

技術報告

全反射赤外吸収法における侵入深さの波数依存性

増井 暁夫[®], 山本 清*, 太田 浩二**

(1991年8月17日受理)

全反射赤外吸収法 (ATR-IR) における光の電場の侵入深さを実際の試料 (CR39 ポリマー) について計算した結果を示し, これが試料の光学定数の波数変化, スペクトルの形とどのような関係にあるかについて詳細に検討した. 光の電場の侵入深さは試料内に誘起される光電場の減衰項から計算し, ATR-IR スペクトルは Fresnel の式を用いて計算した. ATR 吸収ピークの直近低波数側と高波数側に現れる電場の侵入深さの極大と極小の波数位置と, それらの極大・極小が試料を透明体とする近似からどの程度ずれているかについて具体的に示した. 又, 吸収波数領域で試料中に屈折した光エネルギーが試料の深さ方向にどのように減衰していくかについても, 光電場の式に基づいて計算して示した. 得られた計算結果は, 厚み方向に不均一な試料や薄膜試料の ATR スペクトルの解釈に注意が必要であることを示している.

1 緒 言

全反射赤外吸収法 (ATR-IR) は, 高屈折率プリズムに対して密着性の得られる固体・液体などの吸収スペクトルを測定する手段として広く用いられている. 又, 本法ではプリズムとの界面からごく近傍の試料の表面層のスペクトルが得られるので, バルク分析のみならず, 表面分析法としての多くの研究がなされてきた^{1)~6)}.

ATR-IR は, 試料の吸収により全反射条件が満たされなくなるために生じた内部反射率の低下分を測定する手法である¹⁾. 内部反射率の低下分に相当する光エネルギーは吸収試料中に屈折し, 蛍光過程がないかぎり試料の内部で吸収されて熱になる. 一方, ATR-IR において試料のどれだけの深さを測定しているかについては, Harrick¹⁾ が全反射条件下における光の電場の侵入深さをを用いた説明を行って以後, Müller⁴⁾ や Ohta⁵⁾ らがこれに光学定数の分散を考慮した厳密な式と計算結果を提示している. しかし, 実際の試料について, 電場の侵入深さがどのような波数依存性を示すのかについての研究は少なく, 又, 吸収波数領域において屈折した光エネルギーが試料の深さ方向にどのように減衰していくかについても同様であった.

本報告では, 実際の試料の光学定数を用いて

ATR-IR スペクトル, 試料中への電場の侵入深さ, 試料中への光エネルギーの透過率を計算し, 得られた計算結果に基づいて, 実際の ATR-IR スペクトルの解釈においてどのような注意が必要であるかについて述べる.

2 計算に用いた光学定数

ATR-IR スペクトルや侵入深さの計算を行うためには, 高屈折プリズムに密着させる試料の光学定数が既知である必要がある. プリズムの屈折率を n_1 , 吸収試料の複素屈折率を \hat{n}_2 とすれば

$$\hat{n}_2(\bar{\nu}) = n_2(\bar{\nu}) + ik_2(\bar{\nu}) \quad (1)$$

と表記される. ここに, n_2 は試料の屈折率, k_2 は試料の消衰係数であり, n_2 と k_2 を光学定数と呼ぶ. $(\bar{\nu})$ は波数 (cm^{-1}) の関数であることを表すが, 以後他の物理量についても省略する. プリズムと吸収試料は光学的に均質等方的であるとする.

本報告で計算に使用した CR39 (ジエチレングリコール-ビス-アリルカーボネート) ポリマーの光学定数スペクトルを Fig. 1 に示す. このスペクトルは, Nicolet 社の 740 型 FT-IR 分光計を用いて CR39 ポリマーの 11° 反射率を $5000 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ にわたって測定し (分解能 4 cm^{-1}), 自作の Kramers-Kronig 解析プログラムを用いて計算したものである. 反射率の測定方法とその外挿法, 主値積分の計算法などについては, 別報とする⁷⁾. Table 1 には, CR39 ポリマーの主な吸収帯における光学定数を示す.

* 旭硝子(株)中央研究所: 221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

** 工業技術院大阪工業試験所: 563 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31

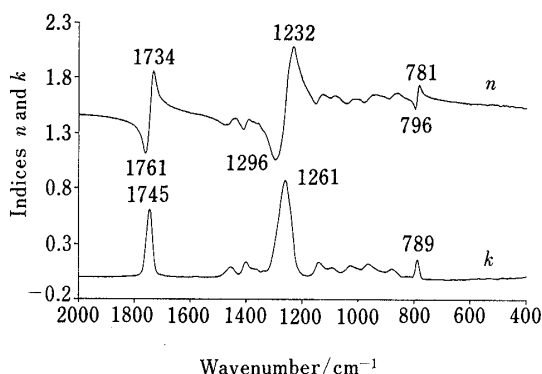


Fig. 1 Optical constants of CR39 polymer used for the computation derived from the Kramers-Kronig analysis of the reflection spectrum

Table 1 Peak intensities and dispersion extrema for CR39 Polymer

ν/cm^{-1}	k_{max}	n_{min}	n_{max}
1761		1.11	
1745	0.61		
1734			1.85
1296		1.06	
1261	0.87		
1232			2.09
796		1.52	
789	0.16		
781			1.73

3 計算式

3.1 ATR-IR スペクトル

本報告では、1 回反射による ATR-IR 法に限定して論議する。透明プリズムと、これに密着した十分に厚い吸収試料の平面状の界面における p 偏光と s 偏光の Fresnel の複素 (振幅) 反射率をそれぞれ \hat{r}_p , \hat{r}_s と表記すれば、それらは

$$\hat{r}_p = \frac{\hat{n}_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \hat{\theta}_2}{\hat{n}_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \hat{\theta}_2} \quad (2)$$

$$\hat{r}_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - \hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2}{n_1 \cos \theta_1 + \hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2} \quad (3)$$

で与えられる^{8)~10)}。ここに、 θ_1 はプリズムからの入射角、 $\hat{\theta}_2$ は次の Snell の式から導かれる複素屈折角である。

$$n_1 \sin \theta_1 = \hat{n}_2 \sin \hat{\theta}_2 \quad (4)$$

従って、ATR-IR 法で測定される p 偏光と s 偏光のエネルギー反射率 (内部反射率) はそれぞれ

$$R_p = |\hat{r}_p|^2 \quad (5)$$

$$R_s = |\hat{r}_s|^2 \quad (6)$$

で計算できる^{8)~10)}。内部反射率 R_p , R_s に対し、本報では $1-R_p$, $1-R_s$ を ATR-IR 吸収強度と呼ぶことにする。 $1-R_p$ と $1-R_s$ はプリズムとの界面から試料中に屈折する光エネルギーの割合であり、屈折した光エネルギーは試料中で吸収されて熱に変換される。吸収のない波数領域では全反射が起きるために $1-R_p=1-R_s=0$ である。

3.2 光の電場の侵入深さ

プリズムと吸収試料との平面界面上に x, y 座標をとる。 x は入射面に平行な方向とする。界面に垂直な座標 z を吸収試料に向かう方向にとる。長さの単位は cm とする。プリズムから吸収試料中に屈折した光の電場の式は、次のように表される⁹⁾。

$$\hat{E}_2 = \hat{E}_2^0 \exp \{-i(\omega t - 2\pi \hat{\nu} \hat{n}_2 \hat{s} \cdot \mathbf{r})\} \quad (7)$$

ここに、 \hat{E}_2^0 : 界面における試料中の光電場の (複素) 振幅、 $\hat{\nu}$: 真空中の波数 (cm^{-1})、 \hat{s} : 複素屈折角 $\hat{\theta}_2$ の方向にとった単位ベクトル、 \mathbf{r} : 波面上の位置ベクトルすなわち

$$\hat{s} = (\sin \hat{\theta}_2, 0, \cos \hat{\theta}_2) \quad (8)$$

$$\mathbf{r} = (x, 0, z) \quad (9)$$

ここで式(4), (8), (9)を代入すれば、式(7)は

$$\begin{aligned} \hat{E}_2 = \hat{E}_2^0 \exp(-2\pi \hat{\nu} z \cdot \text{Im}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2]) \\ \times \exp\{-i\{\omega t - 2\pi \hat{\nu}(x n_1 \sin \theta_1 \\ + z \cdot \text{Re}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2])\}\} \end{aligned} \quad (10)$$

となる。式(10)において、 \hat{E}_2^0 は偏光方向に依存し、各座標方向ごとに異なるが、それについては次節で述べる。ここに、 $\exp(-2\pi \hat{\nu} z \cdot \text{Im}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2])$ は z 方向に起きる減衰、 $\exp\{-i\{\omega t - 2\pi \hat{\nu}(x n_1 \sin \theta_1 + z \cdot \text{Re}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2])\}\}$ は位相を表す。このように、減衰の起きる方向と位相の伝ばする方向は異なるが⁹⁾、光の電場の侵入深さの計算に必要なのは z 方向への減衰だけである。

電場の振幅が界面における値の $1/e$ になる z 方向の深さを Harrick¹⁾ に従って侵入深さ d_p (cm) と定義すれば、式(10)より

$$d_p = \frac{1}{2\pi \hat{\nu} \cdot \text{Im}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2]} \quad (11)$$

が導かれる²⁾⁵⁾. 式(11)は光学定数の影響を考慮した完全に一般的な侵入深さである(分母が0になる場合には $d_p = \infty$ と定義する). もし, 試料が透明で, プリズムからの光が全反射されるならば,

$$d_p = \frac{1}{2\pi\nu \cdot \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2}} \quad (12)$$

と表すことができる. 式(12)はエネルギーの損失を伴わない光電場のにじみ込み, すなわちエバネッセント波の侵入深さであり, 試料の吸収が弱い条件下での式(11)の近似式である¹⁾⁶⁾.

3.3 光エネルギーの深さ方向への透過率

プリズムとの界面から吸収試料に屈折する光エネルギーの時間平均を電場の式(7)に基づいて示す. Hansen²⁾¹¹⁾と同様の表記法により各座標方向について光の電場を表せば,

$$\hat{E}_{2x} = \hat{i}_p \cos \hat{\theta}_2 E_{1p}^0 \exp\{-i(\omega t - 2\pi\nu\hat{n}_2\hat{s}\cdot\mathbf{r})\} \quad (13)$$

$$\hat{E}_{2z} = \hat{i}_p \sin \hat{\theta}_2 E_{1p}^0 \exp\{-i(\omega t - 2\pi\nu\hat{n}_2\hat{s}\cdot\mathbf{r})\} \quad (14)$$

$$\hat{E}_{2y} = \hat{i}_s E_{1s}^0 \exp\{-i(\omega t - 2\pi\nu\hat{n}_2\hat{s}\cdot\mathbf{r})\} \quad (15)$$

となる. ここに, \hat{i}_p と \hat{i}_s は p 偏光と s 偏光の Fresnel の複素(振幅)透過率, E_1^0 はプリズム中の入射光の電場の振幅, 添字 p, s は偏光方向を表す. 式(13)~(15)より, 各偏光方向について電場の絶対値の2乗を計算すると,

$$|\hat{E}_{2p}|^2/E_{1p}^2 = |\hat{i}_p|^2 \{|\cos \hat{\theta}_2|^2 + |\sin \hat{\theta}_2|^2\} \times \exp(-2z/d_p) \quad (16)$$

$$|\hat{E}_{2s}|^2/E_{1s}^2 = |\hat{i}_s|^2 \exp(-2z/d_p) \quad (17)$$

が得られる¹¹⁾. ゆえに, プリズムから単位エネルギーの入射光があったとすると, 試料中の深さ z における時間平均された光エネルギーの透過率 $T_p(z)$, $T_s(z)$ は次式のように計算される.

$$\begin{aligned} T_p(z) &= \frac{\text{Re}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2]}{n_1 \cos \theta_1} \{|\cos \hat{\theta}_2|^2 + |\sin \hat{\theta}_2|^2\} |\hat{i}_p|^2 \\ &\quad \times \exp(-2z/d_p) \\ &= \frac{\text{Re}[\hat{n}_2^* \cos \hat{\theta}_2]}{n_1 \cos \theta_1} |\hat{i}_p|^2 \times \exp(-2z/d_p) \\ &= (1 - R_p) \exp(-2z/d_p) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} T_s(z) &= \frac{\text{Re}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2]}{n_1 \cos \theta_1} |\hat{i}_s|^2 \times \exp(-2z/d_p) \\ &= (1 - R_s) \exp(-2z/d_p) \end{aligned} \quad (19)$$

ここに, * は複素共役であることを表す. 又, d_p としては式(11)を用いるものとする. 式(18), (19)は吸収の有無, 全反射条件か否かに関係なく一般に成立する. 全反射条件では $\text{Re}[\hat{n}_2 \cos \hat{\theta}_2] = 0$ なので, 光電場の振幅と異なり, 光エネルギーは時間平均として全く試料中に透過しない. 式(18), (19)は界面における反射率を考慮した ATR-IR 法の Lambert の法則と考えることができるが, 実際に試料中の深さ方向に減衰する光エネルギーの様子をプリズム側から観測することはできない.

4 計算プログラム

ATR-IR スペクトルや侵入深さなどの計算には Nicolet 社の 740 型 FT-IR 分光計に付属する 620 型 データステーションを用い, FORTRAN によりプログラムを作成して実行した.

5 結果と考察

5.1 ATR-IR スペクトル

同一の試料の ATR-IR スペクトルと透過スペクトルを比較すると, 光学的な効果により ATR-IR の吸収ピークのほうが低波数になることは既に成書に詳しく述べられている⁶⁾. 次節で述べる電場の侵入深さとの比較を行うために, ATR-IR スペクトルを式(2)~(6)に従って計算し, ATR-IR ピーク波数と光学定数のピーク波数との関係について簡単に触れる.

ATR-IR 吸収強度は試料の消衰係数 k_2 により臨界角 θ_c よりわずかに大きな入射角において鋭敏に増大し, $k_2 \neq 0$ の条件下で試料の屈折率 n_2 , 入射角, 偏光方向による影響が現れる⁶⁾. Fig. 1 に示されたように, 吸収波数付近では試料の屈折率が極大と極小をとる. 試料の屈折率が極大をとってプリズムの屈折率に接近した波数領域での ATR-IR 吸収強度の増大は非常に著しく, この現象はプリズムの屈折率が小さく, 入射角が小さいほど顕著である¹⁾⁴⁾⁶⁾.

式(2), (3)を用いて計算された CR39 ポリマーの ATR-IR スペクトルを Fig. 2 に示す. Fig. 2(a) のようにプリズムの屈折率と入射角が大きい場合には消衰係数 k_2 の影響が大きく, ATR-IR ピーク (1741, 1250, 789 cm^{-1}) は消衰係数 k_2 の極大 (それぞれ 1745, 1261, 789 cm^{-1}) の近くに現れる. これに対し, Fig. 2(b) のようにプリズムの屈折率と入射角が小さい場合には屈折率 n_2 の分散の影響のほうが大きく, ATR-IR ピークは 1733, 1229, 783 cm^{-1} となり, 屈折率 n_2 の極大波数 (1734, 1232, 781 cm^{-1}) とほぼ一致する. 錦田ら⁶⁾はポリカーボネートの ATR-IR ピークが消衰係数の極大か

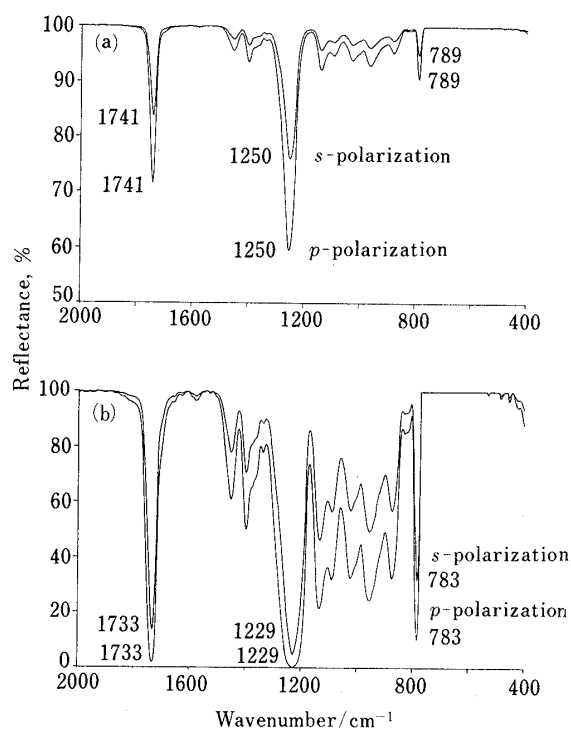


Fig. 2 Calculated ATR spectra of CR39 polymer (a) the refractive index of the prism $n_1=4.0$, the angle of incidence $\theta_1=60^\circ$; (b) the refractive index of the prism $n_1=2.4$, the angle of incidence $\theta_1=45^\circ$

ら $1\sim 6\text{ cm}^{-1}$ 程度低波数シフトすることを述べているが、CR39 ポリマーの独立した強い 1260 cm^{-1} 付近の吸収ピークのような場合には、これが 30 cm^{-1} にもなる。

5・2 光の電場の侵入深さ

電場の侵入深さ、及びそれに対する光学定数の分散の影響は一般にプリズムの屈折率と入射角が小さく、又低波数領域の場合に大きくなる⁶⁾。ここでは、光学定数の分散によって、実際の電場の侵入深さがエバネッセント波による近似的な侵入深さからどの波数領域でどのくらいずれてくるかについての計算結果を示す。

光学定数の分散に対応して侵入深さの極大や極小が生じる理由について、ATR-IR 吸収強度の場合と比較して述べる。侵入深さも ATR-IR 吸収強度と同様、試料の屈折率 n_2 が極大になってプリズムの屈折率に接近した場合に大きくなり、試料の屈折率 n_2 が極小となってプリズムの屈折率との差が大きくなった場合に小さくなる。しかし ATR-IR 吸収強度とは異なり、消衰係数 k_2 により小さくなり、偏光方向には依存しない⁶⁾。

Fig. 3 には式(11)を用いて CR39 ポリマーについて

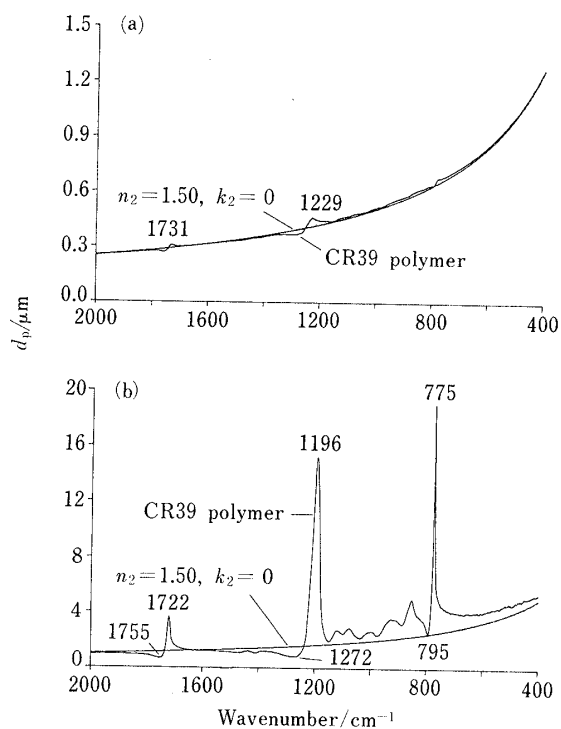


Fig. 3 Calculated penetration depth d_p for CR39 polymer and the transparent material ($n_2=1.50, k_2=0$)

(a) the refractive index of the prism $n_1=4.0$, the angle of incidence $\theta_1=60^\circ$; (b) the refractive index of the prism $n_1=2.4$, the angle of incidence $\theta_1=45^\circ$

計算した電場の侵入深さを示す。Fig. 3(a), (b)におけるプリズムの屈折率と入射角は、それぞれ Fig. 2(a), (b)の場合と同一である。比較のために、CR39 ポリマーから吸収を除外した場合に相当する屈折率 $n_2=1.5$ 、消衰係数 $k_2=0$ という透明試料についての計算結果（エバネッセント波の侵入深さ）も併せて示す。プリズムの屈折率と入射角が小さくて侵入深さが大きい場合に、試料の光学定数の分散の影響が非常に大きくなるのが、Fig. 3(b)に示されている。Fig. 3(b)の $1196, 775\text{ cm}^{-1}$ の極大はエバネッセント波の侵入深さよりそれぞれ $14, 18\text{ }\mu\text{m}$ も大きくなってしまいが、Fig. 3(a)の場合のようにプリズムの屈折率と入射角が大きければエバネッセント波の侵入深さによる近似がかなりよく成立することが分かる。

Fig. 3(b)における侵入深さの極小波数 ($1755, 1272, 795\text{ cm}^{-1}$)は試料の消衰係数 k_2 の極大（それぞれ $1745, 1261, 789\text{ cm}^{-1}$ ）と屈折率 n_2 の極小（それぞれ $1761, 1296, 796\text{ cm}^{-1}$ ）の間になる。又、侵入深さの極大波数 ($1722, 1196, 775\text{ cm}^{-1}$)は試料の屈折率 n_2 の極

大 (それぞれ 1734, 1232, 781 cm^{-1}) より更に低波数側に存在する. これらの侵入深さの極大・極小波数は Fig. 2(b) に示された各 ATR-IR ピーク (1733, 1229, 783 cm^{-1}) の吸収波数領域内にあることに注意すべきである. このように, 電場の侵入深さの極大・極小波数は ATR-IR ピーク波数のすぐ前後に現れ, それぞれが光学定数の極大・極小波数と密接に関係する.

5.3 光エネルギーの深さ方向への透過率

以上述べてきたように, ATR-IR ピーク波数と光の電場の侵入深さ d_p の極大・極小波数はいずれも吸収係数 ($4\pi k$) の極大波数とは異なるので, 透過分光法で用いられる吸収係数を通じて ATR-IR 分光法と透過分光法の比較を行う有効厚み¹⁾⁶⁾の考え方は, 近似的な範囲でのみ有効であることが分かる. Müller ら⁴⁾は吸収試料の界面に斜めから入射した光の電場の強度を基に有効厚みの計算を行い, “ATR-IR 分光法と透過分光法のアナロジーの限界” について述べている. 本報告では, 式 (18), (19) に示した吸収試料中での光エネルギーの透過率を実際に深さ方向 z について計算することにより, プリズムに密着した吸収試料中での光エネルギーの減衰挙動を具体的に示し, この点からも透過分光法と ATR-IR の違いを明確にする.

Fig. 4 には, 式 (18) を用いて Fig. 2(b), Fig. 3(b) の条件のもとでの z 方向への光の透過率 $T_p(z)$ を計算した結果を示す. $z=0$ のときの透過率 $T_p(0)$ が p 偏光の ATR-IR 吸収強度 ($1-R_p$) に相当する. 吸収のない波数領域では, 光のエネルギーは全反射されてプリズムか

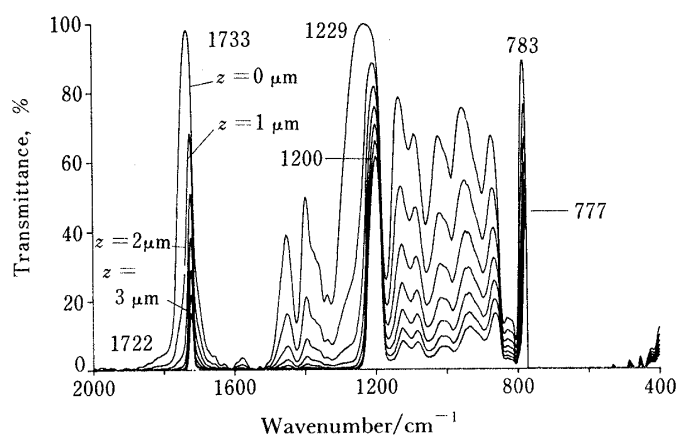


Fig. 4 Calculated transmittance of the refracted light energy in CR39 polymer for p -polarized light along the z direction

The refractive index of the prism $n_1=2.4$, the angle of incidence $\theta_1=45^\circ$

ら試料中に屈折することがない. 吸収波数領域でプリズム界面から屈折した p 偏光のエネルギーは, ATR-IR ピーク波数のすぐ高波数側にある d_p の極小波数付近で, ごく浅い深さにおいて減衰する. 一方 ATR-IR ピーク波数のすぐ低波数側にある d_p の極大波数の光はかなり深くまで到達する. すなわち, $T_p(z)$ の極大は z が大きくなるに従って低波数側に移動しながら減衰していくという複雑な挙動をする. 吸収係数を測定する透過分光法との違いが端的に現れる. こうした減衰挙動により, 例えば深さ 3 μm に達したときには電場の侵入深さの極大波数付近 (1722, 1200, 777 cm^{-1}) の光だけが残っていることが分かる.

なお, s 偏光の場合には, ATR-IR 吸収強度 ($1-R_s$) が p 偏光のそれ ($1-R_p$) よりも小さいために, 同じ深さに到達する光の割合が p 偏光よりも小さくなるものの, 式 (19) に示されたように減衰挙動は同一の指数関数に従う.

このように, プリズムの屈折率が 2.4, 入射角が 45° といった実際によく用いられる ATR-IR 測定条件で, 個々の ATR-IR ピーク波数のすぐ高波数側ではプリズムから非常に浅い部分の情報を測定しており, すぐ低波数側では非常に深い部分の情報を測定しているということが起きる. 従って, 深さ方向に均一でない複合材料などの ATR-IR スペクトルの詳細な解釈に当たっては, 広い波数範囲にわたる緩やかな測定深さの違いのほか, 個々の ATR-IR ピークの幅の中にこのような測定深さが異なる効果が含まれることに注意すべきであると結論される. 又, ATR-IR による薄膜の測定においては, ATR-IR ピークのすぐ低波数側に薄膜の裏面からの反射に起因する干渉効果が現れることが考えられ, これは透過分光法における薄膜の干渉効果が主に吸収のない波数領域に現れることと対照的である.

文 献

- 1) N. J. Harrick: "Internal Reflection Spectroscopy", p. 13 (1967), (Interscience, New York).
- 2) W. N. Hansen: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Edited by R. H. Muller, Vol. 9, p. 1 (1973), (J. Wiley & Sons, New York).
- 3) H. W. Siesler, K. Holland-Moritz: "Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers", p. 118 (1980), (Marcel Dekker, New York and Basel).
- 4) G. Müller, K. Abraham and M. Schaldach: *Appl. Opt.*, **20**, 1182 (1981).
- 5) K. Ohta and R. Iwamoto: *Appl. Spectrosc.*, **39**, 418

- (1985).
- 6) 錦田晃一, 岩本令吉: “赤外法による材料分析”, p. 125 (1986), (講談社).
- 7) 増井暁夫, 山本 清: 未発表.
- 8) O. S. Heavens: “*Optical Properties of Thin Solid Films*”, p. 51 (1965), (Dover, New York).
- 9) 波岡 武: 分光研究, **38**, 225 (1989).
- 10) K. Ohta, H. Ishida: *Appl. Opt.*, **29**, 1952 (1990).
- 11) W. N. Hansen: *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 380 (1968).



Frequency dependence of the penetration depth in attenuated total reflection-IR spectroscopy. Akio MASUI, Kiyoshi YAMAMOTO* and Koji OHTA** (*Central Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221; **Government Industrial Research Institute of Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka 563)

The actual penetration depth of the electric field (d_p) in attenuated total reflection-IR (ATR-IR) spectroscopy has been calculated for the diethyleneglycol-bis-allylcarbonate (CR39) polymer from its optical constants. The frequency dependence of the d_p is discussed in relation to the frequency dependence of the optical constants as well as the ATR-IR spectra calculated using the Fresnel equations. The maximum and the minimum d_p respectively occur at frequencies just below and above the frequency of the ATR-IR peak, which can be called the d_p anomaly. The actual d_p is compared in detail with the d_p of the evanescent wave, which is often used as an approximation for penetration in weakly absorbing samples. The way that refracted light energy at the absorbing frequency regions is transmitted along the z direction is also discussed. It is concluded that when the refractive index of the prism and/or the angle of incidence is relatively small, care must be taken in interpreting the ATR-IR spectral shape concerning the d_p anomaly for samples which are heterogeneous along the z direction. In addition, the interference fringes might be expected to appear exclusively at frequencies just below the ATR peaks for thin film samples.

(Received August 17, 1991)

Keyword phrases

attenuation total reflection spectroscopy; penetration depth.