

Структуры и инфракрасные спектры молекул 5-хлорурацила в низкотемпературных инертных матрицах Ar, Ne и композитных пленках с оксидом графена

А.Ю. Иванов, Ю.В. Рубин, Л.Ф. Белоус, 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 2 марта 2018 г., опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

Проведено исследование структур и колебательных спектров биологически активных молекул 5-хлорурацила (5CU) в различных состояниях. В инфракрасном диапазоне $3800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ получены ИК фурье-спектры молекул 5CU, изолированных в низкотемпературных матрицах Ar и Ne. Выполнены оценки заселенности таутомеров 5CU и расчеты колебательных спектров методом DFT/B3LYP с базисом 6-311++G(df,pd). В Ar матрице в спектральном диапазоне $1900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ зарегистрировано 7 комбинационных мод 5CU, усиленных резонансом Ферми. В области фундаментальных колебаний νCO и в области колебаний кольца обнаружены тройные резонансы Ферми. Выращены и исследованы при криогенных температурах тонкие пленки 5CU на поверхности оксида графена (GO) и композитные пленки 5CU/GO, полученные из водного раствора. Показано, что при повышении температуры от гелиевой до комнатной происходит кристаллизация пленки 5CU на поверхности GO. С помощью сравнения спектров полученных пленок 5CU идентифицированы колебания, полосы поглощения которых наиболее чувствительны к изменениям кристаллической структуры пленки. Большинство этих фундаментальных мод связано с колебаниями NH группы. При повышении концентрации 5CU в композитных пленках 5CU/GO наблюдается неравномерное распределение микрокристаллов 5CU по площади образца.

Проведено дослідження структур та коливальних спектрів біологічно активних молекул 5-хлорурацилу (5CU) в різних станах. В інфрачервоному діапазоні $3800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ отримані ІК фур'є-спектри молекул 5CU, ізольованих в низькотемпературних матрицях Ar та Ne. Виконано оцінки заселеності таутомерів 5CU і розрахунки коливальних спектрів методом DFT / B3LYP з базисом 6-311++G (df, pd). В Ar матриці в спектральному діапазоні $1900\text{--}500\text{ см}^{-1}$ зареєстровано 7 комбінаційних мод 5CU, посиленних резонансом Фермі. В області фундаментальних коливань νCO та в області коливань кільця виявлено потрійні резонанси Фермі. Вирощені та досліджені при криогенних температурах тонкі плівки 5CU на поверхні оксиду графену (GO) та композитні плівки 5CU/GO, отримані з водного розчину. Показано, що при підвищенні температури від гелієвої до кімнатної відбувається кристалізація плівки 5CU на поверхні GO. За допомогою порівняння спектрів отриманих плівок 5CU ідентифіковані коливальні смуги, поглинання яких найбільш чутливі до змін кристалічної структури плівки. Більшість цих фундаментальних мод пов'язано з коливаннями NH групи. При підвищенні концентрації 5CU в композитних плівках 5CU/GO спостерігається нерівномірний розподіл мікрокристалів 5CU по площі зразка.

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

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

1. Введение

Создание композитных материалов на основе углеродных наноструктур и биологических молекул является областью интенсивных исследований благодаря перспективам их применения в различных областях: нанотехнологии, приборостроении (датчики, сенсоры и т.д.), биологии и медицине. Проводятся многочисленные эксперименты с гибридными материалами на основе графена/оксида графена с целью создания биосенсоров, осуществления визуализации биологических процессов, разработки биосовместимых и сорбирующих материалов, а также использования их в фототермальной терапии и для доставки лекарств в клетки [1–4].

Для биологических и медицинских целей важно изучить свойства графеновых нанокомпозитов с галогенпроизводными азотистых оснований ДНК/РНК. Эти биологически активные молекулы обладают широким спектром биофизических свойств [5–10]. Например, 5-галогенпроизводные урацила способны замещать тимин в молекулах ДНК, что используется для изучения процессов мутагенеза. В частности, 5Cl-урацил (5CU) был использован для создания жизнеспособной бактерии *Escherichia coli* с полным замещением молекул тимина на 5CU в ДНК [10].

Наибольшим влиянием на биологические процессы обладает 5F-урацил (5FU). Эта молекула может эффективно ингибировать синтез тимина и применяется в антираковой терапии [5]. 5Cl, 5I- и 5Br-урацил используются в исследованиях процессов мутагенеза [6], радиационного повреждения ДНК [7], разработках перспективных фоточувствительных электронных наноустройств на основе ДНК [8]. Поэтому исследования взаимодействия галогенпроизводных урацила с углеродными наночастицами представляют интерес для создания композитных углеродных наноструктур с различными нанотехнологическими и биомедицинскими функциями.

Физико-химические свойства галогенпроизводных урацила исследовались различными методами [11–17], в том числе с использованием низкотемпературной спектроскопии и в условиях матричной изоляции [13–17]. Ранее нами были получены тонкослойные пленки 5FU, осажденные на низкотемпературных пленках оксида графена (GO), и зарегистрировано усиление полос поглощения 5FU в таких пленках [17]. Было показано, что низкие температуры оказывают незначительное влияние на спектральные характеристики пленок GO, а многократное термоциклирование не нарушает целостности пленок GO и их тепловой контакт с медным зеркалом.

В данной работе в качестве биомолекулярной составляющей графенового нанокомпозита использован 5Cl-урацил. В отличие от работы [17], мы изучали не только пленки 5CU/GO, полученные осаждением молекул 5CU из газовой фазы на низкотемпературную пленку GO, но и композиты, осажденные из смеси водных

растворов 5CU и GO. Основной задачей настоящей работы был поиск характеристических полос поглощения 5CU, наиболее информативных для оценки структурных особенностей композитной пленки. Как и ранее, для анализа спектров композитных пленок использовались данные низкотемпературной спектроскопии матричной изоляции и результаты квантово-механических расчетов. Кроме Ag матриц, для изоляции молекул 5CU применялись матрицы Ne. Это дало возможность подробно изучить проявления резонанса Ферми в спектрах 5CU. Экспериментальные данные о полосах поглощения в инертных матрицах и спектральном расщеплении, вызванном резонансом Ферми, могут быть важны для развития методов ангармонической коррекции расчетных колебательных спектров [18,19].

2. Экспериментальные и расчетные методы

Отдельные детали экспериментальной реализации метода спектроскопии низкотемпературной матричной изоляции представлены в работах [15–17,20–22]. ИК фурье-спектры 5CU в инертных матрицах были получены в диапазоне $3800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с аподизированным разрешением $0,3\text{ см}^{-1}$. Чистота инертных газов (Ag, Ne) была не хуже 99,99%. Испарение молекул 5CU из ячейки Кнудсена проходило при температуре 395 К. Предварительным прогревом при температуре 350–370 К из порошка 5CU удалялась адсорбированная вода. Для формирования матрицы молекулярные потоки вещества и инертного газа одновременно осаждались на плоском медном зеркале при температуре 5,2 К (Ne) и 10 К (Ar). Низкотемпературные кварцевые микровесы (КМВ) были использованы для измерения молекулярных потоков 5CU (приобретен у компании Sigma-Aldrich, Europe) и инертного газа [22]. КМВ позволяют измерить концентрацию молекул в матрице (M/S — matrix to sample ratio) и их количество. Эти количественные данные дают возможность рассчитывать интенсивность полосы поглощения нормального колебания A (или абсолютную интенсивность) в тех же единицах (км/моль), что и квантово-механические программы [23–25]:

$$A = (23,03M / 2C)I_0, \quad (1)$$

где M — молярная масса вещества в граммах, C — плотность образца в мкг/см^2 , I_0 — интегральная интенсивность полосы поглощения в спектре оптической плотности.

Оксид графена был получен в нашей лаборатории [26] из графита модифицированным методом Хаммерса [27]. Также мы использовали оксид графена (GO2) фирмы GRAPHENE A (Spain), который имеет отношение кислород/углерод на уровне 41–50%. Пленки GO формировались на медных зеркалах из капель водного коллоидного раствора. Высушивание капель диаметром около 12 мм проводилось при температуре

30–40 °С. После нанесения пленок зеркала помещали в низкотемпературный блок криостата. ИК фурье-спектры пленок GO и композитных пленок с 5CU регистрировались в диапазоне 2700–500 см⁻¹ с аподизированным разрешением 3,0 см⁻¹. Процесс напыления 5CU на зеркала с подложкой из GO для получения двухслойных пленок также контролировался КМВ. Аппроксимации полос поглощения экспериментальных спектров и оценка их интегральных интенсивностей выполнялась с помощью программы «Fityk» [28].

Для квантово-химических расчетов использовалась программа Gaussian 09 [23], а также программа Firefly (версия 8.0) [24], в которой частично использован код

программы GAMESS (USA) [25]. Расчеты выполнялись на объединенном грид-кластере Института монокристаллов и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины, грид-кластере ФТИНТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, а также с участием ресурсов виртуальной организации Gaussian польского грид. Оптимизация молекулярных структур 5CU и GO (рис. 1) проводилась методом теории функционала плотности DFT/B3LYP с различными базисными наборами: 6-31G(d), 6-31++G(d,p) и 6-311++G(df,pd). Базис 6-31G(d) использовался для фрагмента GO, а базис 6-31++G(d,p) — для расчета структуры тетрамера 5CU в составе комплексов 5CU_GO и 5CUT_GO (рис. 1).

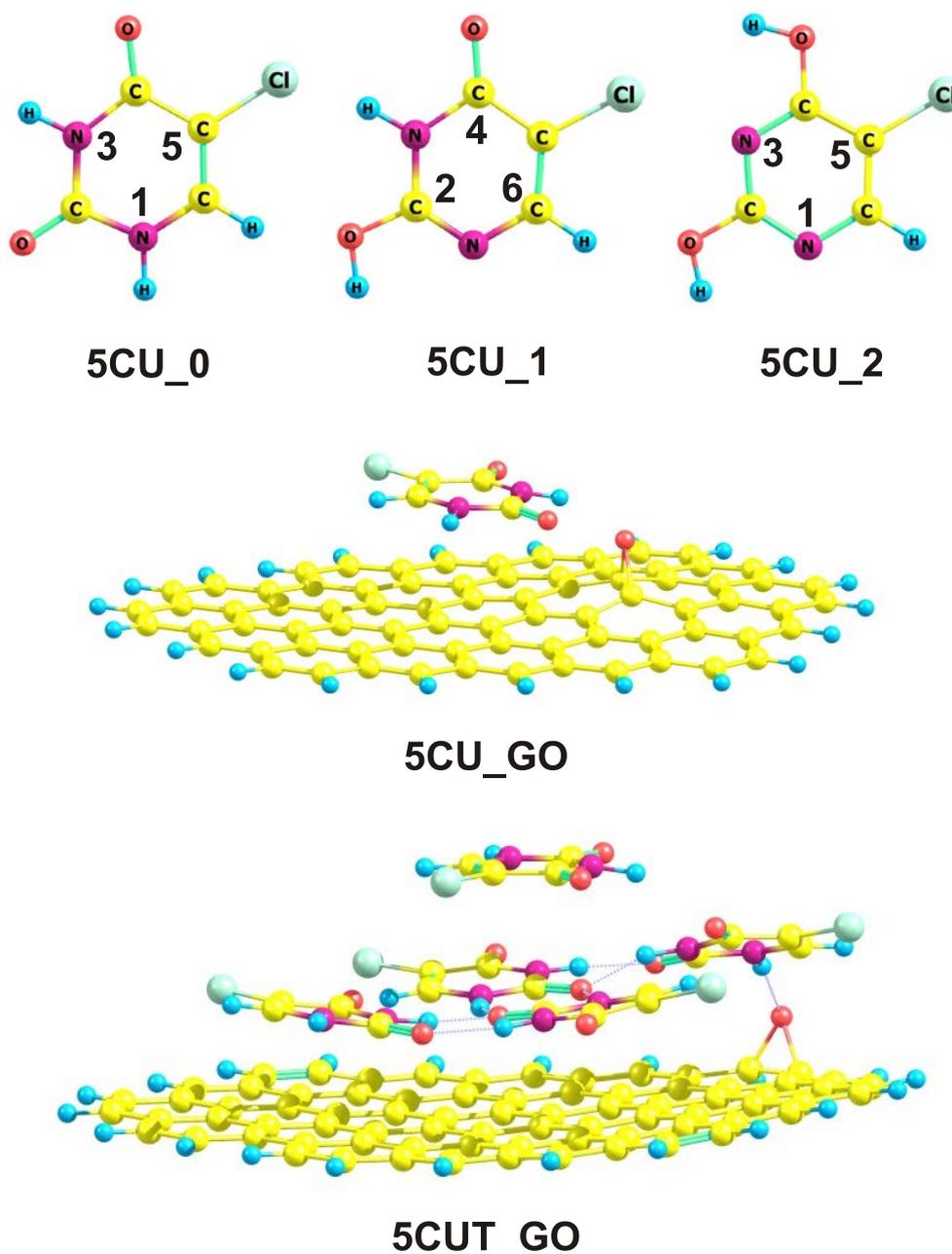


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Молекулярная структура и нумерация атомов основных таутомеров 5Cl-урацила. Также показаны модельные структуры оксида графена с мономером 5CU_0 и сэндвичем из тетрамера и мономера 5CU_0.

Энергия взаимодействия между 5CU и GO, а также между 5CU и тетрамером в составе комплекса 5CUT_GO рассчитывалась с BSSE коррекцией. Для расчетов модельных структур с оксидом графена также использовалась эмпирическая дисперсионная коррекция D3(BJ) [29]. Расчеты колебательных спектров таутомеров 5CU выполнялись с базисом 6-311++G(df,pd). Ранее было показано, что этот базис обеспечивает хорошее согласование между расчетными и экспериментальными спектрами [15–17]. Для дальнейшего уменьшения рассогласования между расчетными и экспериментальными частотами был применен метод полиномиальной коррекции [15–17]. В данной работе для коррекции расчетных частот таутомера 5CU_0 (рис. 1) в «fingerprint» диапазоне $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ был получен корректирующий полином 2-го порядка: $0,982 + \nu \cdot 1,92 \cdot 10^{-5} - \nu^2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-9}$. В диапазоне $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ для коррекции расчетных частот был использован коэффициент 0,977.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Анализ экспериментальных ИК фурье-спектров молекул 5CU, изолированных в Ar и Ne матрицах

Расчеты электронной энергии показывают, что, как у других галогенпроизводных урацила [14–16], дикетонформа 5CU_0 (рис. 1) является основной в газовой фазе при доступных температурах испарения. Разность энергий ΔE между 5CU_0 и гидрокси-таутомерами 5CU_1, 5CU_2 при расчете методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) превышает 40 кДж/моль (табл. 1). Кроме того, метод DFT показывает значительную разницу в энергии между гидрокси-таутомерами 5CU_1 и 5CU_2 (табл. 1). Эта разница практически исчезает при использовании

Таблица 1. Относительные энергии (ΔE , ΔG^* , кДж/моль) и заселенности в газовой фазе основных таутомеров 5CU, рассчитанные методами MP2 и DFT

Метод расчета	Конформер		
	5CU_0	5CU_1	5CU_2
ΔE DFT/6-311++G(df,pd)	0	42,0	52,5
ΔE MP2/acc-cc-pVDZ	0	35,5	36,5
ΔE MP2/acc-pVTZ	0	35,5	36,3
ΔG (395 K)	0	35,4	35,4
Заселенность (%) в газовой фазе (395 K)	> 99,99		
ΔG (500 K)	0	35,2	34,9
Заселенность (%) в газовой фазе (500 K)	> 99,96		

Примечание: для расчета ΔG использовались величины ΔE , полученные методом MP2/acc-cc-pVTZ, а также расчеты частот методом DFT/6-311++G(df,pd).

метода MP2 (табл. 1). Однако величина ΔE между 5CU_0 и гидрокси-таутомерами по-прежнему остается значительной и превышает 35 кДж/моль. Учет свободной энергии Гиббса приводит к величинам ΔG , незначительно отличающимся от ΔE (табл. 1). Стандартный расчет заселенности таутомеров в газовой фазе [15] демонстрирует, что заселенность 5CU_1 и 5CU_2 не превышает 0,05% (табл. 1). Поэтому полосы поглощения гидрокси-таутомеров не могут регистрироваться в экспериментальных спектрах, так как их заселенность значительно ниже порога обнаружения (0,2%) в наших экспериментах [17].

Однако несмотря на доминирование одного таутомера, в спектральной области карбонильных колебаний 5CU вместо двух полос поглощения колебаний Q33($\nu C2O$), Q32($\nu C4O$) (табл. 2) в экспериментальном спектре 5CU в Ar матрице мы видим три интенсивные полосы поглощения (рис. 2(a)). Расщепление полос поглощения νCO является характерной особенностью матричных спектров как урацила [20], так и его галогенпроизводных [14–17] и может быть вызвано резонансом Ферми. Известно, что резонанс Ферми между основным и комбинационным колебаниями с одинаковыми свойствами симметрии приводит к увеличению начального расщепления полос Δ_0 на величину Δ_{res} и перераспределению интенсивности между фундаментальным и комбинационным колебаниями [30]. Как следует из полуэмпирического соотношения, интенсивность комбинационного колебания I_c не может превышать интенсивность фундаментального колебания I_f [30]:

$$I_c / I_f = \Delta_{res} / (\Delta_{res} + 2\Delta_0). \quad (2)$$

Это позволяет сразу произвести соотношение полос поглощения фундаментальных мод νCO в экспериментальном спектре (рис. 2(a)). Две более слабые полосы поглощения FR1 и FR2 можно связать с проявлением резонанса Ферми. Полоса FR1 может быть связана с резонансом комбинационной моды $\nu_{26} + \nu_{16}$ и $\nu C2O$, а полоса FR2 — с $\nu_{26} + \nu_{14}$ и $\nu C4O$ (рис. 2(a), табл. 2). Дополнительным аргументом в пользу такого отнесения являются спектры 5CU в Ne матрице. Ранее было показано, что частоты полос поглощения валентных колебаний в спектрах Ne матрицы увеличиваются на $7\text{--}10\text{ см}^{-1}$ по сравнению с Ar матрицами [15,20]. При этом частоты полос поглощения деформационных колебаний из «fingerprint» области увеличиваются незначительно или даже уменьшаются [15,20]. Поэтому замена Ar матрицы на Ne матрицу может увеличить начальное расщепление Δ_0 частот резонирующих колебаний. Уравнение (2) показывает, что увеличение Δ_0 должно привести к уменьшению интенсивности I_c комбинационного колебания [30]. Действительно, в спектре 5CU в Ne матрице мы видим увеличение частот обеих фундаментальных мод νCO на 9 см^{-1} и резкое падение пиковой интенсивности полосы FR2 (рис. 2(б)). Широкая полоса по-

глющения с частотой 1709 см^{-1} , которая расположена в спектре на частоте FR2, обусловлена не резонансом Ферми, а образованием димеров 5CU в Ne матрице. Образование димеров 5CU при достаточно большом разбавлении вещества ($M/S = 800:1$) можно объяснить на-

несением Ne матрицы на зеркало с температурой около 5,2 К. В таких условиях отжиг Ne матрицы фактически проходил во время напыления. Ранее в ряде публикаций было показано, что отжиг матриц при высоком разбавлении ($M/S = 1000:1-400:1$) приводит к образованию

Таблица 2. Экспериментальные (Ag матрица и пленки) и расчетные колебательные частоты и интенсивности основного изомера 5CU₀

Нормальная мода	Ag матрица		Расчет DFT/B3LYP/6311++(df,pd)			Поликристаллическая пленка		Композитная пленка	Отнесение (TED %)
	ν_e	I_a	ν_0	ν_c	I_a	ν_e	I_a	ν_e	
						1783	1	1779	X1
Q33	1764,5	480	1806	1764,5	725,8	1714	677	1700	vC2O(71)
Q32	1735,1 1709,5	600	1776,2	1735	643,5	1683	433	1683	vC4O(79)
Q31	1640,4	79	1671,6	1641,5	81,2	1631	41	1631	vC5C6(60) βC6H(14)
Q30	1460,9	84	1489,2	1467	53,8	1442	57	1440	βN1H(49) vC6C1(21)
Q29	–	–	1413,4	1393,9	15,2				βN3H(59)
Q28	1392,5	84	1399,8	1380,7	107,7	1430	41	1431	vC1C2(12) βN1H(15)
Q27	1333,1	6	1346,8	1329,3	13,2	1341	8	1340	βC6H(50) vC5C6(18)
Q26	1185,9 1160,3	162	1192,4	1178,8	127,7	1233	68	1230	vC2C3(19) βN1H(19)
Q25	1138,5	9	1164,4	1151,3	9,8	1183 1168	8	1179	vC3C4(21) vC6C1(30)
Q24	1073,1	78	1078,5	1066,9	80,2	1090	12	1088	vC5C1(23) βring(27)
Q23	962,3	18	971,3	961,4	20,5	1007	3	1005	vC1C2(29) vC2C3(12)
Q22	895,6	18	918,7	909,5	18	942	7	941	γC6H(100)
			847*		151*	876	102	856	Q18(γN3H) ^a
			785*		201*	785	21	783	Q15(γN1H) ^a
Q21	779,5	6	777,3	769,5	8				vC1C2(17) vC4C5(16)
Q20	757,6	36	764,7	757	10,7	757	9	755	γC4O(81)
Q19	750,8	42	749,9	742,4	63,1	744	6		γC2O(95) γN3H(13)
Q18	658,5	33	669,5	662,6	73,2				γN3H(84)
Q17	656,6	104	662,6	655,8	46,2	686	71	679	vC5C1(29) βring(21)
Q16	–	–	608,1	601,7	0,15	621	1		βC2O(30) βC4O(24)
Q15	545,5	69	557,4	551,3	56,5				γN1H(91)
Q14	533,2	9	539,3	533,4	8,4	552	22	551	βC4O(14) βring(33)
Q13	403,7	21	405,8	400,9	16,6				vC3C4(15) βC2O(30)
Q12	382,5	21	388,8	384	20,7				τ ring(79) γC4O(11)

Нормальная мода	Ag матрица		Расчет DFT/B3LYP/6311++(df,pd)			Поликристаллическая пленка		Композитная пленка	Отнесение (TED %)
	ν_e	I_a	ν_0	ν_c	I_a	ν_e	I_a	ν_e	
Q11	361,8	9	362,6	358	6,6				ν C5Cl(22) β ring(22)
Q10	–	–	291,2	287,3	0,2				τ ring(31) γ C5Cl(76)
Q9	–	–	227,5	224,3	0,4				β C5Cl(75)
Q8	–	–	146,5	144,2	1				τ ring(100)
Q7	–	–	95,7	94,1	1,5				τ ring(94)

Примечание: ν_e — экспериментальные частоты [см^{-1}]; ν_0 — расчетные частоты без коррекции; ν_c — расчетные частоты после коррекции полиномом второго порядка: $0,982 + \nu \cdot 1,92 \cdot 10^{-5} - \nu^2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-9}$; I_a — абсолютные интегральные интенсивности [$\text{км}/\text{моль}$]; TED (total energy distribution) — распределение энергии нормальной моды в системе внутренних координат.

* — данные расчета для модельной системы 5CUT_GO (рис. 1); ^a — отнесение для пленки (см. текст)

ассоциатов, главным образом димеров [31–33]. В наших экспериментах уменьшение разбавления 5CU в Ne матрице до (M/S = 400:1) привело к резкому увеличению поглощения на частоте 1709 см^{-1} , обусловленного димерами, в которых карбонильная группа является акцептором межмолекулярной водородной связи (рис. 2(б)). Однако в предложенной схеме резонанса интенсивность полосы ν C2O меньше, чем интенсивность поглощения полосы ν C4O, в то время как DFT расчет показывает обратную зависимость (рис. 2, табл. 2). Чтобы преодолеть это противоречие, была предложена схема тройного резонанса Ферми [30], в которой комбинационная мода (полоса $\nu_{26} + \nu_{14}$) взаимодействует не только с модой ν C4O, но и с модой ν C2O. Соответственно, как следует из уравнения (2), обе карбонильные моды ν CO дают вклад в интенсивность полосы FR2. Такую схему резонанса подтверждают спектры 5CU в Ne матрице (рис. 2(б)). В этих спектрах интенсивность поглощения в полосе ν C2O явно выше, чем поглощение в полосе ν C4O, что согласуется с DFT расчетом (рис. 2, табл. 2).

Кроме рассмотренных выше полос, в спектральной области карбонильных колебаний спектра 5CU в Ag матрице присутствует еще несколько слабых полос поглощения на частотах 1730 , 1745 и 1769 см^{-1} (рис. 2). Присутствие полосы 1769 см^{-1} можно объяснить влиянием матрицы, которое реализуется через взаимодействие колебаний примесной молекулы с решеточными фононами. Видно, что в Ne матрице полоса ν C2O не расщепляется (рис. 2(б)). Сложнее оказалось выяснение происхождения полос поглощения на частотах 1730 и 1745 см^{-1} , они могут быть обусловлены как резонансом Ферми, так и влиянием матрицы. Переход к Ne матрице не дает четкого ответа на этот вопрос, так как полоса 1745 см^{-1} перекрывается с полосой ν C4O, а на частоте 1730 см^{-1} наблюдается резкое увеличение поглощения димеров (рис. 2(б)).

В области поглощения валентных колебаний кольца и плоскостных деформационных колебаний частоты большинство полос хорошо согласуются с результатами расчетов (рис. 3). Также следует отметить, что для целого ряда фундаментальных колебаний наблюдается очень хорошее совпадение абсолютных интенсивностей полос поглощения как полученных из экспериментов на основании уравнения (1), так и рассчитанных методом DFT (табл. 2).

Однако между экспериментальными и расчетными спектрами есть и некоторые отличия. В частности, заметное рассогласование эксперимента и расчета наблюдается для полосы поглощения валентного колебания кольца Q26 (рис. 3). Это фундаментальное колебание может участвовать в тройном резонансе Ферми с различными комбинационными модами $\nu_{29}-\nu_9$ и $\nu_{28}-\nu_9$. Результатом этого резонанса являются полосы поглощения FR6 ($1160,3 \text{ см}^{-1}$) и FR5 ($1197,2 \text{ см}^{-1}$), а частота фундаментального колебания Q26 равна $1185,9 \text{ см}^{-1}$.

Такое отнесение полос на этом участке спектра хорошо согласуется с расчетными частотами и интенсивностями нормальных колебаний Q26 и Q25 (табл. 2). Но следует отметить возможность реализации более простой схемы резонанса Ферми. Основанием для этого являются данные расчета с более простым базисом (6-311G(d,p)) [12], которые показывают большую интенсивность колебания Q25. В этом случае к нормальному колебанию Q25 можно отнести интенсивную полосу поглощения с частотой $1160,3 \text{ см}^{-1}$. Тогда резонансом Ферми может быть обусловлено происхождение слабой полосы поглощения на частоте $1138,5 \text{ см}^{-1}$. Также с резонансом Ферми может быть связано наличие слабых полос поглощения на $1294,7$ и $1091,0 \text{ см}^{-1}$.

В низкочастотной области спектра 5CU в Ag матрице (с частотами менее 1000 см^{-1}), кроме полос поглощения валентных и плоскостных деформационных

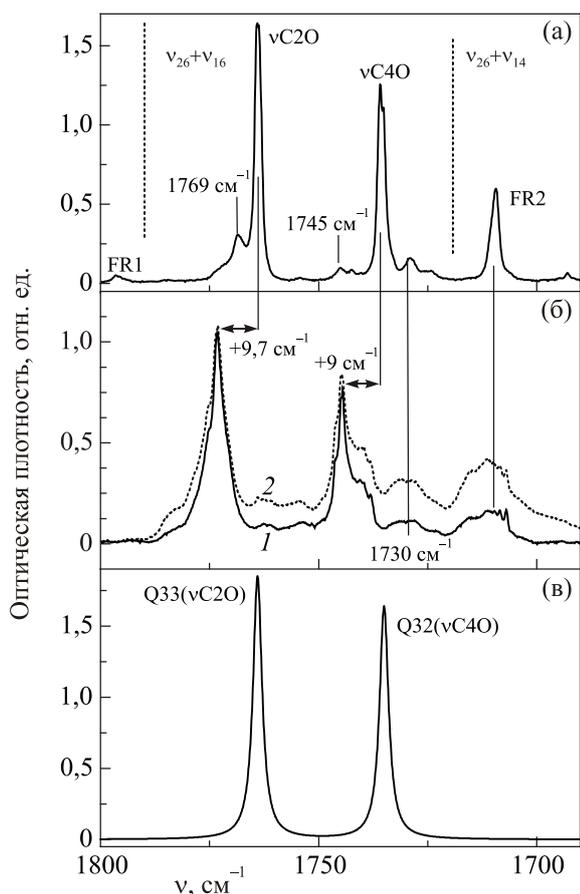


Рис. 2. Колебательные спектры в области валентных колебаний νCO молекул 5CU: (а) Ag матрица ($T = 10\text{ K}$, $M/S = 800:1$). (б) Ne матрица ($T = 5\text{ K}$), спектры с разной концентрацией 5CU: 1 — $M/S = 800:1$, 2 — $M/S = 400:1$. Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR — частота комбинационной полосы после резонанса Ферми. (в) Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,dp) и коррекции частот множителем 0,977.

колебаний, также присутствуют полосы поглощения неплоскостных деформационных колебаний. В диапазоне $1000\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3) это полосы поглощения колебаний Q22, Q20, Q19, Q18 (табл. 2). Интенсивность полосы поглощения Q20 значительно отличается от расчетной интенсивности (рис. 3). Это может быть связано с влиянием матрицы на интенсивность поглощения неплоскостных колебаний Q19, Q20. На это указывает резкое уменьшение интенсивности этих колебаний в Ne матрице. В этом диапазоне также обнаружена полоса поглощения FR5 (927.9 cm^{-1}), которая может быть следствием резонанса Ферми между Q23 и комбинационной полосой $\nu_{14} + \nu_{13}$.

3.2. Инфракрасные спектры поглощения композитных пленок 5CU и GO, полученных разными методами и при различных температурах

Важной характеристикой графеновых нанокомпозитов являются инфракрасные спектры поглощения плен-

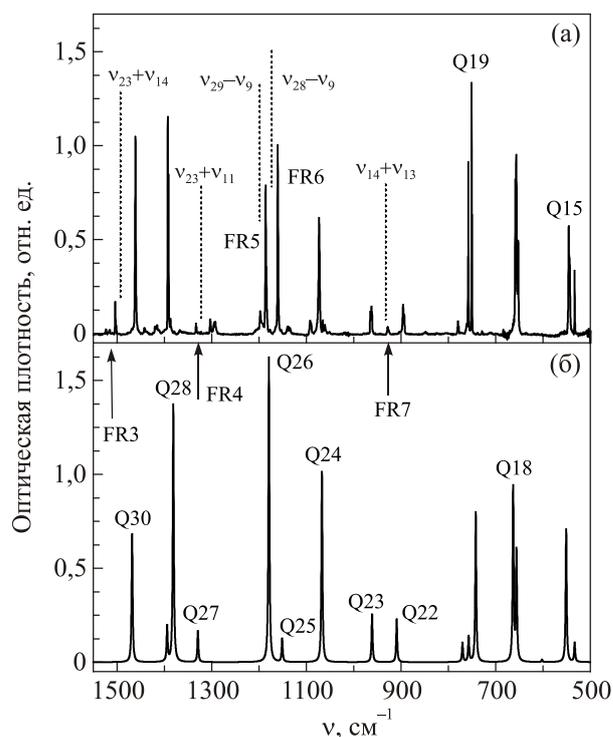


Рис. 3. Колебательные спектры в области валентных колебаний пиримидинового кольца и деформационных колебаний молекул 5CU ($1550\text{--}500\text{ cm}^{-1}$): (а) Ag матрица ($T = 10\text{ K}$, $M/S = 800:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR — частота комбинационной полосы после резонанса Ферми. (б) Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,dp) и коррекции частот полиномом второго порядка.

нок GO в «fingerprint» области $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. В этом диапазоне находятся характеристические полосы поглощения кислородсодержащих групп, которые позволяют установить наличие оксида графена в пленке. Поэтому мы провели сравнение спектров пленок образцов GO1 и GO2 в диапазоне частот $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, в спектрах поглощения обеих пленок присутствуют полосы колебаний $\nu\text{ ring}$, $\beta\text{ ring}$, $\nu(\text{C--O--C})$, $\nu(\text{C--OH})$ (рис. 4). Отметим, что в спектре пленки GO1 интенсивны полосы, обусловленные эпокси-группой, а в спектре пленки GO2 больше полос, связанных с гидроксильными группами. В спектре GO2 также наблюдается заметно более интенсивное поглощение на частоте 1730 cm^{-1} , которое связано с колебаниями карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$. GO2 имеет отношение кислород/углерод на уровне 41–50%, что позволяет долговременно сохранять коллоид GO2 при $\text{pH} = 2,5$ при концентрации $\sim 4\text{ mg/ml}$. В то же время GO1 имеет примерно в 2 раза меньшее соотношение кислород/углерод, и исходная форма GO1 является стабильным коллоидным раствором при $\text{pH} = 7$ и концентрации не выше 300 mg/ml .

Такие различия между GO1 и GO2 существенно повлияли на качество образца, получаемого методом ка-

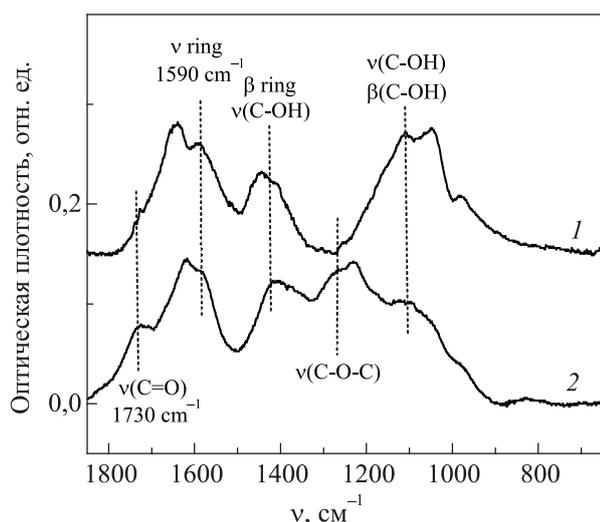


Рис. 4. Сравнение колебательных спектров пленок оксида графена GO1 и GO2 на медном зеркале в области $1850\text{--}650\text{ см}^{-1}$: 1 — пленка GO1 при 10 К. 2 — пленка GO2 при 295 К.

пельного испарения. На рис. 5 показано, что пленки GO1 демонстрируют особенность в виде кольцевого утолщения на краю пленки. Краевое кольцевое утолщение («coffee ring») присуще всем пленкам, полученным капельным испарением коллоидного раствора [34,35]. Появление «coffee ring» вызывают потоки жидкости от центра к краю капли, обусловленные испарением жидкости и «пиннингом», или, другими словами, фиксацией границы раздела фаз [34]. При пиннинге площадь контакта капли с подложкой остается постоянной, а краевой угол капли постоянно уменьшается в процессе испарения. «Coffee ring» у композитной пленки GO1/5CU явно заметнее, чем у пленки чистого GO1.

К сожалению, такой градиент толщины пленки затрудняет количественные спектральные измерения. В то же время у композитной пленки GO2/5CU «coffee ring» практически отсутствует. Поэтому пленки GO1

были использованы только в качестве низкотемпературной подложки для нанесения пленок 5CU, а GO2 использовался для получения композитных пленок из водных растворов. Как и в работе [17], пленки GO1 выдерживали многократное термоциклирование без трещин и отслаивания фрагментов от медного зеркала. Возможно, кольцевое утолщение улучшает устойчивость пленок GO к температурному стрессу.

Для изучения взаимодействия между 5CU и GO при различных температурах были получены пленки 5CU разной толщины, выращенные при 10 К как на медном зеркале, так и на подслое GO1, осажденном на медном зеркале. По сравнению с Ag матрицей в спектре пленки 5CU на медном зеркале наблюдается заметное уширение полос поглощения, сильный сдвиг частот и падение пиковых интенсивностей (рис. 6). Несмотря на это, сравнение спектров Ag матрицы и пленки позволяет выполнить достаточно надежное отнесение интенсивных полос поглощения пленки 5CU для валентных колебаний νCO , пиримидинового кольца и плоскостных деформационных колебаний в диапазоне $1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 6, табл. 2). Смещение частот полос поглощения в пленке (табл. 2) происходит в ту же сторону, что и при образовании димеров в Ne матрице. Можно предположить, что для частот меньших 1000 см^{-1} полосы плоскостных деформационных колебаний также хорошо будут согласовываться с матричным спектром. На основании этого в пленке были отнесены полосы колебаний Q21, Q17, Q14 (рис. 6, табл. 1). Однако в низкочастотном диапазоне находится много полос поглощения внеплоскостных колебаний экзоциклических групп (табл. 2). Известно, что при образовании сетки водородных связей в кристалле увеличение частоты колебаний γN1H , γN3H урацила может достигать $200\text{--}250\text{ см}^{-1}$ [36]. У изолированных в матрице молекул частоты колебаний γNH для 5CU и урацила [17,20] отличаются незначительно. Поэтому на основании отнесения

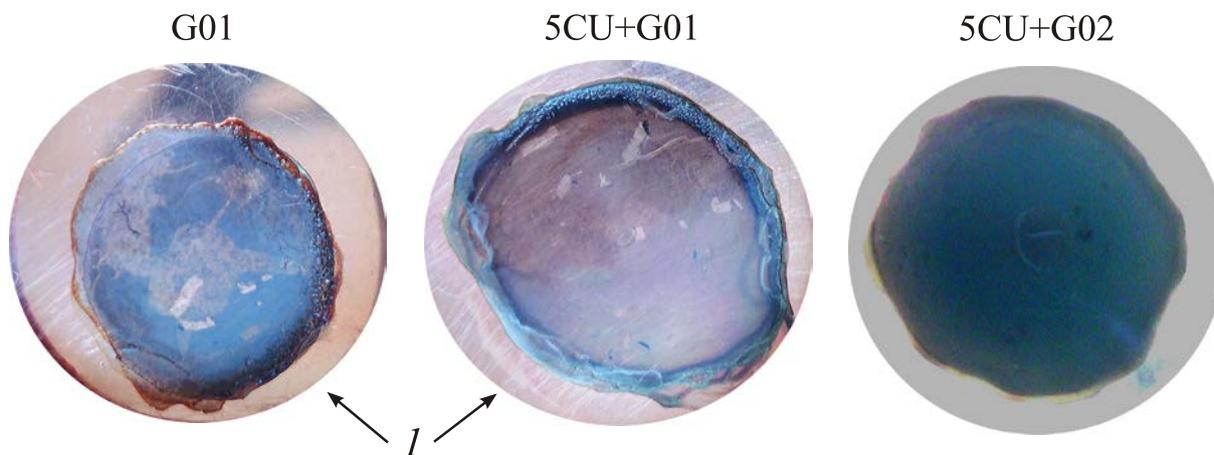


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Изображение пленки оксида графена GO1, а также композитных пленок 5CU+GO1 и 5CU+GO2, нанесенных капельным методом на медные зеркала. I — кольцеобразный осадок («coffee ring»), обусловленный пиннингом границы раздела фаз при высыхании [34].

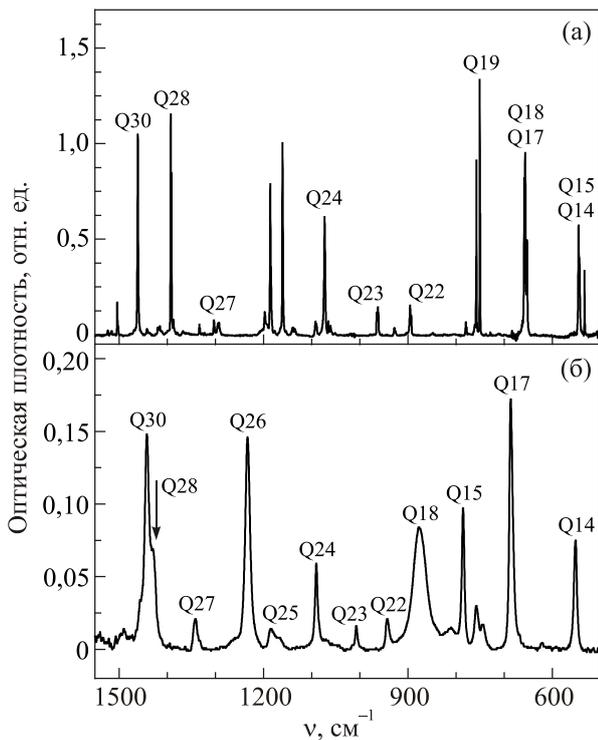


Рис. 6. Колебательные спектры молекул 5CU в различных агрегатных состояниях в области 1600–500 см^{-1} : (а) 5CU в Ar матрице ($T = 10 \text{ K}$, $M/S = 800:1$); (б) пленка 5CU на медном зеркале при комнатной температуре, полученная после испарения Ne матрицы. Плотность вещества в матрице и в пленке $\sim 45 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$.

этих полос для поликристаллических образцов урацила [36], в спектре пленки 5CU широкую полосу поглощения с частотой 876 см^{-1} мы отнесли к колебанию $Q18(\gamma N3H)$, а 785 см^{-1} — к $Q15(\gamma N1H)$. Отметим, что интенсивная полоса поглощения с частотой вблизи 860 см^{-1} также регистрировалась для поликристаллического порошка 5CU в таблетке KBr [37].

Для пленок 5CU с удельной плотностью около $2,4\text{--}4,3 \text{ мкг/см}^2$ (толщина 20–40 нм) было зарегистрировано усиление инфракрасного поглощения в двухслойной пленке 5CU/GO (рис. 7). По сравнению с пленкой 5CU, нанесенной непосредственно на медное зеркало, в такой двухслойной пленке интенсивность полос поглощения валентных колебаний νCO возрастает почти в 7 раз (рис. 7(а)). Еще сильнее увеличивается интенсивность полос плоскостных деформационных колебаний NH и CH групп. При нагреве аморфных пленок до комнатных температур происходит их кристаллизация и существенно уменьшается ширина полос поглощения (рис. 7(б)). Кристаллизация пленки 5CU не влияет на усиление интенсивности полос поглощения колебаний νC2O и νC4O , однако уменьшает интенсивность полос деформационных колебаний $Q30\text{--}Q26$. В отличие от двухслойной пленки, при кристаллизации пленки 5CU на медном зеркале четко проявляется полоса X1 с час-

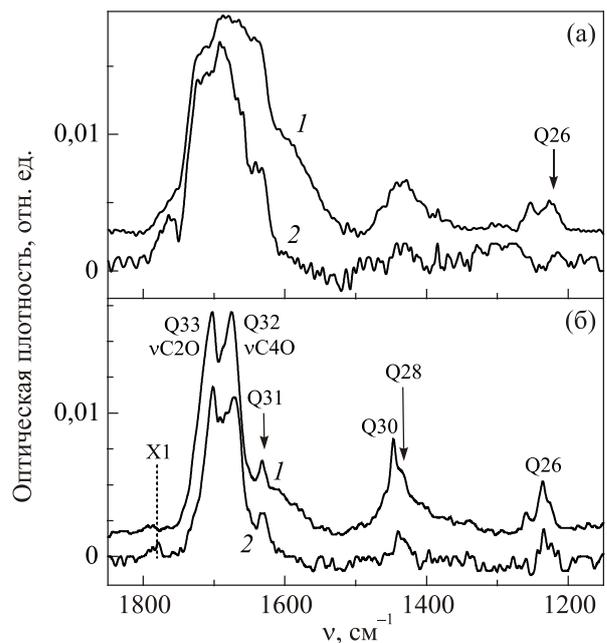


Рис. 7. Колебательные спектры тонких пленок 5CU на разных подложках в области $1850\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$: (а) аморфные пленки при 10 K; (б) пленки после отогрева ($T = 295 \text{ K}$). 1 — 5CU на GO1, 2 — 5CU на медном зеркале. Плотность пленки (1) составляет около $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$, а пленки (2) около $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$. Спектры нормированы по интенсивности полос поглощения νCO , для этого интенсивность поглощения пленки (1) уменьшена в 3,5 раза.

тотой 1783 см^{-1} (рис. 7(б)). При этом контуры полос поглощения колебаний $Q31\text{--}Q33$ достаточно похожи для обеих пленок. Необходимо отметить, что аналогичный эффект усиления полос поглощения наблюдался ранее для тонкослойных пленок 5FU в двухслойной пленке 5FU/GO [17]. Эффект усиления был связан с уменьшением деструктивной интерференции вблизи поверхности зеркала при углах падения, близких к нормали [38]. Введение пленки GO заметно изменяет оптическую разность хода встречных лучей в инфракрасном диапазоне, что приводит к усилению интенсивности электромагнитной волны и, соответственно, к усилению поглощения.

Для более толстых пленок 5CU, использованный в данной работе, подслои GO1 не приводил к заметному усилению поглощения (рис. 8(б),(в)). Спектры поликристаллических пленок 5CU на медном зеркале и на пленке GO1 подобны, большинство полос поглощения демонстрируют хорошее совпадение (рис. 8(а),(б)). В спектре двухслойной пленки можно заметить некоторое уширение полос колебаний $Q33$, $Q32$, $Q30$, $Q28$ (рис. 8(б)), а также падение интенсивности полос $Q18$ и $Q15$. Как мы уже обсуждали выше, полосы колебаний $Q18$ и $Q15$ чувствительны к сетке водородных связей, которые образуются в микрокристалле. Такую интер-

претацию подтверждает спектр аморфной пленки 5CU на GO1 (рис. 8(в)). В этом спектре отсутствие регулярной структуры в аморфной пленке приводит к уширению практически всех полос поглощения. Кроме того, полоса поглощения колебания Q18 практически исчезает, а интенсивность полосы колебания Q15 сильно уменьшается (рис. 8(в)). Также существенно возрастает интенсивность полос колебаний Q28 и Q25, а интенсивность Q30, Q27 и Q26 уменьшается. Все фундаментальные моды, у которых полосы поглощения чувствительны к степени аморфности пленки (Q18, Q15, Q30–Q25), объединяет между собой вклад колебаний NH групп (табл. 2). Полоса поглощения X1, о которой говорилось выше, тоже чувствительна к аморфности пленки. Как и для более тонкой аморфной пленки (рис. 7(а)), в толстой аморфной пленке частота полосы X1 уменьшается, и эта полоса фактически исчезает на фоне полосы валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ (рис. 8(в)). Интересно отметить, что нормированные по количеству вещества интегральные интенсивности полос νCO для всех спектров, показан-

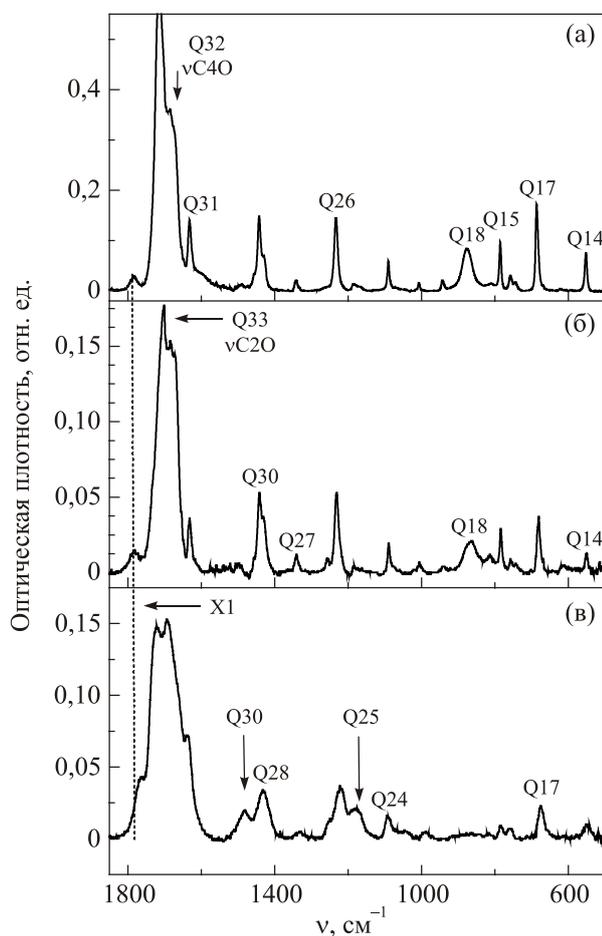


Рис. 8. Колебательные спектры пленок 5CU на разных подложках в области $1800\text{--}500\text{ см}^{-1}$: (а) пленка 5CU на медном зеркале после отогрева ($T = 295\text{ К}$); (б) пленка 5CU после отогрева ($T = 295\text{ К}$); (в) пленка 5CU на GO1 после напыления ($T = 10\text{ К}$). Удельная плотность молекул 5CU составляет около $45 \cdot 10^{-6}\text{ г/см}^2$ для пленки (а) и $15 \cdot 10^{-6}\text{ г/см}^2$ для пленок (б) и (в).

ных на рис. 8, достаточно хорошо совпадают. Оценка абсолютных интегральных интенсивностей полос поглощения колебаний νCO для поликристаллической пленки на медном зеркале (рис. 8(а)), рассчитанная с помощью уравнения (1), хорошо согласуется с квантово-механическим расчетом методом DFT (табл. 2).

Осаждение композитной пленки из смеси растворов потенциально позволяет получить пленку с чередованием множества слоев 5CU и GO. Причем слоев более тонких, чем это позволяют зарегистрировать рассмотренные выше двухслойные пленки. В наших экспериментах спектры композитных пленок 5CU/GO2 были получены для пленок с разной удельной плотностью 5CU (рис. 9). В спектре с самой высокой концентрацией 5CU большинство полос поглощения имеет асимметричную форму (рис. 9(а)). Это вызвано суперпозицией спектра поглощения и спектра отражения от достаточно больших микрокристаллов 5CU. Показателем кристалличности структуры этой пленки являются хорошо различимые полосы поглощения X1, Q18, Q15 (рис. 9(а)). При уменьшении концентрации 5CU вдвое асимметрия полос поглощения исчезает (рис. 9(б)), но большинство полос поглощения сохраняет свою интегральную интенсивность (рис. 9(а),(б)).

На основании таких изменений интенсивности можно предположить, что микрокристаллы 5CU в пленке с более высокой концентрацией 5CU распределены неравномерно по площади образца. В результате часть излучения проходит сквозь пленку без поглощения молекулами 5CU. Возможная причина такого неравномерного распределения молекул 5CU кроется в близости энергии взаимодействия между молекулами 5CU и оксидом графена. Согласно расчету методом DFT, энергия взаимодействия между одной молекулой 5CU и фрагментом графена составляет около -17 ккал/моль . В модельной структуре 5CU_GO (рис. 1) с межмолекулярной водородной связью между N3H молекулы 5CU и кислородом эпокси-группы GO энергия достигает уровня $-20,2\text{ ккал/моль}$. В этой структуре длина связи N3H–O составляет около $2,05\text{ \AA}$. В то же время энергия взаимодействия между 5CU и тетрамером 5CU в модельной структуре 5CUT_GO (рис. 1) составляет около $-18,5\text{ ккал/моль}$. В такой структуре вклад межмолекулярной водородной связи в энергию незначителен, так как расстояние между группой N3H и ближайшим кислородом тетрамера (рис. 1) составляет около $2,21\text{ \AA}$. Поэтому захват молекул 5CU зародышами кристаллов 5CU может составить конкуренцию равномерному распределению молекул 5CU по поверхности оксида графена. Наиболее вероятно то, что зародыши кристаллов 5CU изначально будут формироваться молекулами 5CU с несколькими межмолекулярными водородными связями между 5CU и эпокси-группами, а также гидроксильными группами GO. Это может оказать заметное

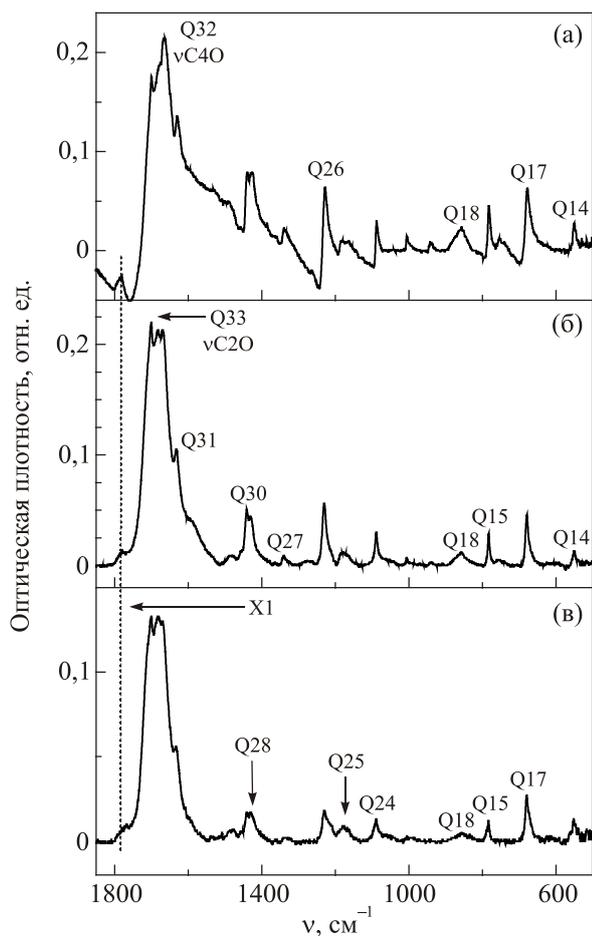


Рис. 9. Колебательные спектры композитных пленок 5CU/GO2 при разной удельной плотности молекул 5CU в области 1800–500 см⁻¹: (а) удельная плотность 50·10⁻⁶ г/см²; (б) 25·10⁻⁶ г/см²; (в) 12·10⁻⁶ г/см². Из спектров композитных пленок вычтен спектр контрольной пленки GO2.

влияние на совершенство структуры микрокристаллов 5CU.

Как показывает эксперимент, взаимодействие с оксидом графена, несомненно, влияет на структуру микрокристаллов 5CU. Индикатор этого взаимодействия — уменьшение на 20 см⁻¹ частоты полосы поглощения внеплоскостных колебаний γ N3H для всех концентраций 5CU (табл. 2, рис. 9). Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полос X1, Q18, Q15 (рис. 9(б)). Дальнейшее двукратное уменьшение концентрации 5CU приводит не только к значительному уменьшению интенсивности X1, Q18, Q15 (рис. 9(в)). Также заметно увеличивается интенсивность полос колебаний Q28 и Q25 (рис. 9(в)). В результате спектр многослойной композитной пленки (рис. 9(в)), полученной при комнатной температуре, становится очень похожим на спектр аморфной двухслойной пленки 5CU/GO, полученной при 10 К (рис. 8(в)).

4. Выводы

Установлено, что заселенность минорных гидрокситауномеров 5CU при температуре испарения этого соединения, равной 395 К, не превышает порога обнаружения в 0,2%, таким образом, только дикето-форма 5CU доминирует в изолированном состоянии. В низкотемпературных спектрах 5CU в Ag матрице обнаружено семь полос поглощения комбинационных колебаний, усиленных резонансом Ферми. Все комбинационные колебания образованы исключительно валентными колебаниями кольца и плоскостными деформационными модами.

С помощью анализа спектров молекул 5-хлорурацила, изолированных в Ne и Ag матрицах, и квантово-механических расчетов показано, что фундаментальные колебания ν C4O и ν C2O, а также фундаментальная мода кольца Q26 участвуют в тройных резонансах Ферми.

Как и в предыдущих экспериментах с 5FU, композитные пленки 5CU/GO продемонстрировали стойкость к термодеструкции между 10 К и комнатной температурой.

Установлено, что взаимодействие между 5CU и GO приводит к искажению структуры пленок 5CU в композитах. С помощью сравнения спектров при криогенных температурах двухслойных пленок 5CU/GO и композитных пленок 5CU/GO, полученных из раствора, идентифицированы колебания, полосы поглощения которых наиболее чувствительны к изменениям кристаллической структуры пленки 5CU. Большинство этих фундаментальных мод связано с колебаниями NH группы. Сильнее всего нарушение кристаллической структуры влияет на внеплоскостные деформационные колебания γ N3H и γ N1H.

Эти экспериментальные результаты, а также расчеты демонстрируют возможность создания стабильных композитных структур 5CU/GO, которые могут быть использованы для дальнейших исследований в наномедицине и наноматериалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (грант №0117U002287 и частично грант №15/18). Авторы благодарят В.С. Леонтьева, С.Г. Степаньяна и А.М. Плохотниченко за помощь в работе, а также Институт монокристаллов НАН Украины, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины и виртуальную организацию Gaussian польского грид (интерфейс QCG) за программное обеспечение и выделенные ресурсы для расчетов.

1. L. Kong, A. Enders, T.S. Rahman, and P.A. Dowben, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 443001 (2014).
2. P.T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, and K.-B. Lee, *Chem. Rev.* **115** (7), 2483 (2015).

3. S.J. Heerema and C. Dekker, *Nature Nanotechnology* **11**, 127 (2016).
4. A.V. Dolbin, M.V. Khlistyuck, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, N.A. Vinnikov, R.M. Basnukaeva, I. Maluenda, W.K. Maser, and A.M. Benito, *Appl. Surf. Sci.* **361**, 213 (2016).
5. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag, New York (1984).
6. J. Sun, S.J. Zhang, H.B. Li, W. Zhou, W.X. Hu, and S. Shan, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 1349 (2013).
7. A. Patra, J. Harp, P.S. Pallan, L. Zhao, M. Abramov, P. Herdewijn, and M. Egli, *Nucleic Acids Research* **41**(4), 2689 (2013).
8. H. Abdoul-Carime, M.A. Huels, E. Illenberger, and L. Sanche, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5354 (2001).
9. F. Hashiya, A. Saha, S. Kizaki, Y. Li, and H. Sugiyama, *Nucleic Acids Research* **42**(22), 13469 (2014).
10. P. Marliere, J. Patrouix, V. Doring, P. Herdewijn, S. Tricot, S. Cruveiller, M. Bouzon, and R. Mutzel, *Angew. Chem.* **123**, 7247 (2011).
11. O. Plekan, V. Feyer, N. Tsud, M. Vondráček, V. Cháb, V. Matolín, and K.C. Prince, *Surf. Sci.* **606**, 435 (2012).
12. 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).
13. M. Graindourze, T. Grootaers, J. Smets, Th. Zeegers-Huyskens, and G. Maes, *J. Mol. Struct.* **237**, 389 (1990).
14. J.Cz. Dobrowolski, J.E. Rode, Robert Kołos, M.H. Jamróz, K. Bajdor, and A.P. Mazurek, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2167 (2005).
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.Ю. Иванов, Ю.В. Рубин, С.А. Егупов, Л.Ф. Белоус, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **40**, 1409 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1097 (2014)].
17. А.Ю. Иванов, В.С. Леонтьев, Л.Ф. Белоус, Ю.В. Рубин, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **43**, 492 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 400 (2017)].
18. C. Pizzarini, M. Biczysko, and V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3702 (2011).
19. S.V. Krasnoshchekov, N. Vogt, and N.F. Stepanov, *J. Phys. Chem. A* **119**, 6723 (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 and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].
22. A.Yu. Ivanov and A.M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
23. 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).
24. A.A. Granovsky, *Firefly*, version 7.1G (2009).
25. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, 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).
26. M.V. Karachevtsev, S.G. Stepanian, A.Yu. Ivanov, V.S. Leontiev, V.A. Valeev, O.S. Lytvyn, L. Adamowicz, and V.A. Karachevtsev, *J. Phys. Chem. C* **121**, 18221 (2017).
27. W.S. Hummers, Jr. and R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**(6), 1339 (1958).
28. M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010).
29. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
30. М.П. Лисица, А.М. Яремко, *Резонанс Ферми*, Наукова думка, Киев (1984).
31. А.М. Плохотниченко, А.Ю. Иванов, Е.Д. Радченко, Г.Г. Шейна, Ю.П. Благой, *ФНТ* **19**, 1029 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 732 (1993)].
32. А.М. Плохотниченко, Е.Д. Радченко, Ю.П. Благой, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **27**, 901 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 666 (2001)].
33. А.М. Плохотниченко, С.Г. Степаньян, Л. Адамович, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **32**, 201 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 148 (2006)].
34. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten, *Nature* **389**, 827 (1997).
35. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, and T.A. Witten, *Phys. Rev. E* **62**, 756 (2000).
36. M. Rozenberg, G. Shoham, I. Reva, and R. Fausto, *Spectrochimica Acta Part A*, **60**, 2323 (2004).
37. S. Ortiz, M. Alcolea Palafox, V.K. Rastogi, T. Akitsu, I. Hubert Joe, and Satendra Kumar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **110**, 404 (2013).
38. P.R. Griffiths and J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second Edition, Wiley, New York (2007).

Structures and infrared spectra of 5-chlorouracil molecules in the low-temperature inert Ar, Ne matrices, and composite films with graphene oxide

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

The structures and vibrational spectra of biologically active molecules of 5-chlorouracil (5CU) in various states have been studied. In the infrared range 3800–500 cm^{-1} , the IR-Fourier spectra of 5CU molecules

isolated in the low-temperature Ar and Ne matrices were obtained. Estimations of the population of 5CU tautomers and calculations of the vibrational spectra by the DFT/B3LYP method with a basis of 6-311++G (df,pd) are performed. In the Ar matrix, 7 Raman modes of 5CU amplified by Fermi resonance were detected in the spectral range 1900–500 cm^{-1} . In the region of fundamental vibrations ν_{CO} and in the vibration region of the ring, triple Fermi resonances are observed. Thin films of 5CU on the surface of graphene oxide (GO) and 5CU/GO composite films obtained from an aqueous solution were grown and investigated at cryogenic temperatures. It is shown that as the temperature rises from the helium temperature to room temperature, the 5CU film crystallizes on

the GO surface. By comparing the spectra of the 5CU films obtained, oscillations are identified, whose bands are most sensitive to changes in the crystal structure of the film. Most of these fundamental modes are associated with vibrations of the NH group. With an increase in the concentration of 5CU in the 5CU/GO composite films, a nonuniform distribution of the 5CU microcrystals over the sample area is observed.

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

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