**Ионные интермедиаты радиационно-индуцированных превращений изолированных молекул фосфина в низкотемпературных криогенных матрицах**

***Панфутов О.Д.,1 Ширяева Е.С.***

*Студент, 4 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, 119991, Москва, Россия*

*E-mail:* [*oleg.panfutov@gmail.com*](mailto:oleg.panfutov@gmail.com)

Фосфорсодержащие молекулы, в частности, фосфин, были идентифицированы в межзвездном пространстве. Восстановленные формы фосфора, ввиду их неустойчивости к окислению, редко встречаются на Земле, однако за её пределами ситуация меняется. Обнаружение простых фосфорсодержащих молекул в межзвездном пространстве делает актуальным изучение путей их реакций с другими распространёнными веществами, протекающих при действии высокоэнергетических излучений. Между тем, механизм радиационно-химических превращений фосфина изучен мало, а спектроскопическая информация о нейтральных и ионных интермедиатов носит фрагментарный характер. Использование метода матричной изоляции позволяет в значительной мере восполнить этот пробел, при этом особенно эффективно применение комбинации различных спектроскопических методов (в частности, колебательной спектроскопии и ЭПР).

В данной работе основное внимание уделяется идентификации ионных интермедиатов (как парамагнитных, так и диамагнитных). В качестве методов исследования радиолиза фосфина в матрицах твердых благородных газов использовалась ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием и ЭПР-спектроскопия. В работе использовались смеси фосфина PH3 с инертными газами (Ng = Ne, Ar, Kr) в соотношении PH3/Ng = 1/1000 и 1/300, а также PH3/SF6/Ng = 1/1/1000 и 1/1/300 (SF6 применялся в качестве акцептора электронов). Осажденные образцы облучали рентгеновским излучением при 4,5 К. Для селективного фотолиза продуктов радиолиза использовались узкополосные источники видимого света. Для уточнения идентификации и определения структуры ионных продуктов радиолиза фосфина использовались данные квантово-химических расчетов методом связанных кластеров на уровне UCCSD4T с базисом L2a\_3.

Эксперименты были проведены в широком диапазоне поглощенных доз рентгеновского излучения, отвечающих степеням конверсии исходных молекул фосфина от 2 до 60-80%. Наряду с идентифицированными нами ранее нейтральными интермедиатами (PH и PH2•), в ИК-спектрах облученных образцов были обнаружены полосы поглощения, отнесённые к ионным частицам (катион-радикалу фосфина PH3+•, а также анионам PH2- и PH-•). В случае образцов с большей концентрацией фосфина дополнительно наблюдались полосы поглощения, приписанные димерному катион-радикалу P2H6+•. В спектрах ЭПР были идентифицированы сигналы катион-радикалов PH3+• и P2H6+•, а также изолированных атомов фосфора.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах было произведено на основании анализа кривых накопления, фотолитического поведения полос поглощения, влияния акцептора электронов, а также сравнения с данными ЭПР спектроскопии и квантово-химических расчётов. Колебательные спектры изолированных ионных интермедиатов охарактеризованы впервые. Экспериментальные и расчётные данные для P2H6+• согласуются со структурой со связью P-P. Полученные данные позволяют предположить, что ионные интермедиаты могут играть значительную роль в радиационно-индуцированной эволюции фосфина в астрохимических условиях.

*Авторы выражают благодарность В.И. Фельдману за обсуждение результатов, Д.А. Тюрину и И.В. Тюльпиной за проведение квантово-химических расчетов и вклад в методику эксперимента. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00195.*