

IX Всероссийской интернет - олимпиады по нанотехнологиям

«Нанотехнологии - прорыв в будущее!»

# Оглавление

ТРЕНИРОВОЧНЫЙ ТУР	4
Простые вопросы	4
1 задача	4
2 задача	4
3 задача	4
4 задача	5
5 задача	5
Более сложные задачи	5
1. Модификация фуллерена	5
2. Пирофорный нанопорошок	6
3. Нанотехнологии бобоводства	7
ЗАДАЧНЫЙ ТУР	9
Химия	9
Простые задачи	9
Более сложные задачи	11
Задача 1. Окрашивание стекла наночастицами	11
Задача 2. Уникальный белок	13
Задача 3. История фуллерена C <sub>60</sub>	15
Математика	18
Простые задачи	18
Задача 1. Потенциалы и кластеры	18
Задача 2. Загадочный октаэдр	20
Задача 3. Плоские нанотрубки	22
Задача 4. Оптический диск	23
Задача 5. ДНК палиндромы	24
Более сложные задачи	26
Задача 6. Нанокластер как луковица	26
Задание 7. Многогранники Х <sub>60</sub>	27
Задание 8. Икосаэдрические фуллерены и сетка шестиугольников	31
Физика	35
Вариант 1	35
Задача1.	35
Задача 2.	36
Задача 3.	36
Задача 4.	37
Задача 5.	38
Задача 6. Наносенсор.	38
Задача 7. Термоэлектрические нанонити	39
Задача 8. Графеновый аэрогель	40

Биология	42
Простые вопросы	42
Задача 1	42
Задача 2	42
Задача 3	43
Задача 4	44
Задача 5	46
Сложные задачи	47
Задача 6. Тромбы и нанороботы	47
Задача 7. Клеточные механизмы памяти	48
Задача 8. Прионы	51

# Тренировочный тур

# Простые вопросы

## 1 задача

Ниже приведены уравнения реакций получения различных наночастиц (для них приведены только брутто-формулы). Все коэффициенты расставлены. Завершите эти уравнения, заполнив пропуски. Подчеркните формулы наночастиц.

$$C_6H_6 \rightarrow 6... + 3...$$
  
 $Ni(C_5H_7O_2)_2 + ... \rightarrow ... + 2C_5H_8O_2$   
 $H_2MoO_4 + C_6H_8O_7 + 2... \rightarrow MoS_2 + C_5H_6O_5 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3 + 3...$   
 $2HAuCl_4 + 3C_6H_8O_7 \rightarrow 2Au + 3C_5H_6O_5 + 3... + 8...$   
 $4CuSO_4 + 2NaH_2PO_2 + 4H_2O \rightarrow 4... + Na_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 2...$ 

#### Решение:

$$\begin{split} &C_{6}H_{6} \rightarrow 6\underline{\textbf{C}} + 3\textbf{H}_{2} \\ &\text{Ni}(C_{5}H_{7}O_{2})_{2} + \textbf{H}_{2} \rightarrow \underline{\textbf{Ni}} + 2C_{5}H_{8}O_{2} \\ &H_{2}MoO_{4} + C_{6}H_{8}O_{7} + 2\textbf{H}_{2}\textbf{S} \rightarrow \underline{MoS}_{2} + C_{5}H_{6}O_{5} + (NH_{4})_{2}CO_{3} + 2NH_{3} + 3\textbf{H}_{2}\textbf{O} \\ &2HAuCl_{4} + 3C_{6}H_{8}O_{7} \rightarrow 2\underline{Au} + 3C_{5}H_{6}O_{5} + 3\textbf{CO}_{2} + 8\textbf{HCl} \\ &4CuSO_{4} + 2NaH_{2}PO_{2} + 4H_{2}O \rightarrow 4\underline{Cu} + Na_{2}SO_{4} + 3H_{2}SO_{4} + 2\textbf{H}_{3}\textbf{PO}_{4} \end{split}$$

# 2 задача

Масса одной углеродной нанотрубки составляет 2,99·10<sup>-19</sup> г. Сколько атомов углерода входит в состав этой частицы?

## Решение:

Молярная масса нанотрубки:

$$M(C_n) = 2,99 \cdot 10^{-19} \,\mathrm{r} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \,\mathrm{моль}^{-1} = 180 \,000 \,\mathrm{г/моль},$$
  $n = 180 \,000 \,/\,12 = \mathbf{15} \,\mathbf{000}$ 

## 3 задача

Сколько наноалмазов радиусом 5 нм теоретически можно получить из 1 г тринитротолуола  $C_7H_5(NO_2)_3$ ? Плотность алмаза 3,5 г/см<sup>3</sup>.

#### Решение:

$$\nu(C) = 7\nu(THT) = 7/227 = 3,08\cdot10^{-2}$$
 моль  $m(C) = 3,08\cdot10^{-2}\cdot12 = 0,370$  г.

$$V(C) = 0.370 / 3.5 = 0.106 \text{ cm}^3 = 1.06 \cdot 10^{20} \text{ Hm}^3$$
  $(1 \text{ cm}^3 = (10^7 \text{ Hm})^3 = 10^{21} \text{ Hm}^3)$ 

V(наноалм.) =  $1/6 \pi d^3 = 65,4 \text{ нм}^3$ 

 $N(\text{наноалм.}) = 1,06.10^{20} / 65,4 = 1,62.10^{18}.$ 

## 4 задача

Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 200 нм, а второго – 50 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз?

#### Решение:

Пусть в образце содержится N сферических частиц радиуса r и плотности  $\rho$ . Удельная поверхность:

$$S_{_{\mathrm{YA}}} = rac{S}{m} = rac{S}{
ho V} = rac{N \cdot 4 \pi r^2}{
ho N \cdot rac{4}{3} \pi r^3} = rac{3}{
ho r} \sim rac{1}{r}.$$

Удельная поверхность обратно пропорциональна радиусу. Она больше у второго материала в 4 раза.

#### 5 задача

В реакции фуллерена C<sub>60</sub> с избытком монохлорида иода ICl образовалось вещество, молекула которого тяжелее исходного фуллерена на 49.3%. Установите формулу продукта реакции.

#### Решение:

 $M(X) = 720 \cdot 1.493 = 1075 г/моль$ 

 $M(X) - M(C_{60}) = 355$  г/моль, что соответствует 10 молям Cl.

Формула продукта –  $C_{60}Cl_{10}$ .

## Более сложные задачи

# 1. Модификация фуллерена

Высокая электроотрицательность фуллерена  $C_{60}$  позволяет использовать его при изготовлении солнечных батарей, в наноэлектронике и наномедицине. Еще большую электроотрицательность имеют фторфуллерены. Высшим полифторфуллереном является  $C_{60}F_{48}$ , который получают прямым фторированием фуллерена. Обработка  $C_{60}$  фторидами металлов, находящихся в высших степенях окисления (MnF<sub>3</sub>, CeF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtF<sub>6</sub> и т.п.) приводит к фторфуллеренам с меньшим содержанием фтора. В одном из них  $\omega_{C}$  = 67.82 %.

1. Определите молекулярную формулу этого полифторфуллерена.

В 2010 г. было изучено взаимодействие  $C_{60}$  с  $AsF_5$  в жидком  $SO_2$ . После окончания реакции и упаривания летучих продуктов был выделен продукт **A**, содержащий 65.61 масс.% углерода.

Наилучший выход **A** достигается при соотношении  $C_{60}$ :As  $F_5 = 1:3$ . Полученное соединение – очень эффективный акцептор электронов. Оно легко восстанавливается, например, иодидом натрия. Кроме того, **A** даже при комнатной температуре проявляет слабую электрическую проводимость. Однако в отличие от обычных полифторфуллеренов **A** оказался неустойчивым на воздухе, а продукт его восстановления не содержит фтора.

- 2. Определите формулу вещества А и предположите его возможное строение.
- 3. Напишите уравнения реакции образования **A** и реакции **A** с иодидом натрия.

Примечание: поскольку молекулы полигалогенфуллеренов содержат большое число атомов, для расчета необходимо использовать точные, а не округленные атомные массы элементов.

#### Решение:

- 1. Соединение имеет формулу  $C_{60}F_n$ . Содержание углерода в нем равно 720.66/(720.66 + 18.998n) = 0.6782. Тогда 231.908 = 12.884n. Отсюда  $n = 18.970 C_{60}F_{18}$ .
- 2. Рассчитаем молекулярную массу **A**. Она равна 720.66/0.6561 = 1098.4. Если соединение **A** содержит только углерод и фтор, это значение близко соответствует молекулярной формуле  $C_{60}F_{20}$ . Такое соединение действительно существует, однако оно ведет себя аналогично другим полифторфуллеренам. Если предположить, что **A** содержит также мышьяк, получаем возможные ответы:  $C_{60}AsF_{16}$  (M = 1099.55),  $C_{60}As_2F_{12}$  (M = 1098.48),  $C_{60}As_3F_8$  (M = 1097.41). Электрическая проводимость **A** говорит о том, что это ионное соединение. Тогда оптимальное соотношение  $C_{60}:AsF_5$  для синтеза **A** (1:3) и рассчитанная молекулярная масса свидетельствуют в пользу  $C_{60}As_2F_{12}$ , причем соединение имеет формулу  $C_{60}^2+(AsF_6-)_2$ . Оно образуется в результате окислительно-восстановительной реакции, в которой  $AsF_5$  выступает в качестве окислителя, превращаясь в  $AsF_3$ .
- 3.  $C_{60} + 3 \text{ AsF}_5 = C_{60}^{2+} (\text{AsF}_{6^-})_2 + \text{AsF}_3$  $C_{60}^{2+} (\text{AsF}_{6^-})_2 + 2 \text{ NaI} = C_{60} + 2 \text{ NaAsF}_6 + I_2$

# 2. Пирофорный нанопорошок

Для приготовления пирофорного нанопорошка металла юный химик использовал двухосновную кислоту  ${\bf A}$ , содержащую 26.67% углерода по массе, и розовый порошок  ${\bf B}$  (содержит 10,1% углерода по массе), разлагающийся кислотой с выделением газа, имеющего плотность при н.у. 1.97 г/л . В результате реакции был получен розово-красный осадок вещества  ${\bf B}$ , чернеющий под действием сероводорода и становящийся коричневым под действием раствора гипохлорита натрия. При нагревании вещества  ${\bf B}$  до 400°C в инертной атмосфере был получен нанопорошок металла  ${\bf \Gamma}$  с размером частиц 50 нм. На воздухе порошок самораскаляется, постепенно превращаясь в черно-коричневый порошок  ${\bf Д}$ , содержащий 21.3% кислорода по массе.

- 1) Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций.
- 2) Приведите примеры получения пирофорных порошков других металлов.

#### Решение:

1) Из описания химических свойств можно предположить, что речь идет о соединениях кобальта. Этот вывод можно подтвердить выводом формулы оксида  $\mathbf{A}$ . В общем случае для оксида  $\mathbf{MO}_x$ , где  $\mathbf{x} = 0.5$ ; 1; 1,5; 2 и.т.д. имеем  $16\mathbf{x}/(\mathbf{M}+16\mathbf{x}) = 0.213$ . При  $\mathbf{x} = 1$ ,  $\mathbf{M} = 59$ , кобальт. Выделяющийся при действии на вещество  $\mathbf{B}$  газ – углекислый ( $\mathbf{M} = 1.97 \cdot 22.4 = 44$  г/моль). Значит, вещество  $\mathbf{E}$  – карбонат кобальта  $\mathbf{CoCO}_3$ . Проверяем по массовой доле углерода: 12/(59+60) = 0.101. Органическая кислота  $\mathbf{A}$ , по-видимому, содержит в своем составе углерод, водород и кислород, ее формула  $\mathbf{C}_x\mathbf{H}_y\mathbf{O}_z$ . Массовая доля углерода равна  $12\mathbf{x}/(12\mathbf{x}+\mathbf{y}+16\mathbf{z}) = 0.267$ . Получаем,  $32.9\mathbf{x} = \mathbf{y} + 16\mathbf{z}$ . Перебором ( $\mathbf{x} = 2$ ,  $\mathbf{3}$ ,  $\mathbf{4}$ ;  $\mathbf{y} = 3$ ,  $\mathbf{4}$ ,  $\mathbf{4}$ ,  $\mathbf{6}$ ;  $\mathbf{z} = 2$ ,  $\mathbf{3}$ ,  $\mathbf{4}$ ) получаем  $\mathbf{x} = 2$ ,  $\mathbf{y} = 2$ ,  $\mathbf{z} = 4$ , что соответствует двухосновной щавелевой кислоте  $\mathbf{H}_2\mathbf{C}_2\mathbf{O}_4$ :  $\mathbf{HOOC-COOH}$  (вещество  $\mathbf{A}$ ). Вещество  $\mathbf{B}$  – оксалат кобальта  $\mathbf{CoC}_2\mathbf{O}_4$ ,  $\mathbf{\Gamma}$  – металлический кобальт.

$$CoCO_3 + H_2C_2O_4 = CoC_2O_4 + CO_2 + H_2O$$
 $CoC_2O_4 + H_2S = CoS$  (черный осадок) +  $H_2C_2O_4$ .
 $2CoC_2O_4 + 3NaClO + 8NaOH = 2Co(OH)_3$  (коричневый) +  $3NaCl + 4Na_2CO_3 + H_2O$ 
 $CoC_2O_4 = Co + 2CO_2$ 

2) Можно получить пирофорные железо и никель разложением оксалатов, формиатов, цитратов, тартратов.

# 3. Нанотехнологии бобоводства

Бобовые культуры, такие как горох, бобы, люпин являются ценным источником пищевого и кормового белка. Повышение их урожайности – весьма важная задача, актуальная для всех стран.

В её решении решил принять участие и юный, но уже известный гном Кобдик. Для изготовления суперудобрения для бобовых культур он взял лампочку, разбил её и аккуратно срезал проволочки, на которых висела вольфрамовая нить. Далее он сплавил их с калиевыми щёлочью и селитрой, потом полученный плав растворил в воде. Затем он добавил сульфат аммония и прокипятил раствор, после чего добавил ещё серной кислоты до кислого значения рН. В полученный кипящий раствор Кобдик кинул щепотку аскорбиновой кислоты и ещё некоторое время нагревал раствор. Затем он аккуратно нейтрализовал его до рН 5,5, охладил и опрыскал им плантацию гороха.

Урожай в тот год был просто небывалый.

- 1) Опишите процессы, которые провёл Кобдик и поясните его выбор реакций и реагентов. Напишите уравнения проведённых реакций.
- 2) Какое вещество он получил в итоге, как и почему оно подействовало на урожайность гороха?
- 3) В этой работе Кобдика присутствует одна ошибка, которая, впрочем, не повлияла на итоговый результат. Найдите и поясните её. Объясните, почему она не повлияла на итоговый результат.

#### Решение:

1) Разбив лампочку, Кобдик добыл металлический молибден. При сплавлении с щёлочью и селитрой он получил молибдат калия:

$$Mo + 2KOH + 3KNO_3 \rightarrow K_2MoO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

При кипячении с сульфатом аммония Кобдик удалил нитрит-ионы, которые могли остаться после переплавки селитры.

$$2KNO_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2N_2 + 4H_2O$$

Аскорбиновая кислота в сернокислой среде превратила молибдат-ион в молибденовую синь.

$$K_2M_0O_4 + C_6H_8O_6 + H_2SO_4 \rightarrow (MO_8O_{23}*H_2O, MO_4O_{11}*H_2O, MO_2O_5*H_2O) + C_6H_6O_6 + K_2SO_4 + H_2O_6$$

Затем – нейтрализация полученного кислого раствора.

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$$

Пояснения причин выбора реагентов.

Калиевые селитра и щёлочь нужны для окисления молибдена + одновременно это ценные калийные удобрения. Серная кислота как удобрение существенно лучше хлоридов. Нитриты – токсичные ионы, обладают некоторой мутагенной активностью. Впрочем, для растений они сравнительно малоопасны. Однако, для надёжности Кобдик полностью удалил их. Нагрев и кислая среда необходимы для получения молибденовой сини. Наконец, нейтрализация раствора гидроксидом калия превращает его в конечное удобрение.

- 2) Кобдик получил молибденовое микроудобрение, в виде наночастиц соединений молибдена. Наночастицы часто имеют существенно лучшую усвояемость, чем соответствующие ионы. Молибден жизненно необходим азотфиксирующим бактериямсимбионтам бобовых культур. Эффективная фиксация атмосферного азота обеспечивает рост растений и их урожайность.
- 3) Ошибка заключается в нейтрализации горячего раствора. Дело в том, что активность протонов существенно больше зависит от температуры, чем активность гидроксид-ионов. Поэтому при охлаждении рН повысится до величины порядка 7 7,5. Слабощелочной рН неопасен для растений, поэтому ошибка не повлияла на итог.

# Задачный тур

## Химия

(Автор задач 1-4 – В.В.Еремин, задачи 5 – А.А.Дроздов)

# Простые задачи

**1.** Нанокристалл селенида вольфрама имеет массу 2.84·10<sup>-18</sup> г и содержит 53.8% вольфрама по массе. Сколько всего атомов входит в состав нанокристалла? **(8 баллов)** 

#### Решение:

1 способ:

Найдем брутто-формулу селенида вольфрама:

$$v(W): v(Se) = (53.8/184): (46.2/79) = 1:2.$$
 Формула – WSe<sub>2</sub>.

Масса одной частицы WSe<sub>2</sub>:  $m(WSe_2) = (184+2.79) / 6.02.10^{23} = 5.68.10^{-22}$  г.

Число частиц WSe<sub>2</sub> в нанокристалле:  $N(WSe_2) = 2.84 \cdot 10^{-18} / 5.68 \cdot 10^{-22} = 5000$ .

Общее число атомов: 5000⋅3 = 15000.

2 способ.

Массы атомов вольфрама и селена:  $m(W) = 184 / 6.02 \cdot 10^{23} = 3.06 \cdot 10^{-22}$  г,  $m(Se) = 79 / 6.02 \cdot 10^{23} = 1.31 \cdot 10^{-22}$  г.

Число атомов вольфрама в наночастице:  $N(W) = 2.84 \cdot 10^{-18} \cdot 0.538 / 3.06 \cdot 10^{-22} = 5000$ .

Число атомов селена в наночастице:  $N(Se) = 2.84 \cdot 10^{-18} \cdot 0.462 / 1.31 \cdot 10^{-22} = 10000$ .

Общее число атомов: 5000 + 10000 = 15000.

Ответ. 15000 атомов (5 тыс. атомов W и 10 тыс. атомов Se).

2. Ниже приведены уравнения реакций получения различных наночастиц. Все коэффициенты расставлены, для наночастиц приведены простейшие (брутто) формулы Завершите эти уравнения, заполнив пропуски. В правой части каждого уравнения подчеркните формулу полученной наночастицы. (8 баллов)

... + NH<sub>4</sub>Cl 
$$\rightarrow$$
 BN + HCl + 3...  
4... + 2NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  4Cu + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3... + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> + 2...  $\rightarrow$  ... + 4C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH  
2Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6... + 3H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  ... + 6NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

## Решение:

 $H_3BO_3 + NH_4Cl \rightarrow BN + HCl + 3H_2O$ 

$$4CuSO_4 + 2NaH_2PO_2 + 4H_2O \rightarrow 4\underline{Cu} + Na_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_3PO_4$$
 $Ti(OC_3H_7)_4 + 2H_2O \rightarrow \underline{TiO_2} + 4C_3H_7OH$  (засчитывалась также реакция с  $H_2$ )
 $2Al(NO_3)_3 + 6NH_3 + 3H_2O \rightarrow \underline{Al_2O_3} + 6NH_4NO_3$ 

3. Двумерный наноматериал графан представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Чему равен объём водорода (при 25 °C и 100 кПа), который необходим для полного гидрирования 100 мг графена? (8 баллов)

#### Решение:

Каждый атом углерода в графене может присоединить один атом водорода, поэтому бруттоформула графана – СН.

Запишем уравнение реакции гидрирования в виде:

$$C + 1/2 H_2 \rightarrow CH$$

$$v(C) = 0.1 / 12 = 8.33 \cdot 10^{-3}$$
 моль,

$$v(H_2) = 8.33 \cdot 10^{-3} / 2 = 4.17 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

$$V(H_2) = vRT / p = 4.17 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 298 / 100 = 0.103 л = 103 мл.$$

Ответ. СН. 103 мл Н2.

**4.** При аэробном окислении циклогексана в присутствии нанокатализатора Au<sub>40</sub> образуется смесь соединений, в одном из которых массовая доля углерода на 12.2% меньше, чем в исходном углеводороде. Определите молекулярную и структурную формулу продукта реакции, если известно, что реакция окисления не затрагивает углеродный скелет **(8 баллов)**.

#### Решение:

Массовая доля углерода в циклогексане  $C_6H_{12}$ :  $\omega(C) = 6\cdot12 / 84 = 0.857 = 85.7\%$ . Массовая доля углерода в продукте реакции:  $\omega(C) = 85.7 - 12.2 = 73.5\%$ . Углеродный скелет не изменился, следовательно осталось 6 атомов углерода. Молярная масса вещества:

 $M(C_6H_xO_y) = 72 / 0.735 = 98$  г/моль, что соответствует молекулярной формуле  $C_6H_{10}O$ . Наиболее вероятный продукт – кетон, циклогексанон:

Принималось также эпокси-соединение

Интересное побочное решение:

*Ответ.* С<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O.

**5.** При нагревании органической соли железа(II) образуется высокодисперсный порошок металла, при этом масса твёрдого вещества при разложении уменьшается в 2.61 раза. Установите формулу соли, напишите уравнение реакции. **(8 баллов)** 

#### Решение:

Молярная масса соли:  $56.2.61 = 146 \, \text{г/моль}$ , на кислотные остатки приходится  $90 \, \text{г/моль}$ , это – формиат железа(II),  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$ .

Реакция разложения:  $Fe(HCOO)_2 \rightarrow Fe + H_2O^{\uparrow} + CO^{\uparrow} + CO_2^{\uparrow}$ ,

принималось также

 $Fe(HCOO)_2 \rightarrow Fe + H_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow$ .

# Более сложные задачи

Задача 1. Окрашивание стекла наночастицами

(Автор – А.А. Дроздов)

Протравное окрашивание стекла основано на диффузии катионов между пастой, нанесенной на поверхность изделия, и стеклофазой. Одно из веществ, используемых для приготовления пасты, представляет собой белый порошок **X**, насыщенный раствор которого даёт белый осадок с раствором хлорида бария. Раствор **X** реагирует с водным раствором хромата калия с образованием красного осадка **Y**, изоструктурного **X**. Массовая доля кислорода в **X** на 1.24% больше, чем в **Y**.

Окрашивание стекла происходит при нагревании изделия с нанесенной на него пастой при 600 °C. Затем высохшую пасту отделяют. Поверхность изделия приобретает характерный цвет. Если вещество **X** ввести в расплавленную стекломассу, а затем ее охладить, окраски стекла не возникает.

Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций. (6 баллов)

Какой элемент **Z** вводится в стекло при помощи протравы? Чем обусловлена окраска стекла? Почему она не возникает сразу при добавлении **X** в расплавленную стекломассу? Какие примесные ионы, содержащиеся в стекле, необходимы для реализации протравного окрашивания? Напишите уравнение реакции. Что надо сделать с таким стеклом для возникновения окраски? Предложите два других соединения элемента **Z**, которыми можно заменить **X**. Назовите еще два элемента, которые окрашивают стекла таким же образом, что и **Z**. (14 баллов)

#### Решение:

Можно предположить, что X – сульфат. Тогда Y– это хромат некоторого металла. Определим этот металл. Формулы сульфата и хромата –  $M(SO_4)_{n/2}$  и  $M(CrO_4)_{n/2}$ , где n – валентность металла. Составим уравнение:

$$\frac{16 \times 2 \times n}{M + 16 \times n + 32 \times n} - \frac{16 \times 2 \times n}{M + 26 \times n + 32 \times n} = 0,0124$$

решая квадратное уравнение, находим M = 108n.

При n = 1 M = 108, значит металл – серебро.

$$Ag_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2AgCl$$

$$Ag_2SO_4 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 \downarrow + K_2SO_4$$

Элемент Z - серебро Ag.

Окраска стекла обусловлена наночастицами серебра. При нанесении протравы происходит диффузия ионов серебра в приповерхностный слой стекла. Происходит ионный обмен между ионами серебра и ионами натрия в стекле. При наводке (длительном нагревании изделия при температуре 600 градусов Цельсия) ионы серебра восстанавливаются до металла примесями, находящимися в стекле. Здесь важную роль играют ионы железа(II):

$$Ag^+ + Fe^{2+} = Ag + Fe^{3+}$$
.

При длительном выдерживании в нагретом состоянии (наводке) образующиеся атомы серебра агрегируются в наночастицы, дальнейший рост которых затруднен вследствие высокой вязкости среды и отрицательного заряда концевых атомов кислорода, окружающих полость, в которой находится наночастица. Цвет такого стекла будет желтым.

Вместо сульфата серебра можно использовать его оксид, хлорид, нитрат, фосфат.

Помимо серебряной, известны медная и золотая протравы.

Баллы:

За определение неизвестных веществ X и Y – по 2 балла = 4 балла.

За определение элемента **Z** – (2 балла).

За указание о том, что окраска стекла обусловлена наночастицами серебра -( 2 балла)

За объяснение отсутствия окраски при добавлении  ${f X}$  в расплавленную стекломассу. (2 балла)

За формулу примесного иона, содержащегося в стекле, который необходим для реализации протравного окрашивания 2 балла.

За уравнение реакции восстановления серебра – (2 балла).

За ответ о том, что надо сделать со стеклом для возникновения окраски - (2 балла).

За формулы двух соединений, которыми можно заменить X – по 1 баллу, всего (2 балла).

За символы двух элементов, которые окрашивают стекла таким же образом, что и  ${\bf Z}$  – по 1 баллу, всего 2 балла.

## Итого 20 баллов.

## Задача 2. Уникальный белок

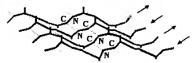
(Автор - Б.Н. Гарифуллин)

Всестороннее изучение уникальных свойств белка **X** может способствовать разработке принципиально новых наноразмерных пептидных материалов, имеющих широкие перспективы внедрения в различных областях человеческой деятельности.

Известно, что обе субъединицы **X** образованы многократно повторяющейся последовательностью из шести аминокислотных остатков. Соответствующий данной последовательности гексапептид **Y** образован остатками трех канонических аминокислот **A**, **B** и **C** в молярном соотношении 1:2:3, соответственно.

1. Установите аминокислоты **A-C**, если молярная масса гексапептида **Y** составляет 418.41 г/моль. Обязательно приведите логику своих рассуждений, позволяющую однозначно установить структуры **A-C** без применения метода слепого перебора вариантов. **(9 баллов)** 

При рентгеноструктурном анализе было выяснено, что молекулы **X** образуют множество антипараллельных



β-слоев, расстояние между которыми может иметь одно из двух значений: 0.35 нм или 0.57 нм (при этом указанные значения обязательно чередуются между собой). β-слои,

являясь важнейшим примером растянутой периодической структуры в белках, формируют не единую плоскую, а гофрированную структуру. Боковые радикалы аминокислот в таких структурах поочередно (по ходу пептидной последовательности, от N- к C-концу) направлены то вверх, то вниз от основной плоскости листа.

- 2. Исходя из приведенной информации, определите структуру Ү. (6 баллов)
- 3. Укажите, какие типы межмолекулярных связей участвуют в стабилизации упаковки β-слоев в белке **X**. **(2 балла)**
- 4. Исходя из структуры **X**, определите, какими свойствами должен обладать данный белок. **(3 балла)**

Справочная информация по каноническим аминокислотам

аминокислота	обозначение	М, г/моль	аминокислота	обозначение	М, г/моль
Аланин	Ala	89,098	Лейцин	Leu	131,174
Аргинин	Arg	174,202	Лизин	Lys	146,189
Аспарагин	Asn	132,119	Метионин	Met	149,207
Аспарагиновая	Asp	133,104	Пролин	Pro	115,132
кислота	1100	155,101	Tipomin		110,102
Валин	Val	117,147	Серин	Ser	105,093
Гистидин	His	155,156	Треонин	Thr	119,120
Глицин	Gly	75,067	Тирозин	Tyr	181,191
Глутамин	Gln	146,146	Триптофан	Trp	204,228
Глутаминовая	Glu	147,130	Фенилаланин	Phe	165,191
кислота		117,100		1110	100,101
Изолейцин	Ile	131,174	Цистеин	Cys	121,154

#### Решение:

1. Определим суммарную молярную массу аминокислот, образующих **Y**:  $M(\text{сум.}) = M(\textbf{Y}) + 5 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 418.41 + 90.08 = 508.49 г/моль$ 

Средняя молярная масса аминокислот, входящих в состав **Y**, составляет 508.49/6=84.8 г/моль. Только одна протеиногенная аминокислота имеет молекулярную массу меньше полученного значения — глицин (*M*=75.07 г/моль). Следующая за ним по массе аминокислота аланин "весит" больше (*M*=89.09 г/моль). Третьей по минимальной массе среди канонических аминокислот выступает серин (105,1 г/моль). Тем самым, **Y**, несомненно, содержит глицин, причем в наибольшем количестве, учитывая, насколько близко значение 75.09 к 84.8 г/моль при наличии как минимум одного тяжелого партнера с М≥105,1 г/моль. Отсюда на остаток после удаления трех глицинов приходится: 508.5 - 3·75.09=283.3 г/моль. Средняя молярная масса аминокислот в безглициновом остатке — 94.4 г/моль. Это значит, что **Y** в обязательном порядке содержит аланин. Так как значение 89.1 гораздо ближе к 94.4, чем 105.1, то в искомый гексапептид входят два остатка аланина, а третья аминокислота имеет молярную массу 283.3 - 2·89.1=105.1, что соответствует серину. Аминокислотный состав олигопептида **Y**: Gly<sub>3</sub>-Ala<sub>2</sub>-Ser.

(структуры **А-С** по 3 балла; всего 9 баллов)

2. С учетом того, что межплоскостное расстояние в  $\beta$ -слоях, равное 0.35 нм, крайне мало, то оно не может включать ничего кроме атомов водорода бокового радикала глицина (как пример: длина связи C-H составляет около 1Å). Никакие иные группы, включая метильную, в таких условиях сосуществовать не смогут без серьезной дестабилизации структуры за счет значительного отталкивания в рамках ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Тем самым, принимая во внимание периодичность расположения боковых радикалов относительно плоскости  $\beta$ -листа, остатки глицинов в структуре  $\mathbf{Y}$  не могут соседствовать с друг другом и разделены ровно одним остатком другой аминокислоты (аланина или серина). Другими словами, для олигопептида  $\mathbf{Y}$  в общем виде возможны варианты:

Для каждого варианта можно предположить по три возможности размещения остатков Ala и Ser. Тем самым, под условие подпадают <u>шесть</u> возможных гексапептидов, производных структур (1) и (2), где нижнее подчеркивание заменено на остатки Ala и Ser.

Боковые радикалы аланина и серина, будучи более объемными, чем атомы водорода, располагаются между плоскостями  $\beta$ -листов, разнесенными на дистанцию в 0.57 нм. Это означает, что  $\beta$ -складки в белке  $\mathbf{X}$  уложены по принципу "лицом к лицу, спина к спине": двойной слой Gly (3.5 Å) - двойной слой Ala/Ser (5.7 Å) - двойной слой Gly (3.5 Å) и т.д. (за каждый гексапептид — 1 балл, максимум — 6 баллов)

3. Межплоскостные взаимодействия включают уже упоминавшиеся выше ван-дерваальсовы взаимодействия, а также водородные связи (между гидроксильными группами серинов).

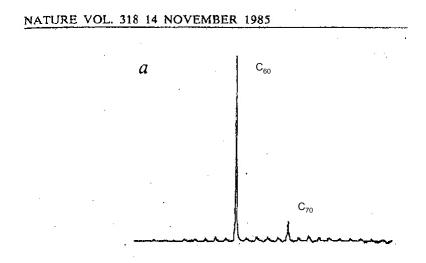
(по 1 баллу за каждое взаимодействие, всего – 2 балла)

4. Как аминокислотная (первичная), так и пространственная структура белка **X** высоко регулярна, сложена из больших сегментов вторичной структуры и поддерживается преимущественно взаимодействиями между различными полипептидными цепями. Это характерно для фибриллярных белков, имеющих вытянутую нитевидную структуру, в которой отношение длинной оси молекулы к короткой (степень асимметрии) превышает 80. Заметим, что высокую регулярность вторичной структуры фибриллярных белков задает регулярность их аминокислотной последовательности. В данной задаче рассматривался типичный фибриллярный белок – β-фиброин шелка. (З балла)

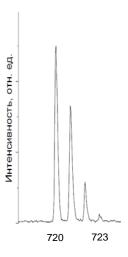
# Задача 3. История фуллерена С60

(Автор – М.В.Коробов)

1. Как известно, фуллерен  $C_{60}$  был открыт с помощью масс-спектрометра, прибора, определяющего массу молекул. Вот, как выглядел масс-спектр  $C_{60}$ :

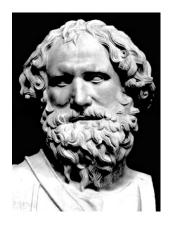


Позднее, на масс-спектрометре более высокого качества, был получен такой масс-спектр:



Почему в спектре появились дополнительные пики? Напишите формулы молекул, которым они соответствуют. (7 баллов)

2.





Как известно, фуллерен  $C_{60}$  имеет форму усеченного икосаэдра. Об этой пространственной фигуре рассуждали Архимед и Л. Да Винчи. Допустим, что эти ученые смогли синтезировать  $C_{60}$ . Можно было бы сегодня, через много сотен лет, отличить фуллерен Архимеда от фуллерена Л. Да Винчи по масс-спектру? Если да, то как? Считайте, что в нашем распоряжении есть идеальный масс-спектрометр, и пики любой величины будут обнаружены и измерены. (6 баллов)

3. Архимед и Л. Да Винчи оставили нам только рисунки, изображающие фуллерен С<sub>60</sub>. Допустим, что вместе с рисунками сохранились два засушенных цветка, сорванные когда-то учеными. Можно было бы сегодня, через много сотен лет, с помощью масс-спектрометра отличить цветок Архимеда от цветка Л. Да Винчи ? Если да, то как? (7 баллов)



#### Решение:

1. У элемента углерод, C, есть два стабильных изотопа, 12 и 13, содержание которых составляет 98, 9 и 1,1%. Линии в спектре относятся к молекулам  $^{12}$ C<sub>60</sub> (m=720),  $^{12}$ C <sub>59</sub>  $^{13}$ C (m=721),  $^{12}$ C<sub>58</sub>  $^{13}$ C<sub>2</sub>(m=722),  $^{12}$ C<sub>57</sub>  $^{13}$ C<sub>3</sub> (m=723).

На первой картинке из-за плохого разрешения прибора все эти пики слились в один пик,  $C_{60}$ , с массой m=720-723. Обратите внимание: первый бугорок (маленький пичок) справа от  $C_{60}$  на первом спектре соответствует массе 744. На втором спектре шкала вдоль оси «х» растянута (использован масс-спектрометр высокого качества), и пик « $C_{60}$ » распался на несколько пиков.

Если в ответе указывалось, что появление пиков связано с изотопами углерода, то такой ответ оценивался в 2 балла. Если точно указывались формулы для всех пиков, то это добавляло еще 5 баллов.

## (Максимальная оценка 7 баллов).

Если масса 722 связывалась с молекулой  $C60H_2$ , то такой ответ считался верным и давал 1 балл. В молекуле C60 много двойных связей, и присоединение двух атомов водорода в принципе возможно. А вот молекулы  $C_{60}H$  и  $C_{60}H_3$  образовываться не могут!

2. и 3. У углерода есть радиоактивный изотоп <sup>14</sup>С. В живой природе содержание этого изотопа поддерживается на постоянном уровне за счет контакта с атмосферой. Как только образец переходит из живой природы в неживую, например, цветок срывается и засушивается, содержание <sup>14</sup>С в образце начинает падать. Масс-спектрометр позволяет определить содержание остающегося в образце <sup>14</sup>С. Чем больше прошло времени, тем оно меньше. В цветке, засушенном Архимедом, <sup>14</sup>С меньше, чем в цветке Леонардо. Для фуллерена С<sub>60</sub>, объекта неживой природы, подобный анализ провести нельзя. Неизвестно, сколько <sup>14</sup>С было в фуллеренах в день синтеза.

Если в ответе говорилось, что определение возраста возможно с помощью изотопов углерода, это давало <u>2 балла.</u> Если назывался нужный изотоп (радиоактивный <sup>14</sup>С), это добавляло еще <u>2 балла</u>. Правильное описание метода определения давало до <u>7 баллов</u>. Максимальная оценка за задания 2. и 3. – 13 баллов.

Максимальная оценка за всю задачу – 20 баллов.

## Математика

# Простые задачи

## Задача 1. Потенциалы и кластеры

1. При моделировании нанокластеров широко используются парные потенциалы, описывающие энергию системы из двух атомов в зависимости от расстояния между ними:

$$U(r, HM) = -\frac{2.6 \cdot 10^{-3}}{r^{5}} + \frac{4.4 \cdot 10^{-5}}{r^{8}} (9B)$$

1. Найдите расстояние между центрами двух атомов  $\mathbf{r}_0$ , при котором энергия системы минимальна. (2,5 балла)

Парные потенциалы можно использовать для определения оптимальной формы нанокластеров, при этом суммарная энергия системы может быть представлена как сумма энергий всех возможных парных взаимодействий в кластере.



2. Сколько парных взаимодействий между атомами можно выделить в кластере из пяти атомов? Рассчитайте\* энергии представленных на рисунке кластеров (правильный пятиугольник, тригональная бипирамида, квадратная пирамида). На основании расчета расположите их в порядке уменьшения энергии. (5,5 баллов)

#### Решение:

1.Найдем экстремумы функции  $U(r, HM) = -\frac{2,6 \cdot 10^{-3}}{r^5} + \frac{4,4 \cdot 10^{-5}}{r^8}$ :

$$U'(r) = \frac{dU}{dr} = 0$$

$$\frac{dU}{dr} = 5\frac{A}{r^6} - 8\frac{B}{r^9} \text{, тогда} \quad 5\frac{A}{r_0^6} - 8\frac{B}{r_0^9} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{r_0^6} \left(5A - 8\frac{B}{r_0^3}\right) = 0 \quad \text{или} \quad 5A = 8\frac{B}{r_0^3} \quad \text{или} \quad r_0 = \sqrt[3]{8B/(5A)} = \sqrt[3]{8 \cdot 4,4 \cdot 10^5/(5 \cdot 2,6 \cdot 10^3)} = \sqrt[3]{0,027} = \textbf{0,30 hm}$$

Это и есть искомая точка минимума, поскольку  $\mathrm{U}'_{\scriptscriptstyle{-}}(r) < 0$  и  $\mathrm{U}'_{\scriptscriptstyle{+}}(r) > 0$  .

2. В системе из 5 атомов будет **10** парных взаимодействий (*0,5 балла*), поэтому каждое выражение для энергии кластера из 5 атомов содержит 10 слагаемых.

 $<sup>^</sup>st$ Расстояния между центрами ближайших атомов принять  $\mathbf{r_0}$ .

Найдем минимальную энергию пары атомов:

$$U(r_0) = -\frac{2.6 \cdot 10^{-3}}{0.3^5} + \frac{4.4 \cdot 10^{-5}}{0.3^8} \approx -\frac{2.6}{2.43} + \frac{4.4}{6.56} \approx -1.07 + 0.67 = -0.40 \text{ 3B}$$

<u>а) пятиугольник</u> (*1 балл*): 5 пар касающихся атомов и 5 пар атомов на диагоналях пятиугольника.

Диагональ пятиугольника (см. вспомогательные данные)  $(1+\sqrt{5})/2 \cdot r_0 \approx (1+2,2)/2 \cdot r_0 = 1,6 r_0$ 

 $U(пятиугольника) = 5U(r_0) + 5U(1,6r_0)$ 

$$U(1,6r_0) \approx -\frac{1,07}{1.6^5} + \frac{0,67}{1.6^8} \approx -\frac{1,07}{10.5} + \frac{0,67}{43} \approx -0,102 + 0,016 = -0,086 \text{ } 9B$$

U(пятиугольника) = 5(-0,4) + 5(-0,086) = -2,43 эВ

<u>б) квадратная пирамида</u> (**1 балл**): 8 пар касающихся атомов и 2 пары атомов на диагоналях квадрата.

 $U(квадратной пирамиды) = 8U(r_0) + 2U(1,4r_0)$ 

$$U(1,4r_0) \approx -\frac{1,07}{1,4^5} + \frac{0,67}{1,4^8} \approx -\frac{1,07}{5,38} + \frac{0,67}{15} \approx -0,199 + 0,045 = -0,154 \text{ } 9B$$

U(квадратной пирамиды) = 8(-0,4) + 2(-0,154) = -3,51 эВ

<u>в)</u> тригональная бипирамида (**1,5 балла**): 9 пар касающихся атомов (ребра бипирамиды) и одна пара атомов в противоположных вершинах бипирамиды. Расстояние между ними равно удвоенной высоте тетраэдра, т.е.  $2\sqrt{2/3} \cdot r_0 \approx 2 \cdot 1,4/1,7 \cdot r_0 \approx 1,65 \cdot r_0$ 

 $U(тригональной бипирамиды) = 9U(r_0) + U(1,65r_0)$ 

$$U(1,65r_0) \approx -\frac{1,07}{1.65^5} + \frac{0,67}{1.65^8} \approx -\frac{1,07}{12.2} + \frac{0,67}{55} \approx -0,088 + 0,012 = -0,076 \text{ } 9B$$

U(тригональной бипирамиды) = 9(-0,4) + (-0,076) ≈ -3,68 эВ

В порядке уменьшения энергии: Пятиугольник > квадратная пирамида > тригональная бипирамида (1 балл).

Полученный результат подтверждает известный факт, что чем больше плотность упаковки в кластере (чем больше касаний между атомами и чем больше слагаемых равны  $U_0$ ), тем устойчивее кластер.

# Задача 2. Загадочный октаэдр

- **1**. Выведите формулу, описывающую зависимость числа атомов в октаэдрическом кластере от количества атомов на его ребре O(n). (2 балла)
- 2. Если «разобрать» на атомы некоторый тетраэдрический кластер и затем сложить из них октаэдр, то для завершения фигуры нам понадобится один дополнительный атом металла, а



ребро нового кластера будет содержать на 2 атома меньше, чем ребро исходного. Сколько атомов было в исходном кластере? Является ли полученный ответ единственным? (6 баллов)

Суммарное количество атомов в кластерах с длиной ребра в  $\mathbf{n}$  атомов задается формулами: квадратная пирамида:  $\mathbf{R}(\mathbf{n}) = (2\mathbf{n}^3 + 3\mathbf{n}^2 + \mathbf{n})/6$ , тетраэдр:  $\mathbf{T}(\mathbf{n}) = (\mathbf{n}^3 + 3\mathbf{n}^2 + 2\mathbf{n})/6$ .

## Решение:

1. 
$$O(n) = R(n) + R(n-1) = \frac{2n^3 + n}{3}$$
.

2. Обозначим длину ребра тетраэдрического кластера х.

Запишем уравнение согласно условию: 
$$\frac{x^3 + 3x^2 + 2x}{6} + 1 = \frac{2(x-2)^3 + (x-2)}{3}$$
 (1 балл)

Упрощая, получаем приведенное кубическое уравнение:  $x^3 - 9x^2 + 16x - 14 = 0$  (1,5 балла)

Поскольку это уравнение имеет целые корни, то они должны быть делителями свободного члена (следствие теоремы Безу). Последовательно проверим положительные делители (так как ребро кластера не может быть отрицательной величиной):

- x = 2,  $2^3 9 \cdot 2^2 + 16 \cdot 2 14 = -10 \neq 0$  не является решением,
- x = 7,  $7^3 9 \cdot 7^2 + 16 \cdot 7 14 = 0$  является решением. **(2,5 балла)**

Поделим 
$$x^3 - 9x^2 + 16x - 14$$
 на  $x - 7$ 

$$\begin{array}{c} x^{3}-9x^{2}+16x-14 \mid \underline{x-7} \\ \underline{x^{3}-7x^{2}} \mid x^{2}-2x+2 \\ \underline{-2x^{2}+16x-14} \\ \underline{-2x^{2}+14x} \\ \underline{2x-14} \\ \underline{0} \end{array}$$

Перепишем уравнение как  $(x-7)(x^2-2x+2)=0$ . Квадратное уравнение во вторых скобках решений не имеет (D<0), поэтому x=7 единственное решение. **(0,5 балла)** 

Тогда в исходном кластере было  $T(7) = \frac{7^3 + 3 \cdot 7^2 + 2 \cdot 7}{6} = 84 \ \text{атома металла}.$  **(1,5 балла)** 

# Задача 3. Плоские нанотрубки

Закрытая углеродная нанотрубка (зУНТ), по сути, является фуллереном и может быть спроецирована на одну из граней с образованием плоского изображения без самопересечений (проекции Шлегеля).

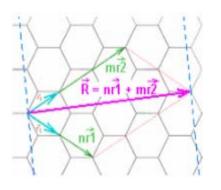
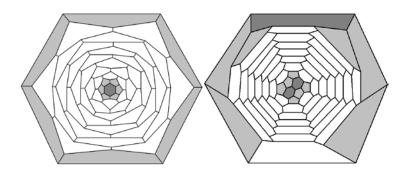


Рис. 1. Для получения нанотрубки с индексами хиральности ( $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{m}$ ), графеновую плоскость надо разрезать по пунктирным линиям и свернуть вдоль направления вектора  $\mathbf{R}$ .

В этом примере n = 2, m = 3.

Различают следующие типы нанотрубок:

- зубчатые, **n** = **m**;
- зигзагообразные, **m**=0 или **n**=0;
- спиральные или хиральные нанотрубки (все остальные значения  ${\bf n}$  и  ${\bf m}$ ).
- **1**. Определите тип и индексы хиральности зУНТ, представленных на рисунке ниже. **(3 балла)**

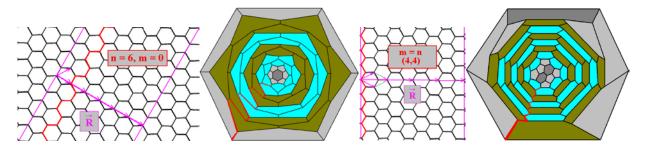


Химическую формулу зУНТ можно в общем виде записать как  $C_{x+ky}$ , где  $\mathbf{x}$  – количество атомов в фуллерене-«родоначальнике» зУНТ,  $\mathbf{y}$  – число атомов, добавляемых при минимальном шаге роста зУНТ,  $\mathbf{k}$  - 0, 1, 2, 3, 4 ....

- 2. Определите х и у для рассматриваемых зУНТ. (3 балла)
- 3. Определите **k** для представленных на рисунке зУНТ. **(2 балла)**

#### Решение:

<sup>\*</sup>Примечание: считайте, что «шапочки» нельзя поворачивать друг относительно друга при уменьшении/росте этих зУНТ.



Для решения этой задачи можно было построить развертки трубок разных типов на приведенной во вспомогательных материалах графеновой сетке.

**1**. Допустим  $\mathbf{m} = 0$  (трубка зигзагообразная). Тогда вдоль трубки будет расположено  $\mathbf{n}$  цепочек атомов углерода (см. рисунок). На рис. а) мы видим именно такое расположение, определяем трубку как (6,0).

Допустим  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  (трубка зубчатая). Тогда вдоль трубки будет расположено  $2\mathbf{n}$  параллельных цепочек атомов углерода. На рис. б) мы видим именно такие цепочки, определяем трубку как (4,4).

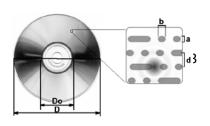
**2, 3.** Удаление одного шестиугольника «пояса» удаляет из фуллерена **2 атома** углерода (шестиугольник имеет 6 вершин, каждая из которых принадлежит одновременно 3-м шестиугольникам, поэтому на каждый шестиугольник в поясе приходится по 6/3 = 2 атома углерода). Нужно определить, сколько шестиугольников содержится в «поясе» каждой нанотрубки  $\mathbf{n}_{6(\mathbf{n} \circ \mathbf{n} \circ \mathbf{c})}$  (не забывая, что по условию нельзя поворачивать шапочки друг относительно друга), тогда  $\mathbf{y} = 2\mathbf{n}_{6(\mathbf{n} \circ \mathbf{n} \circ \mathbf{c})}$ . Затем нужно определить, какое число «поясов»  $\mathbf{k}$  мы можем удалить, прежде чем шапочки коснуться друг друга, и число шестиугольников  $\mathbf{n}_{6(\mathbf{ф} \mathbf{y},\mathbf{n} \circ \mathbf{c})}$  в оставшейся конструкции (не забывая про внешний шестиугольник, на который происходит проецирование). Каждый фуллерен содержит 12 пятиугольников (можно сосчитать на рисунках либо вывести из теоремы Эйлера применительно к фуллеренам), на которые приходится 12\*5\*1/3 = 20 атомов, поэтому число атомов в фуллерене  $\mathbf{x} = 20 + 2\mathbf{n}_{6}$ (фуллерен).

Трубка  $(\mathbf{n,m})$  и фуллерен  $C_{x+ky}$ 

(n,m)	<b>n</b> <sub>6(фуллерен)</sub>	X	k	n <sub>6(пояс)</sub>	y
(6, 0)	2	24	4	12	24
(4, 4)	4	28	6	8	16

# Задача 4. Оптический диск

Рассмотрим оптический носитель информации - диск Blu-ray. Данные на него наносятся без промежутков по спирали с



помощью последовательности участков, которые отражают или рассеивают луч лазера.

Основываясь на данных, приведенных в таблице ниже, оцените:

- 1. сколько витков имеет спираль с данными на этом диске? (2 балла)
- 2. какое количество информации (в гигабайтах) можно записать на такой диск? (4 балла)
- 3. какой максимальный процент от зоны записи могут занимать собственно данные? (2 балла)

Таблица. Примерные параметры оптического носителя информации.

Внешний диаметр	Внутренний	Ширина спиральной	Ширина	Длина
зоны записи данных	диаметр зоны	дорожки <b>d</b> , нм	логической	логической
<b>D</b> , мм	записи данных $\mathbf{D}_{0}$ ,		ячейки <b>а</b> , нм	ячейки <b>b</b> , нм
	MM			
120	50	320	130	150

<sup>1</sup> Гигабайт ≈  $8.6 \cdot 10^9$  бит

#### Решение:

**1**. Чтобы оценить число витков спирали с данными, необходимо рассчитать ширину зоны записи данных и поделить ее на ширину спиральной дорожки **(1 балл за способ поиска)**:

$$n = \frac{D - D_0}{2d} = \frac{120 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 320 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{109375} \ (\mathbf{1} \ \mathbf{3a} \ \mathbf{числo})$$

**2**. Для начала необходимо найти длину спиральной дорожки, то есть, рассчитать площадь зоны записи данных и поделить ее на ширину дорожки **(1,5 балла,**  $L \approx 28500 \, \text{м}$ ). Затем делим полученную величину на длину логической ячейки и получаем число логических

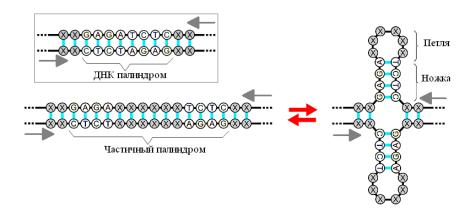
ячеек в спирали: 
$$N = \frac{\pi}{4db} (D^2 - D_0^2) = \frac{\pi}{4db} (D - D_0) (D + D_0)$$
,

$$N = \frac{3.14}{4 \cdot 320 \cdot 10^{-9} \cdot 150 \cdot 10^{-9}} \left(120 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3}\right) \left(120 \cdot 10^{-3} + 50 \cdot 10^{-3}\right) = 1,9 \cdot 10^{11} \text{ бит } (\textbf{1,5 балла})$$

3. Доля площади зоны записи, занимаемая информацией, равна соотношению ширины логической ячейки и ширины дорожки (поскольку длина спиралей совпадает) (1 балл за логику):  $\delta = a/d \cdot 100\% = 130/320 \cdot 100\% = 40,6\%$  (т.е., данные занимают менее половины площади диска) (1 балл).

## Задача 5. ДНК палиндромы

Наследственную информацию в двойной спирали молекул ДНК можно рассматривать как две параллельные строчки текста, записанные всего четырьмя буквами – **A**, **G**, **T**, **C**. При этом напротив каждой буквы из одной ДНК последовательности расположена строго определенная (комплементарная: **A** напротив **T**, **C** напротив **G**) буква второй последовательности.



<u>ДНК палиндромом</u> называется такая последовательность ДНК, прочтение которой совпадает с прочтением в обратном направлении по комплементарной цепочке (см. рис.). Например, последовательность **АТТА** – «обычный» палиндром, а последовательность **ААТТ** – ДНК палиндром.

1. Найдите вероятность того, что случайная последовательность ДНК из 8 нуклеотидов будет являться ДНК палиндромом. На какое число нуклеотидов случайной последовательности в среднем приходится один такой палиндром? (4 балла)

Важным биологическим свойством ДНК палиндрома является то, что если его цепочку сложить пополам, она будет сама себе комплементарна. Поэтому даже частичные ДНК палиндромы (т.е. палиндромы, имеющие в середине непалиндромную вставку) могут образовывать структуры в виде креста (см. рис.).

- **2**. Рассчитайте вероятность того, что случайная последовательность ДНК может образовать такой крест с длиной «ножки» **6** и длиной петли\* **8** нуклеотидов? **(4 балла)**
- \* Считать, что в петле крайние нуклеотиды некомплементарны, а остальные могут быть любыми. Ответы можно приводить в виде простых дробей.

#### Решение:

**1**. Рассчитаем вероятность того, что последовательность длиной **8** нуклеотидов является палиндромом:

всего возможно 48 вариантов последовательностей нуклеотидов;

поскольку чтобы задать ДНК палиндром, достаточно задать его первую половину (вторая половина однозначно следует из первой по правилам комплементарности, то есть ее вероятность равна единице **(1 балл)**), то всего возможно 4<sup>4</sup> вариантов палиндромов;

тогда вероятность палиндрома длиной **8** составляет 
$$\frac{4^4}{4^8} = \frac{1}{4^4} = \frac{1}{256}$$
 .(1 балл)

Рассмотрим некоторую большую цепочку нуклеотидов длиной  ${\bf k}$ . Всего в ней можно выделить k-8+1=k-7 различных участков длиной  ${\bf 8}$ , каждый из которых с вероятностью 1/256 является палиндромом. Значит, в цепочке будет в среднем  $\frac{k-7}{4^4}$  палиндромов, один палиндром приходится в среднем на  $\frac{k}{k-7}4^4$  нуклеотидов. (1

**балл)** При достаточно больших  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k} >> 7$ ), один ДНК палиндром длиной  $\mathbf{8}$  в среднем приходится на ДНК цепочку длиной  $\mathbf{256}$  нуклеотидов. ( $\mathbf{16алл}$ )

**2.** Рассмотрим вероятность формирования креста с «ножкой» длиной **6** из цепочки суммарной длиной  $6 \cdot 2 + 8 = 20$  нуклеотидов:

всего возможно 420 вариантов последовательностей нуклеотидов;

«ножку» длиной 6 нуклеотидов можно получить 46 способами; (1 балл)

петлю можно получить  $4^8$  способами, но в  $4\cdot 4^6$  случаях из них крайние нуклеотиды будут комплементарны друг другу;

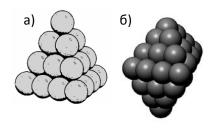
значит, число вариантов некомплементарных петель составляет  $4^8 - 4 \cdot 4^6 = 3 \cdot 4^7$ ; **(2 балла)** 

тогда вероятность такого креста составляет 
$$\frac{4^6 \cdot 3 \cdot 4^7}{4^{20}} = \frac{3}{4^7} = \frac{3}{4^3 \cdot 4^3 \cdot 4} = \frac{3}{64 \cdot 64 \cdot 4} = \frac{3}{16384}$$
(1 балл)

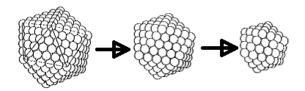
# Более сложные задачи

## Задача 6. Нанокластер как луковица

Рассмотрим четыре вида кластеров - в форме: а) тетраэдра, б) тригональной бипирамиды, в) куба, г) икосаэдра. Каждый из кластеров имеет ребро длиной в **n** атомов.



Представьте, что с кластера «снимают» внешний слой, имеющий толщину ровно в один атом:



#### <u>Для каждого вида кластеров</u>:

- 1. Определите, сколько атомов (n') останется на ребре после такой процедуры. (5 баллов)
- **2**. Найдите длину ребра  $\mathbf{n}_{min}$  и общее число атомов в исходном кластере, для которого «раздевание» еще приводит к кластеру той же формы (3 балла)
- 3. Определите в общем виде, сколько атомов содержит внешний слой кластера. (4 балла)
- **4**. Найдите долю поверхностных атомов для кластера с  $\mathbf{n}_{min}$ . (3 балла)
- **5**. Сколько слоев можно выделить в кубических кластерах с общим числом атомов 512 и 125? Свой ответ обоснуйте. **(2 балла)** Чему равно число «луковичных» слоев в кубическом кластере с длиной ребра в **n** атомов? **(3 балла)**

Суммарное количество атомов в кластере с длиной ребра в **п** атомов задается формулами:

a) 
$$mempa \ni \partial p: T(n) = (n^3 + 3n^2 + 2n)/6$$
,

б) тригональная бипирамида: 
$$P(n) = (2n^3 + 3n^2 + n)/6$$
, икосаэдр:  $I(n) = (10n^3 - 15n^2 + 11n - 3)/3$ .

## Решение:

**1, 2.** Поскольку один атом не может иметь никакую форму, кроме шара, то минимальный кластер, имеющий форму многогранника, должен иметь ребро длиной в 2 атома.

3. 
$$\Delta N(n) = N(n) - N(n')$$

4.

	тетраэдр		тригональная бипирамида	куб		икосаэдр
1. n'	n - 4	1,5	n - 3	n - 2	1	n - 1
2. n <sub>min</sub>	6	0,5	5	4	0,25	3
N(n <sub>min</sub> )	56	0,5	55	64	0,25	55
3. ΔN(n)	$2(n^2-2n+2)$	1	$3n^2 - 6n + 5$	$2(3n^2-6n+4)$	1	$2(5n^2 - 10n + 6)$
4. $\Delta N(n_{min})$	52	0,25	50	56	0,25	42
δ	$\frac{52}{56} \approx 0.93$	0,5	$\frac{50}{55} \approx 0.91$	$\frac{56}{64} = 0,875$	0,5	$\frac{42}{55} \approx 0.76$

**5.**  $C(n) = 512 (= 8^3)$  при n = 8, можно «снять» последовательно 3 слоя (8-6-4-2) и в итоге останется куб со стороной 2. **(1 балла)** 

 $C(n) = 125 (= 5^3)$  при n = 5, можно «снять» последовательно 2 слоя (5-3-1) и в итоге останется один атом (1 балла)

Число слоев в произвольном кубическом кластере: k = n/2-1 при  $n \vdots 2$  при  $(n-1) \vdots 2$  , или  $\left[ \frac{n-1}{2} \right]$ ,

общее условие -  $n \ge 3$ . (1,5 балл за чет) (1,5 балл за нечет)

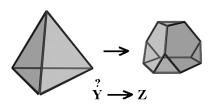
## Задание 7. Многогранники X<sub>60</sub>

Рассмотрим выпуклый многогранник **Z**, состоящий из **x n**-угольников и **y m**-угольников, в каждой вершине которого сходятся по 3 ребра.

- 1. Выразите число вершин многогранника Z через x, y, n, m. (2 балла)
- 2. Сколько ребер в Z, если он имеет 60 вершин? (1 балл)

Для выпуклых многогранников справедлива теорема Эйлера:  $\Gamma + \mathbf{B} - \mathbf{P} = 2$  (где  $\Gamma$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma$ ), количество, соответственно, граней, вершин и ребер).

- **3**. Запишите теорему Эйлера для многогранника **Z**. Сколько всего в нем граней? (*2 балла*) Все вершины многогранника **Z** принадлежат разделенным (не имеющим общих ребер) **n**-угольникам.
- **4**. Определите <u>все</u> удовлетворяющие вышеприведенным условиям пары **n** и **m**-угольников, из которых может быть составлен **Z**. Рассчитайте соответствующие им значения **x** и **y**. **(5 баллов)**
- 5. Рассмотрим усечение всех вершин некоторого многогранника, так, что секущие плоскости при этом не соприкасаются (см. пример на рис.). Основываясь на п.4, реконструируйте, усечением каких выпуклых многогранников Y можно получить некоторые из найденных Z. (4 балла)



Далее рассмотрим многогранники **Z**, которые можно получить усечением выпуклых многогранников.

- **6**. Какие выпуклые многогранники получатся, если в них соединить центры **m**-угольных граней? **(1 балл)**
- 7. Сколько различных типов вершин и ребер содержит каждый из рассматриваемых  $\mathbf{Z}$ ? (1 балл)
- **8**. Сколько разных изомеров (фигур, не совмещаемых друг с другом вращением в пространстве) получится, если у каждого из рассматриваемых **Z** в пределах одной грани пометить две вершины? Ответ проиллюстрируйте рисунками. **(4 балла)**

## Решение:

- **1.** Каждая вершина многогранника **Z** одновременно принадлежит 3 разным многоугольникам, каждый **n-** и **m-**угольник содержит по **n** и **m** вершин, соответственно, значит **x n-**угольников и **y m-**угольников содержат суммарно  $\frac{nx + my}{3}$  вершин.
- **2.** В каждой вершине сходятся по 3 ребра, одно ребро принадлежит двум вершинам, значит, число ребер в многограннике **Z** равно 60\*3/2 = 90.
- **3.** Число граней в многограннике **Z** равно  $\mathbf{x} + \mathbf{y}$ . Подставляя в теорему Эйлера число вершин и ребер находим:

$$x + y + 60 + 90 = 2$$
, тогда  $x + y = 32$ .

Значит, в многограннике **Z** суммарно **32** грани.

**4.** Поскольку все вершины **Z** принадлежат разделенным **n**-угольникам, то  $\mathbf{n}\mathbf{x} = 60$ .

С учетом предыдущих пунктов получаем систему из трех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$x + y = 32$$
  $y = 32 - x$   
 $nx + my = 180 \implies my = 120$   
 $nx = 60$   $x = 60/n$ 

Объединяя все уравнения системы в одно и выражая **m** через **n**, получаем:

$$m = \frac{30}{8 - 15/n} = \frac{30n}{8n - 15}$$

При этом (т.к.  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{x}$  – натуральные числа и  $\mathbf{n}\mathbf{x}$  = 60)  $\mathbf{n}$  должно быть делителем 60. Подставляя последовательно в качестве  $\mathbf{n}$  3, 4, 5, 6, 10, находим два решения. Поскольку  $\mathbf{n}$  < 60 (число вершин грани не может быть больше числа вершин всего многогранника), то  $\mathbf{m}$  > 3,9. Поскольку функция  $\mathbf{m}(\mathbf{n})$  монотонно убывает, то в интервале  $\mathbf{m}$  от 4,6 до 3,9 возможно только одно целочисленное  $\mathbf{m}$  = 4, находим, что оно соответствует  $\mathbf{n}$  = 30.

n	3	4	5	6	10		30		60
m	10	7,06	6	5,5	4,6	4,6>m>4	4	4>m>3,9	3,9

Тогда:

разделенные <b>n</b> -угольники	X	т-угольник	y
3	20	10	12
5	12	6	20
30	2	4	30

**5**, **6**. При усечении вершины выпуклого многогранника на каждом ребре появляется по 2 новых вершины, т.е. число вершин грани увеличивается вдвое. Соответственно грани, образовавшиеся из граней исходного многогранника при усечении его вершин, должны содержать четное число вершин. В свою очередь, грани, содержащие нечетное число вершин могут получиться вместо отсекаемых вершин, в которых сходилось соответствующее нечетное число ребер.

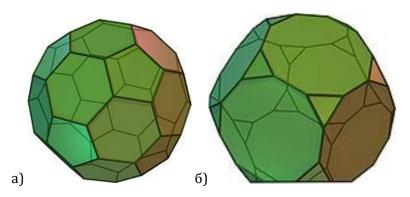
Рассмотрим с таким подходом все три полученных нами многогранника:

а) 20 шестиугольников появились на месте 20-ти треугольников, при этом 12 пятиугольников получились на месте усеченных 12 вершин, в которых сходилось по 5 граней. 20 треугольных граней, сходящихся по пять в вершине, вершин 12 – это **икосаэдр**.

Центры 20-ти шестиугольников лежат в вершинах додекаэдра.

б) 12 десятиугольников получились из 12 пятиугольников, при этом 20 треугольников образовались на месте 20 вершин, в которых сходилось по 3 грани. 12 пятиугольников и 20 вершин, в вершине сходятся по 3 грани – это додекаэдр.

Центры 12-ти десятиугольников лежат в вершинах икосаэдра.

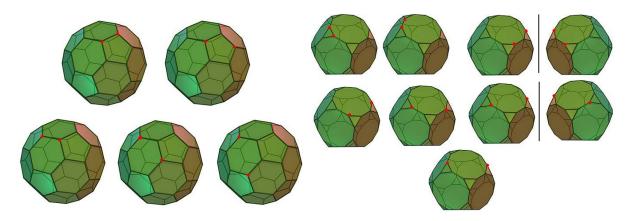


Таким образом, усеченный икосаэдр – это не единственная высокосимметричная форма каркаса  $\mathbf{X}_{60}$ .

- в) Многогранник, содержащий 2 разделенных 30-тиугольника, представляет собой призму и не может быть получен отсечением вершин выпуклого многогранника описанным в условии способом.
- 7. Каждый из усеченных многогранников **Z** имеет полностью идентичные вершины и 2 типа ребер: принадлежащие разделенным многогранникам и соединяющие вершины соседних разделенных многогранников.

## 8. усеченный икосаэдр: 5 изомеров (2 балла)

<u>усеченный додекаэдр</u>: любые две вершины треугольника принадлежат также одному десятиугольнику, поэтому при поиске изомеров можно рассматривать только десятиугольник. Десятиугольник имеет 2 типа ребер, поэтому возможны 9 изомеров (см. рис.) (*2 балла*)



# Задание 8. Икосаэдрические фуллерены и сетка шестиугольников

Любой икосаэдрический фуллерен можно представить в виде «выкройки» на графеновой плоскости (рис. 1). Общее число атомов при этом определяется по формуле  $N=20 \left(n^2+nm+m^2\right)$ , где натуральные числа  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  – индексы хиральности – задают радиус-вектор  $\vec{R}=n\vec{r}_1+m\vec{r}_2$ , равный стороне треугольника «выкройки».

- **1**. Найдите все пары индексов **n** и **m**, которые задают икосаэдрические изомеры фуллерена **C**<sub>7220</sub>, последовательно ответив на вопросы:
- а) Может ли заданному составу соответствовать пара индексов  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  или пара с  $\mathbf{n} = 0$  либо  $\mathbf{m} = 0$ ? Если нет, то найдите ближайшие по составу икосаэдрические фуллерены, удовлетворяющие таким условиям. (3 балла)
- б) Поясните, в какой области на рис. 2 расположены возможные хиральные изомеры  $C_{7220}$ ? Как с использованием карандаша и сетки шестиугольников приблизительно очертить зону их поиска? Ответ при необходимости проиллюстрируйте схематическими рисунками. (3 балла)

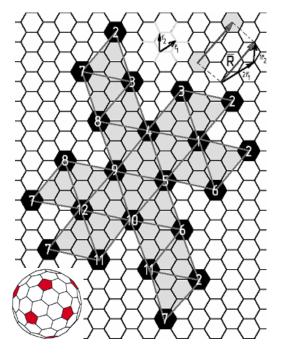


Рис. 1. Пример развертки икосаэдрического фуллерена  $C_{140}$  на графеновой плоскости ( $\mathbf{n}=2,\ \mathbf{m}=1$ ); если склеить вершины треугольников с одинаковыми номерами, получится фуллерен. На графеновой плоскости отмечены единичные векторы  $r_1$  и  $r_2$  и показан задающий развертку вектор

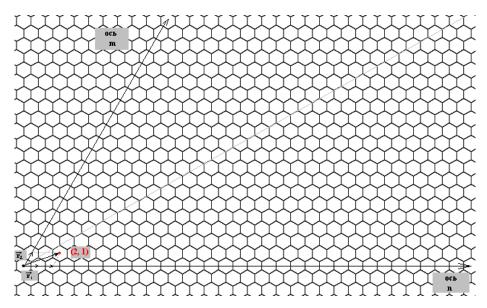


Рис. 2. Сетка шестиугольников. Показаны единичные векторы и вектор, задаваемый (**n**, **m**) = (2, 1).

в) Есть ли хиральные изомеры у фуллерена  $C_{7220}$ , и если да – перечислите их. (5 баллов)

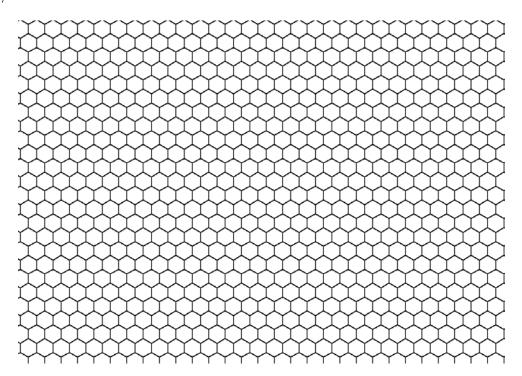
- **2**. Докажите верность утверждения: если у икосаэдрического фуллерена есть изомер с  $\mathbf{m} = 0$ , то среди всех изомеров данного фуллерена он обладает минимальной суммой индексов хиральности  $\mathbf{n} + \mathbf{m}$ . (2 балла)
- **3**. Примерно оцените число всех икосаэдрических фуллеренов, чьи формулы лежат в диапазоне от  $C_{7220}$  до  $C_{18\,000}$ . (7 баллов)

Вспомогательные данные к задачам по математике:

Приближенные значения квадратных корней:

$$\sqrt{2} \approx 1.4$$
,  $\sqrt{3} \approx 1.7$ ,  $\sqrt{5} \approx 2.2$ ,  $\sqrt{7} \approx 2.6$ ,  $\sqrt{11} \approx 3.3$ ,  $\sqrt{13} \approx 3.6$ 

Отношение диагонали правильного пятиугольника к его стороне равно золотому сечению  $(1+\sqrt{5})/2$ .



## Решение:

1.

**а)** Подставляя в формулу фуллерена  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$ , получаем, что  $60\mathbf{n}^2 = 7220$  и  $\mathbf{n}^2 = 120,333(3)$ . Поскольку  $\mathbf{n}$  — натуральное число, то вариант  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$  для состава  $\mathbf{C}_{7220}$  не подходит. Ближайший квадрат натурального числа  $11^2 = 121$  отвечает индексам хиральности (**11,11**) и соответствует составу  $\mathbf{C}_{7260}$ .

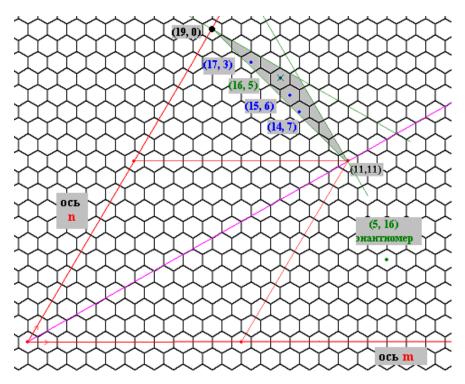
Подставляя  $\mathbf{m} = 0$ , получаем:  $20\mathbf{n}^2 = 7220$ ,  $\mathbf{n}^2 = 361$  и  $\mathbf{n} = 19$ .

Таким образом, первый найденный изомер  $C_{7220}$  – (19, 0).

**б, в**) Поскольку для всех изомеров длина радиус-вектора **R** неизменна, то все изомеры будут лежать на окружности, проходящей через точку (19, 0). Эта окружность пересекает биссектрису чуть ближе к началу координат, чем точка (11, 11).

Из обеих точек построим перпендикуляры, тем самым, сузив область поиска сверху. Немного отступив от точки (11, 11) в сторону начала координат, проведем отрезок к точке

(19, 0) (хорда рассматриваемой окружности). Искомый хиральный изомер должен лежать внутри закрашенной области, внутрь которой попало всего 4 центра шестиугольников (соответствующие им индексы хиральности подписаны на рисунке). Рассчитывая формулы фуллеренов для этих 4-х пар (**m**, **n**), находим, что формуле **C**<sub>7220</sub> соответствует только пара индексов (**16**, **5**). Симметрично биссектрисы расположен его энантиомер (**5**, **16**).

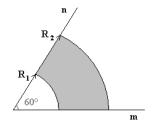


**2**. По условию, фуллерены  $(\mathbf{n},0)$  и  $(\mathbf{n}_2,\mathbf{m}_2)$  изомеры. Значит:  $20\mathbf{n}^2=20(\mathbf{n}_2^2+\mathbf{n}_2\mathbf{m}_2+\mathbf{m}_2^2)$  или  $\mathbf{n}^2=(\mathbf{n}_2+\mathbf{m}_2)^2-\mathbf{n}_2\mathbf{m}_2$ 

Поскольку индексы хиральности – натуральные числа, то слагаемое  $\mathbf{n}_2\mathbf{m}_2 > 0$ , следовательно,  $\mathbf{n}^2 < (\mathbf{n}_2 + \mathbf{m}_2)^2$  и  $\mathbf{n} < \mathbf{n}_2 + \mathbf{m}_2$ 

Также возможно геометрическое доказательство: поскольку  $\vec{R} = n_{\vec{l}} = n_2 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2$ , то можно составить треугольник, одна из сторон которого будет иметь длину, равную  $n|\vec{r}_1|$ , а две другие -  $n_2|\vec{r}_1|$  и  $m_2|\vec{r}_2|$ , для которого, по неравенству треугольника, сумма двух сторон ( $n_2|\vec{r}_1|$  +  $m_2|\vec{r}_2|$ ) будет больше третьей стороны ( $n|\vec{r}_1|$ ). Поскольку длины единичных векторов равны, то  $\mathbf{n}_2$ + $\mathbf{m}_2$  >  $\mathbf{n}$ , что и требовалось доказать.

3. Для ответа на вопрос необходимо понять, где на рис.2 расположены точки, отвечающие искомым фуллеренам. Они лежат в центрах шестиугольников, расположенных в области, ограниченной двумя концентрическими окружностями (с радиусами, равными длинам радиус векторов, задающих фуллерены  $\mathbf{C}_{7220}$  и  $\mathbf{C}_{18\,000}$ ) и осями  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ .



Обозначим  $\mathbf{r}=\left|\vec{\mathbf{r}}_{_{1}}\right|=\left|\vec{\mathbf{r}}_{_{2}}\right|$ , тогда для  $\mathbf{C}_{7220}$  (19,0):

$$R_1 = \left| \vec{R}_{C7200} \right| = \left| 19\vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 \right| = 19r$$

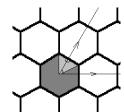
Для фуллерена  $\mathbf{C_{18\,000}}$ :  $18000 = 20(\mathbf{n^2 + nm + m^2})$  или  $\mathbf{n^2 + nm + m^2} = 30^2$ , что соответствует возможным индексам хиральности (30,0).

Тогда: 
$$R_2 = \left| \vec{R} \right|_{C_{18000}} = 30r$$
.

Примерно можно считать, что в закрашенную фигуру площадью S попадает примерно  $S/S_6$  центров шестиугольников.

Площадь **S** = 
$$360^{\circ}/60^{\circ} \cdot (\pi \mathbf{R}_2^2 - \pi \mathbf{R}_1^2) = 539/6 \cdot \pi \mathbf{r}^2$$

В то же время, площадь одного шестиугольника сетки (выраженная через **r**) равна  $S_6 = 6 \cdot 0.5 \left(r/\sqrt{3}\right)^2 \sin(60) = r^2 \sqrt{3}/2$ 



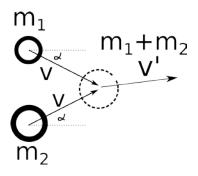
Значит,  $S/S_6 = 539/6 \cdot \pi r^2/(r^2 \sqrt{3}/2) = 539\pi/(3\sqrt{3}) \approx 326$  шестиугольников. То есть, число всех возможных **икосаэдрических фуллеренов**, чьи формулы лежат в диапазоне от  $C_{7220}$  до  $C_{18\,000}$ , составляет примерно **326** (точное число, получаемое моделированием на компьютере – 329).

# Физика

# Вариант 1

## Задача1.

Для создания наночастиц учёные используют метод лазерной абляции — испарение вещества мишени под действием лазерного импульса, которое затем образует нанокапли, а в дальнейшем — наночастицы. В вакуумной камере абсолютно неупруго сталкиваются две нанокапли массами  $m_1 = m$ ,  $m_2 = 2m$ , которые летят со скоростью v = 6 м/c под углом  $\Box = 30 \text{ к}$  горизонту, и образуется новая нанокапля. Найти скорость новой нанокапли (8 баллов).



#### Решение:

Воспользуемся законом сохранения импульса. Сначала для горизонтальной составляющей:

$$m_1 v \cos \alpha + m_2 v \cos \alpha = (m_1 + m_2) v_x'$$
 (1)

$$3mv\cos\alpha = 3mv_{x}'$$
 (2)

$$v_x' = v \cos \alpha = v \frac{\sqrt{3}}{2}$$
 (2 балла) (3)

Теперь для вертикальной:

$$m_2 v \sin \alpha - m_1 v \sin \alpha = (m_2 - m_1) v_y$$
 (4)

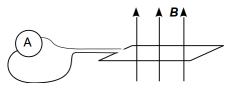
$$mv\sin\alpha = 3mv_y'$$
 (5)

$$v_y' = v \frac{\sin \alpha}{3} = \frac{v}{6}$$
 (3 балла) (6)

$$v' = v\sqrt{\frac{1}{36} + \frac{3}{4}} = 2\sqrt{7} = 5.3 \text{ м/c}$$
 (3 балла) (7)

## Задача 2.

Для того, чтобы определить состояние магнитного домена жесткого диска, было решено использовать индукционный флюксметр (прибор для измерения магнитного потока). Флюксметр представляет собой



прямоугольную медную рамку, подключенную к баллистическому гальванометру. Размеры рамки: 500 нм на 1 мкм. Определите величину индукции магнитного поля  $\boldsymbol{B}$ , которое создавала доменная область, если в результате процесса стирания информации через гальванометр протек заряд q=0.1 нКл. Электрическое сопротивление проволоки R=2 мОм. (8 баллов)

## Решение:

По закону электромагнитной индукции: 
$$\, \varepsilon = \frac{-\partial \Phi}{\partial t} \,$$
, и по закону Ома  $\, I = \frac{\varepsilon}{R} \, . \,$ 

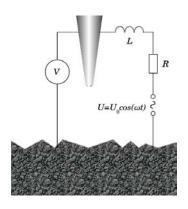
Поток: 
$$\Phi = BS$$
.

Заряд: 
$$q = \frac{-\Delta\Phi}{R}$$

Окончательно выразим индукцию: 
$$B = \frac{qR}{S} = \frac{0.1 \cdot 10^{-9} \, K\pi \cdot 2 \cdot 10^{-3} \, Om}{10^{-6} \, \text{$M$} \cdot 5 \cdot 10^{-7} \, \text{$M$}} = 0.4 \, \text{Тл}$$

# Задача 3.

помощью ёмкостного определяют профиль зонда поверхности, имеющей нанометровые шероховатости. В цепь последовательно включены индуктивность, резистор, источник переменного напряжения, а роль обкладок конденсатора выполняют сам зонд И исследуемая поверхность. Индуктивность равна L = 0.01 Гн. Независимым методом определяют значение ёмкости, которое оказалось равным С =  $10^{-10}$  Ф. При каком значении сопротивления резонанс в контуре исчезнет? (8 баллов).



36

#### Решение:

Максимум в амплитудно-частотной характеристике невозможно будет наблюдать при:

$$\omega_0 = \beta$$
.

$$\frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{R}{2L}.$$

Еще можно получить оценку значения из определения добротности.

Для предельного случая 
$$Q=1$$
.  $Q=\frac{1}{R}\cdot\sqrt{\frac{L}{C}}=1$ 

$$R = \frac{2L}{\sqrt{LC}} = \frac{2\sqrt{L}}{\sqrt{C}} = 2\sqrt{10^8} = 2 \cdot 10^4 \text{ Om}$$

### Задача 4.

Известно, что тонкие пленки выглядят окрашенными в различные цвета радуги при освещении их белым светом. При какой минимальной толщине пленки субоксида кремния (показатель преломления – 2,5), нанесенной на кремниевую подложку (показатель преломления – 3,6), она приобретет определенный цвет? (4 балла). Как изменится минимальная толщина, необходимая, чтобы пленка стала окрашенной, если вместо кремниевой будет использована кварцевая подложка (показатель преломления кварца – 1,5)? Ответ пояснить. (4 балла). Нижнюю границу видимого света считать равной 380 нм.

### Решение:

Наличие цвета у пленки объясняется эффектом интерференции для лучей, отраженных от верхней и нижней границ пленки. Однако, ошибочным будет полагать, что цвет может возникать только в результате взаимного усиления этих лучей (максимум интерференции). В действительности наличие минимума интерференции также приведет к появлению цвета у пленки, однако, этот цвет будет дополнительным к тому, который соответствует длине волны минимума интерференции (последний будет как бы вычитаться из спектра белого света). Так, в случае с нижней границей видимого света (380 нм – фиолетовый свет) цвет пленки, толщина которой удовлетворяет условию минимума интерференции для отраженных лучей, будет дополнительным к фиолетовому, т.е. желтым. Таким образом, для нахождения минимальной толщины  $d_{min}$  окрашенной пленки субоксида кремния на кремниевой подложке будем использовать условие первого минимума интерференции (предполагаем нормальное падение лучей на пленку):

$$\Delta=2d_{min}n=rac{\lambda}{2}$$
,  $d_{min}=rac{\lambda}{4n}=38$  HM.

Здесь учтено, что дополнительный набег фазы  $\pi$  при отражении от оптически более плотной среды встречается дважды (для луча, отраженного как от верхней, так и от нижней границ тонкой пленки) и, в конечном счете, компенсируется. В то же время, использование условия первого максимума интерференции дало бы результат вдвое больший.

Если теперь в качестве подложки использовать кварц, то ситуация с цветом пленки минимальной толщины изменится, т.к. в оптическую разность хода лучей  $\Delta$  надо будет внести поправку  $\pm \frac{\lambda}{2}$ , связанную с потерей полуволны для луча, отраженного от верхней границы пленки (отражение от оптически более плотной среды). В этом случае минимальной толщине будет соответствовать уже условие первого максимума интерференции. При этом цвет пленки будет фиолетовым, однако минимальная толщина останется то же самой (использование условия первого минимума интерференции дало бы результат вдвое больший):

$$\Delta=2d_{min}n\ \pm rac{\lambda}{2}=\lambda, \qquad d_{min}=rac{\lambda}{4n}=38$$
 HM.

Таким образом, ответ на второй вопрос – минимальная толщина окрашенной (в произвольный цвет) пленки не изменится.

### Задача 5.

Современные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) – это высокотехнологичный материал, представляющий из себя многослойную структуру с толщинами отдельных слоев от нескольких нанометров до сотен микрометров. Важным для практического применения параметром такого сверхпроводника является критический ток, т.е. предельное значение незатухающего постоянного тока, при превышении которого происходит разрушение сверхпроводящего состояния и появление у материала сопротивления.

Какова должна быть максимальная индукция внешнего однородного магнитного поля, чтобы созданный с помощью него сверхток в замкнутом сверхпроводящем кольце площадью 100 см<sup>2</sup> и индуктивностью 1 мГн не превысил критическое значение равное 250 А? Ответ пояснить. (**8 баллов**)

### Решение:

При внесении сверхпроводящего кольца в магнитное поле внешний магнитный поток через кольцо изменяется от 0 до максимальной величины В·S. Согласно закону электромагнитной индукции при этом должна возникнуть электродвижущая сила равная скорости изменения магнитного потока через кольцо. Однако, если сверхпроводник уже находится в сверхпроводящем состоянии, то возникновение в нем ЭДС при нулевом сопротивлении привело бы к появлению бесконечного тока, что невозможно. Следовательно, в сверхпроводнике будет возникать (незатухающий) ток, который будет обеспечивать собственный нарастающий магнитный поток, компенсирующий изменение потока магнитной индукции внешнего поля. Таким образом, сверхток достигнет своего максимального значения, определяемого из условия постоянства полного магнитного потока через сверхпроводящий контур:

$$B_{max}S = LI_{max}$$
, откуда  $B_{max} = rac{LI_{max}}{S} = 25$  Тл.

Если сверхпроводник при внесении во внешнее магнитное поле не находился в сверхпроводящем состоянии (не был достаточно охлажден), то *незатухающий* ток в нем не появится. Однако, если после этого сверхпроводник охладить до нужной температуры и выключить внешнее магнитное поле, то в этом случае сверхток возникнет, но по направлению будет противоположным вышеописанному (т.к. внешний магнитный поток будет не нарастать, а уменьшаться).

# Задача 6. Наносенсор.

Российские учёные разработали сверхчувствительный наносенсор на  $NO_2$ , который срабатывает при адсорбции на его поверхности одной молекулы  $NO_2$ . Чувствительный элемент расположили на внутренней поверхности герметичной камеры, содержащей  $NO_2$ . Молекулы  $NO_2$  перемещаются внутри камеры и не сталкиваются друг с другом. При этом, столкновение молекулы со стенками камеры приводит к её «прилипанию» к стенке на время  $\Box$  2 мс при комнатной температуре (27°C). После этого молекула снова летит в произвольном направлении. Среднее время пролёта молекулы от стенки до стенки равно  $\Box$  = 4 мс. Известно, что сенсор срабатывает в среднем за время  $t_c$  = 1 мин. За какое время  $t_h$  сработает сенсор, если камеру нагреть на 300°C (20 баллов)? Время прилипания

экспоненциально зависит от температуры Т:  $\square$ =  $\square$  exp (-E<sub>a</sub>/kT), где E<sub>a</sub> — энергия адсорбции, равная 26 мэВ, k =  $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана.

### Решение:

В условии задачи была допущена опечатка: более правильная зависимость -  $\square$  =  $\square$  ехр (+E<sub>a</sub>/kT), зависимость с минусом — нефизична. Поэтому правильными считались оба решения: и для тех, кто пошёл формальным путём и использовал данное выражение, и для тех, кто интуитивно использовал выражение с плюсом. Полное время пролёта и прилипания равно  $\square$   $\square$  время срабатывания обратно пропорционально числу столкновений и прямо пропорционально времени между столкновениями, т. е. t  $\sim$   $\square$ .

Теперь посмотрим как изменятся  $\Box$ н  $\Box$ после нагрева. kT<sub>c</sub> при комнатной температуре T<sub>c</sub> равно как раз 26 мэВ (1.38\*10<sup>-23\*</sup>300/1.6\*10<sup>-19</sup>), следовательно при T<sub>h</sub> = 600 К (те, кто принял T<sub>h</sub> = 573 К, получил на 1 балл меньше), кT<sub>h</sub> = 52 мэВ (**3 балла** за корректный перевод энергий в общие единицы измерений). Отсюда отношение времён:

$$\frac{\tau_1'}{\tau_1} = \frac{\exp(\pm E_a/kT_h)}{\exp(\pm E_a/kT_c)} = e^{\pm E_a/kT_h \mp E_a/kT_c}$$
(8)

 $\square'/$   $\implies$  = exp (± 0.5) (**3 балла** за формулу).  $\implies$  1.21 мс для плюса и 3.29 мс для минуса.(**2 балла** за правильное значение).

Время  $t_2$  зависит от скорости, квадрат которой пропорционален температуре, поэтому  $\square / \square \square' = (T_h / T_c)^{0.5}$ , (4 балла)  $\square' = \square / \sqrt{2} = 2.82$  мс (2 балла). Отсюда  $\square' = 4$  мс в первом варианте и  $\square = 6.12$  мс во втором. Осталось составить пропорцию:  $t / \square \square = t' / \square \square$  (4 балла):

$$t_{h} = t_{c} \frac{\tau_{1} \exp\left(\pm E_{a}/kT_{h} \mp E_{a}/kT_{c}\right) + \tau_{2} \sqrt{T_{c}/T_{h}}}{\tau_{1} + \tau_{2}}$$
(9)

Ответ: сенсор сработает за 40 секунд в первом варианте и за 1.02 минуты (2 балла).

### Задача 7. Термоэлектрические нанонити

Учёные из МГУ разработали новый термоэлектрический элемент (т. е. преобразователь тепловой энергии в электрическую) на основе кремниевых нанонитей длиной  $L=200\,$  мкм. Юная изобретательница София решила использовать это устройство как фотоэлемент и поставила его под прямые солнечные лучи с интенсивностью  $I=1300\,$  Вт/м². При этом всё солнечное излучение поглощалось в тонком слое на верхней поверхности нанонити, а нижняя поверхность имела постоянную температуру  $T_1=300\,$  К. Найдите температуру верхней поверхности нанонити (13 баллов). Оцените максимальный КПД такого солнечного элемента, считая, что солнечный свет поглощается полностью (7 баллов). Теплопроводность кремниевой нанонити

 $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow I$   $\uparrow \qquad \qquad T_2$   $\uparrow \qquad \qquad T_1$ 

Теплопередачей с боковых стенок нанонити в окружающую среду пренебречь.

### Решение:

Воспользуемся уравнением теплопроводности, к которому талантливые школьники должны прийти путём нетривиальных логических рассуждений:

$$I = \kappa \frac{\Delta T}{L} = \kappa \frac{T_2 - T_1}{L} \tag{10}$$

Отсюда найдём Т2:

$$T_2 = T_1 + \frac{IL}{\kappa} = 300 + \frac{1300 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{1.3 \cdot 10^{-3}} = 500 \text{ K}$$
 (11)

Максимальный КПД элемента будет определяться КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{\left(T_2 - T_1\right)}{T_2} = \frac{200}{500} = 40\%. \tag{12}$$

# Задача 8. Графеновый аэрогель

В стремлении создать самый легкий и вместе с тем твердый материал ученые из Китая изобрели недавно графеновый аэрогель – пористое вещество на основе монослойного углерода, имеющее плотность всего 0,16 мг/см³ (для сравнения плотность воздуха – 1,225 мг/см³). Может показаться, что столь легкое вещество должно свободно парить в воздухе, однако этого не происходит, пока поры аэрогеля заполнены этим же самым воздухом. Какой минимальный процент пор необходимо заполнить гелием (плотность 0,179 мг/см³) взамен воздуха, чтобы графеновый аэрогель приобрел способность свободно взлетать, если известно, что в обычном состоянии он на 90 % состоит из воздуха? (10



**баллов**). С какой установившейся скоростью будет подниматься кубик аэрогеля объемом 1 см<sup>3</sup>, поры которого полностью заполнены гелием, если на него действует сила сопротивления пропорциональная скорости с коэффициентом пропорциональности  $k = 9 \cdot 10^{-4} \, (\text{H} \cdot \text{c}) / \text{m}? (10 баллов)$ .

### Решение:

Принципиальным моментом задачи является понятие плотности для пористого вещества. Поскольку известно, что графеновый аэрогель не взлетает, если его поры заполнены воздухом, то очевидно, что заявленное значение плотности  $\rho_{\rm аэрогель} = 0,16~\rm Mr/cm^3$  дано только для самого графенового "каркаса" без учета содержащегося в порах воздуха. Т.е 1 см<sup>3</sup> аэрогеля в вакууме весит 0,16 мг. Рассчитаем для начала плотность аэрогеля с воздухом в предположении, что воздух занимает 90% по объёму:

$$ho_{ ext{aэрогель} + ext{воздух}} = 
ho_{ ext{аэрогель}} + 0.9 \cdot 
ho_{ ext{воздух}} = 1,2625 \; ext{мг/см}^3 > 
ho_{ ext{воздух}}$$

т.е. аэрогель с воздухом действительно тяжелее самого воздуха и не может летать (если же предположить, что воздух занимает 90% не по объёму, а по массе, то масса воздуха, содержащегося в 1 см<sup>3</sup> аэрогеля будет равна:  $0,16 \cdot 9 = 1,44$  мг, что превышает массу 1 см<sup>3</sup> чистого воздуха).

Теперь представим, что k-я часть пор аэрогеля объемом  $1 \, \text{см}^3$ , а именно  $(0,9 \cdot k) \, \text{см}^3$  заполнена гелием, тогда оставшаяся часть –  $(0,9 \cdot (1-k)) \, \text{см}^3$  – останется заполнена воздухом. Для того, чтобы такой аэрогель смог взлететь, его "эффективная" плотность должна равняться плотности воздуха. Имеем:

$$ho_{
m аэрогель+воздух+гелий} = 
ho_{
m аэрогель} + 0.9 \cdot k \cdot 
ho_{
m гелий} + 0.9 \cdot (1-k) \cdot 
ho_{
m воздух} = 
ho_{
m воздух}$$
  $0.16 + 0.9 \cdot k \cdot 0.179 + 0.9 \cdot (1-k) \cdot 1.225 = 1.225 \, ({
m MF/cm}^3)$   $ightarrow k pprox 0.0398 \, {
m или} \, pprox 4 \, \%.$ 

Для ответа на второй вопрос рассчитаем эффективную плотность аэрогеля, все поры которого заполнены гелием:

$$ho_{
m аэрогель+гелий} = 
ho_{
m аэрогель} + 0,9 \cdot 
ho_{
m гелий} = 0,3211 \ 
m Mг/cm^3 = 0,3211 \ 
m Kг/m^3$$

Установившийся подъем кубика аэрогеля объемом  $V=1~{
m cm}^3=10^{-6}~{
m m}^3$  наступит, когда сила Архимеда компенсируется силой сопротивления и силой тяжести. Тогда для скорости имеем:

$$v=rac{(oldsymbol{
ho}_{ ext{воздух}}-oldsymbol{
ho}_{ ext{аэрогель+гелий}})gV}{k}pprox \mathbf{0}$$
,  $\mathbf{98}$  см/с.

# Биология

# Простые вопросы

Задача 1

(8 баллов)

Известно, что у многих бактерий есть пигмент бактериохлорофилл, который поглощает свет в ближнем инфракрасном диапазоне, недоступном для обычных растений и цианобактерий. В лаборатории профессора Клеточкина синтезировали новое лекарство (фотосенсибилизатор) для фототерапии рака на основе этого пигмента. Максимум спектра поглощения фотосенсибилизатора старого поколения был 532 нм. Известно, что молекулы полученного фотосенсибилизатора избирательно накапливаются в опухолевой ткани. Механизм действия лекарства основан на том, что при поглощении света фотосенсибилизатор вызывает образование синглетного кислорода, разрушающего опухолевые клетки.

- **1.** Как вы думаете, почему профессор Клеточкин считает, что новый фотосенсибилизатор будет эффективней старого?
- **2.** При облучении опухоли какой лазер будет более эффективен с новым фотосенсибилизатором?
- А. Синий
- Б. Зеленый
- В. Красный
- Г. Инфракрасный

### Ответ:

- 1. У нового сенсибилизатора максимум спектра поглощения лежит в инфракрасной (ИК) области спектра. Известно, что биологические ткани более проницаемы для света с длинами волн 620–1200 нм, так как в тканях меньше пигментов поглощающих в этой области, на этом свойстве и основано предположение профессора Клеточкина. Таким образом, с новым лазером можно облучать опухоли расположенные более глубоко в ткани. (6 баллов)
- 2. Более эффективен будет ИК-лазер, так как новый фотосенсибилизатор поглощает в этой области (2 балла).

Задача 2

(8 баллов)

В лаборатории наноматериалов синтезировали два порошка диоксида кремния, отличающиеся по размерам частиц. В первом порошке размер сферических частиц был 50-70 нм, а во втором порошке содержались частицы с диаметром 2 мкм. Один из порошков был промаркирован как A, другой — как Б.

В соседней лаборатории оценивали токсическое воздействие различных концентраций водных растворов полученных порошков диоксида кремния при пероральном введении крысам. Известно, что в классической формуле Габера константа токсичности оценивается по формуле: K=C\*t, где C – концентрация токсиканта, а t – время его воздействия.

- **1.** Как вы думаете, можно ли использовать классическую формулу Габера для определения токсичности этих двух порошков? Ответ поясните **(4 балла)**.
- **2.** Через 3 дня после введения растворов порошков были взяты образцы различных тканей подопытных животных. В группе, которой вводили порошок Б, частицы оксида кремния были обнаружен в тканях печени, а частицы из порошка А не были выявлены ни в каких тканях. Как Вы считаете, каков был размер частиц в порошке А? Ответ поясните **(4 балла).**

### Ответ:

- **1.** Формула Габера не подходит для оценки веществ, если они представляют собой наночастицы, так как свойства порошка наночастиц диоксида кремния отличаются от его свойств в виде микрочастиц, но подходит для макрочастиц **(4 балла)**.
- **2.** Порошок Б это порошок с наночастицами величиной 50-70 нм, накопившимися в ткани печени. Микрочастицы диоксида кремния нейтральны и легко выводятся из организма, не накапливаясь в тканях. Так что в порошке А размер частиц составлял 2 мкм **(4 балла)**.

### Задача 3

(8 баллов)

Студенты Маша и Миша делали свою первую лабораторную работу по клеточной биологии. В ходе работы им надо было поддерживать жизнедеятельность клеточной культуры в течение двух недель. Для этого они каждый день должны были менять в чашках с культурой клеток физиологический раствор и снова помещать чашки с клеточной культурой в CO<sub>2</sub>-инкубатор. Физиологический раствор ребята готовили из солей NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, глюкозы и антибиотика. Однажды во время приготовления раствора ребята отвлеклись и нарушили состав буфера, неправильно взвесив некоторые из компонентов буфера. Через сутки ребята увидели, что в чашках клетки выглядят нормально, но по функциональным тестам оказалось, что многие из них мертвые.

### Вопросы:

- 1. Для чего нужен каждый из компонентов физиологического раствора **(2 балла)**?
- 2. Почему клетки так изменились (2 балла)?
- **3.** Если бы ребятам надо было исследовать проникновение наноконструкции в цитоплазму, а затем ядро клеток, то какой тип клеток следовало бы выбрать **(2 балла)**: (А) эритроциты; (Б) макрофаги; (В) первичную культуру нейронов; (Г) первичную культуру эндотелиальных клеток. Ответ поясните **(2 балла)**.

### Ответ:

1. Соли необходимы для поддержания нужного экстраклеточного ионного состава серды, максимально приближенного к ионному составу межклеточного пространства в ткани

(необходимо точное воспроизведение осмолярности среды, концентраций всех ионов, чтобы поддерживать физиологическую активность ионтранспортных систем клеток, клеточную морфологию и т. д.). Гидрокарбонат натрия был нужен, чтобы поддерживать нужное значение рН в растворе (естественно, в сочетании с CO<sub>2</sub> в атмосфере инкубатора). Глюкоза необходима для снабжения клеток субстратом для гликолиза, в ходе которого образуется АТФ, NADH и пируват, являющийся субстратом для цикла Кребса, снабжающего дыхательную цепь митохондрий первичными донормами электронов NADH (комплекс I дыхательной цепи) и сукцинатом (комплекс II дыхательной цепи). Антибиотики добавляют, чтобы подавить рост бактерий, разрушающих клетки. (2 балла)

- 2. Возможно несколько вариантов. Ребята могли добавить мало глюкозы, поэтому клетки не получали достаточное количество энергии и начали терять жизнеспособность. Возможно, что еще было превышено содержание антибиотика, поэтому часть клеток погибла от токсического действия антибиотика. Кроме того, Маша и Миша могли добавить неправильное количество гидрокарбоната, что повлекло за собой изменение рН в физиологическом растворе и потерю жизнеспособности клеток. Следует подчеркнуть, что перечисленные нарушения в составе раствора должны были быть не очень значительными, иначе клетки могли существенным (видимым) образом изменить свою морфологию и/или взаимодействие с поверхностью чашек Петри (2 балла). Два балла выставлялось при указании любой из перечисленных причин.
- 3. Для этого нужно взять клетки с выраженной способностью к эндоцитозу макрофагов (2 балла). Остальные типы клеток эндоцитозной активностью не обладают (2 балла).

# **Задача 4** (8 баллов)

В биологии большинство процессов принято представлять в виде схем. Поэтому любому биологу нужно с легкостью читать такие схемы, выделяя только важное. Вашему вниманию предлагается упрощенная схема регуляции метаболизма глюкозы в печени (рис. 1).

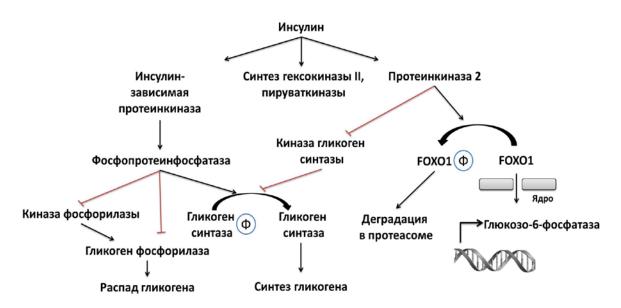


Рис. 1. Регуляция метаболизма глюкозы в клетках печени.

Важно понимать, что многие ферменты регулируются с помощью модификации. Например, фосфорилирование белка – это ковалентное связывание аминокислоты (или нескольких аминокислот) белка с остатком фосфорной кислоты (фосфорильной группой). На рисунке она обозначена буквой Ф в кружочке:

Остаток фосфорной кислоты:

Такая модификация может как активировать, так и инактивировать фермент в зависимости от аминокислоты, к которой присоединяется фосфат, и от количества присоединенных фосфатов. Существует два основных класса ферментов, реализующих присоединение и отщепление фосфата: киназы и фосфатазы (их функцию можно определить по рис. 1).

FOXO1 – это транскрипционный фактор, ответственный за экспрессию генов глюкозо-6-фосфатазы.

Нарушение метаболизма глюкозы может приводить к сахарному диабету. Причиной сахарного диабета может быть как нехватка инсулина в организме, так и инсулинорезистентность – невосприимчивость организма к действию инсулина (который при этом нормально вырабатывается). Такой тип диабета является инсулин-независимым.

# Вопросы:

- 1. Какие гормоны вырабатываются при изменении содержания глюкозы в крови (приведите минимум 2 примера) (2 балла)? На какие органы и ткани они действуют (1 балл)?
- **2.** Какая форма транскрипционного фактора FOXO1 является активной, а какая неактивной **(0,5 балла)**? Может ли неактивная форма транскрипционного фактора долго присутствовать в клетке? Почему **(0,5 балла)**?
- **3.** Исходя из названия фермента, напишите уравнение реакции, катализируемой глюкозо-6-фосфатазой **(0,5 балла)**.
- **4.** В клетках печени есть транспортер глюкозы GLUT2. Однако фосфорилированная глюкоза не может пройти через транспортер. Для чего природа изобрела этот механизм **(1 балл)**? Что будет происходить с уровнем глюкозы в крови при мутации протеинкиназы 2? Почему **(0,5 балла)**?
- **5.** Перспективным способом лечения заболеваний, связанных с мутациями важных ферментов, может стать генная терапия. Представим себе, что мы поместили нужный ген внутрь липосомы (замкнутые пузырьки, состоящие из липидного бислоя), к которой пришиты антитела к определённым тканям (допустим, к клеткам печени). Опишите этапы, которые преодолевает ген, после инъекции липосомы в кровь (2 балла)?

# Ответ:

При снижении уровня глюкозы в крови вырабатываются глюкогон, адреналин и стероидные гормоны, при повышении уровня глюкозы – инсулин.

За каждый гормон по 1 баллу (максимум 2 балла).

Действуют, в первую очередь, на печень, скелетные мышцы, почки (1 балл).

Из рисунка видно, что фосфорилированная форма транскрипционного фактора деградирует, а дефосфорилированная – активирует синтез фермента. Значит, активна дефосфорилированная форма (0,5 баллов). Неактивная форма быстро деградирует в протеасоме, поэтому долго в клетке не присутствует (0,5 баллов).

Как видно из схемы (на примере фосфопротеинфосфатазы), ферменты класса фосфатаз отщепляют фосфорильную группу. Можно предположить, что глюкозо-6-фосфатаза отщепляет (гидролизует) фосфат от глюкозы-6-фосфата ( $\Gamma$ -6- $\Phi$ ):  $\Gamma$ -6- $\Phi$  +  $H_2O$  =  $\Gamma$  +  $\Phi$ . Желательно знать химическую форму глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) и уметь написать формулу фосфата ( $H_2PO_4$ -).

Максимум **0,5 баллов** (из-за малого количества правильных ответов баллы ставились всем, кто пытался написать уравнение реакции. Самым распространенным был ответ:  $\Gamma$  +  $\Phi$ =  $\Gamma$ -6- $\Phi$  +  $H_2$ O).

При повышении уровня глюкозы в крови глюкоза поступает в клетки печени. Ее концентрация в клетках повышается. Чтобы она не выходила обратно в кровь, её фосфорилируют до Г-6-Ф (1 балл, но принимались и другие обоснованные ответы). Судя по схеме, при мутации протеинкиназы 2 не происходит инактивация транскрипционного фактора FOXO1 и фермент глюкозо-6-фосфатаза синтезируется. Он превращает Г-6-Ф в глюкозу, которая может свободно покинуть клетки. Это нарушает регуляцию уровня глюкозы, увеличивая концентрацию глюкозы в крови (0,5 баллов).

После инъекции генетическая конструкция, помещенная в липосому, преодолевает следующие этапы (2 балла):

Перемещение по кровяному руслу (минуя макрофагов).

Узнавание антигена нужной ткани антителом липосомы.

Проникновение генетической конструкции в цитоплазму клетки путем слияния мембраны клетки и мембраны липосомы\*.

Транспортировка гена к ядру (необходимо предусмотреть защиту от цитоплазматических нуклеаз).

Проникновение в ядро через ядерную пору или во время клеточного деления.

Экспрессия гена

\* Возможен вариант интернализации (т.е. эндоцитоза липосомы вместе с комплексом антитело-антиген). В этом случае добавляются этапы: транспорт липосомы; выход генетической конструкции из липосомы с помощью активных веществ, соединенных с конструкцией;

Задача 5

(8 баллов)

Липофусцин называют пигментом «старения», считается, что он является продуктом лизиса митохондрий. Одним из перспективных направлений геронтологии будущего считается создание наноконструкций, которые будут либо предотвращать накопление липофусцина, либо разрушать уже образовавшийся липофусцин в клетках.

### Вопросы:

- **1.** Как вы думаете, в эндотелии гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) или в эндотелии периферических сосудов больше накапливается липофусцина и почему **(4 балла)**?
- **2.** В клетках кожи и волосах накапливается схожий с липофусцином пигмент, отсутствующий у животных-альбиносов. Как он называется? Какова его физиологическая роль у млекопитающих? **(4 балла)**

#### Ответ:

- 1. В эндотелии ГЭБ, так как в клетках эндотелия ГЭБ в 5-10 раз больше митохондрий из-за того, что этим клеткам приходится расходовать больше АТФ на обмен веществ и активный транспорт (4 балла).
- 2. Меланин. Он защищает клетки от УФ-излучения, является основным пигментом отвечающим за окраску, является антиоксидантом и адаптогеном **(4 балла)**.

# Сложные задачи

Задача 6. Тромбы и нанороботы (20 баллов)

В книге Роберта Фрайтаса «Наномедицина» даны основные направления медицины «будущего». Фрайтас считал, что в будущем для мониторинга за здоровьем и лечения человека будут созданы искусственные инженерные наноконструкции.

Одной из патологий, в лечении которой эти нанороботы могут помочь, является тромбоз. В норме, тромбообразование - это физиологический процесс в ответ на повреждение стенок кровеносных сосудов, для предотвращения кровотечения. Организм, используя тромбоциты и фибрин, на месте поврежденной стенки сосуда образует тромб.

Однако при ряде заболеваний, этот процесс приобретает патологический характер и может привести к образованию тромбов опасных для жизни человека.

- **1.** Как вы думаете, какие факторы, по вашему мнению, могут вызывать патологическое тромбообразование **(6 баллов)**?
- 2. (А) Какими свойствами должны обладать нанороботы, чтобы бороться с тромбами и чтобы не вредить организму-хозяину (6 баллов). (Б) Какое вещество будет для этого наноробота индикатором тромбообразования (1 балла)? (В) Предложите механизмы их передвижения по сосудам (2 балла). (Г) Предложите способы утилизации нанороботов в организме. А каким способом из организма выводятся продукты распада биологических молекул (2 балла)?

**3.** Как вы думаете, какие сосуды (вены или артерии) более подвержены тромбообразованию и почему **(3 балла)**?

### Ответ:

- 1. Факторы патологического тромбобразования, или так называемая триада Вирхова: состав крови (факторы которые могут влиять на гиперкоагуляцию) (2 балла), повреждения сосудистой стенки (2 балла), нарушение скорости кровотока (2 балла).
- 2. А. Ответ на этот вопрос творческий. За каждый предложенный вариант по 1 баллу. Максимум 6 баллов. Пример: Нанороботы должны быть меньше по размеру, чем диаметр самых мелких капилляров (5 мкм), чтобы свободно передвигаться по кровотоку (1 балл). Они должны быть носителями веществ с лизирующими (например, плазмин) или антикоагулянтными (например, гепарин) свойствами (1 балл). Нанороботы не должны случайно срезать весь тромб, ведь это может привести к еще худшим последствиям, а должны срезать тромб небольшими кусочкам (1 балл). Можно их оснастить носителем с антибиотиком, если повреждение сосудов вызвано инфекцией (1 балл). Нанороботы не должны распознаваться иммунной системой человека, как чужеродный объект (1 балл). Нанороботы должны работать на своей собственной энергии, полученной заранее и не должны потреблять или каким-либо образом «портить» питательные и энергетические молекулы организма-хозяина (1 балл)
- Б. Индикатором на очаги тромбообразования может служить белок фибрин, или предложите свой обоснованный вариант (1 балл).
- В. По кровотоку наши нанороботы могут передвигаться пассивно, используя ток крови. Возможно их передвижение с использованием внешнего магнита, если нанороботы обладают магнитными свойствами. Также возможно, что нанороботы будут оснащены аккумуляторами, которые для подзарядки будут использовать электролиты крови (2 балла).
- Г. Отработанные или испорченные роботы должны разлагаться до безопасных для организма утилизируемых молекул (например, воды и CO<sub>2</sub>) и удаляться «естественным» образом. В удалении продуктов распада биологических молекул участвуют органы выделительной системы, основная часть выделяется в виде мочи через почки, также часть выделяется через потовые железы (2 балла).
- 3. Вены. Стенки вен намного тоньше, чем у артерий такого же диаметра. Давление крови в венах значительно ниже, как и скорость кровотока, поэтому менее развит средний (мышечный) слой. В венах есть клапаны, повреждение которых и застой крови в зоне их расположения способствуют возникновению тромбов. Вены менее травмоустойчивы, в них даже без участия микрооганизмов часто развиваются воспалительные процессы (3 балла).

### Задача 7. Клеточные механизмы памяти

(20 баллов)

1. Известно, что при обучении и формировании кратковременной и долговременной памяти в нейронах, участвующих в обучении, увеличивается синтез белков, необходимых для

установления и поддержания новых связей между клетками. Одним из признаков обучения на клеточном уровне является образование новых синапсов между нейронами.

### Bonpoc 1:

Что такое синапсы и каково их строение (2 балла) и их функция (2 балла)?

Придумайте и предложите подходы, при помощи которых можно оценить и визуализовать, в каких областях мозга и между какими клетками установились новые связи в ходе обучения **(6 баллов)**.

**2.** В ходе обучения в нейронах изменяются активность и набор процессов, протекающих во многих органоидах, например, в ядре, на рибосомах и шероховатом эндоплазматическом ретикулуме, в митохондриях и на плазматической мембране.

### Bonpoc 2:

О каких процессах идет речь (6 баллов)?

**3.** При установлении новых синаптических связей в нейронах протекает множество процессов как на плазматической мембране, так и в цитоплазме.

# **Bonpoc 3.** Расположите по мере увеличения характерного времени процесса и поясните **(4 балла)**:

- 1. Синтез белков
- 2. Синтез АТФ
- 3. Образование новых синапсов
- 4. Передача электрического сигнала с одного участка нейрона на другой.
- 5. Обновление белкового состава плазматической мембраны
- 6. Передача информации с нейрона на нейрон

### Ответ:

1. Синапс — это участок локального контакта между двумя нейронами или нервным отростком и мышечным волокном. Существует два типа синапсов: химический и электрический. Химический синапс состоит из пресинаптической и постсинаптической мембран контактирующих отростков и/или тел клеток и межклеточного пространства между ними. В образовании синапса могут участвовать аксон и тело нейрона, аксон и дендрит, два аксона. Многие ученые-нейрофизиологи выделяют еще третий компонент химического синапса — отросток глиальной клетки астроцита, окружающий синапс. Из пресинаптического нейрона при возбуждении выделяется нейромедиатор (или несколько нейромедиаторов), действующий на особые структуры (рецепторы) на постсинаптической мембране. В результате такого действия происходит возбуждение или торможение активности постсинаптического нейрона (или мышечного волокна). В электрических

синапсах пост-и пресинаптическая мембрана соединяются щелевыми контактами, через которые проходят ионы кальция, вызывающие деполяризацию и возбуждение соседнего нейрона. (2 балла). За отсутствие упоминания про электрический синапс баллы не снижались.

Роль синапсов — «соединение» возбудимых клеток для передачи электрического сигнала между ними. Посредством синаптической передачи осуществляется возбуждение или торможение постсинаптической клетки и формирование и поддержание нейрональных сетей, обеспечивающих запоминание определенной информации. Кроме того, путем синапса, образованного на другом пресинаптическом нейроне, осуществляется модуляция синаптической передачи, например, ингибирование соседней «цепочки» нейронов. (2 балла)

Для визуализации областей мозга, в которых произошло образование новых связей, можно использовать методы микроскопий, позволяющие визуализовать новые образованные белки. Например, можно визуализовать включение радиоактивно-меченных аминокислот (введенных в организм непосредственно перед обучением) в состав белков. Можно визуализовать увеличение кислородоснабжения в тех отделах мозга, которые активируются при обучении и в которых устанавливаются новые связи (например, при помощи функциональной магнтино-резонансной томографии). При оценивании ответа за каждый правильный метод выставлялось по три балла, максимум 6 баллов.

- 2. В ядре идет активация генов, кодирующих структурные и функциональные белки, необходимые для установления и поддержания новых связей между нейронами. На свободных рибосомах синтезируются цитоплазматические белки, в шероховатом ЭПР мембранные белки или цитоплазматические белки, которые могут в дальнейшем подвергатся посттрансляционным модификациям в комплексе Гольджи. В митохондриях происходит образование АТФ и NADH, необходимых для синтеза новых белков. На плазматической мембране протекают электрические процессы: генерация и передача потенциала действия, выброс нейромедиатора в синапсе, обновление липидного и белкового состава мембраны (в участках новых синапсов) (6 баллов).
- 3. Все перечисленные процессы являются многокомпонентными, поэтому возможно несколько вариантов правильного ответа. При оценивании ответа учитывалось обоснование.

Самым быстрым процессом является передача электрического сигнала с одного участка нейрона на другой (характерное время распространения потенциала действия — мс). Передача информации с нейрона на нейрон, если она осуществляется через химический синапс, протекает в течение более длительного времени за счет так называемой синаптической задержки, связанной с выбросом нейромедиатора в синаптическую щель и его диффузией к рецепторам. В случае, если передача информации осуществляется через электрический синапс, то время процесса очень мало и составляет миллисекунды, что сходно со временем распространения потенциала действия по одному нейрону. Синтез АТФ, если рассматривать этот процесс исключительно, как ферментативный акт присоединения фосфата к АДФ и выделение АТФ из АТФ-синтетазы, по времени ограничен конформационными изменениями в субъединицах  $F_1$  и  $F_0$  и временем, необходимым для

изменения положения субъединиц друг относительно друга (единицы-десятки мс). Если процесс синтеза ATФ рассматривать, начиная с переноса электрона по электронтранспортной цепи для создания электрохимического градиента протонов, необходимого для синтеза ATФ, то характерное время процесса увеличится. Таким образом, учитывая все перечисленное выше (в зависимости от типа синаптической связи между нейронами и количества этапов, предшествующих синтезу ATФ) самыми быстрыми процессами будут (по мере увеличения характерного времени): 4, 6, 2 или 4, 2, 6.

Синтез белков — значительно более длительный процесс, зависящий от количества аминокислот в структуре белка, времени образования пептидной связи, времени смещения рибосомы по м-РНК и времени, необходимого для посттрансляционной модификации белка. Обновление белкового состава плазматической мембраны возможно только при предварительном синтезе нужных белков, липидов и встраивания везикул в мембрану. Самый длительный процесс — образование новых синапсов, поскольку этот процесс требует морфологического изменения отростков, изменения состава мембраны и подмембранного цитоскелета.

Суммируя, возможные правильные варианты следующие:

4, 6, 2, 1, 5, 3 или 4, 2, 6, 1, 5, 3.

За каждую пару правильно расположенных процессов ставилось 0,5 баллов, 1 балл добавлялся за обоснование предложенного порядка. Также баллы выставлялись и за другие варианты при обоснованном правильном пояснении.

# Задача 8. Прионы

(20 баллов)

Известны заболевания (коровье бешенство, скрэпи), в которых болезнетворные агенты не несут генетической информации – это прионы. Общепринятая гипотеза развития таких заболеваний заключается в том, что белок PrP с патологической конформацией (PrPsc), взаимодействуя с белком PrP в нормальной конформации (PrPc), катализирует переход последнего в патологическую конформацию, таким образом "заражая" белок в здоровой конформации. Развитие болезни сопровождается экспоненциальным (лавинообразным) ростом количества белка в патологической конформации.

Белок PrP<sup>c</sup> в нормальной конформации имеет несколько альфа-спиралей и связан с клеточной мембраной, В то время как PrPsc (c той же аминокислотной последовательностью) состоит, в основном, из бета-слоев и образует длинные тяжи (амилоидные фибриллы) в клетке. В одной из гипотез, описывающих переход белка из нормальной конформации в амилоидную, постулируется, что PrPsc существует только в агрегированной, фибриллярной форме, а конформационный переход PrP<sup>C</sup> в PrP<sup>SC</sup> происходит на концах фибриллы за счет кооперативного изменения конформации молекулы.

- 1. Какая конформация белка, патологическая или нормальная, более энергетически выгода (обладает более низкой потенциальной энергией) и почему? (2 балла)
- **2.** Если в ответе на первый вопрос Вы ответили, что более выгодна нормальная конформация, то почему белок «заражается» патологической конформацией от приона?

Если Вы ответили, что более выгодна патологическая конформация, то почему в здоровой клетке белки PrP<sup>c</sup> не переходят самопроизвольно в более выгодную патологическую конформацию? **(3 балла)** 

- **3.** Приведите пример одного или нескольких белков, для которых характерны кооперативные эффекты при изменении конформации. **(2 балла)**
- **4.** Катализ перехода белка из нормальной в амилоидную конформацию только на концах фибрилл должен описываться линейным ростом количества амилоидного белка (только за счет удлиннения фибрилл). Что должно происходить с фибриллами для объяснения лавинообразного (экспоненциального) роста количества амилоида? **(4 балла)**
- **5.** Какой механизм лекарства или наноконструкции для лечения болезней, вызываемых прионами, будет наиболее эффективен и почему? **(9 баллов)**

«наноножницы», быстро разрезающие фибриллы амилоидного белка

«нанозатычки», блокирующие концы фибрилл амилоидного белка

«нанотягачи», вытаскивающие амилоидные фибриллы из клетки в экстраклеточное пространство.

### Ответ:

- 1. Обе конформации, нормальная в виде мономеров и патологическая, в виде агломератов, соответствуют локальным минимумам потенциальной энергии. В виде мономера, более выгодна нативная (нормальная конформация), а прионная конформация в виде мономера обладает более высокой потенциальной энергией (и, по условию задачи, в свободном виде не встречается). При наличии затравки в виде амилоидной фибриллы, для молекулы белка энергетически выгодной становится конденсация из глобулярной нормальной конформации в плотно упакованную амилоидную. В некоторых правильных ответах встречалось обсуждение энтропийных и энтальпийных вкладов в процесс, что также высоко оценивалось, хотя и не считалось обязательным.
- 2. Итак, энергетически выгоден и обладает низким потенциальным барьером процесс присоединения нормальных молекул белка к уже существущим затравкам (фибриллам) белка в амилоидной форме. Здесь также можно учитывать, что мономеры белка в центре фибрилл с точки зрения кинетики реакции выводятся из реакционного объема и не участвуют в равновесии свободный белок агрегированный белок.
- В нормально функционирующей клетке белки-шапероны «помогают» вновь синтезируемуму белку принять нативную конформацию, которая соответствует локальному, но необязательно глобальному минимуму потенциальной энергии. Спонтанные переходы в патологическую форму, конечно, возможны (иначе не возникало бы болезней, ассоциированных с накоплением амилоидных белков). Однако это достаточно редкий процесс, зависящий от сочетания многих, пока не до конца изученных, внешних факторов. Мутации в белке Prp также могут увеличивать вероятность спонтанного образования амилоидных агрегатов.

- 3. Классическим примером может служить присоединение кислорода к гемоглобину: связывание молекулы O<sub>2</sub> каждой из 4-х субъединиц белка понижает активационный барьер для остальных субъединиц. Защитывались и другие *аргументированные* примеры.
- 4. Действительно, при постоянном количестве фибрилл, масса амилоида будет нарастать пропорционально константе скорости реакции и количеству фибрилл, но не будет зависеть от общей массы амилоида. С другой стороны, разламывание фибрилл, например, при помощи белков-шаперонов будет приводить к увеличению количества «точек роста» на концах фибрилл и, в итоге, к взрывному росту общего количества амилоида. Образование разветвленных фибрилл также могло бы объяснить экспоненциальное ускорение образование амилоида, однако разветвленные фибриллы нехарактерны для Prpsc.
- 5. «Наноножницы», фрагментируя фибриллы, приведут к увеличению числа «точек роста» и, таким образом, к ускоренному накоплению амилоидных белков. Очевидно, такая конструкция не подходит.

«Нанозатычки» заблокируют «точки роста» фибрилл, таким образом остановив процесс превращения нормальноой конформации белка в патологическую. Можно ожидать, что нормальные клеточные процессы очистки клетки от белковых агрегатов постепенно лизируют заблокированные фибриллы. Основная цель здесь – предотвратить взрывной рост количества белка в амилоидной конформации, поскольку с небольшими количествами амилоида клетка может постепенно справиться самостоятельно.

«Нанотягачи», вытаскивающие фибриллы в экстраклеточное пространство, во-первых, приведут к накоплению амилоидного белка в экстраклеточном пространстве, что может иметь патологические последствия, а во-вторых, повысит вероятность заражения соседних клеток прионами.

Таким образом, наиболее эффективным средством представляются «нанозатычки». Можно также предплолагать, что другие агенты, например таргетирующие неправильно свернутые белки для лизосом, могут помогать «нанозатычкам» в лечении прионных болезней.