

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Engineering Science

Laskennallisen tekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

*Suvi Lukkarinen*

**Läpäisy- ja heijastusspektrien analysointia**

Ohjaaja: Erik Vartiainen

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Laskennallisen tekniikan koulutusohjelma

Suvi Lukkarinen

### **Läpäisy- ja heijastusspektrien analysointia**

Kandidaatintyö

2021

26 sivua, 14 kuvaa, 4 liitettä

Ohjaaja: Erik Vartiainen

Avainsanat: optiikka; transmissiospektroskopia; reflektanssispektroskopia; Kramers-Kronig;

Kandidaatintyön tarkoituksena oli analysoida heijastus- ja läpäisy-spektroskopiassa käytettäviä laskentamenetelmiä, joista tarkemmin Kramers-Kronig-relaatioita (KK) kyseisten spektrien analysoinnissa. Optisten vakioden määrittämiseksi tehdään erilaisia mittauksia, mutta nämä eivät pelkästään riitä kaikkien ominaisuuksien selvittämiseksi. Kramers-Kronig-relaatioilla voidaan laskea mittauksista saadusta informaatiosta haluttuja tietoja, kuten aineen taitekertoimen. KK-relaatioita voidaan myös käyttää spektrimittausten tarkkuuden tarkastelussa ja arvioinnissa.

Työssä käydään läpi läpäisy- ja heijastusspektroskopian teoriaa, sekä tarkastellaan näiden analysoinnissa käytettäviä laskentamenetelmiä valmiiksi mitatun datan avulla. Lisäksi perehdytään mittauksissa ja laskelmissa törmättäviin yleisiin ongelmiin, kuten mittausalueen suppeuteen ja vaiheongelmaan.

# Sisällys

<b>Symboli- ja lyhenneluettelo</b>	<b>4</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>5</b>
1.1 Tausta . . . . .	5
1.2 Tavoitteet ja rajaus . . . . .	5
1.3 Rakenne . . . . .	6
<b>2 MALLIN TAUSTA/TEORIA</b>	<b>7</b>
2.1 Lämpösiirtospektroskopia . . . . .	7
2.2 Heijastusspektroskopia . . . . .	10
<b>3 TULOKSET</b>	<b>13</b>
<b>4 JOHTOPÄÄTÖKSET</b>	<b>22</b>
<b>5 YHTEENVETO</b>	<b>24</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>25</b>
<b>Kuvat</b>	<b>27</b>

## Liitteet

Liite 1: MATLAB KK-laskenta koodi reaali- ja imaginaari- osalle

Liite 2: MATLAB KK-laskenta koodi imaginaari- osalle

Liite 3: MATLAB SSKK-laskenta koodi reaali- ja imaginaari- osalle

Liite 4: MATLAB SSKK-laskenta koodi imaginaari- osalle

## Symboli- ja lyhenneluettelo

$\alpha$	Absorptiokerroin
$c$	Valon nopeus tyhjiössä
$I_0$	Intensiteetti (valon intensiteetti)
$I_x$	Intensiteetti (aineen läpäissyt intensiteetti)
$\kappa$	Ekstinktiokerroin
$k$	Ekstinktiokerroin
KK	Kramers-Kronig
L	Paksuus
MEM	Maksimi-entropia-malli
$n$	Taitekerroin
$N$	Kompleksinen taitekerroin
P	Pääarvointegraali
R	Reflektanssi
$R_p$	P-polarisaatio
$R_s$	S-polarisaatio
$r$	Reflektiivisyys
SSKK	Subtraktiivinen Kramers-Kronig
$\psi$	Vaihe
$\omega$	Kulma taajuus

# 1 JOHDANTO

## 1.1 Tausta

Optista spektroskopiitutkimusta käytetään nykyisin laajalti materiaalitutkimuksissa, sekä teollisessa ympäristössä monenlaisien tuotteiden laadunvalvonnassa. Hyvien käyttöominaisuuksiensa vuoksi ne mahdollistavat näytteen vahingoittumattomuuden analyysissa ja ovat näin myös laajalti kaupallisesti käytettävissä. Työssä tutkitaan läpäisy- ja heijastusspektroskopian analysointia ja Kramers-Kronig-relaatiota kyseisten spektrien analysoinnissa. Spektrianalyysi ei kerro aina suoraan kaikkia optisia ominaisuuksia, esimerkiksi pelkällä läpäisy-mittauksella ei tiedetä näytteen taitekerrointa, vaan tarvitaan erilaisia menetelmiä informaation saavuttamiseksi.

Kramers-Kronig-relaatiot saivat alkunsa 1920-luvulla, kun Kramers ja Kronig tutkivat elektromagneettisia aaltoja ja löysivät yhteyden kompleksifunktion reaali- ja imaginääriosalle. Tietokoneiden kehityksen myötä Kramers-Kronig-relaatioita voidaan nykyisin käyttää apuna monenlaisissa laskennosissa. [1] KK-analyysia voidaan käyttää läpäisy-spektroskopiassa taitekertoimen selvittämisessä laskemalla se mitatusta absorptiosta. Heijastusspektroskopian tapauksessa, reflektanssin mittauksessa KK-analyysia voidaan käyttää vaiheen laskentaan, jonka avulla saadaan selvitettyä muita haluttuja optisia ominaisuuksia, kuten taite- ja ekstinktiokerroin. [4]

## 1.2 Tavoitteet ja rajaus

Kandityön tavoitteena on analysoida läpäisy- ja heijastusspektroskopiassa käytettäviä laskentamenetelmiä, josta erityisesti Kramers-Kronig-relaatioita. Tutkimus aloitetaan läpäisy-spektrin analysoinnilla, jossa mitatusta ekstinktiodatasta lasketaan KK-laskennalla taitekerroindataa. Työssä selvitetään myös mittausalueen suppeuden ongelmaa, jota yritetään ratkaista mm. dataa ekstrapoloiden ja subraktiivisellä Kramers-Kronig-analyysilla. Heijastusspektroskopiassa lasketaan KK-relaatioilla reflektiivisyydestä vaihe, jonka avulla saadaan selvitettyä myös aineen taite- ja ekstinktiokerroin. Työssä tutkitaan myös vaiheen laskemisessa esiintyviä ongelmia.

Työn tutkimuksessa on käytetty KCl:n ja GaAs:n valmisdataa, joka sisälsi näytteen energia-, taitekerroin-, ekstinktiokerroin-, sekä reflektanssidatan. [7] Datan analysointi ja laskennan testaus tapahtuu Matlab-ympäristössä (MATLAB R2018b). Kramers-Kronig-laskennoissa on

käytetty liitteistä löytyviä valmiskoodeja. [4] Työ on rajattu käsittelemään heijastus- ja läpäisy-spektroskopian analysointia Kramers-Kronig-menetelmillä.

### **1.3 Rakenne**

Tässä kandidaatintyössä käydään ensin läpi läpäisy- ja heijastusspektroskopian teoriaa. Teoriassa kerrotaan lyhyesti spektrien mittausjärjestelyistä ja keskitytään spektrien analysointiin fysikaalisesta ja matemaattisesta näkökulmasta.

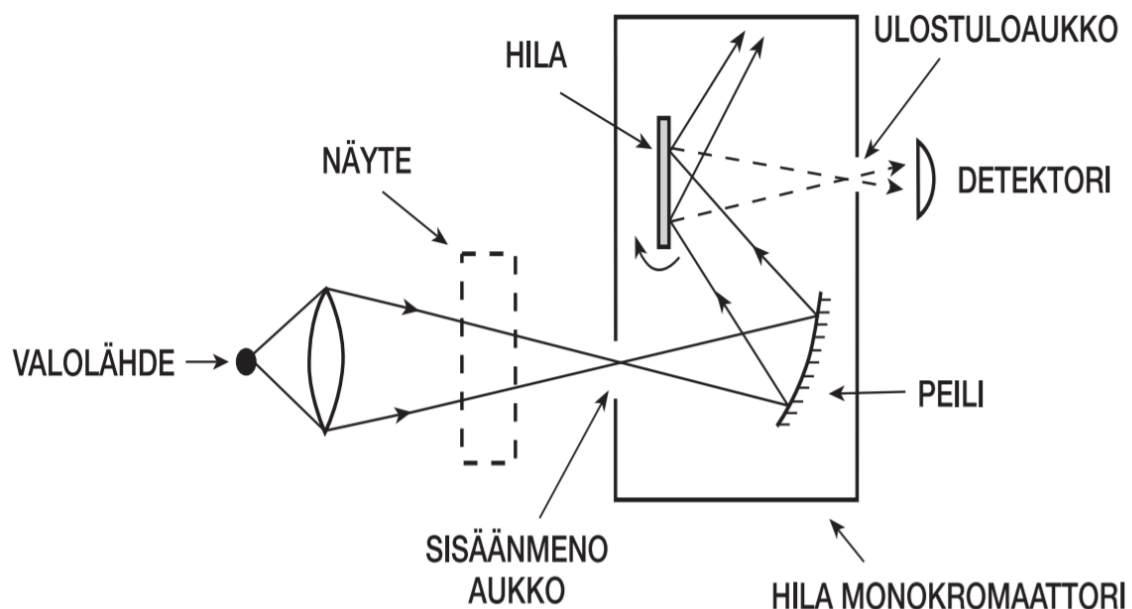
Työn kokeellisessa osassa lasketaan Matlab-avusteisesti KCl:n ja GaAs:n valmisdatasta aineiden haluttuja optisia ominaisuuksia. Osiossa lasketaan optisia vakioita Kramers-Kronig-relaatioiden avulla, sekä selvitetään ja analysoidaan mittausalue- ja vaiheongelmia mm. laskennalla ja graafisesti. Tuloksissa esitellään Matlabilla laskettuja tuloksia, jota analysoidaan työn lopussa johtopäätöksissä.

## 2 MALLIN TAUSTA/TEORIA

Läpäsy- ja heijastusspektrien mittauksella voidaan määrittää aineen optisia ominaisuuksia. Näitä on esimerkiksi taitekerroin eli aineen optinen tiheys, mikä kuvaa aineen kykyä vaikuttaa sähkömagneettiseen säteilyyn, sekä ekstinktiokerroin, mikä kertoo aineen voimakkuudesta absorboida säteilyä. Lyhyesti heijastusspektrimittauksella voidaan määrittää reflektanssin ja vaihelaskennan avulla näytteen kompleksinen taitekerroin, josta saadaan selvitettyä myös aineen ekstinktiokerroin. Läpäisy-spektrimitäyksessä taas mitataan absorptiota, jonka avulla tiedetään ekstinktiokerroin. Taitekerroin saadaan kompleksisella analyysillä ekstinktiokerroindatasta käyttämällä Kramers-Kronig-relaatioita. [4]

### 2.1 Läpäisy-spektoskopia

Läpäisy-mittauksessa mittaus suoritetaan spektrofotometrillä. Spektrofotometrillä saadaan haluttu aallonpituus ja kulma hilan avulla. Detektorina toimii pistedetektor. Mittauslaite mittaa absorptiota, josta ekstinktiokerroin lasketaan. Transmissiomittauskohteiksi sopii kiinteät ja kaasumaiset aineet, pois lukien pienikonsentraatioisimmat kaasut. [2]



**Kuva 1.** Spektrofotometri.

Kun sirontaa ei tapahdu, aine absorboi kaiken siihen tulevan valon ja voidaan käyttää Beer-Lambertin lauseketta. Ekstinktiokerroin saadaan intensiteetin ja absorbtion avulla. Missä  $I_0$

on valon intensiteetti,  $I_x$  intensiteetti läpäisseen aineen jälkeen,  $L$  näytteen paksuus ja  $c$  valon nopeus tyhjiössä:

$$I(\omega) = I_0(\omega) \exp(-\alpha(\omega)L), \quad (1)$$

$$\alpha(\omega) = L^{-1} \ln \frac{I_0}{I_x} = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}. \quad (2)$$

Kun ekstinktiokerroin tiedetään, voidaan selvittää aineen taitekerroin. Taitekertoimen laskennassa käytetään kompleksianalyysiä. Kramers-Kronig-relaatiot (KK) on yksi Hilbertmuunnoksen sovelluksista ja sopii kyseiseen analyysiin, koska kyseessä on analyytinen kompleksifunktio. Kramers-Kronig-relaatioilla voidaan selvittää kompleksifunktion reaali-osa, jos imaginääriosa tiedetään ja toisin päin. KK-relaatioilla voidaan laskea ekstinktiokerroindatasta taitekerroin ja muunnos toimii myös toiseen suuntaan. Kompleksisen taitekertoimen kaava:

$$N = n + i\kappa, \quad (3)$$

missä  $N$  on kompleksinen taitekerroin,  $n$  on taitekerroin, mikä vastaa kompleksisen funktion reaaosaa ja  $\kappa$  on ekstinktiokerroin, joka vastaa funktion imaginääriosaa.

Kramers-Kronig relaatiot:

$$n(\omega') - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega\kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega, \quad (4)$$

$$\kappa(\omega') = -\frac{2\omega'}{\pi} P \int_0^\infty \frac{n(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega. \quad (5)$$

Kun pääarvointegraalin  $P$  arvo on nolla

$$P \int_0^\infty \frac{n(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega = 0, \quad (6)$$

niin pätee, että



$$n(\omega') - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega[\kappa(\omega) - \kappa(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega. \quad (7)$$

Integrointi tapahtuu tietyllä mittausvälillä, koska mittausta ei voida suorittaa äärettömän suurella mittausalueella. Integroinnilla on siis yläraja:

$$\infty \rightarrow \omega_{max}. \quad (8)$$

Mittausalueen rajallisuuden vuoksi ei saada todellista taitekerrointa, vaan yhtälö muuttuu muotoaan:

$$n(\omega') - n_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega[\kappa(\omega) - \kappa(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega. \quad (9)$$

Taitekertoimen sijasta saadaan siis taitekertoimen muutos:

$$\Delta n(\omega) = n(\omega) - n_{\infty}. \quad (10)$$

Mittaus kattaa käytännössä vain osan integraaliin tarvittavasta spektristä, eli mittauskaista on suppea:

$$\omega_j < \omega < \omega_f < \omega_{max}. \quad (11)$$

Mittausalueongelmaa voidaan ratkaista esimerkiksi ekstrapoloiden tutkittavaa funktiota tai käyttäen apuna subtraktiivista Kramers-Kronig-relaatiota, jossa laskennassa apuna käytetään ankkuripisteitä.

SSKK-relaatiot (Singly Subtractive KK), missä  $\omega''$  kuvaa ankkuripistettä:

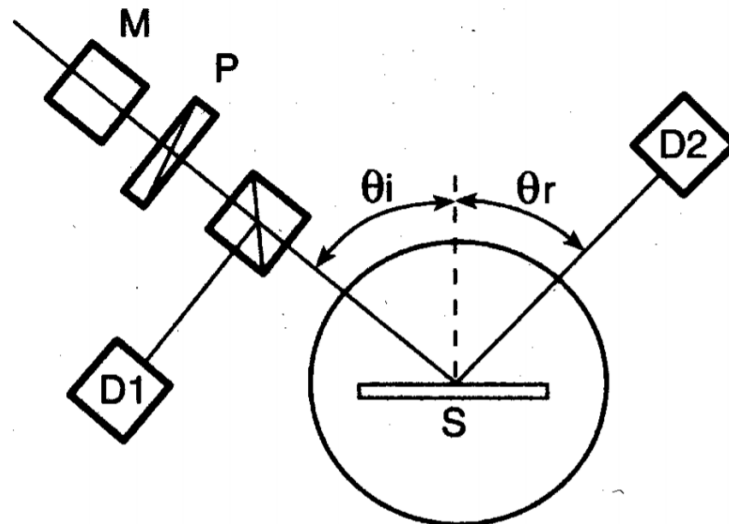
$$n(\omega') - n(\omega'') \approx \frac{2(\omega'^2 - \omega''^2)}{\pi} P \int_{\omega_i}^{\omega_f} \frac{\omega k(\omega)}{(\omega^2 - \omega'^2)(\omega^2 - \omega''^2)} d\omega, \quad (12)$$

$$\frac{k(\omega')}{\omega'} - \frac{k(\omega'')}{\omega''} \approx -\frac{2(\omega'^2 - \omega''^2)}{\pi} P \int_{\omega_i}^{\omega_f} \frac{n(\omega) - n_{\infty}}{(\omega^2 - \omega'^2)(\omega^2 - \omega''^2)} d\omega. \quad (13)$$

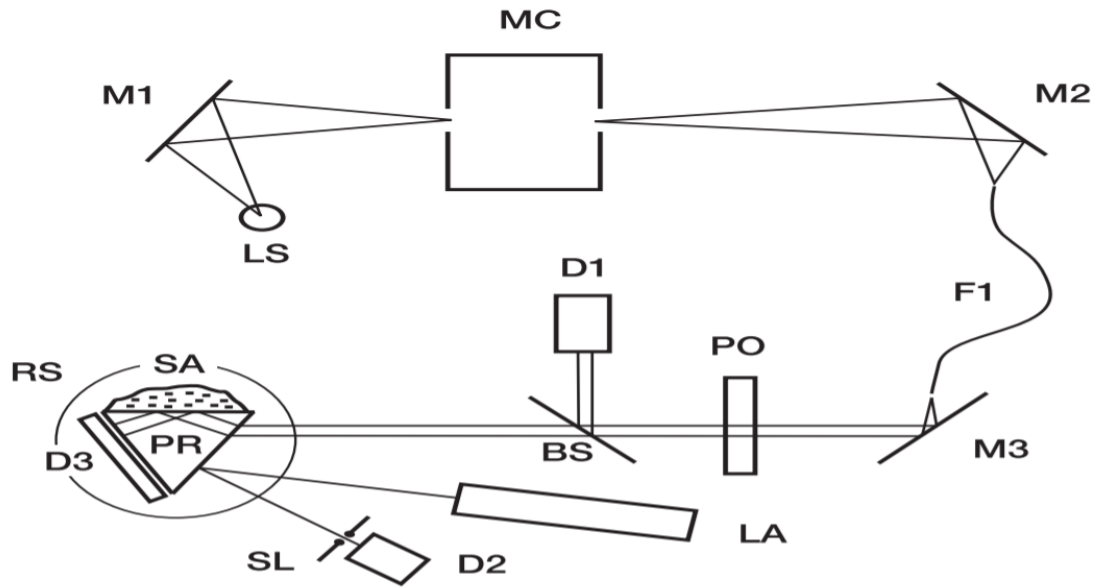
Jos on tunnettu yksi tai useampi piste mittausalueen sisäpuolelta, voidaan käyttää SSKK-relaatiota. Subraktiivinen Kramers-Kronig-laskenta tarkoittaa tulosta mittausalueen ollessa suppea. Esimerkiksi taitekerrointa laskettaessa ekstinktiokerroin datan mittausalueen ollessa kapea, voidaan käyttää SSKK-relaatioita, mutta mitatun ekstinktioidatan lisäksi tarvitaan vähintään yksi analyysin reaaliosan piste, eli yksi taitekertoimen arvo kyseisellä mittausalueella. Integraali myös suppenee nopeammin SSKK-laskennalla suuremman potenssin myötä ja käyttäytyy mahdollisesti myös siksi paremmin. [4]

## 2.2 Heijastusspektroskopia

Heijastusmittaus suoritetaan reflektometrillä. Reflektanssimittausta käytetään kiinteille aineille, joiden pinta on mahdollisimman tasainen kuten metalleilla. Spekulaari- eli peiliheijastuksessa pinnan karheus aiheuttaa sirontaa ja mittaus ei onnistu. Kun neste on sirottavaa tai sameaa, läpäisyymittaus ei voida käyttää, vaan käytetään myös heijastusmittausta. Heijastusta mitataan tulo- ja heijastuvuuskulman avulla. Mittauksessa käytetään hyödyksi laseria ja prismaa, jonka asennosta voidaan detektorin avulla selvittää tulokulma. [2]



**Kuva 2.** Reflektometri. Kiinteän aineen mittausjärjestelyt.



**Kuva 3.** Reflektometri. Nestemmäisen aineen mittaussj järjestelyt.

Spekulaarille- eli peiliheijastukselle on voimassa Frenelin-yhtälöt, jotka kuvaavat s- ja p-polarisaatioita. Luonnollista valoa kuvaa näiden kahden polarisaation keskiarvo:

$$R_s(\theta, \omega) = \left| \frac{\cos \theta - \sqrt{n^2(\omega) - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{n^2(\omega) - \sin^2 \theta}} \right|^2 \quad (14)$$

$$R_p(\theta, \omega) = \left| \frac{-n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2(\omega) - \sin^2 \theta}}{n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2(\omega) - \sin^2 \theta}} \right|^2 \quad (15)$$

Näytteen absorboidessa taitekerroin on kompleksinen ja se on reaalinen kun absorptiota ei tapahdu. Heijastusmittauksen mitattava ominaisuus on reflektanssi,  $R$ , joka on sähkökentän reflektiivisyyden,  $r$  neliö:

$$R(\omega) = \frac{I_r}{I_0} = |r(\omega)|^2, \quad (16)$$

$$r(\omega) = |r(\omega)| \exp[i\psi(\omega)], \quad (17)$$

missä  $\psi$  on vaihe.

Taitekertoimen selvittämiseksi tarvitaan vaihe. Reflektiivisyys antaa amplitudin, muttei vaihetta ja tästä seuraa yleinen vaiheongelma. Niin kuin aikaisemmin transmissiomittauksessa, apuna voidaan käyttää Kramers-Kronig-relaatioita nyt vaiheen selvityksessä. KK-laskenta antaa kompleksifunktion reaali-osan, jos imaginääriosia tiedetään ja päinvastoin. Luonnollis-talogaritmia hyväksi käyttäen reflektiivisyydestä saadaan hajoitettua amplitudi eli funktion reaali-osa, ja sen vaihe, joka on funktion imaginaariosa:

$$\ln r(\omega) = \ln |r(\omega)| + i\psi(\omega), \quad (18)$$

$$\psi(\omega') = -\frac{2\omega'}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln |r(\omega)|}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega. \quad (19)$$

Nyt myös ongelmana on integraalialueen suppeus, mikä voi vaikuttaa tuloksen tarkkuuteen. Heijastusmittauksen ekstrapolointi on haasteellista, koska funktio on nolasta poikkeava ja käyttäytyy hankalammin, kuin esimerkiksi ekstinktiotfunktio läpäisymittauksessa.

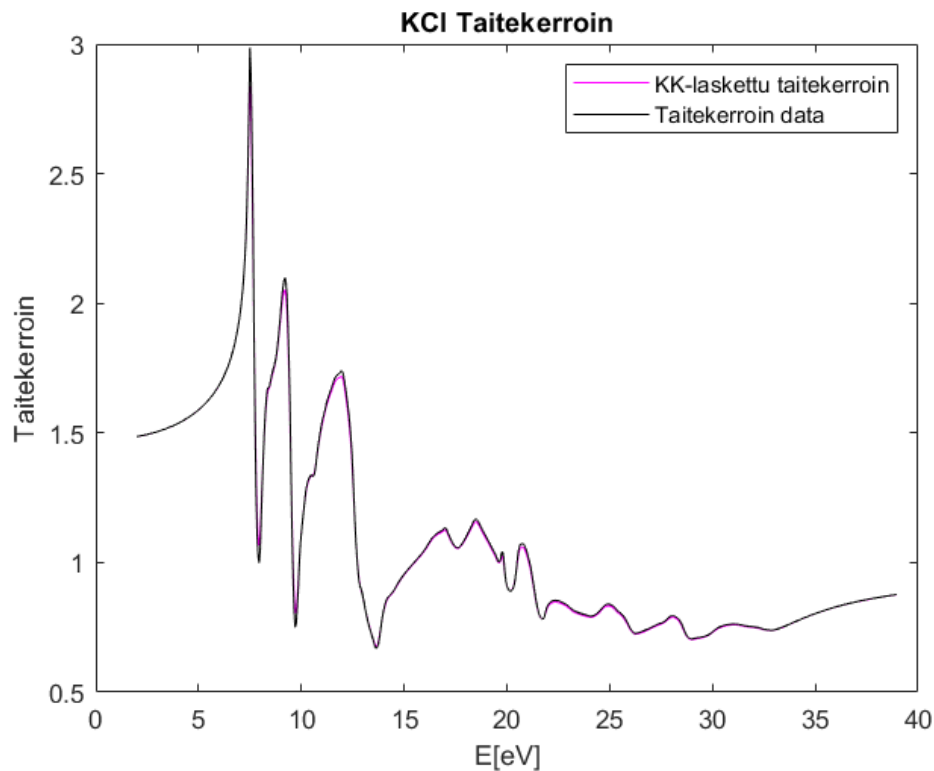
Kompleksinen taitekerroin saadaan kompleksisen reflektiivisyyden avulla käyttäen mittauksessa nolla kulmaa:

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \frac{1 - r(\omega, \theta = 0)}{1 + r(\omega, \theta = 0)}. \quad (20)$$

Myös ekstinktiokerroin saadaan laskettua heijastusmittauksessa laskemalla kompleksisesta taitekertoimesta sen imaginääriosia.

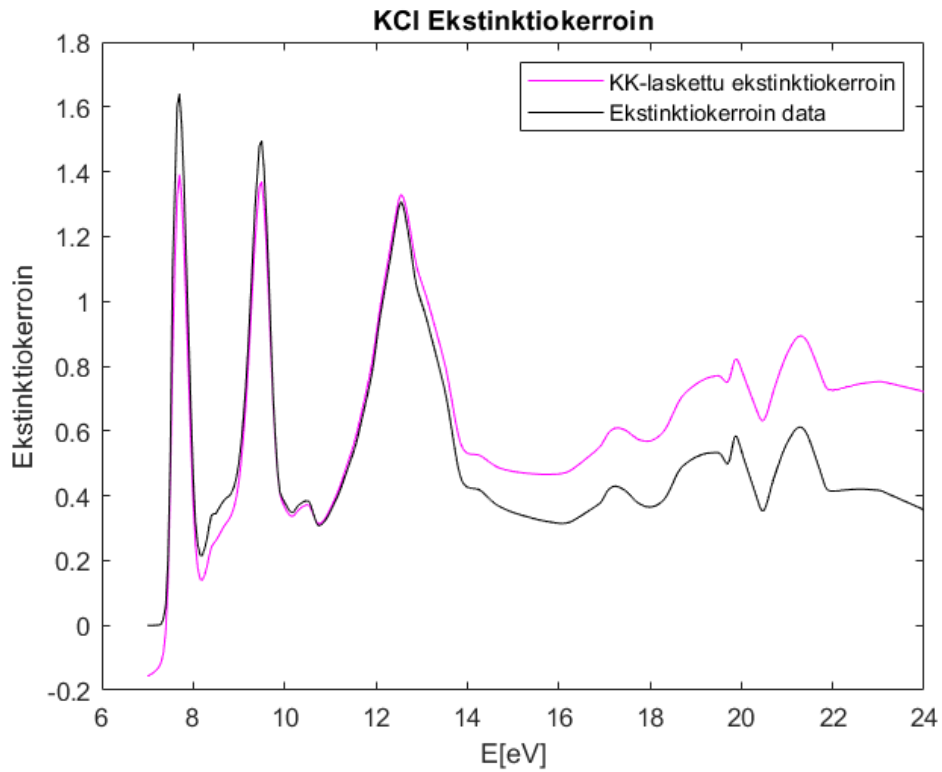
### 3 TULOKSET

Kramers-Kronig-relaatioilla voidaan selvittää kompleksisen funktion reaali-osa, kun imaginääriosa tiedetään ja päinvastoin. Läpäisy spektroskopiamittauksessa tyypillisesti mitataan aineen ekstinktiokerroin, ja KK-relaatioita käyttäen voidaan selvittää taitekerroin. KK-laskennalla valmiista KCl:n ekstinktiodatasta on selvitetty taitekerroin ja verrattu tulosta valmiiseen taitekerroindataan kuvassa 4. Kuvassa musta käyrä kuvaa valmisdatan taitekerrointa ja violetti käyrä kuvaa ekstinktiokertoimesta laskettua taitekerrointa. Kuvaajat on esitetty energian funktiona.



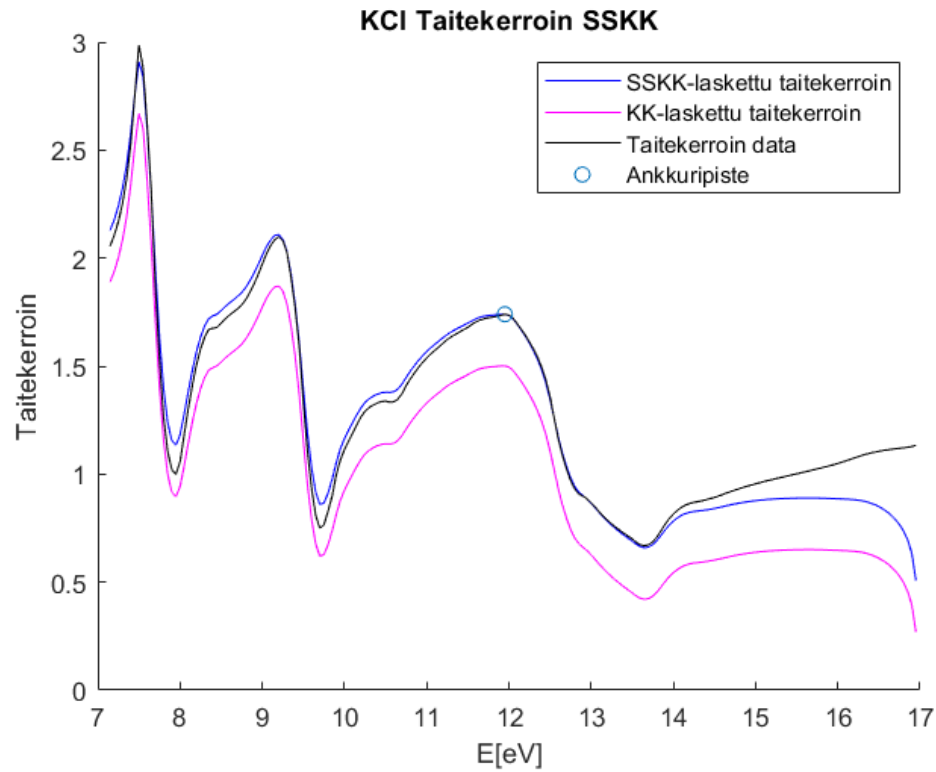
**Kuva 4.** Kramers-Kronig-relaatioilla laskettu taitekerroin KCl:n ekstinttiokerroin datasta ja alkuperäinen KCl:n taitekerroindata.

Laskenta on tehty myös päinvastoin valmiille KCl:n taitekerroindatalle selvittämällä tästä aineen ekstinktiokerroindata. Kerrointa on verrattu alkuperäiseen ekstinktiokerroindataan, mikä nähdään kuvassa 5.



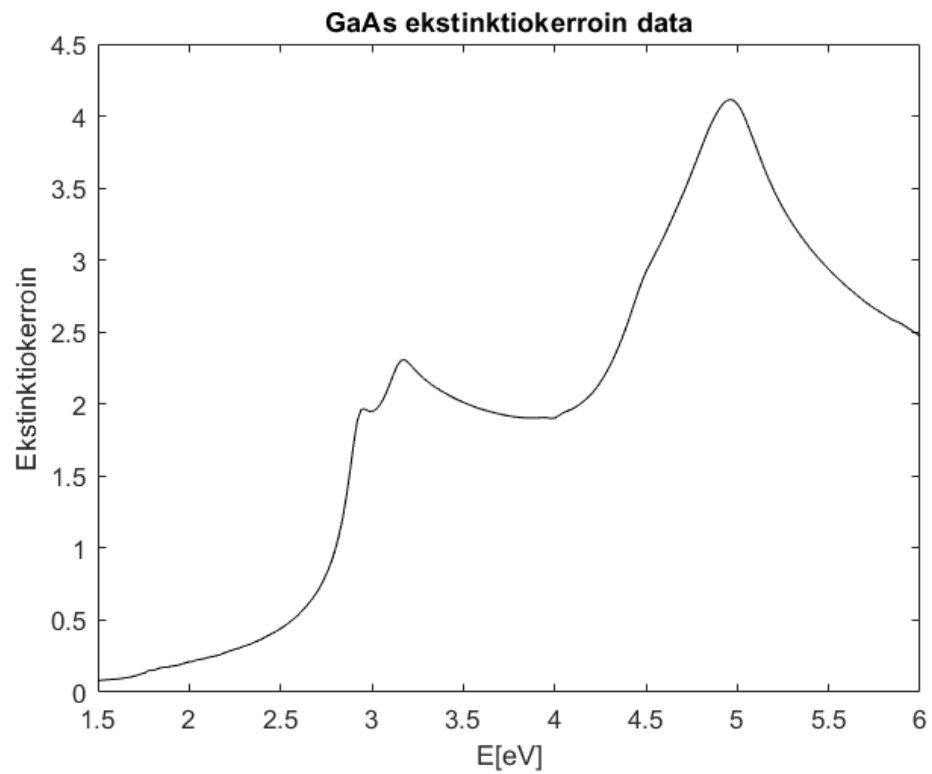
**Kuva 5.** Kramers-Kronig-relaatioilla laskettu ekstinktiokerroin KCl:n taitekerroin datasta ja alkuperäinen KCl:n ekstinktiokerroindata.

Mittaus alueen ollessa suppea, laskenta ei integraalirajan takia ole optimaalista. Kuvassa 6 sinisellä merkitty käyrä on SSKK-laskennalla laskettu taitekerroin suppeasta ekstinktiokerroindatasta. Violetilla on laskettu samasta ekstinktiokerroindatasta KK-laskennalla taitekerroin ja mustalla on merkitty kaliumkloridin todellinen taitekerroin, johon tuloksia voi verrata.

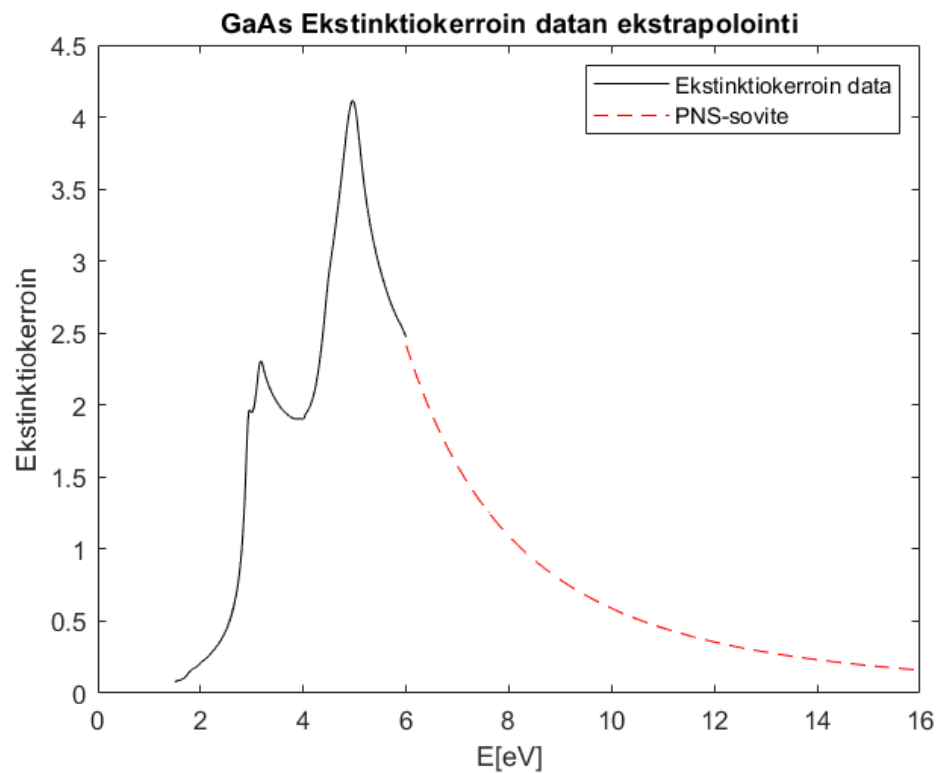


**Kuva 6.** KCl:n taitekertoimen laskentaa suppealla mittausalueella. SSKK- ja KK-laskennan vertailua suppealla mittausalueella.

Mittausalueongelmaan voidaan kehittää ratkaisua myös mittausalueen ulkopuolelta ekstrapoloiden vajaaksi jäänyttä dataa. Laskennassa on käytetty GaAs:n valmisdataa. Ekstrapolointi on suoritettu PNS-menetelmällä, jonka avulla on saatu integroinnille optimaalisempi laskenta-alue. Kuvassa 7 nähdään, GaAs:n ekstinktiokerroin data. Mittausalue on suppea, sekä datan loppupään arvot poikkeavat reilusti nollostaa. Kuvassa 8 valmisdataa on ekstrapoloitu, mikä näkyy kuvassa katkoviivalla. Ekstrapolointi on tehty PNS-sovituksella.



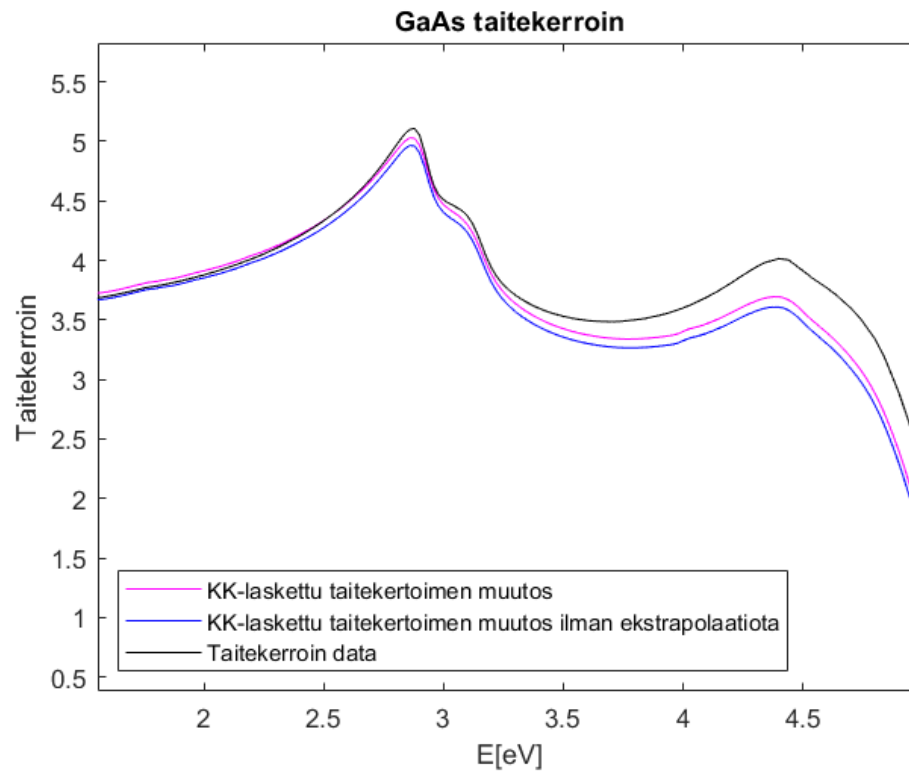
**Kuva 7.** GaAs:n ekstinktiokerroin data. Mittausalue on suppea ja integrointialue ei ole optimaalinen.



**Kuva 8.** GaAs:n ekstinktiokerroin ja PNS-menetelmällä laskettu ekstrapolaatio.

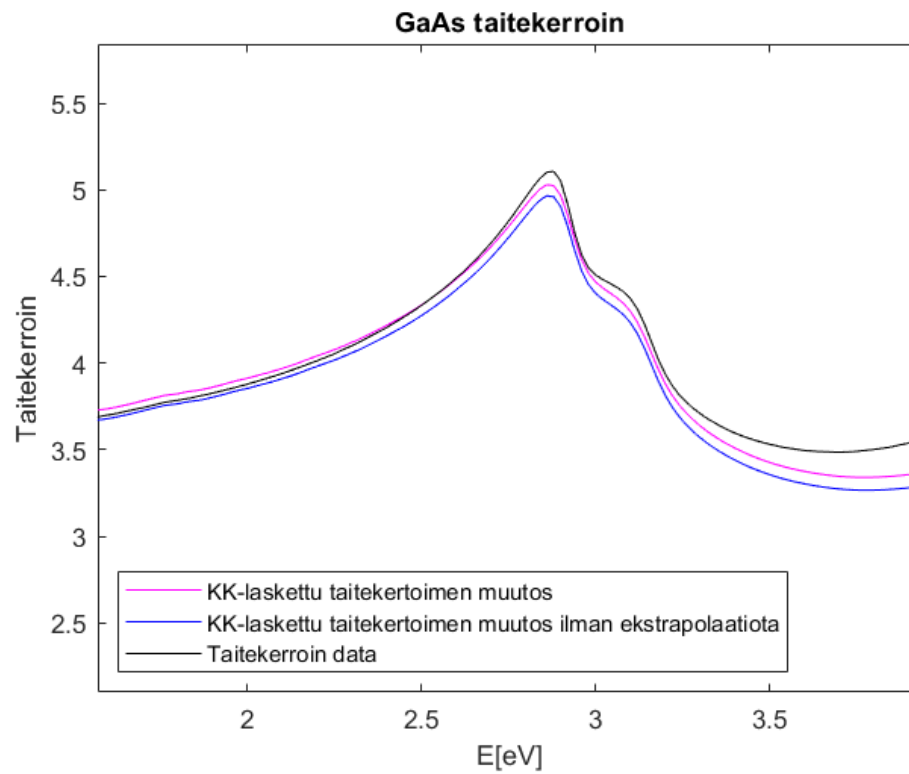


Kuvassa 9 on laskettu KK-laskennalla GaAs:n taitekerroin suppeasta ekstinktiokerroindatasta ja ekstrapoloidusta datasta, sekä verrattu näitä galliumarsenidin alkuperäiseen taitekerroindataan.



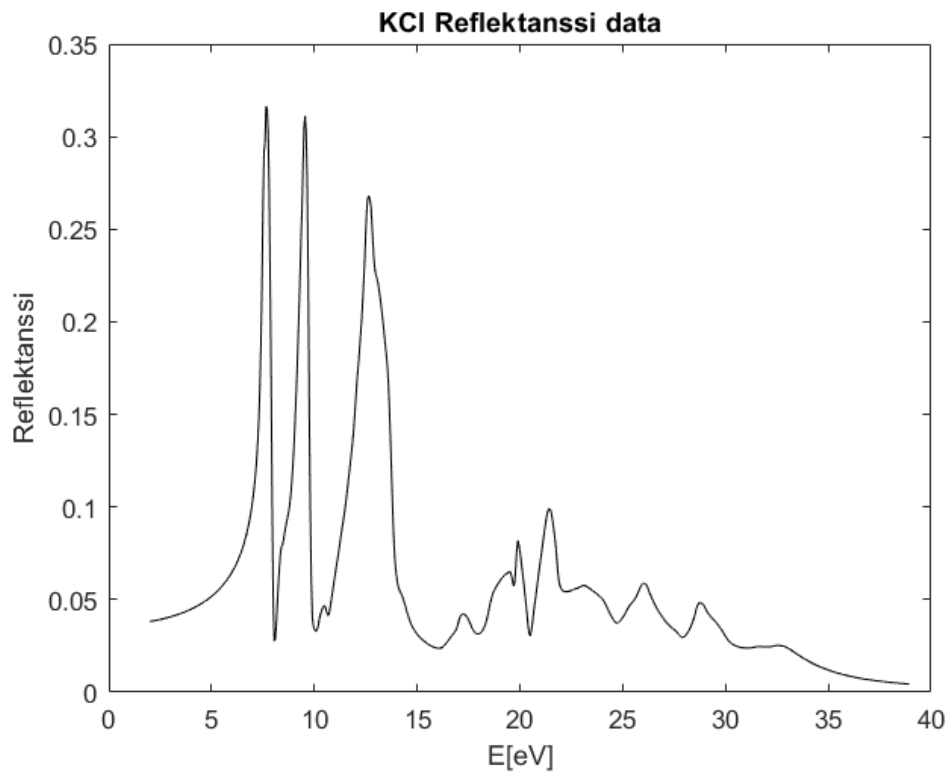
**Kuva 9.** GaAs:n taitekerroin laskettuna KK-laskennalla ekstrapoloidulle datalle ja suppealle datalle.

Kuvassa 10 näkyy tarkemmin ero KK-laskennalle suppean mittausalueen datan ja ekstrapoloidun datan välillä. Sinisellä on merkattu taitekertoimen laskenta ilman datan esikäsittelyä ja violetilla laskenta ekstrapoloidulle datalle. GaAs:n alkuperäinen taitekerroin data on merkitty mustalla vertailu pohjaksi.



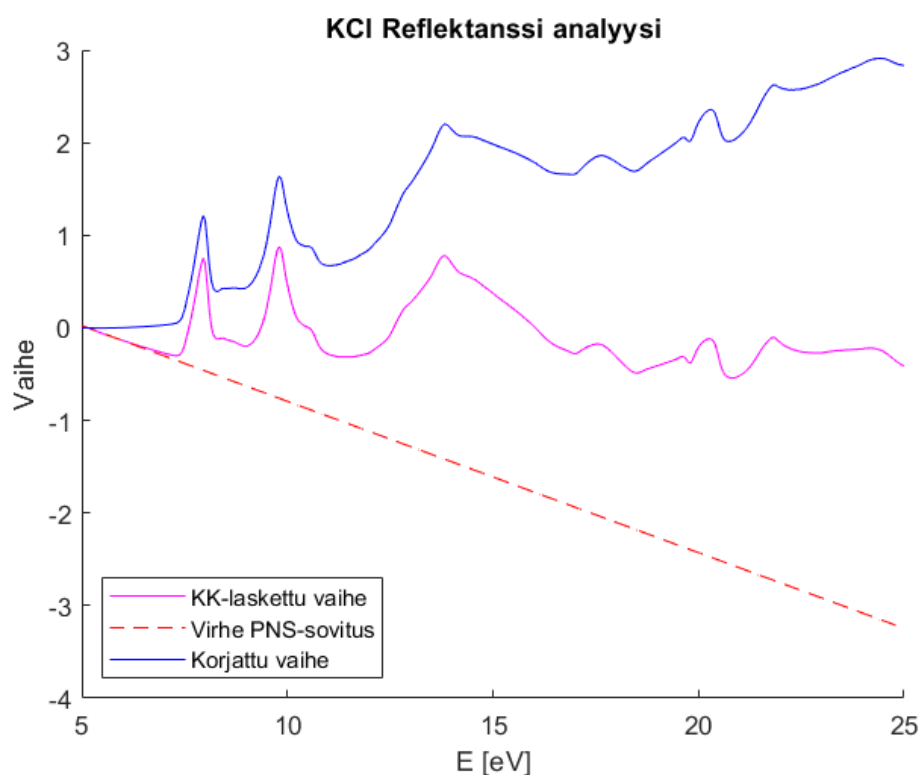
**Kuva 10.** GaAs:n taitekerroin laskettuna KK-laskennalla ekstrapoloidulle datalle ja suppealle datalle. Lähennetty kuva taitekertoimen kuvaajasta.

Heijastusspektroskopiassa mitataan aineen reflektanssia, josta saadaan Kramers-Kronig-laskentaa hyväksi käyttäen selvitettyä funktion vaihe. Kuvassa 11 on KCl:n reflektanssi data, jolle laskenta tehdään. Saatu vaihe ei kuitenkaan vastaa täysin todellista vaihetta.



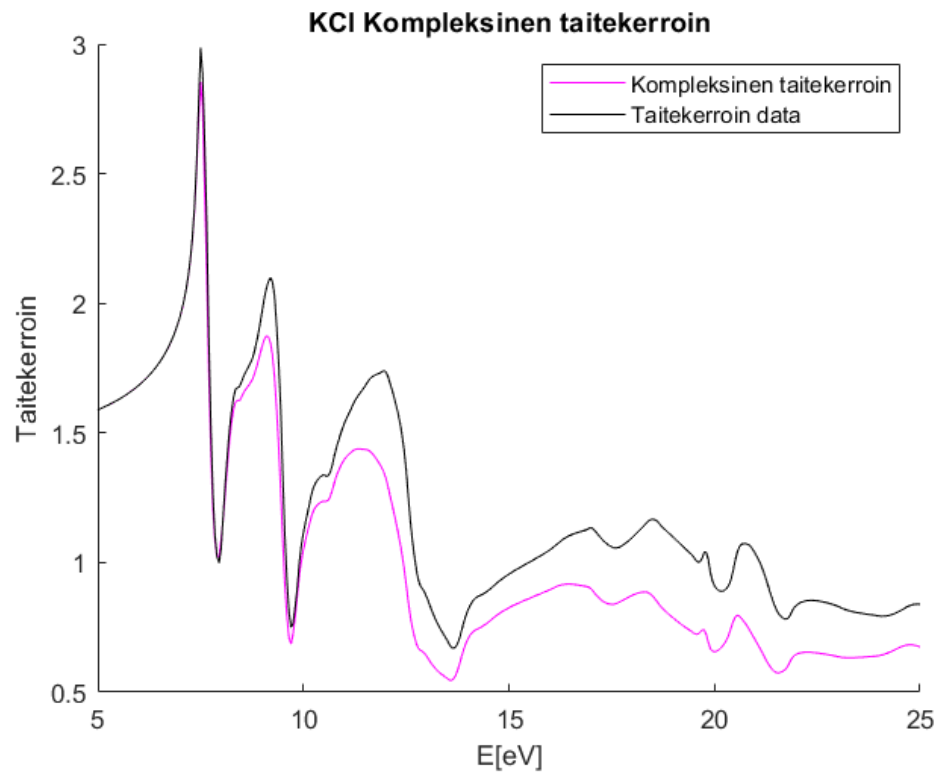
**Kuva 11.** KCl:n reflektanssidata.

PNS-menetelmällä voidaan laskea selvitetyn vaiheen virhe suorittamalla vaiheen ja virheen vähennys. Kuvassa 12 violetti käyrä on suoraan reflektanssi datasta KK-laskennalla saatu vaihe. PNS-sovituksella tehty virhe suora on kuvattu katkoviivalla ja virheen avulla on laskettu todellinen vaihe, mikä on piirretty kuvassa sinisellä.

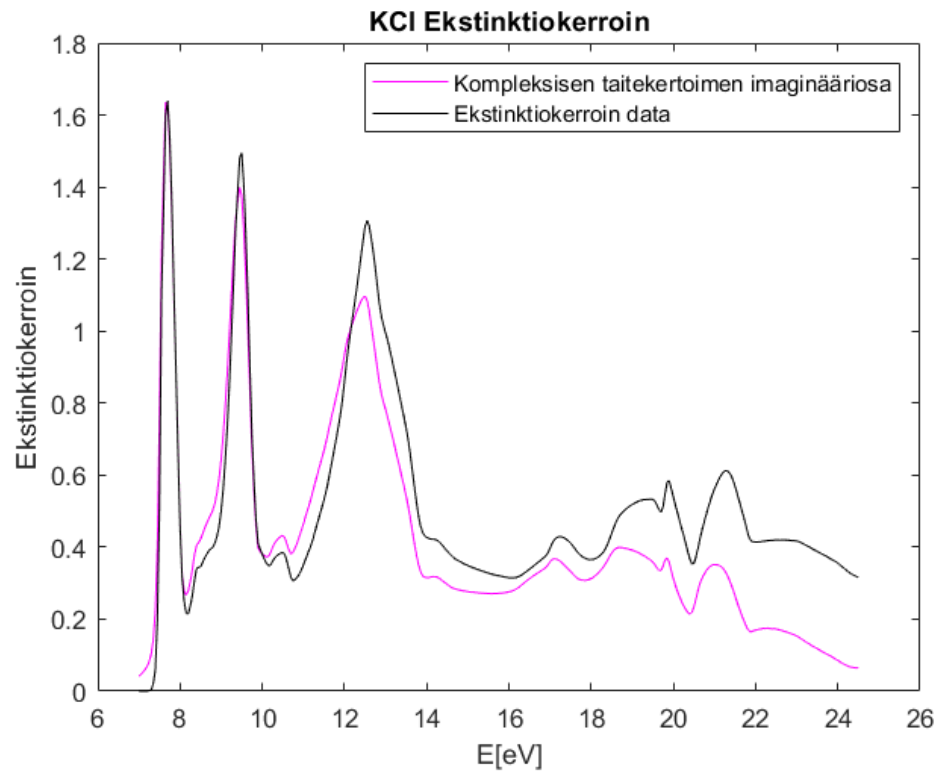


**Kuva 12.** KCl:n reflektanssidatan analysointia. Vaiheen selvitys.

Kompleksinen taitekerroin voidaan laskea saadun vaiheen avulla. Kuvassa 13 violetilla värillä on kuvattu vaiheesta KK-menetelmällä laskettu taitekerroin ja verrattu tätä kaliumkloridin valmiiseen taitekerroindataan. Ekstinktiokerroin saadaan määritettyä kompleksisesta taitekertoimesta, sen ollessa kompleksisen taitekertoimen imaginääriosaa. Kuvassa 14 violetilla värillä on kuvattu aiemmin lasketusta kompleksisesta taitekertoimesta laskettu imaginääriosaa, eli ekstinktiokerroin ja verrattu tätä KCl:n valmiiseen ekstinktiokerroin dataan.



**Kuva 13.** KCl:n KK-laskennalla vaiheesta selvitetty kompleksinen taitekerroin.



**Kuva 14.** KCl:n ekstinktiokerroin on kompleksisentaitekertoimen imaginääriosaa.

## 4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tuloksista voidaan nähdä, että Kramers-Kronig-relaatiot soveltuvat hyvin niin läpäisy- kuin heijastusspektroskopian analysointiin. Mitatusta KCl:n ekstinktiodatasta KK-relaatioilla laskettu taitekerroin vastaa kaliumkloridin alkuperäistä taitekerroindataa. Työssä testattiin myös Kramers-Kronig-laskentaa taitekertoimelle niin, että saatiin laskettua myös KCl:n ekstinktiokerroin ja verrattiin tätä aineen alkuperäiseen ekstinktiokerroindataan. Kuvissa 4 ja 5 nähdään, että laskenta toimii onnistuneesti. Virhettä tulee hieman ja se johtuu todennäköisimmin mittausalueesta. KK-laskenta perustuu integraalilaskentaan ja käytännön mittauksella on aina tietty rajattu väli, millä mittaus pystytään toteuttamaan. Teoreettinen laskenta vaatii integroinnin nolasta äärettömään, mutta tämä ei ole käytännön mittauksissa mahdollista, mikä näkyy pienenä epätarkkuutena laskennoissa.

Suppean mittausalueen ongelmaa KK-analyyseissä on selvitetty tässä työssä subtraktiivisella Kramers-Kronig-laskennalla ja mittausdatan ekstrapoloinnilla. SSKK-relaatioita voidaan käyttää mittausalueen ollessa suppea, mutta se tarvitsee toimiakseen ankkuripisteen mittausalueelta. Työssä SSKK:n laskentaa testattiin KCl:n mittausalueelle välille 7-17 eV selvittäessä taitekerrointa ekstinktiokerroindatasta. Ankkuripiste valittiin mittausalueen sisäpuolelta, eli tiedettiin yksi taitekertoimen arvo halutussa pisteessä. Kuvasta 6 nähdään, että SSKK-laskenta käyttäytyy suppealla mittausvälillä KK-laskentaa paremmin.

Mittausalueongelmaa ratkottiin myös ekstrapoloitujen GaAs:n lyhyeksi jäänyttä ekstinktiodataa. Ekstrapolointi tehtiin PNS-menetelmällä, missä datan loppupään pisteistä tehtiin käyrälle sovitus. KK-laskenta tehtiin alkuperäiselle ekstinktiodatalle ja ekstrapoloitulle datalle taitekerrointa selvittäessä. Kuvista 9 ja 10 nähdään, että ekstrapoloitujen datan KK-laskenta antaa hieman tarkemman tuloksen kuin pelkkä KK-laskenta suppealle galiumarsenidin datalle.

Heijastusmittauksessa Kramers-Kronig-relaatioita käytettiin vaiheen laskennassa. Mitatusta reflektanssi datasta luonnollisella logaritmillä hajoitettiin reflektiivisyys reaali- ja imaginääriosaan niin, että saatiin eroteltua reflektiivisyydestä amplitudi ja vaihe. Kuvasta 12 nähdään, että KK-laskennalla laskettussa vaiheessa on virhettä, sillä se saa negatiivisia arvoja. Vaiheelle on tehty virhesovitus PNS-menetelmällä ja vähennetty virhe lasketusta vaiheesta. Heijastusspektroskopiasa vaiheen laskemiseksi voitaisiin Kramers-Kronig-relaatioiden lisäksi käyttää myös muita laskentamenetelmiä, kuten maksimi-entropia-menetelmää (MEM).

Vaiheen selvityksen jälkeen kaavan 20 mukaisesti kompleksinen taitekerroin saadaan laskettua kompleksisen reflektiivisyyden avulla, kun heijastuskulma on nolla. Kuvassa 13 on ver-

tailtu laskettua KCl:n taitekerrointa alkuperäiseen kaliumkloridin taitekerroin dataan. Kuvaaaja käyttäytyy halutulla tavalla, mutta pientä virhettä tulee luultavasti osittain vaiheen KK-laskennasta. Ekstinktiokerroin on kompleksisen taitekertoimen imaginääriosa ja tätä on vertailtu kuvassa 14. Myös KCl:n ekstinktiokertoimen kuvaajassa näkyy virhettä, mikä on myös selitettävissä vaiheen KK-laskennassa tulevasta virheestä.

## 5 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli analysoida läpäisy- ja heijastusspektroskopiassa käytettäviä laskentamenetelmiä, joista tarkemmin Kramers-Kronig-relaatioita kyseisten spektrien analysoinnissa. KCl:n ja GaAs:n spektrien valmisdataa analysoitiin KK-relaatioilla ja selvitettiin näiden optisia ominaisuuksia, sekä vertailtiin saatuja tuloksia alkuperäiseen dataan. Työ rajattiin keskittymään Kramers-Kronig-relaatioiden käyttöön optisten vakioiden selvittämisessä.

Työ aloitettiin läpäisy- ja heijastusspektroskopian teoria osuudella, jossa käsiteltiin spektrien analysointia fysikaalisesta ja matemaattisesta näkökulmasta, sekä käytiin lyhyesti lävitse spektrien mittausjärjestelyt. Läpäisy-spektrin analysoinnissa laskettiin Kramers-Kronig-relaatioilla valmiista KCl:n ekstinktiokerroindatasta taitekerroin ja päinvastoin, sekä verrattiin tuloksia kaliumkloridin alkuperäiseen dataan. KK-laskennalla saadut tulokset olivat osuvia alkuperäisen datan kanssa. Pienen virheen arvioitiin johtuvan laskennassa käytetystä suppeasta mittausalueesta. Mittausalueongelmaa ratkottiin subtraktiivisilla Kramers-Kronig-relaatioilla ja mitatun datan ekstrapoloinnilla.

Heijastusspektrin analysoinnissa Kramers-Kronig-relaatioita käytettiin vaiheen selvittämistä varten. KK-laskennalla saatua vaihetta käsiteltiin virhe sovituksella, joka tehtiin PNS-menetelmällä. Virhekorjatun vaiheen avulla selvitettiin KCl:n taite- ja ekstinktiokerroin. Työn laskenta ja analysointi tehtiin Matlab-avusteisesti. Tuloksina voidaan osoittaa Kramers-Kronig-relaatioiden toimivuus läpäisy- ja heijastusspektrien analysoinnissa.



## Lähteet

- [1] J. M. Carcione, F. Cavallini, J. Ba, W. Cheng ja A. N. Qadrouh. “On the Kramers-Kronig relations”. *Rheologica Acta* 58 (2019), s. 21–28.
- [2] P. G. Cielo. *Optical Techniques for Industrial Inspection*. Academic Press, INC, 1988. ISBN: 0121746550.
- [3] C. Fullner, M. H. Adib, S. Wolf ja J. Nassir Kemal. “Complexity Analysis of the Kramers-Kronig Receiver”. *Journal of Lightwave Technology* 37.17 (syyskuu 2019), s. 4295–4307.
- [4] V. Lucarini, J. Saarinen, K.-E. Peipponen ja E. M. Vartiainen. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. Berlin: Springer, 2004. ISBN: 9783540804819.
- [5] I. E. Matyash, I. A. Minailova ja O. N. Mishchuk ans B. K. Serdega. “Kramers-Kronig Relations in Representation of Modulation Polarimetry by an Example of the Transmission Spectra of GaAs Crystal”. *Optics and Spectroscopy* 123.6 (kesäkuu 2017).
- [6] A. Mohammed. “Kramers-Kronig Calculations for Linear and Nonlinear Optics of Nanostructured Methyl Violet (CI-42535): New Trend in Laser Power Attenuation Using Dyes”. *Physica, B, Condensed matter* 552 (2019), s. 62–70.
- [7] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. San Diego: CA: Academic, 1998.
- [8] K. -E. Peipponen, E. M. Vartiainen ja T. Asakura. *Dispersion, Complex Analytisis and Optical Spectroscopy*. Vol. 147. Springer, 2004. ISBN: 3540645225.
- [9] W. J. Smith. *Modern Optical Engineering*. New-York: McGraw-Hill, Inc, 1990. ISBN: 0070591741.
- [10] E. M. Vartiainen ja K. -E. Peipponen. “Optical and terahertz spectra analysis by the maximum entropy method”. *Reports on Progress in Physics* 76 (2013), s. 066401.

- [11] E. M. Vartiainen, K. -E. Peipponen ja T. Asakura. "Comparison between the optical constants obtained by the Kramers-Kronig analysis and maximum entropy method: infrared optical properties of orthorhombic sulfur". *Applied Optics* 32.7 (maaliskuu 1993), s. 1126–1129.
- [12] E. M. Vartiainen, K. -E. Peipponen ja T. Asakura. "Phase Retrieval in Optical Spectroscopy: Resolving Optical Constants from Power Spectra". *Applied Spectroscopy* 50.10 (1996), s. 1283–1289.

# Kuvat

1	Spektrofotometri . . . . .	7
2	Reflektometri kiinteän näytteen mittauksessa . . . . .	10
3	Reflektometri nestemäisen näytteen mittauksessa . . . . .	11
4	KCl:n taitekertoimen laskentaa . . . . .	13
5	KCl:n ekstinktiokertoimen laskentaa . . . . .	14
6	KCl:n taitekertoimen SSKK-analyysi . . . . .	15
7	GaAs:n ekstinktiokerroindatan suppea mittausalue . . . . .	16
8	GaAs:n ekstinktiokerroindatan ekstrapolointi . . . . .	16
9	GaAs:n taitekertoimen laskentaa ekstrapoloinnin avulla . . . . .	17
10	GaAs:n taitekertoimen laskentaa ekstrapoloinnin avulla ja vertailua . . . . .	18
11	KCl:n reflektanssidata . . . . .	19
12	KCl:n reflektanssianalyysi . . . . .	20
13	KCl:n vaiheesta laskettu kompleksinen taitekerroin . . . . .	21
14	KCl:n kompleksisesta taitekertoimesta laskettu ekstinktiokerroin . . . . .	21

Liite 1: Kramers-Kronig (KK), reaaliiosa

```
function rechi=kkrebook2(omega,imchi,alpha)
%The program inputs are the vector of the frequency
%(or energy) components, the vector of the imaginary
%part of the susceptibility under examination, and
%the value of the moment considered.
%The two vectors must have the same length
%and the frequency vector omega must be equispaced.
%If not, apply MATLAB functions such as interp.
%If imchi is the imaginary part of a linear susceptibility,
%alpha must be 0.
%If imchi is the imaginary part of the nth
%harmonic generation susceptibility, alpha=0,1,..2n.
%If imchi is the imaginary part of a pump and probe
%susceptibility, alpha=0 or 1.
%This files accompanies the book
%"Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research"
%by Lucarini, V., Saarinen, J.J., Peiponen, K.-E., Vartiainen, E.M.
%Springer, Heidelberg, 2005
%where the theory and applications are fully developed.
%The output is the estimate of the real part as obtained
%with K-K relations.
%This software is distributed under the GNU licence agreement
%by Valerio Lucarini
%email: lucarini@alum.mit.edu
%University of Camerino
%Department of Mathematics and Computer Science
%Camerino, Italy

if size(omega,1)>size(omega,2);
omega=omega';
end; if size(imchi,1)>size(imchi,2);
imchi=imchi';
end;
%Here the program rearranges the two vectors so that,
%whichever their initial shape, they become row vectors.
g=size(omega,2);
%Size of the vectors.%
rechi=zeros(size(imchi));
%The output is initialized.
a=zeros(size(imchi));
b=zeros(size(imchi));
%Two vectors for intermediate calculations are initialized
deltaomega=omega(2)-omega(1);
%Here we compute the frequency (or energy) interval
j=1;
```

```

betal=0;
for k=2:g;
b(1)=betal+imchi(k)*omega(k)^(2*alpha+1)/(omega(k)^2-omega(1)^2);
betal=b(1);
end;
rechi(1)=2/pi*deltaomega*b(1)*omega(1)^(-2*alpha);
%First element of the output: the principal part integration
%is computed by excluding the first element of the input
j=g;
alpha1=0;
for k=1:g-1;
a(g)=alpha1+imchi(k)*omega(k)^(2*alpha+1)/(omega(k)^2-omega(g)^2);
alpha1=a(g);
end;
rechi(g)=2/pi*deltaomega*a(g)*omega(g)^(-2*alpha);
%Last element of the output: the principal part integration
%is computed by excluding the last element of the input
for j=2:g-1; ;
%Loop on the inner components of the output vector.
alpha1=0;
betal=0;
for k=1:j-1;
a(j)=alpha1+imchi(k)*omega(k)^(2*alpha+1)/(omega(k)^2-omega(j)^2);
alpha1=a(j);
end;
for k=j+1:g;
b(j)=betal+imchi(k)*omega(k)^(2*alpha+1)/(omega(k)^2-omega(j)^2);
betal=b(j);
end;
rechi(j)=2/pi*deltaomega*(a(j)+b(j))*omega(j)^(-2*alpha);
end;
%Last element of the output: the principal part integration
%is computed by excluding the last element of

```

## Liite 2: Kramers-Kronig (KK), imaginääriosa

```
function imchi=kkimbook2(omega,rechi,alpha)
%The program inputs are the vector of the frequency (or energy)
%components, the vector of the real part of the susceptibility
%under examination, and the value of the moment considered.
%The two vectors must have the same length
%and the frequency vector omega must be equispaced.
%If not, apply MATLAB functions such as interp.
%If rechi is the real part of a linear susceptibility,
%alpha must be 0.
%If rechi is the real part of the nth
%harmonic generation susceptibility, alpha=0,1,..2n.
%If rechi is the real part of a pump and probe
%susceptibility, alpha=0 or 1.
%This files accompanies the book
%"Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research"
%by Lucarini, V., Saarinen, J.J., Peiponen, K.-E., Vartiainen, E.M.
%Springer, Heidelberg, 2005
%where the theory and applications are fully developed.
%The output is the estimate of the imaginary part as obtained
%with K-K relations.
%This software is distributed under the GNU licence agreement
%by Valerio Lucarini
%email: lucarini@alum.mit.edu
%University of Camerino
%Department of Mathematics and Computer Science
%Camerino, Italy

if size(omega,1)>size(omega,2);
omega=omega';
end; if size(rechi,1)>size(rechi,2);
rechi=rechi';
end;
%Here the program rearranges the two vectors so that,
%whichever their initial shape, they become row vectors.

g=size(omega,2);
%Size of the vectors.%

imchi=zeros(size(rechi));
%The output is initialized.

a=zeros(size(rechi));
b=zeros(size(rechi));
%Two vectors for intermediate calculations are initialized
```

```

deltaomega=omega(2)-omega(1);
%Here we compute the frequency (or energy) interval

j=1;
betal=0;
for k=2:g;
b(1)=betal+rechi(k)*omega(k)^(2*alpha)/(omega(k)^2-omega(1)^2);
betal=b(1);
end;
imchi(1)=-2/pi*deltaomega*b(1)*omega(1)^(1-2*alpha);
%First element of the output: the principal part integration
%is computed by excluding the first element of the input

j=g;
alphal=0;
for k=1:g-1;
a(g)=alphal+rechi(k)*omega(k)^(2*alpha)/(omega(k)^2-omega(g)^2);
alphal=a(g);
end;
imchi(g)=-2/pi*deltaomega*a(g)*omega(g)^(1-2*alpha);
%Last element of the output: the principal part integration
%is computed by excluding the last element of the input.

for j=2:g-1; ;
%Loop on the inner components of the output vector.
alphal=0;
betal=0;
for k=1:j-1;
a(j)=alphal+rechi(k)*omega(k)^(2*alpha)/(omega(k)^2-omega(j)^2);
alphal=a(j);
end;
for k=j+1:g;
b(j)=betal+rechi(k)*omega(k)^(2*alpha)/(omega(k)^2-omega(j)^2);
betal=b(j);
end;
imchi(j)=-2/pi*deltaomega*(a(j)+b(j))*omega(j)^(1-2*alpha);
%Last element of the output: the principal part integration
%is computed by excluding the last element of the input
end;

```

### Liite 3: Subtraktiivinen Kramers-Kronig (SSKK), reaali-osa

```
function rechi=sskkrebook(omega,imchi,omegal,rechil)
%The program inputs are the vector of the frequency
%(or energy) components, the vector of the imaginary
% part of the susceptibility
%under examination, anchor point, the value of the
%real part at the anchor point.
%The two vectors must have the same length
%and the frequency vector omega must be equispaced.
%If not, apply MATLAB functions such as interp.
%Note that the anchor point must be situated in one of the values
%of the vector omega.
%This function uses the function kkrebook2
%The output is the estimate of the
%imaginary part as obtained by using SSKK relations.
%This software is distributed under the GNU licence agreement
%by Valerio Lucarini
%email: lucarini@alum.mit.edu
%University of Camerino
%Department of Mathematics and Computer Science
%Camerino, Italy

if size(omega,1)>size(omega,2);
omega=omega';
end; if size(imchi,1)>size(imchi,2);
imchi=imchi';
end;
%Here the program rearranges the two vectors so that,
%whichever their initial shape, they become row vectors.
g=size(omega,2);
%Size of the vectors.%
k=0;
for j=1:g;
if omega(j)==omegal;
k=j;
end;
end;
%Determination of the anchor point.
rechi=kkrebook2(omega,imchi,0);
%Application of K-K relations
rechi=rechi+(rechil-rechi(k));
%The subtracted relation upgrades the estimate obtained
%with K-K relations.
```



Liite 4: Subtraktiivinen Kramers-Kronig (SSKK), imaginääriosa

```
function imchi=sskimbook2(omega,rechi,omegal,imchi1)
%The program inputs are the vector of the frequency
%(or energy) components, the vector of the real
% part of the susceptibility
%under examination, anchor point, the value of the
%imaginary part at the anchor point.
%The two vectors must have the same length
%and the frequency vector omega must be equispaced.
%If not, apply MATLAB functions such as interp.
%Note that the anchor point must be situated in one of the values
%of the vector omega.
%This function uses the function kkimbook2
%The output is the estimate of the
%real part as obtained by using SSKK relations.
%This software is distributed under the GNU licence agreement
%by Valerio Lucarini
%email: lucarini@alum.mit.edu
%University of Camerino
%Department of Mathematics and Computer Science
%Camerino, Italy

if size(omega,1)>size(omega,2);
omega=omega';
end; if size(rechi,1)>size(rechi,2);
rechi=rechi';
end;
%Here the program rearranges the two vectors so that,
%whichever their initial shape, they become row vectors.
g=size(omega,2);
%Size of the vectors.%
k=0;
for j=1:g;
if omega(j)==omegal;
k=j;
end;
end;
%Determination of the anchor point.
imchi=kkimbook2(omega,rechi,0);
%Application of K-K relations
imchi=imchi+omegal^(-1)*omega.^(1)*(imchi1-imchi(k));
%The subtracted relation upgrades the estimate obtained
%with K-K relations.
```