предположении о завышенности максимального количества энергии.

б) Может ли быть у наноробота процессор с тактовой частотой не менее 10 кГц?

Помимо тактовой частоты, необходимо знать еще один существенный параметр - пропускную способность канала данных – сколько бит может обработать процессор за один такт. Пусть процессор обрабатывает всего 1 байт – тогда поток информации будет 80 000 бит/сек. Попробуем оценить, насколько реально «прокормить» такой процессор нанороботу.

В процессе работы процессор потребляет немало энергии (есть сведения, что при уменьшении размеров транзисторов возникнут реальные сложности с их охлаждением). Пусть при преобразовании 1 бита информации происходит работа в логических элементах, совершаемая при прохождении 1 электрона через барьер 1 ЭВ (на самом деле электронов на один бит будет гораздо больше, работа будет также совершаться в нанопроводах).

Тогда, за 1 минуту робот будет расходовать $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 80000 \cdot 60 = 7,7 \cdot 10^{-13}$ Дж

Ранее мы получили оценку всей энергии в $1 \cdot 10^{-11}$ Дж, таким образом получается, что нанороботу хватит энергии меньше, чем на **15 минут** работы.

На вопрос о возможности существования такого процессора мы не ответили (процессор скорее всего тоже нереален), однако смогли определенно установить, что такой процессор нанороботу не нужен – наноробот не в состоянии его длительно обеспечивать энергией.

3. Память для хранения информации и программ (любой принцип записи) – не менее 10 кб

Оставив в стороне главный вопрос о считывании, оценим максимальные габариты материала для памяти.

10 кб (читаем килобайт, хотя можно прочитать и как килобит) это 81920 байт.

Будем считать, что одна частица кодирует 1 байт.

Предположим, что наноробот полностью заполнен частицами, каждая из которых может кодировать 1 бит информации (т.е. находится в двух возможных состояниях «0» и «1»). Оценим, максимально возможный размер и массу (в атомных единицах массы) которые может иметь одна частица-носитель информации:

Приближенно считая частицы (как и робота) квадратными находим:

$$N = (a/a_0)^3 \Rightarrow a_0 = a/N^{1/3}$$

$$a_0 = 100/81920^{(1/3)} = \mathbf{2,3 \text{ нм}}$$

$$S = N = v \cdot N_a = m/M = \rho \cdot a^3 \cdot N_a / M$$

(где S – кол-во информации в байт, M – масса частицы в атомных ед. м.)

Отсюда:

$$M = \rho \cdot a^3 \cdot N_a / S$$

Чтобы получить массу в а.е.м. необходимо подставить среднюю плотность робота в г/см³ и размер наноробота в см (100*10⁻⁷ см):

$$M = \rho \cdot (100E-7)^3 \cdot 6,023E23 / 81920 \approx 7,3 \cdot 10^3 \cdot \rho$$

Размер частиц получился весьма небольшим, но еще соответствует наночастицам.

Значения получились не такими уж фантастическими. Однако, если учесть, что мы ведь делаем не нанодискету а наноробота, то по аналогии с обычными роботами, память должна занимать лишь небольшую часть объема (по достаточно оптимистичным оценкам - десятую часть). Тогда масса и размер частиц памяти сместятся из области наночастиц в область обычных молекул.

Физических препятствий для размещения такого количества памяти нету. Есть биологический пример размещения ячеек информации с меньшими размерами – ДНК.

=====

Предложите методы получения материалов и методы их сборки в единое целое – микро робота – с показателями по техническим требованиям, увеличенными в 100 раз (10 баллов).

Микроробота можно попробовать собрать подложке – по принципу лаборатория на чипе. На подложке можно вырастить как память, так и транзисторы процессоров, также сенсоры.

Микроробот (1 мкм) слишком велик, чтобы проникнуть в эукариотическую клетку (примерно 10 до 50 мкм) таким же способом (эндопитозом), что и наноробот 100 нм. Микро робот похож по размерам на бактерии, поэтому он может успешно использовать их методы проникновения в клетку: «силовое вмешательство» («таран») в виде ферментов, гидролизующих фосфолипидную стенку клеточной мембраны проделывая брешь для микроробота, либо белки типа инвазина, расстегивающие мембрану словно змейку, которая закрывается после проникновения в клетку.

Поскольку объем растет в кубической пропорции от размеров, то объем увеличится в $1 \cdot 10^6$ раз, в то время, как технические требования увеличатся лишь в 100 раз. Соответственно все пропорциональные объему параметры также увеличатся в $1 \cdot 10^6$ раз, верхние оценки пропорциональные отношению объема к техническому параметру увеличатся в 10 000 раз.

Требование по энергии

необходимо 100 кДж

Максимальная оценка:

$$E = 9 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^6 \cdot \rho = 90 \cdot \rho \text{ (Дж)}$$

Вывод: требование остается нереальным.

Максимальный размер частиц памяти (при увеличении размера в 100 раз и увеличения количества в 100 раз): $2,3 \cdot 10000 = 23\ 000$ нм предоставляет более широкий простор для методов записи и считывания.

Микроробот возможно может быть собран например на подложке (можно совместить как память, так и транзисторы).

Являются ли вирусы природными нанороботами (5 баллов)?

Вирус можно с натяжкой считать нанороботом: он не обладает ни логической схемой, ни сложностью действий. Он больше похож на механизм одноразового использования со сжатой пружиной. В этом на вирус похожи методы доставки лекарств на наночастицах, которые сложно назвать нанороботами.

Могут ли они выполнять хотя бы часть планирующихся функций искусственных нанороботов (приведите примеры и поясните, 5 баллов)?

Могут. Основная задача вируса – проникнуть в клетку и встроить в ДНК клетки свой генетический код. Эти свойства можно успешно эксплуатировать, например для генетической терапии и генной инженерии (добавление новой информации в ДНК).

Из приведенных функций наноробота вирусы могут перемещаться (пассивно) в физиологических жидкостях, транспортировать и высвобождать (в клетку) вещества (в клетку не проникают).

Может ли случиться катастрофа по Дрекслеру, когда толпы вышедших из-под контроля нанороботов разрушат человеческую цивилизацию (обоснуйте, 5 баллов)?

Для большинства наноматериалов необходимы условия синтеза резко отличающиеся от биологических. В биологической среде сложно взять конструкционные тяжелые металлы. В наноробота войдет минимум функций (по принципу урезать все что только можно) – химический реактор с жесткими условиями там не предусматривается.

Для выхода из под контроля должен быть механизм саморепликации – для живых существ он очевиден, для неорганического наноробота его нельзя себе представить.

Бактерии не могут уместить свой генетический код и самовоспроизводство в объем меньше 200 нм. У нанороботы будут до краев заполнены функциональными приборами – что сделает практически невозможным запрограммировать их самовоспроизводство.

Какие примеры реально действующих молекулярных машин Вы знаете (5 баллов)?

Машины: за счет потребляемой энергии производят узкоспециализированную работу.

Ферменты, синтезирующие по матрице белок (рибосомы), реплицирующие ДНК, делающие ее копии. Все они потребляют энергию, запасенную в АТФ. А также другие ферменты.

Степанов Евгений Александрович

По-моему робота размером меньше 100 нм невозможно сделать на данном этапе развития науки. Даже если удастся сделать такого наноробота в будущем, то связь с ним и управление извне будет невозможным, так как часть робота, ответственная за обратную связь и коммуникацию, будет передавать очень слабый сигнал, настолько слабый, что он будет гаситься в тканях и органах человека. Если роботу посылать сильный сигнал, то будет проявляться эффект, которым сейчас пользуются военные, используя электромагнитное оружие, выводящее из строя электронику противника. Т.е. при подаче сильного для робота сигнала, его наносхемы будут «перегорать». Так что, такой робот будет управляться по внутренней программе или самостоятельно.

Однако никто не запрещает научно фантазировать, так что приступим. Во-первых, наноробот будет иметь сферическую форму, т.к. сфера при минимальном характерном размере позволяет вместить внутрь себя

наибольшее количество материала. Таким образом, максимальный размер сферы – 100 нм.

Биосовместимая оболочка будет состоять из углерода или липидного бислоя (наподобие клеточной мембраны). Например, возможно создать частицу сферической формы из листа графена (получиться огромная молекула фуллерена). Или сделать внешнюю оболочку из тефлона.

Наноробот будет состоять из внутренней и внешней части. Во внутренней, изолированной от внешней среды, части будут располагаться память, процессор и запас питания (если таковой будет, но, по-моему, эргономичнее использовать «неограниченные» запасы глюкозы, аминокислот или АТФ человека, для питания наноробота ; или использовать внешний источник физической энергии – акустическую, магнитную и пр.).

Память для хранения информации основана на технологии поатомной записи, в качестве элементарных элементов памяти будут выступать электроны, имеющие разные спины. А считывать информацию будет химически модифицированная углеродная нанотрубка. Ученые уже достигли плотности записи в 250 Гбит/см². С помощью атомного микроскопа произвели запись и считывание информации с матрицы, состоящей из атомов титана, лежащих на Al₂O₃ подложке.

Для вычислений возможно использование квантового компьютера, содержащего около 100 кубитов (возможно для получения необходимой производительности и меньше числа кубитов, все зависит от структуры молекулы, использованной в качестве кубита).

Для конструкции двигателей наноробота (сумасшедшая идея ☺) можно использовать модифицированные углеродные нанотрубки. На схеме приведена конструкция такого реактивного двигателя. В нанотрубке необходимо «сдеформировать» подобие сопла, или сделать этот участок из скрепленных нанотрубок различного диаметра, 1. Под цифрой 2 обозначена камера сгорания смеси водород-кислород. 3 – прикрепленные к нанотрубке наночастицы катализатора (например, платины или что-то более активное), которые будут «поджигать» топливно-кислородную смесь. 4 – это наночастицы катализатора, с помощью которых будут разлагаться молекулы воды (на водород и кислород), поступающие извне. Для лучшего действия катализатора в начале нанотрубки необходимо сделать диаметральные сшивки, на которых будет крепиться катализатор. Такие же сшивки можно сделать в отделе поджигания кислородно-водородной смеси. Еще, возможно, необходимо сделать нанофильтр, который будет пропускать внутрь нанотрубки только молекулы воды.

Разместив такие реактивные двигатели в шести позициях сферического наноробота, можно управлять им в трехмерном пространстве.

Еще один вариант сферического наноробота представлен на следующей схеме. В качестве элементов движения, на поверхности робота (опять таки в шести точках) будут располагаться нанопропеллеры (возможно, лопасть пропеллера будет представлять собой всего лишь одну молекулу), прикрепленные к концам

углеродных нанотрубок. Которые будут приводиться в движение другой нанотрубкой большего диаметра (наподобие электромагнитного мотора), на которое будет подаваться напряжение. Также есть возможность пополнять запасы топлива, когда при движении наноробота в открытые концы нанотрубок будут попадать органические молекулы (глюкоза, аминокислоты и т.п.), далее транспортирующиеся до отсеков хранения и переработки топлива. При линейном движении будут работать одновременно два нанопропеллера.

Вирусы – наиболее мелкие формы живой материи. В определенном смысле вирусная частица – не живой организм, а сравнительно крупный нуклеопротеид, проникающий в клетку и «размножающийся» в ней, образуя дочерние популяции. Вне клетки вирусы инертны, а некоторые даже образуют кристаллы. Размеры вирусов колеблются от 20 нм (парвовирусы) до 500 нм (герпесвирусы, мимовирусы, поксвирусы, парамиксовирусы и др.). Вирусы поражают почти все живые организмы – от бактерий до человека.

Вирусы содержат нуклеотид (РНК или ДНК) – геном вируса, носитель информации, своеобразный вирусный «компьютер»; капсид – белковая оболочка, защищающая геном и обеспечивающая проникновение в инфицированную клетку; оболочку (содержится не у всех вирусов) – двойной слой липидов и специфичных белков; вирусные белки, выполняющие правильную упаковку генома, структурную и ферментативную функции.

Исходя из данных свойств, можно сделать вывод, что вирусы – это природные нанороботы, причем нанороботы – убийцы. Гибель клетки происходит не всегда, реже наблюдается стабильное взаимодействие, не приводящее к гибели клетки (латентные и персистирующие инфекции).

Вирусы могут выполнять многие функции искусственных нанороботов. Например, вирусы обладают тканевой и клеточной специфичностью, т.е. проникают в определенные виды тканей и клеток. Полиовирус адсорбируется только на клетках человека и приматов; вирус бешенства адсорбируется и проникает в клетки нервной ткани, ВИЧ поражает моноциты, макрофаги, Т-хелперы и другие Ag-представляющие клетки. Изменяя гомологию поверхности вируса можно менять его специфичность к разным типам клеток (однако этот процесс чрезвычайно сложно выполнить на данном уровне развития науки).

Также вирусы свободно проникают внутрь клетки (путем слияния мембраны вируса и клетки или путем пиноцитоза). Причем у вирусов есть интересный механизм увеличения степени инфицирования клеток – инфицированная клетка обычно толерантна к повторному заражению гомологичным вирусом.

Ну и конечно вирусы, проникая в клетку, транспортируют в неё свой нуклеотид, белки и прочие компоненты. После проникновения в клетку вирусы начинается процесс самовоспроизводства (прослеживается аналогия с самосборкой), начинающийся с синтеза белков или нуклеиновых кислот (зависит от типа вируса) и заканчивающийся полной сборкой вируса и высвобождением дочерних вирионов.

Вирусы – уникальные природные наномашинны, такие маленькие и простые, и такие непобедимые (взять тот же ВИЧ, гепатит, герпес и т.п.). Возможно, развитие нанотехнологий и познание свойств наномира позволит найти эффективные способы противостояния этим нанороботам - убийцам.

Таким образом, вирусы запрограммированы на самовоспроизводство и используют для этого все возможные механизмы.

По моему мнению, катастрофа по Дрекслеру случиться не может. Даже допустив тот факт, что нанороботы начнут неконтролируемо самовоспроизводиться, законы физики позволят это остановить. Если изолировать нанороботов в термодинамически закрытой системе, то без доступа извне энергии, нанороботы остановятся и процесс саморепликации закончится. И даже если нанороботы будут сделаны из самых прочных материалов, из таких же материалов можно сделать оболочку, которая изолирует их от внешней среды.

Еще один факт опровержения такой катастрофы состоит в том, что, как и вирусам, нанороботам будет необходима среда размножения, без которой они не смогут самореплицироваться. Ведь при появлении вирусов (природных нанороботов - убийц) человечество не погрузилось в катастрофу. Вирусы созданы природой, а кто бы сомневался в гениальности Природы. Человечество еще не научилось быть умнее Природы. Поэтому превращение мира в «серую слизь» откладывается до неопределенных времен.

Примеры реально действующих молекулярных машин:

- наноавтомобиль Университета Райса и последующие продукты из тачек и вагонеток. Большая органическая молекула, состоящая почти из 300 атомов, содержащая наноколеса из 4-х фуллеренов C_{60} , и последующая её модификация, содержащая «молекулярный мотор», способный перемещать машину под действием света с длиной волны 365 нм.
- Молекулярный клапан исследователей из Biomade Technology Foundation и Университета Гронингена, управляемый светом. Для этого они модифицировали белок, выделенный в бактериях *e. coli*, который в природе служит предохранительным клапаном, защищающим клетку от избыточного давления. Вследствие модификаций клапан открывается при УФ облучении (длина волны 366 нм, экспозиция около 2 минут) и закрывается при облучении видимым светом (длина волны >460 нм, экспозиция около 2 секунд), собирая и высвобождая локализованный заряд. Клапан работает внутри липидного бислоя. Его характеристики: внешний диаметр около 10 нм, длина 21 нм, размер внутренней поры 3 нм. В закрытом состоянии сопротивляемость раскрытию под давлением близка к точке разрушения клеточной стенки.
- Природные наномашинны: различные белки и нуклеиновые кислоты.
- Молекула 9,10-дифитоантрацена с двумя «ногами». Активированная термически или механически, данная молекула подтягивает одну ногу,

опускает другую и идет по плоской поверхности без направляющих. Может переносить молекулярный груз из CO₂.

- СЗМ зонд двигает молекулу (1,8 нм в диаметре), работающую как шестизубцовая шестеренка, сцепленная с самосборочным островком, работающим как рейка. Вращение шестеренки контролируется химической меткой на одном из зубцов.

По-моему, перспективным методом является модификация природных нанобъектов. Благодаря размерам их можно и использовать как несущие конструкции, к которым присоединяются другие компоненты атомарной точности. Химическими методами возможно присоединение заданных функциональных компонентов, например, к поверхности вируса. Далее они могут быть модифицированы, чтобы управлять их растворимостью, распознаванием антителами и другими важными свойствами.

Я2. Это просто фантастика!



Фантастические ожидания ;

Когда-то издательство «Физматлит» выпустило книжку «Изобретения Дедала», которая представляла собой сборник «сумасшедших идей будущего» с вполне реалистичным естественнонаучным обоснованием.

Рассмотрите перспективы развития нанотехнологий с перспективой на 2015-2020 год (то есть используя наиболее перспективные идеи) и предложите коммерчески привлекательные для России проекты создания и использования конкретных продуктов и материалов (образы разработок будущего) по следующим направлениям:

1. Новые источники тока и принципы их функционирования
2. Микропечатная электроника
3. Глубокая нефтепереработка и горюче-смазочные материалы
4. Эффект лотоса (самоочищающиеся покрытия)
5. Самозалечивающиеся материалы
6. Полимерные композиты
7. Борьба с коррозией
8. Защитные покрытия (при термических, химических воздействиях, для защиты от различных видов излучения)
9. Биомиметика

10. Новые строительные материалы и технологии
11. Функционализация текстильных тканей
12. Сельское хозяйство, пищевая промышленность, биологически активные добавки
13. Наномедицина и нанотоксикология, имплантаты
14. Косметика
15. Криминалистика, защита документов, товаров и денежных знаков
16. Новые принципы электроники
17. Информационные технологии
18. «Военные» нанотехнологии
19. Альтернативная энергетика
20. Очистка питьевой воды, отходящих газов, дожиг топлива, ликвидация разлива нефтепродуктов – экология в действии
21. Новые научные приборы
22. Создание новых материалов для научных исследований
23. Всемогущий углерод
24. Моделирование нанообъектов и процессов на наноуровне
25. Сверхлегкие и прочные конструкции для транспорта

Ваши предложения должны содержать научно-техническое и маркетинговое обоснование проекта.

План написания фантастической заявки на «финансирование» Вашего фантастического проекта «Прорыв в Будущее»:

1. Резюме мини-проекта (всего - не более 2 страниц)

- Название, отражающее суть (1-2 строки)
- Цель, не повторяющая название (1-2 предложения)
- Задачи проекта (20 строк)
- Ожидаемые результаты, описание продукта проекта и его свойств (желательно, с конкретными числами), факторы конкурентоспособности продукта и его социальной значимости

2. Маркетинг (не более 1 страницы)

Опишите предполагаемые области применения, объемы рынка вашего продукта и его стоимость (в ценах 2008 г.), дайте портрет типичного потребителя (аудитории) продукта

3. Научно-техническое обоснование проекта

- Новизна идеи (0.5 страницы)
- Фундаментальные естественнонаучные принципы, лежащие в основе создания продукта проекта (1 страница, допускается 1 - 2 картинки)

Для участников с ИНЫМ уклоном образа мышления можно написать эссе.

Темы свободных эссе:

1. нанохимия и происхождение минералов
2. нанотехнологии и религия
3. эстетика наномира
4. нанотехнологии и «утечка мозгов»
5. нанотехнологии как философская парадигма

6. юридическая поддержка нанотехнологических разработок
7. проблема обязательной сертификации нанопродуктов
8. нанотехнологии – благо, блеф или грядущая катастрофа?
9. социальные аспекты нанотехнологий
10. миниреферат по альтернативной энергетике и экологии
11. разработка концепции образовательной программы в области нанотехнологий для начального уровня («нанознайка»)
12. наноажиотаж и нанофобии – две стороны медали... Что стоит за этим?
13. нанотехнологии прошлого и будущего
14. книга рекордов (наноГиннеса) для наномира

План написания эссе «Прорыв в Будущее»:

1. Художественное название, возможно, аллегорически отражающее суть (1-2 строки), эпитафия
2. Введение (до 1 страницы) – отражает основную мысль и цель эссе, текущее положение дел, новизну подхода автора
3. Как достигнуть поставленную цель и раскрыть тему эссе? (1 страница с 1 - 3 картинками)
4. Что из всего этого следует (1 страница)
5. Перспективы и ожидания (1 страница)

В минипроектах и эссе любое из перечисленных направлений-тем должно рассматриваться с точки зрения развития и практического применения нанотехнологий, это основное требование. **Один участник может описать не более двух тем (на собственный выбор) и использовать в качестве формы изложения или (и) минипроект, или (и) эссе. В зачет пойдет лучшее из того, что написал участник.**

Формат изложения: (2-5 страниц формата А4, одинарный интервал, шрифт Times new roman 12 pt, отступы везде по 2 см.)

Не рассматривайте общеизвестные или широко обсуждаемые применения наноматериалов (сроки реализации до 2010-2015 года), не раскрывайте ноу-хау своей научной группы и неопубликованные данные, дайте простор своей научно-практической фантазии, оставаясь в рамках разумного! **(50 баллов)**

Ваши работы в области наноматериалов вместе с жюри Олимпиады будут анализировать эксперты [ГК «Роснанотех»](#), а минипроекты в области альтернативной энергетике – специалисты [группы ОНЭКСИМ](#) и [НИК НЭЦ](#). У вас есть реальный шанс на практике воплотить Ваши идеи!

За этот творческий конкурс установлена специальная номинация. Кроме того, лучшие работы с согласия авторов и после согласованной с ними доработки могут быть (с сохранением авторства) переданы для публикации в федеральные научно-популярные журналы, с которыми мы сотрудничаем.

Жиентаев Тимур Махмедович

Направление: Наномедицина и нанотоксикология, имплантаты.

Резюме проекта.

Название. *Создание прототипа наноробота для эффективного и комплексного лечения раковых заболеваний, бактериальных инфекций, патологических изменений кожи, для лазерной косметологии.*

Цель. Молекулярное конструирование прототипа наноробота, умной молекулярной конструкции, обладающей высоким сродством к патологической ткани (по сравнению с нормальной), низкой суммарной неспецифической токсичностью (отсутствием побочных эффектов), оптимальными физико-химическими характеристиками (фармакокинетика, дли на волны поглощения света, магнитные свойства), высокой эффективностью в процессе фотодинамической терапии.

Задачи проекта. Создание умной молекулярной конструкции, прототипа наноробота, препарата «Фотомагнум» (волшебная фотомагнитная пуля Пауля Эрлиха марки «Магнум» для патологических тканей) планируется провести в несколько этапов. На сегодняшний момент нами изучены кандидаты для структурных элементов молекулы Фотомагнум. Экспериментально (*ab initio*, *in vitro* и *in vivo*) были отобраны наиболее перспективные молекулы. Наиболее удачной молекулой для фотосенсибилизационной составляющей Фотомагнума является производное хлорофилла А (т.н. Фотохлор), наиболее успешным кандидатом для магнитной составляющей являются наночастицы магнетита размером 20-30 нм (т.н. Наномагнит). На первом этапе планируется изучить взаимодействие Фотохлора и Наномагнита *in vitro* в физиологических условиях. Изучить совместную фармакинетическую, совместное фотодинамическое действие Фотохлора и гипертермическое действие Наномагнита по отношению к раковым клеткам, бактериям в культуре. На втором этапе синтезировать умную конструкцию (Фотомагнум), состоящей из наномагнитного ядра, окруженного «шубой» из фотохлорных молекул, соединенных с ядром через полиэтиленгликольный линкер. Изучить свойства, по лученного прототипа наноробота. Изучить фармакинетическую аккумуляцию полученной конструкции в раковых клетках в культуре, в привитых опухолях на мышах. Изучить фармакинетическую Фотомагнума на тех же объектах в условиях концентрирования при помощи магнитного поля. Сравнить эффективность лечения и неспецифическую токсичность Фотомагнума с Фотохлором и Наномагнитом. Изучить синергизм действия лазера (фотосенсибилизация Фотохлора) и магнитного поля (гипертермический эффект Наномагнита). На третьем этапе провести комплекс доклинических испытаний препарата Фотомагнум. На последнем, четвертом этапе провести все стадии клинических испытаний.

Ожидаемые результаты. Конечный ожидаемый результат: препарат «Фотомагнум» - препарат для эффективного и комплексного лечения различных видов опухолей, в том числе опухолей мозга. Препарат с низкой неспецифической токсичностью, оптимальной для терапии фармакокинетикой - терапию проводят через 2 часа после внутривенного введения препарата или через 1 час после нанесения препарата на кожу. Эффективная сенсibilизация Фотомагнума обусловлена высоким квантовым выходом генерации синглетного кислорода (0.8) и оптимальным значением длины поглощаемого света 800 нм, при облучении светом с такой длиной волны интенсивность света практически не изменяется за счёт поглощения света живыми тканями. Препарат обладает уникальной избирательностью по отношению к злокачественным и другим видам патологических видов тканей. Химическая составляющая высокого сродства к больным тканям обусловлена способностью Фотохлора накапливаться в раковых клетках и клетках бактерий (механизмы этого явления обсуждаются), физическая составляющая заключается в концентрировании ферромагнитного ядра Фотомагнума в определенной области. Препарат обладает уникальной способностью разрушать патологические клетки. Это происходит благодаря одновременно фотохимической и гипертермической активности препарата. Фотомагнум способен под действием света генерировать сильный окислитель - синглетный кислород, будучи аккумулятирован патологической клеткой; окислительные процессы приводят к гибели такой клетки. Наведение определенных магнитных полей к месту локализации опухоли приводит к разогреванию (до 45 °С) патологических клеток, аккумулятировавших Фотомагнум, за счёт гипертермического эффекта наночастиц магнетита. Основными факторами конкурентоспособности препарат являются его уникальная эффективность при лечении раковых заболеваний, бактериальных инфекций, патологических изменений кожи, а также для применения в лазерной косметологии. Следует отметить весьма низкую себестоимость препарата: хлорофилл А добывается из зелёных растений, цена магнетита ещё ниже (примерно 50 \$ за тонну концентрата магнетита), стоимость процесса получения наночастиц магнетита и синтеза конечного препарата относительно низкие. Стоимость конечного продукта будет составлять 100 \$ за упаковку, рассчитанной на весь курс лечения.

Помимо получения препарата «Фотомагнум» изучить основные закономерности формирования подобных прототипов наноразмерных биомашин, их поведения в живых системах, сформулировать пожелания для конструирования нанороботов медицинского назначения.

Маркетинг

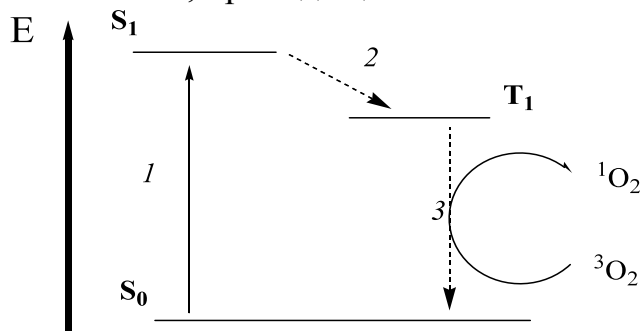
Препарат является эффективным при лечении раковых заболеваний, бактериальных инфекций, патологических изменений кожи, а также для

применения в лазерной косметологии. Стоимость конечного продукта будет составлять 100 \$ за упаковку, рассчитанной на весь курс лечения. Объем производства зависит от географии рынка, степени лоббирования продукта государством на рынках других государств. Лечение препаратом «Фотوماгнум» может позволить практически все экономические слои населения. Все стадии получения могут быть автоматизированы, производство препарат «Фотوماгнум» представляется исключительно прибыльным.

Научно-техническое обоснование проекта

Новизна идеи. Принцип получения бифункциональной умной молекулярной конструкции в рассматриваемой области исследования и создания новых лекарственных препаратов является исключительно новым подходом в решении проблем избирательности и эффективности различных терапий. Важно отметить, что объединение двух структурно различных элемента (Фотохлора и Наномагнита) в один (Фотوماгнум) приводит к увеличению эффективности как коэффициента контрастности (избирательности) патологическая ткань/здоровая ткань, но и к увеличению лечебного эффекта. Каждая из составляющих полученной конструкции отвечает и за накопление (по химическому и физическому механизмам) в больных тканях и за лечебный эффект (фотодинамический и гипертермический). Важно отметить, что лечебный эффект препарата «Фотوماгнум» значительно больше суммы лечебных эффектов «Фотохлора» и «Наномагнита», что свидетельствует о синергизме отдельных частей рассматриваемого прототипа умных молекулярных роботов.

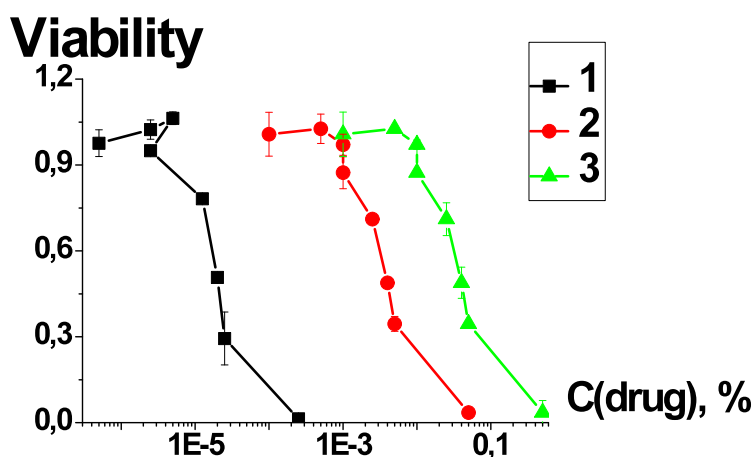
Фундаментальные принципы. В основе фотодинамического действия препарата «Фотوماгнум» лежит способность остатков «Фотохлора» поглощать свет с длиной волны 700 нм, при этом молекула (S_0) переходит в первое синглетное состояние (S_1), а затем в первое триплетное состояние (T_1), при взаимодействии последнего с молекулярным кислородом в клетке происходит перенос энергии на кислород, генерация синглетного кислорода, сильного окислителя, приводящего к гибели:



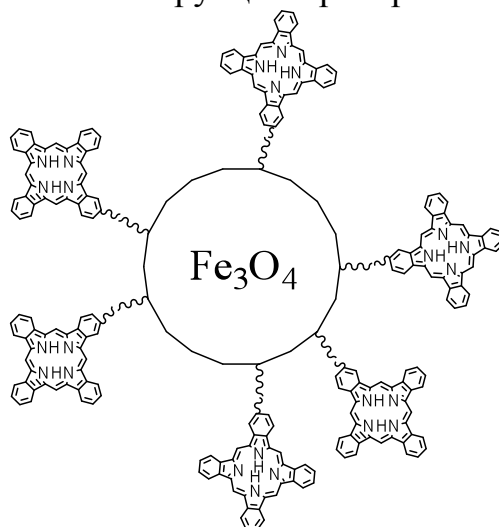
1 – поглощение света, 2 – внутрисистемный переход, 3 – генерация синглетного кислорода

Способность Фотомагнума флуоресцировать наряду с высоким сродством к патологической ткани открывает широкие возможности для флуоресцентной диагностики: определение местоположения и размеров опухоли.

Ниже приведена зависимость выживаемости раковых клеток в культуре от концентрации лекарства для трёх разных случаев : комплексная терапия с Фотомагнумом (1), фототерапия с Фотохлором (2), гипертермия с Наномагнитом (3).



Структура умной конструкции препарата «Фотомагнум»:



Семенова Анна Александровна

Фантастическая заявка на «финансирование» фантастического проекта «Прорыв в Будущее»
(направление – 14. Косметика)

1. Резюме проекта

Название: «Крем Азазелло»

Цель: создание омолаживающего антивозрастного крема с эффектом левитации.

Задачи проекта:

- разработка концепции комплексного омоложения;
- поиск эффективных и сверхчистых наноконпонентов;
- создание формулы для максимального использования естественных процессов регенерации;
- экспериментальное исследование воздействия крема на организм.

Ожидаемые результаты.

После нанесения на кожу крем оказывает целенаправленное действие по улучшению ее структуры, омолаживает кожу, повышает упругость, способствует уменьшению морщин, обеспечивает лифтинг, кожа приобретает здоровый оттенок.

Описание продукта.

«Крем Азазелло» – омолаживающий антивозрастной крем, созданный по новейшим технологиям и предназначенный для женщин с любым типом кожи (у мужчин вызывает побочные реакции). Мгновенного действия, не имеет побочных эффектов, не вызывает аллергии, эффективен, безопасен, нетоксичен. Способствует восстановлению и дальнейшему поддержанию естественной женской красоты.

Свойства продукта.

Желтоватого цвета, жирный на ощупь, с запахом болотной тины. Легко наносится и моментально испаряется, не оставляет жирных следов. Основной компонент крема – наноконплексы омолаживающих экстрактов морских водорослей. В состав также входят другие вещества с омолаживающим эффектом: гиалуроновая кислота, витамины А и Е, экстракты зеленого чая, лекарственных трав, растительные и эфирные масла.

Факторы конкурентоспособности продукта.

Не имеет аналогов. Среди достойных конкурентов на рынке нанокосметики представлены антивозрастные крема Dekaroline, косметика NewAge, продукты L'Oreal.

Социальная значимость.

Больше красивых женщин – больше счастливых людей.

2. Маркетинг

Объемы рынка продукта и его стоимость.

На рынке нанотехнологий нанокосметика играет большую роль, причем одной из наиболее перспективных ее отраслей является продукция антивозрастного и омолаживающего характера. Это не удивительно, т.к. вопрос об омоложении кожи с древнейших времен ран о или поздно задает себе любая женщина. Предположительно продукт должен пользоваться спросом и иметь среднюю стоимость.

Портрет типичного потребителя (аудитории) продукта.

Женщины от 30 лет, стремящиеся вернуть коже эластичность и упругость, справиться с морщинами и возрастными изменениями кожи.

3. Научно-техническое обоснование проекта

Новизна идеи.

В романе М.Булгакова «Мастер и Маргарита» Азазелло дарит Маргарите чудодейственный крем в круглой золотой коробочке, эффект применения которого описан в произведении следующим образом:

«Сердце Маргариты страшно стукнуло, так что она не смогла даже сразу взяться за коробочку. Справившись с собою, Маргарита открыла ее и увидела в коробочке жирный желтоватый крем. Ей показалось, что он пахнет болотной тиной. Кончиком пальца Маргарита выложила небольшой мазочек крема на ладонь, причем сильнее запахло болотными травами и лесом, и затем ладонью начала втирать крем в лоб и щеки. Крем легко мазался и, как показалось Маргарите, тут же испарялся. Сделав несколько втираний, Маргарита глянула в зеркало и уронила коробочку прямо на стекло часов, от чего оно покрылось трещинами. Маргарита закрыла глаза, потом глянула еще раз и буйно расхохоталась. Ощипанные по краям в ниточку пинцетом брови сгустились и черными ровными дугами легли над зазеленевшими глазами. Тонкая вертикальная морщинка, перерезавшая переносицу, появившаяся тогда, в октябре, когда пропал мастер, бесследно пропала. Исчезли и желтенькие тени у висков, и две чуть заметные сеточки у наружных углов глаз. Кожа щек налилась ровным розовым цветом, лоб стал бел и чист, а парикмахерская завивка волос развилась. На тридцатилетнюю Маргариту из зеркала глядела от природы кудрявая черноволосая женщина лет двадцати, безудержно хохочущая, скалящая зубы <...> Маргарита <...> зачерпнула легкий жирный крем и сильными мазками начала втирать его в кожу тела. Оно сейчас же порозовело и загорелось. Затем мгновенно <...> мускулы рук и ног окрепли, а затем тело Маргариты потеряло вес».

Фундаментальные естественнонаучные принципы, лежащие в основе создания продукта проекта.

Химический состав морских водорослей уже изначально по своей природе является максимально сбалансированным сочетанием органических и минеральных веществ для организма человека. Водоросли обладают способностью извлекать из морской воды и аккумулировать многочисленные микро- и макроэлементы, минеральные вещества, а также многие витамины (магний, серу, йод, кальций, водорастворимые соли калия и натрия и другие). Исследование водорослей на наноуровне позволит выделить омолаживающие экстракты, которые позволят с максимальной степенью воспользоваться полезными свойствами водорослей и с высокой эффективностью справляться с возрастными изменениями. Наноконструкции должны действовать на глубокие слои кожи, позволяя разглаживать морщины изнутри. Основная их роль заключается в регенерации естественной структуры кожи, восстановлении равновесия и баланса.

Женщинам, ощутившим на себе эффект применения крема, остается только летать.

Макеева Екатерина Анатольевна

"Нанофобии и наноажиотаж,
как отражения архетипов коллективного бессознательного"

"Они были
(нано)киборги, они
заполнили всю
планету"

(перевраза КВН - Вне Игры)

" - Пусть сочинит стихотворение о
кибэротике! - сказал он наконец, радостно
усмехаясь. - Пусть там будет не больше
шести строк, а в них о любви и измене, о
музыке, о неграх, о высшем обществе, о
несчастье, о кровосмесительстве - в рифму и
чтобы все слова были только на букву К!..."

*(С. Лем. Путешествие первое А , или
Электрувер Трурля)*

По историческим меркам совсем недавно, ученые обнаружили, что если *очень-очень* сильно измельчить вещества, то это может привести к *очень-очень* сильному изменению их свойств. Однако существовал прочный и, в то же время, порочный круг, мешавший широкому распространению нанотехнологий (далее - НТ): для исследования наноматериалов необходимо новое оборудование, для изготовления которого нужно лучше узнавать наноматериалы. Но со временем круг начал размыкаться, и наступило бурное развитие НТ, похожее на автокаталитическую реакцию. Нанотехнологии выплеснулись из лабораторий, где были уделом только узкого круга специалистов, в общество, говорить о них стало модно и престижно. В то же время, любое значительное достижение науки не может быть сразу же ассимилировано обществом. В школах основы НТ не преподавались, поэтому подавляющее большинство просто не подготовлено к адекватному восприятию новой информации. Как и по отношению к любым нововведениям, общество поляризуется, выделяя в самые полярные группы оптимистов и пессимистов, что при неадекватном восприятии приводит к нездоровому наноажиотажу (НА) и нанофобиям (НФ).

Как и любое новшество, НТ порождают, с одной стороны, интуитивный страх перед неведомым и непривычным, с другой, на них переносятся все несбывшиеся надежды и ожидания, в них видится панацея от всех бед. Наноажиотаж «подогревается» несомненным прогрессом техники, хотя и не

сильно, поскольку часто обыватель плохо себе представляет связь между НТ и, например, компьютером. Нанобобии же в основном базируются на отсутствии четкого представления об основах НТ.

Развитие науки вообще и НТ в частности создает доступные компьютеры и средства связи, способствует вовлечению все большего числа людей во Всемирную Паутину, что ведет бОльшей глобализации всего мира. В несвязанном мире слухи и фобии распространялись локально (осцилируя в разных фазах в разных местах). В глобальном мире появилась возможность возникновения явлений резонансного характера, когда возникающее в одном месте волнение общества быстро распространяется, перерастая лавинообразный процесс. Т аким образом, глобализуя мир, развитие НТ опосредованно способствует нарастанию амплитуды общественных волнений по поводу самих себя.

Характерным показательным примером нанобобии является "открытие" (пока окончательно неподтвержденное) нанобактерий. Им т ут же были приписаны чуть ли не все болезни человечества, а также гибель цивилизации на Марсе (поскольку в метеорите, который, теоретически, прилетел к нам именно с Марса, присутствуют наноструктуры, которые, опять же, теоретически, могли оставить нанобактерии).

В рамках данной работы планируется рассмотреть историю и провести комплексный анализ явлений нанобобии и наноажиотажа с первобытных времен до наших дней в контексте развития и практического применения нанотехнологий. Кроме этого, будет проведена по пытка оценки предпосылок возникновения радикальных точек зрения на НТ и возможные пути их сглаживания (нивелирования). Также будет рассмотрено влияние происходящего со временем упрочнения (укоренения) основ нанотехнологий в общественном сознании, а также с амоускоряющее действие НТ на эволюционирование НФ и НА.

Сразу необходимо оговориться, что префикс "нано-" в тексте не всегда будет обозначать 10^{-9} , часто он используется в своем историческом смысловом значении, как что то очень маленькое, чего нельзя увидеть, потрогать и потому понять, ведь корни НФ и НА уходят глубоко в историю...

Что стоит за НФ и НА с точки зрения развития и практического применения нанотехнологий?

а) Каменный век.

Архетипичная, интуитивная боязнь всего маленького была эволюционно присуща еще первобытным людям, ведь «большую» опасность можно было заметить издали и заранее продумать действия, в то время как «маленькая» опасность может незаметно подкрасться и застать врасплох. Эхо этих страхов присутствует и в современном мире, когда боязнь может переноситься на

мелких животных (хорошо известные фобии). Вполне логично предположить, что происходит такой же перенос и на все маленькое и неведомое.

Первым этапом развития НТ можно считать появление у «человека умелого» (*homo habilis*) орудий труда – это был огромный скачек научно-технического прогресса. Человек вскоре обнаружил, что вещества можно *немного* измельчать, причем в растертом состоянии они проявляют *немного* другие свойства, и это можно использовать себе на пользу. Был ли тогда НА (то есть чрезмерное увлечение растиранием веществ) - науке это не известно, но, учитывая малую вариабельность психологических черт человека, можно предположить, что, скорее всего, был.



Средневековые нанотехнологии.

б) средние века

Эти антагонисты – нанофобии и наноажиотаж - развивались вместе с человеческой культурой . Возьмем, к примеру, средние века. Вторым существенным этапом становления НТ

стало повсеместное распространение истинно нанотехнологического орудия труда – *ступки*, что вызвало новую волну наноажиотажа. Тогда, как впрочем, и сейчас, знахари и алхимики толкли в ступках все, что попадалось им под руку, приписывая растолченному материалу особые лечебные свойства (часто, впрочем, не без оснований). Возможно, тогда тоже предполагалось, что измельченные вещества будут панацеей или приведут к философскому камню.

Из этих же времен берет свой смысловой корень слово "нанотехнология". Маленькие, злые и коварные *гномы-наносы*, которых никто не видел, но все знали о их существовании, прятались от человеческого взгляда, могли напустить на человека злую магию, навести порчу. Ими пугали детей, а дети в свою очередь своих детей – образ прочно укоренился в архетипе общественного сознания. Так возникла первая конкретная "*нано-фобия*" - буквально в смысле этого слова . Точнее, коллективное бессознательное материализовало неясный объект давно существующей нанофобии в виде "*нано-фобии*" с более конкретным образом в виде *гнома-наноса*.

Взяв себе название коварных гномо-наносов, нанотехнология таким образом взяла на себя часть негативного архетипического образа этих существ: тут, что называется "как вы яхту назовете - так она и поплывет...". Однако, не все так печально: образ гнома со временем подвергся ребрендингу (взять хотя бы добрую сказку "Белоснежка и семь гномов"), что сняло часть негатива с префикса *нано-*.

г) Эпоха научно технологической революции (НТР).

Тем не менее, стремительно начавшийся научно-технический прогресс дал нанофобиям, которые уж было стали забываться, два очень веских козыря. Сначала были открыты бактерии, потом – еще более мелкие, но часто даже более опасные вирусы. Самые мрачные архетипические фобии подтвердились: наука нашла маленьких и опасных врагов, о существовании которых человечество всегда догадывалось. Можно утверждать, что на этом этапе развитие НТ, приведшее к открытию нанообъектов-вирусов, сыграло против НТ в пользу нанофобий, лишь укрепив отрицательный архетипический образ.

Что из этого следует.

Таким образом, было рассмотрено, что стоит за НФ и НА, прослежена их эволюция с точки зрения развития и практического применения НТ. Было показано, что НФ возникли раньше НА, и вместе эволюционировали с развитием НТ. Необходимо отметить, что общий тренд НА и НФ колеблется синхронно с новыми «небольшими» научно-техническими достижениями. «Большие» научно-технические достижения, время от времени, вызывали всплески как НФ, так и НА, которые со временем осцилируя возвращались к изменившимся общим трендам, после ассимиляции обществом новых фундаментальных знаний. Сейчас наблюдается новый всплеск НФ и НА, вызванный бурным ростом НТ, и повышенным общественным интересом к новой, неизвестной, отрасли знания.

Архетипический отрицательный образ (НФ) глубже уходит корнями в подсознание, следовательно, необходимы дополнительные меры по его нейтрализации. Поэтому часть средств получаемых от сверхприбылей в области нанотехнологий должны вкладываться в:

- образование (введение основ НТ небольшим курсом в школьную программу);
- просветительство (научно популярные передачи на телевидении в прайм-тайм, максимально доступно и наглядно рассказывающие о сути НТ и ее достижениях);
- маркетинг как продвижение положительного образа НТ в сознании обывателя (в западном мире хорошим брэндом может стать *улыбающийся приветливый маленький гномик*).

Прогнозы и перспективы.

Сейчас следует ожидать примерно одинакового роста НФ (таких, как сообщение о нанобактериях, ответственных за старение человека и гибель марсианской цивилизации) и НА (например, мошенников, продающих «нанопанацею» от всех болезней, и очередных сообщений о достижении бессмертия с помощью НТ).

Со временем произойдет ассимиляция обществом новых фундаментальных знаний, основы которых войдут в школьные программы, термины станут более понятны, что приведет к закреплению НТ в общественном сознании.

Развитие нанотехнологий приносит портативные устройства и быстрые способы связи, что делает информацию более доступной для широких масс, таким образом, НТ опосредованно ускоряют образовательный процесс, ускоряя тем самым закрепление своих основ в общественном сознании, особенно в сознании нового поколения, ускоряя с низжение уровня НФ и НА, вызванных последним всплеском

Страшные байки и полные оптимистических надежд чаяния через несколько десятилетий будут вызывать лишь улыбку. Это можно сравнить с эрой выхода в космос, когда человечество также столкнулось с другими, сильно отличающимися от привычных мерами расстояний. Точно также возникли космо-фобия и космо-ажиотаж, которые к настоящему моменту значительно иссякли.

На фоне спрогнозированного общего тренда снижения уровней НА и НФ следует ожидать колебаний в разные стороны, связанных не только с новыми достижениями в области НТ, но и с изменением благосостояния общества, изменением общих пессимистических и оптимистических настроений. В тоже время, властьпридержащие, культивируя идеологию поиска маленьких внутренних врагов, могут таким образом существенно активизировать древний архетипичный образ, способствуя росту нанофобий в обществе.

Эпилог (продолжение вводной цитаты):

"... - А полного изложения общей теории бесконечных автоматов ты случайно не предложишь? - заорал оскорбленный до глубины души Трурль. - Нельзя же ставить таких кретинских усло... И не договорил, потому что сладкий баритон, наполнив собой весь зал, в этот момент отозвался:

*Кот, каверзник коварный, кибэротоман,
К королеве кафров крадется Киприан.
Как клавишина клавишей, корсажа касается.
Красотка к кавалеру, конфузясь, кидается...
...Казнится краля, киснет: канул Купидон,
К кузине королевы крадется киберон!*

- Ну, и что ты скажешь? - подбоченился Трурль"

(С. Лем. Путешествие первое А, или Электрувер Трурля)

Степанов Евгений Александрович

Резюме проекта

Название – детонационный синтез наноалмазов с высоким выходом, и активное внедрение их в промышленные производства.

Цель – модификация существующих методов детонационного синтеза наноалмазов, с целью повышения выхода наноалмазов по отношению к массе взрывчатого вещества.

Задачи проекта:

- разработать и внедрить новые методы синтеза детонационных наноалмазов, с повышенным выходом наноалмазов;
- наладить промышленное производство детонационных наноалмазов;
- ускорить применение наноалмазов в тяжелой и легкой промышленности, путем модернизации существующих производственных линий и активной пропаганды (повышение прочностных и эксплуатационных характеристик продукции, значительная экономическая выгода и т.п.).

Ожидаемы результаты, описание продукта и его свойств, факторы конкурентоспособности продукта и его социальной значимости.

По прогнозам, к 2010 году мировая потребность в нанокompозитах возрастет до 600000 тонн в год, а сфера их применения охватит важнейшие отрасли промышленности. Уже сейчас большая часть композитов, содержащих неорганические наночастицы, пользуется повышенным коммерческим спросом. Например, аналитики Великобритании связывают экономический рост своей страны в ближайшие 20 лет с переходом многих отраслей на производство и использование наноструктурированных материалов и нанокompозитов.

Наноалмазы – сложные объекты, обычно с трехслойной структурой, включающей алмазное ядро размером 4-6 нм, в котором находится от 70 до 90% атомов углерода; переходную углеродную оболочку, в которую может входить от 10 до 30% углерода; поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (азот, кислород, водород и т.п.), образующие ряд функциональных групп. Детонационный наноалмаз (НА) представляет собой химически достаточно инертный материал, с развитой удельной поверхностью (200-450 м²/г).

Основными факторами влияющими на выход детонационных НА являются:

- тип взрывчатого вещества и его масса;
- давление в процессе синтеза;
- температура синтеза;
- среда детонационного синтеза;
- содержание различных добавок.

Увеличить выход НА возможно следующими путями: увеличения давления синтеза, уменьшение температуры (до определенных пределов), добавкой специальных компонентов, взрыв в водной или ледяной оболочке («мокрый синтез») и т.п. Увеличение давления синтеза существенно сказывается на выход НА. Добиться увеличения давления можно путем применения более мощных взрывчатых веществ. Но, применение таких взрывчатых веществ, как минимум, повышает стоимость НА и повышает

кислородный баланс системы (что нежелательно, т.к. синтез НА возможен только при отрицательном кислородном балансе). Увеличить давления синтеза возможно и другим способом, без использования мощных и дорогих взрывчатых веществ. Что является ноу-хау данного проекта.

Ожидается, что выход НА при новом детонационном методе синтеза увеличится в 2 раза. При этом стоимость полученных НА не измениться, или даже уменьшиться.

НА, введенные в материалы, играют роль мощного структурообразователя, обеспечивая дисперсионное упрочнение композиции. Положительный эффект достигается при введении в материал добавки НА в пределах от 0,1 до 1%. На сегодняшний день НА применяются в основном в следующих процессах: финишное полирование (70% используемых НА), гальваника (25%) и в масляных композициях (5%). Но благодаря своим уникальным свойствам (наноразмерность, химическая инертность, высокая удельная поверхность и др.) НА в перспективе могут активно внедряться в промышленное производство нанокompозитов.

Можно привести несколько конкретных примеров улучшения эксплуатационных и технических характеристик материалов содержащих НА:

- уменьшение износа хромовых покрытий в 2,5 раза по сравнению с твердым хромовым покрытием;
- увеличение износостойкости алюминиевой оксидной пленки (полученной при анодном окислении) в 10-13 раз, а также увеличение коррозионной стойкости;
- уменьшение времени обкатки в 10-12 раз, снижение расхода топлива на 3-6%, увеличение мощности на 4-8% для ДВС, в которых используется смазка, содержащая НА;
- увеличение срока службы фторэластомеров на 25-40% в узлах трения;
- увеличение условной прочности в 3 раза и повышение эластичности в 1,5 раза для полиуретанов.

конкурентные преимущества НА:

- несложная технология синтеза;
- себестоимость НА в основном определяется стоимостью взрывчатых веществ;
- химическая инертность НА;
- небольшой процент добавки НА обеспечивает улучшение свойств материала в несколько раз.

Социальная значимость проекта заключается в том, что путем повышения выхода НА будет наблюдаться снижение конечной себестоимости НА, которое позволит более активно и широко внедрять их в промышленное производство. Широкое использование НА в промышленности приведет к значительному увеличению срока службы получаемых материалов и окажет большой экономический эффект.

Маркетинг

Области применения. НА имеют множество областей применения:

- гальваника (хромирование, никелирование, серебрение, золочение и т.п.);
- полирование;
- масла и смазки;
- модификация полимерных композиций;
- алмазные спеки и компакты;
- биологически активные препараты;
- лазерное инициирование подрыва взрывчатых веществ;
- защита памятников архитектуры и искусства;
- «вечные» бетоны;
- водородная энергетика.

Объемы рынка. Если учесть, что массовое внедрение НА в промышленные производства позволит в несколько раз повысить качество выпускаемой продукции, то объем рынка будет очень большим. Среди наиболее крупных потребителей можно выделить следующих: почти все полимерные производства (производство пластмасс, каучук и резин), большинство гальванических производств, основные производства масел и смазок, многие полировальные производства и т.п. Исходя из этого можно предположить, что потребность промышленных предприятий России в НА будет составлять около 10000 тонн в год, при среднем процентном содержании НА в продукции – 0,5%.

Стоимость. Расчет стоимости НА необходимо производить с учетом стоимости промышленных взрывчатых веществ. Оптимальным взрывчатым веществом для «мокрого синтеза» НА является смесь тротил/гексоген – 40/60. Средняя стоимость такого ВВ – 25 тыс. руб. за тонну. Выход НА в пересчете на массу ВВ (при использовании нового метода детонационного синтеза и использовании специальных добавок) – 20%.

Итого стоимость 1 кг НА, без учета работы, покупки оборудования и организации производства, затрат на лицензирование, затрат на очистку и сушку НА, составляет – 125 рублей. Что является вполне конкурентоспособной ценой, для высокотехнологичного производства.

При средней массе подрываемого заряда ВВ - 1 кг за 8 часов возможно получить до 2,5 кг неочищенных НА. За 365 дней получается около 1 тонны НА. Эта цифра во много раз меньше ожидаемой потребности, поэтому существует острая необходимость повышения выхода НА и расширения производства.

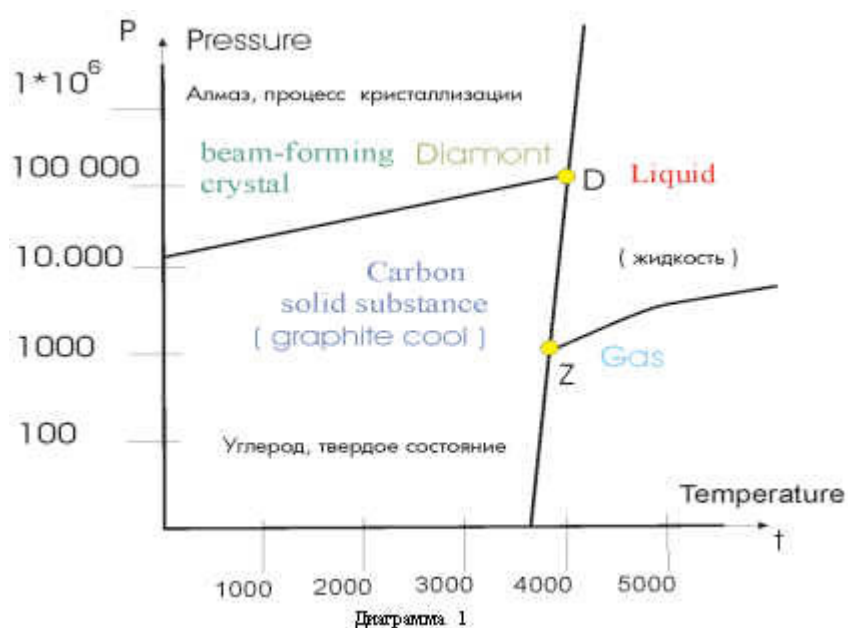
Портрет типичного потребителя. Потребителями НА являются предприятия крупной и средней промышленности (не исключено потребление НА инновационными и высокотехнологичными наукоемкими производствами), которые производят: металлические изделия, пластмассы и каучуки, строительные материалы, смазочные материалы, медицинские товары и т.п.

Научно-техническое обоснование проекта

Новизна идеи заключается в применении нового подхода к детонационному синтезу, когда больше половины атомов углерода, участвующих в формировании НА, будет содержаться не во взрывчатом веществе. Использование этой особенности синтеза, а также того, что давление будет на порядок выше, чем при обычном детонационном синтезе (около 10^6 атм, тогда как при обычном синтезе оно составляет около $2 \cdot 10^5$ атм) позволит существенно повысить выход НА.

Фундаментальные естественнонаучные принципы.

На рисунке представлена фазовая диаграмма состояний углерода. Видно, что при повышении давления свыше 100000 атм и температуре до 3700 К, углерод находится в виде алмаза.



При детонационном синтезе НА пользуются именно высоким давлением и умеренно высокой температурой.

При образовании НА в детонационной волне протекают следующие процессы:

- конденсация углерода в зоне реакции с образованием первичных кластеров ($d < 1$ нм);
- взаимодействие кластеров (жидкокапельная коалесценция) с образованием наноклапель;
- кристаллизация наноклапель с образованием НА при условии достаточного времени их охлаждения турбулентными потоками продуктов детонации или аморфизация наноклапель и кластеров с образованием свободной и связанной сажи.

Для реализации оптимального синтеза, с получением максимального выхода НА необходимо:

- конденсация максимального количества свободного углерода;
- конденсация углерода в области жидкого наноуглерода;
- максимально длительное время существования условий для жидкого наноуглерода в продуктах детонации и его кристаллизация при давлении в продуктах детонации больше 10 ГПа;
- проведение взрывов в отсутствие процессов аморфизации, окисления и графитизации.

Условия нового детонационного синтеза позволяют увеличить количество свободных углеродных атомов и степень их участия в формировании НА, провести конденсацию в области жидкого углерода, обеспечить кристаллизацию при высоких давлениях и невысоких температурах.

Ноу-хау проекта по увеличению выхода наноалмазов не раскрывается, но можно сказать, что оно будет касаться, как нового принципа детонационного синтеза, так и химической модификации процесса.

По-моему мнению, данный проект имеет большой шанс на практическую реализацию в ближайшее время.

ЭССЕ

«Чистая энергия» или «гремучий газ»?

По самым скромным подсчетам запасов нефти и угля хватит на несколько десятков лет, газа примерно на 50 лет. Атомная энергетика еще далека от обеспечения всех энергозатрат человечества. Что же остается делать человечеству? Да, конечно в мировом океане имеются огромные запасы газовых гидратов, которых хватило бы еще на 100 лет, но пока еще не разработана эффективная технология добычи такой альтернативной энергии. Газовые гидраты очень «неспокойные» вещества, стоит нарушить равновесие достаточно большого скопления донных газовых гидратов, и человечество может «задохнуться», так и не успев воспользоваться всеми прелестями альтернативной энергетике.

Возникает вопрос, какой энергией мы будем пользоваться через 30-50 лет? Существует еще множество альтернативных видов энергии. Но они все не являются достойными кандидатами на роль «энергетического питания планеты». Ветроэнергетика шумит и не везде постоянно дуют ветры. Солнечная энергия пока дорога и, что делать северным странам, которые являются основными потребителями энергии? Энергия приливов и морских

течений не такая уж экологичная и эффективная. Геотермальная энергетика вообще диковинка для многих стран. Энергетика биомассы не эстетична. Термоядерная энергетика пока находится в далеком будущем и больно уж она «пахнет жареным» для нашей Земли. И тут в уме возникает интересная цепочка исторических этапов использования основных видов топлива. Уголь – нефть – газ - – ВОДОРОД! Вот наше спасение от энергетического кризиса! Водород самое экологичное топливо и, что самое важное, самое возобновляемое. Не надо ждать пока пройдут тысячелетия, и снова образуется нефть и газ. Основной источник водорода на Земле – это вода. При сгорании водорода образуется вода, которая участвует в круговороте воды на Земле и быстро возобновляется, и вот уже опять можно получать водород. Получается замкнутый круг нескончаемого «чистого» топлива.

Помимо этого, водород имеет еще массу достоинств и, к сожалению, еще и массу недостатков. Водород один из самых энергоемких видов топлива. При сгорании водорода образуется в пять раз больше энергии, чем при сгорании углеводов. Только расщепление или синтез атомов дает больше энергии, но это уже не химический процесс. Водорода очень много на планете, его доля составляет 1% от массы атмосферы, литосферы и гидросферы, вместе взятых. Молекулы водорода самые маленькие из таблицы Менделеева, поэтому они легко диффундируют даже через очень маленькие поры. Стоит только водороду образовать смесь с воздухом, в которой будет от 6 до 67 об.% водорода, жди взрыва. Смеси с кислородом взрывоопасны в еще больших пределах. Если произошла утечка водорода, и не произошел взрыв, то значит, произойдет разрушение озонового слоя. Для получения водорода затрачивается большое количество энергии. И еще много разных «но».

Но все-таки достоинства водорода перевешивают его недостатки. И это демонстрируют ученые по всей Земле. Они ночами бьются над созданием топливных элементов с КПД больше 90%, тратятся миллиарды долларов на разработку новых катализаторов для получения водорода, придумываются всевозможные структуры для хранения водорода....Ученые уже снизили количество платины на поверхностях электродов топливных элементов с граммов до миллиграммов на один квадратный сантиметр. Придумали контейнеры для хранения газообразного водорода, с массой водорода до 7% от массы контейнера. Бесспорно, что важнейшим помощником в этом нелегком процессе, являются нанотехнологии и наноматериалы.

С помощью наноматериалов создаются новые высокоэффективные протонселективные мембраны для топливных элементов, получают невообразимые наноконтейнеры для хранения водорода, платина измельчается до такого состояния, что она способна поджечь водород при комнатной температуре без огня и спички. Все надежды будущей водородной энергетике лежат в области нанотехнологий. И я уверен, что этот благодатный союз «водород+нано» принесет свои плоды в скором времени. И человечество сможет вздохнуть спокойно, в прямом и переносном смысле слова. Будущее энергетике и экологии за водородом. Наконец-то наступит момент, когда

процесс получения энергии из «злейшего врага» экологии превратится в её «лучшего друга».

Семененко Дмитрий Александрович

1. Резюме проекта.

- I. Название: Гибридные источники питания для мобильных приложений.
- II. Цель: Разработка материалов и способов создания гибридных устройств, сочетающих фотоэлемент, как источник и литиевый аккумулятор как накопитель энергии. Разработка способов интеграции таких устройств методами прямой микропечати их компонентов в портативные устройства и приборы двойного назначения.
- III. Задачи.
 - i. Создание модели функционирования и принципиального устройства источника питания нового поколения.
 - ii. Маркетинговый и литературный анализ с целью выявления частичных или полных аналогов, учёт их недостатков. Выбор материалов и принципов сборки устройств.
 - iii. Разработка методов получения и технологии создания компонентов будущего устройства в виде частиц для создания стабильных суспензий.
 - iv. Создание готовых элементов предполагаемого устройства с целью проверки функциональности компонентов. Нанесение компонентов методами микропечати или жидкостной литографии и тестирование печатных чипов как компонентов устройства.
 - v. Определение предполагаемых применений и функциональных требований к будущему гибриднему источнику питания.
 - vi. Создание модели устройства под предполагаемое применение.
 - vii. Изготовление пилотного прототипа готового устройства. Тестирование, выявление недостатков, доработка модели, повторное изготовление.
 - viii. Поиск аналогичных применений, доработка производственной линии, используя простоту варьирования микропечатного процесса.
 - ix. Поиск путей внедрения в широкое применение.

IV. Ожидаемые результаты:

Насколько удобным может быть мобильное устройство? - На столько, насколько оно нас не обременяет и при своей функциональности не заметно! Теперь предположим, что мы создаем мобильное устройство завтрашнего дня, пусть это сотовый телефон. Сегодня, он потребляет ~10-40 мВт энергии, «вчера» эта цифра была в 10 раз больше, можем предположить, что если

электроника будет такой, что перестанет тратить энергию на «собственный обогрев» (а корейские ученые открыто заявляют о том, что от сегодняшней батареи завтрашний телефон будет работать месяц), то эта цифра уменьшится ещё раз в десять.

Литиевые батареи: прогресс в области анодных материалов - создание кремниевых структур с фантастической ёмкостью и нарастающий прогресс в катодной области (создание наноструктур соединений переходных элементов), позволяют предположить, что в ближайшее время, запас энергии в этих устройствах увеличится в разы.

Теперь к солнечным батареям уже сегодня 2D гетероструктурные p-n переходы, в качестве фотоэлемента, могут питать сотовый телефон, но это ведь ещё не предел, судя по притоку инвестиций в эту область. Уже сегодня мы можем сконструировать солнечный элемент с максимумом поглощения в заданной области спектра, например, в той в которой, которая в течение суток падает на пользователя того или иного устройства.

Работы в области передачи электроэнергии без проводов успешно начал ещё Н. Тесла, сегодня не редко можно встретить новости подобного характера. «Завтра» источник питания не будет должен находиться рядом с потребляющим устройством - мы сможем поместить его туда, куда захотим!

Итак, продуктом будет гибридное устройство (микрочечатные фотоэлемент + литиевая нанобатарея (наноразмерность элементов батареи позволит устремить время заряда к нулю - фактически электрохимический конденсатор)). Такой источник можно никогда не заряжать! Функционально пригодный и не заметен для собственного обслуживания!- разве не к этому мы шли?!

Конечно, заменить нынешние источники сразу он не сможет, но именно это хотели бы иметь проектировщики мобильной техники завтрашнего дня (вывод сделан из рекламных концепций производителей портативных устройств). Социальная значимость несомненна!- получить устройство, выполняющее свои функции и незаметное в обслуживании- мечта потребителя!

2. Маркетинг.

Сегодня энергетический кризис захлестывает ряд крупнейших стран. Руководство повсеместно ищет пути снижения расхода энергии. А что если мы держим в руках то, что дает энергию и вообще не потребляет её! Уже сегодня объём рынка химических источников тока превысил 50 млрд. долларов. Если литиевая батарея 5 лет назад была в диковинку, то сегодня каждый из нас постоянно использует несколько таких устройств.

Итак, несомненна разумность использования подобных гибридных устройств. А вот что касается цены:

Если мы захотим с нуля изготовить принципиальное высокотехнологичное устройство, то, конечно, его цена будет как у первого процессора, сделанного по новой технологии (миллионы долларов), цена на

миллионный экземпляр упадет в сотни раз, а серийно устремится к себестоимости!

Развитость кремниевой, полупроводниковой промышленности и методы микропечатного нанесения сыграет на руку- это уже сделано за нас!

Для снижения рисков необходимо будет начать с производства отдельных элементов устройств - микропечатных фотоэлементов с и литиевых суперконденсаторов (электрохимический конденсатор планарной структуры последовательно соединенных пар анод- катод).

Аудитория потребителей - сначала - любители новинок электроники (а таких более чем достаточно), а в пределе все те , кто как -то потребляет электроэнергию. Как развитие проекта можно рассмотреть использование гибридных источников в сферах транспорта, медицины, спорта и конечно военных приложений.

К тому же, город наводнён всевозможными неподвижными электропотребляющими устройствами. Если днем энергия для них будет накапливаться, а ночью расходоваться- то это ещё множество применительных решений внедрения разработки

3. Научно - техническое обоснование проекта.

I. Новизна идеи.

Новизна идеи состоит в комбинировании приёмника фотоэнергии – фотоэлемента и аккумулятора энергии. Несомненно, не стоит исключать другие источники энергии – термоэлектрические (например, для медицины), магнитоэлектрические (для широких технических приложений) и т.д.

Так же на сегодня не реализовано хоть какое-то производство микропечатных устройств с заданными характеристиками (фотоэлементов, с поглощением в заданной области и высокой и эффективностью; высокоэффективных литиевых батарей с заданной мощностью и под заданные условия работы – продолжительность, температура, механические нагрузки и т.д.). Что касается литиевых батарей - то технологически производство сколь-нибудь пригодных для использования источников высокой эффективности (на основе новых материалов) не создано вовсе.

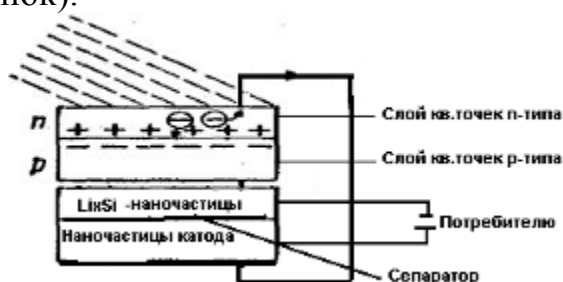
II. Фундаментальные естественно научные принципы, лежащие в основе создания продукта проекта. (Будут описаны на примерах материалов, которые предлагается взять за основу проекта)

Литиевая батарея - пространственно разделённые два электрода с высоким (катод) и низким (анод) потенциалом относительно металлического лития (самого высокоэлектропотенциального вещества в природе, доаточно маленького и достаточно большого для лёгкой интеркаляции в материалы электродов). Высокая ёмкость материалов электродов достигается за счет быстрой диффузии и обратимого внедрения в структуру материала ионов лития. Сегодня в качестве анодов наиболее перспективны материалы на основе наноструктурированного кремния (ёмкость ~4Ач/г - чуть меньше чем у самого

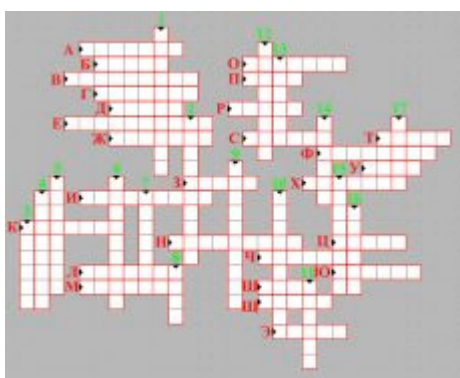
металлического лития, прямое использование которого небезопасно), как катоды - великолепно заявили себя наноструктурированные соединения переходных металлов, которые за счёт огромной скорости диффузии и многоэлектронным переходам могут внедрить лития несколько раз больше, чем тот материал, что используется в каждой батарее (до 0.7 Ач/г). Применение методов микропечати позволит в несколько раз сократить время зарядки таких устройств и существенно увеличить мощность, а самое главное - позволит изготовить устройство с заданными функциональными характеристиками.

Фотоэлементы: р-п переход, эффективно поглощающий электромагнитное излучение, создавая ток и разность потенциалов. Последовательно соединенные такие устройства могут легко зарядить батарейку. Современными методами можно создать наночастицы (заданного размера) р и n- типа полупроводимости и реализовать фотоэлемент на двух наночастицах с фотопоглощением в заданной области спектра.

Микропечать позволит создать планарную структуру, состоящую из высокоэффективной нанобатареи, соединенной с блоком фотоэлементов, поглощающих в заданной области спектра и, заряжая эту самую нанобатарею (см. рисунок).



ЯЗ. Словарик (творческий тур основного конкурса)



Кроссворд для решения ;

Разгадайте кроссворд (0.5 балла за каждое слово). Дайте четкое определение угаданным терминам, создав небольшой глоссарий (словарь) (0.5 балла дополнительно за каждое определение). Ваши определения не должны превышать 50 слов каждое, при этом в эту лаконичную министатью для

словарика должно входить перечисление основных черт (или применений), которые «привязывают» к нанотехнологиям данный термин.

Подсказки по вертикали:

1. Самая нанотехнологическая организация.
2. Балка.
3. Вектор.
4. Металл богини справедливой войны.
5. Российский ученый, впервые предложивший учитывать «координату дисперсности».
6. Необычная орбиталь.
7. Самая альтернативная группа.
8. То, что на предыдущей олимпиаде злобно всем улыбалось.
9. Проводящий композит.
10. Оккупационный продукт.
11. Компонент дореволюционных карандашей.
12. Маленький мячик.
13. То, что не восстановится после проигрыша в Олимпиаде.
14. Компонент школьных карандашей.
15. Не слишком твердый кристалл.
16. Кипящий камень.
17. Компонент квантового компьютера.

По горизонтали:

- А. Квазичастица.
- Б. Природный наноробот – убийца.
- В. ... одностенные нанотрубки (вставьте определение).
- Г. Метод планирования сказки, которую мы рождены сделать былью (пылью).
- Д. Активная форма платины.
- Е. Метод формирования наноструктур, не требующий особого вмешательства.
- Ж. Наноклеточная структура.
- З. Отрава не только для людей, но и для каталитического слоя топливных элементов.
- И. Линия, разделяющая нанофлуктуации состава от зародышей.
- К. Рой.
- Л. Пришпиливание.
- М. Еще одна квазичастица.
- Н. Кустик.
- О. Строительное сооружение, давшее название одному из «эффектов близости».
- П. Коллоидная или высокомолекулярная система, очень часто используемая в быту для организации прочных взаимосвязей.
- Р. Приставка, которую можно использовать для обозначения массива из монодисперсных квантовых точек.

- С. Чувствительный элемент.
- Т. Приставка, которую можно использовать для обозначения свойств поверхностей с «эффектом лотоса».
- У. То, что делает электрон фермионом и способствует развитию одного из модных направлений будущей электроники.
- Ф. Набор элементов, дружно играющий заданную роль.
- Х. Лекало.
- Ц. Частица, при облучении которыми могут самопроизвольно вспыхнуть одностенные углеродные нанотрубки.
- Ч. Подобен только самому себе.
- Ш. Бытовой источник фуллеренов и графена.
- Щ. Природный двумерный нанореактор.
- Э. Природный двумерный нанореактор.
- Ю. Простейший тип углеродной нанотрубки

Жиентаев Тимур Махмедович

Словарик

1	Роснанотех	российская государственная корпорация , созданная для развития нанотехнологий
2	Кантилевер	устоявшееся название наиболее распространенной в сканирующей атомно-силовой микроскопии конструкции микромеханического зонда; представляет собой массивное прямоугольное основание, размерами примерно 1.5x3.5x0.5 мм, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером), шириной порядка 0.03 мм и длиной от 0.1 до 0.5 мм. Одна из сторон балки является зеркальной, что позволяет использовать оптическую систему контроля изгиба кантилевера
3	Кортеж	в математике последовательность конечного числа элементов. Многие математические объекты формально определяются как кортежи. Например, граф определяется как кортеж (V, E) , где V — это набор вершин, а E — подмножество $V \times V$, обозначающее ребра.
4	Палладий	химический элемент с атомным номером 46 в периодической системе, обозначается символом Pd (лат. Palladium), белого цвета. Пластичный переходный металл, благородный металл; Палладий часто применяется как катализатор, в основном в процессе гидрогенизации жиров и крекинге нефти
5	Тананаев	Основные труды посвящены неорганической и аналитической химии редких элементов, в особенности их фторидов, ферроцианидов и фосфатов, а также

		применению и дальнейшему развитию физико-химического анализа неорганических систем.
6	Гибридная	линейная комбинация атомных орбиталей с различными значениями азимутального и магнитного квантовых чисел
7	Онэксим	акционерный коммерческий банк. Основан в 1993 г. Москва. Собственный капитал 2,287 трлн. руб. (1997). Михаил Прохоров, создавая в мае 2007 года инвестфонд "Группа ОНЭКСИМ" подчеркнул, что назвал свой фонд в честь одноименного банка, с которого он и его партнер Владимир Потанин начинали в начале 90-х годов свой бизнес
8	Гном	Приставка "нано" пришла к нам из древней Греции, в переводе на русский язык она означает " гном " или "карлик" (ηαηος). В латыни "нано" имеет значение "маленький", "крошечный".
9	Пирографит	графит, полученный осаждением газообразных продуктов пиролиза углеводородов (в интервале 750-2400 .С). Характеризуется высокой термической стойкостью и отсутствием открытой пористости. Применяется, напр., для защиты поверхности сопел ракетных двигателей.
10	Интеркалят	Вещество, характеризующееся способностью к интеркаляции. (от лат. intercalatio - вставка, добавка), вклинивание
11	Анатаз (?)	минерал, одна из трёх природных полиморфных модификаций двуокиси титана.
12	Фуллерен	молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода.
13	Нейрон	нервные клетки, структурно-функциональные единицы нервной системы. Кора головного мозга человека содержит 10—20 миллиардов нейронов.
14	Графен	слой атомов углерода, соединённых посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла.
15	Мезофаза	жидкокристаллическое состояние. с одной стороны, обладает текучестью как изотропная жидкость, с другой стороны, сохраняет определенный порядок в расположении молекул (как кристалл).

16	Цеолит	большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском.
17	Кубит	квантовый разряд или наименьший элемент для хранения информации в квантовом компьютере .
А	Фермион	в физике, частица (или квазичастица) с полуцелым значением спина. Фермионы подчиняются статистике Ферми — Дирака: в одном квантовом состоянии может находиться не более одной частицы (принцип Паули). Волновая функция системы одинаковых фермионов антисимметрична относительно перестановки д вух любых фермионов. Квантовая система, состоящая из нечётного числа фермионов, сама является фермионом (например, ядро с нечётным массовым числом А; атом или ион с нечётной суммой А и числа электронов).
Б	Вирус	микроскопическая частица, способная инфицир овать клетки живых организмов. Вирусы являются облигатными паразитами — они не способны размножиться вне клетки.
В	Хиральные	Хиральность может быть также однозначно определена углом α , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Индексы хиральности однослойной трубки определяют ее диаметр
Г	Реклама	информация, распространенная любым способом, в любой форме и с использованием любых средств, адресованная неопределенному кругу лиц и направленная на привлечение внимания к объекту рекламирования, формирование или поддержание интереса к нему и его продвижение на рынке
Д	Чернь	мелкодисперсный порошок (размеры крупинок 25...40 мкм) металлической платины, обладающий высокой каталитической активностью. Ее получают, действуя формальдегидом или другими восстановителями на раствор комплексной гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.
Е	Самосборка	процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или "собирающие", как части

		целого , результирующую сложную структуру.
Ж	Клатрат	(от лат. clatratus — обрешеченный, закрытый решеткой) — соединения включения. Образованы включением молекул вещества («гостя») в полости кристаллической решётки, образованной молекулами другого типа («хозяевами») (решётчатые клатраты), либо в полость одной большой молекулы-хозяина (молекулярные клатраты).
З	Иприт	химическое соединение с формулой $S(CH_2CH_2Cl)_2$. Является боевым токсическим отравляющим веществом кожно-нарывного действия. С солями тяжёлых металлов иприт образует комплексные окрашенные соединения; на этом свойстве основано обнаружение (индикация) иприта.
И	Спинодаль	Линия на диаграмме состояния, соответствующая температуре, ниже которой происходит распад твёрдого раствора.
К	Кластер	объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определёнными свойствами. сложное объединение нескольких атомов или молекул;
Л	Пиннинг	Обменное смещение - особенность петель гистерезиса перемагничивания магнитных материалов, проявляющаяся в несимметричном расположении петли относительно оси ординат. Наблюдается в слоистых и наноструктурных магнитных материалах, содержащих магнитно мягкую ферромагнитную и высокоанизотропную антиферромагнитную фазу.
М	Плазмон	квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа.
Н	Дендример	древообразные полимеры (греч. dendron – дерево), молекулы которых имеют большое число разветвлений.
О	Туннель	это проход под землёй. Тоннель может быть пешеходным и /или велосипедным, для движения автомобилей или поездов, трамваев, перемещения воды (канализационные коллекторы), прокладки сетей городского хозяйства и т. п.
П	Клей	вещество или смесь, композиции на основе органических или неорганических веществ, способные соединять (склеивать) различные материалы — в частности, древесину, кожу, бумагу, ткани, стекло , керамику, металлы, пластмассы, резину.

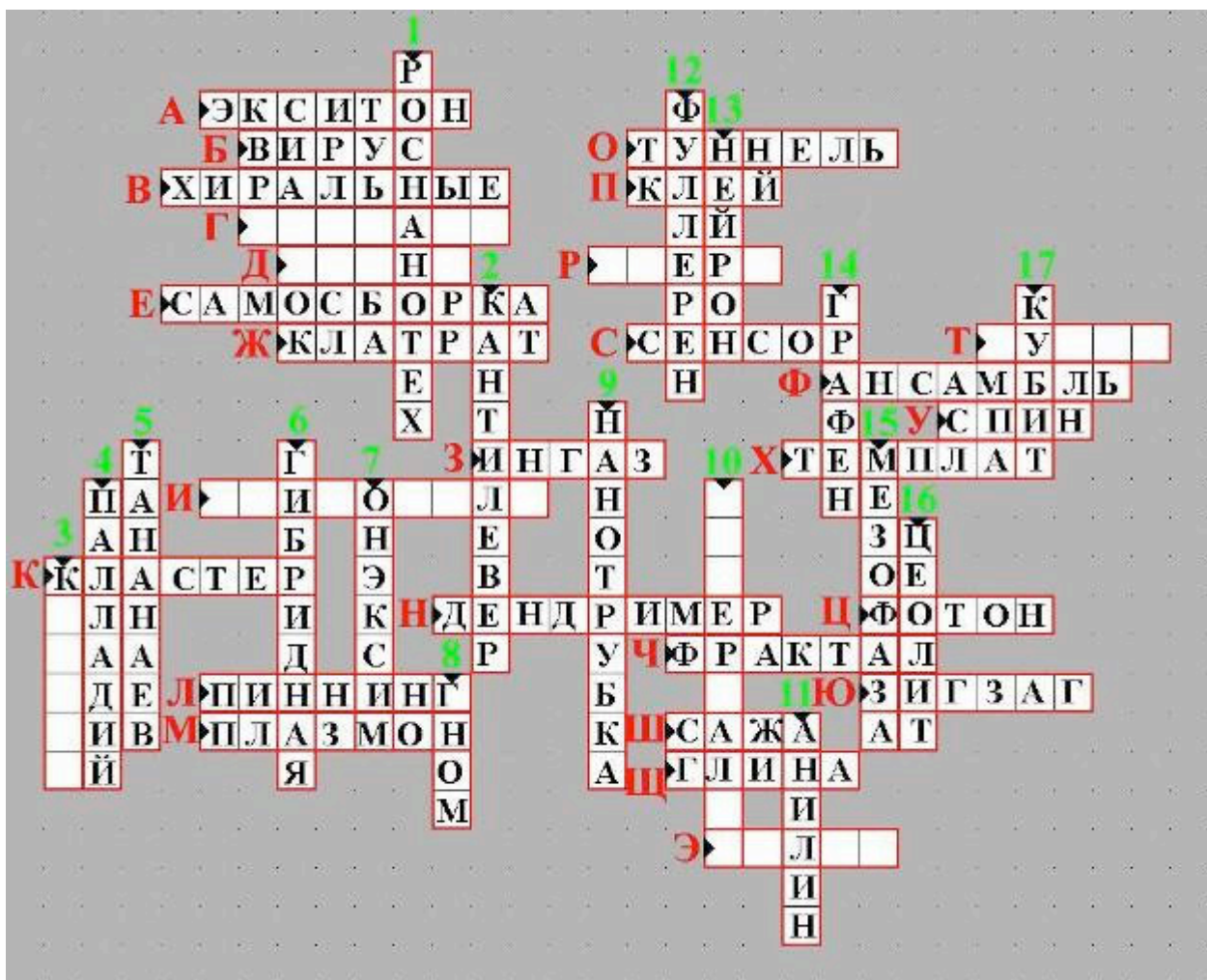
Р	Ксеро	приставка, обозначающая сухость чего-либо
С	Сенсор	Датчик (сенсор от англ. sensor)- термин систем автоматического управления, первичный преобразователь физических или химических параметров в удобный для использования сигнал. Исторически и логически датчики связаны с техникой измерений и измерительными приборами, например термометром, барометром, прибор "авиагоризонт" и т.д
Т	Супер (пупер)	1) существительные со значением повышенности качества или усиленности действия, напр.: суперцемент, суперэлита, суперэкспресс; ср. экстраО; 2) существительные со значением "главный", напр.: суперарбитр; 3) существительные со значением "расположенный сверху, над чем -нибудь" или "следующий за чем -нибудь", напр.: суперобложка, суперинфекция; ср. эпи...; 4) прилагательные со значением высокой степени признака,
У	Спин	собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого. Спином называют также собственный момент импульса атомного ядра или атома; в этом случае спин определяется как векторная сумма (вычисленная по правилам сложения моментов в квантовой механике) спинов элементарных частиц, образующих систему, и орбитальных моментов этих частиц, обусловленных их движением внутри системы.
Ф	Ансамбль	
Х	Темплат	Темплат – часть системы, способствующая формированию структур с заданным типом упорядочения составляющих их элементов
Ц	Фотон	элементарная частица, переносчик электромагнитного взаимодействия, квант электромагнитного поля . Фотоны обозначаются буквой γ , поэтому их часто называют гамма-квантами (особенно фотоны высоких энергий); эти термины практически синонимичны.
Ч	Кристалл (?)	твёрдые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку — кристаллическую решётку. Кристаллическая структура, будучи индивидуальной для каждого вещества, относится к его основным физико-химическим свойствам.
Ш	Сажа	аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в

		неконтролируемых условиях.
Щ	Глина (?)	мелкозернистая осадочная горная порода, пылевидная в сухом состоянии, пластичная при увлажнении
Э	Титан (!?)	22-й элемент таблицы Менделеева
Ю	Зигзаг	Нанотрубки с индексом хиральности $(n,m)=(n, 0)$

Семенова Анна Александровна

Словарик

Ответы на кроссворд:



Глоссарий:

1. РОСНАНОТЕХ – сокращенное название Государственной корпорации «Российская корпорация нанотехнологий». Миссия корпорации – содействие реализации государственной политики, имеющей целью мировое лидерство Российской Федерации в области нанотехнологий. Официальный сайт: <http://www.rusnanotekh.ru>.

2. КАНТИЛЕВЕР (англ. *cantilever* - консоль, кронштейн) – название конструкции микромеханического зонда в сканирующей атомно-силовой микроскопии. Датчик силового взаимодействия в атомно-силовой микроскопии. Любую информацию о поверхности атомно-силовой микроскоп получает благодаря механическим отклонениям балки кантилевера, которые регистрируются оптической системой. Обычно кантилевер представляет собой балку в виде прямоугольного параллелепипеда.
3. –
4. ПАЛЛАДИЙ (лат. *Palladium*; назван в честь открытия планеты Паллада; Афина Паллада – в греческой мифологии богиня мудрости и справедливой войны) – химический элемент VIII группы периодической системы, ат .н. 46, ат .м. 106,42; относится к платиновым металлам. Прекрасный катализатор. Обладает свойством поглощать газы, поэтому его используют при создании топливных элементов для водородной энергетики.
5. ТАНАНАЕВ Иван Владимирович – академик, впервые предложивший дополнить классические диаграммы «состав-структура-свойство» координатой дисперсности. Основные труды посвящены неорганической и аналитической химии редких элементов, в особенности их фторидов, ферроцианидов и фосфатов, а также применению и дальнейшему развитию физико-химического анализа неорганических систем. Автор книги «Физико-химия ультрадисперсных систем» (1987).
6. ГИБРИДНАЯ орбиталь – орбиталь, образующаяся в процессе гибридизации – выравнивания атомных орбиталей. Гибридные орбитали имеют асимметричную форму, вытянутую в сторону присоединяемого атома.
7. ОНЭКСИМ, группа – один из главных инвестиционных фондов Российской Федерации. Основные направления: добывающая промышленность, альтернативная энергетика, нанотехнологии, недвижимое имущество и другие отрасли. Блог группы: <http://onexim-group.livejournal.com>. Официальный сайт: <http://www.onexim.org>.
8. ГНОМ – карлик, фантастическое существо в западноевропейской мифологии, обитающее в недрах земли и гор и охраняющее подземные сокровища и клады. Русский перевод с латинского приставки «папо». Символ Всероссийской олимпиады по нанотехнологиям.
9. НАНОТРУБКА – протяженная цилиндрическая структура диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. Различают углеродные и неуглеродные нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры.
10. –

11. АНИЛИН (араб. ан-нил — индиго) – аминобензол, фениламин, $C_6H_5NH_2$, простейший ароматический амин. Бесцветная жидкость со слабым запахом. Используется в производстве красителей (химические краски, карандаши), фармацевтических препаратов, полимеров. Из полианилина, хорошо проводящего ток, ученые предложили собирать нанопровода с помощью вирусов.
12. ФУЛЛЕРЕНЫ – класс молекул, состоящих из атомов углерода и образующих оболочки с 12 пятиугольными кольцами и двумя или более шестиугольными кольцами. Общее число атомов всегда четное. Названы в честь Р. Бакминстера Фуллера. Впервые синтезированы в 1985 г. Х. Крото и Р. Смолли. Наиболее полно изучен фуллерен C_{60} . Обладают необычными химическими и физическими свойствами.
13. НЕЙРОН – нервная клетка, являющаяся структурно-функциональной единицей нервной системы. Состоит из тела (ядерной части) и отростков: одного неветвящегося (аксона) и нескольких ветвящихся (дендритов). По аксону импульсы идут от тела клетки к мышцам, железам или другим нейронам, по дендритам – в тело клетки. Нервные клетки после проигрыша в наноолимпиаде не восстанавливаются.
14. ГРАФЕН (англ. *graphene*) – плоская сетка из атомов углерода, расположенных в углах правильных шестиугольников. Графен можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла. Обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью. Перспективный материал для использования в нанoeлектронике.
15. МЕЗОФАЗА – равновесное состояние, занимающее промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состоянием. Характерны наличие ориентационного порядка в расположении фрагментов макромолекул, анизотропия физических свойств при отсутствии внешних воздействий. Жидкокристаллическое состояние.
16. ЦЕОЛИТ (греч. *zéo* — киплю и *lithos* — камень; дословно «кипящий камень» из-за способности вспучиваться при нагревании) – алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами. Группа минералов, обладающих нанопористой структурой.
17. КУБИТ – компонент квантового компьютера. Упрощённая схема вычисления на квантовом компьютере выглядит так: берётся система кубитов, на которой записывается начальное состояние, затем состояние системы изменяется посредством базовых квантовых операций. В конце измеряется значение, и это результат работы компьютера. Физической моделью, с помощью которой пытаются построить квантовый компьютер, являются квантовые точки.

А. ЭКСИТОН (лат. *excito* — возбуждаю) – квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение в диэлектрике или полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы. Разновидность экситон-поляритонных кристаллов – фотонно-кристаллические слои с наноструктурированными полупроводниками в плоскости слоя.

Б. ВИРУС (лат. *virus* — яд) – возбудители инфекционных болезней растений, животных и человека, размножающиеся только в живых клетках. Имеют нанометровый размер. Существуют на границе между живым и неживым. Природные нанороботы. Отряд вирусов, поражающих бактерии, называют [бактериофагами](#).

В. ХИРАЛЬНЫЕ одностенные нанотрубки – такие трубки, у которых любая пара сторон каждого шестиугольника (в случае углеродной нанотрубки) расположена к оси нанотрубки под углом, отличным от 0 или 90°. Хиральной называется фигура, которая не может быть совмещена со своим отражением. X

Г. –

Д. –

Е. САМОСБОРКА (англ. *self-assembling*) – спонтанное образование структур, в частности, наноструктур. Понятие введено Ж.-М.Леном. Наиболее яркое проявление самосборки в живой природе - самосборка молекул нуклеиновых кислот, матричный синтез белков; на определяющую роль самосборки указывает строго определенная пространственная структура ферментов и рецепторов.

Ж. КЛАТРАТ (лат. *clathratus* - защищенный решеткой) – соединения включения, образованные включением молекул («гостей») в полости кристаллического каркаса, состоящего из молекул другого сорта («хозяев»), – решетчатые клатраты, или в полость одной большой молекулы-хозяина – молекулярные клатраты. Представляет собой наноклеточную структуру.

З. ИНГАЗ (сокращенно от инертный газ)

И. –

К. КЛАСТЕР (англ. *cluster* – рой, пучок, скопление) – совокупность однородных элементов, идентичных объектов, которая может быть рассмотрена как одно целое. Нанокластер представляет собой частицы упорядоченного строения размеров от 1 до 5 нм, содержание до 1000 атомов.

Л. ПИННИНГ (англ. *pinning* – прищипливание → зацепление волны зарядной плотности за примеси. Различают два основных типа пиннинга. В случае сильного пиннинга волна зарядной плотности взаимодействует независимо с каждой примесью. В случае слабого пиннинга деформация волны учитывается. Наличие дисперсной фазы способствует эффективному пиннингу магнитных вихрей и приводит к улучшению сверхпроводящих характеристик материала.

М. ПЛАЗМОН – квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа. Плазмоны играют большую роль в оптических свойствах металлов. Плазмоны рассматриваются как средство передачи информации в компьютерных чипах, так как провода для плазмонов могут быть намного тоньше, чем обычные провода, и могут поддерживать намного более высокие частоты.

Н. ДЕНДРИМЕР (греч. *dendron* – дерево) – полимерное соединение, молекулы которого имеют большое число разветвлений. С увеличением их молекулярной массы изменяются форма и жесткость молекул, их физико-химические свойства. К дендримерам можно прикреплять несколько молекул, что может быть использовано в наномедицине.

О. ТУННЕЛЬ – туннельный эффект, туннелирование – преодоление микрочастицей потенциального барьера в случае, когда ее полная энергия, остающаяся при туннелировании неизменной, меньше высоты барьера. Это явление квантовой природы, невозможно в классической механике. Лежит в основе многих важных процессов в атомной и молекулярной физике, в физике атомного ядра, твердого тела и т.д.

П. КЛЕЙ – коллоидная или высокомолекулярная система. С нанотехнологиями данный термин может объединить устоявшееся понятие «серой слизи» («grey goo»), т.к. goo в переводе с английского – что-либо липкое, клейкое или вязкое.

Р. –

С. СЕНСОР (англ. *sensor* – датчик; чувствительный/воспринимающий элемент). В качестве наносенсоров могут быть использованы наночастицы, обладающие высокой поверхностной реакционной способностью и способные проникать с большой скоростью в любые макрообъекты.

Т. –

У. СПИН (англ. *spin* – вертеть) – собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого. Собственный момент импульса атомного ядра или атома; определяется как векторная сумма спинов элементарных частиц, образующих систему, и орбитальных моментов этих частиц, обусловленных их движением внутри системы.

Ф. АНСАМБЛЬ (франц. *ensemble*, буквально – вместе, сразу) – совокупность, стройное целое. Ансамбли упорядоченных наночастиц.

Х. ТЕМПЛАТ (англ. *template* – образец, модель, шаблон) – своеобразный шаблон, используемый в темплатном синтезе, задающий не только форму и размер наночастиц, но их пространственное расположение.

Ц. ФОТОН (др.-греч. *φωτός* – свет) – элементарная частица, переносчик электромагнитного взаимодействия, квант электромагнитного поля. Фотоны часто называют гамма-квантами (особенно фотоны высоких энергий). При облучении фотонами одностенные углеродные нанотрубки могут самопроизвольно вспыхнуть.

Ш. САЖА – аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в неконтролируемых условиях. В больших количествах её используют для приготовления чёрной краски в полиграфической и лакокрасочной промышленности. Является источником аллотропных модификаций углерода, в частности, фуллеренов.

Щ. ГЛИНА – мелкозернистая осадочная горная порода, пылевидная в сухом состоянии, пластичная при увлажнении. Глина состоит из одного или нескольких минералов группы каолинита, монтмориллонита или других слоистых алюмосиликатов (глинистые минералы), но может содержать и песчаные и карбонатные частицы. Глину по праву можно считать природным двумерным нанореактором.

Э. –

Ю. ЗИГЗАГ – простейший ахиральный тип углеродной нанотрубки, при котором две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси углеродной нанотрубки. Хиральные индексы (n, 0).

Макеева Екатерина Анатольевна

Кроссворд

1. Самая нанотехнологическая организация.

«Роснано» - государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий», «ведущая» инвестициями в сфере «нанотеха»; цели корпорации - содействие реализации государственной политики, имеющей целью мировое лидерство Российской Федерации в области нанотехнологий.

2. Балка.

Кантилевер (ан. *cantilever*) – гибкая (как правило, кремниевая) микропластина; широко применяется как одна из основных частей сканирующего зондового микроскопа для фиксирования отклонений зонда, повторяющих микро- и нано- рельеф поверхности материала, и в биосенсорах, основанных на принципе нановесов (увеличение резонансной частоты колебаний пластины при увеличении ее массы). И в том, и в другом случае «движения» кантилевера фиксируются по отклонению лазерного луча, отражающегося от пластины.

3. Вектор.

Клетка - элементарная единица строения и жизнедеятельности всех живых организмов (кроме вирусов); дендритные клетки - отростчатые, ветвистые клетки, основные представители антигенпрезентирующих клеток (АПК), потенциальная область применения – иммуномодулирующая наносомальная терапия.

4. Металл богини справедливой войны.

Палладий – химический элемент с атомным номером 46 в периодической системе, обозначается символом Pd. Пластичный переходный металл,

благородный металл. Назван в честь открытия астероида Паллада, который, в свою очередь, назван по имени Афины-Паллады, греческой богини войны; в виде нанокластеров проявляет сильные каталитические свойства и, наряду с платиной, применяется, например, в топливных элементах и как катализатор доокисления продуктов сгорания в автомобилях.

5. Российский ученый, впервые предложивший учитывать «координату дисперсности».

Тананаев Иван Владимирович (1904-93) - российский химик, академик РАН (1991, академик АН СССР с 1958); впервые предложил дополнить классические диаграммы "состав-структура-свойство" координатой дисперсности (Физико-химия ультрадисперсных систем. Под ред. И.В. Тананаева. Наука. Москва, 1987 г.)

6. Необычная орбиталь.

Гибридная (от «гибрид» - объект, сочетающий в себе свойства других (двух или более) объектов) – орбиталь, образованная в ходе линейной комбинации одной *s*- и от одной до трех *p*-орбиталей атома углерода (число образованных орбиталей равно числу объединяющихся и числу σ -связей, образуемых атомом); так, в графите, графене, фуллерене и нанотрубках атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии.

7. Самая альтернативная группа.

ОНЭКСИМ - частный инвестиционный фонд «Группа ОНЭКСИМ», круг интересов: водородная (альтернативная) и традиционная энергетика, нанотехнологии, управление элитной недвижимостью, а также геологоразведка.

8. То, что на предыдущей олимпиаде злобно всем улыбалось.

Гном - мифическое существо из германского и скандинавского фольклора, человекоподобный карлик, живущий под землей; по-гречески – «нанос» ($\eta\alpha\eta\omicron\sigma$), откуда и пришла приставка «нано-» (10^{-9}), обозначающая что-то очень маленькое.

9. Проводящий композит.

10. Оккупационный продукт.

Интеркалят – соединение внедрения, когда, например, между слоями одного вещества (скажем, графита), «встраиваются» атомы другого (например, атомы щелочного металла); все большее распространение находит интеркаляция в нанотрубки (углеродные, сульфидные, оксидные), приводящая к изменению их электропроводящих и прочностных характеристик.

11. Компонент дореволюционных карандашей.

Анилин - фениламин ($C_6H_5NH_2$). Полианилин - полимер, обладающий *n*-типом проводимости; применяется в качестве электрода в солнечных батареях (например, на квантовых точках) и как модификатор поверхности наночастиц полупроводниковых оксидов в газовых сенсорах резистивного типа.

12. Маленький мячик.

Фуллерен (бакминстерфуллерен) – молекулярное соединение, аллотропная форма углерода, представляющая собой выпуклый замкнутый многогранник,

составленный из четного числа трехкоординированных атомов углерода. Назван в честь инженера и дизайнера Р. Бакминстера Фуллера, чьи геодезические конструкции построены по такому же принципу. Самый симметричный и наиболее полно изученный, C_{60} , имеет радиус 0,357 нм. Применение: оптические затворы, диоды, транзисторы, фотоэлементы, как фоторезист, в аккумуляторах и электрических батареях – в качестве электропроводящей добавки.

13. То, что не восстановится после проигрыша в Олимпиаде.

Нейрон – нервная клетка, структурно-функциональная единица нервной системы; для реализации более производительных искусственных нейронных сетей необходимо создание процессора с большей плотностью логических блоков, а то – задача уже наноструктурирования.

14. Компонент школьных карандашей.

Графен – одна из аллотропных форм углерода, представляет собой слой атомов углерода, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку (можно представить как единичный слой графита); обладает полупроводниковыми свойствами с нулевой шириной запрещенной зоны; высокая подвижность носителей заряда при комнатной температуре ($=10^4 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, больше, чем в кремнии) делает графен перспективным материалом для использования в качестве будущей основы наноэлектроники.

15. Не слишком твердый кристалл.

Мезофаза - равновесное фазовое состояние, характерное для полимеров и ряда крупных органических молекул, занимающее промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состоянием, жидкий кристалл; используется в качестве «темплатов» для создания упорядоченных наноструктур, например, мезопористых систем, наноструктурированных электродов.

16. Кипящий камень.

Цеолит – (от греч. *zéo* - киплю и *lithos* - камень; из-за способности увеличиваться в объеме при нагревании), алюмосиликат, кристаллическая структура которого образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами; применяется как адсорбент, катализатор, в качестве материала для ионообменников, молекулярных сит; цеолиты с большим размером канала могут быть использованы в качестве темплата.

17. Компонент квантового компьютера.

Кубит (q -бит, от *quantum bit*) - квантовый разряд или наименьший элемент для хранения информации в квантовом компьютере; допускает два собственных состояния, обозначаемых $|0\rangle$ и $|1\rangle$, но при этом может находиться и в их суперпозиции. Физической реализацией q -бита может служить любая двухуровневая система (спин, фотон, атом, молекула, ион), волновая функция которой определяет все его значения; например, в качестве кубита может выступать экситон либо спин в квантовой точке.

А. Квазичастица.

Экситон – водородоподобное связанное состояние электрона проводимости и дырки, представляющее собой электронное возбуждение в диэлектрике или полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы. Отдает свою энергию при рассеивании на фононах или в ходе излучательной рекомбинации; наглядный пример - люминесценция квантовых точек.

Б. Природный наноробот – убийца.

Вирус (от лат. *virus* - яд) - микроскопическая частица, способная инфицировать клетки живых организмов; являются облигатными паразитами (не способны размножаться вне клетки); иногда рассматриваются как природный прототип нанороботов.

В. ... одностенные нанотрубки (вставьте определение).

(По логике - **углеродные**, но «по клеточкам» не подходит....)

Углеродные одностенные нанотрубки - молекулы в виде свернутой в цилиндр ленты с упаковкой атомов по типу графита; применение – армирующая добавка, транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, электропроводящая добавка в топливных элементах, дисплеи, светодиоды, газовые нанодатчики.

Г. Метод планирования сказки, которую мы рождены сделать былью (пылью).

Д. Активная форма платины.

Чернь (платиновая чернь) – мелкодисперсный порошок (размеры крупинок 25-40 мкм) металлической платины, являющийся высокоактивным катализатором многих химических реакций, в том числе используемых в промышленных масштабах; получают, действуя формальдегидом или другими восстановителями на раствор комплексной гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.

Е. Метод формирования наноструктур, не требующий особого вмешательства.

Самосборка – процесс самоорганизации наночастиц в ходе синтеза с образованием сверхрешетки с определенными видами и масштабами симметрии. Также применяется к процессу самоорганизации молекул ДНК.

Ж. Наноклеточная структура.

Клатрат (от лат. *clatratus* - закрытый решеткой) – супрамолекулярные соединения включения, образованы включением молекул вещества («гостя») в полости кристаллической решетки, образованной молекулами другого типа («хозяевами») (решетчатые клатраты), либо в полость одной большой молекулы-хозяина (молекулярные клатраты). Сфера применения - например, термоэлектрические материалы (материалы для активного охлаждения).

З. Отравы не только для людей, но и для каталитического слоя топливных элементов.

Иприт – $S(CH_2CH_2Cl)_2$, β, β' -дихлордиэтилсульфид, является ядом, поскольку угнетает фермент гексокиназу и обладает способностью алкилировать структурные белки клеточных мембран, изменяя их проницаемость; наличие атома серы способствует образованию устойчивых комплексов с металлами, способен «забивать» адсорбционные места на поверхности катализаторов, тем самым, снижая их каталитическую активность («каталитический яд»).

И. Линия, разделяющая нанофлуктуации состава от зародышей.

Спинодаль – линия на диаграмме состояний; геометрическое место граничных точек метастабильных состояний, ограничивает область неустойчивости таких состояний по отношению к сколь угодно малым концентрационным неоднородностям (нанофлуктуациям состава). Позволяет выбрать оптимальные условия для массового зародышеобразования, необходимого для получения наночастиц.

К. Рой.

Кластер (ан. *cluster* - скопление, группа, рой (*пчел*)) - группа близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, как правило, нанометрового размера; также данным термином обозначают кластерные соединения (признак - наличие остова из атомов элемента-кластерообразователя) и кластерные частицы. Например, кластеры металлов широко используются в катализе.

Л. Пришпиливание.

Пиннинг - обменное подмагничивание, смещение петли гистерезиса в слоистых и наноструктурных материалах связанное с тем, что магнитно мягкая компонента испытывает влияние одной из магнитных подрешеток антиферромагнитной компоненты; одно из практических приложений – центры «пришпиливания» вихрей Абрикосова в сверхпроводниках второго рода.

М. Еще одна квазичастица.

Плазмон - квант колебаний плотности плазмы и плазмы твердого тела, сопровождающихся продольными колебаниями электрического поля ; характерной особенностью возбуждения плазмонов является так называемый плазмонный резонанс, последний позволяет регистрировать наночастицы далеко за границами дифракционного предела. Наноплазмоника – исследование, в частности, возможности передачи электромагнитного излучения вдоль цепочки металлических наночастиц с помощью возбуждения плазмонных колебаний.

Н. Кустик.

Дендример – разветвленный полимер (каждый новый уровень звеньев приводит к кратному увеличению числа «ветвей»); отдельные молекулы имеют шарообразную форму и размер от 1 до 10 нм; потенциальная область применения – нанокапсулирование и адресная доставка лекарств в клетку.

О. Строительное сооружение, давшее название одному из «эффектов близости».

Туннель - проход под землей. По аналогии получил свое название туннельный эффект (туннелирование) - преодоление легкими частицами потенциального барьера в случае, когда их полная энергия (остающаяся при туннелировании неизменной) меньше высоты барьера ; является основой работы сканирующего туннельного микроскопа – одного из главных методов исследования нанообъектов.

П. Коллоидная или высокомолекулярная система, очень часто используемая в быту для организации прочных взаимосвязей.

Клей - вещество или смесь, композиции на основе органических или неорганических веществ, способные соединять (склеивать) различные материалы, что обусловлено образованием прочной адгезионной связи между прослойкой клея и материалами соединяемых поверхностей.

Р. Приставка, которую можно использовать для обозначения массива из монодисперсных квантовых точек.

Сверх – префикс, со значением высшей степени проявления того, что названо мотивирующим именем существительным. Так, сверхрешетка - твердотельная структура , в которой помимо периодического потенциала кристаллической решетки имеется дополнительный потенциал, период которого существенно превышает постоянную решетки. Например, трехмерное упорядочение монодисперсных наночастиц, в частности, квантовых точек.

С. Чувствительный элемент.

Сенсор – датчик, чувствительный элемент, преобразовывающий изменение химических или физических параметров в удобный сигнал; например, газовые сенсоры резистивного типа на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов, величина электропроводности которых зависит от состава газовой фазы.

Т. Приставка, которую можно использовать для обозначения свойств поверхностей с «эффектом лотоса».

Супер – префикс, обозначающий высшее качество, высшую степень чего-либо; супергидрофобность («эффект лотоса») – практически полная несмачиваемость (поверхности), краевой угол при этом близок к 180° , то есть капля, находящаяся на такой поверхности, имеет практически сферическую форму. Данный эффект достигается формированием на поверхности нановорсинок (нановыступов), что значительно уменьшает площадь контакта капли с материалом.

У. То, что делает электрон фермионом и способствует развитию одного из модных направлений будущей электроники.

Спин - собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого; спинтроника - область квантовой электроники, использующая эффект спинового токопереноса (спин-поляризованного транспорта) в гетероструктурах ферромагнетик-парамагнетик или ферромагнетик-сверхпроводник. Особенно ярко этот эффект проявляется при формировании таких гетероструктур на наноуровне.

Ф. Набор элементов, дружно играющий заданную роль.

Ансамбль - согласованность, единство частей, образующих что-либо целое; ансамбль наночастиц – одно из ключевых понятий в парадигме «синергетики объемного наноструктурирования метастабильных гетеросистем».

Х. Лекало.

Темплат – шаблон, заготовка, матрица; темплатный синтез – самосборка синтезируемого материала в форме, повторяющей форму темплата-«шаблона»; позволяет получать наноструктуры заданного размера и формы.

Ц. Частица, при облучении которыми могут самопроизвольно вспыхнуть одностенные углеродные нанотрубки.

Фотон - элементарная частица, переносчик электромагнитного взаимодействия, квант электромагнитного поля; для квантовых точек энергию фотона, излучаемого в ходе рекомбинации электрон-дырочной пары, можно «регулировать», «управляя» шириной запрещенной зоны материала путем варьирования размеров частиц.

Ч. Подобен только самому себе.

Фрактал - это бесконечно самоподобная геометрическая фигура, каждый фрагмент которой повторяется при уменьшении масштаба; например, фракталами хорошо описываются: динамика и турбулентность сложных потоков; пламя; поверхность пористых материалов и микрорельеф.

Ш. Бытовой источник фуллеренов и графена.

Сажа - аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ в неконтролируемых условиях; например, сажа, которая образуется в дуговом разряде с графитовыми электродами, содержит значительные количества фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Щ. Природный двумерный нанореактор.

Глина - мелкозернистая осадочная горная порода, состоит из одного или нескольких слоистых алюмосиликатов (глинистые минералы), но может содержать и песчаные и карбонатные частицы. Благодаря слоистой структуре может рассматриваться как нанореактор, поскольку в пространстве между слоями возможно протекание реакций между интеркалированными соединениями.

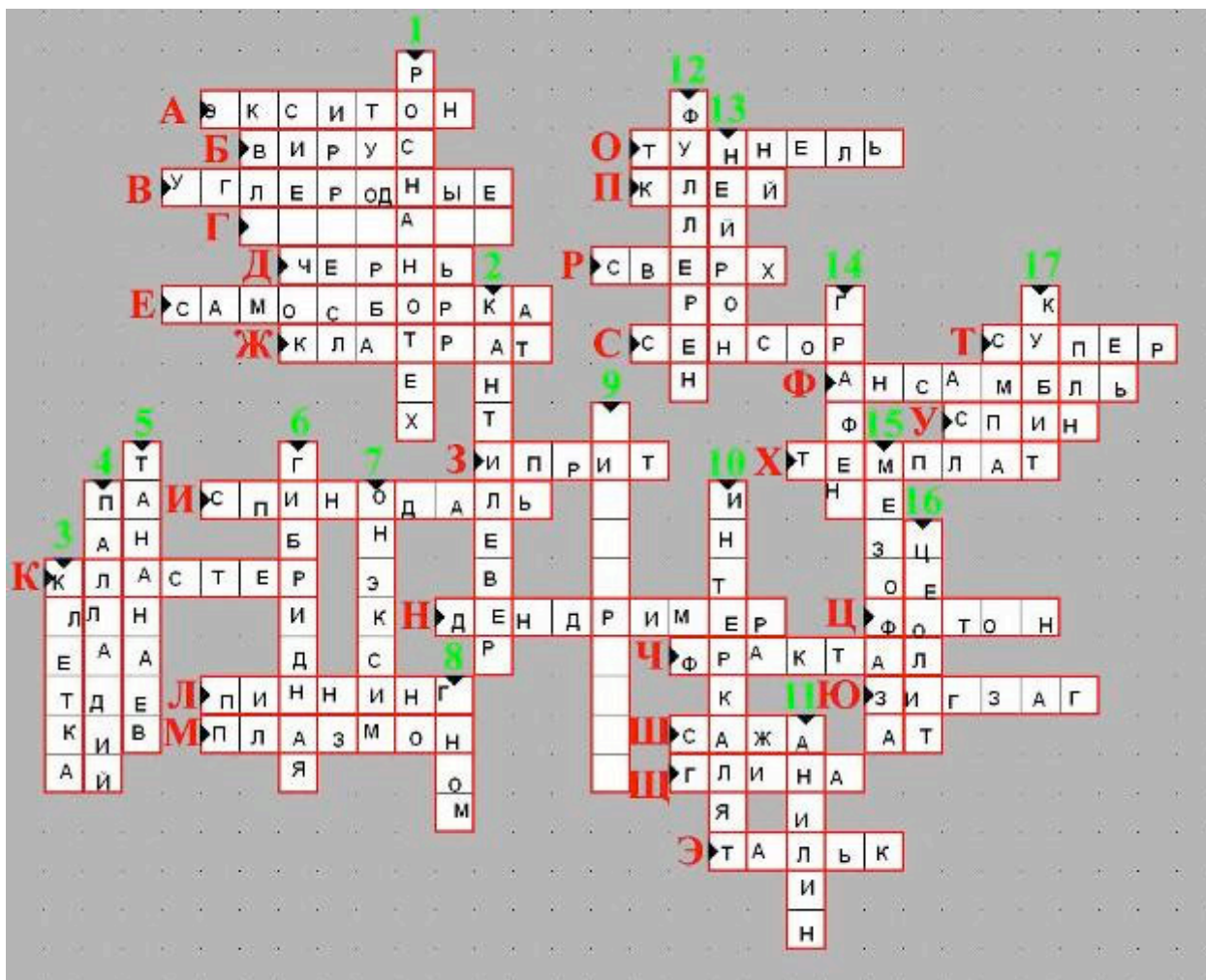
Э. Природный двумерный нанореактор.

Тальк - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, минерал подкласса слоистых силикатов (магний может замещаться Fe, Ni, Al, Cr); обладает совершенной спайностью по {001}; между двойными кремнийкислородными слоями (с ионами Mg и OH между ними) возможна интеркаляция реагентов с последующим взаимодействием между ними. Получаемые при этом структуры будут квази-двумерными, то есть данный минерал может рассматриваться как двумерный нанореактор.

Ю. Простейший тип углеродной нанотрубки.

Зигзаг (фр. zigzag) – ломаная линия; тип прямых (ахиральных) углеродных нанотрубок ($m=0$ или $n=0$), полученных свертыванием графитового листа перпендикулярно грани шестиугольника (угол между гранью и направлением

скручивания равен 30°); если n или m кратно 3, такие трубки имеют металлический тип проводимости, во всех остальных случаях трубки-«зигзаг» – полупроводники.



Степанов Евгений Александрович

Словарик

1. РоснаноТех – государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий». Создана 10.07.2007. Цель – вывести РФ на ведущие позиции мирового рынка нанотехнологий. Основные задачи: содействовать гос. политике в сфере нанотехнологий, развивать инновационную инфраструктуру, поддерживать проекты создания перспективных нанотехнологий и развивать наноиндустрию. Спонсор олимпиады.
2. Кантилевер – консоль, кронштейн, одна из основных частей сканирующего зондового микроскопа. С его помощью происходит

- «прощупывание» поверхности и лежащих на ней отдельных молекул, перемещать их, производить химические опыты с очень малыми количествами вещества. Размеры консоли: толщина – 0,1-5 мкм, ширина – 10-40 мкм, длина – 100-200 мкм.
3. ?
 4. Палладий – химический элемент №46, $M_r=106,4$, серебристо-белый металл, наиболее активный из металлов платиновой группы. Способен поглощать большие количества водорода, до 1000 объемов при н.у. В виде палладиевой черни широко применяется в качестве катализатора. Хлорид палладия (II) применяется для открытия СО.
 5. ?
 6. ?
 7. ОНЭКСИМ – частный инвестиционный фонд, созданный в мае 2007 М.Д.Прохоровым. В область интересов группы входят: водородная и традиционная энергетика, нанотехнологии, управление элитной недвижимостью, геологоразведка. Спонсор олимпиады.
 8. Гном – трудолюбивое существо небольшого роста, живущее обычно под землей (в пещерах и норах). Занимается поиском сокровищ и сохранностью кладов. Символ первой олимпиады. Гном – это символ небольшого, но трудолюбивого существа. Привязанность к нанотехнологии – маленький размер, необычные свойства.
 9. ?
 10. Интеркалат – слоистое соединение включения. Интеркалаты образованы включением молекул вещества («гостя») в полости кристаллической решетки, образованной молекулами другого типа («хозяевами»). Типичный пример – интеркалаты графита, с различными молекулами «гостями» (ионы металлов, молекулы фтора (монофторуглерод), и т.п.).
 11. Если это свинец, то значит, что ответ «Ш» это кокс, а 10 не интеркалат. Свинец – химический элемент №82, $M_r=207,2$, пластичный металл голубоватого цвета. Соединения свинца и сам свинец широко применяется для изготовления аккумуляторов, пуль и дроби, материалов для защиты от рентгеновского и γ -излучения, обкладки электрических кабелей, коррозионностойких материалов в химической промышленности.
 12. Фуллерен (bucky-ball) – аллотропная модификация углерода, кластеры углерода с четным числом атомов, расположенных на поверхности многогранных полиэдров. Существуют различные представители: C_{60} , C_{70} , и т.п. Фуллерены очень интересные структуры с точки зрения нанотехнологий, и они найдут (и уже даже нашли) применение в электронике, медицине, наномеханике, квантовых компьютерах и т.п.
 13. Нейрон – структурная и функциональная единица ЦНС, способен принимать, обрабатывать, кодировать, хранить и передавать информацию, реагировать на раздражения, устанавливать контакты с

- другими нейронами и клетками органов. Т.е. своеобразная биологическая наносистема, с широким набором функций.
14. Графит – аллотропная модификация углерода. Представляет собой серую, жирную на ощупь массу. Каждый атом углерода в графите отдален от трех других атомов углерода на 142 пм, однако от четвертого своего соседа он уже значительно более удален, на 335 пм. В результате графит имеет слоистую структуру. Графит образует аддукты – включения другого химического соединения в пространство между слоями. Графит является источником получения нанотрубок, графена и т.п. Также используется в литиевых батареях.
15. По смыслу подходит жидкий кристалл, мезоген.
16. Цеолит – алюмосиликаты, а точнее производные от SiO_2 , в котором часть атомов Si замещена на Al. Цеолиты – это высокопористый материал, все каналы цеолитов одинаковы по размерам (около 1 нм) и упорядочены. В полостях цеолитов располагаются катионы металлов. Цеолиты из-за большой удельной поверхности (до сотен м^2 на 1 грамм) эффективно применяются в катализе и адсорбции.
17. Кубит – квантовый бит. Основной компонент квантового компьютера. В настоящее время разработаны две конструкции квантового компьютера, в которых в качестве кубитов выступают либо ядерные, либо электронные спины. По расчетам ученых, при использовании большого количества кубитов, квантовые компьютеры по производительности на миллионы порядков превосходят современные компьютеры.
- А. Экситон – [водородоподобная квазичастица](#), представляющая собой электронное возбуждение в [диэлектрике](#) или [полупроводнике](#), мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы. Если размер частицы меньше радиуса экситона, то экситон оказывается ограниченным в пространстве ее размерами. Этот эффект нашел применение в квантовых точках.
- Б. Вирус – микроорганизм, способный (за некоторым исключением) проходить через бактериальные фильтры; не способен к росту или воспроизводству вне живых клеток. Сегодня предполагают, что вирусы существуют на границе между живыми и неживыми мирами. Размеры вирусов колеблются от 20 до 400 нм, т.е. многие вирусы являются природными наночастицами.
- В. Углеродные (в кроссворде не хватает одной клеточки для данного определения) одностенные нанотрубки. Или я не знаток УНТ.
- Г. ?
- Д. Чернь (платиновая) – порошок платины с размером частиц 20-40 мкм. Хотя могут присутствовать частицы нанометровых размеров. Получают химическим восстановлением или термическим разложением гексахлорплатиновой кислоты и ее солей. Широко применяется в качестве катализатора в химической, нефте- и газоперерабатывающей промышленности, автомобилестроении.

Е. Самосборка – процесс упорядочивания структуры в неизолированной системе под действием сил направленных на всю систему сразу. В настоящее время известны примеры самосборки молекул, нано- и даже микрочастиц. С помощью процессов самосборки получают фотонные кристаллы, мезопористые структуры, пленки Ленгмюра-Блоджетт, кораллы, снежинки, и т.п.

Ж. ?

З. Иприт – ди(βхлорэтил)сульфид, горчичный газ, $S(CH_2CH_2Cl)_2$. БОВ кожно-нарывного действия. Получают иприт взаимодействием тиодигликоля с HCl, реакцией этилена с хлоридами серы, а также реакцией винилхлорида с H_2S . Является каталитическим ядом, т.к. содержит в своем составе серу, которая легко инактивирует многие катализаторы.

И. ?

К. Кластер – объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами. Существуют различные формы кластеров: молекулярные, безлигандные (газовые кластеры, фуллерены, кластеры золота), коллоидные (лиофильные и лиофобные), твердотельные, матричные (изолированные кластеры), сверхкластеры (кластеры из кластеров). Нанокластеры применяют в катализе, а также используют их необычные оптические и электронные свойства.

Л. ?

М. Плазмон – [квазичастица](#), отвечающая квантованию [плазменных колебаний](#), которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа. Плазмон играет большую роль в оптических свойствах [металлов](#). Плазмон рассматривается как средство передачи информации в [компьютерных чипах](#), были также предложены как средство для [литографии](#) и [микроскопии](#) высокого разрешения.

Н. Дендример («дерево») – полимерное соединение, молекула которого имеет большое число разветвлений. Дендримеры с хелатными группами и ионами металлов используются в ЯМР; Дендримеры содержащие в своих полостях лекарственные препараты используются в лечении и диагностике заболеваний.

О. Туннель – строительное сооружение, часто имеющее арочную форму. Туннельный эффект – преодоление частицей потенциального барьера в случае, когда её энергия меньше энергетической высоты барьера. Широко встречается в природе и успешно используется в современных технологиях (сканирующий туннельный микроскоп, альфа-распад, термоядерный синтез, и т.п.).

П. Клей – коллоидная или высокомолекулярная система, способная скреплять между собой различные части. Клеящие свойства зависят от природы состава клея, склеиваемых поверхностей, размера клеящих частиц и т.п.

Р. ?

С. Сенсор – первичный преобразователь изменения феды в удобный для потребления сигнал. Используются для обнаружения, регистрации, измерения различных сигналов. Наносенсоры обладают способностью детектировать очень малые количества вещества, вплоть до нескольких молекул.

Т. Супер. Самоочищающаяся поверхность, покрытая микропупырышками высотой около 10 мкм (как и у лотоса), а сами пупырышки, в свою очередь, покрыты микроворсинками ещё меньшего размера, уменьшает адгезию воды и любых частичек размером более 10 мкм, так как они, попадая на неё, касаются поверхности лишь в нескольких точках. Т.о. такие поверхности не смачиваются водой и к ним не прилипают частицы пыли и грязи, размер которых больше размера микропупырышек.

У. Спин – собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого. Спином называют также собственный момент импульса атомного ядра или атома; в этом случае спин определяется как векторная сумма (вычисленная по правилам сложения моментов в квантовой механике) спинов элементарных частиц, образующих систему, и орбитальных моментов этих частиц, обусловленных их движением внутри системы. Используются свойства спина в квантовых компьютерах.

Ф. Ансамбль – [согласованность](#), единство частей, образующих что-либо целое. Например, так называемые супрамолекулярные ансамбли: мембраны, везикулы, дендримеры, мицеллы, клатраты, блоксополимеры.

Х. ?

Ц. Фотон – элементарная частица, переносчик электромагнитного взаимодействия, квант электромагнитного поля. Не имеет массы покоя и электрического заряда. На свойствах фотона основаны фотоника и нанофотоника.

Ч. Фрактал – бесконечно самоподобная фигура, каждый фрагмент которой повторяется при уменьшении масштаба; структура, состоящая из частей, подобных целому (Мандельброт). Фрактальные объекты обладают нецелочисленной размерностью. Этот факт связывает фракталы с наносистемами, многие из которых также обладают нецелочисленной размерностью, из-за своей иерархической самоорганизации. Яркий пример – дендримеры.

Ш. Сажа – аллотропная модификация углерода. Получается при термическом разложении многих газообразных (или переведенных нагреванием в газы) соединений углерода. В саже могут содержаться фуллерены, графен, карбин, нанотрубки и т.п. Широко применяют в качестве красителя, пигмента, для приготовления различных наполнителей.

Щ. Глина – продукт выветривания силикатных горных пород, связанного со значительным механическим раздроблением (до коллоидного состояния). Составные части глины: Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O . Особые свойства глин создаются составными частями, которые имеют слоистую структуру решетки,

образованной шестичленными кольцами, состоящими из тетраэдров SiO_4 . Они также обладают способностью к катионному обмену.

Э. Тальк – природный силикатный минерал, со слоистой структурой. Состав $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Имеет слоистую структуру решетки. Элементарная структура слоя $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$.

Ю. Виксер – нитевидный кристалл с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру больше 1000. Виксеры гораздо прочнее обычных кристаллов, обладают поразительной гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств. Используются как армирующие волокна, развивается использование виксеров в качестве острия для АСМ и МСМ, электронике и оптике («квантовые нити», суперионные проводники и т.п.).

Чеканова Анастасия Евгеньевна

Ответы на вопросы кроссворда

1. РоснаноТех – государственная корпорация, созданная как некоммерческая организация для координирования проектов, связанных с развитием нанотехнологий в России. Официально создана 19 июля 2007 г.
2. Кантилевер – кронштейн, одна из основных частей сканирующего зондового микроскопа.
3. Капсид – белковая оболочка вируса.
4. Палладий – переходный металл платиновой группы, основное применение как катализатор, в процессах гидрогенизации жиров и крекинге нефти.
5. Тананаев – Танаев Иван Владимирович - советский химик, академик АН СССР, ученый в области неорганической и аналитической химии.
6. Гибридная – Гибридизация орбиталей — процесс смешения разных, но близких по энергии орбиталей данного атома, с возникновением того же числа новых гибридных орбиталей, одинаковых по энергии и форме.
7. Онэксим – «Группа ОНЭКСИМ» - это частный инвестиционный фонд, созданный в 2007 году бизнесменом Михаилом Прохоровым.
8. Гном – символ первой интернет олимпиады по нанотехнологиям - 2007.
9. Пирографит – материал, устойчивый к воздействию тепловых ударов, при температурах выше 2500°C его механическая прочность выше, чем у всех других известных материалов.
10. Интеркалят – продукт интеркаляции, под интеркаляцией понимают процесс внедрения атомов в решетку.
11. Анилин – представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

12. Фуллерен – одна из множества форм существования углерода (молекулы C_{60} и C_{70} и др.).

13. Нейрон – нервная клетка.

14. Графен – одна плоскость графита, отделённая от объёмного кристалла.

15. Мезофаза (жидкий кристалл) – вещества, обладающие одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия). По структуре ЖК представляют собой жидкости, похожие на желе, состоящие из молекул вытянутой формы, определённым образом упорядоченных во всем объёме этой жидкости. Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности.

16. Цеолит – семейство минералов, водных алюмосиликатов кальция, натрия, калия, бария. Кристаллическая решетка состоит из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , которые образуют основную структуру кристалла. Кристаллы пронизаны "каналами" и пустотами в которых в связанном состоянии находятся ионы (в основном, катионы: как-то натрий, калий и кальций), которые легко заменяются другими ионами, находящимися вблизи от них.

17. Кубит – q-бит, квантовый разряд, наименьший элемент для хранения информации в квантовом компьютере.

А. Экситон— водородоподобная квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение в диэлектрике или полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы.

Б. Вирус – (от лат. *virus* — яд) — микроскопическая частица, способная инфицировать клетки живых организмов.

В. Хиральные - Хиральность отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны.

Г. ?

Д. Чернь – мелкодисперсный порошок (размеры крупинок около 25-40 мкм) металлической платины, обладающий высокой каталитической активностью.

Е. Самосборка –метод формирования наноструктур без постороннего вмешательства со стороны.

Ж. Клатрат – соединения включения. Образованы включением молекул вещества («гостя») в полости кристаллической решётки, образованной молекулами другого типа («хозяевами») (*решётчатые клатраты*), либо в полость одной большой молекулы-хозяина (*молекулярные клатраты*).

З. Иприт – газ $S(CH_2CH_2Cl)_2$ токсическим отравляющим веществом кожно-нарывного действия.

И. Спинодаль - геометрическое место граничных точек метастабильных состояний.

К. Кластер - группа близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсные частицы.

Л. Пиннинг – удержание на месте ядра вихря Абрикосова в сверхпроводниках второго рода. Чаще всего удержание вихря происходит за счет дефекта в кристаллической решетки, нановключения и нанофлуктуациях состава.

М. Плазмон - квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа.

Н. Дендример – полимерные соединения, молекулы которых имеют большое число разветвлений.

О. Туннель - Туннельный эффект - преодоление частицей потенциального барьера в случае, когда её полная энергия (остающаяся при туннелировании неизменной) меньше высоты барьера.

П. Клей - вещество или смесь, композиции на основе органических или неорганических веществ, способные соединять (склеивать) различные материалы. Склеивание обусловлено образованием прочной адгезионной связи между прослойкой клея и материалами соединяемых поверхностей.

Р. Сверх – приставка для обозначения массива из монодисперсных квантовых точек.

С. Сенсор –первичный преобразователь физических или химических параметров в удобный для использования сигнал.

Т. Супер- приставка, которую можно использовать для обозначения свойств поверхностей с «эффектом лотоса».

У. Спин – собственный момент импульса элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого.

Ф. Ансамбль - согласованность, единство частей, образующих что-либо целое.

Х. Темплат – (в переводе с английского матрица, шаблон) вещество, которое задает форму и размеры конечной наноструктуры.

Ц. Фотон – элементарная частица, переносящая электромагнитное взаимодействие, квант электромагнитного поля.

Ч. Фрактал - бесконечно самоподобная геометрическая фигура, каждый фрагмент которой повторяется при уменьшении масштаба.

Ш. Сажа – аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов в неконтролируемых условиях.

Щ. Глина - мелкозернистая осадочная горная порода состоящая из нескольких минералов группы каолинита 47 % (мас) оксида кремния (IV) (SiO_2), 39 % оксида алюминия (Al_2O_3) и 14 % воды (H_2O).

Э. Тальк - $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, минерал, кристаллическое вещество. Представляет собой жирный рассыпчатый порошок.

Ю. Зигзаг – тип углеродной нанотрубки с хиральностью (m,n), где m или n равно нулю.

Викторины

Викторина очного тура

(составлена на основе идей проф. А.Ремпеля (Екатеринбург), В.Еремина (Москва))

Инструкции по решению викторины:

1. Блок задач с пометкой «школьники» решают в обязательном порядке только «школьники» и «абитуриенты». Остальные задачи ими решаются по желанию, а баланс правильных и неправильных ответов на остальные вопросы учитывается в пользу участника при равенстве баллов за ответы на «школьный» блок с остальными участниками своей возрастной группы.

2. Все остальные участники отвечают на произвольное число вопросов по их желанию, при этом ответы на «школьные» вопросы учитываются только при равенстве баллов за основные ответы с участниками – «конкурентами».

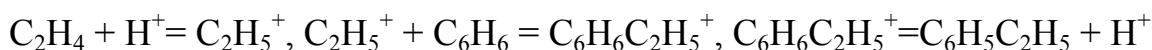
3. На каждый вопрос существует единственно верный ответ.

4. На вопросы викторины можно ответить только один раз (результаты выбора ответов являются окончательными).

1. Школьники. По мотивам задачи «Нанокластерный катализ». Ниже приведены механизмы пяти реакций. Укажите те из них, которые являются каталитическими.

- $2\text{NO} = (\text{NO})_2, (\text{NO})_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- $\text{O}_3 = \text{O} + \text{O}_2, \text{O} + \text{O}_3 = 2\text{O}_2$
- $\text{I}_2 = 2\text{I}, 2\text{I} + \text{H}_2 = 2\text{HI}$
- $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^+ = \text{C}_2\text{H}_5^+, \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_5^+, \text{C}_6\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_5^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}^+$
- $2\text{Fe} + 1.5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$

Правильный ответ:



Вещество (протон) возвращается в свое "исходное состояние".

2. Школьники. По мотивам задачи «Водородная энергетика». Сколько теплоты можно получить при сжигании водорода, полученного из 1 кг углеродных нанотрубок, содержащих 6,5 мас.% водорода? Для реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ тепловой эффект равен 286 кДж/моль H_2 .

- 9.3 кДж
- 93 кДж
- -93 кДж
- 9300 кДж
- водород сгорать не будет, потому что защищен инертными углеродными нанотрубками

Правильный ответ: 9300 кДж

3. Школьники. По мотивам задачи «Энтальпия образования...». Энтальпия какой из указанных реакций равна энтальпии образования фуллерена C_{60} ?

- $60 \text{CH}_4 + 120 \text{O}_2 = \text{C}_{60} + 120 \text{H}_2\text{O}$
- $60 \text{C}(\text{графит}) = \text{C}_{60}$
- нанотрубка $\text{C}_{600} = 10 \text{C}_{60}$
- $\text{C}_{60} + 60 \text{O}_2 = 60 \text{CO}_2$
- $60 \text{CO}_2 + 120 \text{H}_2 = \text{C}_{60} + 120 \text{H}_2\text{O}$

Правильный ответ: 60 С(графит) = С60

4. Школьники. По мотивам задачи «Липосомы...». Укажите, какие вещества входят в состав липосом.

- белковые молекулы
- РНК
- липиды
- ПАВ
- Углеводы

Правильный ответ: липиды

5. Школьники. Кто изобрел термин «серая слизь»?

- Рейган
- Клинтон
- Фейнман
- Бредбери
- Дрекслер

Правильный ответ: Дрекслер

6. Школьники. В какое время появились термины «Наноматериалы» и «Нанотехнологии»?

- Они были еще со времен алхимиков
- В середине XX века
- В конце XX века
- В начале XXI века
- Их своими опытами фактически ввел М.В.Ломоносов

Правильный ответ: В конце XX века

7. Школьники. Какой из перечисленных способов не используется при получении наноматериалов ?

- Ковка
- Кручение
- Высокотемпературный отжиг
- Помол
- Низкотемпературный отжиг

Правильный ответ: Высокотемпературный отжиг

8. Школьники. Какие из перечисленных объектов имеют нанометровые размеры?

- Вирусы
- Микробы
- Бактерии
- Муравьи
- Молекулы аминокислот

Правильный ответ: Вирусы

9. Школьники. Какое из соотношений линейных размеров является наибольшим?

- Высота «высотки МГУ» со шпилем к «росту» воробья
- Размер МЭМС к размеру наноробота
- Размер квантовой точки к размеру монокристалла
- Размер атома к размеру наночастицы

Правильный ответ: Размер квантовой точки к размеру монокристалла

10. Школьники. Какова размерность квантовой точки?

- 3
- 2
- 1
- нулевая
- фрактальная

Правильный ответ: нулевая

11. Школьники. Чему подобен электронный спектр $N(E)$ квантовой точки?

- Спектру полупроводника
- Спектру металла
- Спектру отдельного атома
- Спектру молекулярного комплекса

Правильный ответ: Спектру отдельного атома

12. Школьники. К какой группе методов относится атомно-силовая микроскопия?

- Зондовая микроскопия
- Поляризационная микроскопия
- Оптическая микроскопия ближнего поля

Правильный ответ: Спектру отдельного атома

13. Школьники. Частью какого электронного микроскопа является кантилевер?

- Сканирующего туннельного
- Атомно-силового
- Просвечивающего высокого разрешения
- Оптического
- Ионного

Правильный ответ: Атомно-силового

14. Школьники. Что не мешает применению фуллеренов в медицине

- Гидрофобность
- Высокая цена
- Наличие ароматической системы связей углерод-углерод
- Малоизученность процессов взаимодействия наночастиц с живой материей

Правильный ответ: Наличие ароматической системы связей углерод-углерод

15. Школьники. Какие из данных веществ принципиально не могут быть использованы для создания нанолазеров

- ZnO
- CdSe
- Si
- SiO₂
- ZnS

Правильный ответ: SiO₂; SiO₂ - диэлектрик

16. Школьники. Какие из приведенных ниже материалов обладают наибольшей удельной прочностью на разрыв?

- Паутина
- Шелковая нить
- Одностенные углеродные нанотрубки
- Стальной трос
- Нановискеры селена

Правильный ответ: Одностенные углеродные нанотрубки

17. Школьники. Для каких веществ невозможно получить наночастицы

- Золото

- Ксенон
- Нестехиметрический диоксид урана
- Гидрид палладия
- Лед

Правильный ответ: Ксенон

18. Школьники. «Форсайт» - это:

- Английский писатель
- Американский политик, лоббировавший нанотехнологическую инициативу
- Способ прогнозирования
- Резкий биржевой дефолт
- Способ синтеза гидрофобных квантовых точек

Правильный ответ: Способ прогнозирования

19. Какой из указанных ниже материалов относят обычно к категории катодных в литиевых аккумуляторах

- Графит
- Германий
- Диоксид титана
- Пентаоксид ванадия
- Платина

Правильный ответ: Пентаоксид ванадия

20. Какой из указанных ниже материалов не будет выступать в качестве электрокатализаторов для топливных элементов?

- Платина
- Осмий
- Родий
- Рубидий
- Рутений

Правильный ответ: Рубидий

21. Что такое «стандартное состояние» для наноматериалов?

- Не определено
- 0 град.С, 101325 Па
- 300К, 1 атм.
- Состояние с монодисперсными частицами

- Равновесное состояние

Правильный ответ: Не определено

22. По какой модели следует считать величину пористости при ее анализе методом капиллярной адсорбции азота?

- Модель Лившица-Слезова
- Метод Ленгмюра
- Метод Брунауэра-Эммета-Теллера
- Метод Баррета-Джойнер-Халенды
- Метод «трех сигм»

Правильный ответ: Метод Баррета-Джойнер-Халенды

23. Какова может быть роль роданида меди (I) в солнечной батарее, содержащей фуллерен, диоксид титана и ИТО

- Генератор экситонов
- Источник электронов
- «Ловушка» дырок
- Сенсibilизатор
- Широкозонный полупроводник

Правильный ответ: «Ловушка» дырок

24. Как из нанокристаллического кремния сделать белый светодиод «на квантовых точках»

- За счет «срыва» эпитаксии и самоорганизации квантовых точек в CVD-осаждении
- При получении сверхрешеток по планарной технологии
- При осаждении квантовых точек контролируемого размера электроспиннингом на поверхность высоколегированного кремния
- Роснотех за такую бредовую идею денег не заплатит

Правильный ответ: Роснотех за такую бредовую идею денег не заплатит

25. В каких из устройств не используется «туннельный эффект»?

- SQUID- магнетометр
- МРТ-томограф
- СТМ-микроскоп
- Датчик Холла
- Спиновый клапан

Правильный ответ: Датчик Холла

26. Какие из приведенных ниже наночастиц не могут быть использованы для магнитоуправляемой доставки лекарств?

- Платиновая чернь
- Маггемит
- Гексаферрит стронция
- Манганит лантана – стронция

Правильный ответ: Платиновая чернь

27. Какой из комплексов платины может обладать противоопухолевой активностью

- Соль Пейроне
- Соль Магнуса
- Соль Жерара
- Соль Клеве

Правильный ответ: Соль Пейроне

28. Гипотетически, какие функционализированные квантовые точки хуже всего использовать для маркировки клеточных структур

- Водорастворимые, на основе сульфида цинка, легированного марганцем
- Теллурид ртути, в оболочке из олеиновой кислоты
- Водорастворимые, на основе селенида кадмия, легированного марганцем
- Нанокристаллический кремний

Правильный ответ: Теллурид ртути, в оболочке из олеиновой кислоты

29. Какое из следующих определений наиболее точно отражает суть понятия «Наноматериалы» ?

- Наноматериалы – это материалы с малым размером частиц
- Наноматериалы – это материалы с размером частиц от 1 до 100 нм
- Наноматериалы – это материалы с субмикронным размером частиц
- Наноматериалы – это ультрамелкозернистые материалы
- Наноматериалы – это материалы, на свойствах которых сказывается размерный эффект

Правильный ответ: Наноматериалы – это материалы, на свойствах которых сказывается размерный эффект

30. Какое из следующих определений наиболее точно отражает суть понятия «Нанотехнологии» ?

- Нанотехнологии – это способы получения наноматериалов

- Нанотехнологии – это способы получения наноматериалов, способы оперирования с нанообъектами и методы создания наноустройств.
- Нанотехнологии – это совокупность методов исследования структуры материалов на масштабе нескольких нанометров

Правильный ответ: Нанотехнологии – это способы получения наноматериалов, способы оперирования с нанообъектами и методы создания наноустройств.

31. Какая из перечисленных технологий не способна создать наноматериалы?

- Ультрафиолетовая литография
- Горячая прокатка
- Химическое осаждение из газовой фазы
- Пластическая деформация
- Помол в планетарных мельницах

Правильный ответ: Горячая прокатка

32. Что происходит с металлом после его интенсивной пластической деформации?

- Металл становится полупроводником
- Металл разрушается
- Изменяется микротвердость металла

Правильный ответ: Изменяется микротвердость металла

33. Какой из перечисленных физических методов не используются при исследовании структуры наноматериалов?

- Просвечивающая электронная микроскопия
- Растровая электронная микроскопия
- Рентгенодифракционный метод
- Магнито-силовая микроскопия
- Кулонометрия

Правильный ответ: Кулонометрия

34. Для чего может быть использована сверхпластичность наноматериалов?

- Для теплого прессования плотных беспористых керамик
- Для холодного формования готовых изделий
- Для горячего изостатического прессования заготовок

Правильный ответ: Для теплого прессования плотных беспористых керамик

35. Какие методы не используются для получения наноматериалов ?

- Химическое осаждение
- Интенсивная деформация методом кручения под гидростатическим давлением
- Плазмохимический синтез
- Мокрый помол в планетарной шаровой мельнице
- Высокотемпературный твердофазный синтез

Правильный ответ: Высокотемпературный твердофазный синтез

36. Каким образом уменьшение размера шаров от 10 до 3 мм, используемых для дезинтеграции крупнокристаллических порошков в шаровых планетарных мельницах, влияет на конечный размер частиц получаемых нанопорошков ?

- Приводит к уменьшению размера наночастиц
- Приводит к увеличению размера наночастиц
- Не влияет на размер наночастиц

Правильный ответ: Приводит к уменьшению размера наночастиц

37. На какие характеристики рентгеновского дифракционного спектра влияет малый размер зерен (частиц)?

- Положение дифракционных отражений
- Ширина дифракционных отражений
- Появление новых дифракционных отражений

Правильный ответ: Ширина дифракционных отражений

38. С помощью какого из перечисленных методов можно получить тонкие пленки?

- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- Осаждение из коллоидных растворов
- Кручение под давлением

Правильный ответ: Осаждение из коллоидных растворов

39. Какой из перечисленных методов применяется для получения нанокристаллических порошков?

- Термическое разложение
- Кристаллизация аморфных сплавов
- Электроосаждение

Правильный ответ: Термическое разложение

40. Что такое квантовая яма?

- Квазиодномерная наноструктура
- Выемка диаметром 100-150 нм и глубиной ~10-20 нм на поверхности подложки
- Нанометровый слой полупроводникового вещества

Правильный ответ: Нанометровый слой полупроводникового вещества

41. Какая из указанных технологий применяется как нанотехнология в современной электронике?

- Электровзрыв
- Электронно-лучевая литография
- Атомно-вакансионное упорядочение

Правильный ответ: Электронно-лучевая литография

42. Какой из указанных методов применяется для определения размера нанометровых частиц?

- Рентгенодифракционный
- Нейтроно-активационный
- Масс-спектроскопический

Правильный ответ: Рентгенодифракционный

43. Для исследования каких материалов используется сканирующая (растровая) туннельная микроскопия?

- Полупроводники
- Металлы
- Диэлектрики

Правильный ответ: Металлы

44. Какая из указанных операций используется в методе молекулярно-лучевой эпитаксии для получения наногетероструктур?

- Растворение
- Испарение
- Пропитка
- Травление

Правильный ответ: Испарение

45. Какая из перечисленных методик не имеет отношения к литографии как нанотехнологии?

- Электронно-лучевая

- Оптическая
- Ионно-трековая
- Голографическая
- Ультрафиолетовая
- Рентгеновская

Правильный ответ: Испарение

46. Какой из указанных методов определения размера малых частиц является прямым?

- Лазерная седиментация
- Электронная микроскопия
- Фотонно-корреляционная спектроскопия

Правильный ответ: Электронная микроскопия

47. Какое из следующих утверждений верно в наибольшей степени ?

- Количество атомов в квантовой точке должно быть меньше тысячи
- Диаметр экситона должен быть намного меньше размеров квантовой точки
- Квантовая точка должна иметь форму шара
- Диаметр экситона должен быть сравним с размером квантовой точки

Правильный ответ: Диаметр экситона должен быть сравним с размером квантовой точки

48. Как получают ультрадисперсный алмазный порошок?

- Методом испарения и конденсации
- Детонационным синтезом
- Плазмохимическим синтезом
- Механохимическим синтезом

Правильный ответ: Детонационным синтезом

49. Какие физические силы не учитываются в седиментационном методе измерения размеров малых частиц?

- Гравитационные силы
- Силы трения, связанные с вязкостью
- Силы Ван-дер-Ваальса
- Выталкивающая сила

Правильный ответ: Силы Ван-дер-Ваальса

50. Кому и когда присуждена Нобелевская премия за работы в области высокодисперсных систем?

- Сведбергу в 1929 г.
- Ландау в 1962 г.
- Гинзбургу в 2004 г.
- Прохорову в 1964 г.

Правильный ответ: Сведбергу в 1929 г.

51. Из каких веществ не получают нанотрубки ?

- Углерод.
- Дихалькогениды MX_2 ($M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re; X = S, Se, Te$).
- Халькогениды $InS, ZnS, Bi_2S_3, CdS, CdSe, Ag_2S$.
- Нитрид, карбид и карбонитрид бора.
- $TiO_2; VO_2; V_2O_5$.
- Вода

Правильный ответ: Вода

52. Какие из следующих эффектов нельзя отнести к химическим размерным эффектам ?

- Катализ на малых металлических частицах (Pd, Pt, Rh),
- Снижение температуры начала твердофазных реакций ($MgO + Nb_2O_5 = MgNb_2O_6$) на 100-200 К и более.
- Суперпарамагнитный эффект

Правильный ответ: Суперпарамагнитный эффект

53. Назовите химические методы, которые не используются для получения малых частиц и нанокристаллических порошков.

- Термическое разложение (пиролиз) в газовой фазе и в растворах
- Термическое восстановление
- Плазмохимический синтез
- Осаждение из коллоидных растворов
- Титрование

Правильный ответ: Титрование

54. Если пересыщение - есть отношение ионного произведения IP к произведению растворимости K_{sp} , то как меняется вероятность образования зародышей наночастиц труднорастворимых соединений с увеличением IP/K_{sp} ?

- Возрастает

- Убывает
- Не меняется.

Правильный ответ: Возрастает

55. Глаз человека замечает осадок в растворе при содержании в 1 миллилитре раствора 10-5 грамм твердого вещества. Можно ли заметить образование осадка, состоящего из наночастиц хлорида свинца $PbCl_2$, если в пробирке смешать 1 мл 0.001 М раствора $Pb(NO_3)_2$ и 2 мл 0.001 М раствора $NaCl$?
Произведение растворимости хлорида свинца равно $1.6 \cdot 10^{-5}$.

- Можно
- Нельзя
- Только в ультрафиолетовом свете
- Только в инфракрасном свете
- Только с использованием очков, поляризующих видимый свет

Правильный ответ: Нельзя

56. Для синтеза наночастиц методом обратной мицеллы приготовили седиментационно устойчивую, разбавленную обратную эмульсию “вода H_2O /бензол C_6H_6 ” с массовой долей бензола ~99.9 %. Температуры кипения и кристаллизации бензола при нормальном атмосферном давлении равны, соответственно, $t_{кип}(C_6H_6) = 80.1^\circ C$, $t_{кр}(C_6H_6) = 5.5^\circ C$. Какова максимальная температура проведения синтеза ?

- Немного больше $80.1^\circ C$
- Равна $100^\circ C$
- Немного меньше $80.1^\circ C$
- Равна $80.1^\circ C$
- Меньше $5.5^\circ C$

Правильный ответ: Немного меньше $80.1^\circ C$

57. Для синтеза наночастиц методом обратной мицеллы приготовили седиментационно устойчивую, разбавленную обратную эмульсию “вода H_2O /бензол C_6H_6 ” с массовой долей бензола ~99 %. Температуры кипения и кристаллизации бензола при нормальном атмосферном давлении равны, соответственно, $t_{кип}(C_6H_6) = 80.1^\circ C$, $t_{кр}(C_6H_6) = 5.5^\circ C$. Каким образом будет изменяться температурный интервал проведения синтеза при незначительном уменьшении массовой доли бензола в обратной эмульсии ?

- Незначительно расширяться
- Незначительно сужаться

- Оставаться неизменным

Правильный ответ: Незначительно расширяться

58. Как формируют слой «самоорганизующихся» квантовых точек на поверхности подложек?

- Метод CVD
- Метод Лэнгмюра-Блоджетт
- Метод ALD
- Жидкофазная эпитаксия

Правильный ответ: Метод CVD

59. Каким методом нельзя определить размеры наночастиц?

- ИК
- ПЭМ
- Динамическое светорассеяние
- Рентгеновская дифракция
- Термогравиметрия

Правильный ответ: Термогравиметрия

60. Капсид – это...

- «Вектор» для доставки лекарств
- Ингибитор коррозии наночастиц
- Нанотрубка, закрытая с одного конца «крышечкой»
- Вирус

Правильный ответ: «Вектор» для доставки лекарств

61. Кантилевер – это....

- «Уровень», определяющий горизонтальность положения приборов на плоскости
- Микроскопический «зонд»
- Электронный уровень с инверсной заселенностью в полупроводниковых лазерах
- Метрологический шаблон, изготовленный по кремниевой технологии

Правильный ответ: Микроскопический «зонд»

62. Кто предложил использовать «координату дисперсности» в описании и интерпретации корреляционных зависимостей между составом, структурой и свойствами веществ и материалов:

- Тананаев
- Ребиндер
- Дрекслер
- Фейнман
- Ломоносов

Правильный ответ: Тананаев

63. Дисперсоид – это:

- Любой тип коллоидного раствора
- Один из типов ионных проводников
- Каталитическая система
- Дисперсионно-упрочненный сплав
- Тиксотропная система

Правильный ответ: Один из типов ионных проводников

64. Бакминстерфуллерен назван так

- В честь одноименной провинции в Германии
- В честь замка во Франции
- По имени человека (инженера и дизайнера)
- По имени первооткрывателя

Правильный ответ: По имени человека (инженера и дизайнера)

65. Какова обычная форма наночастиц платины

- Глобулы
- Иглы или пластинки
- Октаэдр или куб
- Эллипсоид
- Икосаэдр

Правильный ответ: Икосаэдр

66. Какое из приведенных ниже названий не связано с обозначениями типов углеродных трубок

- Зигзаг
- Кресло
- Многостенные
- Открытые
- Изолированные

Правильный ответ: Изолированные

67. Электронный спектр экситона можно уподобить

- Электронному спектру плазмона
- Водородоподобному атому
- Тяжелым возбужденным молекулам (типа йода)
- Синглетному кислороду

Правильный ответ: Водородоподобному атому

Викторина для юных нанотехнологов

Фестиваль науки - праздник. Праздник - это радость знания и радость бытия. А, с другой стороны, хочется не только знать и уметь, но и еще и отдохнуть душой, окунуться в атмосферу, сменить обстановку и пр. Вот мы и решили все это вместе совместить. Чтобы можно было никуда не ходить, чтобы было весело, чтобы праздник пришел, а знания никуда не ушли. Иными словами, Вашему вниманию предлагается шуточная викторина. Всего 10 вопросов! У каждого - один верный ответ. Проверьте свои интуитивные знания. И даже если ошибетесь случайно - этого никто не увидит, не заметит, и вообще важно не это, а что наука - это праздник.

Да здравствует Фестиваль!

Все вокруг говорят о квантовых точках, что, мол, они почти все могут. Что же это такое, «квантовая точка»?

- большой атом с магическим числом нуклонов
- маленькая молекула с многоцентровыми связями
- пылинка полупроводника
- соринка в сверхпроводнике 2 рода
- микрократер, оставленный алмазным индентором атомно-силового микроскопа

Правильный ответ: пылинка полупроводника

Под квантовой точкой, как правило, понимают наночастицу (обычно кристаллического строения), обладающую полупроводниковыми свойствами. Именно поэтому (то есть в силу наноразмера) такую частицу называют «точкой». Квантовая она потому, что уровни, слившиеся в зоны в объемном

полупроводнике, дискриминируются и дают возможность провести аналогию квантовой точки с «искусственным атомом» (так ее называл нобелевский лауреат Жорес Иванович Алферов).

Мистическое и злобное существо «гном» можно рассматривать как символ нанотехнологий. Почему? Потому что он:

- злой
- маленький
- богатый
- скрытный
- все вышеперечисленно

Правильный ответ: маленький

Приставка «нано» (одна миллиардная) происходит от греческого «нанос», то есть «гном, карлик» - «маленький» иными словами

3. Завод А произвел 1000 т нанопорошка для зубной пасты по цене 3 копейки за грамм, а завод Б - 123 тонны нанопорошка для крема обуви "Киви" по цене 1 рубль за килограмм. Сколько составит финансовая выручка от продажи высокотехнологичной продукции мирового уровня для обоих заводов?

- нисколько
- несколько
- 1123 тонны
- 10 рублей
- больше 1000 рублей

Правильный ответ: нисколько

поскольку нанопорошки для зубной пасты и крема для обуви пока не являются высокотехнологической продукцией и вообще не относятся к области наноматериалов

4. Что такое «кантилевер»?

- важная часть АСМ
- штатная часть медицинского наноробота
- золотая игла акупунктурной наномедицины
- форма существования нитевидных кристаллов

- нановесы

Правильный ответ: важная часть АСМ

Кантилевер (cantilever) – консоль, кронштейн, одна из основных частей сканирующего зондового микроскопа

5. Что такое «кубит»?

- кубический бит
- единица измерений расстояний в наном мире
- элемент квантового компьютера
- одно из четырех квантовых чисел электрона
- поток магнитного поля в устройствах спинтроники

Правильный ответ: элемент квантового компьютера

Внутренние состояния нейтральных атомов, находящихся в узлах решетки при температуре ~ 10 мкК, предполагается использовать в качестве логических состояний квантовых битов (кубитов) для проведения квантовых вычислений.

6. Американский физик Фейнман призывал исследовать то, где много места.

Его много где?

- у нас
- у них
- вверху
- внизу
- побоку

Правильный ответ: внизу

Конечно, упомянутое выражение встречалось впервые в лекции Ричарда Фейнмана «Там внизу много места» (1959) ("There's plenty of room at the bottom"), в которой будущий нобелевский лауреат немножко пофантазировал на тему использования атомов в качестве «стройматериалов».

7. Многие ученые упоминают в своих статьях аббревиатуру

- SQUID (кальмар по - английски). Что же это такое?
- действительно кальмар (морская тварь)
- прибор для точного измерения величины магнитного потока
- улучшенный ампервольтметр

- прибор для измерения температуры холодной плазмы
- метод получения планарных наноматериалов

Правильный ответ: прибор для точного измерения величины магнитного потока

Аббревиатура переводится как Superconducting Quantum Interferometer Device, это устройство, использующее эффект туннелирования сверхпроводящих носителей заряда (куперовской пары) через тонкую диэлектрическую прослойку (эффект Джозефсона), что позволяет почувствовать даже единичный квант магнитного поля, проникший через контур (рамку с джозефсоновским контактом). Именно приборы такого класса позволяют эффективно определять магнитные свойства наноматериалов в силу своей уникально высокой чувствительности.

8. Когда солдаты идут в ногу по мосту, мост раскачивается и падает из-за резонанса. Резонанс – вообще страшное явление, разрушительное. А с какими классами химических веществ связан плазмонный резонанс?

- с углеродными наноматериалами
- с биополимерами
- с металлами
- с тонкопленочными гетероструктурами на сапфире, генерирующими вторую гармонику
- с наноалмазами

Правильный ответ: с металлами

В физике плазмон называется квазичастица, являющаяся квантом плазменных колебаний (например, электронного газа в металлах), аналогично тому, как фотон и фонон являются квантами световой и звуковой волн соответственно. Плазмон может взаимодействовать с фотоном, образуя квазичастицу поляритон. Так называемые поверхностные плазмоны полностью локализуются на поверхности. Поверхностный плазмонный резонанс может быть использован в оптической обработке сигналов, поверхностной спектроскопии и сенсорной нанотехнологии.

9. Анализ величины «двумерного давления» при получении наноматериалов важен в технологии

- получения плоских фракталов путем микровзрыва
- при сборе нефтяной пленки у берегов Ирландии

- при анализе оптически-чистых кристаллов с эффектом двулучепреломления
- при движении фронта кристаллизации в градиенте магнитного поля
- при получении пленок методом Лэнгмюра-Блоджетт.

Правильный ответ: при получении пленок методом Лэнгмюра-Блоджетт.

В данном методе используется так называемая лэнгмюровская ванна с растворителем.

На поверхность растворителя помещается капля поверхностно-активного вещества. Рабочая площадь ванны ограничена подвижными барьерами - с их помощью площадь можно менять. Амфифильные молекулы вещества имеют гидрофобный “хвост” (чаще всего зигзагообразную углеводородную цепочку) и гидрофильную “голову” (например, гидроксильную группу). Благодаря такому строению они не тонут в воде и ориентируются единообразно относительно поверхности - “хвостами” вверх. Концентрация раствора рассчитывается таким образом, чтобы молекулы исследуемого вещества (после испарения растворителя) плавали свободно. Следующий этап – формирование конденсированного монослоя с помощью подвижного барьера - осуществляется за счет уменьшения рабочей площади ванны. Для характеристики структуры монослоя строят изотерму сжатия - зависимость размера площади, приходящейся на одну молекулу, от поверхностного давления (регистрируется изменяющаяся площадь рабочей поверхности ванны и с помощью весов Вильгельми измеряется соответствующее поверхностное давление). Изучив фазовое состояние монослоя данного вещества, можно понять, в каком диапазоне параметров эксперимента удастся получить монослой с заранее заданной структурой, чтобы потом в виде пленки перенести их на подложку.

10. Нанотрубки из дисульфида молибдена могут применяться в

- военных нанотехнологиях в качестве отравляющего вещества
- в медицине в качестве смазки при протыкании человека специальными иглами
- в гоночном автомобилестроении в качестве дисперсионного топлива
- в быту в качестве излучающего слоя люминесцентных ламп
- нигде, так как таких трубок вообще не существует.

Правильный ответ: в медицине в качестве смазки при протыкании человека специальными иглами

Как известно, графит используется в виде твердой смазки. Нанотрубочные дисульфиды молибдена и вольфрама в этом отношении обладают еще более перспективными характеристиками. Их можно использовать не только в подшипниках или как присадку к смазочным маслам:

еще одна возможность – использование в качестве смазки при хирургических операциях с участием пунктирующих наконечников или катетеров. В этом случае хирургический инструмент проникает в человеческий организм «как по маслу», без боли, по крайней мере, с использованием меньшей дозы анестетика. Вторая важная область практического применения – устройства наноионики и создание новых поколений литий-ионных аккумуляторов. Доказана также эффективность применения сульфидных нанотрубок в качестве катализаторов – специфических веществ, в тысячи раз ускоряющие химические превращения – такие материалы незаменимы в тонком органическом синтезе.

11. Какое из перечисленных ниже явлений связано с метаматериалами?

- Обратный эффект Доплера
- Суперлинза для преодоления дифракционного барьера
- Шапка-невидимка
- Обратный эффект Вавилова-Черенкова
- Всё вышеперечисленное

Правильный ответ: Всё вышеперечисленное

К метаматериалам относят материалы со специальными оптическими свойствами, определяемыми на уровне наноскопических размеров. Метаматериалы обладают отрицательным индексом преломления света. Впервые на возможность существования таких материалов и их свойства указал в 1968 году советский физик В.Г. Веселаго. Позднее, в конце 90х годов 20го века, английский физик сэр Джон Пендри разработал теорию распространения электромагнитных волн в метаматериалах.

Да здравствует альтернативная энергетика!

В настоящее время одними из перспективных устройств получения электрической энергии для широкого применения являются топливные элементы (ТЭ), работы по созданию которых активно ведутся во всем мире, в том числе и в нашей стране. В следующем году исполнится уже 170 лет с момента создания первого из перспективного семейства так называемых топливных элементов, которые являются важной составляющей частью активно развивающейся альтернативной энергетике, призванной решить такие глобальные задачи, как борьба с "энергетическим голодом" и экологические проблемы. Ниже приводится ряд простых вопросов, которые

позволят Вам проверить свои базовые представления об источниках тока Будущего и использовании в них наноматериалов.

Группа ОНЭКСИМ - Норильский Никель при поддержке Российской Академии

Наук и Национальной Инновационной Компании "Новые энергетические проекты" (НИК-НЭП) - являются спонсорами второй Всероссийской Интернет-олимпиады по нанотехнологиям.

1. Почти 170 лет назад был сделан шаг, способный изменить энергетику будущего и нашу повседневную жизнь - изобретен топливный элемент. Кто это сделал?

- Александро Вольта
- Луиджи Гальвани
- Вильям Гров
- Герман Вальтер Нернст
- Чарльз Лангер

Правильный ответ: Вильям Гров

Наиболее ранний из известных экспериментов с топливным элементом был выполнен в 1842 году британским физиком и юристом сэром Вильямом Гровом (William R. Grove, 1811-1896). В.Гров был первым, кто сделал реальный топливный элемент, но идея эффекта, лежащего в основе топливного элемента принадлежит немецкому ученому Христиану Фридриху Шонбайну (Christian Friedrich Schoenbein, 1799-1868). Уже в январе 1839 года он опубликовал данные о получении тока при соединении водорода и кислорода. В.Гров в это время также работал над этим явлением и они продолжили работу в этом направлении вместе. Первый электрический генератор мощности, основанный на топливном элементе, был продемонстрирован В.Гровом в 1844/1845 годах. Он состоял из десяти ячеек, соединенных последовательно, и запитывался водородом, получаемым в процессе реакции цинка с кислотой. Сам термин "топливный элемент" (Fuel Cell) появился позднее - он был предложен в 1889 году Людвигом Мондом и Чарльзом Лангером, пытавшимися создать устройство для выработки электричества из воздуха и угольного газа.

2. Какие материалы не могут быть использованы для эффективного хранения водорода путем сорбции, физико-химического или химического взаимодействия?

- Литий

- Углеродные нанотрубки
- Металлорганические каркасные соединения
- Озонид цезия
- Палладий

Правильный ответ: Озонид цезия

Озонид цезия CsO_3 является сильнейшим окислителем и, очевидно, не может никак быть использован для хранения водорода. Литий образует гидрид лития, взаимодействие которого с водой приводит к образованию водорода, остальные вещества (кроме CsO_3) обратимо поглощают существенное количество водорода.

3. Что такое "топливный элемент"?

- Устройство, использующее тепловую энергию отработанных ТВЭЛов ядерных реакторов
- Герметичная и безопасная "батарея" на основе наноматериалов
- Компактное устройство для обратимого преобразования альтернативной энергии в электрическую
- Устройство прямого преобразования энергии окисления газообразных и жидких веществ в разность потенциалов
- Устройство каталитического преобразования энергии разложения нефтепродуктов в поток электронов

Правильный ответ: Устройство прямого преобразования энергии окисления газообразных и жидких веществ в разность потенциалов

Топливный элемент непосредственно преобразует разность химических потенциалов по разные стороны от "мембраны" (на аноде и катоде), возникающую при диффузии (непрерывном потоке!) окислителя или восстановителя друг к другу и их последующего взаимодействия, в разность потенциалов на аноде и катоде (напряжение). При замыкании внешней цепи течет электрический ток, используемый для работы различных устройств, а через мембрану, разделяющую анодное и катодное пространство, селективно перемещаются ионы восстановителя (например, H^+ в случае водорода) или окислителя (например, O_2^- для кислорода). Суммарная химическая реакция эквивалентна реакции сжигания топлива, откуда очевидно происхождение названия "топливный элемент", однако электрическая энергия генерируется напрямую, без дополнительных стадий, при непрерывном подводе окислителя и восстановителя.

4. В топливном элементе могут использоваться следующие наноматериалы:

- наночастицы платины, палладия
- высокодисперсный диоксид кремния
- углеродные нанотрубки
- наночастицы сложных манганитов
- все вышеперечисленные

Правильный ответ: все вышеперечисленные

Все вышеперечисленные материалы могут использоваться при создании тех или иных типов топливных элементов - на основе протон- или кислород-проводящих мембран, дисперсоидов и т.д.

5. Какая из составных частей никогда не используется в устройстве топливного элемента?

- электрокатализатор
- поляризатор
- катод
- анод
- мембрана

Правильный ответ: поляризатор

В химических источниках тока может использоваться только ДЕполяризатор - слой, который препятствует поляризации - падению функциональных свойств ХИТ при замедленной диффузии компонентов.

6. Какое из топлив является наиболее "ядовитым" для платиносодержащих топливных элементов?

- Синтез-газ
- Меркаптаны
- Метанол
- Ацетальдегид
- Дейтерий

Правильный ответ: Меркаптаны

Явление отравления платиносодержащего каталитического слоя в топливном элементе характерно для серосодержащих веществ, то есть для меркаптанов.

7. Что пока нельзя отнести к преимуществам топливных элементов?

- Низкие температуры функционирования
- Снижение экологической нагрузки на среду обитания человека
- Высокий КПД
- Возможность миниатюризации
- Использование наноматериалов и нанотехнологий

Правильный ответ: Низкие температуры функционирования

К сожалению, многие топливные элементы (в зависимости от типа) нормально работают при температурах выше комнатной - 100, 200 и даже 700-800 град. Тем не менее, эта проблема в будущем может быть успешно решена.

8. Что тормозит развитие водородной энергетики в наибольшей степени?

- Существование орто- и пара-водорода
- Примеси радиоактивных изотопов (третия) в природном водороде и его соединениях
- Взрывоопасность водорода в сжиженном состоянии
- Высокая цена водорода и неразвитость инфраструктуры водородной энергетики
- Водородное охрупчивание металлических сплавов

Правильный ответ: Высокая цена водорода и неразвитость инфраструктуры водородной энергетики

Ключевой точкой развития водородной энергетики является дешевое, эффективное, безопасное производство водорода, что может позволить существенно снизить его стоимость на рынке и будет способно инициировать создание требуемой инфраструктуры. Просто в качестве примера: если для производства водорода путем электролиза воды используется электроэнергия теплоэлектростанции, работающей на буром угле, вряд ли такую цепочку можно назвать экологически чистой и эффективной!

9. Какие способы получения водорода не могут быть в реальности использованы?

- Фотолиз воды в присутствии наноматериалов на основе диоксида титана
- Термолиз водяных паров
- Каталитическое преобразование "газовых хвостов"
- Сепарация водорода на палладиевых мембранах

- Взаимодействие с водой магнией-содержащих гидридов

Правильный ответ: Термолиз водяных паров

Вода - термически (термодинамически) стабильное соединение. Равновесие в реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ смещается влево при очень высоких температурах, что делает этот процесс экономически бессмысленным (если только это не архаичный способ получения водорода путем взаимодействия нагретого водяного пара с железом).

10. Где в топливном элементе может использоваться палладий?

- В тоководах
- В защитном корпусе
- В каталитическом слое
- Питающие трубки, подводящие агрессивные компоненты топлива
- В аккумуляторе для хранения водорода

Правильный ответ: В каталитическом слое

Для аккумулятора палладий можно было бы использовать (1 объем палладия поглощает до 800-850 объемов водорода при комнатной температуре), однако это было бы весьма дорого и поэтому непрактично. Наиболее целесообразно использовать ультрадисперсный (нанокристаллический) палладий в составе каталитического слоя топливного элемента, "атомизирующего" молекулы водорода для процесса его взаимодействия с кислородом.