

Градов О.В.¹, Шевченко Д.А.²

¹Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН

²Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

Энтракометрические лаборатории на чипе и энтракометрическая каталиметрия на чипах: осциллополяррографические и модуляционно-поляррографические исследования в СВЧ-поле Часть 4: Селективный СВЧ-катализ на чипе и микроволновая магнитно-изотопная спинтроника.

Рассматривается возможность создания СВЧ-чувствительных устройств (чипов исследовательского и аналитического назначения) для электрохимии на базе пленок каталитически-активного металла, используемых в качестве энтракометров. При этом вводится в рассмотрение новый класс ранее не исследовавшихся физических / физико-химических процессов – СВЧ-активируемые процессы на поверхности чипа.

Ключевые слова: энтракометр, болометр, осциллополяррография, стробоскопическая осциллография, СВЧ электрохимия, модуляционная поляррография, радиочастотная поляррография, вольтамперометрия.

Многие химические реакции специфически (селективно) ускоряются СВЧ-полем [1]. К числу ускоряемых СВЧ химических процессов относятся многие известные механизмы реакций, таких как реакция Дильса-Альдера [2], реакция Фриделя-Крафтса [3], реакции N-арилрования, фосфорилирования [4], метилирования крахмала [5], фенолов, индолов и бензимидазолов [6], метатезис олефинов [7], реакции присоединения в синтезе аллильных аминов [8], современные процессы т.н. «клик-химии» («click chemistry») с использованием модифицированных нуклеиновых кислот [9], реакция Сузуки или же Сузуки-Мияуры [10]. Надо сказать, что последний случай (реакция Сузуки) эквивалентен реакции Соногаширы, а базовые реакционные процессы и стадии каталитических циклов реакций Соногаширы и Сузуки (то есть окислительное присоединение, транс-металлирование, восстановительное элиминирование) совпадают, относясь к процессам, катализируемым ННС-палладиевыми комплексами. Тем не менее, известно, что Соногаширой исследовано переметаллирование ацетиленидов меди при взаимодействии с платиной, фактически не менее результативное, чем переметаллирование алкинов с применением палладия, а образующиеся ацетилениды платины эффективно взаимодействовали с терминальными алкинами. Поэтому возможна реализация вышеперечисленных эквивалентных процессов на каталиметрических чипах с платиновыми энтракометрами в условиях специфического ускорения СВЧ-полем. Реакции последнего типа обладают, отчасти, автокаталитическим характером, так как механизмы агломерации металла-катализатора, участвующего в переметаллировании (например – Pd), являются автокаталитическими и индифферентными к введению дополнительного объема катализатора (поэтому, в частности, не требуется замены энтракометра) [11-13]. Методы и технологии СВЧ-катализа, в большинстве случаев, являются жидкофазными процессами и процессами на интерфейсах с твердой фазой, поэтому не следует смешивать их с методами

радиочастотного катализа в газовой фазе, являющимися, скорее, исключением из правила, чем отдельным направлением ускорения реакций [14-17], поскольку многие из технологий газофазной радиочастотной стимуляции реакций, во-первых, работают в диапазонах длин волн / частот, соответствующих энергиям до одного миллиэлектронвольта, во-вторых, не имеют стройного физического объяснения наблюдаемых эффектов и не воспроизводятся в ряде повторов, в-третьих, являются know-how либо патентной собственностью компаний, зарегистрировавших их, либо авторов изобретений, вследствие чего могут содержать ряд целенаправленных искажений (в т.ч. – дезинформации против «технического шпионажа»), что сводит эвристическую ценность публичных описаний данных методов к нулю.

Физическое объяснение эффектов генерации и воздействия радиоволн и микроволн в физико-химических процессах дано А.Л. Бучаченко (и Е.Л. Франкевичем), в частности, в монографии (1994 г.) «Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves» [18] (в соответствии с представлениями химической радиофизики [19], реакции могут не только ускоряться радиочастотным полем, но и сами являться источником радиочастотного поля предсказуемой из первых принципов частоты; разработчик данной концепции – академик РАН А.Л. Бучаченко – является разработчиком химического мазера на данных принципах [20,21]). В рамках микроволновой спиновой химии эффекты «микроволнового катализа» в большом количестве случаев сводятся к явлениям т.н. «спинового катализа»: СВЧ-накачка радикальных пар индуцирует электронно-спиновые переходы, а когда частота совпадает с частотами магнитно-резонансных переходов (электронного парамагнитного резонанса) в радикалах, спиновая конверсия ускоряется и выход продуктов увеличивается. Критерием селективности воздействия и специфичности по отношению к отдельным реакциям может быть также ориентация ядер (накачка на частотах компонент сверхтонкой структуры ЭПР спектра); в таких «СВЧ-катализируемых» реакциях облучение стимулирует образование молекул с определенной ориентацией спинов. Возможен также катализ фракционирования изотопов в СВЧ-поле - т.н. микроволновый магнитный изотопный эффект [22]. Поэтому: в данный момент существуют перспективы создания управляемой СВЧ-полем реакционной микрофлюидики в формате микрореакторов спинового катализа, в которых как функцию детектирования, так и функцию индуцирования процессов будут выполнять одни и те же принципы химической радиофизики, обеспечивающей как прием микроволнового сигнала на молекулярном уровне, так и генерацию характеристических радиосигналов. В катализе на металлах и металлокомплексах при генерации радикальных либо ион-радикальных пар металлы, либо металлокомплексы способны работать также и как спиновые катализаторы [23,24], поэтому можно предположить, что платина энтракометрического чипа способна, в некотором приближении, функционировать как участник спинового катализа. По данным литературы, спиновый катализ на платине наблюдается во многих классических методах, связанных с использованием платины как обычного катализатора: при активации метана и водорода на платине [25,26], в окислительном декарбоксилировании глицина в магнитном поле [27] и т.д. Учитывая, что один из ведущих авторов в данной области, является также автором многих работ по соединениям платины [28-33], источник представлений о роли Pt в спиновом катализе в данных реакциях может считаться достоверным и релевантным.

Микроволновый магнитный изотопный эффект, потенциально реализуемый на чипе, предназначенном для энтракометрических измерений, точнее – в материале чипа (либо – в специальных случаях нанесенного исследуемого вещества [34]) может быть использован для создания принципиально новых устройств «магнитно-изотопной ионной спинтроники с управлением СВЧ-полем» либо «микроволновой изотопной спин-ионики». Надо сказать, что, несмотря на кажущуюся экзотичность, данные направления являются каноническими продолжениями хорошо развитых за рубежом современных областей. СВЧ-спинтроника / микроволновая спинтроника уже ряд лет подряд выходит на уровень “NATURE Publishing Group” [35], причем реализуется, в частности, магниторезонансными методами [36]. В ЕС

выделяются достаточные ассигнования на проекты в области микроволновой спинтроники – причем уже не на фундаментальные, а на прикладные разработки: “European Comission” с 2013 до конца 2016 года финансирует в рамках CORDIS проект “Microwave Spintronics as an Alternative Path to Components & Systems for Telecommunications, Storage & Security Applications” (программа FP-7; FP-7-ICT-2011-85; объем финансирования 48244455 Евро, из которых ЕС выплачивает 3499178 Евро) по статье расходов рубрикатора ICT–2011.3.1 – «Превышающие современный уровень наноэлектронные компоненты» («Very advanced nanoelectronic components: design, engineering, technology and manufacturability») [37]. В РФ готовность к продвижению микроволновой спинтроники в прикладных разработках имеет «Лаборатория физики магнитных гетероструктур и спинтроники для энергосберегающих информационных технологий» МФТИ под руководством А.К. Звездина, которая в 2014 г. в качестве одного из базовых результатов деятельности позиционировала микроволновую спинтронику для анализа спектрального отклика магнитных генераторов на постоянный и высокочастотный (до 14 ГГц) возбуждающие сигналы [38]. «Изотопная спинтроника» или «магнито-изотопная спинтроника», напротив, на данный момент ещё не сформировались как направления, поэтому, в большей степени, чем предшествующий пункт, может быть отнесена к форсайтным направлениям анализа; однако существующие предвестники уже достаточны для позиционирования его существования в будущем. Так, изотопные методы инженерии материалов для спинтроники для ядерно-спиновых квантовых компьютеров в настоящее время находятся в области пристального интереса исследовательских программ НАТО [39]. «London Centre for Nanotechnology» (профессор Дж. Дж. Мортон) несколько лет назад получал грантовые ассигнования на проект «Quantum spintronics using donors in isotopically engineered silicon» (EP/H025952/2) [40], успешно завершённый в 2013 году, но породивший ряд естественно вытекающих из него работ, приближающих спинтронику на стандартной микроэлектронной кремниевой базе к изотопно-манипулируемому формату.

С другой стороны, в отличие от спинтроники – спиновой электроники (подлежащего раздела квантовой электроники, базирующегося на спин-поляризованном транспорте или, как нередко формулируют, спиновом токопереносе), спиновая отрасль, использующая не электроны, а ионы, является, по определению, спиновой ионикой, а не электроникой. Это обстоятельство существенно повышает уровень новизны предлагаемого нами направления измерений на чипе, так как сами по себе микроволновая или спиновая ионика на активном чипе обладают абсолютной новизной, а изотопный аспект проблемы до последних времен вообще не являлся предметом специального исследования. Единственные работы по спин-ионике относятся к последнему периоду и выполнены на тех же носителях, которые были использованы ранее авторами работы [34] в СВЧ-поле; однако стандартная спин-ионика в настоящее время не подразумевает использования СВЧ-поля. Предложенный в работе [41] механизм сцепления между ионной проводимостью и магнитным упорядочением связан, в частности, с фазовым переходом с переносом заряда, сегнетоэлектрической динамикой и обратимым фотомагнетизмом, сопровождающимися высокой ионной проводимостью. Эти эмерджентные свойства удовлетворяют требованиям концептуальной сложности моделей, описывающих самоорганизующиеся системы в физической химии высоких энергий. Этот подход, следовательно, может быть имплементирован на чипе с болометрической ячейкой – а энтракометр, по определению, является болометрическим сенсором в СВЧ-диапазоне. Отсюда следует возможность реализации специализированных спин-ионных болметров на чипе энтракометрического назначения с целью анализа магнитной изотопии и управления ею в реальном времени как альтернативой спинового токопереноса / спин-поляризованной транспортной «управляемости» в электронных системах. В настоящее время фиксируется интенсивный переход от спин-ионики как таковой [41-42] к нано-спин-ионике (грант 2016 года «Development of nano spin-ionics» Ю Masaki Mizuguchi, FY 2014-2016 {Grant-in-Aid for Challenging Exploratory Research}); Япония [43]), который хорошо вписывается в концепт

микроминиатюризации измерительных и аналитических устройств и формирования новой культуры измерений – метрологии на чипе, «лабораторий на чипе». Поэтому имеет смысл рассматривать настоящий цикл работ в области энтракометрических чипов с описанием и перечислением их возможных применений также как программный материал, входящий в рамки данного метрологического концепта. Авторы сочли необходимостью опубликовать предварительно обзорно-аналитическую часть данного цикла с целью предотвращения её трактовки как «апологетики машины Робинсона-Голдберга» и доказательства перспектив разрабатываемого устройства. Параллельно подаются экспериментальные части работы.

Библиографический список

1. Chen P.K., Rosana M.R., Dudley G.B., Stiegman A.E. Parameters affecting the microwave-specific acceleration of a chemical reaction // *Journ. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79, Issue 16. – pp. 7425-7436.
2. Sasaki S., Ishibashi N., Kuwamura T., Sano H., Matoba M., Nisikawa T., Maeda M. Excellent acceleration of the Diels-Alder reaction by microwave irradiation for the synthesis of new fluorine-substituted ligands of NMDA receptor // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1998. – Vol. 8, Issue 21. – pp. 2983-2986.
3. Rosana M.R., Hunt J., Ferrari A., Southworth T.A., Tao Y., Stiegman A.E., Dudley G.B. Microwave-specific acceleration of a Friedel-Crafts reaction: evidence for selective heating in homogeneous solution // *Journ. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 79, Issue 16. – pp. 7437-7450.
4. Seipel K.R., Platt Z.H., Nguyen M., Holland A.W. Microwave-assisted synthesis of phenylene-bridged aminophosphine ligands: acceleration of N-arylation and aryl fluoride phosphorylation reactions // *Journ. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73, Issue 11. – pp. 4291-4294.
5. Hou C., Chen Y., Li W. Thiocarbamide and microwave-accelerated green methylation of cassava starch with dimethyl carbonate // *Carbohydr. Res.* – 2012. – Vol. 355. – pp. 87-91.
6. Shieh W.C., Dell S., Repic O. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and microwave-accelerated green chemistry in methylation of phenols, indoles, and benzimidazoles with dimethyl carbonate // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 3, Issue 26. – pp. 4279-4281.
7. Mayo K.G., Nearhoof E.H., Kiddle J.J. Microwave-accelerated ruthenium-catalyzed olefin metathesis // *Org. Lett.* – 2002. – Vol. 4, Issue 9. – pp. 1567-1570.
8. Wipf P., Janjic J., Stephenson C.R. Microwave-assisted synthesis of allylic amines: considerable rate acceleration in the hydrozirconation-transmetalation-aldimine addition sequence // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – Vol. 2, Issue 4. – pp. 443-445.
9. Géci I., Filichev V.V., Pedersen E.B. Stabilization of parallel triplexes by twisted intercalating nucleic acids (TINAs) incorporating 1,2,3-triazole units and prepared by microwave-accelerated click chemistry // *Chemistry.* – 2007. – Vol. 13, Issue 22. – pp. 6379-6386.
10. Schmidt B., Riemer M., Karras M. 2,2'-Biphenols via protecting group-free thermal or microwave-accelerated Suzuki-Miyaura coupling in water // *Journ. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78, Issue 17. – pp. 8680-8688.
11. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Svehkarev A.N., Smirnov V.V., Al-Halalqa A. Problems of distinguishing the homogeneous and heterogeneous mechanisms of the Suzuki reaction // *Kinetics and Catalysis.* – 2010. – Vol. 51, Issue 1. – pp. 113-118.
12. Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V. New approaches to Heck reaction testing for homogeneity-heterogeneity // *Kinetics and Catalysis.* – 2008. – Vol. 49, Issue 3. – pp. 395-400.
13. Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V., Kurokhtina A.A. State of palladium in ligandless catalytic systems for the Heck reaction of nonactivated bromobenzene // *Kinetics and Catalysis.* – 2008. – Vol. 49, Issue 5. – pp. 638-643.
14. Cha, Chang Y. "Process and reactor for char-gas oxide reactions by radiofrequency catalysis." U.S. Patent No. 5,269,892. 14 Dec. 1993.
15. Cha, Chang Y. "Process and reactor for char-gas oxide reactions by radiofrequency catalysis." U.S. Patent No. 5,362,451. 8 Nov. 1994.
16. Cha, Chang Y. "Process for selected gas oxide removal by radiofrequency catalysts." U.S. Patent No. 5,246,554. 21 Sep. 1993.
17. Cha, Chang Y. "Process for oxide reactions by radiofrequency-char catalysis." U.S. Patent No. 5,256,265. 26 Oct. 1993.
18. *Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves.* A.L. Buchachenko, E.L. Frankevich. – N.Y., John Wiley & Sons ; VCH Publishers, 1994. – 180 p.
19. Buchachenko A.L., Berdinskii V.L. Chemically Induced Radio-frequency Emission and Chemical Radiophysics // *Russ. Chem. Rev.* – 1983. – Vol. 52, Issue 1. – pp. 1-12.

20. Berdinskii V.L., Buchachenko A.L., Pershin A.D. Theoretical analysis of a radio-frequency maser with chemical pumping of the nuclear Zeeman energy levels // *Theoretical and Experimental Chemistry* – 1977. – Vol. 12, Issue 5. – pp. 519-524.
21. Zhuravlev A. G., Berdinskii V. L., Buchachenko A. L. Generation of high-frequency current by the products of a photochemical reaction // *JETP Lett.* – 1978. – Vol. 28, Issue 3. – pp. 140-142.
22. Бердинский В.Л., Ясина Л.Л., Бучаченко А.Л. Микроволновый магнитный изотопный эффект. Теория // *Химическая физика*. – 2005. – Т. 24, Вып. 1. – сс. 35-41
23. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. Electron spin catalysis // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102, Issue 3. – pp. 603-612.
24. Бучаченко А.Л. Спиновая химия // *Химия и жизнь*. – 2005. – Вып. 3. – сс. 8-13
25. Minaev B.F., Agren H. Spin Uncoupling in Ethylene Activation by Palladium and Platinum Atoms // *Int. Journ. Quant. Chem.* – 1999. – Vol. 72, Issue 6. – pp. 581-596.
26. Minaev B.F., Agren H. Spin Uncoupling in Molecular Hydrogen Activation by Platinum Clusters // *Journ. Mol. Catalysis. A: Chem.* – 1999. – Vol. 149, Iss. 1-2. – pp. 179-195.
27. Lindgren M., Minaev B., Glimsdal E., Vestberg R., Westlund R., Malmstrom E. Electronic states and phosphorescence of dendron functionalized platinum(II) acetylides // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Vol. 124. – pp. 302-310.
28. Minaev B., Jansson E., Lindgren M. Application of density functional theory for studies of excited states and phosphorescence of platinum(II) acetylides // *Journ. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. – pp. 094306-094313.
29. Glimsdal E., Carlsson M., Eliasson B., Minaev B., Lindgren M. Excited states and two-photon absorption of some novel thiophenyl Pt (II)-ethynyl derivatives // *Journ. Phys. Chem. A*. – 2007. – Vol. 111, Issue 2. – pp. 244-250.
30. Minaev B.F. Ab initio study of the PtC molecule. A new assignment of the red bands to the $1\ 3\ \Pi\ \Omega\ (\Omega=1, 0+)-X\ 1\ \Sigma+$ transitions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 2, Issue 13. – pp. 2851-2856.
31. Шишкина С.Н., Галаган Р.Л., Минаев Б.Ф. Синтез наноструктурированных полиметаллических композитов на основе палладия и квантово-химическое моделирование начальных стадий процесса // *Журн. прикл. хим.* – 2012. – Т. 85, Вып. 4. – сс. 546-556.
32. Minaev B., Jansson E., Lindgren M. Application of density functional theory for studies of excited states and phosphorescence of platinum (II) acetylides // *The Journal of chemical physics*. – 2006. – Vol. 125, Issue 9. – pp. 094306-1 – 094306-11.
33. Mohammed A., Minaev B., Ågren H., Lindgren M., Norman P. Classification of Raman active modes of platinum (II) acetylides: A combined experimental and theoretical study // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 481, Issue 4. – pp. 209-213.
34. Gradov O.V., Gradova M.A. Multifactor response of the dispersed soft matter precursors under microwave-induced self-organization // *PhysicA.SPb/2015. Section: Devices and materials of the THz and microwave ranges*, p. 394 {Eng.}, pp. 212-213 {Rus.}. DOI: 10.13140/RG.2.1.2321.8966
35. Parkes D.E., Shelford L.R., Wadley P., Holý V., Wang M., Hindmarch A.T., van der Laan G., Campion R.P., Edmonds K.W., Cavill S.A., Rushforth A.W. Magnetostrictive thin films for microwave spintronics // *Sci Rep.* – 2013. – Vol. 3. – Art. No. 2220 [DOI: 10.1038/srep02220].
36. Chen Y., Fan X., Xie Y., Zhou Y., Wang T., Wilson J.D., Simons R.N., Chui S.-T., Xiao J.Q. Tunable magnetic resonance in microwave spintronics devices // *IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*. – 2015. – {prep.} pp. 1-4. [DOI: 10.1109/MWSYM.2015.7166969]
37. “Microwave Spintronics as an Alternative Path to Components & Systems for Telecommunications, Storage & Security Applications” (FP-7-ICT-2011-85). URL: http://cordis.europa.eu/project/rcn/106473_en.html [Электронный ресурс]
38. МФТИ в 2014 году. Отчеты лабораторий «5–100» / научно-исследовательская деятельность https://mipt.ru/upload/medialibrary/648/МФТИ_в_2014_году.pdf [Электронный ресурс]
39. Shlimak I., Vagner I.D. Isotopically Engineered Si as a Promising Material for Spintronics and Semiconductor-Based Nuclear Spin Quantum Computers // *NATO Sci. Ser.* – 2003. – Vol. 106. – pp. 281-287.
40. Morton J.J. Quantum spintronics using donors in isotopically engineered silicon. Project # EP/H025952/2 URL: <http://gow.epsrc.ac.uk/NGBOViewGrant.aspx?GrantRef=EP/H025952/2> [Электронный ресурс]
41. Tokoro H., Ohkoshi S. Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40, Issue 26. – pp. 6825-6833.
42. Ohkoshi S.I., Nakagawa K., Tomono K., Imoto K., Tsunobuchi Y., Tokoro H. High proton conductivity in prussian blue analogues and the interference effect by magnetic ordering // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, Issue 19. – pp. 6620-6621.
43. Mizuguchi M. Development of nano spin-ionics. Project No.: FY 2014-2016 [Grant-in-Aid for Challenging Exploratory Research]. URL: <http://magmatelab.imr.tohoku.ac.jp/ProjectEng.html> [Электронный ресурс]