

УДК 541

СПЕКТРОСКОПИЯ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ФОСФИНА В ИНЕРТНЫХ МАТРИЦАХ: АНИОННЫЕ ЧАСТИЦЫ

©2025 г. О. Д. Панфут¹, Е. С. Ширяева¹, Д. А. Тюрин¹, В. И. Фельдман^{1,*}¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: feldman@rad.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Фосфин (PH_3) является одной из ключевых неорганических молекул, которые возникают из различных биогенных соединений в земной и планетных атмосферах. При действии ионизирующих излучений на молекулы фосфина возможно образование заряженных частиц, характеристики которых изучены недостаточно. В настоящей работе впервые экспериментально получены и отнесены колебательные спектры изолированных анионов PH_2^- и PH^- , стабилизирующихся при действии рентгеновского излучения на системы PH_3/Ne и PH_3/Ar при 4.5 К. Полученные результаты показывают, что частоты валентных колебаний $\text{P}-\text{H}$ в анионных частицах сдвинуты в красную область относительно частот колебаний в соответствующих нейтральных молекулах или радикалах, что свидетельствует об ослаблении $\text{P}-\text{H}$ связей в результате захвата электрона. На основании анализа структуры полос поглощения PH^- в неоновой матрице предположено, что этот анион может возникать по двум различным механизмам — захвата термализованных электронов парами $\text{PH}\dots\text{H}_2$, стабилизированными в одной клетке, и диссоциативного захвата “горячих” электронов молекулами фосфина.

Ключевые слова: анионы, фосфин, радиационная химия, матричная изоляция, ИК-спектроскопия, астрохимия

DOI: 10.31857/S0023119325020069 EDN: ALMTTB

ВВЕДЕНИЕ

Фосфин (PH_3) — одна из ключевых простых неорганических молекул, которые могут образоваться из различных биогенных соединений, содержащих фосфор, в условиях их эволюции в земной и планетных атмосферах [1, 2]. В литературе активно обсуждается возможность использования фосфина в качестве “маркера жизни”, обнаружение которого может свидетельствовать о биологической активности на соответствующих планетах [2, 3]. Хорошо известно, что процессы в планетных атмосферах и космическом пространстве во многих случаях инициируются действием ионизирующих излучений (особенно в тех случаях, когда речь идет о реакциях при низких и крайне низких температурах). В связи с этим в последние годы был выполнен ряд модельных исследований, направленных на установление возможных путей радиационно-индуцированных превращений молекул PH_3 в смешанных льдах, отвечающих вероятному составу распространенных космических льдов [4–7], которые позволили обнаружить возможность протекания разнообразных химических реакций, дающих различные фосфорсодержащие соединения. Однако механизм соот-

ветствующих превращений однозначно не установлен, что в значительной мере связано с недостаточной информативностью спектров облученных молекулярных льдов сложного состава и трудностью выделения первичных стадий химических превращений.

В работах нашей группы был развит подход к моделированию элементарных стадий радиационно-индуцированных превращений астрохимически важных соединений в льдоподобных средах с помощью метода матричной изоляции [8] (иллюстративные примеры его использования для идентификации нейтральных и заряженных интермедиатов радиационно-химических процессов представлены в работах [9–13]). В рамках этого подхода недавно мы предприняли детальное исследование структуры и спектроскопических характеристик интермедиатов, которые могут возникать при действии ионизирующего (рентгеновского) и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения на изолированные молекулы фосфина в низкотемпературных матрицах различных благородных газов [14]. Было обнаружено, что при действии рентгеновского излучения в матрицах неона, аргона и криптона в ИК-спектрах

наблюдаются некоторые полосы поглощения, отсутствующие при действии неионизирующего (ВУФ) излучения. Это позволило высказать предположение, что соответствующие полосы могут принадлежать ионным частицам, образующимся в результате захвата электрона и дырки молекулами фосфина и продуктами его превращений в матрицах. Необходимо отметить, что до настоящего времени экспериментальная информация о спектроскопических характеристиках таких ионных интермедиатов крайне ограничена. В частности, насколько нам известно, практически отсутствуют прямые сведения об их колебательных частотах. Методом ЭПР-спектроскопии были зарегистрированы мономерные и димерные катион-радикалы фосфина ($\text{PH}_3^{+\cdot}$ и $\text{P}_2\text{H}_6^{+\cdot}$ [15]), в то же время данные о спектрах изолированных анионных частиц отсутствуют (имеются лишь отнесения для ИК-поглощения PH_2^- в сильно взаимодействующих средах [16, 17]). Поскольку ионные интермедиаты могут играть важную роль в трансформациях фосфина в условиях действия высокоэнергетических излучений, а соответствующие ионизированные состояния могут быть вполне устойчивы в условиях разреженной межзвездной среды, информация такого рода представляет значительный интерес для астрофизики, астрохимии и химии планетных атмосфер. В данной работе мы впервые провели отнесение колебательных спектров ряда анионных частиц, образующихся из фосфина при действии ионизирующего излучения в условиях матричной изоляции, на основании экспериментов с акцепторами электронов и сравнения с данными квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфин PH_3 (99.9996%, HORST), SF_6 (АО Галоген, 99.98%), Ne (99.9958%, AkelaN), Ar (99.9995%, Voessen), Kr (99.9998%, Akela-N) были использованы без дополнительной очистки. Газовые смеси PH_3/Ng 1/300–1/2000 и $\text{PH}_3/\text{SF}_6/\text{Ng}$ 1/1/1000 были приготовлены с использованием стандартных манометрических методик. Все эксперименты по матричной изоляции были проведены с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла на основе SHI RDK-101E cryocooler, экспериментальная методика описана в работе [18]. Осаждение газовых смесей на охлажденную подложку из KBr проводилось при температурах 4.5, 18, 21 К в случаях $\text{Ng}=\text{Ne}$, Ar, Kr соответственно. Температура осаждения выбиралась в соответствии со стандартным для матричной изоляции критерием: компромисс между агрегацией изолируемых молекул и оптическими качествами

матрицы. Типичные толщины образцов составляли 30(Kr), 80(Ar), 140(Ne) мкм. Облучение производилось с помощью рентгеновской трубки 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом (приложенное максимальное пиковое напряжение 45 кВ, ток 80 мА) при температуре 4.5 К через алюминиевое окошко. Для фотолиза облученных образцов использовались светодиоды ARPL-STAR-3W-EPL42 Red ($\lambda = 620\text{--}630$ нм, мощность 3Вт) и ARPL-STAR-3W-EPS45 Green ($\lambda = 520\text{--}530$ нм, мощность 3 Вт). Контроль температуры образца осуществлялся с помощью термоконтроллера Lakeshore 335 с сенсором типа Cernox. ИК-спектры регистрировались с помощью ИК-спектрометра Bruker Tenzor II с охлаждаемым МСТ-детектором в диапазоне волновых чисел $5000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} при температуре 4.5 К с усреднением по 500 сканированиям.

Квантово-химические расчеты проводились на уровне неограниченного по спине метода связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений и учетом трехкратных возбуждений по теории возмущений — UCCSD(T) в программе Priroda-04 [19]. Для расчетов были использованы дополненные диффузными функциями корреляционно-согласованные базисные наборы L2a_3 [20, 21]. Точность решения электронной задачи была 10^{-10} ат. ед, геометрии оптимизировались до нормы градиента 10^{-7} ат. ед. Гармонические частоты колебаний и их ИК-интенсивности рассчитывались методом UCCSD(T)/L2a_3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано нами ранее, в результате разложения изолированных молекул фосфина в матрицах инертных газов под действием как рентгеновского, так и ВУФ-излучения 185 нм образуются нейтральные интермедиаты PH_2 и PH [14]. В ксеноновой матрице ИК-спектры, полученные при фотолизе и радиоллизе, практически идентичны, что, вероятно, свидетельствует об отсутствии вклада ионных процессов в образование наблюдаемых продуктов. Между тем в случае использования матриц Ar и Kr в ИК-спектрах образцов, облученных рентгеновским излучением, дополнительно наблюдаются полосы, отсутствующие в спектрах образцов, подвергшихся действию вакуумного УФ-излучения 185 нм (табл. 1). Как уже упоминалось во введении, по крайней мере некоторые из этих полос могут принадлежать ионным продуктам, образующимся при радиоллизе фосфина. Такие частицы не могут образоваться в результате прямой ионизации молекул фосфина при ВУФ-фотолизе в связи с тем, что

Таблица 1. Максимумы наиболее интенсивных полос поглощения, предположительно относящихся к ионным продуктам радиоллиза фосфина, см^{-1}

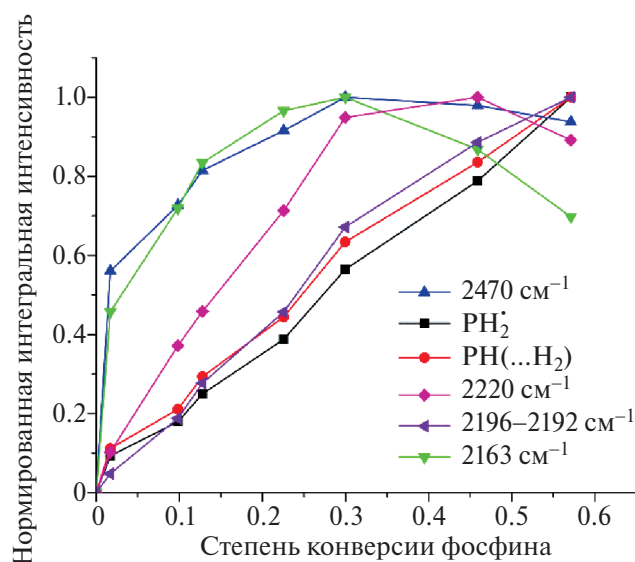
Ne	Ar	Kr
Полосы, отнесенные к катионам		
2471 2399	2461 2390	2435 2363
Полосы, отнесенные к анионам		
2220	2233	2232
2196 2194 2192	2205 2200 2196	—
2163	—	—

энергии ионизации PH_3 , PH_2^+ и PH (~ 10 эВ) [22] значительно превышают энергию кванта света с длиной волны 185 нм (~ 6.7 эВ).

В принципе, при радиоллизе возможна стабилизация как положительно заряженных (катионных), так и отрицательно заряженных (анионных) частиц. Следует отметить, что при действии ионизирующего (рентгеновского) излучения, в отличие от фотолиза, первичная ионизация практически исключительно происходит в матрице и приводит к образованию ионизированных и возбужденных атомов матрицы, в то время как изолированные молекулы активируются вследствие высокоэффективной передачи положительного заряда и возбуждения (миграции дырки и экситона). Обычно такой механизм считается основным источником продуктов радиоллиза изолированных молекул, наблюдаемых в условиях матричной изоляции [8, 18]. Между тем избыточные электроны, возникающие в результате ионизации, могут захватываться изолированными молекулами (если у них есть достаточное сродство к электрону) либо продуктами радиоллиза, которые почти всегда обладают сродством к электрону (в этом случае анионные частицы, вероятно, будут накапливаться с некоторым индукционным периодом).

Положения максимумов полос поглощения, которые можно приписать ионным продуктам, приведены в табл. 1. Эти полосы можно разбить на четыре группы на основании анализа кривых накопления (зависимостей интенсивности от степени конверсии фосфина) (рис. 1) и влияния на их интенсивность добавки акцептора электронов.

К первой группе относятся две полосы со значительным голубым сдвигом относительно полос PH_3 с максимумами при 2471 и 2399, 2461 и 2390, 2435 и 2363 см^{-1} в неоне, аргоне и криптоне соответственно. Интенсивность этих полос поглощения в аргонной и криптоновой матрицах существенно возрастает для образцов, содержащих акцептор электрона. Эти

**Рис. 1.** Кривые накопления продуктов радиационно-индуцированных превращений PH_3 в матрице Ne.

полосы логично отнести к катионным (положительно заряженным) частицам. Характер кривых накопления этих полос указывает на то, что они относятся к некоторому кинетически первичному продукту, вероятно, катион-радикалу фосфина. Однако для надежного отнесения необходимы дополнительные экспериментальные и расчетные исследования.

В данной работе мы сосредоточимся на отнесении полос поглощения, которые полностью исчезают в присутствии акцептора электронов, что позволяет отнести их к анионным частицам. Кривые накопления (рис. 1) этих полос различны, что свидетельствует об образовании нескольких типов анионных частиц в результате радиационно-индуцированных превращений молекул фосфина — как минимум трех в случае матрицы неона, двух — в случае матрицы аргона и одной — в случае матрицы криптона. Основные нейтральные продукты радиоллиза фосфина — молекулы PH_2^+ и PH имеют значитель-

Таблица 2. Максимумы полос поглощения PH_2^- в твердых MPH_2 , см^{-1}

М	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$
К	2230	1085	2170
Rb	2230	1080	2160
Cs	2230	1080	2140

ное сродство к электрону: ~ 1.26 и ~ 1.03 эВ [23] соответственно. Поэтому наиболее логично приписать новые полосы анионным частицам PH_2^- и $\text{PH}^{\cdot-}$.

Полосы поглощения PH_2^-

В литературе имеются данные о частотах колебаний аниона PH_2^- в сильно взаимодействующих конденсированных средах, в частности в твердых дигидрофосфидах щелочных металлов [16] (табл. 2) и в растворе KPH_2 в диметилформамиде ($\nu = 2210 \text{ см}^{-1}$ [17]).

Проведенные нами расчеты (табл. S3 в дополнительных материалах) показали, что частоты валентных колебаний PH_2^- , отвечающих ν_1 и ν_3 , отличаются всего на 3 см^{-1} , аналогичный результат был получен и в работе [23]. Это позволяет предположить, что в работе [16] было сделано ошибочное отнесение: полосы, отнесенные к колебаниям ν_1 и ν_3 , вероятно, не разрешаются в матрице дигидрофосфида и дают широкую полосу поглощения с максимумом при 2230 см^{-1} , а полоса поглощения при $2170\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$ является обертоном $2\nu_2$. В таком случае полосы поглощения при 2220 см^{-1} в случае Ne, 2233 см^{-1} в матрице Ag и 2232 см^{-1} в матрице Kг могут быть отнесены к частице PH_2^- на основании сопоставления расчетных и экспериментальных сдвигов максимумов полос поглощения $\text{PH}_2^{\cdot-}$ и PH_2^- . Полоса поглощения ν_2 , вероятнее всего, не наблюдалась нами из-за того, что она имеет низкую интенсивность и перекрывается с широкими полосами поглощения дифосфина P_2H_4 в соответствующей области. Дифосфин образуется из присутствующих в небольшом количестве димеров PH_3 в осажденном образце.

Во всех трех матрицах фотолиз облученного образца фосфина светом с $\lambda = 525 \text{ нм}$ в течение 15 мин приводит к исчезновению полос PH_2^- . Фотолиз более длинноволновым светом с $\lambda = 625 \text{ нм}$ в течение 15 мин в случае Кг приводит к аналогичному результату, а в случаях Ag и Ne — лишь к очень незначительному уменьшению интенсивности соответствующих полос. Предположительно такое различие может быть вызвано более высокой энергией квазисвободного электрона в твердых неоне и аргоне по сравнению с криптоном (соответственно $+1.4$ эВ [24], $+0.25$ эВ [25] и -0.44 эВ [26]).

Полосы поглощения $\text{PH}^{\cdot-}$

В доступной нам литературе не было обнаружено каких-либо прямых экспериментальных данных о частотах колебаний частицы $\text{PH}^{\cdot-}$. Проведенные нами расчеты предсказывают, что полоса поглощения $\text{PH}^{\cdot-}$ должна быть сильно сдвинута в красную сторону относительно полос нейтрального PH, такой же результат был получен в работе [27]. Этому критерию, в принципе, удовлетворяют составная полоса с максимумами при $2196, 2194, 2192 \text{ см}^{-1}$ (Ne) и $2206, 2200, 2196 \text{ см}^{-1}$ (Ar), а также полоса с максимумом при 2163 см^{-1} , наблюдаемая только в неоновой матрице. Отнесение этих многочисленных полос требует специального обсуждения.

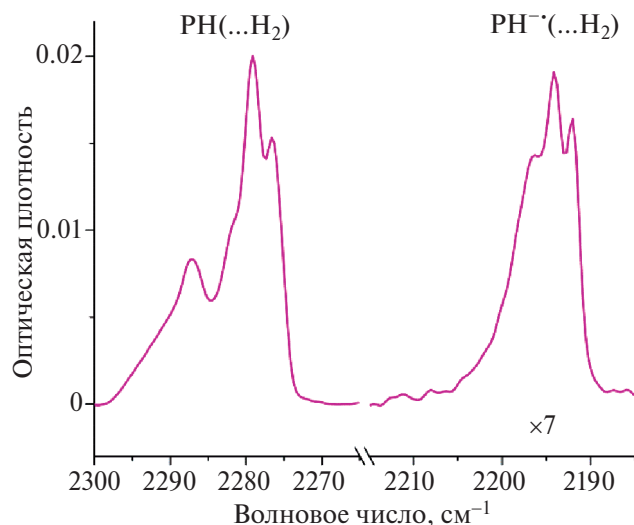
Полосы вблизи 2200 см^{-1} частично перекрываются с обертоном $2\nu_2 \text{ PH}_2^{\cdot-}$, однако на основании анализа разностных ИК-спектров продуктов радиолитиза и последующего фотолизиса можно определить их максимумы поглощения. В случае матрицы криптона полосы поглощения в данной области имеют очень низкую интенсивность, так что провести достоверное отнесение не представляется возможным. Сложная структура полос вблизи 2200 см^{-1} , наблюдаемых в обеих матрицах, напоминает аналогичную структуру (рис. 2 и рис. S1 в дополнительных материалах) полос нейтрального прекурсора PH, возникающую из-за существования PH в различных формах: свободного PH и стабилизированной в пределах одной матричной клетки пары $[\text{PH}\dots\text{H}_2]$, которая может существовать в нескольких конфигурациях [14]. В матрице Ne рассмотренные полосы исчезают после 15 мин фотолизиса светом с $\lambda = 525 \text{ нм}$, в то время как в матрице Ag к аналогичному результату приводит фотолиз более длинноволновым светом с $\lambda = 114625 \text{ нм}$.

Как уже отмечалось, интенсивная полоса при 2163 см^{-1} (рис. 3) возникает в ИК-спектре облученных образцов только в случае матрицы неона и ее природа заслуживает отдельного рассмотрения. Зависимость интенсивности этой полосы от поглощенной дозы очевидно свидетельствует о ее принадлежности к первичному продукту радиолитиза фосфина. Образование анион-радикала фосфина $\text{PH}_3^{\cdot-}$ можно исключить, поскольку молекула фосфина характеризуется большим по величине отрицательным сродством к электрону (-2.4 эВ по дан-

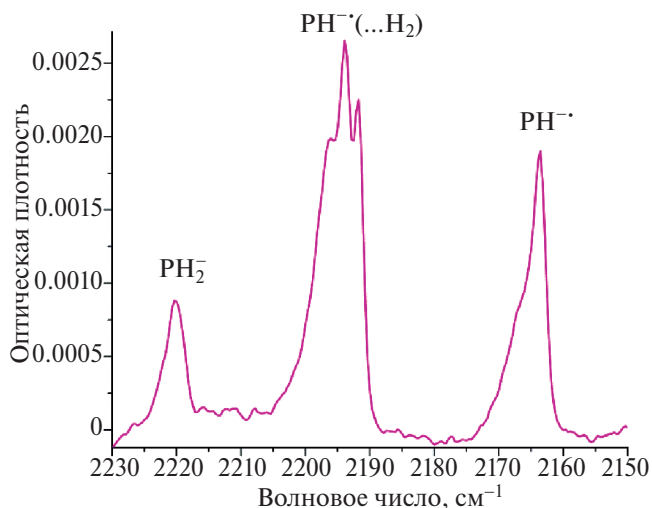
Таблица 3. Экспериментальные и расчетные сдвиги максимумов полос поглощения, соответствующих анионным частицам, образующимся в ходе радиационно-индуцированных превращений молекул PH_3

	Сдвиг полосы (ν_3) PH_2^- относительно PH_2^+ , см^{-1}	Сдвиг полосы $\text{PH}^{\cdot-}$ относительно PH , см^{-1}	
Ne	–90	–84 ¹	–111 ¹
Ar	–98	–93 ¹	–
Kr	–90	–	–
Расчет UCCSD(T)/L2a_3	–102	–131	

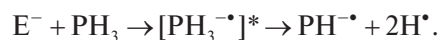
¹ Для расчета сдвигов были использованы следующие положения максимумов составных полос поглощения: PH (2276 см^{-1}), $\text{PH}^{\cdot-}$ (2194 и 2163 см^{-1}) в случае матрицы Ne, PH (2298 см^{-1}), $\text{PH}^{\cdot-}$ (2205 см^{-1}) в случае матрицы Ar.

**Рис. 2.** Сравнение форм линий полос поглощения, отнесенных к $\text{PH}(\dots\text{H}_2)$ и $\text{PH}^{\cdot-}(\dots\text{H}_2)$ в матрице Ne.

ным экспериментов по резонансному рассеянию электронов) [28]. Вместе с тем из литературы известно, что низкоэнергетические электроны с энергией $\sim 2\text{--}10$ эВ могут вызывать фрагментацию молекулы фосфина с образованием анионов PH_2^- , $\text{PH}^{\cdot-}$, P^- и H^- [29]. Фактически корреляция с расчетными данными в этом случае лучше, чем для других полос, отнесенных к $\text{PH}^{\cdot-}$, наблюдаемых в неоне и аргоне (см. выше). Длина термализации электронов в матрице твердого неона очевидно больше, чем в матрицах других инертных газов, поскольку потери энергии неионизирующими электронами в этой матрице малоэффективны вследствие отсутствия собственных низкоэнергетических резонансных уровней и очень низкой поляризуемости неона. Это позволяет предположить, что в случае неоновой матрицы “горячие” электроны могут успеть прореагировать с молекулой фосфина по механизму диссоциативного захвата до термализации. Сравнение расчетных сдвигов частот колебаний аниона относительно соответствующей нейтральной частицы позволяет заключить, что данная полоса может быть отнесена с большой вероятностью к аниону $\text{PH}^{\cdot-}$, но не к аниону PH_2^- (табл. 3). В связи

**Рис. 3.** Фрагмент разностного ИК-спектра (облученный образец $\text{PH}_3/\text{Ne}(1/1000)$ – этот же образец после фотолиза светом с $\lambda = 525$ нм), демонстрирующий полосы поглощения анионных частиц, образующихся в ходе радиационно-индуцированных превращений молекул PH_3 в матрице Ne.

с этим необходимо отметить, что для низкоэнергетических электронов ($\sim 2\text{--}10$ эВ) в газовой фазе одним из основных резонансных процессов является диссоциативный захват электронов с пороговой энергией около 6 эВ, который отвечает фрагментации с образованием аниона $\text{PH}^{\cdot-}$ и двух атомов водорода [29]:



В данном случае важно, что в этой реакции возникают “горячие” атомы водорода, которые могут уходить достаточно далеко от места образования, и полоса с максимумом при 2163 см^{-1} может принадлежать продукту такой реакции, т.е. изолированному анион-радикалу $\text{PH}^{\cdot-}$. В этом случае происходит релаксация ближайшего окружения, и молекула $\text{PH}^{\cdot-}$ образуется в ненапряженном сайте, что объясняет достаточно хорошее согласие расчетного сдвига частоты этой полосы относительно частоты колебаний PH .

С другой стороны, рассмотренные выше полосы с максимумами при $2196\text{--}2192\text{ см}^{-1}$ в неоне (и соответствующие полосы вблизи 2200 см^{-1} в аргоне) могут быть отнесены к анион-радикалу $\text{PH}^{-\bullet}$, образуемому путем захвата термализованных электронов молекулами PH. В этом случае анион-радикал $\text{PH}^{-\bullet}$, вероятно, образуется в напряженном сайте вместе с молекулой водорода в той же клетке. Именно это может объяснять расщепленную структуру полосы и значительный голубой сдвиг относительно полосы “невозмущенного” $\text{PH}^{-\bullet}$.

Тем не менее при обсуждении возможного отнесения необходимо отметить, что в спектрах облученных образцов даже при разбавлении $1/1000$ были обнаружены полосы дифосфина P_2H_4 , и можно предположить образование димерных анионов P_2H_3^- , $\text{P}_2\text{H}_2^{-\bullet}$ и P_2H^- . Чтобы проверить эту возможность, мы провели дополнительные эксперименты с более высокой концентрацией фосфина: PH_3/Ng $1/500$ в случае Ne и $1/300$ в случае Ag. Было показано, что увеличение концентрации не оказывает заметного влияния на относительную интенсивность полос, отнесенных нами к анионным частицам, что делает маловероятным их отнесение к частицам, содержащим два атома фосфора.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами были идентифицированы и отнесены полосы поглощения в ИК-спектрах анионов PH_2^- и $\text{PH}^{-\bullet}$, стабилизирующихся при действии ионизирующего излучения на молекулы фосфина, изолированные в матрицах твердых благородных газов. Для анион-радикала $\text{PH}^{-\bullet}$ соответствующие данные получены впервые, в то время как для аниона PH_2^- уточнены имеющиеся данные, полученные ранее в сильно взаимодействующих средах, и частично пересмотрена их интерпретация. Достаточно необычной представляется сложная структура полос, отнесенных к анион-радикалу $\text{PH}^{-\bullet}$. Необходимо отметить, что эта структура в основном повторяет структуру полос соответствующей нейтральной частицы PH (с красным сдвигом), что может свидетельствовать об их принадлежности различным конфигурациям анионных частиц, образующихся из пар $\text{PH}\dots\text{H}_2$, идентифицированных нами ранее при облучении фосфина в матрицах твердых благородных газов. Вместе с тем в неоновой матрице обнаружена интенсивная полоса поглощения с существенным красным сдвигом относительно других полос, отнесенных к $\text{PH}^{-\bullet}$, которая предположительно приписана к невозмущенному изолированному $\text{PH}^{-\bullet}$, вероятно, образуемому в результате

диссоциативного захвата “горячих” электронов молекулами фосфина.

В целом полученные результаты показывают, что частоты валентных колебаний P—H во всех анионных частицах сдвинуты в красную область относительно соответствующих частот колебаний нейтральных частиц того же состава (молекул или радикалов), что свидетельствует об ослаблении P—H связей в результате захвата электрона.

Полученные данные могут представлять существенный потенциальный интерес для астрофизики и астрохимии, а также для развития общих представлений о радиационной химии восстановленных форм фосфора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bains W., Petkowski J.J., Sousa-Silva C. et al. // *Astrobiology*. 2019. V. 19. № 7. P. 885; <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1958>
2. Sousa-Silva C., Seager S., Ranjan S. et al. // *Astrobiology*. 2020. V. 20. № 2. P. 235; <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1954>
3. Omran A., Oze C., Jackson B. et al. // *Astrobiology*. 2021. V. 21. № 10. P. 1264; <https://doi.org/10.1089/ast.2021.0034>
4. Turner A.M., Abplanalp M.J., Kaiser R.I. // *Astrophys. J. Lett*. 2016. V. 819. № 2. P. 97; <https://doi.org/10.3847/0004-637X/819/2/97>
5. Turner A.M., Bergantini A., Abplanalp M.J. et al. // *Nat. Commun*. 2018. V. 9. № 1. P. 3851; <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06415-7>
6. Zhu C., Eckhardt A.K., Chandra S. et al. // *Nat. Commun*. 2021. V. 12. № 1. P. 5467; <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25775-1>
7. Zhu C., Bergantini A., Singh S.K. et al. // *Chem. Commun*. 2021. V. 57. № 40. P. 4958; <https://doi.org/10.1039/D0CC08411E>
8. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V. et al. // *Rad. Phys. Chem*. 2016. V. 124. P. 7; <https://doi.org/10.1039/C6CP06082J>
9. Saenko E.V., Feldman V.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2016. V. 18. № 47. P. 32503; <https://doi.org/10.1039/C6CP06082J>
10. Shiryaeva E.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. // *J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 120. № 40. P. 7847; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07301>
11. Zaslavov P.V., Sanochkina E.V., Feldman V.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2022. V. 24. № 1. P. 419; <https://doi.org/10.1039/D1CP03999G>

12. Zasimov P.V., Sanochkina E.V., Tyurin D.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 25. № 6. P. 4624; <https://doi.org/10.1039/D2CP05356J>
13. Zasimov P.V., Sanochkina E.V., Tyurin D.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 25. № 33. P. 21883; <https://doi.org/10.1039/D3CP02834H>
14. Shiryayeva E.S., Panfutov O.D., Tyurin D.A. et al. // Rad. Phys. Chem. 2023. V. 206. 110786; <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.110786>
15. Knight L.B., Tyler D.J., Kudelko P. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 10. P. 7384; <https://doi.org/10.1063/1.465719>
16. Jacobs H., Hassiepen K.M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1985. V. 531. № 12. P. 108; <https://doi.org/10.1002/zaac.19855311216>
17. Knoll F., Bergerhoff G. // Monatsh. Chem. 1966. V. 97. P. 808; <https://doi.org/10.1007/BF00932752>
18. Feldman V.I. EPR and IR Spectroscopy of Free Radicals and Radical Ions Produced by Radiation in Solid Systems. P. 151. In: Lund, A., Shiotani, M. Applications of EPR in Radiation Research. Springer, Cham, 2014.
19. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. P. 820; <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
20. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
21. Laikov D.N. // Theor. Chem. Acc. 2019. V. 138. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s00214-019-2432-3>
22. Behrendt W. et al. Phosphorus and Hydrogen. P Phosphorus. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry 8th Edition, v. P / a-c / c / 1. Springer, Berlin, Heidelberg, 1993; https://doi.org/10.1007/978-3-662-08847-0_1
23. Ervin K.M., Lineberger W.C. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 19. 194303; <https://doi.org/10.1063/1.1881153>
24. Schwentner N., Himpel F.J., Saile V. et al. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. № 9. P. 528; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.34.528>
25. Perluzzo G., Bader G., Caron L.G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 5. P. 545; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.545>
26. Steinberger I.T., Bass A.D., Shechter R. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 11. P. 8290; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8290>
27. Rosmus P., Meyer W. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 6. P. 2745; <https://doi.org/10.1063/1.436871>
28. Szmytkowski C., Kłosowski Ł., Domaracka A. et al. // J. Phys. B. 2004. V. 37. № 9. P. 1833; <https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/9/005>
29. Halmann M., Platzner I. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 12. P. 4376; <https://doi.org/10.1021/j100846a062>

SPECTROSCOPY OF RADIATION-INDUCED INTERMEDIATES FORMED BY PHOSPHINE IRRADIATION IN INERT MATRICES: ANIONIC PARTICLES

O. D. Panfutov^a, E. S. Shiryayeva^a, D. A. Tyurin^a, V. I. Feldman^{a, *}

Chemistry Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*E-mail: feldman@rad.chem.msu.ru

Phosphine (PH₃) is one of the key inorganic molecules that arise from various biogenic compounds in terrestrial and planetary atmospheres. The action of ionizing radiation on phosphine molecules may result in the formation of charged particles, the characteristics of which are not sufficiently studied. In the present work, the vibrational spectra of isolated anions PH₂⁻ and PH⁻ which can be stabilized by the action of X-ray radiation on the systems PH₃/Ne and PH₃/Ar at 4.5 K have been experimentally obtained and characterized for the first time. The results obtained show that the frequencies of P–H valence vibrations in anionic particles are shifted to the red region relative to the frequencies of vibrations in the corresponding neutral molecules or radicals, which indicates the weakening of P–H bonds as a result of electron capture. Based on the analysis of the structure of the PH⁻ absorption bands in the neon matrix, it is suggested that this anion can arise by two different mechanisms – capture of thermalized electrons by PH...H₂ pairs stabilized in one cell and dissociative capture of “hot” electrons by phosphine molecules.

Keywords: anions, phosphine, radiation chemistry, matrix isolation, IR spectroscopy, astrochemistry