

Master Thesis Project: Artificial Intelligence for non-linear spectroscopy.

Last Updated Monday, 23 November 2020

Progetto di Tesi Magistrale Teorico/Sperimentale.

La spettroscopia Raman non-lineare è uno strumento potente in grado di indagare le proprietà vibrazionali della materia su scala atomica. Rispetto alla spettroscopia Raman convenzionale, presenta numerosi vantaggi, come la possibilità di mappare fenomeni ultraveloci e determinare il moto atomico su scale temporali del femtosecondo. Tuttavia, a causa della non linearità dei processi ottici su cui si basa, i segnali misurati sperimentalmente sono generalmente più complessi e difficili da interpretare: le forme di righe possono apparire sovrapposte ad un segnale di background e subire forti distorsioni, con profili spettrali che possono apparire sia negativi che dispersivi.

La tesi ha carattere teorico-sperimentale, prevede infatti di sviluppare tramite algoritmi di Intelligenza Artificiale una Rete Neurale in grado di isolare il segnale Raman dai contributi non-lineari spuri. Gli algoritmi verranno allenati mediante opportuni training set ottenuti dal calcolo delle risposte Raman non-lineari per sistemi modello. Come benchmark per la validazione del protocollo sviluppato saranno utilizzati dati acquisiti sperimentalmente su sistemi reali.

Lo Scattering Raman Stimolato (SRS) è una tecnica spettroscopica non-lineare basata sull'effetto Raman indotto da impulsi laser corti in tempo e rappresenta uno strumento potente in grado di indagare le proprietà vibrazionali della materia su scala atomica. Nella spettroscopia Raman convenzionale, i modi roto-vibrazionali sondati hanno natura incoerente essendo attivati termicamente (KBT). Al contrario, la tecnica SRS stimola coerentemente i modi normali mediante due impulsi ultracorti dalle opportune caratteristiche spettrali, offrendo quindi numerosi vantaggi come la possibilità di mappare fenomeni ultraveloci e determinare il moto atomico su scale temporali del femtosecondo. Lo schema di base della spettroscopia SRS è infatti costituito da una coppia di impulsi sovrapposti spazialmente e temporalmente nel campione da studiare: un impulso Raman narrowband al picosecondo in grado di garantire un'alta risoluzione spettrale, ed un impulso Stokes broadband al femtosecondo in grado di stimolare e sondare coerenze vibrazionali su un ampio range spettrale. Data la sua natura non-lineare, il processo SRS è attivato solamente durante la finestra di overlap temporale dei due impulsi, rendendo possibile coniugare un'elevata risoluzione spettrale con una precisione temporale dell'ordine delle decine di femtosecondi. Per questo motivo, l'SRS può essere impiegato in uno schema a tre impulsi, dove un fascio laser aggiuntivo foto-eccita il campione ed è seguito dall'azione della coppia di impulsi Raman/Stokes che permettono di mappare l'evoluzione del sistema da reagente a foto-prodotto. Questa configurazione, detta Femtosecond Stimulated Raman Scattering, può essere impiegata sia per realizzare filmati molecolari in composti organici sia per mappare processi ultraveloci in sistemi a stato solido [1-3].

Tuttavia, a causa della non linearità dei meccanismi di interazione radiazione-materia da cui origina lo Scattering Raman Stimolato, i segnali misurati sperimentalmente sono generalmente più complessi e difficili da interpretare rispetto a quelli ottenuti con il Raman spontaneo: le forme di righe appaiono sovrapposte ad un segnale di background (baseline) [1], e possono subire forti distorsioni, con profili spettrali sia negativi che dispersivi [4,5]. Uno spettro SRS consiste quindi in due componenti che non sono separabili sperimentalmente: 1) una baseline larga spettralmente con un offset e 2) una serie di features Raman strette in frequenza (possono essere picchi, buche o forme dispersive). In Figura 1 è esemplificato lo schema del setup SRS a due impulsi, accompagnato dal segnale sperimentale acquisito su una molecola di Cresyl Violet. La procedura per separare queste due componenti consiste nell'isolare le zone dello spettro con i picchi, fittando il resto con una spline per ottenere la baseline che poi si sottrae dai dati raw. Questo introduce però un bias umano che può impattare in modo critico sul risultato finale, ovvero sulla determinazione quantitativa delle dinamiche di fotoreazione, soprattutto nel caso di features dispersive e/o poco intense rispetto al segnale di baseline. Per questo motivo c'è un grande interesse nel trovare metodi automatici e più affidabili per sottrarre il background.

L'attività di tesi si propone di sviluppare algoritmi intelligenti tramite tecniche di machine learning basate sull'utilizzo delle più moderne architetture di reti neurali profonde differenziabili (deep neural networks), in grado di isolare il segnale Raman dai contributi non-lineari spuri, recuperando l'informazione fisica d'interesse (la posizione del picco e la sua larghezza spettrale) [5]. Al fine di generare opportuni training set per l'allenamento di una rete neurale, è prevista la simulazione numerica di dataset SRS di training, per i quali siano noti i contributi di baseline e quelli Raman. Gli spettri possono essere simulati variando sia i parametri fisici del sistema in esame, come larghezza di riga, frequenza e posizione di picco, sia i parametri sperimentali, come il profilo temporale e spettrale degli impulsi impiegati.

A tale scopo, l'attività di tesi prevede l'apprendimento di tecniche numeriche avanzate per simulare risposte Raman non-lineari, tramite il calcolo dei diagrammi di Feynman per interazioni radiazione-materia al terzo ordine perturbativo. In Figura 2, sono mostrati in blu esempi di spettri raw simulati numericamente in cui è evidente la presenza della baseline. In arancione, sono visibili i corrispondenti spettri SRS processati tramite la rimozione della baseline. Coppie di spettri raw e processati così ottenuti possono essere usati durante la fase di apprendimento dell'algoritmo.

È previsto il coinvolgimento nell'acquisizione sperimentale degli spettri che saranno usati come benchmark per la validazione del protocollo sviluppato.

Referenze:

1. Dietze and Mathies, *ChemPhysChem* 17, 1-29 (2016).
2. Batignani et al. *Nature Photonics*, 9, 506, (2015).
3. Ferrante et al. *Nature Chemistry*, 8, 1137-1143 (2016).
4. Batignani et al. *Scientific Reports*, 6, 18445, (2016).
5. Valensise et al. *APL Photonics* 5, 061305 (2020).