

PACS numbers: 31.15.es, 61.48.Gh, 71.15.Mb, 73.22.Pr, 81.05.ue, 81.65.Mq, 82.80.Gk

Влияние кислородсодержащих групп на колебательные спектры оксида графена

С. Г. Степаньян¹, А. Ю. Иванов¹, Л. Адамович², В. А. Карачевцев¹

¹Фізико-технічний інститут низких температур ім. Б. І. Веркина
НАН України,
просп. Науки, 47,
61103 Харків, Україна

²Університет Аризони,
Факультет хімії і біохімії,
85721 Тусон, Аризона, США

Проведено дослідження впливу кисневмісних груп на ІЧ-спектри поглинання оксиду графену (ОГ) за допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії та квантово-механічного моделювання. При моделюванні були розглянуті структури ОГ з різними кисневмісними групами та визначені типові смуги коливань кожної з них. Ці дані були використані при аналізі експериментальних ІЧ-спектрів ОГ, одержаних при кімнатній і криогенній (6 К) температурах для двох зразків, які відрізнялися ступенем окиснення. Виконано співвіднесення спектральних смуг в ІЧ-спектрах з коливаннями основних кисневмісних груп ОГ. Одержані результати про характеристичні коливання кисневмісних груп ОГ дають підставу для використання ІЧ-спектроскопії для оцінювання ступеня окиснення ОГ і відносного вмісту груп в його структурі.

Проведено дослідження впливу кисневмісних груп на ІЧ-спектри поглинання оксиду графену (ОГ) за допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії та квантово-механічного моделювання. При моделюванні були розглянуті структури ОГ з різними кисневмісними групами та визначені типові смуги коливань кожної з них. Ці дані були використані при аналізі експериментальних ІЧ-спектрів ОГ, одержаних при кімнатній і криогенній (6 К) температурах для двох зразків, які відрізнялися ступенем окиснення. Виконано співвіднесення спектральних смуг в ІЧ-спектрах з коливаннями основних кисневмісних груп ОГ. Одержані результати про характеристичні коливання кисневмісних груп ОГ дають підставу для використання ІЧ-спектроскопії для оцінювання ступеня окиснення ОГ і відносного вмісту

кисневмісних груп у його структурі.

The influence of oxygen-containing groups on the IR absorption spectra of graphene oxide (GO) is studied using the FT-IR spectroscopy and quantum-mechanical modelling. In the modelling, we determine the GO fragments with various oxygen-containing groups and identify the characteristic IR spectral bands of each group. These data are used to analyse the experimental IR spectra of GO obtained at room and cryogenic (6 K) temperatures for two samples, which are different in degree of oxidation. We assign the spectral bands in the IR spectra to vibrations of the main GO oxygen-containing groups. The determined characteristic vibrations of the GO oxygen-containing groups provide the basis for the use of IR spectroscopy to control the degree of the GO oxidation and the relative content of oxygen-containing groups in its structure.

Ключевые слова: графен, оксид графена, кислородсодержащие группы, ИК-спектроскопия, квантово-химические расчёты.

Ключові слова: графен, оксид графену, кисневмісні групи, ІЧ-спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки.

Key words: graphene, graphene oxide, oxygen-containing groups, IR spectroscopy, quantum-chemical calculations.

(Получено 25 ноября 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид графена (ОГ), впервые изученный в 1991 году [1], является окислённой формой графена с добавленными по краям графеновой плоскости карбоксильными группами (-COOH), а также с гидроксильными (-OH) и эпокси (-O-) группами, присоединёнными непосредственно к атомам углерода графена. Важным параметром, характеризующим структуру ОГ и определяющим его физические и химические свойства, является количественное соотношение атомов углерода и кислорода (C/O). В полностью окислённом графене, который является изолятором, соотношение C/O составляет $\cong 1,3$ [2, 3]. При термической обработке полностью окислённого ОГ происходит уменьшение количества кислородсодержащих групп [4–6] и при соотношении C/O $\cong 6$ наблюдается восстановление электрической проводимости ОГ [7]. Соотношение C/O существенным образом зависит от используемой методики получения ОГ [8, 9]. Даже при использовании наиболее популярного метода синтеза ОГ-метода Хаммерса [10] и его модификаций [11, 12] содержание кислорода в образцах может варьироваться в широких пределах в зависимости от условий проведения синтеза. Ещё более значительные изменения относитель-

ного содержания атомов кислорода наблюдаются при восстановлении ОГ [13]. Для определения структуры ОГ успешно используется метод ИК-спектроскопии [14, 15]. При этом такая особенность ОГ, как размерная и химическая неоднородность фрагментов приводит к существенному увеличению полуширин полос наблюдаемых в ИК-спектрах, что затрудняет их интерпретацию. Для повышения информативности анализа экспериментальных ИК-спектров проводилось квантово-механическое моделирование с использованием теории функционала плотности (DFT) [16–19]. Однако эти расчёты выполнялись для небольших фрагментов ОГ, и это существенно снижает их информативность.

В данной работе представлены результаты исследования структуры ОГ, полученные с помощью метода ИК-фурье-спектроскопии и квантово-механических расчётов различных моделей ОГ. Расчёты выполнялись с помощью метода DFT/B3LYP для фрагментов ОГ, включающих до 100 атомов углерода и различные комбинации кислородсодержащих групп. Целью исследований является определение характеристичных полос поглощения различных кислородсодержащих групп, идентификация этих полос в экспериментальных ИК-спектрах и определение относительного содержания различных кислородсодержащих групп в образцах ОГ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЁТНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования плёнок ОГ проводились с помощью низкотемпературной установки, позволяющей регистрировать ИК-Фурье спектры молекул [20–22]. Оксид графена был получен из графита модифицированным методом Хаммерса [10, 23]: ОГ1 был приготовлен в лаборатории Манчестерского университета [24], а ОГ2 в нашей лаборатории. Плёнки ОГ1 и ОГ2 наносились на медные зеркала с помощью высушивания капель коллоидного раствора ОГ при температуре 30–40°C. Диаметр плёнок составлял около 1 см, а количество ОГ было около 100 мкг для образца ОГ1 и 200 мкг для ОГ2. Далее зеркала с плёнками ОГ помещались в низкотемпературный оптический блок криостата. В низкотемпературном эксперименте медные зеркала находились при температуре 6 К. В камере криостата поддерживался вакуум на уровне $(3-5) \cdot 10^{-7}$ Торр. В данном исследовании ИК-фурье-спектры плёнок ОГ регистрировались в диапазоне 3800–500 см^{-1} с аподизированным разрешением 3,0 см^{-1} . Также проводились измерения ИК-фурье-спектров плёнок ОГ при комнатных температурах. Программа 'Fityk' [25] применялась для аппроксимации полос поглощения экспериментальных спектров и оценки их интегральных интенсивностей.

Расчёты равновесной геометрии, гармонических частот колеба-

ний и инфракрасных интенсивностей ОГ выполнялись с помощью теории функционала плотности (DFT). В расчётах использовался функционал плотности B3LYP [26] и стандартный базисный набор 6-31⁺⁺G(*d, p*). Относительные стабильности структурных изомеров различных модификаций ОГ рассчитывались с учётом поправок на энергию нулевых колебаний. Все квантово-механические расчёты проводились с помощью пакета программ Gaussian 09 [27].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе моделирования нами были получены ИК-спектры фрагментов неокислённого графена различного размера и топологии и проведён их анализ. В результате были определены ИК-спектральные области, содержащие полосы характеристичных колебаний углеродных плоскостей. Далее были проведены расчёты ИК-спектров фрагментов ОГ с разным количеством кислородсодержащих групп только одного типа. На заключительном этапе моделирования были получены ИК-спектры фрагментов ОГ с разной степенью окисления. Такое пошаговое проведение расчётов позволило определить характеристичные полосы поглощения различных кислородсодержащих групп в общем спектре. Затем полученные расчётные данные были использованы для анализа экспериментальных ИК-спектров ОГ.

Для моделирования ИК-спектров неокислённого графена были выбраны фрагменты различного размера и формы (рис. 1). Структура фрагментов была полностью оптимизирована с помощью метода B3LYP/6-31⁺⁺G(*d, p*). После этого были проведены расчёты гармонических частот колебаний ОГ и интенсивностей в ИК-спектре. Полученные данные были использованы для построения ИК-спектров, которые приведены на рис. 2 (область 1900–500 см⁻¹). Полуширины полос составляли при этом 40 см⁻¹, что соответствует характерным полуширинам в экспериментальных ИК-спектрах. Анализ нормальных колебаний фрагментов неокислённого графена

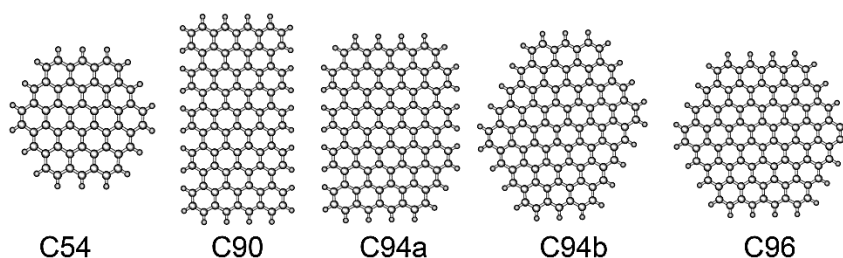


Рис. 1. Структура фрагментов неокислённого графена. Числа в обозначениях фрагментов соответствуют числу атомов углерода.¹

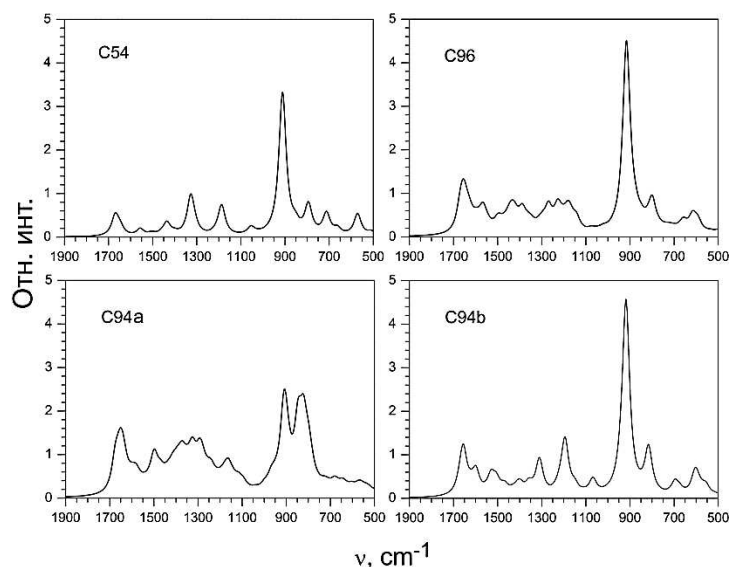


Рис. 2. Графическое представление рассчитанных ИК-спектров различных фрагментов графена.²

позволяет выделить в приведённой на рис. 2 области спектра четыре группы полос. Наиболее интенсивные полосы в области $1700\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям углеродной плоскости графена. В области $1450\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наиболее интенсивные колебания соответствуют деформационным колебаниям плоскости графена и деформационным колебаниям терминальных С–Н-связей. Наиболее интенсивная полоса (около 900 см^{-1}) соответствует внеплоскостным колебаниям С–Н-связей. Следует отметить, что приведённому на рис. 2 спектральному диапазону соответствует более 200 колебаний каждого из фрагментов и практически все эти колебания делокализованы по всему фрагменту. Следует отметить, что соотношение интенсивностей валентных колебаний углеродной плоскости и внеплоскостных колебаний С–Н-связей может быть использовано для оценки размера графеновых фрагментов. При увеличении фрагментов их площадь и, соответственно, интенсивность валентных колебаний связей между атомами С будет увеличиваться пропорционально квадрату размера фрагмента. В то же время количество С–Н-связей и, соответственно, интенсивность их внеплоскостных колебаний будет увеличиваться линейно. Размер реальных фрагментов графена используемых в экспериментальных исследованиях существенно превышает размер наших моделей. В результате этого в экспериментальных ИК-спектрах интенсивность С–Н-внеплоскостных колебаний существенно снижается [28].

Окисление графена сопровождается значительными изменени-

ями его структуры. Кроме добавления новых групп также меняется характер связей углеродной плоскости. При присоединении атомов кислорода меняется гибридизация атомов углерода плоскости графена с sp^2 на sp^3 . Это приводит к изменению длин связей и, соответственно, частот и интенсивностей колебаний. Для определения ИК-спектральных диапазонов, в которых будут наблюдаться изменения, связанные с присоединением различных кислородсодержащих групп, нами были проведены расчёты фрагментов графена с группами только одного типа. Структура кислородсодержащих групп показана на рис. 3.

Расчёты колебательных спектров были проведены для графенового фрагмента включающего 96 атомов углерода (рис. 1) и от одной до четырёх кислородсодержащих групп каждого типа. Рассчитанные ИК-спектры фрагментов графена с 2 и 4 гидроксильными (ОН) и эпокси (–O–) группами показаны на рис. 4. Как видно, добавление кислородсодержащих групп существенно меняет вид ИК-спектров. Это вызвано, во-первых, появлением в спектрах интенсивных полос поглощения полярных кислородсодержащих групп и, во-вторых, сдвигами полос поглощения графеновой поверхности. Наблюдаемые сдвиги связаны с изменением гибридизации атомов углерода, которая сопровождается изменением структуры графенового остова. В ИК-спектре графена с добавленными гидрокси-группами по-

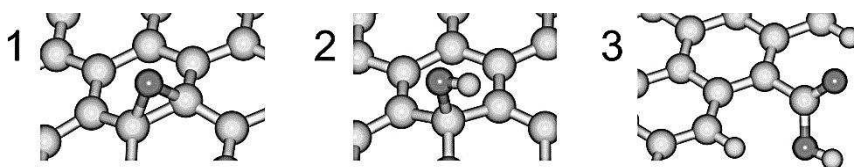


Рис. 3. Кислородсодержащие группы оксида графена. 1 — эпокси-группа; 2 — гидроксильная группа; 3 — карбоксильная группа.³

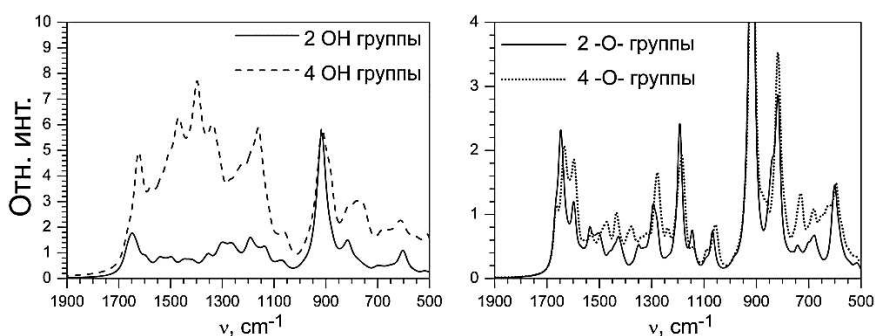


Рис. 4. Графическое представление рассчитанных ИК-спектров фрагментов графена с гидроксильными (ОН) и эпокси (–O–) группами.⁴

является полоса с максимумом около 1650 см^{-1} , которая отнесена к колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{C}$. Увеличение количества OH групп сопровождается низкочастотным сдвигом этой полосы. Также в спектре наблюдаются интенсивные полосы колебаний самой гидроксигруппы в области $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (основной вклад дают валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ -связей) и в области $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ (основной вклад дают деформационные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{H}$).

Добавление эпокси-групп к графену приводит к появлению в спектре интенсивной характеристичной полосы деформационных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ с максимумом около 800 см^{-1} . Изменения в области $1700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ выражены менее чётко, что связано с относительно низкой интенсивностью валентных колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ ($1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Следует отметить повышение интенсивности полосы с максимумом около 1600 см^{-1} , вызванное, как и в случае с гидроксильными группами, изменением гибридизации атомов C .

Наиболее сильные изменения в ИК-спектре наблюдаются при добавлении карбоксильных групп (рис. 5). Уже при добавлении одной группы в ИК-спектре появляются полосы высокой интенсивности с максимумами около 1750 см^{-1} и 1150 см^{-1} соответствующие $\text{C}=\text{O}$ -валентным колебаниям и $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -деформационным колебаниям карбоксильной группы. Кроме этого, к колебаниям карбоксильной группы относятся полосы с максимумами около 1350 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ -валентные колебания) и 600 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -торсионные колебания). При этом характеристичным для карбоксильной группы является только $\text{C}=\text{O}$ -валентное колебание (1750 см^{-1}), так как соответствующая ему полоса поглощения расположена в области, где отсутствуют полосы других групп. Следует отметить, что, в отличие от гидроксигрупп и эпокси-групп, карбоксильная группа присоединяется к граничным атомам C графенового фрагмента. Как и в случае с терминальными $\text{C}-\text{H}$ -группами, для реальных образцов ОГ относительное количество карбоксильных групп невелико, что проявля-

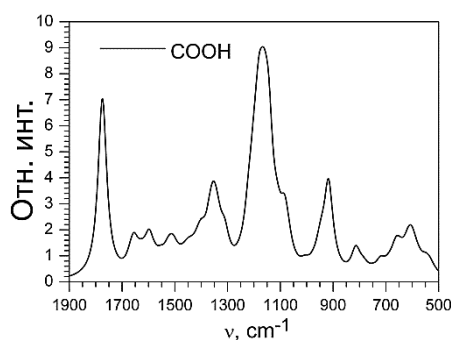


Рис. 5. Графическое представление рассчитанного ИК-спектра фрагмента графена с карбоксильной (COOH) группой.⁵

ется в низкой интенсивности полосы С=О-валентного колебания. При этом для некоторых образцов поглощение в области 1800–1650 см⁻¹ вообще не наблюдается. Можно заключить, что соотношение интенсивностей С=О-валентного колебания карбоксильной группы и С=С-валентных колебаний плоскости ОГ может использоваться для оценки размеров исследуемых фрагментов этого вещества.

Проведённое моделирование позволило определить характеристичные полосы колебаний графеновой поверхности и основных кислородсодержащих групп ОГ. Следующим шагом было проведение расчётов ИК-спектров различных моделей ОГ, в которых одновременно присутствуют различные кислородсодержащие группы. В этих расчётах варьировалось как количество групп, так и их расположение на графеновой поверхности. Вначале были проведены расчёты пяти модельных структур ОГ с одинаковым количеством кислородсодержащих групп и отличающихся только их расположением на поверхности графенового фрагмен-

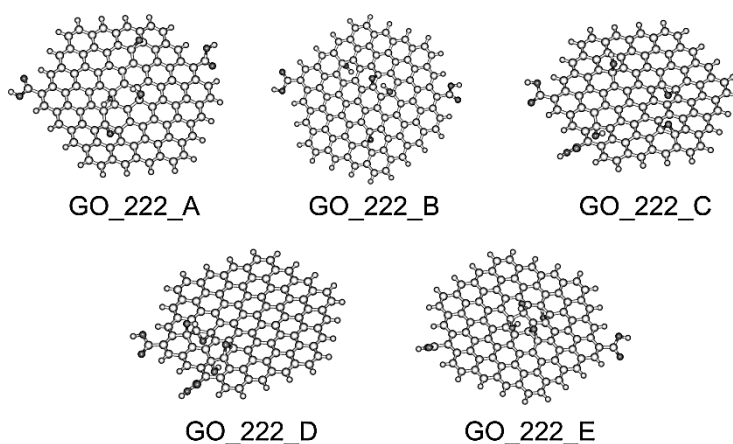


Рис. 6. Рассчитанные структуры ОГ, содержащие по две гидроксильные, эпокси- и карбоксильные группы.⁶

ТАБЛИЦА 1. Относительные энергии (ккал/моль) фрагментов ОГ, рассчитанные методом ВЗLYP/6-31⁺⁺G(*d*, *p*) (по отношению к наиболее стабильной структуре GO_222_D).⁷

Структура	Относительная энергия
GO_222_A	30,6
GO_222_B	40,3
GO_222_C	49,3
GO_222_D	0,0
GO_222_E	8,7

та, состоящего из 96 атомов углерода (рис. 6). Каждая структура включала по две гидроксильные, эпокси- и карбоксильные группы. Геометрия этих структур была полностью оптимизирована с помощью метода $V3LYP/6-31^{++}G(d, p)$. В результате были определены их относительные стабильности, приведённые в табл. 1.

Полученные относительные энергии показывают, что рассчитанные фрагменты ОГ могут быть разделены на две группы в зависимости от их стабильности. Две структуры (GO_222_D и GO_222_E) являются существенно более стабильными по сравнению с остальными. Как видно на рис. 6, для этих структур характерно компактное расположение гидрокси- и эпокси-групп на поверхности графена. При этом в структуре GO_222_D эти группы расположены возле края графенового фрагмента. Более высокая стабильность структур GO_222_D и GO_222_E объясняется тем, что при компактном расположении групп происходит минимальное возмущение π -сопряжения в основной части поверхности. Это позволяет сделать вывод, что при окислении графена на начальной стадии синтеза ОГ кислородсодержащие группы располагаются компактно возле края или возле дефектов поверхности графена, так, чтобы максимально большая площадь графена оставалась невозмущённой.

Для наиболее стабильной структуры GO_222_D были проведены расчёты ИК-спектра, который показан на рис. 7. В этом спектре идентифицированы все характеристичные полосы, соответствующие колебаниям кислородсодержащих групп. Можно предположить, что в экспериментальных ИК-спектрах ОГ все эти полосы будут наблюдаться в тех же самых спектральных диапазонах. По-видимому, отличия между рассчитанным и экспериментальными ИК-спектрами будут состоять преимущественно в интенсивностях полос поглощения кислородсодержащих групп. Это связано с тем, что относительное содержание различных групп в реальных образцах ОГ может очень существенно отличаться от их содержания в

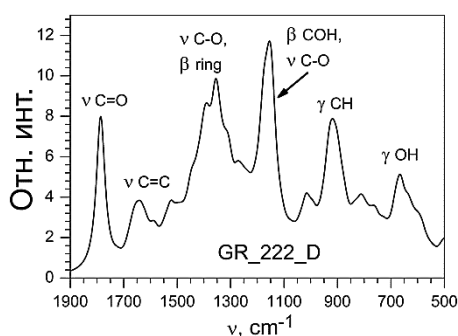


Рис. 7. Графическое представление рассчитанного ИК-спектра фрагмента ОГ (структура GO_222_D).⁸

структуре ОГ, использованной при моделировании. Проверка этого предположения была проведена при сравнении рассчитанного ИК-спектра с экспериментальными спектрами, полученными для двух разных образцов ОГ.

На рисунке 8 показаны экспериментальные ИК-фурье-спектры плёнок ОГ с различной степенью окисления и при различных температурах в области $1900\text{--}850\text{ см}^{-1}$. Спектры плёнок более окислённого графена (ОГ1) отличаются от спектров плёнок менее окислённого графена (ОГ2) более интенсивными полосами поглощения колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ по сравнению с поглощением валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$, а также поглощением валентных и деформационных колебаний колец графена в области $1500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Охлаждение плёнки графена до криогенных температур приводит к уменьшению ширины спектральных линий примерно с 84 до 79 см^{-1} и частотным сдвигам максимумов полос поглощения на уровне $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Установлено, что многократное термоциклирование между 6 К и 295 К не нарушает целостности плёнок ОГ и их тепловой контакт с медным зеркалом. Положение полос поглощения в спектре (рис. 8) в целом хорошо согласуется с рассчитанным ИК-спектром. Однако, как и ожидалось, наблюдаются значительные отличия в интенсивностях полос. Как было сказано выше, это связано, прежде всего, с различным относительным содержанием кислородсодержащих групп. Кроме того, экспериментальные ИК-спектры были получены для фрагментов ОГ которые существенно больше тех, для которых проводилось моделирование. Об этом, в частности, свидетельствует низкая интенсивность полосы $\text{C}=\text{O}$ -валентных колебаний периферийных карбоксильных групп.

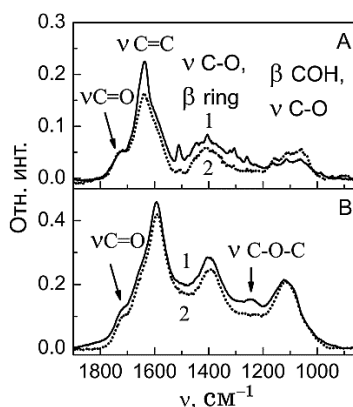


Рис. 8. Экспериментальные ИК-фурье-спектры плёнок ОГ, полученные для образцов ОГ1 (А) и ОГ2 (В). 1 (прерывистая линия) — спектры плёнок при криогенной температуре 6 К . 2 (сплошная линия) — спектры плёнок при комнатной температуре (295 К).⁹

ТАБЛИЦА 2. Экспериментальные частоты колебаний (ω [см^{-1}]), интенсивности (I [отн. ед.]) и полуширины полос поглощения (FWHM [см^{-1}]), зарегистрированные для образца ОГ1 при температурах 295 К и 6 К.¹⁰

№	Отнесение	ω_{295}	I_{295}	ω_6	I_6	$\Delta(\omega_6 - \omega_{295})$	FWHM ₂₉₅	FWHM ₆
1	ν C=O	1720,4	2,7	1720,1	2,8	-0,3	38,8	34,8
2	ν C=C	1654,0	10,5	1660,0	13,5	6,0	70,8	74,4
3	ν ring	1590,3	41,0	1592,3	47,5	2,0	82,7	78,8
4		1501,1	9,8	1503,1	11,0	2,0	109,0	103,0
5	ν C-O, β ring	1392,4	37,1	1395,6	48,1	3,2	125,4	127,9
6	ν C-O-C	1246,8	10,5	1247,1	16,7	0,3	121,7	114,9
7		1153,5	6,9	1156,4	7,9	2,9	72,7	67,2
8	β СОН, ν C-O	1115,8	10,2	1119,9	9,2	4,1	60,9	53,8
9		1077,1	9,0	1082,3	10,0	5,2	72,1	59,8

С использованием результатов моделирования нами была проведена интерпретация экспериментальных ИК-спектров ОГ. Полученные данные суммированы в табл. 2.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью метода ИК-фурье-спектроскопии и квантово-механических расчётов изучено влияние основных кислородсодержащих групп на ИК-спектры ОГ. Методом DFT/V3LYP проведены расчёты колебательных спектров набора модельных структур ОГ, содержащих кислородсодержащие группы только одного вида. В результате для каждой группы были определены характеристичные полосы колебаний. Полученные данные были использованы при анализе экспериментальных ИК-спектров ОГ. Измерения спектров были проведены при комнатной и криогенной (6 К) температурах для двух образцов ОГ, которые отличались степенью окисления графена. В результате проведённого анализа в экспериментальных ИК-спектрах были идентифицированы полосы колебаний основных кислородсодержащих групп ОГ. Показано, что положение полос поглощения в экспериментальных ИК-спектрах хорошо согласуется с результатами моделирования. В то же время наблюдались отличия интенсивностей экспериментальных и рассчитанных полос, связанное с различным относительным содержанием кислородсодержащих групп в расчёте и эксперименте. Полученные результаты позволяют использовать ИК-спектры ОГ для оценки размера его фрагментов и определения относительного содержания в его структуре кислородсодержащих групп разного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (гранты № 0114U001070 и № 15/16Н). Публикация содержит результаты исследований, проведённых при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины по конкурсному проекту Ф73/89-2016. Авторы благодарят вычислительный центр Физико-технического института низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины и вычислительный центр Университета Аризоны за предоставленные вычислительные ресурсы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. Hwa, E. Kokufuta, and T. Tanaka, *Phys. Rev. A*, **44**: R2235 (1991).
2. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, and A. D. Gorchinskiy, *Chem. Mater.*, **11**: 771 (1999).
3. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, *Nat. Chem.*, **1**: 403 (2009).

4. C. Punckt, F. Muckel, S. Wolff, I. A. Aksay, C. A. Chavarin, G. Bacher, and W. Mertin, *Appl. Phys. Lett.*, **102**: 023114 (2013).
5. L. Yan, C. Punckt, I. A. Aksay, W. Mertin, and G. Bacher, *Nano Lett.*, **11**: 3543 (2011).
6. M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**: 4396 (2007).
7. H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 8535 (2006).
8. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**: 228 (2010).
9. A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, and V. B. Shenoy, *Nat. Chem.*, **2**: 581 (2010).
10. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**: 1339 (1958).
11. A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, No. 23: 4477 (1998).
12. X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, and H. Dai, *Nano Res.*, **1**: 203 (2008).
13. D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr., and R. S. Ruoff, *Carbon*, **47**: 145 (2009).
14. J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, *Materials Chem. Phys.*, **153**: 209 (2015).
15. C. Zhang, D. M. Dabbs, L.-M. Liu, I. A. Aksay, R. Car, and A. Selloni, *J. Phys. Chem. C*, **119**: 18167 (2015).
16. A. J. Page, C.-P. Chou, B. Q. Pham, H. A. Witek, S. Irle, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**: 3725 (2013).
17. D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 10697 (2008).
18. K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, *Nano Lett.*, **8**: 36 (2008).
19. A. M. Abuelela, R. S. Farag, T. A. Mohamed, and O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. C*, **117**: 19489 (2013).
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 A. M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.*, **52**: 308 (2009).
23. 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).
24. V. G. Kravets, O. P. Marshall, R. R. Nair, B. Thackray, A. Zhukov, J. Leng, and A. N. Grigorenko, *Optics Express*, **23**: 1265 (2015).
25. M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.*, **43**: 1126 (2010).
26. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**: 3098 (1988).
27. 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 09, Revision D.01* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2009).
28. K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, and T. F. Heinz, *Solid State Comm.*, **152**: 1341 (2012).

¹*B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine, 47 Nauky Avenue, UA-61103 Kharkiv, Ukraine*

²*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona, AZ 85721 Tucson, USA*

¹ **Fig. 1.** Structure of non-oxidized graphene fragments. Numbers in the fragment notations correspond to quantity of carbon atoms.

² **Fig. 2.** Graphical representation of the calculated IR-spectra of the graphene fragments.

³ **Fig. 3.** Oxygen-containing groups of graphene oxide. 1—epoxy group; 2—hydroxy group; 3—carboxylic group.

⁴ **Fig. 4.** Graphical representation of the calculated IR-spectra of the graphene fragments with hydroxyl (OH) and epoxy (–O–) groups.

⁵ **Fig. 5.** Graphical representation of the calculated IR-spectrum of the graphene fragment with carboxylic (COOH) group.

⁶ **Fig. 6.** Calculated structures of GO with two hydroxy, epoxy and carboxylic groups.

⁷ **TABLE 1.** Relative energies (kcal/mol) of the GO fragments calculated at the B3LYP/6-31++G(*d, p*) level of theory (with respect to the lowest energy structure GO_222_D).

⁸ **Fig. 7.** Graphical representation of the calculated IR-spectrum of the graphene fragment (structure GO_222_D).

⁹ **Fig. 8.** Experimental FTIR spectra of the GO films registered for the samples GO1 (A) and GO2 (B). 1 (solid line)—spectra registered at room temperature (295 K); 2 (dashed line)—spectra registered at 6 K.

¹⁰ **TABLE 2.** Experimental frequencies (ω [cm^{-1}]), intensities (I [relative units]) and full widths at half maximum (FWHM [cm^{-1}]) obtained for the GO1 at 295 K and 6 K.