

00 Инфракрасная спектроскопия отражения-поглощения с учетом тонких поверхностных слоев: теория и эксперимент

© А.В. Михайлов¹, А.В. Поволоцкий¹, В.Л. Кузьмин²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: mav030655@gmail.com, apov@inbox.ru, kuzmin_vl@mail.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

В окончательной редакции 20.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Развита описание спектров отражения-поглощения при отражении света от плоской границы раздела между поглощающей жидкой и газовой фазами с учетом тонкого анизотропного поглощающего слоя между фазами. Показано, что поверхностные вклады описываются в рамках четырех интегральных параметров профиля диэлектрической проницаемости, универсальных относительно углов падения и вида профиля. Результаты выполненного исследования угловой зависимости спектров отражения поглощения в инфракрасной области в системе пленка липида на границе воды с паром находятся в численном согласии с рассмотренной моделью.

Ключевые слова: плоская граница раздела, отражение-поглощение, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.61011/OS.2024.02.57779.5620-23

Введение

Применение оптических методов исследования поглощающих поверхностных слоев и пленок, среди которых одним из наиболее распространенных является спектроскопия отражения-поглощения (IRRAS — infrared reflection absorption spectroscopy), продолжает вызывать большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Исследуются тонкие слои и пленки при условии малости толщины слоя: $L \ll \lambda$, где λ — длина волны падающего излучения, L — характерная толщина слоя. Несмотря на малость параметра L/λ , указанные методы позволяют эффективно определять поверхностные поправки к коэффициентам отражения и в инфракрасной, и в видимой областях спектра. Результаты исследований актуальны в различных приложениях как на поверхности жидких сред, например, поверхностных слоев и пленок поверхностно-активных веществ [1–3], полимеров [4,5], ДНК [6–8], белков и липидов [9–12], так и на поверхности твердых сред, например, металлов [13–15].

При интерпретации экспериментальных данных спектроскопии отражения-поглощения, авторы достаточно часто ограничиваются качественным обсуждением появления или отсутствия полос, а также их изменения в тех или иных экспериментальных ситуациях. При количественном описании обычно используется подход, при котором первоначально создается модель поверхностного слоя (ПС), варьированием параметров которой добиваются согласия экспериментальных и рассчитываемых спектров оптической плотности. При этом вопрос о

том, сколько независимых параметров эта модель может содержать, остается вне рассмотрения. Такой подход используется, в том числе, для интерпретации многоугловых данных [9,16–22]. Интуитивно кажется очевидным, что анализ многоугловых зависимостей повышает надежность результатов вычислений и может позволить получить дополнительную информацию. Однако вне обсуждения оказывается вопрос о том, какой диапазон углов и количество спектров в угловой зависимости является необходимым и достаточным для достоверной интерпретации данных.

Наиболее простая модель ПС представляет собой однородную пленку толщиной L между двумя полубесконечными средами. Для этой модели существует хорошо известное аналитическое решение [23], позволяющее связать вещественную и мнимую части показателя преломления ПС и его толщину с коэффициентами отражения поляризованного излучения. Это приближение широко применяется для численных расчетов, однако громоздкость окончательных выражений для коэффициентов отражения затрудняет ясное аналитическое обсуждение получаемых результатов [24]. В работах [24–29] этот подход был упрощен в предположении $L/\lambda \ll 1$.

В теоретическом описании отражения излучения с учетом межфазных слоев эффективным оказался молекулярно-статистический подход [16,30–33], который использовался в большом количестве работ [9,18,34–38]. Существенно, что при использовании данного подхода не требуется предварительного задания профилей характеристик локальных величин, таких как вещественная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости.

Ранее было показано, что применение этого подхода для s -поляризации [39] позволяет получить выражения для отражательной способности и оптической плотности, которые содержат лишь один параметр, определяемый профилем диэлектрической проницаемости в ПС. Этот факт позволяет на основе измерения этих величин при одном угле падения предсказать их значения при любом другом. Таким образом, было показано, что данный параметр является угловым инвариантом. Следует подчеркнуть, что в настоящей работе мы рассматриваем случай внешнего отражения электромагнитной волны, случай внутреннего отражения рассмотрен, например, в [40].

В данной работе рассматривается отражение p -поляризованного света, демонстрируется, что отражательная способность и оптическая плотность в этом случае определяются тремя параметрами, определяемыми профилем диэлектрической проницаемости, соответственно для определения угловых зависимостей этих величин необходимы измерения спектров отражения-поглощения при трех углах падения. Возможность определения лишь трех параметров на основе эксперимента приводит к тому, что построенная модель ПС не может содержать более трех независимых параметров.

Для демонстрации надежности данных, получаемых на основе развитого описания модели, мы выполнили многоугловые измерения спектров отражательной способности в системе пар—липидная пленка—вода для p -поляризованного излучения. Полученные данные показали хорошее соответствие с теоретическими оценками, в частности, хорошее согласие данных, полученных для s - и p -поляризаций.

Коэффициенты отражения и отражательная способность с учетом тонкого поверхностного слоя

Рассмотрим, как и в [33], задачу об отражении плоской поляризованной электромагнитной волны от плоской границы двух сред с учетом анизотропно неоднородного ПС. Для простоты будем полагать, что среда А, из которой излучение падает на границу раздела со средой В, является разреженным газом с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 1$ (рис. 1). При этом будем полагать, что ПС тонкий, т.е. его характерная толщина много меньше длины волны падающего излучения λ . В [33] были получены выражения для коэффициентов отражения R_p и R_s отражательных способностей r_p и r_s в таких системах для излучения, поляризованного в плоскости падения (p -поляризация) и перпендикулярно плоскости падения (s -поляризация). Эти выражения имеют вид:

$$\tilde{R}_s = \tilde{R}_s^F \left\{ 1 - \frac{2ik_0 \cos \phi_0}{\tilde{\varepsilon}_B - 1} \tilde{I}_1 \right\}, \quad (1)$$

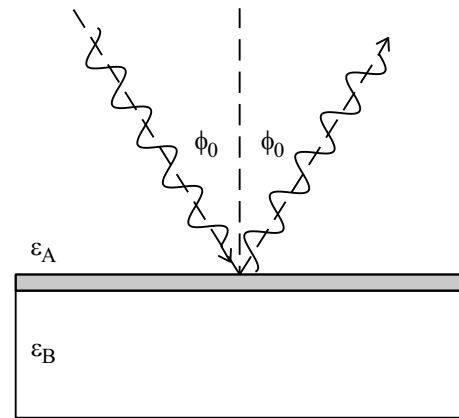


Рис. 1. Оптическая схема отражения излучения на границе раздела двух сред А и В с тонким поверхностным слоем между ними. Преломленный луч не рассматривается в рамках текущего исследования, поэтому его изображение опущено.

$$\tilde{R}_p = \tilde{R}_p^F \left\{ 1 - \frac{2ik_0 \cos \phi_0}{(\tilde{\varepsilon}_B - 1) \left(1 - \frac{1 + \tilde{\varepsilon}_B}{\tilde{\varepsilon}_B} \sin^2 \phi_0 \right)} \times \left[\tilde{I}_1 - \left(\frac{\tilde{I}_1}{\tilde{\varepsilon}_B} + \tilde{I}_2 \right) \sin^2 \phi_0 \right] \right\}, \quad (2)$$

$$r_s = r_s^F \left\{ 1 + 4k_0 \cos \phi_0 \frac{I_{ef}^{(s)}}{(\varepsilon_B' - 1)^2 + \varepsilon_B''^2} \right\}, \quad (3)$$

$$r_p = r_p^F \left\{ 1 + 4k_0 \cos \phi_0 \times \frac{I_{ef}^{(p)}}{[(\varepsilon_B' - 1)^2 + \varepsilon_B''^2][(1 - O_r \sin^2 \phi_0)^2 + O_i^2 \sin^4 \phi_0]} \right\}. \quad (4)$$

Здесь

$$\tilde{R}_s^F = \sin(\phi_0 - \phi_B) / \sin(\phi_0 + \phi_B)$$

и

$$\tilde{R}_p^F = \tan(\phi_0 - \phi_B) / \tan(\phi_0 + \phi_B)$$

— коэффициенты отражения Френеля для резкой, ступенькообразной границы раздела между средами для s - и p -поляризованного излучения соответственно, $r_s = \tilde{R}_s \tilde{R}_s^*$ и $r_p = \tilde{R}_p \tilde{R}_p^*$, $k_0 = 2\pi/\lambda$, ϕ_0 — угол падения, ϕ_B — угол преломления, $\tilde{\varepsilon}_B$ — диэлектрическая проницаемость среды В. Здесь и далее тильда указывает на комплексный характер величины.

Уравнения (2) и (4) неприменимы в непосредственной близости от угла Брюстера, когда $\cos(\phi_0 + \phi_B)$ становится сравнимым или меньшим поправок от ПС.

Интегралы \tilde{I}_1 и \tilde{I}_2 в (1)–(4) являются единственными величинами, определяющими вклад поверхностных оптических характеристик в коэффициенты отражения и отражательные способности:

$$\tilde{I}_1 = I_{1r} + I_{1i} = \int_0^\infty dz (\tilde{\varepsilon}_i(z) - \tilde{\varepsilon}_B), \quad (5)$$

$$\tilde{I}_2 = I_{2r} + iI_{2i} = \int_0^\infty dz \frac{\tilde{\epsilon}_n(z) - \tilde{\epsilon}_B}{\tilde{\epsilon}_n(z)}. \quad (6)$$

Тензор диэлектрической проницаемости в плоском поверхностном слое $\hat{\epsilon}(z) = \tilde{\epsilon}_{ij}(z)\delta_{ij}$ диагонален вследствие цилиндрической симметрии, δ_{ij} — символ Кронекера, $i, j = x, y, z$, декартовы координаты x и y лежат в плоскости ПС, декартова координата z перпендикулярна его плоскости. Для краткости введем обозначения $\tilde{\epsilon}_{xx}(z) = \tilde{\epsilon}_{yy}(z) = \tilde{\epsilon}_t(z)$ и $\tilde{\epsilon}_{zz}(z) = \tilde{\epsilon}_n(z)$. Здесь и далее будем обозначать комплексные диэлектрические проницаемости $\tilde{\epsilon}_i = \epsilon'_i + i\epsilon''_i$, где $i = xx, yy, zz, t, n, B$.

Будем называть величину \tilde{I}_1 интегральным поверхностным избытком диэлектрической проницаемости, а \tilde{I}_2 — интегральным поверхностным избытком обратной диэлектрической проницаемости. Обе величины определяются различием диэлектрических проницаемостей поверхностного слоя и объемной среды и имеют размерность длины

$$I_{ef}^{(s)} = (\epsilon'_B - 1)I_{1i} - \epsilon''_B I_{1r}, \quad (7)$$

$$I_{ef}^{(p)} = I_{ef}^{(s)} + I_{s2} \sin^2 \phi_0 + I_{s4} \sin^4 \phi_0, \quad (8)$$

$$I_{s2} = -((\epsilon'_B - 1)I_{1i} - \epsilon''_B I_{1r}) - ((\epsilon'_B - 1)I_{2i} - \epsilon''_B I_{2r}) - 2 \frac{(\epsilon'_B - 1)I_{1i} - \epsilon''_B I_{1r}}{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2} \epsilon'_B, \quad (9)$$

$$I_{s4} = \epsilon'_B \frac{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2 - 1}{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2} I_{2i} - \epsilon''_B \frac{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2 + 1}{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2} I_{2r} + \frac{\epsilon_B'^2 - \epsilon_B''^2 - 1}{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2} I_{1i} - 2 \frac{\epsilon'_B \epsilon''_B}{\epsilon_B'^2 + \epsilon_B''^2} I_{1r}. \quad (10)$$

В случае нормального падения (1) совпадает с (2), а (3) с (4).

Поверхностный вклад в отражательную способность s -поляризованного излучения определяется величиной $I_{ef}^{(s)}$, угловая зависимость поправок к френелевскому вкладу определяется множителем $\cos \phi_0$. Поверхностный вклад для p -поляризации определяется $I_{ef}^{(p)}$. Его угловая зависимость в этом случае достаточно сложна. Зависимость от угла падения в знаменателе определяется объемной диэлектрической проницаемостью и углом падения и ее обсуждение не представляет самостоятельного интереса при обсуждении поверхностного вклада в отражательную способность. Угловая зависимость числителя, значение которого и определяется поверхностными избытками, определяется тремя вкладками, пропорциональными $\cos \phi_0$, $\sin^2 \phi_0 \cos \phi_0$ и $\sin^4 \phi_0 \cos \phi_0$.

Величина $I_{ef}^{(s)}$ определяется избытками вещественной и мнимой частей только тангенциальной компоненты тензора диэлектрической проницаемости (5) и не зависит от угла падения. Значение $I_{ef}^{(p)}$ зависит от угла падения и определяется вещественными и мнимыми частями интегральных избытков (5) и (6).

Определяя оптическую плотность при отражении как $a_s = -\log_{10} \frac{r_s}{r_s^0}$ и $a_p = -\log_{10} \frac{r_p}{r_p^0}$, получаем

$$a_s = -\frac{4k_0 \cos \phi_0}{\ln 10} \frac{I_{ef}^{(s)}}{(\epsilon'_B - 1)^2 + \epsilon_B''^2} \quad (11)$$

$$a_p = -\frac{4k_0 \cos \phi_0}{\ln(10)} \times \frac{I_{ef}^{(p)}}{[(\epsilon'_B - 1)^2 + \epsilon_B''^2][(1 - O_r \sin^2 \phi_0)^2 + O_i^2 \sin^4 \phi_0]}. \quad (12)$$

Сопоставляя (3), (4) и (11), (12), можно утверждать, что сделанные выше выводы о вкладе поверхностных избытков в отражательные способности поляризованного света и их зависимости от угла падения верны и для оптических плотностей a_s и a_p . Следует подчеркнуть, что в главном приближении по толщине ПС значения оптических плотностей определяются только четырьмя интегральными параметрами, зависящими от поверхностных характеристик, а именно вещественными и мнимыми частями поверхностных избытков (5) и (6).

Эксперимент

Измерение спектров отражения-поглощения при различных углах падения и поляризации излучения проводилось на ИК фурье спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Fisher Scientific), оснащенный внешним оптическим модулем (ОМ) с приемником МСТ-D. Экспериментальная схема установки представлена на рис. 2. Инфракрасное излучение из спектрометра направляется во внешний оптический модуль ОМ. Линейный поляризатор и зеркала 1 и 2 закреплены на моторизованных трансляторах, что позволяет в автоматическом режиме задавать необходимую s - или p -поляризацию и угол падения ϕ_0 света. Отраженный от границы раздела вода–тонкая пленка–водяной пар свет направляется при помощи зеркала 2 и оптической линзы на катод приемника МСТ-D. Спектры отражения-поглощения измерялись в диапазоне $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и усреднением по 1024 измерениям.

Были проведены многоугловые измерения отражательной способности для интервала углов падения $20\text{--}50^\circ$ от трех образцов воды с нанесенной пленкой дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), поверхностная плотность $0.49\text{ nm}^2/\text{mol}$. Измерения начинались через 1.5 h после установки образца в ОМ или нанесения пленки. Температура в ОМ составляла $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Измеренные спектры отражения-поглощения позволили рассчитать спектры оптической плотности в интервале волновых чисел $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. На рис. 3 представ-

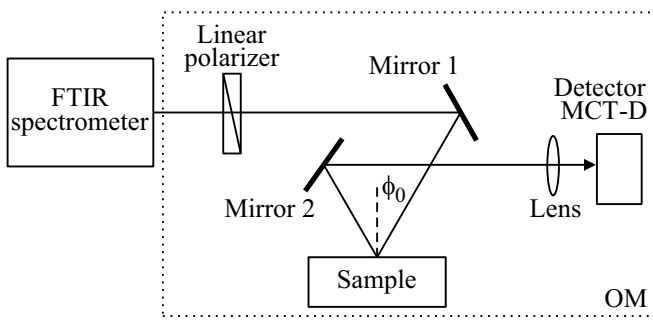


Рис. 2. Оптическая схема экспериментальной установки для измерения спектров отражения-поглощения в ИК диапазоне при различных углах падения и поляризации света.

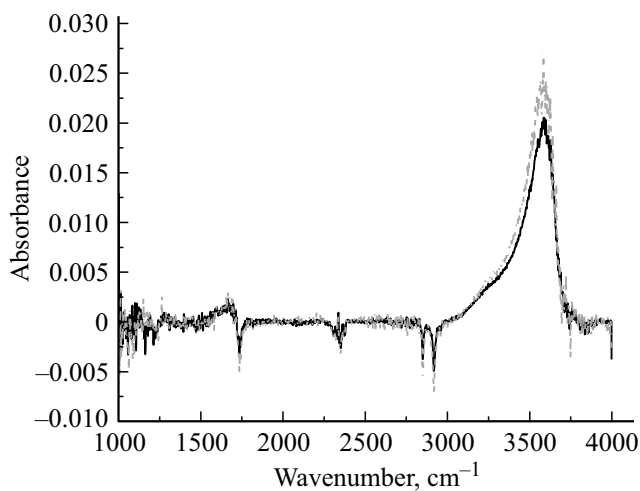


Рис. 3. Рассчитанные из экспериментальных данных для DPPC спектры оптической плотности при угле падения 30° , s -поляризация (непрерывная кривая), p -поляризация (штриховая).

лена зависимость оптической плотности от волнового числа для обеих поляризаций при угле падения 30° .

В настоящей работе детально рассматривается симметричная (2850 cm^{-1}) и антисимметричная (2919 cm^{-1}) метиленовые полосы, удобные как с точки зрения достаточно большого коэффициента поглощения, так и значительной удаленности от других резонансов. Обсуждение других полос, прежде всего связанных со спектрами воды в объемной и паровой фазах, представляет несомненный интерес, но не входит в цели данной работы.

Рассчитанные спектры оптической плотности обеих поляризаций для углов падения 20 , 30 и 40° представлены на рис. 4, 5 и 6. Из рисунков видно, что полосы в случае p -поляризации значительно больше по амплитуде, чем s -поляризации. Причем в соответствии с приведенным выше рассмотрением интенсивность этих полос заметно растет по мере приближения к углу Брюстера. В случае s -поляризации зависимость оптической плотности от угла относительно слабая, поскольку, согласно (11), определяется косинусом угла падения.

Для сравнения на рис. 6 приведены спектры оптической плотности для s - и p -поляризованного излучения при угле падения 40° .

Отметим, что амплитуда максимумов для указанных полос отличается более чем в два раза. Поскольку при малых углах падения из общих соображений максимумы близки по величине, то, очевидно, это различие обусловлено более быстрым ростом оптической плотности для p -поляризованного света при увеличении угла падения по сравнению со случаем s -поляризованного излучения.

Экспериментальные данные позволяют определить величины $I_{ef}^{(s)}$ и $I_{ef}^{(p)}$. Результаты приведены на рис. 7, 8.

В соответствии с (7) $I_{ef}^{(s)}$ не зависит от угла падения, что соответствует экспериментальным данным рис. 7,

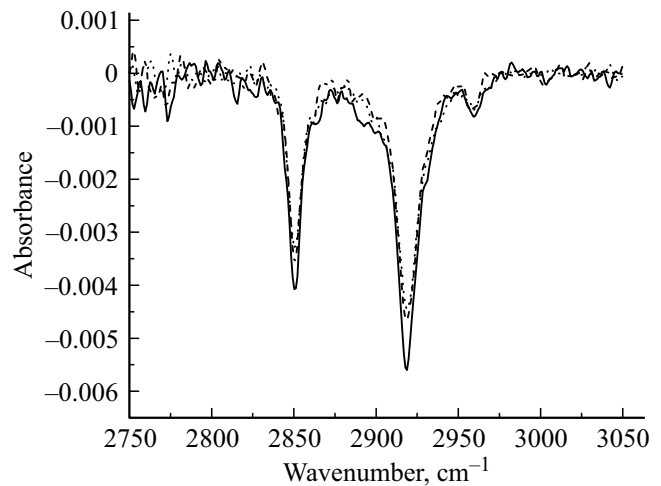


Рис. 4. Рассчитанные на основе экспериментальных данных для DPPC спектры оптической плотности при углах падения 20 (непрерывная кривая), 30 (штриховая кривая), 40° (пунктир) для s -поляризации.

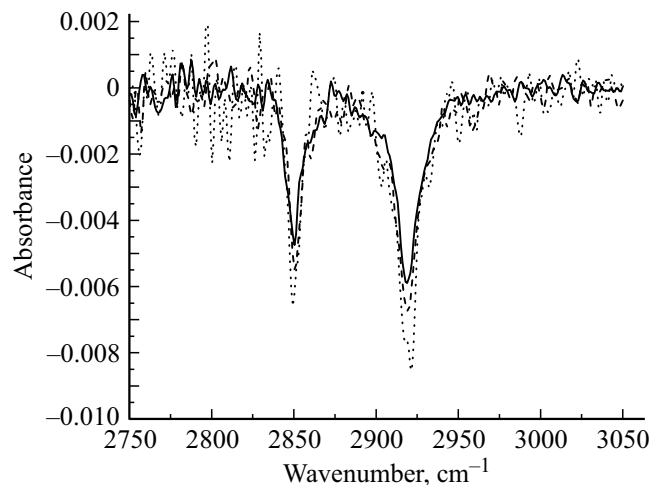


Рис. 5. Рассчитанные на основе экспериментальных данных для DPPC спектры оптической плотности при углах падения 20 (непрерывная кривая), 30 (штриховая кривая), 40° (пунктир) для p -поляризации.

где представлены результаты для максимумов симметричных и антисимметричных метиленовых полос, полученных для различных углов падения. Необходимые для вычислений значения диэлектрической проницаемости воды взяты из работы [41]. Результаты обработки данных дают средние значения положения максимумов 2850.5 ± 0.4 и $2918.8 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$, а средние значения $I_{\text{ef}}^{(s)}$ 1.08 ± 0.04 и $1.60 \pm 0.03 \text{ nm}$ для симметричной и антисимметричной полос соответственно.

Величина $I_{\text{ef}}^{(p)}$ зависит от угла падения и содержит слагаемые, пропорциональные $\sin^{2j} \phi_0$, $j = 0, 1, 2$. Следует отметить, что вклад в $I_{\text{ef}}^{(p)}$ при $j = 0$ определяется $I_{\text{ef}}^{(s)}$. Средние значения положения максимумов

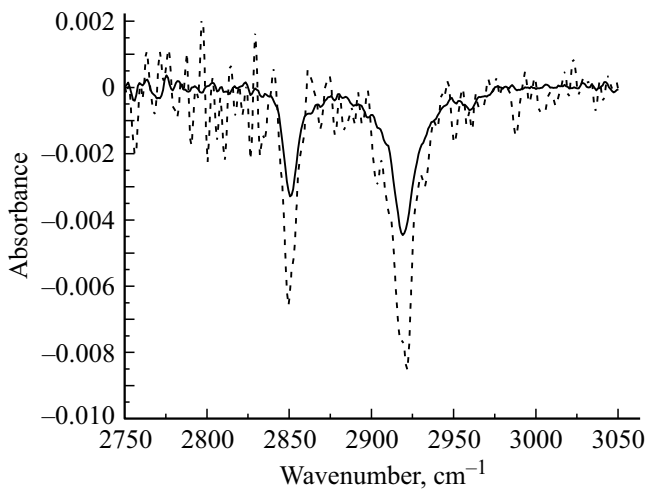


Рис. 6. Рассчитанные на основе экспериментальных данных для DPPC спектры оптической плотности при угле падения 40° для s - (непрерывная кривая) и p - (штриховая кривая) поляризованного излучения.

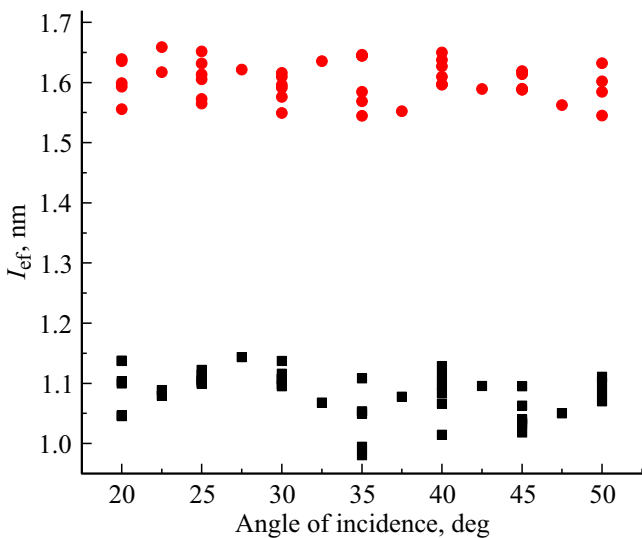


Рис. 7. Величина $I_{\text{ef}}^{(s)}$, рассчитанная из экспериментальных данных для антисимметричных (кружки) и симметричных (квадраты) метиленовых полос при разных углах падения для s -поляризации.

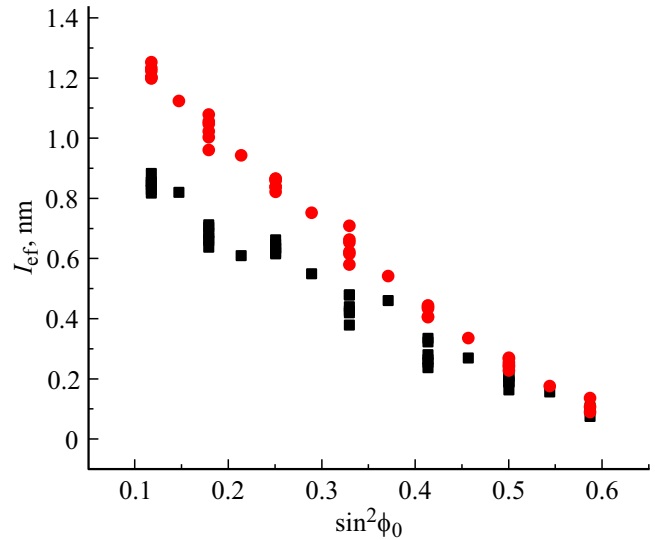


Рис. 8. Величина $I_{\text{ef}}^{(p)}$, рассчитанная из экспериментальных данных для антисимметричных (кружки) и симметричных (квадраты) метиленовых полос при разных углах падения для p -поляризации.

Значения (nm) трех интегральных параметров, полученные для симметричной ω_1 и антисимметричной ω_2 метиленовых полос

| Поляризация | $I_{\text{ef}}^{(s)}$ | I_{s2} | I_{s4} |
|-------------|-----------------------|----------------|---------------|
| ω_1 | 1.07 ± 0.04 | -2.2 ± 0.2 | 0.8 ± 0.3 |
| ω_2 | 1.61 ± 0.05 | -3.5 ± 0.3 | 1.5 ± 0.4 |

полос, полученные при обработке экспериментальных данных для p -поляризованного излучения: 2850.2 ± 0.7 и $2919 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$; результаты для $I_{\text{ef}}^{(p)}$ представлены в таблице.

Значения для положения полос, полученные при обеих поляризациях, хорошо согласуются между собой и с литературными данными [3,17,18].

Сопоставляя значения $I_{\text{ef}}^{(s)}$, рассчитанные из результатов измерений для s - и p -поляризаций, можно отметить, что они хорошо согласуются. Это означает, в частности, что измерения для s -поляризованного излучения не дают дополнительной информации по отношению к результатам, полученным при использовании p -поляризации. Значение погрешности в случае p -поляризации больше, что объясняется более низкой отражательной способностью в этом случае.

Точность определения I_{s2} и I_{s4} заметно ниже, чем для величины $I_{\text{ef}}^{(s)}$, что обусловлено относительно узким интервалом углов падения. В соответствии с (8) анализ угловой зависимости оптической плотности p -поляризованного света позволяет вычислить только три величины: $I_{\text{ef}}^{(s)}$, I_{s2} и I_{s4} . Таким образом, на основе измерений оптической плотности невозможно вычислить величины вещественных и мнимых частей поверхностных

избытков (5) и (6). Разрабатываемые модели структуры поверхностного слоя должны согласовываться с экспериментально измеренными значениями $I_{\text{ef}}^{(s)}$, I_{s2} и I_{s4} .

Заключение

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что спектроскопия отражения-поглощения в главном приближении по толщине пленки позволяет определить три параметра, которые задаются избытками диэлектрической проницаемости в ПС. Как следствие, при обсуждении его структуры модель не должна содержать более трех параметров. Предлагаемые модели пленки должны быть в соответствии с их экспериментально определенными значениями.

Изучение оптической плотности при отражении s -поляризованного излучения не дает дополнительной информации к получаемой при анализе оптической плотности p -поляризованного света. Многоугловые измерения при s -поляризации позволяют лишь увеличить точность измерения. Тем не менее измерение отражения s -поляризованного излучения может использоваться для юстировки прибора. В этом случае критерием правильной оптической настройки установки будет считаться неизменность углового инварианта, определенного для различных углов падения света.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-22-00035, <https://rscf.ru/project/23-22-00035/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.C. Griffith, T.R.C. Guizado, A.S. Pimentel, G.S. Tyndall, V. Vaida. *J. Physical Chemistry, C* **117**, 22341 (2013).
- [2] C.P. Baryames, P. Garrett, C.R. Baiz. *The Journal of Chemical Physics*, **154**, 170901 (2021).
- [3] F. Strati, R. Reinhard, H.H. Neubert, L. Opalka, A. Kerth, G. Brezesinski. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **157**, 105620 (2021).
- [4] N. Nagai, H. Okada, T. Hasegawa. *AIP Advances*, **9**, 105203 (2019).
- [5] N. Chirkov, R. Campbell, A. Michailov, P. Vlasov, B. Noskov. *Polymers*, **13**, 2820 (2021).
- [6] S. Gromelski, G. Brezesinski. *Langmuir*, **22**, 6293 (2006).
- [7] C. Stefaniu, G. Brezesinski, H. Möhwald. *Advances in Colloid and Interface Science*, **208**, 197 (2014).
- [8] V. Lyadinskaya, S.-Y. Lin, A. Michailov, A. Povolotskiy, B. Noskov. *Langmuir*, **32**, 13435 (2016).
- [9] R. Mendelsohn, G. Mao, C.R. Flach. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1798**, 788 (2010).
- [10] M. Hoffmann, S. Drescher, C. Schwieger, D. Hinderberger. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 5325 (2021).
- [11] A. Malik, P. Seeberger, G. Brezesinski, D. Silva. *Chem. Phys. Chem.*, **22**, 757 (2021).
- [12] M. Krycki, S.-Y. Lin, G. Loglio, A. Michailov, R. Miller, B. Noskov. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **202**, 111657 (2021).
- [13] W. Zhao, M. Goethelid, S. Hosseinpour, M. Johansson, G. Li, C. Leygraf, C. Johnson. *J. Colloid and Interface Science*, **581**, 816 (2021).
- [14] F. Petersen, I. Lautenschlaeger, A. Schlimm, B. Floeser, H. Jacob, R. Amirbeigi Arab, T.R. Rusch, T. Strunskus, O. Magnussen, F. Tuzcek. *Dalton Transactions*, **50**, 1042 (2021).
- [15] L. Noc, M. Licen, I. Drevensek-Olenik, R. Chouhan, J. Kovac, D. Mandler, I. Jerman. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **223**, 110984 (2021).
- [16] A. Gericke, A. Michailov, H. Huhnerfuss. *Vibrational Spectroscopy*, **4**, 335 (1993).
- [17] C. Flach, Z. Xu, X. Bi, J. Brauner, R. Mendelsohn. *Applied Spectroscopy*, **55** (8), 1060 (2001).
- [18] C. Schwieger, B. Chen, C. Tschierske, J. Kressler, A. Blume. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12245 (2012).
- [19] X. Wang, X. Huang, Y. Xin, X. Du. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5470 (2012).
- [20] C. Roldan-Carmona, C. Rubia-Paya, M. Perez-Morales, M. Martin-Romero, J. Giner-Casares, L. Camacho. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 4012 (2014).
- [21] E. Koepf, R. Schroeder, G. Brezesinski, W. Friess. *J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **119**, 396 (2017).
- [22] T. de los Arcos, H. Muller, F. Wang, V.R. Damerla, C. Hoppe, C. Weinberger, M. Tiemann, G. Grundmeier. *Vibrational Spectroscopy*, **114**, 103256 (2021).
- [23] N.M. Azzam, R.M.A. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Personal Library, 1999).
- [24] F. Picard, T. Buffeteau, B. Desbat, M. Auger, M. Pezolet. *Biophysical Journal*, **76**, 539 (1999).
- [25] J. McIntyre, D. Aspens. *Surface Science*, **24**, 417 (1971).
- [26] J. McIntyre. *Surface Science*, **37**, 658–682 (1973).
- [27] D. Kolb, J. McIntire. *Surface Science*, **28**, 321 (1971).
- [28] T. Buffeteau, B. Desbat, J.M. Turllet. *Applied Spectroscopy*, **45**, 380 (1991).
- [29] В.П. Толстой. *Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов* (Соло, 2014).
- [30] V.L. Kuzmin, A.V. Michailov. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **51**, 383 (1981).
- [31] V.L. Kuzmin, V.P. Romanov, A.V. Michailov. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **73**, 1 (1992).
- [32] V. Kuzmin, V. Romanov, L. Zubkov. *Phys. Rep.*, **248**, 71 (1994).
- [33] A. Mikhailov, V.L. Kuzmin. *Opt. and Spectrosc.*, **128**, 404 (2020).
- [34] C. Flach, A. Gericke, R. Mendelsohn. *J. Phys. Chem. B*, **101** (58), 101 (1997).
- [35] Z. Xu, J. Brauner, C. Flach, R. Mendelsohn. *Langmuir*, **20**, 3730 (2004).
- [36] H. Wang, W. Miao, H. Liu, X. Zhang, X. Du. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 11069 (2010).
- [37] C. Schwieger, X. Liub, M. Krafft. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 23809 (2017).

- [38] M. Hoernke, J. Mohand, E. Larssone, J. Blomberge, D. Kahrae, S. Westenhoffa, C. Schwiegerf, R. Lundmark. PNAS Direct Submission, **22**, 4360 (2017).
- [39] A. Michaylov, A. Povolotskiy, V. Kuzmin. Optics Express, **29**, 3090 (2021).
- [40] Н.Н. Розанов, В.М. Золотарев. Опт. и спектр., **49**, 925 (1980).
- [41] J.E. Bertie, M.K. Ahmed, H.H. Eysel. J. Phys. Chem., **93**, 2210 (1989).