

## 2. ВТОРОЙ ЭТАП

# Задачи второго этапа

## 4.1. Задачи

Второй отборочный тур делится на 3 этапа. Победители определяются по сумме победных очков за все три этапа. Одновременно доступен только один из этапов. После окончания текущего этапа и начала следующего, внутренние баллы сбрасываются и меняется цель, вернуться к задачам из предыдущего этапа невозможно.

*Этапы:*

- 1 Этап. 20 дней – Производство дисплеев. Участникам предстоит синтезировать квантовые точки трех цветов – красного, зеленого и синего, после чего – изготавливать на их основе дисплеи.
- 2 Этап. 14 дней – Производство солнечных батарей. Участникам предстоит синтезировать квантовые точки, позволяющие эффективно поглощать солнечное излучение. Затем участники создают солнечную батарею, работающую на полученных квантовых точках.
- 3 Этап. 14 дней – Производство биометок. Участники синтезируют квантовые точки, которые возможно детектировать в организме человека, после чего формируют антитела для связи с наночастицами, и, наконец, создают биометки.

Вначале каждого этапа команда получает фиксированный стартовый объем денег – 500 000 Р. Деньги тратятся на

- компьютерное моделирование конечного продукта, где участники понимают какие параметры наночастиц требуются для создания наиболее качественного целевого продукта (10 000 Р/ попытка);
- проведение лабораторных испытаний - синтеза наночастиц под конечную цель (10 000 Р/ попытка);
- исследование параметров полученных квантовых точек: определение длины волны люминесценции (стоимость 1000 Р), квантового выхода люминесценции (стоимость 1000 Р), состава (стоимость 1000 Р), стабильности (стоимость 3500 Р) и токсичности квантовых точек (стоимость 4500 Р);
- изготовление конечного продукта (стоимость партии дисплеев – 100 000 Р, солнечной батареи – 100 000 Р и биометок – 100 000 Р).

После успешного синтеза наночастиц есть возможность, проведя необходимые лабораторные исследования получить инвестиции (добавку денег). Так на Этапе 1, для инвестора важна точность попадания в длину волны люминесценции наночастиц (чистота цвета), а также квантовый выход наночастиц. На Этапе 2 становится важнее стабильность, а квантовый выход – не важен. На Этапе 3 – важны все параметры

наночастиц: длина волны, квантовый выход, токсичность и стабильность. Формулы по расчету количества дополнительных денег на каждом этапе приведены ниже:

Этап 1:  $I(1) = \lambda_1 \times Q \times 100\,000$  Р (можно получить по 1 разу для каждого цвета наночастиц, максимум – 300 000 Р, так как цвета 3 – красный, синий и зеленый)

Этап 2:  $I(2) = \lambda_2 \times Q \times 300\,000$  Р

Этап 3:  $I(3) = \lambda_3 \times Q \times 300\,000$  Р

Первый шаг на каждом этапе – проектирование (или моделирование) конечного дисплея, солнечной батареи или биометок, входе чего участники понимают какого параметра квантовые точки им требуются, на какие параметры следует обратить больше или меньше внимания при синтезе. В дальнейшем удовлетворение заданным параметрам напрямую влияет на параметр «качество» как квантовых точек, так и целевого продукта.

При этом выделяют продукт первого уровня (квантовые точки) и продукт второго уровня (итоговое устройство). Как следует из описания выше, участникам необходимо сначала «заглянуть» в продукт второго уровня, чтобы приступить к созданию продукта первого уровня, который, в свою очередь, позволит создать наиболее качественный продукт второго уровня.

Ниже приводится таблица, где указано какие параметры являются важными для продукта каждого уровня:

Номер этапа	Уровень продукта / название	Важные параметры
1 (дисплеи)	1 / квантовые точки с синей люминесценцией	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длина волны <math>460 \pm 15</math> нм</li> <li>• наибольший квантовый выход</li> <li>• масса наночастиц</li> </ul>
1 (дисплеи)	1 / квантовые точки с зеленой люминесценцией	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длина волны <math>550 \pm 15</math> нм</li> <li>• наибольший квантовый выход</li> <li>• масса наночастиц</li> </ul>
1 (дисплеи)	1 / квантовые точки с красной люминесценцией	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длина волны <math>640 \pm 15</math> нм</li> <li>• наибольший квантовый выход</li> <li>• масса наночастиц</li> </ul>

1 (дисплеи)	2 / дисплей	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длина волны люминесценции наночастиц трех цветов</li> <li>• наибольшие квантовые выходы наночастиц</li> <li>• наименьший разброс в квантовых выходах наночастиц</li> <li>• толщина слоя наночастиц на дисплее</li> </ul>
2 (солнечные батареи)	1 / квантовые точки	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длина волны больше 600 нм</li> <li>• стабильность не менее 40%</li> <li>• масса наночастиц</li> </ul>
2 (солнечные батареи)	2 / солнечная батарея	<ul style="list-style-type: none"> <li>• положение ширины запрещенной зоны позволяет эффективно разделять носители заряда</li> <li>• толщина слоя наночастиц на батарее</li> </ul>
3 (биометки)	1 / квантовые точки	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длина волны в окне прозрачности крови</li> <li>• минимальная токсичность</li> <li>• максимальная стабильность</li> <li>• высокий квантовый выход</li> </ul>
3 (биометки)	2 / биометки	<ul style="list-style-type: none"> <li>• конструкция антитела (состав вариабельных доменов и размер)</li> <li>• определяют параметры наночастиц</li> </ul>

Качество продуктов первого уровня на всех этапах. Перед проведением синтеза наночастиц, участники вводят целевые параметры квантовых точек: планируемый состав, длину волны излучения, квантовый выход, стабильность, токсичность и массу наночастиц согласно запросу продукта второго уровня. Формула для расчета качества итогового продукта первого уровня - квантовых точек, на всех этапах:

$$q_1(1) = \frac{\lambda + Q + s + \tau + m}{5},$$

где  $\lambda$  – параметр длины волны наночастиц, который равняется 1, если длина волны попадает в заявленную длину волны с точностью  $\pm 50$  нм, и равен 0, если не попадает.

$Q$  – параметр квантового выхода наночастиц, равен 1, если полученное значение квантового выхода не более чем на 10% ниже заявленного вначале значения.  $s$  – стабильность квантовых точек, равна 1, если полученное значение стабильности не более чем на 10% ниже заявленного вначале значения. Параметр  $\tau$  – Нетоксичность соединения, на основе которого получены наночастицы. Токсичность рассчитывалась по следующей таблице,  $\tau$  рассчитывалась как  $(100\% - \text{Токсичность, \%}) / 100\%$ :

Соединение	Токсичность, %	$\tau$
$CsPbCl_3$	40	0.6
$CsPbBr_3$	40	0.6
$CsPbI_3$	40	0.6
$CdS$	70	0.3
$CdSe$	80	0.2
$CdTe$	90	0.1
$PbS$	50	0.5
$PbSe$	60	0.4
$InP$	40	0.6
$ZnSe$	30	0.7
$CuInS_2$	25	0.75

Синтез наночастиц заканчивался неудачей в случае, если параметр  $\tau$  полученных частиц был более чем на 10% ниже заявленного значения.  $m$  – масса квантовых точек, должна быть не менее чем на 2% выше заявленного значения, в этом случае  $m = 1$ , иначе  $m = 0$ . Следует отметить, что равенство хотя бы одного параметра нулю приводило к неудачному синтезу и требовало осуществления новой попытки. При этом участникам (в зависимости от неудачи) писалось одно из следующих сообщений:

- «Стабильность полученных частиц более чем на 10% ниже заявленного значения»
- «Токсичность полученных частиц более чем на 10% превышает заявленное значение»
- «Квантовый выход полученных частиц более чем на 10% ниже заявленного значения»
- «Отклонение массы полученных частиц»
- «Отклонение длины волны люминесценции полученных частиц от запланированного значения превышает 50 нм»

Программная проверка велась в следующем порядке: стабильность, токсичность, квантовый выход, масса и длина волны. Т.е. если параметр массы равнялся нулю, как и параметр стабильности, то участники видели только сообщение про стабильность, как наиболее важное. Скорректировав синтез и нормализовав параметр стабильности (при сохранении ошибки по массе) в результате сообщалось об отклонении массы от заявленного значения.

Способы управления параметрами, приведенными в формуле для расчёта качества квантовых точек, подробно рассматриваются в методическом пособии по синтезу наночастиц. В целом, участники имеют возможность управлять всеми представленными выше параметрами наночастиц, варьируя количества реактивов, условия и время проведения синтеза.

### Качество продукта второго уровня на 1 Этапе («Производство дисплеев»)

Формула для расчета качества продукта второго уровня - дисплея, на 1 Этапе:

$$q_2(1) = \eta \times \pi \times \sigma \times \varepsilon,$$

где параметры определяются следующими формулами:

$$\eta = \frac{QY_{blue} + QY_{green} + QY_{red}}{180\%}$$

$$\sigma = \frac{100\% - |QY_{red} - QY_{blue}|}{100\%} \times \frac{100\% - |QY_{red} - QY_{green}|}{100\%} \times \frac{100\% - |QY_{green} - QY_{blue}|}{100\%}$$

$$\varepsilon = \lambda_{blue} \times \lambda_{green} \times \lambda_{red}$$

$\eta$  - эффективность конверсии наночастицами, представляет собой сумму квантовых выходов, деленную на 180%,  $\pi$  - приборная эффективность конверсии определяется отклонением масс наночастиц разных цветов от требуемой для нанесения на дисплей слоя толщиной 500 нм,  $\sigma$  - цветопередача, зависящая от разброса в квантовых выходах,  $\varepsilon$  - цветопередача, зависящая от точности попадания в длину волны – перемножение точности попадания в заявленные длины волн разных цветов.

При создании прототипа дисплея участникам случайным образом предлагают сделать один из восьми вариантов дисплея с фиксированным количеством дисплеев в партии:

Диагональ	Соотношение сторон	Число дисплеев в партии	Диагональ	Соотношение сторон	Число дисплеев в партии
17	16:9	75	21	16:9	50
17	4:3	67	21	4:3	44
17	5:4	66	23	16:9	40
19	16:9	60	24	5:4	30

Значения подобраны таким образом, чтобы площадь поверхности партии дисплеев всегда была одинакова, поэтому масса наночастиц также для всех вариантов равна. Если учесть, что толщина слоя наночастиц должна быть 500 нм, то масса наночастиц (при плотности слоя квантовых точек 3 г/см<sup>3</sup>) составляет 9 г (по 3 г на каждый цвет).

Участникам следует достичь не менее 20% приборной эффективности устройства. В случае получения меньшего значения следует создавать прототип заново.

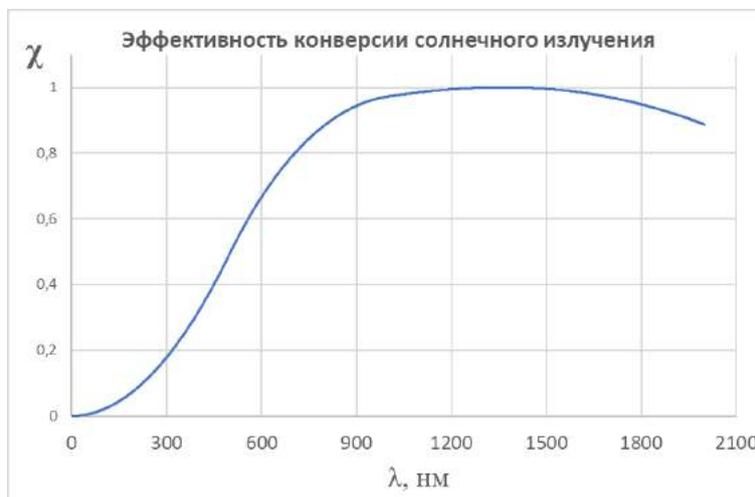
### Качество продуктов второго уровня на 2 Этапе («Создание солнечной батареи»)

Качество солнечных ячеек определяется произведением трех параметров – эффективности конверсии солнечного излучения ( $P$ ), эффективности разделения зарядов ( $\beta$ ), а также стабильности полученных квантовых точек ( $s$ ):

$$q_2(2) = P \times \beta \times s, \text{ где}$$

$$P = \chi \times h.$$

Эффективность конверсии солнечного излучения ( $P$ ) зависит от того какая часть солнечного излучения поглощается ячейкой ( $\chi$ ) (т.е. от ширины запрещенной зоны полупроводника и длины волны края поглощения), а также от коэффициента толщины слоев материалов ( $h$ ). Проанализировав все возможные варианты по эффективности усвоения солнечного спектра была получена следующая зависимость:



Исходные предположения, приводящие к такого рода зависимости подробно описаны в методическом пособии по созданию солнечных батарей. Толщина слоев материалов должна стремиться к 500 нм для достижения наибольшего значения параметра  $h$ :

$$h = \prod_{i=1}^3 -5.6 \times 10^{-6} \times (h_i - 500)^2 + 1, \text{ где}$$

$h_i$  – параметр толщины слоя квантовых точек, преанодного (HTL, hole transport layer) и прекатодного (ETL, electron transport layer) материалов в нанометрах. При расчетах толщины слоев необходимо определить площадь солнечной батареи, согласно исходным параметрам (приводятся в начале конструирования) – длине и ширине.

В качестве транспортных и блокирующих слоев можно использовать как неорганические оксиды  $PbO$ ,  $SnO_2$  и  $TiO_2$ , так и органические полимеры PЗНТ и PEDOT: PSS. При расчётах толщины следует принимать значение плотности слоя квантовых точек  $3 \text{ г/см}^3$ . Нанесение неорганических оксидов в качестве HTL или ETL слоев осуществляется в виде золя нанодисперсных оксидов с концентрацией 1 мкМ, при этом за 1 моль принимается  $6.02 \cdot 10^{23}$  наночастиц. Считая, что после нанесения и отжига неорганических оксидов пустоты исчезают и образуется сплошной слой, требовалось рассчитать объем золя для нанесения. Для нанесения органических проводящих полимеров используются водные растворы с концентрацией 4 мас. % (плотность раствора считать равной 1 г/мл). При расчетах считать, что плотность самих полимеров составляет 2 г/мл.

Эффективность разделения зарядов определяется высотой энергетических барьеров, исходя из энергетических диаграмм. На рисунке ниже продемонстрировано, что электроны от активного слоя QDs могут только снижать свою энергию, а дырки, наоборот, только повышать. От высоты барьеров и «ступенек» зависит то насколько эффективно происходит транспорт носителей к электродам. Порядок нанесения

слоев должен обеспечивать не только эффективный транспорт носителей в одном направлении, но также и блокировку в другом.

В общем случае формула для расчета  $\beta$ :

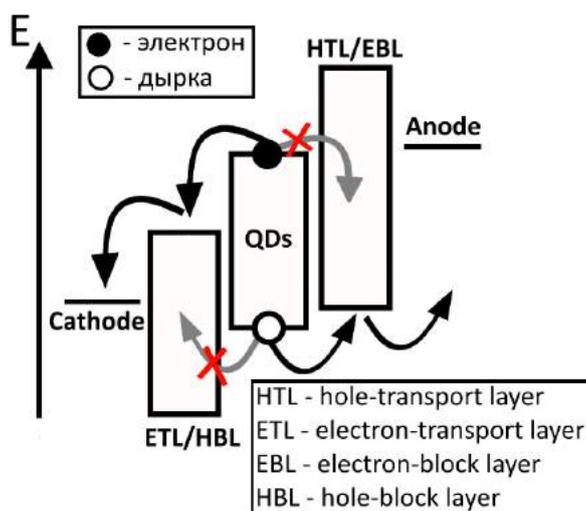
$$\beta = d_{transport}(e) \times d_{transport}(h) \times d_{block}(e) \times d_{block}(h), \text{ где}$$

$d_{transport}(e)$  – коэфф-т эффективности транспорта электронов;

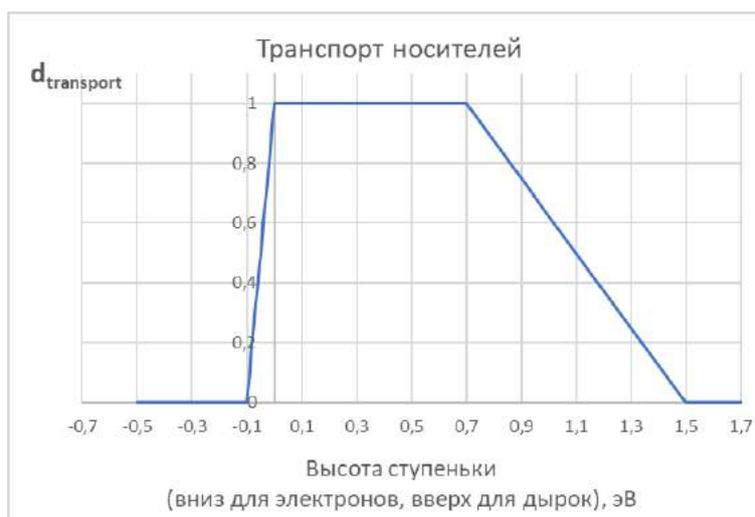
$d_{transport}(h)$  – коэфф-т эффективности транспорта дырок;

$d_{block}(e)$  – коэфф-т эффективности блокирования электронов;

$d_{block}(h)$  – коэфф-т эффективности блокирования дырок.



Транспорт носителей определялся следующей функцией:



Для вычисления высоты ступеньки рассчитывалась разница в границах ширины запрещенной зоны полупроводников, а также транспортных и блокирующих материалов. Коэффициент эффективности блокирования равнялся 0, если блокировка отсутствует (нет препятствия движению носителей или даже благоприятные условия для транспорта), равнялся 0.8, если блокирующий слой имел границу от 0 до 0.3 эВ и равнялся 1, если блокирующий слой имел границу выше 0.3 эВ включительно.

Состав и длина волны люминесценции квантовых точек напрямую определяет их ширину запрещенной зоны, а потому влияет на параметр поглощения солнечного излучения. Квантовый выход не влияет на качество солнечных батарей, так как после нанесения квантовых точек на солнечные элементы, с наночастиц удаляется слой стабилизатора для повышения проводимости вдоль слоя. При этом наночастицы перестают люминесцировать.

Токсичность на качество не влияет. Стабильность наночастиц влияет на качество солнечной батареи, которая всё время подвергается воздействию солнечного излучения и находится на воздухе. Оптимальная стабильность – не ниже 40 %, меньшие значения приводят к снижению качества солнечной батареи согласно линейной функции:

$$s = 2.5 \times \frac{\text{Стабильность, \%}}{100\%} \text{ (если стабильность менее 40\%).}$$

### **Качество продуктов второго уровня на 3 Этапе («Создание биометок»)**

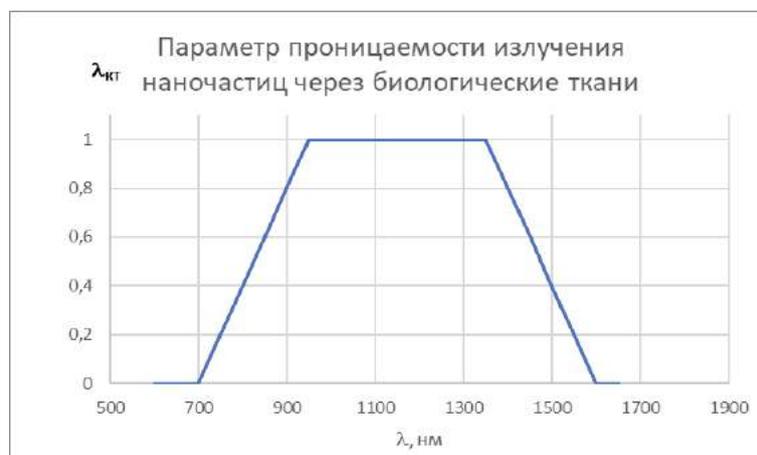
Для успешного создания биометок в симуляторе необходимо провести синтез квантовых точек, а также самостоятельно сконструировать антитело из различных «строительных блоков». Конечное качество биометок определяется по формуле:

$$q_2(3) = \lambda_{КТ} \times Q_{КТ} \times ST_{КТ} \times BC_{КТ} \times S_A, \text{ где}$$

$\lambda_{КТ}$  – параметр проницаемости излучения наночастиц через биологические ткани,  $Q_{КТ}$  – параметр яркости люминесценции наночастиц,  $ST_{КТ}$  – параметр стабильности квантовых точек,  $BC_{КТ}$  – биосовместимость (BioCompatibility) наночастиц, а  $S_A$  – селективность антитела к необходимой мишени.

Как можно видеть, первая часть уравнения определяется исключительно параметрами синтезированных квантовых точек, а антитело определяет селективность полученных биометок. Селективность, на самом деле, - не единственный параметр, определяющий успешность синтез биометок, участникам также предстоит рассчитать время, через которое после введения биометок в организм планируется проводить обнаружение раковых клеток.

Параметр проницаемости излучения наночастиц через биологические ткани ( $\lambda_{КТ}$ ) отвечает за соответствие длины волны излучения наночастиц окну прозрачности крови и определяется функцией:



Очевидно, что чем ярче частицы люминесцируют (выше квантовый выход), тем проще их обнаружить. За яркость отвечает параметр QKT. Так как максимальный квантовый выход наночастиц составляет 60%, то после нормирования параметр QKT определяется выражением:

$$Q = \frac{QY, \%}{0.6 \times 100\%}$$

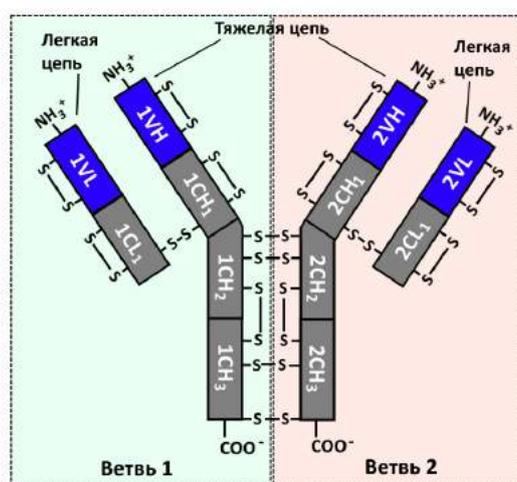
Стабильность квантовых точек также крайне важна так как при низкой стабильности частицы могут разложиться, не достигнув цели. За стабильность отвечает параметр  $ST$ , который численно равен стабильности наночастиц, поделенной на 100%.

Параметр биосовместимости ( $BC$ ) - есть функция токсичности и, фактически, является обратной величиной. Чем ниже токсичность, тем выше ВСКТ:  $BC = \frac{\tau}{0.75}$ , где  $\tau$  - НЕтоксичность соединения, на основе которого получены наночастицы. Токсичность рассчитывалась по следующей таблице,  $\tau$  рассчитывалась как  $(100\% - \text{Токсичность, \%})/100\%$  (см. таблицу выше).

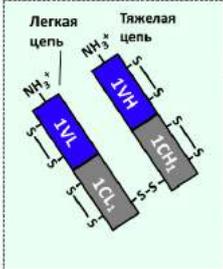
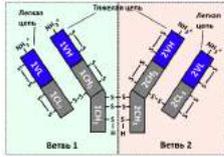
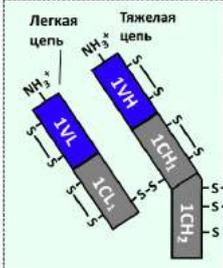
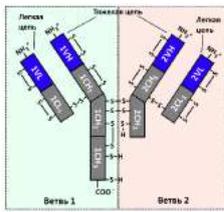
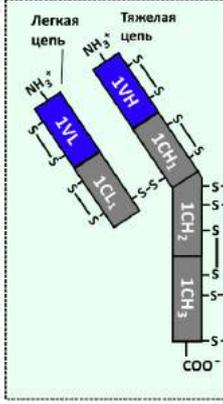
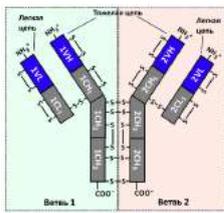
Параметр селективности антитела к данным опухолевым клеткам ( $S_A$ ) в формуле расчёта качества биометок определяет то, насколько точно антитело распознает опухолевые клетки. Также в окне «Время до проведения люминесцентного анализа» требуется указывать время до достижения антителом мишени.

Допустимое количество биометок для введения – 0.01 г/кг массы тела (без учета массы антитела)

В качестве мишени выбрана меланома - вид онкологического заболевания при котором развитие опухоли начинается с меланоцитов. На раковой опухоли имеется ряд специфических «таргетных» мест, к которым биометка способна присоединяться. В симуляторе были выбраны следующие таргетные мишени – Ep-CAM, MART-1, CSPG4 и CD19, какие две из них принадлежат именно той раковой опухоли, которую требуется детектировать становится понятным после освоения методического пособия по созданию биометок. MART-1, CSPG4 являлись правильными ответами. Схематично вид антитела представлен на рисунке ниже:



Участники собирали антитело «по кусочкам», при этом итоговая биометка работала, если синие учатки были способны прикрепляться к таргетным мишеням. Варианты сборки антитела и время достижения биометкой мишени:

Вариант сборки	Время достижения цели	Вариант сборки	Время достижения цели
	1 час		2 часа 30 минут
	1 час 15 минут		2 часа 45 минут
	1 час 30 минут		3 часа

Каждый домен увеличивает время достижения антитела до опухоли на 15 минут

Участники при конструировании антитела указывали то, на какие мишени действуют переменные части (синего цвета). В случае если на одной ветви переменные домены разных цепей взаимодействовали с одной и той же мишенью, тогда переменная часть «работала». Правильные варианты выбора переменных доменов, а также значения селективности таких антител приведены в таблице ниже:

### Система оценки

Для того, чтобы победные очки начислялись за продукт (квантовые точки, дисплеи, солнечную батарею или биометки), он должен быть произведен и находиться на складе команды. В случае, если имеется большой набор одинаковых продуктов, то в турнирную таблицу попадет продукт с наивысшим качеством.

- За продукт 1 уровня (квантовые точки определенного цвета), качеством 100%, начисляется 1 победное очко. Если имеются квантовые точки разных цветов (в случае с дисплеем), то за каждый продукт будут начисляться баллы.

- За продукт 2 уровня, качеством 100%, начисляется 2 победных очка.
- Количество победных очков понижается пропорционально качеству зачтенных продуктов.
- Если качество зачтенного продукта выше 90%, за него начисляется 100% от возможных за него баллов.
- Наличие на складе нескольких экземпляров одного и того же продукта не увеличивает победные очки.
- Также баллы начисляются за потраченные деньги. Для этого определяется команда с максимальным количеством денег, она получает 1 балл. Остальные получают баллы пропорционально доли от максимального.

Допустим, что некоторая команда изготовила продукты 1 уровня – три цвета качеством 60%, 80% и 40%. Используя эти продукты в качестве компонентов дисплеев, создала продукт 2 уровня качеством 70%. Однако осталась неудовлетворенной полученным качеством, решила задачу повторно и создала продукт 2 уровня качеством 88%. Зачитывается продукт наивысшего уровня (2 уровень) с наивысшим качеством (88%). При этом у команды имелось 80000 Р (известно, что максимальное количество денег, находящееся одной из команд – 120000 Р).

Команда получает  $1 \cdot 0.6 + 1 \cdot 0.8 + 1 \cdot 0.4 + 2 \cdot 0.88 + 80000/120000 = 4.23$  победных очка.

### *Пояснительная записка по синтезу квантовых точек*

#### Составы успешных синтезов

В таблице приведены наборы реактивов для синтеза квантовых точек заданного состава. Под каждым реагентом написана цифра, отражающая соотношение реагентов. Например, для соединения CdS соотношение S:Cd:OLA:TOP = 0.9:1:4:2 по молям.

Состав КТ	Исходное вещество для введения аниона	Исходное вещество для введения катиона	Исходное вещество для введения второго катиона	ПАВ	Доп. соединение
CdS	S	$Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	-	OLA	TOP
	0.9	1		4	2
	S	$CdCl_2$		OLA	TOP
	0.9	1		2	4
CdSe	Se	$Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	-	OLA	TOP
	0.9	1		4	2
	Se	$CdCl_2$		OLA	TOP
	0.9	1		2	4
CdTe	Te	$Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	-	OLA	TOP
	0.9	1		4	2
	Te	$CdCl_2$		OLA	TOP
	0.9	1		2	4
PbS	S	$Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$	-	OLA	TOP
	0.9	1		4	2
	S	$Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$		OLA	TOP

PbSe	0.9	1	-	4	2
ZnSe	Se	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	-	OLA	TOP
	0.9	1	-	4	2
	Se	$ZnCl_2$	-	OLA	TOP
	0.9	1	-	2	4
InP	$(TMS)_3P$	$In(Ac)_3 \cdot 2H_2O$	-	OLA	TOP
	0.9	1	-	4	2
	$(TMS)_3P$	$InCl_3$	-	OLA	TOP
	0.9	1	-	2	4
$CuInS_2$	S	$Cu(Ac)_2$	$In(Ac)_3 \cdot 2H_2O$	OLA	TOP
	1.8	1	1	8	4
	S	$Cu(Ac)_2$	$InCl_3$	OLA	TOP
	1.8	1	1	6	6
$CsPbCl_3$	$NH_4Cl$	$Cs_2CO_3$	$PbO$	OLA	TOP
	2.7	0.5	1	7.5	10
$CsPbBr_3$	$NH_4Br$	$Cs_2CO_3$	$PbO$	OLA	TOP
	2.7	0.5	1	7.5	10
$CsPbI_3$	$NH_4I$	$Cs_2CO_3$	$PbO$	OLA	TOP
	2.7	0.5	1	7.5	10

Обратите внимание, что количество веществ для введения анионов во всех синтезах меньше на 10%, чем это требуется для достижения необходимого соотношения. Это связано с необходимостью создания катион-избыточной поверхности наночастиц для осуществления успешной стабилизации ионами ПАВ.

Соединение	Название на русском	Название на английском	Сокращение
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Ацетат кадмия двухводный	Cadmium acetate dihydrate	$Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Ацетат цинка двухводный	Zinc acetate dihydrate	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$
$(CH_3COO)_3In \cdot 2H_2O$	Ацетат индия двухводный	Indium acetate dihydrate	$In(Ac)_3 \cdot 2H_2O$
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	Ацетат свинца (II) трехводный	Lead(II) acetate trihydrate	$Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$
$Cu(CH_3COO)_2$	Ацетат меди (II)	Copper(II) acetate	$Cu(Ac)_2$
$CdCl_2$	Хлорид кадмия	Cadmium chloride	—
$ZnCl_2$	Хлорид цинка	Zinc chloride	—
$InCl_3$	Хлорид индия	Indium chloride	—
$CuCl$	Хлорид меди (I)	Copper(I) chloride	—
$PbO$	Оксид свинца	Lead(II) oxide	—
$Cs_2CO_3$	Карбонат цезия	Cesium carbonate	—
$C_{17}H_{33}COOH$	Олеиновая кислота	Oleic acid	OLA
$(C_8H_{17})_3P$	Три-н-октилфосфин	Tri-n-octylphosphine	TOP
$C_{18}H_{36}$	Октадецен-1	Octadecene	ODE
$C_{18}H_{35}NH_2$	Олеиламин	Oleylamine	OLAm
$Se$	Сера	Sulfur	—
$S$	Селен	Selenium	—
$Te$	Теллур	Tellurim	—

$[(CH_3)_3Si]_3P$	Трис(триметилсилил) фосфин	tris(trimethylsilyl) phosphane	$(TMS)_3P$
$NH_4Cl$	хлорид аммония	Ammonium chloride	—
$NH_4Br$	бромид аммония	Ammonium bromide	—
$NH_4I$	йодид аммония	Ammonium iodide	—

#### Определение количества растворителя:

В качестве растворителя во всех синтезах применяется октадецен (ODE). Концентрация раствора должна быть равна 0.4 моль/л и требуется для расчета количества растворителя. Концентрация раствора рассчитывается по формуле:

$$0.4 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} = \frac{\sum_{i=1}^N \nu_{\text{кат}i}}{V_{\text{растворителя}}}$$

Числитель дроби равен сумме по молям всех ( $N$  штук) катионов в синтезе.

#### Пример успешного прохождения Этапа 1

1. Переходим во вкладку «Проекты», начинаем с моделирования дисплея.
2. Дисплей на основе квантовых точек -> «Начать новый проект»
3. В графе «Анализ требований» по умолчанию выставлено значение «Эффективности конверсии» - 20%. Итоговый прототип дисплея должен иметь значение не меньше установленного.
4. В графе «Параметры продукта» начинаем вводить параметры квантовых точек, которые необходимо будет получить:

	Квант. точки 1	Квант. точки 2	Квант. точки 3
Длина волны люминесценции (нм)	460 (синие)	550 (зеленые)	640 (красные)
Масса квантовых точек (г)	3.1	3.1	3.1
Квантовый выход, не менее (%)	35	35	35
Стабильность, не менее (%)	80	80	80
Планируемый состав квантовых точек	CdS	CdSe	CdTe
Токсичность, не более (%)	95	95	95

Так как стабильность и токсичность не влияют на качество дисплеев, то удобно использовать соединения с ионом кадмия. Сульфид имеет наибольшую ширину запрещенной зоны, потому для него проще получить наночастицы с синей люминесценцией, а CdSe и CdTe отлично пойдут на роль источников зеленой и красной люминесценции. Все три соединения имеют достаточно

высокий квантовый выход – по 40%. Стабильность определяется соотношением реагентов, 80% достичь не сложно. Токсичность выбрана высокой, чтобы удалось достичь этого значения в синтезе.

5. В графе «Выбор параметров опытного образца» случайным образом предлагаются «Данные для конструирования», в нашем случае: Диагональ дисплея (дюйм) – 19, Соотношение сторон – 16:9, Количество дисплеев в партии (шт.) – 60. Они позволяют вычислить массу квантовых точек для партии дисплеев.

Рассчитаем площадь дисплея:  $(16x)^2 + (9x)^2 = (19)^2$ , тогда  $x = 1.07$  дюйма, тогда площадь равна:  $S = 16x \cdot 9x = 165.25$  дюйма<sup>2</sup> или 1032.75 см<sup>2</sup>

Оптимальная высота слоя квантовых точек – 500 нм или  $5 \cdot 10^{-5}$  см

Объем слоя наночастиц: 0.052 см<sup>3</sup>

Масса слоя наночастиц: 0.155 г

Масса на партию из 60 дисплеев: 9.3 г

Известно, что дисплей состоит из наночастиц трех цветов в равном соотношении по массе, т.е. масса наночастиц с синей люминесценцией, равна с зеленой, равна с синей, равна 3.1 г.

6. Нажимаем «Создать опытный образец», тратим 10 000 Р
7. Итог: «Успешно создан прототип дисплея», эффективность конверсии – 58.1%. Потери в качестве произошли из-за недостаточно высокого квантового выхода наночастиц (меньше максимально возможного 60%), получается коэффициент  $35/60 = 0.58$ , который определил качество дисплеев
8. Нажимаем «Отправить в производство» и начинаем синтезировать квантовые точки с заявленными параметрами. Начнем с синих, нажимаем в графе «Синтез квантовых точек 1» кнопку «Создать компонент с указанными требованиями» и попадаем в проект «Синтез квантовых точек».
9. В «Целевых параметрах» автоматически вносятся заявленные ранее параметры квантовых точек. Дальнейшая задача – синтезировать квантовые точки с данными параметрами.
10. Введенные параметры синтеза:

Исходное вещество для введения аниона. Класс соединения:	простые вещества
Выбор соединения	сера-порошок
Масса (г.)	0.6
Исходное вещество для введения катиона. Класс соединения:	органическая соль
Выбор соединения:	ацетат кадмия двухводный
Масса (г.)	5.32
Добавление вещества для введения второго катиона	нет
Выбор растворителя. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	1-октадецен
Объем (мл.)	50
Выбор поверхностно-активного вещества. Класс соединения:	Органические соединения

Выбор соединения: Олеиновая кислота Объем (мл.)	24.6
Добавление дополнительного соединения:	Да
Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Три-н-октилфосфин
Объем (мл.)	12
Температура синтеза ( $^{\circ}C$ )	150
Время синтеза (сек.)	220

Количество вещества серы должно быть на 10% меньше, чем кадмия для создания катион-избыточной поверхности наночастиц. Массы выбраны таким образом, чтобы масса полученных квантовых точек CdS была не менее 3.1 г. Объем растворителя был рассчитан исходя из оптимальной концентрации раствора – 0.4 М. Олеиновая кислота берется в четырехкратном избытке по молям по отношению к кадмию, чтобы получить олеат кадмия (нужен двукратный избыток) и нарастить оболочку наночастиц (также двукратный). Количество три-н-октилфосфина берется в таком количестве, чтобы можно было растворить серу в нем и получить соединение TOPS (три-н-октилфосфин сульфид) с концентрацией 1 М.

Время синтеза и температура подбираются для получения наночастиц с оптимальной длиной волны люминесценции.

11. В итоге были получены наночастицы со следующими параметрами:

Результат	Успешный синтез
Длина волны излучения КТ (нм)	459
Квантовый выход (%)	38.5
При отправке продукта с заданными параметрами в производство будет получено квантовых точек (г)	3.44
При отправке продукта с заданными параметрами в производство стоимость реагентов составит (руб)	4560
Состав наночастиц	CdS
Стабильность (%)	90
Токсичность (%)	70

12. Далее нажимаем на кнопку «Отправить в производство» и «Запустить в производство»
13. Качество продукта составляет 100%, что связано с полным соответствием исходным параметрам, продукт помещается на склад и уже приносит 1 балл к победным очкам.
14. Заходим во вкладку «проекты», ищем синтезированные квантовые точки в разделе «Синтез квантовых точек» и нажимаем на кнопку «Привлечь инвестиции», выбираем «квантовые точки с синей люминесценцией» и получаем 100 000 Р, так как квантовые точки имеют максимальное качество.
15. Теперь нажимаем на кнопку «Производство» в разделе «Дисплей на основе

квантовых точек» и нажимаем «Создать компонент с указанными требованиями в «Синтез квантовых точек 2».

16. Далее все происходит аналогично описанному выше, мы просто приведем введенные значения:

Исходное вещество для введения аниона. Класс соединения:	простые вещества
Выбор соединения	селен-порошок
Масса (г.)	1.4
Исходное вещество для введения катиона. Класс соединения:	органическая соль
Выбор соединения:	ацетат кадмия двухводный
Масса (г.)	5.32
Добавление вещества для введения второго катиона	нет
Выбор растворителя. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	1-октадецен
Объем (мл.)	50
Выбор поверхностно-активного вещества. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Олеиновая кислота
Объем (мл.)	24.6
Добавление дополнительного соединения:	Да
Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Три-н-октилфосфин
Объем (мл.)	12
Температура синтеза ( $^{\circ}\text{C}$ )	170
Время синтеза (сек.)	240

и результат:

Результат	Успешный синтез
Длина волны излучения КТ (нм)	549
Квантовый выход (%)	38
При отправке продукта с заданными параметрами в производство будет получено квантовых точек (г)	4.57
При отправке продукта с заданными параметрами в производство стоимость реагентов составит (руб)	4764
Состав наночастиц	CdSe
Стабильность (%)	90
Токсичность (%)	80

17. После получения инвестиций можно приступать к синтезу квантовых точек с красной люминесценцией:

Исходное вещество для введения аниона. Класс соединения:	простые вещества
Выбор соединения	Теллур-порошок
Масса (г.)	2.3
Исходное вещество для введения катиона. Класс соединения:	органическая соль
Выбор соединения:	ацетат кадмия двухводный
Масса (г.)	5.32
Добавление вещества для введения второго катиона	нет
Выбор растворителя. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	1-октадецен
Объём (мл.)	50
Выбор поверхностно-активного вещества. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Олеиновая кислота
Объём (мл.)	24.6
Добавление дополнительного соединения:	Да
Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Три-н-октилфосфин
Объём (мл.) 12	
Температура синтеза ( $^{\circ}C$ )	110
Время синтеза (сек.)	190

и результат:

Результат	Успешный синтез
Длина волны излучения КТ (нм)	639
Квантовый выход (%)	38.2
При отправке продукта с заданными параметрами в производство будет получено квантовых точек (г)	5.7
При отправке продукта с заданными параметрами в производство стоимость реагентов составит (руб)	4619
Состав наночастиц	CdSe
Стабильность (%)	90
Токсичность (%)	90

18. В результате все наночастицы имеют качество 100%. Проверяем, что инвестиции получены на все цвета квантовых точек. Переходим в «Проекты»,

«Дисплей на основе квантовых точек», нажимаем на кнопку «Производство», выбираем из выпадающих меню синтезированные квантовые точки и нажимаем «Запустить в производство».

19. Видим «Произведена партия продукта» с качеством 58.1%. Больше значение качества можно было получить с использованием перовскитных квантовых точек состава  $CsPbHal_3$ , так как они имеют рекордное значение максимального квантового выхода – 60%.

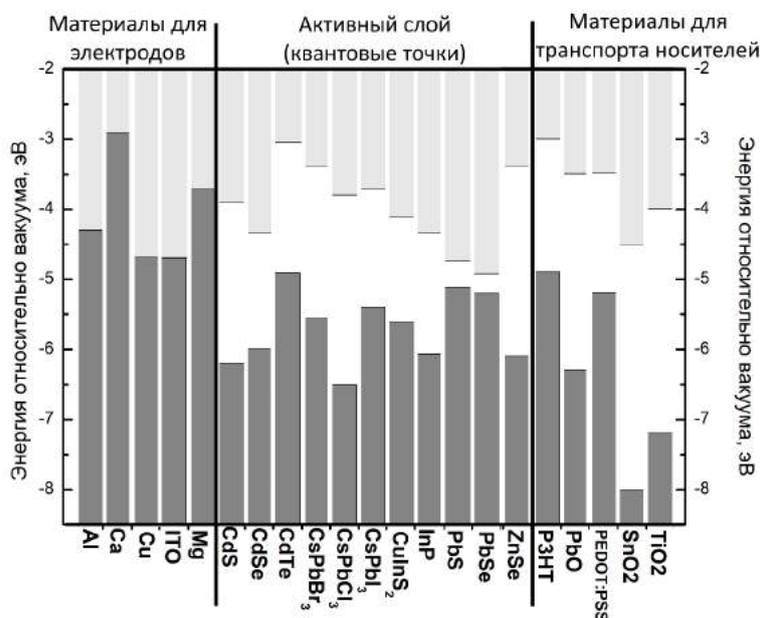
20. Рассчитаем итоговое количество баллов:

Были изготовлены продукты 1 уровня – три цвета качеством по 100%. Используя эти продукты в качестве компонентов дисплеев, был создан продукт 2 уровня качеством 58.1%, тогда

Команда получает  $1 \cdot 1.0 + 1 \cdot 1.0 + 1 \cdot 1.0 + 2 \cdot 0.58 = 4.16$  победных очка (без учета баллов за количество оставшихся денег).

### Пример успешного прохождения Этапа 2

1. Переходим во вкладку «Проекты», начинаем с моделирования солнечной батареи.
2. Солнечные батареи -> «Начать новый проект»
3. В графе «Анализ требований» по умолчанию выставлено значение «Эффективности конверсии солнечного излучения, не менее (%)» 50 %, а «Эффективности разделения зарядов, не менее (%)» 40%. Итоговый прототип солнечной батареи должен иметь значения не меньше установленных.
4. В графе «Параметры продукта» начинаем выбирать слои для конструирования солнечной батареи, для чего используем энергетическую диаграмму:



5. Катод – всегда ITO в нашей задаче. Квантовые точки должны иметь ширину запрещенной зоны, позволяющей излучать на длине волны более 600 нм, подходят  $CdTe$ ,  $InP$ ,  $PbS$  и  $PbSe$ . Однако анализ энергетических диаграмм показывает, что лучше всего для применения в солнечных батареях подходит  $InP$ .

У  $InP$  не очень высокое расположение границы запрещенной зоны в связи с чем удобно осуществлять транспорт носителей к ИТО, а проводящий полимер PEDOT:PSS позволит провести блокировку электронов и транспорт носителей. В то же время следует выбрать медь в качестве материала анода из-за небольшой энергетической ступеньки.

$SnO_2$  подходит в качестве слоя для транспорта электронов к катоду.

Масса квантовых точек определяется параметрами солнечной ячейки. В нашем случае значение высоты и ширины солнечной батареи составили 100 и 80 см соответственно. С учетом оптимальной толщины слоя наночастиц – 500 нм получим массу квантовых точек:

Объем слоя =  $100 \cdot 80 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 0.4 \text{ см}^3$ . С учетом плотности наночастиц  $3 \text{ г/см}^3$ , получим:  $m = 0.4 \text{ см}^3 \cdot 3 \text{ г/см}^3 = 1.2$

6. В итоге, в окне «Выбор параметров опытного образца» были введены следующие параметры:

Параметры продукта	
Материал катодного слоя	ИТО
Материал ETL	SnO2
Объем раствора для нанесения ETL (мл)	10.15
Материал HTL	PEDOT:PSS
Объем раствора для нанесения HTL (мл)	20
Материал анодного слоя	Cu
Синтез квантовых точек 1	
Длина волны люминесценции (нм)	750
Масса квантовых точек (г)	1.2
Квантовый выход, не менее (%)	10
Стабильность, не менее (%)	90
Планируемый состав квантовых точек	InP
Токсичность, не более (%)	90

Итого:

Результаты опытных испытаний	
Результат	Успешно создан прототип солнечной батареи.
Эффект конверсии солнечного излучения (%)	84.4
Эффективность разделения зарядов (%)	80

Потеря в эффективности разделения ввиду высоких энергетических барьеров между слоями.

- Нажимаем «Отправить в производство» и «Создать компонент с указанными требованиями»
- В разделе «Целевые параметры» автоматически вводятся исходные параметры квантовых точек, в «Параметры продукта» вводим следующее:

Исходное вещество для введения аниона. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения	Трис(триметилсилил) фосфин
Масса (г.)	1.8
Исходное вещество для введения катиона. Класс соединения:	Неорганические соли и оксиды
Выбор соединения:	Хлорид индия
Масса (г.)	1.76
Добавление вещества для введения второго катиона	нет
Выбор растворителя. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	1-октадецен
Объём (мл.)	15
Выбор поверхностно-активного вещества. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Олеиновая кислота
Объём (мл.)	20
Добавление дополнительного соединения:	Да
Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Три-н-октилфосфин
Объём (мл.)	5
Температура синтеза ( $^{\circ}C$ )	300
Время синтеза (сек.)	2000

Итог:

Результат	Успешный синтез
Длина волны излучения КТ (нм)	750
Квантовый выход (%)	19.7
При отправке продукта с заданными параметрами в производство будет получено квантовых точек (г)	1.4
При отправке продукта с заданными параметрами в производство стоимость реагентов составит (руб)	8146
Состав наночастиц	InP
Стабильность (%)	90
Токсичность (%)	40

9. Нажимаем «Отправить в производство» и «Запустить в производство»
10. Заходим в производство солнечной батареи, выбираем в выпадающем меню произведенные квантовые точки и нажимаем «Запустить в производство»  
В итоге имеем Солнечную батарею с качеством 67.5%.
11. Рассчитаем итоговое количество баллов:  
 Был изготовлен продукт 1 уровня с качеством по 100%. Используя этот продукт в качестве компонента солнечной батареи, был создан продукт 2 уровня

качеством 67.5%, тогда

Команда получает  $1 \cdot 1.0 + 2 \cdot 0.68(+4.16) = 6.52$  победных очка (без учета баллов за количество оставшихся денег, с учетом баллов за 1 Этап).

### Пример успешного прохождения Этапа 3

1. Переходим во вкладку «Проекты», начинаем с моделирования биометки.
2. Биометки -> «Начать новый проект»
3. В графе «Анализ требований» по умолчанию выставлено значение «Биосовместимость, не менее (%)» 40 %, «Относительная яркость излучения, не менее (%)» 20 %, а «Селективность диагностики, не менее (%)» 70 %. Итоговый прототип биометки должен иметь значения не меньше установленных.
4. В разделе «Выбор параметров опытного образца» необходимо выбрать строительные блоки антитела. Известно, что наличие двух ветвей селективно воздействующих на различные мишени опухоли повышает селективность диагностики, для этого необходимо иметь как вариабильные, так и константные домены, осуществляющие сшивку двух цепей.
5. Выбранные параметры при конструировании антитела:

Параметры продукта	
Ветвь 1	
Добавление легкой цепи 1	да
Мишень для 1VL	CSPG4
1CL <sub>1</sub>	да
Добавление тяжелой цепи 1	да
Мишень для 1VH	CSPG4
1CH <sub>1</sub>	да
1CH <sub>2</sub>	да
1CH <sub>3</sub>	нет
Ветвь 2	
Добавление легкой цепи 1	да
Мишень для 1VL	MART-1
1CL <sub>1</sub>	да
Добавление тяжелой цепи 1	да
Мишень для 1VH	MART-1
1CH <sub>1</sub>	да
1CH <sub>2</sub>	да
1CH <sub>3</sub>	нет
Время до проведения люминесцентного анализа (мин.)	150
Синтез квантовых точек 1	
Длина волны люминесценции (нм)	1300
Масса квантовых точек (г)	0.68
Квантовый выход, не менее (%)	25
Стабильность, не менее (%)	90
Планируемый состав квантовых точек	PbS
Токсичность, не более (%)	50

Итог:

Результат	Успешно создан прототип биомаркера.
Биосовместимость (%)	67
Относительная яркость излучения (%)	86.2
Селективность диагностики (%)	100

6. Нажимаем «Отправить в производство» и «Создать компонент с указанными требованиями»
7. В разделе «Целевые параметры» автоматически вводятся исходные параметры квантовых точек, в «Параметры продукта» вводим следующее:

Исходное вещество для введения аниона. Класс соединения:	простые вещества
Выбор соединения	сера-порошок
Масса (г.)	0.6
Исходное вещество для введения катиона. Класс соединения:	органическая соль
Выбор соединения:	ацетат свинца трехводный
Масса (г.)	7.6
Добавление вещества для введения второго катиона	нет
Выбор растворителя. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	1-октадецен
Объём (мл.)	50
Выбор поверхностно-активного вещества. Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Олеиновая кислота
Объём (мл.)	24.6
Добавление дополнительного соединения:	Да
Класс соединения:	Органические соединения
Выбор соединения:	Три-н-октилфосфин
Объём (мл.)	12
Температура синтеза (°C)	200
Время синтеза (сек.)	220

Итог:

Результат	Успешный синтез
Длина волны излучения КТ (нм)	1296
Квантовый выход (%)	28.9
При отправке продукта с заданными параметрами в производство будет получено квантовых точек (г)	5.7

При отправке продукта с заданными параметрами в производство стоимость реагентов составил (руб)	4637
Состав наночастиц	PbS
Стабильность (%)	90
Токсичность (%)	50

8. Нажимаем «Отправить в производство» и «Запустить в производство»
9. Заходим в производство биометок, выбираем в выпадающем меню произведенные квантовые точки и нажимаем «Запустить в производство»  
В итоге имеем Биометки с качеством 52%.
10. Рассчитаем итоговое количество баллов:  
 Был изготовлен продукт 1 уровня с качеством по 100%. Используя этот продукт в качестве компонента солнечной батареи, был создан продукт 2 уровня с качеством 52%, тогда  
 Команда получает  $1 \cdot 1.0 + 2 \cdot 0.52(+6.52) = 8.56$  победных очка (без учета баллов за количество оставшихся денег, с учетом баллов за 1 и 2 Этапы).