

Инфракрасные спектры молекул 5-фторурацила, изолированных в инертных матрицах Ar, и их пленок на оксиде графена при 6 К

А.Ю. Иванов, В.С. Леонтьев, Л.Ф. Белоус, Ю.В. Рубин, В.А. Карачевцев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: ivanov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 24 июня 2016 г., опубликована онлайн 24 января 2017 г.

В инфракрасном диапазоне $3800\text{--}200\text{ см}^{-1}$ получены ИК фурье-спектры молекул 5-фторурацила (5FU), изолированных в низкотемпературных ($T = 6\text{ К}$) аргоновых матрицах. Впервые были зарегистрированы ИК фурье-спектры пленок оксида графена (GO) на медном зеркале при температуре 6 К и спектры пленок 5FU, выращенных на пленках GO. Выполнены оценки заселенности таутомеров 5FU с помощью квантово-механических методов DFT/B3LYP и MP2, расчеты колебательных спектров методом DFT/B3LYP с базисом 6-311++G(df, pd) и коррекция расчетных частот полиномом третьего порядка. Установлено, что заселенность минорных таутомеров 5FU при температуре испарения 375 К не превышает 0,1%. В спектральном диапазоне $1900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы десять комбинационных мод 5FU, усиленных резонансом Ферми. В области фундаментальных колебаний νCO обнаружен тройной резонанс Ферми. Продемонстрировано, что низкие температуры оказывают незначительное влияние на спектральные характеристики пленок GO. Кроме того, многократное термоциклирование между 6 и 295 К не нарушает целостности пленок GO и их тепловой контакт с медным зеркалом. Выполнено сравнение ИК фурье-спектров 5FU матричных и пленочных образцов, выращенных на различных подложках. Зарегистрировано усиление полос поглощения тонкослойных пленок 5FU, выращенных на GO, по сравнению с выращенными на Si подложке. Установлено, что при отжиге пленки 5FU на пленке GO происходят изменения в инфракрасном спектре. Обсуждается связь этих спектральных изменений с полиморфизмом кристаллической структуры пленок 5FU

В інфрачервоному діапазоні $3800\text{--}200\text{ см}^{-1}$ отримані ІЧ фур'є-спектри молекул 5-фторурацилу (5FU) ізолюваних у низькотемпературних ($T = 6\text{ К}$) аргонових матрицях. Вперше були зареєстровані ІЧ фур'є-спектри плівок оксиду графену (GO) на мідному дзеркалі при температурі 6 К і спектри плівок 5FU, вирощених на плівках GO. Виконано оцінки заселеності таутомерів 5FU за допомогою квантово-механічних методів DFT/B3LYP і MP2, розрахунки коливальних спектрів методом DFT/B3LYP з базисом 6-311++G (df, pd) і корекція розрахункових частот поліномом третього порядку. Встановлено, що заселеність мінорних таутомерів 5FU при температурі випаровування 375 К не перевищує 0,1%. В спектральному діапазоні $1900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ зареєстровані десять комбінаційних мод 5FU, посилені резонансом Фермі. В області фундаментальних коливань νCO виявлено потрійний резонанс Фермі. Продемонстровано, що низькі температури мають незначний вплив на спектральні характеристики плівок GO. Крім того, багаторазове термоцикування між 6 і 295 К не порушує цілісності плівок GO та їх тепловий контакт з мідним дзеркалом. Виконано порівняння ІЧ фур'є-спектрів 5FU матричних і плівкових зразків, вирощених на різних підкладках. Зареєстровано посилення смуг поглинання тонкошарових плівок 5FU, вирощених на GO, в порівнянні з вирощеними на Si підкладці. Встановлено, що при відпаї плівки 5FU на плівці GO відбуваються зміни в інфрачервоному спектрі. Обговорюється зв'язок цих спектральних змін з поліморфізмом кристалічної структури плівок 5FU.

PACS: **33.15.-e** Свойства молекул;
33.20.Ea Инфракрасные спектры.

Ключевые слова: основания ДНК, графен, оксид графена, 5-фторурацил, низкотемпературная матричная изоляция, квантово-механические расчеты, ИК фурье-спектроскопия.

1. Введение

Галогенпроизводные оснований ДНК, РНК и нуклеозидов обладают целым рядом важных биологических свойств [1–4]. Например, 5-фторурацил (5FU) эффективно ингибирует фермент тимидилат-синтазу и, соответственно, синтез тимина и ДНК в клетке [4]. Поэтому 5FU часто используется как лекарство первой линии в антираковой терапии. Это соединение является объектом изучения с использованием самых современных экспериментальных физических методов [2,3]. К сожалению, высокая лекарственная эффективность 5FU сопровождается сильным токсическим действием. Токсичность 5FU удается существенно снизить несколькими способами. Во-первых, молекулы 5FU переводятся в форму модифицированных нуклеозидов, таких как тегафур и т.д. [4]. Во-вторых, путем создания транспортных комплексов 5FU с другими молекулами или наночастицами [5,6]. Это позволяет резко уменьшить токсичность 5FU на время доставки к больным тканям. В настоящее время интенсивно разрабатываются способы доставки лекарственных препаратов с помощью наночастиц на основе оксида графена (GO) [7–10]. Анализ литературных данных позволяет предположить, что для транспорта 5FU потребуются многокомпонентные комплексы, в частности 3D наноструктуры с интеркалированными молекулами 5FU [5,6]. При исследовании сложных тонкопленочных гетероструктурных комплексов важная информация о взаимодействии молекул может быть получена с помощью инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии. Стартовой точкой в изучении таких комплексов являются колебательные спектры изолированных биоорганических молекул, входящих в комплекс. Помимо отнесения характеристических полос, исследование колебательных спектров позволяет выбрать оптимальный метод квантово-механических расчетов для анализа межмолекулярных взаимодействий в конкретной системе. Отметим, что известные из литературы экспериментальные и расчетные данные [13,14] о колебательных спектрах 5FU не являются достаточно полными для анализа комплексов 5FU с наноструктурами.

Криогенные температуры играют ключевую роль в различных методах спектроскопии изолированных молекул [3,11,12]. Низкие температуры дают возможность не только получать инертные матрицы с изолированными биоорганическими молекулами, но и улучшают спектральное разрешение [13]. Пленки из наночастиц оксида графена могут играть роль матриц, фиксируя и изолируя на своей поверхности отдельные биоорганические молекулы. Литературный поиск показал отсутствие детальных данных о свойствах этого наноматериала при криогенных температурах.

В данной работе была поставлена задача получить экспериментальные спектры молекул 5FU, изолиро-

ванных в Ar матрицах, с высоким разрешением в широком спектральном диапазоне, а также провести выбор экспериментальных условий, позволяющих повысить интенсивность полос поглощения. Отметим, что ранее аналогичная задача решалась для других галогенпроизводных урацила 5Br- и 5I-урацила [15,16]. Идентификация спектральных линий выполнялась с помощью квантово-механических расчетов методом DFT/B3LYP. С помощью этих методов также изучалась молекулярная структура и стабильность различных таутомеров 5FU и выполнялась оценка их заселенности. Спектры молекул 5FU, изолированных в Ar матрицах, сравнивались со спектрами пленок, адсорбированных на пленку оксида графена, а также на медную подложку. Интерес к таким системам вызван не только получением дополнительной спектральной информации о 5FU, но и возможным усилением спектров поглощения молекул, адсорбированных на поверхности оксида графена. В частности, в ряде работ было продемонстрировано усиление спектров комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения молекул, адсорбированных на GO [17–19].

2. Экспериментальные и расчетные методы

Особенности экспериментальных исследований биоорганических молекул в низкотемпературных инертных матрицах представлены нами в работах [15,16,20–22]. ИК фурье-спектры 5FU были получены в диапазоне $3800\text{--}200\text{ см}^{-1}$ с аподизированным разрешением $0,3\text{ см}^{-1}$. Для измерения молекулярных потоков вещества (Sigma, Europe) и инертного газа (Ar, чистота больше 99,99%) применялись низкотемпературные кварцевые микровесы (КМВ) [23]. Испарение 5FU из ячейки Кнудсена проходило при температуре 375 К. Предварительно при температуре 350–360 К из порошка 5FU удалялась сорбированная вода. Для формирования матрицы молекулярные потоки вещества и инертного газа одновременно осаждались на плоское медное зеркало при температуре 6 К.

Оксид графена был получен из графита модифицированным методом Хаммерса [24,25]: GO1 был приготовлен в лаборатории Манчестерского университета [26], а GO2 в нашей лаборатории. Пленки GO1 и GO2 формировались на медных зеркалах по методике высушивания капель коллоидного раствора при температуре 30–40 °С. Диаметр пленок составлял около 1 см, количество оксида графена можно оценить в 100 мкг для GO1 и 200 мкг для GO2. Также была получена более тонкая пленка GO1 (GO1A) с количеством оксида графена около 10–30 мкг. Далее зеркала с пленками GO помещались в низкотемпературный блок криостата. ИК фурье-спектры пленок GO, а также нанесенных на них пленок 5FU регистрировались в диапазоне $2700\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с аподизированным разрешением $3,0\text{ см}^{-1}$.

Как и в экспериментах с матрицами, процесс напыления пленок 5FU на зеркала контролировался КМВ. Программа «Fityk» [27] применялась для аппроксимации полос поглощения экспериментальных спектров и оценки их интегральных интенсивностей.

Для квантово-химических расчетов использовалась программа Gaussian 09 [28], а также программа Firefly (версия 8.0) [29], которая частично использует код программы GAMESS (US) [30]. Эти расчеты выполнялись на объединенном грид-кластере Института монокристаллов и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины, грид-кластере ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, а также с использованием ресурсов виртуальной организации Gaussian польского грид. Оптимизация молекулярных структур 5FU (рис. 1) проводилась методами теории возмущений MP2 и теории функционала плотности DFT/B3LYP с базисными наборами aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и 6-311++G(df,pd). В одном расчете методом DFT была использована эмпирическая дисперсионная коррекция D3(BJ) [31]. Расчеты колеба-

тельных спектров выполнялись методом DFT/B3LYP с базисными наборами aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и 6-311++G(df,pd). Программой Gaussian 09 был проведен расчет колебательного спектра основного таутомера 5FU_0, учитывавший ангармонические поправки. Для оценки относительных свободных энергий ΔG таутомеров использовались данные вычислений программы Firefly. Оптимизация молекулярной структуры и расчет колебательного спектра модельной графеноподобной структуры OG_P (рис. 1) были выполнены методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd).

Для уменьшения рассогласования между расчетными и экспериментальными частотами использовался метод полиномиальной коррекции, разработанный нами ранее [15,16]. Были написаны компьютерные программы для полиномиальной коррекции, статистического анализа рассогласования и синтеза спектров поглощения по данным расчетов.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Молекулярная структура основных таутомеров 5FU и анализ экспериментального ИК спектра молекул 5FU, изолированных в Ag матрице

Молекулярные структуры четырех наиболее заселенных таутомеров 5FU: дикето-формы 5FU_0 и трех енольных таутомеров 5FU_1, 5FU_2, 5FU_3 представлены на рис. 1. Известно, что молекулярное окружение оказывает заметное влияние на таутомерное равновесие молекул урацила и его 5-галогензамещенных [32]. Например, компьютерное моделирование показывает возможность присутствия енольных таутомеров 5Br-урацила в нанокластерах воды [32], однако дикето-форма является доминирующей для изолированных молекул [15]. Расчеты электронной энергии таутомеров 5FU, проведенные различными методами, показывают, что енольные таутомеры 5FU_1, 5FU_2, 5FU_3 (рис. 1) являются менее заселенными, чем основная дикето-форма 5FU_0 (табл. 1). Учет свободной энергии Гиббса изменяет относительные энергии менее чем на 1 кДж/моль (табл. 1). Метод MP2 заметно уменьшает разницу энергий по сравнению с методом DFT для изомеров 5FU_1, 5FU_2 (табл. 1). Однако и в этом случае заселенность енольных таутомеров при температурах испарения около 380–390 К очень мала. При таких заселенностях даже самые интенсивные полосы поглощения ν_{CO} енольных таутомеров будет практически невозможно обнаружить в экспериментальном спектре. Отметим, что основной проблемой при анализе спектра является не отношение сигнал/шум в спектре, а резонансные расщепления полос поглощения основного таутомера и расщепление полос, вызванное влиянием матрицы.

Для отнесения полос поглощения нормальных и резонансных колебаний необходим выбор оптимального

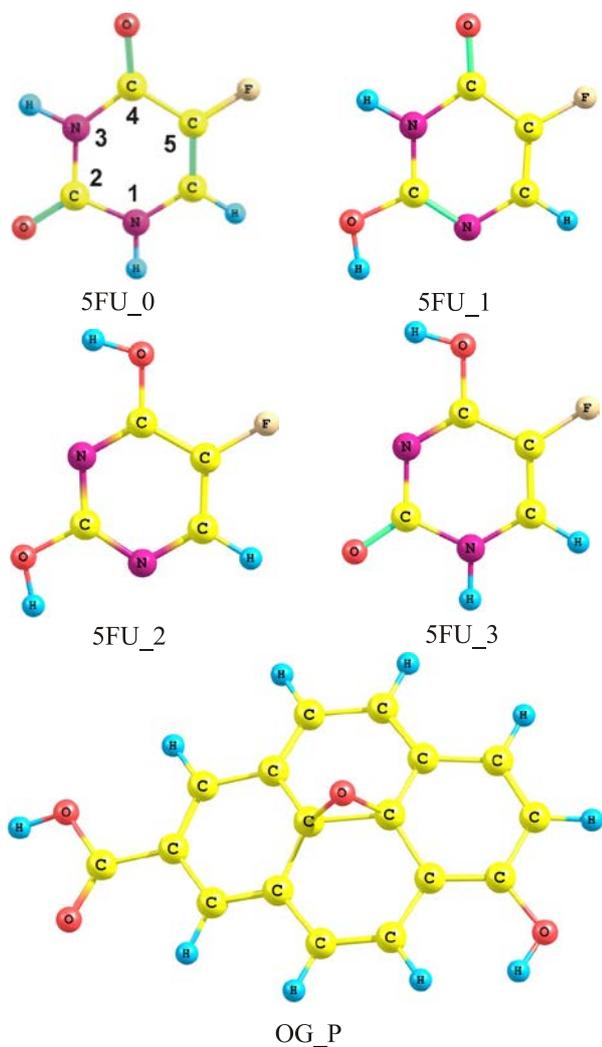


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Молекулярная структура и нумерация атомов основных таутомеров 5F-урацила, а также модельная структура оксида графена (OG_P) на основе пирена.

Таблица 1. Полные энергии (E , произв. ед.) и относительные энергии ΔE , ΔG (кДж/моль) основных таутомеров 5FU, рассчитанные различными методами.

Метод, таутомер	ΔE , DFT/B3 LYP/6-311++G(df,dp)	ΔE , DFT/B3 LYP/ aug-cc-pVTZ	ΔE , DFT/B3LYP/6-311++G(df,dp), D3(BJ)	ΔE , MP2/aug-cc- pVTZ	ΔG ($T = 375$ K)	Заселенность, % ($T = 375$ K)
5F_0	(E, -514,22101) 0	(E, -514,24836) 0	(E, -514,24102) 0	(E, -513,24906) 0	0	>99,99
5F_1	40,7	39,1	41,2	33,1	33,0	2,5E-3
5F_2	52,8	48,8	54	35	34,2	1,7E-3
5F_3	55,6	52,4	56,1	52,4	52,0	5,7E-6

Примечание: для расчета ΔG при температуре испарения ($T = 375$ K) были использованы значения ΔE , полученные методом MP2/ aug-cc-pVTZ.

метода расчета колебательного спектра и коррекция расчетных частот. Ранее мы показали эффективность полиномиальной коррекции для широкого спектрального диапазона различных молекул [15,16]. Статистический анализ рассогласования между экспериментальными и расчетными частотами колебательного спектра 5FU представлен в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что расчет колебательного спектра методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,dp) и коррекция расчетных частот полиномом третьего порядка — наиболее эффективный способ анализа инфракрасных спектров поглощения 5FU.

Из рис. 2(а) следует, что в спектральной области валентных колебаний νCO четко проявляется расщепление полос поглощения, вызванное резонансом Ферми. Это является характерной особенностью инфракрасных спектров изолированных молекул урацила [20] и его производных [15,16]. Вместо двух полос поглощения валент-

ных колебаний Q33 (νC2O) и Q32 (νC4O), наблюдаемых в расчетном спектре (рис. 2(б)), в экспериментальном спектре мы видим 5 интенсивных и несколько более слабых полос поглощения (рис. 2(а)). Наиболее вероятно, что полоса FR1 (1705 см^{-1}) обусловлена резонансом между νC4O и комбинационной модой $\nu_{29} + \nu_9$ (табл. 3). Известно, что при резонансе Ферми интенсивность полосы поглощения комбинационной моды не может превышать интенсивность полосы поглощения соответствующего

Таблица 2. Статистические параметры рассогласования между экспериментальными частотами колебательного спектра молекул 5F-урацила, изолированных в матрицах Ar, и расчетными частотами с полиномиальной коррекцией в диапазоне $1500\text{--}200\text{ см}^{-1}$

Параметр	$\delta_{\text{rms}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	K
Метод расчета			
aug-cc-pVDZ $M = 3$	8,5	18,7	10
aug-cc-pVTZ $M = 0$	9,2	20,3	10
aug-cc-pVTZ $M = 3$	7,8	18,3	9
6-311++G(df,dp) $M = 0$	8,2	23,1	7
6-311++G(df,dp) $M = 3$	7,3	19,1	6
6-311++G(df,dp) $M = 3$	11,7	29,5	14

Примечание: M — степень корректирующего полинома. A — частоты, рассчитанные программой Gaussian [28] с учетом ангармонизма. $\delta_{\text{rms}} = [(\sum(\Delta_i - \Delta_m)^2)/N]^{1/2}$ — среднеквадратичное отклонение; Δ_m — среднее отклонение. $\Delta_{\text{max}} = \max|\Delta_i - \Delta_m|$ — максимальное отклонение; K — число полос с рассогласованием $(\Delta_i - \Delta_m) > 6\text{ см}^{-1}$.

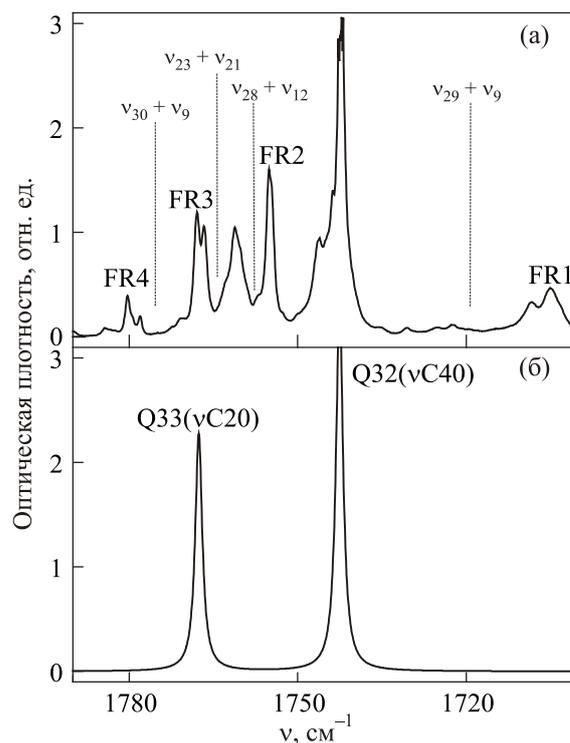


Рис. 2. Колебательные спектры молекул 5FU в области валентных колебаний νCO : Ar матрица ($T = 6$ K, $M/S = 700:1$). Пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR — частота комбинационной полосы, измененная резонансом Ферми (а). Результаты расчета спектра методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,dp) с коррекцией фиксированным множителем 0,9785 (контур линии — лоренциан с $\text{FWHM} = 3\text{ см}^{-1}$) (б).

колебания [33]. Полоса поглощения FR1 имеет достаточно большую интенсивность, но она значительно меньше, чем интенсивность колебания с частотой $1742,0 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Именно поэтому колебание с частотой $1742,0 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к фундаментальному колебанию νC4O . Присутствие полос поглощения FR2 (1755 см^{-1}) и FR3 (1768 см^{-1}) можно объяснить тройным резонансом Ферми между νC2O и комбинационными модами $\nu_{23} + \nu_{21}$, $\nu_{28} + \nu_{12}$ (рис. 2, табл. 3). Исходное расположение комбинационных колебаний таково, что частота колебания νC2O практически не сдвигается при резонансе. Относительно слабоинтенсивная полоса поглощения FR4 (1780 см^{-1}) (рис. 2) может быть образована резонансом комбинационного колебания $\nu_{30} + \nu_9$, как с νC4O , так и с νC2O . В последнем случае мы видим пример достаточно редкого четверного резонанса Ферми. Отметим, что более детальное исследование тройного или четверного резонанса Ферми требует использования неоновых матриц в дополнение к аргоновым матрицам. Неоновая матрица по сравнению с аргоновой существенно увеличивает частоту валентных колебаний экзоциклических групп νCO , а частоты колебаний деформационного диапазона ($<1500 \text{ см}^{-1}$) сдвигаются значительно меньше. Поэтому применение Ne матрицы может существенно повлиять на условия резонанса колебаний νCO [15,20]. Ряд очень слабых полос поглощения в νCO области (рис. 2(а)) также может иметь отношение к комбинационным колебаниям или обертонам. На качественном уровне это подтверждают расчеты колебательных спектров современной версией программы Gaussian 09 [28], в которой реализован алгоритм ангармонической коррекции.

В спектральной области валентных колебаний кольца и плоскостных деформационных колебаний результаты расчетов для таутомера 5FU_0 хорошо согласуются с большинством полос поглощения экспериментального спектра (рис. 3). Однако на участке спектра $1520\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ находится ряд достаточно интенсивных полос поглощения, которые не согласуются с расчетным спектром. Сравнение экспериментального и расчетного спектров дает возможность отнести полосу поглощения FR5 (1501 см^{-1}) к комбинационному колебанию $\nu_{23} + \nu_9$, а FR6 (1417 см^{-1}) к составной моде $\nu_{23} + \nu_{13}$. Сложно точно указать фундаментальные моды для резонансов с участием этих комбинационных колебаний. Если для FR6 резонанс с фундаментальной модой Q29 является наиболее вероятным, то для FR5 возможен резонанс с Q30 или Q28. Однако именно резонанс Ферми между FR5 и Q28 объясняет рассогласование между экспериментальной и расчетной частотой нормальной моды Q28. Расщепление валентного колебания νC5F (Q26) и присутствие полос FR7 (1260 см^{-1}), FR8 (1254 см^{-1}) также можно объяснить резонансом Ферми с участием комбинационных колебаний $\nu_{21} + \nu_{13}$ и $\nu_{16} + \nu_{16}$ (рис. 3). Частота FR9 ($1199,5 \text{ см}^{-1}$) и комби-

национного колебания $\nu_{21} + \nu_{12}$ ($1198,8 \text{ см}^{-1}$) практически совпадают, что возможно только при тройном резонансе с участием этой комбинационной моды.

В области спектра с частотами меньше 1000 см^{-1} кроме полос поглощения валентных колебаний пиримидинового кольца и плоскостных деформационных колебаний появляются полосы поглощения неплоскостных деформационных колебаний 5FU. В диапазоне $1070\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ к ним относятся полосы нормальных мод Q22, Q20, Q19, Q17, Q15 (рис. 4, табл. 3). В этом диапазоне колебательный спектр изомера 5FU_0, рассчитанный методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) хорошо согласуется с экспериментальным. Исключением является полоса поглощения вблизи 750 см^{-1} и полоса поглощения FR10 (1051 см^{-1}) (рис. 4, табл. 3) Матричное расщепление полосы поглощения нормальной моды Q19 с частотой $749,3 \text{ см}^{-1}$ затрудняет отнесение слабоинтенсивной полосы поглощения Q20 (табл. 3). Проблемы с отнесением этих колебаний существуют и для других галогензамещенных соединений урацила [15,16]. Полоса поглощения FR10, скорее всего, формируется резонансом обертона Q14 с фундаментальной модой Q25 (рис. 3). Этот резонанс объясняет сдвиг частоты полосы поглощения экспериментального спектра в сторону более высоких частот по сравнению с расчетной частотой колебания Q25 (табл. 3).

3.2. Инфракрасные спектры поглощения пленок оксида графена

На рис. 5 показан наиболее информативный диапазон инфракрасного спектра поглощения пленок GO с характеристическими полосами поглощения, которые позволяют однозначно установить наличие оксида графена в пленке. Поглощение в области $1740\text{--}1710 \text{ см}^{-1}$ относят [34] к валентным колебаниям $\nu(\text{C=O})$ карбоксильных групп, а в области $1650\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ — к валентным колебаниям $\nu(\text{C=C})$ колец графеновых лепестков (рис. 5, $\nu \text{ ring}$). Вблизи 1250 см^{-1} поглощают колебания C—O—C эпокси-групп, а вблизи 1100 см^{-1} валентные колебания $\nu(\text{C—OH})$ гидроксильных групп. На качественном уровне это отнесение полос экспериментального спектра подтверждается расчетом колебательного спектра модельного соединения OG_P. Расчет методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) показал, что интенсивность колебания $\nu(\text{C=O})$ карбоксильных групп составляет 450 км/моль и значительно превосходит интенсивности колебаний $\nu(\text{C=C})$ колец графена ($25\text{--}110 \text{ км/моль}$). Однако в экспериментальном спектре полоса поглощения $\nu(\text{C=O})$ проявляется как небольшое плечо, а полоса поглощения колебаний $\nu(\text{C=C})$ значительно интенсивнее как для GO1 (рис. 5(а)), так и для GO2 (рис. 5(б)). Это говорит о том, что число карбоксильных групп в лепестках незначительно, и, следовательно, вероятность образования межмолекулярных водородных связей между лепестками мала.

Таблица 3. Экспериментальные (Ag матрица, аморфная пленка) и расчетные колебательные частоты (см^{-1}) и интенсивности (I) основного изомера 5FU в диапазоне 1800–300 см^{-1}

Норм. мода	Ag матрица		Аморфная пленка			Расчет		Отнесение (TED %)
	ν_e	I_e	ν_f	I_f	I_g	ν_c	I_a	
Q33	1761,2	4,6	1724,3	3,7	17,3	1767,6	535,3	$\nu\text{C2O}(67)$
Q32	1742,0	5,6	1676,3	11,5	61,9	1742,5	834,3	$\nu\text{C4O}(73)$
Q31	1684,5	0,6				1677,3	50,9	$\nu\text{C4C5}(61)$
Q30	1472,0	0,43	1496,8	0,3	2,0	1471,4	31,2	$\beta\text{N1H}(29)$ $\nu\text{C4N3}(18)$
Q29	1418,6 1400,5	0,16 0,25	1438,2	0,5	4,5	1406,5	44,5	$\beta\text{N1H}(17)$ $\nu\text{C4C5}(13)$
Q28	1366,5	0,07				1391,1	28,3	$\beta\text{N3H}(52)$
Q27	1333,9	0,2	1343,7	0,1	0,8	1337,7	18,3	$\beta\text{C4H}(47)$ $\nu\text{C4C5}(12)$
Q26	1247,6	1,5	1252,7	1,1	7,6	1253,2	291,6	$\nu\text{C5F}(44)$ $\nu\text{C4N3}(21)$
Q25	1180,7	1,1	1216,0	0,6	3,9	1173,3	90,2	$\nu\text{C2N1}(27)$ $\beta\text{C4H}(26)$
Q24	1147,2	0,15	1166,2	0,3	2,8	1147,3	19,8	$\nu\text{C6N1}(25)$ $\nu\text{C4N3}(24)$
Q23	959,4	0,18	996,4 ^K	0,1 ^K		958,5	18,8	$\nu\text{C2N1}(13)$ $\nu\text{C2N3}(28)$
Q22	876,1	0,32	888,0 ^K	0,3 ^K		887,9	31,8	$\gamma\text{C6H}(100)$
Q21	806,5	0,34	815,0	0,2	2,2	806,6	33,1	$\nu\text{C5F}(17)$ $\beta\text{ring}(35)$
Q20	753,2	0,04				746,1	0	$\gamma\text{C4O}(59)$ $\gamma\text{C2O}(34)$
Q19	749,3	0,6	751,8 ^K	0,1 ^K		733,7	76,4	$\gamma\text{C2O}(95)$ $\gamma\text{N1H}(19)$
Q18	726,8	0,1				729,0	11,5	$\nu\text{C5C6}(40)$
Q17	652,9	0,9				656,5	65,8	$\gamma\text{N3H}(83)$
Q16	626,0	0,04				623,6	2,2	$\beta\text{C5F}(23)$ $\beta\text{C4O}(28)$
Q15	531,6	0,4				536,1	58,9	$\gamma\text{N1H}(90)$
Q14	526,8	0,07				530,3	6,8	$\beta\text{C4O}(14)$ $\beta\text{ring}(33)$
Q13	450,6	0,2				452,4	7,8	$\beta\text{ring}(48)$
Q12	392,3	0,3				388,2	18,6	$\beta\text{C4O}(39)$ $\beta\text{C2O}(16)$
Q11	375,8	0,2				376,3	14,0	$\gamma\text{ring}(37)$ $\tau\text{ ring}(50)$
Q10	353,5	0,1				343,3	6,8	$\tau\text{ ring}(38)$ $\gamma\text{C5F}(62)$
Q9	302,1	0,03				306,5	0,9	$\beta\text{C5F}(75)$

Примечание: ν_e — экспериментальные частоты и I_e — относительные интегральные интенсивности 5FU в Ag матрице. ν_f — экспериментальные частоты и I_f — относительные интегральные интенсивности в аморфной пленке 5FU на медном зеркале. I_g — относительные интегральные интенсивности в аморфной пленке 5FU на пленке GO. Индекс ^K — частоты и интенсивности для пленки 5FU на пленке GO после кристаллизации при 300 K и охлаждения до 6 K. ν_c — расчетные частоты после коррекции: для Q33-Q31 $\lambda = 0,9785$, для Q30-Q9 λ — полином третьего порядка: $1,056 - \nu \cdot 2,65 \cdot 10^{-4} + \nu^2 \cdot 3,09 \cdot 10^{-7} - \nu^3 \cdot 1,10 \cdot 10^{-10}$; I_a — абсолютные интегральные интенсивности [кДж/моль]. TED (total energy distribution) — распределение энергии нормальной моды в системе внутренних координат.

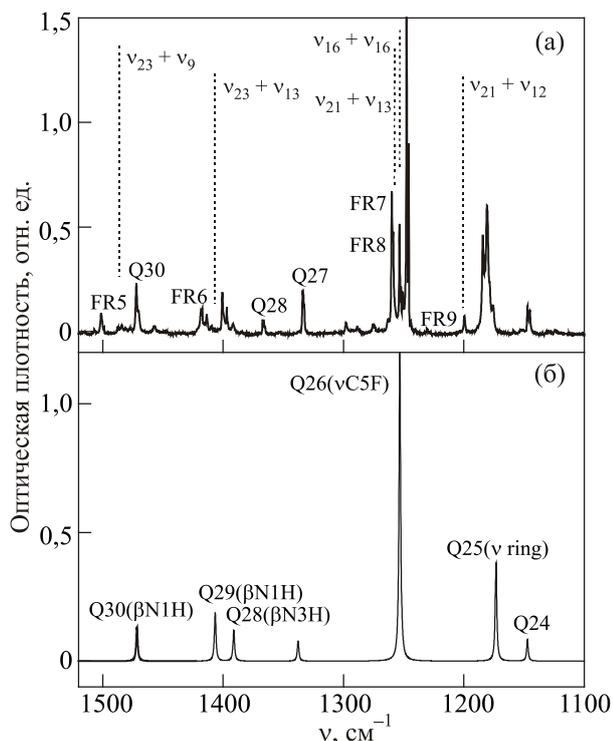


Рис. 3. Колебательные спектры молекул 5FU в области валентных колебаний пиримидинового кольца и деформационных колебаний: Ag матрица ($T = 6$ K, $M/S = 700:1$). Пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR — частота комбинационной полосы, измененная резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,dp) с коррекцией полиномом третьего порядка (б).

Сравнение спектров GO1 и GO2 демонстрирует, что технология получения GO влияет на степень окисления графеновых лепестков. Аппроксимация экспериментальных спектров контурами Лоренца показала, что отношение интенсивностей полос $\nu(C=C)$ к $\nu(C=O)$ составляет около 8 для GO1 и около 22 для GO2. Следовательно, лепестки GO1 более окислены, чем лепестки GO2. На меньшую степень окисления GO2 также указывал более темный оттенок коричневого цвета суспензии GO2 по сравнению с цветом суспензии GO1. Интенсивность плоскостных деформационных колебаний колец графена (β ring) находится в диапазоне 20–100 км/моль. Полосы поглощения этих колебаний локализованы вблизи 1400 см^{-1} (рис. 5), но расчеты показывают, что они также вносят заметный вклад и в низкочастотные нормальные моды. Вероятно, с этим связано более сильное поглощение GO2 в области $1500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Можно предположить, что лепестки GO2 в среднем имеют больший размер и число слоев по сравнению с лепестками GO1.

С помощью аппроксимации экспериментальных спектров пленки GO2 функциями Лоренца было уста-

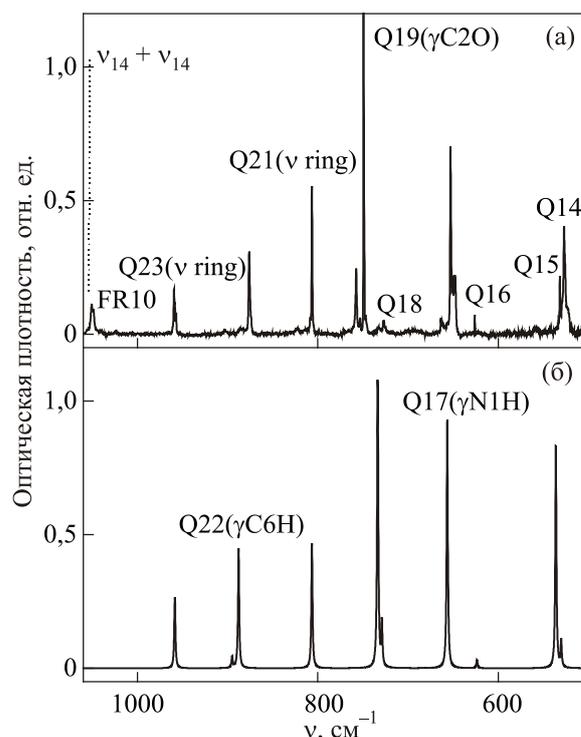


Рис. 4. Колебательные спектры молекул 5FU в области валентных колебаний пиримидинового кольца и деформационных колебаний: Ag матрица ($T = 6$ K, $M/S = 700:1$). Пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR — частота комбинационной полосы, измененная резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df, dp) с коррекцией полиномом третьего порядка (б).

новлено, что охлаждение теплой пленки GO до температуры 6 K приводит к незначительному сужению спектральных полос и незначительным частотным сдвигам. Так, усредненная ширина (FWHM – full width on half maximum) спектральных линий в диапазоне $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ уменьшается с 84 до 79 см^{-1} при изменении температуры от 295 до 6 K. Частотные сдвиги максимумов полос поглощения после охлаждения находятся на уровне $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. В результате разностный спектр между холодной и теплой пленкой GO2 принимает вид, показанный на рис. 5(б). Высота пиков полос поглощения разностного спектра не превышает 0,05 единиц оптической плотности (рис. 5(б)). Для пленок GO1 и GO2 было установлено, что многократное термоциклирование не приводит к появлению трещин и отслаиванию фрагментов пленки от поверхности медного зеркала. Убедительное доказательство хорошей теплопроводности пленки GO и ее контакта с медным зеркалом было получено из полной идентичности инфракрасных спектров молекул 5FU, изолированных в матрицах, нанесенных как на медное зеркало, так и на зеркало с пленкой GO.

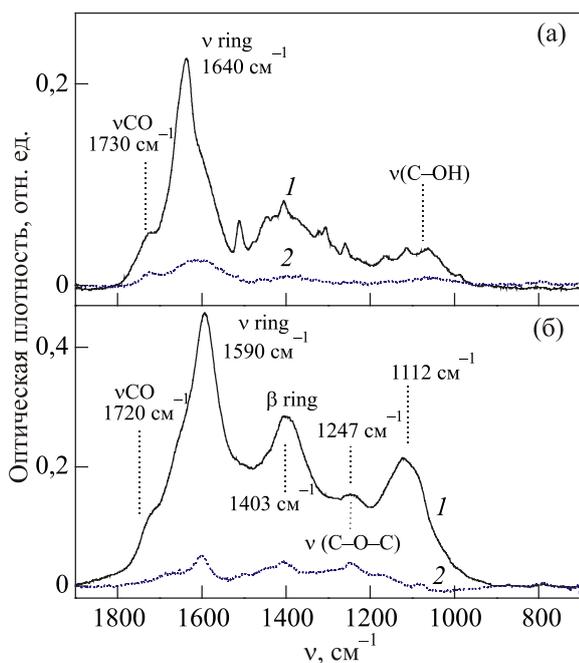


Рис. 5. Колебательные спектры пленок оксида графена (GO) различных модификаций в области $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. (а): кривая 1 — пленка GO1 на медном зеркале при $T = 6\text{ К}$, кривая 2 — пленка GO1A на медном зеркале при $T = 6\text{ К}$; (б): кривая 1 — пленка GO2 на медном зеркале при $T = 6\text{ К}$, кривая 2 — разностный спектр пленки GO2 при температурах 6 и 295 К.

3.3. Инфракрасные спектры поглощения пленок 5FU, нанесенных на медное зеркало и на пленки GO

При напылении молекул 5FU на холодную подложку формируется аморфная пленка. Полосы поглощения инфракрасных спектров аморфных пленок 5FU значительно шире полос поглощения в матричных спектрах (рис. 6). Аппроксимация экспериментальных спектров функциями Лоренца в диапазоне $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ показывает увеличение FWHM от $1,4\text{ см}^{-1}$ до 39 см^{-1} . Несмотря на это, сравнение инфракрасных спектров 5FU в Ag матрице и пленке позволяет выполнить отнесение ряда полос поглощения аморфных пленок 5FU без проведения дополнительных расчетов. В спектре аморфной пленки 5FU полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп νCO являются наиболее интенсивными. Межмолекулярные водородные связи в пленке уменьшают частоту этих колебаний по сравнению с матрицей (рис. 6). Заметный вклад валентных, внутрикольцевых и деформационных плоскостных колебаний 5FU в распределение энергий нормальных мод в системе внутренних координат отмечается для нормальных мод диапазона $1500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (табл. 3). Интенсивность полос поглощения этих нормальных мод значительно меньше, чем у колебаний νCO , но несмотря на это, все спектральные полосы пленки 5FU можно идентифицировать. В сравнении с

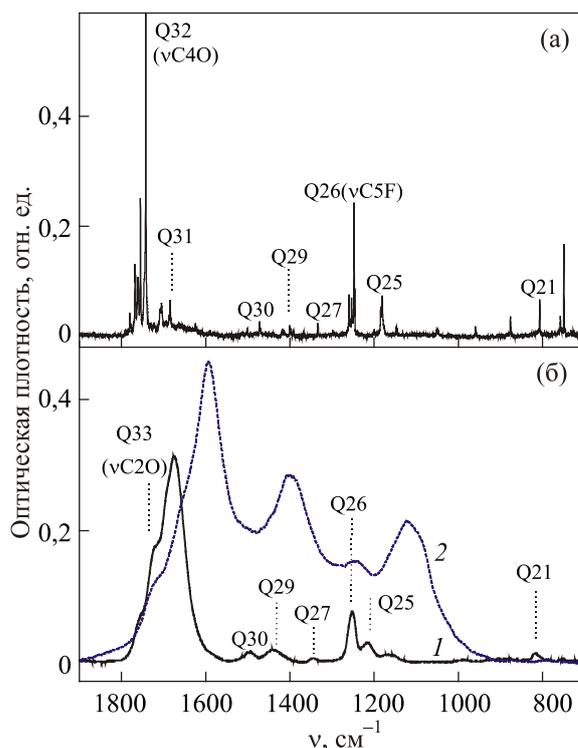


Рис. 6. Сравнение колебательных спектров молекул 5FU в различных агрегатных состояниях области $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. (а) — 5FU в Ag матрице ($T = 6\text{ К}$, M/S = 700:1). (б): кривая 1 — пленка 5FU на медном зеркале при $T = 6\text{ К}$; кривая 2 — пленка GO2 на медном зеркале при 6 К.

матрицей в ИК спектре пленки частоты нормальных мод диапазона $1500\text{--}700\text{ см}^{-1}$, в отличие от νCO , сдвинуты в высокочастотную область (табл. 3).

Было получено несколько спектров аморфных пленок 5FU, нанесенных термическим испарением на пленки GO1 и GO2, предварительно осажденные на медное зеркало. Спектральные полосы пленок GO2 и 5FU перекрываются на большей части диапазона $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рис. 6(б)), что увеличивает общую интенсивность поглощения. При регистрации спектров поглощения пленок молекул с интенсивным поглощением в оптической схеме зеркального отражения могут возникнуть некоторые проблемы. Во-первых, в ряде случаев френелевское отражение от поверхности пленки может вызывать заметные искажения формы полос поглощения и отклонение от закона Бера [35]. Это связано с аномальной дисперсией в частотном диапазоне полосы поглощения и, соответственно, изменением коэффициента отражения пленки в этой полосе [35]. В наших экспериментах проблема аномальной дисперсии отчетливо проявляется в спектре поглощения пленки 5FU на пленке GO2 (рис. 7(а)). Для такой двухслойной системы 5FU_GO2 в области, совпадающей с наиболее интенсивным поглощением пленки GO2 (рис. 6(б)), наблюдается некоторая асимметрия νCO молекул 5FU

и полоса отрицательного поглощения вблизи 1600 см^{-1} (рис. 7(а)). Как отмечалось выше, пленка GO1 содержит в два раза меньше вещества, чем GO2, и соответственно, у нее менее интенсивные полосы поглощения (рис. 7(а)). В результате форма полос поглощения пленки 5FU на пленке GO1 не искажается и, спектры пленок 5FU на пленке GO1 (рис. 7(б)) и на медном зеркале (рис. 6(б)) выглядят практически одинаково.

Использование промежуточного слоя из пленок GO на медном зеркале приводит к значительным изменениям в интенсивности полос поглощения пленки 5FU. Как для системы 5FU_GO1, так и для 5FU_GO2 был зафиксирован рост интенсивности полос поглощения для всего диапазона $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рис. 7(б)). Одной из причин такого усиления может быть эффект усиления поверхностью GO инфракрасного поглощения адсорбированных молекул (эффект SEIRA — surface enhanced infrared absorption) [17,18]. Отметим, что на поверхности оксида графена эффект SEIRA при низких температурах ранее не наблюдался. Масштаб этого эффекта зависит от расстояния изучаемой молекулы до поверхности [36]. Так, для островковой серебряной пленки, эффективность SEIRA уменьшается в 5–6 раз при увеличении этого расстояния до 0–15 нм [36]. Очевидно, что коэффициент усиления должен расти при уменьшении толщины пленки 5FU. Поэтому мы

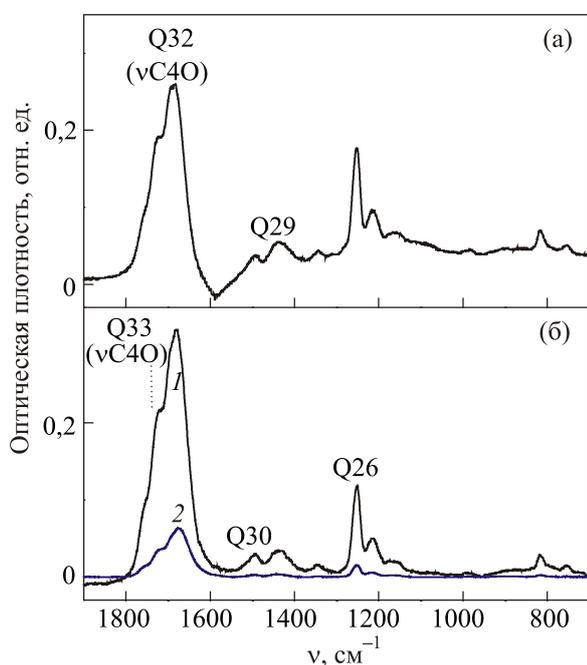


Рис. 7. Колебательные спектры аморфных пленок 5FU на различных низкотемпературных подложках в области $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. (а) пленка 5FU на пленке GO2 при $T = 6\text{ К}$. (б) кривая 1 — пленка 5FU на пленке GO1 при $T = 6\text{ К}$; кривая 2 — пленка 5FU на медном зеркале при $T = 6\text{ К}$. Плотность 5FU во всех пленках составляет около 10 мкг/см^2 , что соответствует толщине пленок примерно 70 нм.

провели измерения спектров пленок 5FU разной толщины. С помощью КМВ было установлено, что толщина пленок 5FU на GO1 и GO2, спектры которых представлены на рис. 7, составляла около 70 нм. В среднем по диапазону $1500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ рост интенсивности составил около 7 и 5,5 для полос νCO по сравнению со спектром пленки 5FU на медном зеркале (табл. 3). Однако, для более тонкой пленки 5FU толщиной 17 нм, нанесенной на пленку GO1A, мы наблюдали усиление поглощения полос колебаний νCO только в 4–4,5 раза. Можно предположить, что наблюдаемое усиление спектрального поглощения в основном связано с другой известной проблемой спектроскопии зеркального отражения: деструктивной интерференцией вблизи поверхности зеркала при углах падения близких к нормали [35]. Для исключения этого эффекта применяют наклон зеркала под «магическим» углом [35], используют различные схемы многократного отражения [35,37], ретрорефлекторы [22]. В данном случае использование пленки-подслоя GO позволяет уйти из интерференционного минимума, что приводит к усилению поглощения. Важно, что такая методика не требует изменения оптической схемы, а пленка GO демонстрирует устойчивость к циклическому изменению температуры в широком интервале 6–300 К.

Отогрев аморфной пленки 5FU до комнатной температуры приводит к формированию поликристаллической структуры. Это вызывает сильные изменения в спектре 5FU (рис. 8). В системе 5FU_GO1 появляются две полосы с отрицательным поглощением (рис. 8(а)). Эти отрицательные выбросы вблизи 1600 и 1500 см^{-1} могут быть вызваны частотными сдвигами интенсивных полос поглощения пленки GO1 при отогреве. Более интересно перераспределение интенсивности полос поглощения колебаний Q33 и Q32, а также Q25 и Q26 (рис. 8(а)). При новом охлаждении системы 5FU_GO1 соотношение интенсивностей в этих парах полос снова изменяется и примерно соответствует спектру аморфной пленки (рис. 8(б), кривая 1). Еще один отогрев до комнатной температуры, несмотря на отрицательные выбросы поглощения, сохраняет общий вид спектра (рис. 8(б), кривая 2). Этот спектр очень похож на спектр пленки 5FU на медном зеркале, который получается уже после первого отогрева (рис. 8(в), кривая 1). Возможно, что изменение интенсивности полос поглощения колебаний Q33, Q32, Q25, Q26 связано с образованием дефектных микрокристаллов при первом отогреве пленки 5FU на GO. Но нельзя исключить и другую причину этих спектральных эффектов. Известно, что особенностью кристаллической структуры 5FU является достаточно близкое расположение ($3,2\text{ \AA}$) четырех атомов фтора [38]. Однако появились данные о возможном существовании совершенно другой, ленточной структуры 5FU, в зависимости от условий кристаллизации [39]. Поэтому можно предположить, что резкие изменения ин-

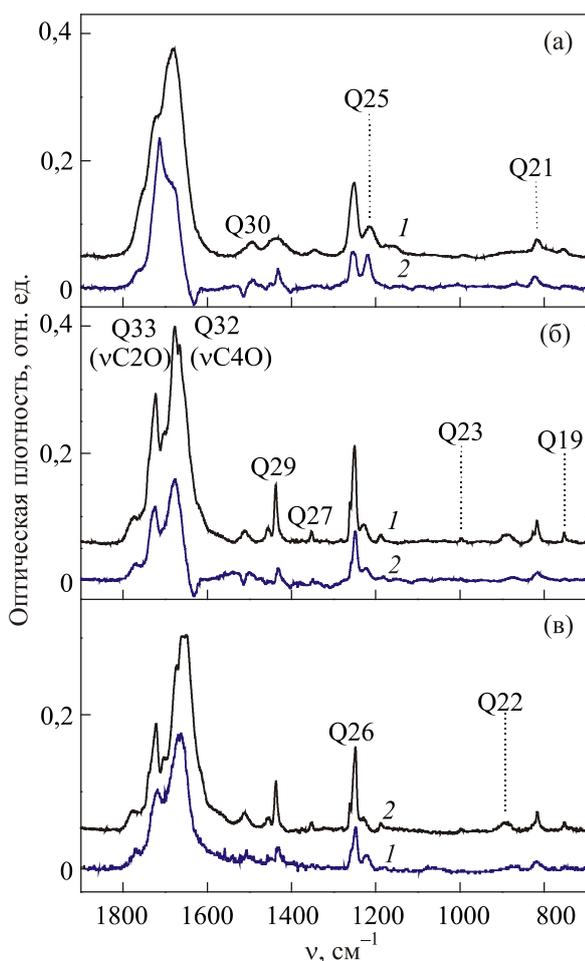


Рис. 8. Сравнение колебательных спектров пленки 5FU на различных подложках и при разных температурах в области $1900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. (а) кривая 1 — аморфная пленка 5FU на пленке GO1 при $T = 6\text{ К}$; кривая 2 — пленка 5FU после отогрева до 295 К . (б) кривая 1 — пленка 5FU после отогрева до 295 К и последующего охлаждения до 6 К ; кривая 2 — пленка 5FU после двойного отогрева. (в): кривая 1 — пленка 5FU на медном зеркале после отогрева до 295 К . кривая 2 — пленка 5FU на медном зеркале после понижения температуры от 295 до 6 К .

тенсивности полос поглощения колебаний νCO (Q33 и Q32), а также νCF (Q25 и Q26) в первом цикле отогрева связаны с полиморфизмом кристаллической структуры 5FU на пленке GO. Однако при последующем охлаждении до 6 К этот полиморфизм исчезает, поскольку спектры поглощения пленок 5FU на GO1 (рис. 8(б)) и медном зеркале при 6 К (рис. 8(в)) очень похожи. Кроме того, необходимо отметить, что при охлаждении поликристаллических пленок 5FU величина FWHM резко уменьшается с 39 до 19 см^{-1} и растет пиковая интенсивность полос поглощения (рис. 8(а), (б)). Рост пиковой интенсивности позволяет идентифицировать нормальные моды Q23, Q22, Q19 в спектре поликристаллической пленки 5FU при 6 К (рис. 8(б), (в), табл. 3).

4. Выводы

Впервые в диапазоне $1900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ колебательного спектра 5FU обнаружены десять комбинационных мод, усиленных резонансом Ферми. Показано, что фундаментальная мода νC2O может участвовать в тройном резонансе Ферми. Установлено, что заселенность минорных таутомеров 5FU при температуре испарения 380 К не превышает $0,1\%$. Метод DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) продемонстрировал наилучшее согласие рассчитанных частот с определенными экспериментально, с частотами спектров молекул 5FU, изолированных в Ar матрицах.

Впервые были зарегистрированы ИК Фурье спектры пленок оксида графена при криогенных температурах. Установлено, что низкие температуры оказывают незначительное влияние на спектральные характеристики пленок GO. Зарегистрировано усиление полос поглощения тонкослойных пленок 5FU, выращенных на подложках GO, по сравнению с Cu подложкой. Это дает возможность использовать пленки GO, предварительно нанесенные на медное зеркало, для усиления полос поглощения тонкослойных пленок биоорганических молекул.

Кристаллизация аморфной пленки 5FU, нанесенной на пленку GO, отличалась от кристаллизации на медном зеркале. Изменения интенсивности полос поглощения νCO и νCF позволяют предположить возможность полиморфизма кристаллической структуры 5FU на пленке GO после первого цикла отжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (грант №0114U001070 и частично грант №15/15Н), а также Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф73/89-2017). Авторы благодарят С.Г. Степаньяна и А.М. Плохотниченко за помощь в работе, С.А. Егупова и И.И. Шкапо за разработку компьютерных программ, а также Институт монокристаллов НАН Украины, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, и виртуальную организацию Gaussian польского грид (интерфейс QCG) за предоставленное программное обеспечение и ресурсы.

1. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag, New York (1984).
2. K.T. Crampton, A.I. Rathur, Y.-W. Nei, G. Berden, J. Oomens, and M.T. Rodgers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **23**, 1469 (2012).
3. J.Cz. Dobrowolski, J.E. Rode, Robert Kołos, M.H. Jamroz, K. Bajdor, and A.P. Mazurek, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2167 (2005).
4. J. Sun, S.J. Zhang, H.B. Li, W. Zhou, W.X. Hu, S. Shan, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 1349 (2013).
5. L. Liu, P. Jin, M. Cheng, G. Zhang, and F. Zhang, *Chinese J. Chem. Eng.* **14**, 377 (2006).
6. C.L. Tseng, J.C. Chen, Y.C. Wu, H.W. Fang, F.H. Lin, and T.P. Tang, *J. Biomaterials Appl.* **30**, 388 (2015).

7. L. Zhang, J. Xia, Q. Zhao, L. Liu, and Z. Zhang, *Small* **6**, 537 (2010).
8. T. Zhou, X. Zhou, and D. Xing, *Biomaterials* **35**, 4185 (2014).
9. X. Yang, Y. Wang, X. Huang, Y. Ma, Y. Huang, R. Yang, H. Duan, and Y. Chen, *J. Mater. Chem.* **21**, 3448 (2011).
10. D. Bitounis, H. Ali-Boucetta, B.H. Hong, D.-H. Min, and K. Kostarelos, *Adv. Mater.* **25**, 2258 (2013).
11. R. Weinkauff, J.-P. Schermann, M.S. de Vries, and K. Kleinermanns, *Eur. Phys. J.* **D20**, 309 (2002).
12. M. Hartmann, R.E. Miller, J.P. Toennis, and A. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
13. P.C. Upadhyaya, Y.C. Shen, A.G. Davies, and E.H. Linfield, *J. Biological Phys.* **29**, 117 (2003).
14. M. Graindourze, T. Grootaers, J. Smets, Th. Zeegers-Huyskens, and G. Maes, *J. Mol. Struct.* **237**, 389 (1990).
15. A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 704 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 546 (2013)].
16. A.Yu. Ivanov, Ю.В. Рубин, С.А. Егупов, Л.Ф. Белоус, В.А Карачевцев, *ФНТ* **40**, 1409 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1097 (2014)].
17. H. Hu, X. Yang, F. Zhai, D. Hu, R. Liu, K. Liu, Z. Sun, and Q. Dai, *Nature Commun.* **7**, 12334 (2016).
18. G. Dovbeshko, O. Gnatyuk, O. Fesenko, A. Rynder, and O. Posudievsky, *J. Nanophotonics* **6**, 061711-1 (2012).
19. O. Fesenko, G. Dovbeshko, A. Dementjev, R. Karpicz, T. Kaplas, and Y. Svirko, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 163 (2015).
20. A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **372**, 91 (1995).
21. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochimica Acta A* **59**, 1959 (2003).
22. A.Yu. Ivanov and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].
23. A.Yu. Ivanov and A.M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
24. W.S. Hummers, Jr. and R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**(6), 1339 (1958).
25. R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, V.G. Kravets, Y. Su, I.V. Grigorieva, H.A. Wu, A.K. Geim, and R.R. Nair, *Science* **343**, 752 (2014)
26. V.G. Kravets, I. O.P. Marshall, R.R. Nair, B. Thackray, A. Zhukov, J. Leng, and A.N. Grigorenko, *Optics Express* **23**, 1265, (2015).
27. M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010).
28. *Gaussian 09, Revision A.02*, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
29. A.A. Granovsky, *Firefly*, version 7.1G, <http://classic-chem.msu.su/gran/firefly/index.html>, (2009).
30. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
31. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
32. T. van Mourik, V.I. Danilov, V.V. Dailidonis, N. Kurita, H. Wakabayashi, and T. Tsukamoto, *Theor. Chem. Acc.* **125**, 233 (2010).
33. М.П. Лисица, А.М. Яремко, *Резонанс Ферми*, Наукова Думка, Киев (1984).
34. C. Zhang, D.M. Dabbs, L.-M. Liu, I.A. Aksay, R. Car, and A. Selloni *J. Phys. Chem. C* **119**, 18167 (2015).
35. P.R. Griffiths and J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, New York (2007).
36. E. Johnson and R. Aroca, *J. Phys. Chem.* **99**, 9325 (1995).
37. R.G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **50**, 1963 (1969).
38. L. Fallon III, *Acta Cryst. B* **29**, 2549 (1973).
39. A.T. Hulme, S.L. Price, and D.A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1116 (2005).

The infrared spectra of 5-fluorouracil molecules isolated in inert Ar matrices and their films on graphene oxide at 6 K

A.Yu. Ivanov, V.S. Leontiev, L.F. Belous, Yu.V. Rubin, and V.A. Karachevtsev

The FTIR spectra of 5-fluorouracil (5FU) molecules isolated in low temperature ($T = 6$ K) Ar matrices were observed in the infrared range of 3800–200 cm^{-1} . The FTIR spectra of graphene oxide (GO) films on a copper mirror at 6 K and the spectra of 5FU films grown on GO films were obtained for the first time. The estimation of the population of 5FU tautomers using the quantum mechanical methods DFT/B3LYP, MP2, and calculations of vibrational spectra of 5FU by DFT/B3LYP/6-311 ++ G (df, pd) method with the correction of the calculated frequencies by the third order polynomial were performed. It is found that the population of the minor 5FU tautomer at 375 K evaporation does not exceed 0.1%. In the spectral range 1900–500 cm^{-1} ten combination modes of 5FU amplified by Fermi resonance were revealed. In the field of fundamental vibrations ν_{CO} the triple Fermi

resonance was detected. It has been demonstrated that low temperatures have a little effect on the spectral characteristics of GO films. Besides, the repeated thermal cycling of GO film between 6 and 295 K does not violate the film integrity and their thermal contact with a copper mirror. The comparison of FT-IR spectra of 5FU matrix and film samples grown on different substrates was made. The increasing of absorption band intensity of 5FU thin films grown on GO compared to Cu substrate was observed. It is found that the changes in the infrared spectrum result from the annealing of the film 5FU on GO film. Perhaps these

changes are associated with a polymorphism of the crystal structure of 5FU films. The association between these spectral changes and a polymorphism of the crystal structure of 5FU films was discussed.

PACS: **33.15.-e** Properties of molecules;
33.20.Ea Infrared spectra.

Keywords: DNA bases, graphene, graphene oxide, 5-fluorouracil, low-temperature matrix isolation, quantum-mechanical calculations, FTIR spectroscopy.