LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Engineering Science

Laskennallisen tekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

Eetu Jouskari

Kramers-Kronig -relaation soveltaminen lineaarisessa optisessa spektroskopiassa

Ohjaaja: Erik Vartiainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto
School of Engineering Science
Laskennallisen tekniikan koulutusohjelma

Eetu Jouskari

Kramers-Kronig -relaation soveltaminen lineaarisessa optisessa spektroskopiassa

Kandidaatintyö

2021

24 sivua, 6 kuvaa, 0 taulukkoa

Ohjaaja: Erik Vartiainen

Avainsanat: Kramers-Kronig-relaatio; taitekerroin; ekstinktiokerroin; heijastusspektri; spektroskopia

Optinen spektroskopia on laajasti käytetty tutkimusmenetelmä monissa nykypäivän tieteenaloissa ja fysikaalisissa sovelluksissa. Kramers-Kronig (KK) -relaatio on yksi menetelmä ratkaistaessa aineen optisia vakioita aineen läpäisseen tai aineesta heijastuneen sähkömagneettisen säteilyn avulla. Työn tavoitteena on selvittää, kuinka KK-relaatio toimii kolmen eri lineaarisen spektrin tapauksessa. Nämä spektrit ovat taitekerroinspektri, ekstinktiokerroinspektri ja heijastusspektri. KK-relaation taustalla olevan teorian ja yhtälöiden selvittämisen jälkeen tutkittiin käytännössä, kuinka ekstinktiokertoimen datan avulla voidaan laskea taitekerroin hyödyntäen MATLAB:lla luotua funktiota. Saaduista tuloksista huomattiin, että KK-relaation avulla laskettu taitekerroin mukailee hyvin täydellisen taitekertoimen dataa. Tulosten perusteella KK-relaatio on toimiva tapa ratkaistaessa tutkittavan aineen taitekerrointa. KK-relaatioon liittyy myös muutamia ongelmia ja haasteita, etenkin jos tarkastelun kohteena on heijastusspektri.

Sisällys

Symboli- ja lyhenneluettelo **5**

1 JOHDANTO **6**

1.1 Tausta 6

1.2 Työn tavoitteet 6

1.3 Työn rajaukset 6

1.4 Työn rakenne 7

2 MALLIN TEORIA **8**

2.1 Yleistä 8

2.2 Hilbertin muunnos 8

2.3 Cauchyn pääarvo 9

3 KRAMERS-KRONIG-RELAATIO **10**

3.1 Kompleksisen taitekertoimen reaaliosa 12

3.2 Kompleksisen taitekertoimen imaginaariosa 13

3.3 Kompleksifunktion modulinneliö 14

4 KK-RELAATIOIDEN SOVELLUKSIA: MUUTTOLINTUJEN LUOKITUS INFRAPUNASÄTEILYN AVULLA **18**

5 VAIHTOEHTOISET MENETELMÄT **21**

5.1 Maximum entropy method (MEM) 21

5.2 Singly subtractive KK-relaatio (SSKK) 21

5.3 Multiply subtractive KK-relaatio (MSKK) 21

6 JATKOKEHITYS **22**

7 YHTEENVETO **23**

LÄHTEET **24**

Kuvat **25**

Liitteet

Liite: MATLAB-koodi taitekertoimen reaaliosan arviointiin KK-relaation avulla

Symboli- ja lyhenneluettelo

c	valon nopeus tyhjiössä
E	energia
h	Planckin vakio
i	imaginaariosa
k	ekstinktiokerroin
n	taitekerroin
N	kompleksinen taitekerroin
P	Cauchyn pääarvo
θ	vaihe
λ	aallonpituus
π	pii
ω	kulmataajuus
i	saapuva aalto
r	heijastuva aalto
t	läpäisevä aalto
ln	luonnollinen logaritmi
exp	eksponenttifunktio
$\mathbb{R}$	reaalilukujen joukko
∞	ääretön
KCl	kaliumkloridi
KK	Kramers-Kronig
MEM	Maximum entropy method
MSKK	Multiply subtractive KK-relaatio
SSKK	Singly subtractive KK-relaatio
TE	Transverse Electric
TM	Transverse Magnetic

1 JOHDANTO

1.1 Tausta

Valon ja aineen välinen vuorovaikutus on herättänyt kiinnostusta jo vuosia niin luonnonilmiöissä kuin fysikaalisissa tutkimuksissa. Valon sähkömagneettisen säteilyn heijastuminen tutkittavasta aineesta tai aineen läpäisyn luoma spektri tarjoaa valtavasti mahdollisuuksia eri tieteenaloilla. Optista spektroskopiaa voidaan soveltaa tänä päivänä niin molekyylitason tutkimuksessa kuin kaukaisimpienkin taivaankappaleiden kartoittamisessa. Spektroskopian hyödyntäminen tieteessä on kehittynyt valtavasti sen alkupäivistä lähtien, mutta edelleen pystytään luomaan ja löytämään entistä parempia menetelmiä optista spektroskopiaa soveltaen.

Optisessa mittauksessa on usein tarkoituksena selvittää tutkittavan aineen taitekerroin (Lucarini et al. 2005). Taitekerroin on suoraan verrannollinen esimerkiksi nestenäytteen tiheyteen. Näin ollen taitekerroin antaa tietoa aineen perusominaisuuksista. Taitekertoimen selvittämiseksi tarvitaan tietoa niin kompleksisen funktion reaali- kuin imaginaariosasta. Tämän teorian esittivät ensimmäiseksi Kramers ja Kronig 1920-luvulla. Kyseiseen teoriaan ja sen soveltamiseen on tarkoitus tutustua tässä työssä.

1.2 Työn tavoitteet

Tämän työn tavoitteena on perehtyä optiseen spektroskopiaan Kramers-Kronig (KK) -relaation näkökulmasta. Työn tavoitteena on myös havainnollistaa, kuinka spektridataa pystytään analysoimaan käytännössä MATLAB-funktion avulla. Tarkoitus on myös selvittää, minkälaisissa ongelmissa KK-relaatiota voitaisiin hyödyntää tänä päivänä.

1.3 Työn rajaukset

Optinen spektroskopia voidaan jakaa karkeasti lineaariseen ja epälineaariseen spektroskopiaan. Tässä työssä keskitytään pelkästään KK-relaation soveltamiseen lineaarisessa optisessa spektroskopiassa. Spektroskopian osalta keskitytään siihen, kuinka KK-relaatio toimii kolmen erityyppisen spektrin tapauksissa. Nämä kolme spektriä ovat taitekerroinspektri, ekstinktiokerroinspektri ja heijastusspektri. Mallin teorian osalta kartoitetaan, mistä KK-relaatiossa on kyse ja mitä matemaattisia teorioita sen taustalla on käytetty.

1.4 Työn rakenne

Tämä työ koostuu johdanto-kappaleen lisäksi kolmesta pääkappaleesta, joita on tarvittaessa jaettu pienempiin osiin. Lisäksi työn loppupuolella tutustutaan, mitä vaihtoehtoisia menetelmiä voitaisiin hyödyntää tavallisen KK-relaation lisäksi ja kuinka tätä työtä voitaisiin jatkokehittää. Aivan työn lopussa käydään läpi yhteenvetona tämän työn löydöksiä.

Kappaleessa 2 käydään läpi KK-relaation taustalla olevan mallin teoriaa. Aluksi selvitetään, mitä tarkoitetaan optisella spektroskopialla. Kappaleessa 3.1 käydään läpi Hillbertin muunnos, josta KK-relaatio on johdettu. Kappaleessa 3.2 puolestaan esitellään Cauchyn pääarvo, joka on yksi keskeinen osa Hillbertin muunnosta.

Kappale 3 käsittelee KK-relaatiota. Aluksi käydään läpi, mistä KK-relaatio muodostuu ja mitä sen käytössä tulee ottaa huomioon. Seuraavat kappaleet käsittelevät KK-relaatiota eri spektrien tapauksissa. Kappale 4.1 keskittyy kompleksisen taitekertoimen reaaliosaan ja siihen, millainen ratkaisu spektrin datasta ollaan saatu MATLAB:n avulla. Kappale 4.2 keskittyy kompleksisen taitekertoimen imaginaariosaan. Viimeisessä kappaleessa 4.3 paneudutaan siihen, kuinka kompleksifunktion modulinneliötä voidaan hyödyntää, kun ongelmana on ratkaista aaltofunktion vaihe.

Kappaleessa 4 tutustutaan aiempaan tutkimukseen muuttolintujen luokituksesta infrapunasäteilyn avulla (Brydegaard et al. 2013). Kappaleessa tutustutaan, mitkä olivat kyseisen työn lähtökohdat, sekä mitä ja miten tutkimuksella voidaan saavuttaa. Tässä kappaleessa havainnollistetaan myös kyseistä työtä työssä käytettyjen kuvien avulla. Tämän kappaleen tarkoituksena on esitellä perusteellisemmin yksi käytännön ongelma, jossa KK-relaatioita voitaisiin soveltaa.

2 MALLIN TEORIA

2.1 Yleistä

Spektrillä tarkoitetaan sähkömagneettisen säteilyn jakautumista komponentteihin taajuuden, energian, aallonpituuden tai aaltoluvun suhteen. Tunnetuin luonnosta löytyvä esimerkki on valon spektrin jakaantuminen eri väreihin sateenkaaressa. Kun tarkastellaan sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutusta eri materiaalien kanssa, tai kun tutkitaan eri ilmiöitä, puhutaan spetroskopiasta. Tälloin on analysoitu mitattavan kohteen absorboimaa, emittoimaa tai siroamaa säteilyn spektriä. Optisesta spetroskopiasta voidaan puhua siinä vaiheessa kun sähkömagneettinen säteily kuuluu optiseen alueeseen, eli säteily on valoa. Optista spetroskopiaa voidaan hyödyntää tänä päivänä useissa eri tieteenaloissa. Kyseisiä sovellusaloja ovat esimerkiksi astrofysiikka, lääketiede, teollisuusprosessit, kemianteollisuus ja ympäristötutkimus.

2.2 Hilbertin muunnos

Matematiikassa KK -relaatio tunnetaan paremmin nimellä Hilbertin muunnos. Hilbertin muunnos on lineaarinen operaattori, jota käytetään yleisesti singnaalinkäsittelyssä (King 2009).

Useimmat integraalimuunnoksista voidaan kirjoittaa seuraavassa muodossa

$$g(x) = \int_a^b k(x,y)f(y)dy, \tag{1}$$

missä $k(x.y)$:tä kutsutaan yhtälön ytimeksi tai kernelin funktioksi. Kyseisen integraalin rajat voivat olla äärelliset tai äärettömät. Jos yhtälön ytimellä on singulariteetti integroitavalla alueella, on usein mahdollista laajentaa integraalin määritelmää yhtälöstä (1).

Hilbertin muunnoksen määritelmä on

$$Hf(x) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(y)dy}{x-y}, \quad x \in \mathbb{R}. \tag{2}$$

Tämän määritelmän yhtälön ydin on

$$k(x,y) = \frac{1}{\pi(x-y)}, \tag{3}$$

joka on singulaarinen, kun $y = x$. P kuvaa integraalin Cauchyn pääarvoa. Integraali saadaan toimimaan hyvin useimpien funktioiden tapauksessa, jos sen integraatiovälistä poistetaan hyvin pieni osa, kun keskipisteenä on singulariteetti $y = x$. Tällä poistolla on suuri vaikutus muodostaessa integraalia ja olennainen vaikutus tutkittaessa pääarvointegraalia (King 2009).

Hilbertin muunnos $\widehat{f}(t)$ funktiosta $f(t)$ on määritetty

$$\widehat{f}(t) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\tau)}{t-\tau} d\tau, \tag{4}$$

kun integraali on olemassa.

2.3 Cauchyn pääarvo

Hilbertin muunnos määritellään käyttäen Cauchyn pääarvoa P. Cauchyn pääarvo on menetelmä, jolla voidaan osoittaa tiettyjä virheellisiä integraaleja, joita muuten ei pystyttäisi määrittelemään (King 2009). Esimerkiksi Hilbertin muunnoksen tapauksessa integraalia ei pystytä määrittelemään jos pätee $\tau = t$.

Tarkastellaan integraalia, esimerkiksi

$$f(t) = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{dx}{(t-x)}, \tag{5}$$

jossa t saa arvoja väliltä $\alpha - \beta$. Jos tätä integraalia lähdetään tutkimaan epäoleellisen Riemannin integraalin kautta, saadaan

$$\begin{aligned} f(t) &= \lim_{\epsilon \to 0} f(t) \int_{\alpha}^{t-\epsilon} \frac{dx}{(t-x)} + \lim_{\rho \to 0} \int_{t+\rho}^{\beta} \frac{dx}{(t-x)} \\ &= -\lim_{\epsilon \to 0} log\,|t-x|_{\alpha}^{t-\epsilon} - \lim_{\rho \to 0} log\,|x-t|_{t+\rho}^{\beta} \\ &= \lim_{\epsilon \to 0} \lim_{\rho \to 0} log \left| \frac{t-\alpha}{\beta - t} \frac{\rho}{\epsilon} \right|. \end{aligned}$$

Yhtälön tuloksena voidaan saada mitä tahansa arvoja riippuen arvosta $\frac{\rho}{\epsilon}$. Tekemällä pieniä muutoksia yllä olevaan yhtälöön saadaan

$$\begin{aligned} f(t) &= \lim_{\epsilon \to 0} \left[\int_{\alpha}^{t-\epsilon} \frac{dx}{(t-x)} + \int_{t+\epsilon}^{\beta} \frac{dx}{(t-x)} \right] \\ &= log \left| \frac{t-\alpha}{\beta - t} \right|, \end{aligned} \tag{6}$$

joka on määritelty, kun $t \neq \alpha$ ja $t \neq \beta$. Tätä yhtälön rajoittavaa operaatiota kutsutaan integraalin Cauchyn pääarvoksi. Yleisimmät merkinnät, joita käytetään kuvaamaan tätä rajoittavaa operaatiota ovat

$$P \int f(x)dx, \;\; PV \int f(x)dx, \;\; VP \int f(x)dx, \tag{7}$$

ja $f(x)$:llä on singulariteetti aikavälillä jolla integraalia lasketaan. Tämä on

$$P \int_{\alpha}^{\beta} f(x)dx = \lim_{\epsilon \to 0} \left[\int_{\alpha}^{t-\epsilon} f(x)dx + \int_{t+\epsilon}^{\beta} f(x)dx \right],$$

jossa $f(x)$:llä on singulariteetti kohdassa $x = t$.

3 KRAMERS-KRONIG-RELAATIO

Kramers-Kronig (KK) -dispersiorelaatio on yksi periaatteista tutkittaessa valon vuorovaikutusilmiöitä läpinäkyvässä aineessa, kaasuissa, molekyyleissä ja nesteissä (Lucarini et al. 2005). Lineaarisessa optisessa spektroskopiassa KK-relaatiolla on kaksi tyypillistä funktiota riippuen siitä, onko mitattu valo lähetettyä vai heijastunutta. Lähetetyn valon tapauksessa imaginaariosa mitataan ja reaaliosa saadaan KK-relaatiolla. Vain harvoin reaaliosa mitataan ja imaginaariosa lasketaan. Heijastuneen valon tapauksessa intensiteetti mitataan ja vaihe lasketaan tapaukseen sopivalla KK-relaatiolla. Ellipsimetrialaitteella voidaan mitata kokeellisesti, mitä tietoja kompleksisesta funktiosta voidaan saada. Tämän avulla pystytään testaamaan KK-relaatiolla kerätystä datasta saatujen reaali- ja imaginaariosien johdonmukaisuutta (Lucarini et al. 2005).

Kokeellisesti mitatun datan rajallisuus voi aiheuttaa KK-relaation tehokkaassa soveltamisessa ongelmia, koska se vaatisi tietoja koko spektristä. Ongelman helpottamiseksi voidaan integraatiota laajentaa äärettömyyteen havainnollistaakseen herkkyyden käyttäytymistä data-alueen ulkopuolella (Lucarini et al. 2005). Ekstrapoloinnin avulla voidaan päästä järkeviin tuloksiin, mutta asymptoottista käyttäytymistä ei voida valita täysin mielivaltaisesti.

Syy-yhteys on yksi fysiikan keskeisistä periaatteista (Lucarini et al. 2005). Se toteaa, että seuraus ei voi edeltää syytä. Muutos valon absorptiossa aallonpituuden funktiona johtaa valon dispersioon. Lineaarisessa optisessa spektroskopiassa pätee syy-yhteyden periaate, joka hallitsee valon absorptiota ja dispersiota. Näin ollen, jos valon absorptio on mitattu, voidaan siitä johtaa dispersio ja päinvastoin.

Nykyinen tietämys alkuaineiden ja yhdisteiden optisista ominaisuuksista perustuu pitkälti spektrimittaukseen sekä KK-relaatioon. Tällä on ollut vaikutusta esimerkiksi optoelektronisten laitteiden kehittämisessä. Esimerkiksi puolijohteita voidaan kehittää sähkömagneettisen säteilyn ilmaisimia varten. KK-relaatiolla on optiikan lisäksi myös monia muita soveltamisen aloja kuten korkean energian fysiikka, akustiikka, tilastollinen fysiikka ja signaalinkäsittely (Lucarini et al. 2005).

Tarkasteltaessa kompleksisen muuttujan x kompleksista funktiota

$$f(x) = u(x) + iv(x), \tag{9}$$

saadaan Hilbertin muunnokselle pari

$$u(x') = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v(x)}{x - x'} dx, \tag{10}$$

$$v(x') = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{u(x)}{x - x'} dx, \tag{11}$$

missä x on yleensä säteilyn energia tai taajuus, ja $u(x')$ sekä $v(x')$ ovat reaalifunktioita. $u(x')$ kuvaa funktion $f(x)$ reaaliosaa ja $v(x')$ kuvaa funktion $f(x)$ imaginaariosaa. Tällaisen funktion reaaliosat ja imaginaariosat eivät ole itsenäisiä, mutta koko funktio voidaan muodostaa kun tunnetaan vain toinen näistä osista (Peiponen et al. 2009).

KK-relaation tapauksessa kompleksinen lauseke (9) esitetään useimmiten muodossa

$$n(\omega) = n(\omega) + ik(\omega), \tag{12}$$

jossa n on taitekerroin, k on ekstinktiokerroin ja ω on kulmataajuus.

Kulmataajuudella on suora yhteys aallonpituuteen λ

$$\omega = 2\pi\frac{c}{\lambda}, \tag{13}$$

jossa c kuvaa valon nopeutta tyhjiössä.

Taitekertoimen lausekkeessa (12) voidaan muuttujana käyttää kulmataajuuden sijaan myös fotonin energiaa E. Fotonin energialla on myös suora yhteys allonpituuteen

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \tag{14}$$

jossa h kuvaa Planckin vakiota.

Hilbertin muunnoksesta saadaan yleisesti tunnettu muoto KK -relaatiolle, kun kerrotaan molempien integraalien (10) ja (11) osoittajat sekä nimittäjät lausekkeella $\omega' + \omega$ ja käytetään muuttujan x tilalla kulmataajuutta ω. Tälloin tulee ottaa huomioon:

i) parittoman funktion integraali on yhtä suuri kuin nolla koko taajuusalueen yli

ii) parillisen funktion integraali on kaksinkertainen mitattuna nollasta äärettömään koko taajuusalueen yli (Bruzzoni et al. 2002).

Tälloin integraalit (10) ja (11) voidaan ilmaista käyttäen vain positiivisia taajuuksia ja saadaan KK -relaation reaali- ja imaginaariosille lausekkeet

$$n(\omega') = \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\omega k(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2}d\omega, \tag{15}$$

$$k(\omega') = -\frac{2\omega'}{\pi}P\int_0^\infty \frac{n(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2}d\omega \tag{16}$$

Seuraavien ehtojen on täytyttävä, jotta näiden lausekkeiden suhteet toisiinsa olisivat päteviä:

i) Syy-yhteys. Järjestelmän mittaukset sisältävät vain itse aiheutettua signaalia. Toisin sanottuna mittaustuloksien ei tulisi sisältää merkittävästi vääriä lähteitä eli taustakohinaa.

ii) Lineaarisuus. Syötettyjen ja tuotettujen signaalien tulee olla lineaarisia. Tämä tarkoitta sitä että $n(\omega')$ ja $k(\omega')$ täytyy olla riippumattomia häiriöstä.

iii) Vakaus. Järjestelmän on oltava vakaa. Kun häiriöt taustalta poistetaan, on järjestelmän palattava alkuperäiseen tilaansa. Järjestelmän fyysiset ominaisuudet tulee pysyä muuttumattomina ajan suhteen.

iv) Hienous. Funktion todellinen osa $n(\omega')$ ja imaginääriosa $k(\omega')$ täytyy olla äärellisiä, kun $\omega' = 0$ ja $\omega' = \infty$. Niiden täytyy myös olla jatkuvia ja yksiarvoisia muutujalla ω' (Bruzzoni et al. 2002).

3.1 Kompleksisen taitekertoimen reaaliosa

On yleisempää, että mittausdatan tuloksena saadaan kompleksisen taitekertoimen imaginaariosa eli ekstinktiokerroinspektri reaaliosan sijaan. Lausekkeen (15) avulla tästä spektristä voidaan laskea arvot taitekertoimen reaaliosalle.

Seuraavaksi hyödynnetään valmiiksi luotua MATLAB-funktiota, joka on esitelty teoksessa Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research (Lucarini et al. 2005). Kyseinen funktio on esitetty kokonaisuudessaan liitteenä tämän teoksen lopussa. Tarkoituksena on selvittää kaliumkloridin (KCl) reaaliosan taitekerroin. Taitekertoimen reaaliosan laskemiseksi käytetään täydellistä optisten vakioiden dataa, jossa ekstinktiokerroin on esitetty fotonin energian yksikössä eV. Datasta löytyy myös niin sanottu täydellinen taitekertoimen reaaliosa, johon laskettua reaaliosaa voidaan verrata. Täydellinen optisten vakioiden data on peräisin teoksesta Handbook of Optical Constants of Solids (Palik 1985). Tätä dataa ei tarvitse ekstrapoloida, vaan se käy kyseiselle MATLAB-funktiolle sellaisenaan, koska dataa on saatu tarpeeksi laajalta energiakaistalta. Optisten vakioiden data sijoittuu fotonin energian osalta välille 2.000 eV - 38.9497 eV. Energian data on esitetty noin 0.0500 eV:n välein.

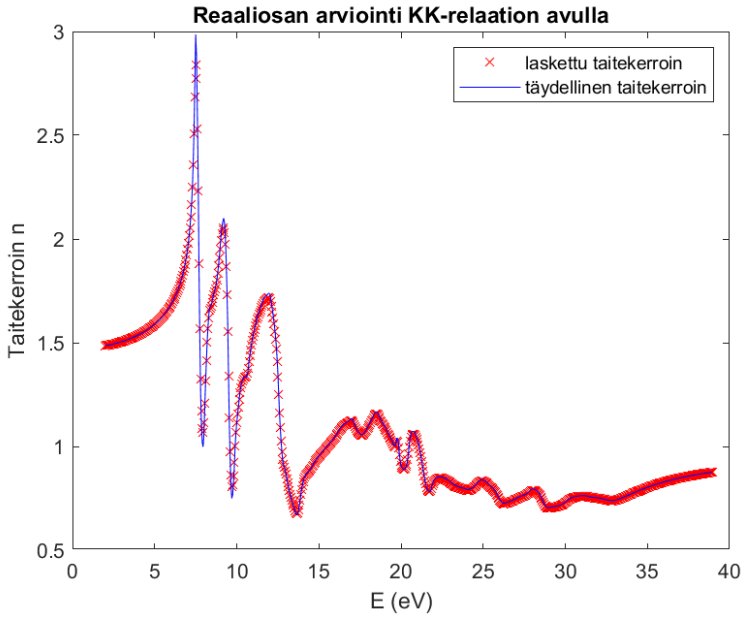
Imaginaariosalle luodulle MATLAB-funtiolla saadaan laskettua KK-relaation avulla datan laajuuden ansiosta taitekertoimen reaaliosan muutos

$$dn(\omega) = n(\omega) - 1. \tag{17}$$

Tästä muutoksesta voidaan edelleen ratkaista melko yksinkertaisesti taitekertoimen reaaliosa

$$n(\omega) = dn(\omega) + 1. \tag{18}$$

Kuvaajassa 1 on esitetty laskemalla saatu taitekertoimen reaaliosa ja datan täydellinen reaaliosa, kun muuttujana on fotonin energia.

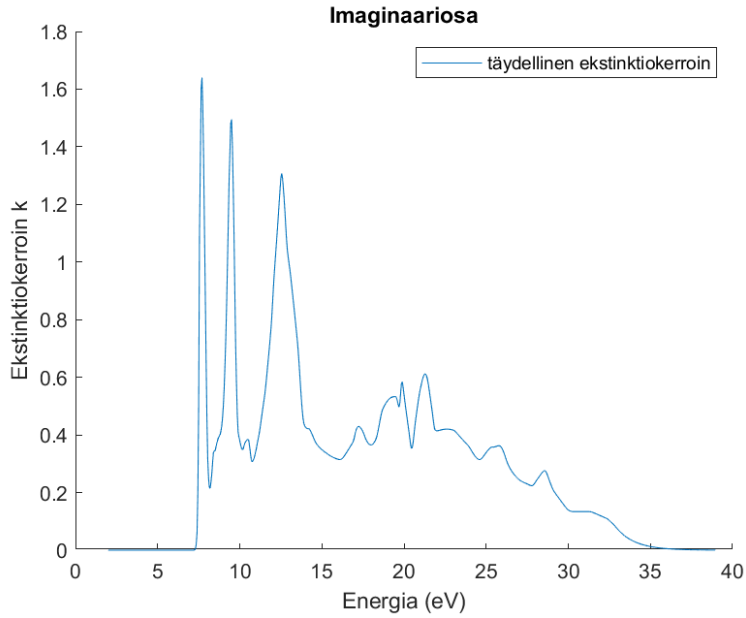


Kuva 1. Taitekertoimen reaaliosa.

Kuvaajasta 1 voidaan havaita, kuinka hyvin KK-relaatiolla laskettu taitekerroin mukautuu täydellisen datan päälle. Tarkemmin katsottuna lasketussa taitekertoimen reaaliosassa on vain hyvin pieniä eroja verrattuna täydelliseen taitekertoimeen.

3.2 Kompleksisen taitekertoimen imaginaariosa

Muodostetaan vertailun vuoksi kuvaaja kompleksisen taitekertoimen imaginaariosasta eli ekstinktiokerroinspektri. Käytetään saman tiedoston (Palik 1985) dataa kuin edellisessä kohdassa taitekertoimen reaaliosan laskemiseen. Näin saadaan muodostettua kuvaaja 2 fotonin energian saadessa arvoja väliltä 2.000 eV - 38.9497 eV.



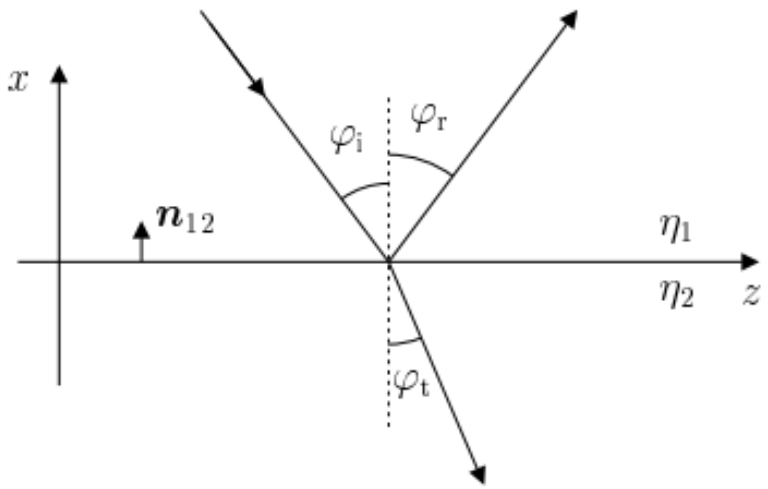
Kuva 2. Taitekertoimen imaginaariosa.

3.3 Kompleksifunktion modulinneliö

Tehospektrillä eli kompleksifunktion modulinneliöllä tarkoitetaan esimerkiksi reflektanssi- eli heijastusspektriä. Heijastusspektroskopian tapauksessa KK-relaatiossa yhdistyvät mitattu heijastuskyky ja heijastuneen aallon vaihe (Lucarini et al. 2005). Kyseiseen tapaukseen kuitenkin liittyy ongelma vaiheen selvittämiseksi.

Sähkömagneettisen säteilyn aallon vaiheen selvittäminen on yksi klassisista ongelmista fysiikan eri aloilla kuten röntgenkuva kristallografia, tähtitiede, kvanttimekaniikka ja spektroskopia (Lucarini et al. 2005). Yleisesti kompleksisen funktion sähkökentän amplitudi pystytään mittaamaan, mutta lisäksi tarvitaan aallon vaihe haluttujen materiaaliominaisuuksien selvittämiseksi.

Oletetaan, että sähkömagneettinen tasoaalto saapuu kahden väliaineen rajalle taajuudella (ω) kuvan 3 esittämällä tavalla. Kuvassa aallon vaiheen (φ) indeksit i, r ja t viittaavat saapuvaan (i), heijastuvaan (r) ja väliaineen läpäisevään (t) aaltoon.



Kuva 3. Sähkömagneettisen tasoaallon saapuminen kahden väliaineen rajalle (Lucarini et al. 2005).

Tutkittavan näytteen optisten vakioiden saamiseksi yleensä mitataan heijastusta ja hyödynnetään dispersiorelaatiota vaiheen selvittämiseksi. Normaalissa tilanteessa valon kompleksinen heijastuvuus $\widehat{r}(\omega)$ näytteen ja tyhjiön rajalla liittyy näytteen kompleksiseen taitekertoimeen perustuen Fresnelin yhtälöihin (Lucarini et al. 2005).

$$r_{TE}(\omega) = \frac{N_1 \cos\varphi_i - N_2 \cos\varphi_t}{N_1 \cos\varphi_i + N_2 \cos\varphi_t}, \tag{19}$$

r_{TE} kuvaa amplitudin heijastuskerrointa TE-polarisoidulle valolle ja

$$t_{TE}(\omega) = \frac{2N_1 \cos\varphi_i}{N_1 \cos\varphi_i + N_2 \cos\varphi_t} \tag{20}$$

kuvaa amplitudin siirtokerrointa TE-polarisoidulle valolle.

$$r_{TM}(\omega) = \frac{N_2 \cos\varphi_i - N_1 \cos\varphi_t}{N_2 \cos\varphi_i + N_1 \cos\varphi_t}, \tag{21}$$

r_{TM} kuvaa amplitudin heijastuskerrointa TM-polarisoidulle valolle ja

$$t_{TM}(\omega) = \frac{2N_1 \cos\varphi_i}{N_1 \cos\varphi_i + N_2 \cos\varphi_t} \tag{22}$$

kuvaa amplitudin siirtokerrointa TM-polarisoidulle valolle. TE viittaa poikittaiseen sähköisesti polarisoituun valoon ja TM viittaa poikittaiseen magneettisesti polarisoituun valoon. N_1 viittaa väliaineen 1 taitekertoimeen ja N_2 viittaa väliaineen 2 taitekertoimeen. Näitä Fresnelin yhtälöitä käytetään laskettaessa heijastuskykyä rajapinnoilta ja läpäisykykyä rajapintojen läpi. Lisäksi kyseisiä yhtälöitä käytetään mahdollisten vaihesiirtojen huomioimiseen rajapinnoilla (Lucarini et al. 2005). Fresnelin yhtälöistä (19) ja (21) saadaan

$$\widehat{r}(\omega) = \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} = \frac{\eta(\omega) - 1 + ik(\omega)}{\eta(\omega) + 1 + ik(\omega)}, \tag{23}$$

jossa η kuvaa taitekertoimen reaaliosaa ja k kuvaa taitekertoimen imaginaariosaa.

Funktio $\widehat{r}(\omega)$ on analyyttisesti jatkuva reaaliakselista kompleksisen kulmataajuustason (ω) yläosaan. Tämä haarapiste on metalleilla kohdassa $\omega = 0$ (Lucarini et al. 2005). Yksi haarautumispisteen vaikutus spektrin vaiheeseen on saatu symmetriasta kompleksisen heijastavuuden suhteen lineaarisesti polarisoidulla valolla

$$\widehat{r}(-\omega^*) = \left[\widehat{r}(\omega)\right]^*. \tag{24}$$

Heijastuskyvyn mittauksesta saadaan yleensä heijastuneen säteen amplitudi, joka on kompleksisen heijastuskyvyn moduulin neliö

$$R(\omega) = \left|\widehat{r}(\omega)\right|^2 = \widehat{r}(\omega)\left[\widehat{r}(\omega)\right]^*. \tag{25}$$

Kompleksinen heijastuvuus voidaan ilmaista muodossa

$$\widehat{r}(\omega) = \left|\widehat{r}(\omega)\right| \exp\left[i\theta(\omega)\right], \tag{26}$$

niin että saadaan

$$\ln\left[\widehat{r}(\omega)\right] = \ln\left|\widehat{r}(\omega)\right| + i\theta(\omega). \tag{27}$$

Valitettavasti funktio on logaritmisesti rajoittunut, jos $|\omega| \to \infty$ eikä se ole neliöön integroitava. Tästä johtuen analogisten dispersiorelaatioiden määrittäminen kompleksisille heijastuvuuksille on vaikeaa. On kuitenkin mahdollista välttää logaritmin rajoittuneisuus.

$$F(\omega) = \frac{\ln\widehat{r}(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} \tag{28}$$

antaa yleisesti tunnetun suhteen kompleksisen heijastuvuuden vaiheelle

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln\left|\widehat{r}(\omega')\right|}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \tag{29}$$

Toisaalta funktio

$$G(\omega) = \ln\widehat{r}(\omega)\left[\frac{1}{\omega - \omega_2} - \frac{1}{\omega - \omega_2}\right] \tag{30}$$

antaa dispersiorelaation kompleksisen heijastuskyvyn amplitudille

$$\ln\left|\widehat{r}(\omega_1)\right| - \ln\left|\widehat{r}(\omega_2)\right| = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega'\theta(\omega')\left[\frac{1}{\omega'^2 - \omega_1^2} - \frac{1}{\omega'^2 - \omega_2^2}\right] d\omega'. \tag{31}$$

Funktiot $\ln\left|\widehat{r}(\omega_1)\right|$ ja $\ln\left|\widehat{r}(\omega_2)\right|$ ovat toisistaan eroavia ja vain niiden keskinen erotus lähentyy (Lucarini et al. 2005).

On otettava huomioon, että tyypillisessä koetuloksen tapauksessa ja puhuttaessa amplitudinheijastuskyvyn modulinneliöstä, ei vaihetta pystytä välttämättä määrittämään kokonaan KK-relaation avaulla. Näin voi käydä esimerkiksi, jos heijastusspektri tallennetaan läpinäkyvän ikkunan läpi (Lucarini et al. 2005). Vaihe-erojen selventämiseksi tutkitaan TM- ja TE-polarisoitua

valoa erikseen. Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että valo tulee ilmasta ja osuu valoa absorboivaan väliaineeseen. Tähän perustuen voimme kirjoittaa seuraavat rajapintaheijastuksen lausekkeet

$$R_{TE} = \left| \frac{\cos\varphi_i - \sqrt{N^2 - \sin^2\varphi_i}}{\cos\varphi_i + \sqrt{N^2 - \sin^2\varphi_i}} \right|^2 \tag{32}$$

$$R_{TM} = \left| \frac{N^2\cos\varphi_i - \sqrt{N^2 - \sin^2\varphi_i}}{N^2\cos\varphi_i + \sqrt{N^2 - \sin^2\varphi_i}} \right|^2 \tag{33}$$

Yleensä vaihe on ratkaistavissa vain jos tarkasteltavalle järjestelmälle asetetaan riittävän suuria rajoituksia (Lucarini et al. 2005). Esimerkiksi vaiheessa on huomattava ero riippuen siitä onko kyseinen ongelma yksiulotteinen vai moniulotteinen tapaus. Optisessa spektroskopiassa vaiheen selvittäminen on yksiulotteinen ongelma ja näin ollen eri tapauksista yksinkertaisin.

Lisäksi heijastusmittaukset $R(\omega) = |r(\omega)|^2$ voidaan tehdä vain rajoitetulla taajuusalueella $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$. Siksi vaihetta $\theta(\omega)$ ei voida määrittää suoraan yhtälöstä (29). Tämä vaatii tietojen ekstrapolointia, koska heijastusarvoja mittausalueen ulkopuolelta ei tunneta. Heijastuskyvyn ekstrapolointi mittausalueen ulkopuolella on kuitenkin ongelmallista ja tapauskohtaista eikä sen avulla saadut tulokset ole aina järkeviä.

4 KK-RELAATIOIDEN SOVELLUKSIA: MUUTTOLINTUJEN LUOKITUS INFRAPUNASÄTEILYN AVULLA

Yöllä muuttavien lintulajien ja niiden sukupuolen tunnistaminen on osoittautunut haasteelliseksi tehtäväksi (Brydegaard et al. 2013). Monia tapoja on yritetty hyödyntää, mutta tarkempien tulosten saamiseksi voi vastaus löytyä spektroskopiasta. Lintujen tunnistamisessa hyödynnetään eri lajien höyhenpeitteiden väritystä. Infrapunaspektroskopian avulla pystytään rakentamaan todellisuutta kuvaava malli kyseisen tutkimuksen kohteena olleesta lintulajista.

Eri lintulajeja on noin 10 000 ja niiden koko vaihtelee siipivälin osalta 64 mm:stä aina 3,5 metriin saakka. Eri lintulajeja on havaittu 500 metriä merenpinnan alapuolella sekä aina 12 kilometrissä merenpinnan yläpuolella (Brydegaard et al. 2013). Lajin sisäinen ulkonäkö vaihtelee lisäksi sukupuolen, iän, vuodenajan, sekä ravinnon välillä. Muuttolinnut voivat matkata parhaimmillaan jopa 74 000 kilometriä vuodessa. Muuttolinnuilla on näin ollen suuri vaikutus globaalissa geenivirrassa, koska ne kuljettavat mukanaan kasvien siemeniä, loisia, bakteereja ja viruksia. Tästä johtuen muuttolintujen liikehdintää on tarpeellista tutkia maatalouden sekä ihmisten ja muiden eläinten terveyden kannalta.

Lintujen liikkumista seurataan tällä hetkellä enimmäkseen nappaamalla ja merkitsemällä renkailla, radiolähettimillä tai -tunnisteilla, aurinkolokeroilla tai globaalilla paikannuksella (Brydegaard et al. 2013). Merkitsemättömiä yksilöitä on edelleen hankala seurata, koska suurin osa lajeista muuttavat öisin. Näiden lajien havaitsemiseksi voidaan hyödyntää kuun hämärtymistä, lämpökuvaa tai tutkaa. Saatu tieto sisältää linnun korkeuden, liikkumissuunnan, siipien lyöntitaajuuden ja muodon. Vielä tarkempaa tietoa lintulajeista ja niiden sukupuolesta voidaan hankkia tutkimalla höyhenpeitteen mikrorakennetta.

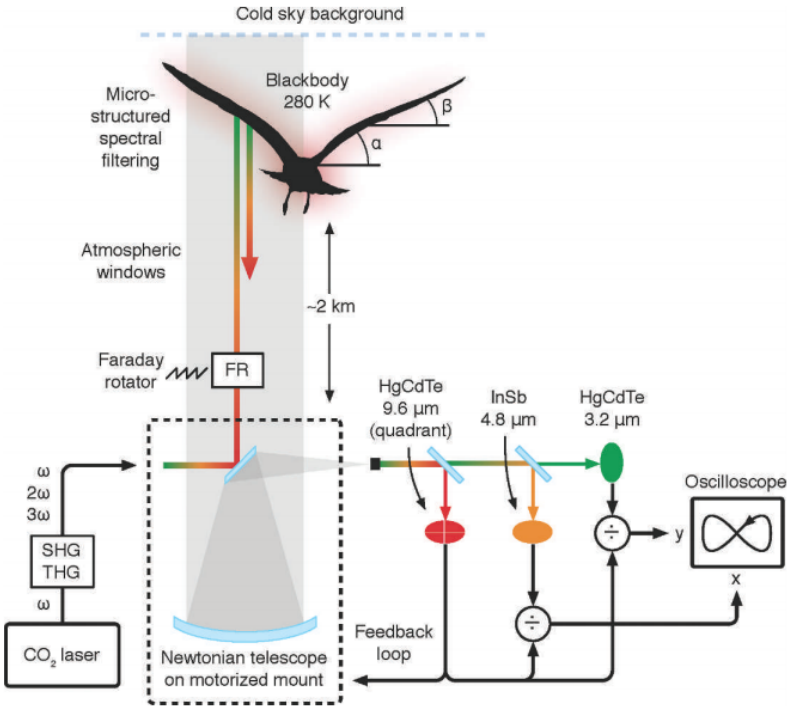
Ultraviolettisäteilyn eri kaistoja on hyödynnetty tutkittaessa lintuja jo viimeisen vuosisadan aikana, mutta tiettyjä infrapuna-alueita $(0,7-25\mu m)$ ei olla hyödynnetty (Brydegaard et al. 2013). Useiden lintulajien siipihöyhenien läpäisykykyä mitattiin Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopialaitteen avulla. Yksittäisiä höyheniä mitattiin muuttamalla säteilyn tulokulmaa -50 asteen ja 50 asteen välillä.

Jos esimerkiksi yritetään selvittää valovuosien päässä sijaitsevien tähtien atomikoostumusta, voidaan tietoa kerätä pikometrien kokoisista atomeista säteilevän valon spektrin avulla (Brydegaard et al. 2013). Monispektristä molekyylikuvantamista sovelletaan myös laajasti maan kaukokartoittamisessa satelliittien avulla. Esimerkiksi vain satojen nanometrien kokoisia aerosoleja voidaan tutkia kilometrien etäisyydeltä pienikokoisten hiukkasten sirontaominaisuuden ansiosta. Tätä hyödynnetään muunmuassa maapallon lumipeitteen iän arvioinnissa.

Erilaisten taajuuksien johdosta haijastuksessa esiintyy tiettyjä häiriöilmiöitä. Näitä voivat olla rakennevärit, monisäteiset häiriöt, vaikutukset ohutkalvoon ja diffraktio (Brydegaard et al. 2013). Nämä ilmiöt voivat luoda hallitsevia ominaisuuksia spektrin heijastuvuudessa. Spektrio-

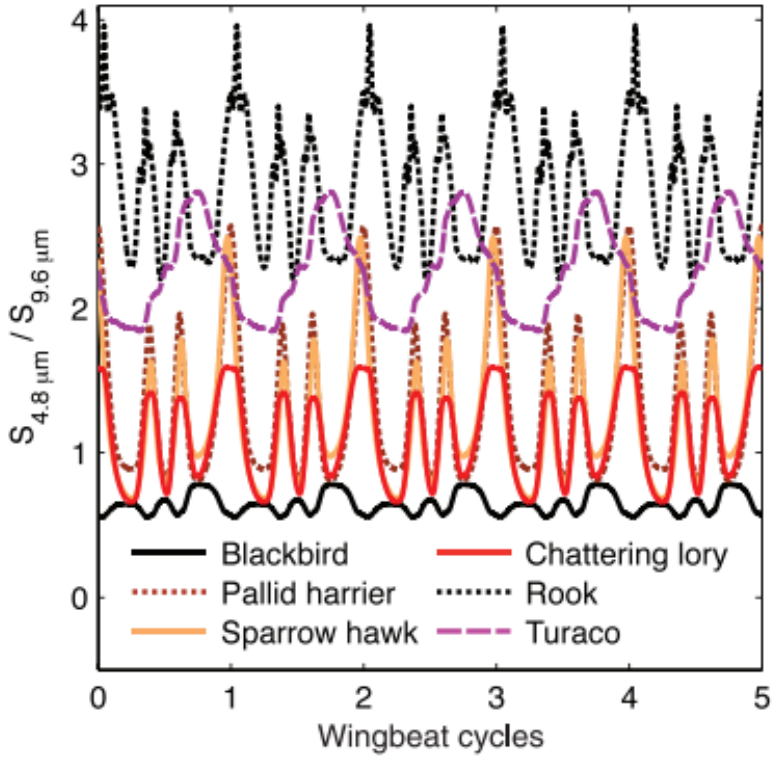
minaisuuksien hyödyntämistä kaukokartoituksessa vältellään, koska heijastuskyky on muodostunut ongelmaksi ja se voi pilata lineaarisen hajoamisen tai sen, miten spektriluokitusta pystytään tulkitsemaan. Ongelmasta huolimatta kaukokartoitusta voidaan suorittaa aerosolien kaltaisen kulmaskannauksen avulla. Lintulajien tutkimuksessa tarvittavat heijastuskulmat syntyvät luonnollisesti siipien edestakaisten lyöntien ansiosta.

Lintulajien höyhenpeitteen tunnistamiseksi tulee mitata yksi tai useampi sykli siipien lyönnistä. Jos esimerkiksi tutkitaan lintua, jonka siipen väli on 10 cm, lentoetäisyys 2 km ja lähetetty aallonpituus 10 μm, voitaisiin mittaukset suorittaa melko yleiseen käyttöön suunnitellulla teleskoopilla (Brydegaard et al. 2013). Mahdollinen koejärjestely on esitetty kuvassa 4.



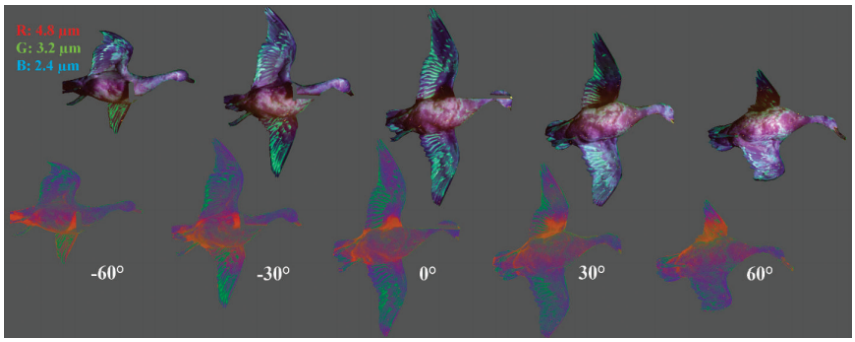
Kuva 4. Mahdollinen koejärjestely eri lintulajien tunnistamiseksi CO2-laserin avulla (Brydegaard et al. 2013).

CO2-laserilla mitatuissa kuvissa hyödynnettiin lintujen kehon symmetriaa ja tarkasteltiin vain linnun toista puolta. Siipien lyönnin mallintamisessa huomioitiin, että siivet ovat suorat alaasennossa ja hieman taittuneena yläasennossa. Linnun absoluuttinen infrapunasäteily tai heijastuvuus vastaa pääasiassa optista poikkileikkausta (Brydegaard et al. 2013). Jokaisella eri lintulajin mitatulla aaltomuodolla on erilainen amplitudi, harmoninen sisältö ja vaihe. Kyseiset aaltomuodot on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Viiden peräkkäisen siiveniskun aaltomuodot eri lintulajeilla (Brydegaard et al. 2013).

Kuvassa 6 on esitetty keski-infrapunamittausten avulla osoitettuja yksittäisten höyhenien läpäisevyyden väriominaisuuksia. Jotta kyseinen menetelmä toimisi kaukokohteissa, tulisi heijastuksen tapahtua linnusta kokonaisuudessaan (Brydegaard et al. 2013). Eri siipisykejaksojen hahmottamiseksi otettiin linnusta kuvasarja muuttamalla aina linnun kulmaa kameraan nähden.



Kuva 6. Väärävärikuvat linnusta eri kulmilla esitettyinä (Brydegaard et al. 2013).

5 VAIHTOEHTOISET MENETELMÄT

5.1 Maximum entropy method (MEM)

Aallon vaiheen $(\theta(\omega))$ selvittämiseksi on myös esitelty toinen lähestymistapa Maximum entropy method (MEM). MEM:n on todettu toimivan etenkin selvitettäessä aallon vaihetta lineaarisessa heijastuksessa kiinteissä ja nestemäisissä aineissa (Lucarini et al. 2005). MEM on yksi harvoista keinoista määrittäessä voimakkaasti absorboivien materiaalien lineaarisia optisia vakioita laajalla spektrialueella. MEM:n etuna on se, että se ei vaadi intensiteetin määrittämistä koko sähkömagneettisen spektrin alueelle. Määrittää tarvitsee vain se alue mitä halutaan tarkastella. Toisin kuin KK-relaatiossa, MEM:n tapauksessa ei siis tarvitse tehdä ekstrapolointia. Intensiteetin lisäksi tarvitaan tietoja väliaineesta sen kompleksisten ominaisuuksien määrittämiseksi. MEM:a voidaan hyödyntää sekä lineaarisen että epälineaarisen optisen spektroskopian tapauksissa.

5.2 Singly subtractive KK-relaatio (SSKK)

KK-relaatiolla on monia soveltamisen aloja ja sitä voidaan myös laajentaa tarvittaessa. Yksi menetelmä on singly subtractive KK-relaatio (SSKK). SSKK:n avulla voidaan vähentää rajallisen spektrin aiheuttamia virheitä, jos lasketaan väliaineen taitekerroin mitatusta absorptiospektristä (Lucarini et al. 2005). Tässä menetelmässä hyödynnetään yksittäistä mitattua vertailupistettä, niin sanottua ankkuripistettä, jolla pystytään parantamaan KK-relaation tarkkuutta analysoitaessa taitekerrointa. SSKK-menetelmää on käytetty myös selvitettäessä heijastusspektrin aallon vaihetta.

5.3 Multiply subtractive KK-relaatio (MSKK)

On myös esitetty multiply subtractive KK-realaatio (MSKK), jolla pystytään selvittämään väliaineen optisia vakioita yhdellä heijastavuusmittauksella rajatulla taajuusalueella (Lucarini et al. 2005). MSKK johdetaan samalla tavalla kuin SSKK, mutta sen avulla aallon vaiheen selvittämiseksi vaaditaan yhden sijaan useita mitattuja vertailupisteitä. MSKK:lla on erittäin nopea konvergenssi, joten se vähentää merkittävästi ekstrapolaatioiden aiheuttamia virheitä.

6 JATKOKEHITYS

Tässä työssä osoitettiin vain, millaisia tuloksia taitekertoimelle saadaan, kun käytetään sen laskemiseksi täydellistä ekstinktiokerroindataa. Olisi myös havainnollistavaa osoittaa, että KK-relaatio toimii myös toisinpäin. Eli jos tiedossa on taitekertoimen data, niin ekstinktiokerroin voidaan laskea.

Tässä työssä on käytetty esimerkkinä vain täydellistä KCl:n dataa optisten vakioiden osalta. Tämän datan analysointi KK-relaation avulla ei vaadi ekstrapolointia. Olisi hyvä myös tutustua siihen, miten tarkkoja tuloksia KK-relaatiolla voidaan saada taitekertoimelle, kun aluksi ollaan ekstrapoloitu jotain toista mittausdataa. Näin voitaisiin todeta käytännössä, kuinka suuri vaikutus ekstrapoloinnilla on suhteessa saatujen tulosten virheellisyyteen.

Tämän työn pohjalta olisi hyvä myös tutkia käytännössä, miten mitatusta datasta voidaan laskea reflektanssi eli kompleksifunktion modulinneliö heijastusspektroskopian tapauksessa, kun lähtökohtana on selvittää heijastuneen aallon vaihe. Olisi myös hyödyllistä luoda kyseisestä menetelmästä esimerkiksi MATLAB-funktio, joka pystyisi laskemaan kyseessä olevan aallon vaihefunktion, ja tästä edelleen taitekertoimen reaali- ja imaginaariosia.

Tässä työssä on keskitytty vain lineaarisen optisen spektroskopian tapaukseen. Lineaarinen optiikka pystyy kuvaamaan vain valon ja aineen välisiä vuorovaikutuksia heikkojen säteilylähteiden avulla (Lucarini et al. 2005). Tarkasteltaessa paljon tehokkaampia säteilylähteitä vuorovaikutuksista tehdyt havainnot muuttuvat paljon monimutkaisemmiksi ja mielenkiintoisemmiksi. Näitä ilmiöitä tutkittaessa puhutaan epälineaarisesta optisesta spektroskopiasta. Niiden tutkimisen johdosta jouduttaisiin tutustumaan aivan uusiin teorioihin. Eräitä merkittäviä epälineaarisia vaikutuksia ovat taajuuksien sekoittuminen ja moni-fotonien absorptioilmiöt. Epälineaariset optiset tutkimukset ovat merkittävä osa nykypäivän teknisiä sovelluksia sekä orgaanisten yhdisteiden ja biologisten materiaalien tutkimusta.

7 YHTEENVETO

Tässä työssä on tutustuttu optiseen spektroskopiaan käsitteenä ja ilmiönä. Perehdyttiin matemaattisiin malleihin ja teoriaan KK-relaatioiden taustalla, sekä siihen, miten tätä menetelmää pystytään hyödyntämään lineaarisen aaltofunktion tapauksessa.

Näiden lisäksi tutustuttiin MATLAB-ohjelmalla luotuun funktioon, joka ratkaisee taitekertoimen reaaliosan sille syötetystä ekstinktiokertoimen datasta. Kaliumkloridin (KCl) tapauksessa muuttujana oli energia ja saadusta kuvaajasta havaitaan, että laskemalla saatu taitekerroin mukailee todella hyvin täydellistä taitekerrointa.

Yksi fysiikan eri alojen klassisista ongelmista on sähkömagneettisen säteilyn aallon vaiheen selvittäminen. Tässä työssä on esitetty, kuinka vaihe pystytään selvittämään KK-relaation avulla heijastusspektrin tapauksessa.

Työssä käytiin läpi aiempaa tutkimusta muuttolintujen luokituksesta infrapunasäteilyn avulla. Tämä toimii yhtenä esimerkkinä KK-relaatioiden laajasta hyödyntämismahdollisuuksista. Kyseisen esimerkin lisäksi KK-relaatioita voidaan soveltaa muunmuassa lääketieteessä, astrofysiikassa, teollisuusprosesseissa, ympäristöntutkimuksessa ja signaalinkäsittelyssä.

KK-relaation lisäksi on myös muita laskentatapoja, joita hyödynnetään spektroskopiassa. Näistä yksi on Maximum entropy method (MEM). KK-relaatio sisältää myös laajentamis mahdollisuuksia tapauskohtaisesti ja tälloin voidaan päästä tehokkaampaan ja vähemmän virheitä sisältävään analysointiin.

Tämän työn pohjalta pystytään ratkaisemaan yksinkertaisia ongelmia KK-relaatioiden avulla liittyen optisen spektroskopian taitekertoimeen tai aaltofunktion vaiheeseen. Tämä työ antaa myös hyvät lähtökohdat mahdolliselle jatkokehitykselle luotaessa vielä tehokkaampia ja tarkempia menetelmiä perustuen KK-relaatioihin.

Lähteet

Bruzzoni, P., Carranza, R.M., Lacoste, J.R. Collet ja Crespo, E.A. (joulukuu 2002). "Kramers-Kronig transforms calculation with a fast convolution algorithm". *Electrochimica Acta* 48.4, s. 341–347.

Brydegaard, M., Samuelsson, P., Kudenov, M.W. ja Svanberga, S. (toukokuu 2013). "On the Exploitation of Mid-infrared Iridescence of Plumage for Remote Classification of Nocturnal Migrating Birds". *Applied Spectroscopy* 67.5, s. 477–490.

King, F.W. (2009). *Hillbert Transforms: Volume 1*. Cambridge, UK : Cambridge University Press. ISBN: 9780521887625.

Lucarini, V., Saarinen, J.J., Peiponen, K.-E. ja Vartiainen, E.M. (2005). *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. Vol. 110. Springer, Berlin. ISBN: 9783540273165.

Palik, E.D. (1985). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, New York. ISBN: 9786611111984.

Peiponen, K.-E. ja Saarinen, J.J. (huhtikuu 2009). "Generalized Kramers–Kronig relations in nonlinear optical- and THz-spectroscopy". *Reports on Progress in Physics* 72.5.

Kuvat

1 Taitekertoimen reaaliosa. 13

2 Taitekertoimen imaginaariosa. 14

3 Sähkömagneettisen tasoaallon saapuminen kahden väliaineen rajalle (Lucarini et al. 2005). 15

4 Mahdollinen koejärjestely eri lintulajien tunnistamiseksi CO2-laserin avulla (Brydegaard et al. 2013). 19

5 Viiden peräkkäisen siiveniskun aaltomuodot eri lintulajeilla (Brydegaard et al. 2013). 20

6 Väärävärikuvat linnusta eri kulmilla esitettyinä (Brydegaard et al. 2013). 20

Liite: MATLAB-koodi taitekertoimen reaaliosan arviointiin KK-relaation avulla

```
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;
beta1=0;
for k=2:g;
    b(1)=beta1+imchi(k)*omega(k)^(2*alpha+1)/(omega(k)^2-omega(1)^2);
    beta1=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;
    beta1=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)=beta1+imchi(k)*omega(k)^(2*alpha+1)/(omega(k)^2-omega(j)^2);
        beta1=b(j);
    end;
    rechi(j)=2/pi*deltaomega*(a(j)+b(j))*omega(j)^(-2*alpha);
%Last element of the output: the principal part integration
```

```
%is computed by excluding the last element of
%the input in the integration.
end;
```