arXiv:2305.02236v1 [physics.optics] 3 May 2023

机器学习赋能的高灵敏度极紫外瞬态吸收光谱

Tobias Heinrich
德国哥廷根 37077 多学科科学马克斯·普朗克研究所

Hung-Tzu Chang
德国哥廷根 37077 多学科科学马克斯·普朗克研究所

Sergey Zayko
马克斯·普朗克多学科科学研究所，德国哥廷根 37077；哥廷根大学第四物理研究所——固体与纳米结构，德国哥廷根 ¨，37077 ¨

穆拉特·西维斯
马克斯·普朗克多学科科学研究所，德国哥廷根 37077；哥廷根大学第四物理研究所——固体与纳米结构，德国哥廷根 ¨，37077 ¨

克劳斯·罗佩尔斯
马克斯·普朗克多学科科学研究所，德国哥廷根 37077；哥廷根大学第四物理研究所——固体与纳米结构，德国哥廷根 ¨，37077 ¨

电子邮箱：claus.ropers@mpinat.mpg.de

2023年4月

摘要。 我们提出了一种基于机器学习的方法，用于提高光学极紫外（XUV）瞬态吸收光谱的灵敏度。我们将参考光谱输入一个三层前馈神经网络，从而能够高效消除测量数据中的光源噪声。在采用高次谐波辐射的泵浦-探测实验中，我们展示了与传统参照校正相比，XUV 瞬态吸收光谱的噪声抑制效果提升了十倍以上。利用光源波动中强烈的光谱相关性，该网络能够逐像素降低噪声，而无需对参考光谱进行波长校准。所提出的方法可适用于多种光束线，并能研究弱激发条件下微弱的电子与晶格动力学，这对于研究光伏器件以及强关联材料中的光诱导相变具有重要意义。

台式光学-极紫外（光学-XUV）瞬态吸收光谱是一种强大的工具，可用于研究原子、分子和固体中的光诱导电子与结构动力学 [1–4]。在这种方法中，样品材料由光脉冲激发，随后通过反射或透射进行探测，所用的是由高次谐波产生（HHG）产生的、具有时间延迟的XUV脉冲。XUV脉冲激发芯电子，因此能够借助锁相产生所带来的固有阿秒级时间稳定性，对光诱导动力学进行元素特异性探测 [5]。此外，高次谐波产生过程还可产生单个孤立阿秒脉冲，从而实现前所未有的时间分辨率，用于观测亚周期电子动力学 [1, 6, 7]。

尽管应用范围广泛，桌面式光学-XUV瞬态吸收光谱技术主要用于高泵浦通量区间（>1 mJ/cm^2）。这主要是由于高次谐波产生中的强非线性效应会大幅放大驱动激光脉冲的波动，导致当前最先进实验中的典型噪声底为 0.1 - 1 mOD [8–12], ，这给观测微小的泵浦诱导XUV吸光度变化带来了挑战。这种远未达到散粒噪声极限的灵敏度，阻碍了对低激发区间动力学的研究，例如光伏器件中的载流子动力学，以及固体中的电子与结构相变 [13–15]。例如，在太阳能电池中，阳光产生的激发载流子密度通常约为 10^{14}-10^{17} cm^{-3}[16, 17], ；而厚度为 200 nm 的硅膜在接受通量为 1 mJ/cm^2 的 800 nm 激光辐照后，其载流子密度则超过 10^{18} cm^{-3} [18]。

在高次谐波产生光源的应用中，人们已为提高瞬态吸收光谱的信噪比付出了大量努力。追踪长期波动最常见的方法是连续记录泵浦与未泵浦光谱 [9, 10]。此外，还可以通过参照校正来降低噪声：使用激光功率 [19], 、不受泵浦诱导动力学影响的光谱区域[8, 20], ，或样品前方 XUV 脉冲的另一条光谱 [21]。尽管采用第二条光谱的方法能够在很大程度上克服长期和短期波动造成的噪声，但光谱匹配不完善仍可能导致噪声抑制效果远不理想。

在本研究中，我们利用机器学习，在参考光谱不完美的情况下找到最优的参照校正方法。我们评估了线性回归、非线性回归和神经网络模型在增强实验 XUV 瞬态吸收光谱信号方面的表现。在低注量条件下（0.66 mJ/cm^2），对厚度为 60 nm 的 1T-TiSe$_2$ 样品进行实验后，我们发现，三层神经网络优于所有其他方法，并能够用于研究该材料中的相干晶格振动和相变[22]。此外，我们还利用神经网络实现了亚谐波光谱分辨率下的逐像素参照校正。

实验装置如图 1(a) 所示。我们使用由 Ti:sapphire 激光器产生的 XUV脉冲研究 1T-TiSe$_2$ 样品；该激光器的重复频率为 1 kHz，驱动脉冲能量为 2 mJ、脉宽为 35 fs、波长为 800 nm，并使用其二次谐波。由同一激光系统产生的第二个波长为 2 μm 的飞秒光学泵浦脉冲

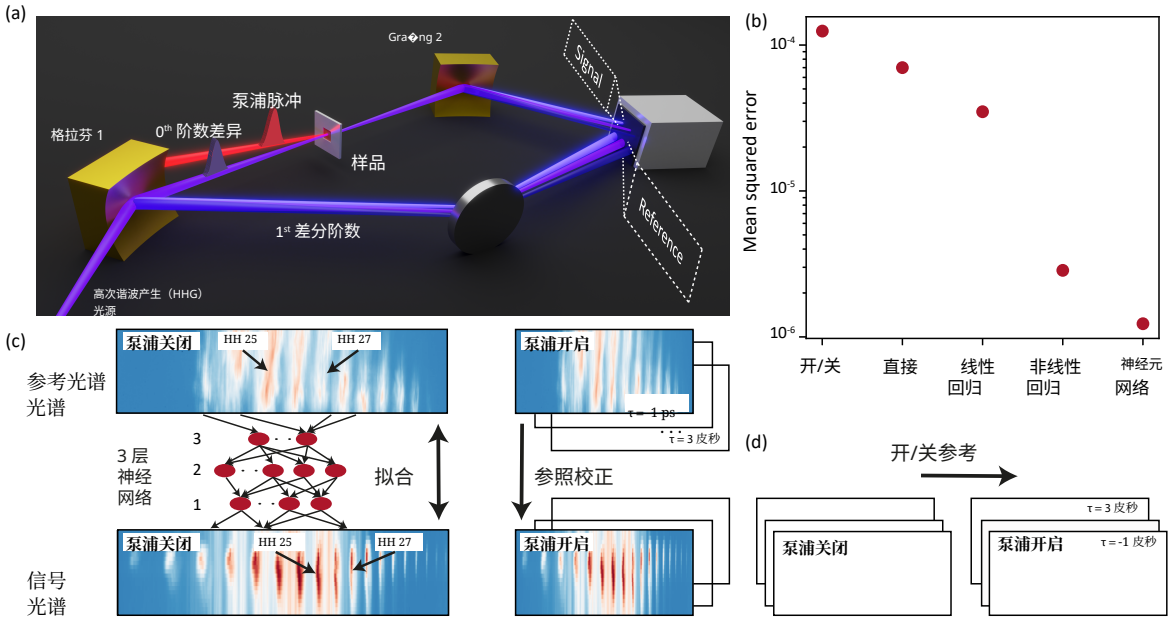

图 1. (a) 配备参考光谱的极紫外瞬态吸收光谱实验装置。(b) 不同参照校正算法的比较。(c) 使用神经网络进行参照校正的示意图，该网络以未泵浦数据训练。模型应用于每个泵浦-探测时间延迟 τ。(d) 通过比较泵浦与未泵浦信号（开/关）光谱来进行噪声控制，无需额外的参考光谱。

通过光学参量放大产生，用于激发样品。我们采用 1.55 eV 基频光子能量的偶数倍和奇数倍离散谐波。在样品前放置一个光栅，并将光栅产生的一级衍射 XUV 光束作为参考光谱。零级光束探测样品，并由第二个光栅进行色散，产生信号光谱。信号 XUV 光束和参考 XUV 光束分别照射电荷耦合器件（CCD，1024×255 像素）的上半部和下半部。通过记录参考光束强度 I_{ref}，可以直接补偿信号光谱 I_{sig} 每次采集中的噪声。瞬态吸收实验测量吸光度的变化 $\Delta A = -\log_{10}(I_{sig}/I_0)$，其定义为泵浦信号光谱相对于 I_0（对应于无泵浦时的透射探测光谱）归一化后的对数。通过改变泵浦脉冲与探测脉冲之间的延迟 τ，可以获得 I_{sig} 的时间依赖信息。

大多数实验使用依次记录泵浦和未泵浦（开/关）信号光谱（I_0 对应于随后采集的无泵浦信号光谱），以追踪超过相机采集时间尺度的波动（见图 1(d)）。然而，只有同时获知 I_0 和 I_{sig}，才能抑制源自采集时间尺度波动的噪声。在双光谱仪配置中，可通过同时采集的参考光谱 $I_0 = F(I_{ref})$ 计算归一化光谱 I_0。此处，F是一个将参考大小规律 мунасив的函数，人人澡

将光谱与未泵浦样品的吸收光谱进行比较。

在最简单的形式下， F 仅包含未激发信号与参考光谱强度之比的平均值（直接参照校正）：

$$F(\lambda, I_{ref}) = I_{ref}(\lambda) \times \langle I_{sig}(\lambda)/I_{ref}(\lambda) \rangle, \tag{1}$$

其中， λ 表示波长。然而，在实际操作中，信号光束与参考光束可能受到不同噪声水平的影响，从而无法成功提取信号。例如，两束光的强度和光谱纯度可能因光学元件及两束光之间光程的差异而大幅变化。此外，由于各自的光束路径不同，两种光谱可能覆盖不同的光谱区域，而且要同时精确校准两种光谱的 CCD 像素及其对应波长，可能极具挑战性。为解决这些问题，我们利用机器学习来建立信号光谱与参考光谱之间逐像素的关系；机器学习能够学习 不同波长 $[8, 20]$, 之间的强度关系。模型函数 F 通过 58240 组（80%）数据进行训练，以学习 I_0 与 I_{ref}之间的关系。训练数据是在无光学泵浦的条件下采集的。我们使用另外 14560 组（20%）未泵浦数据测试模型的有效性。下文将介绍三种不同的机器学习模型：线性回归、非线性回归和三层神经网络。我们通过比较这三种方法的均方误差，评估其性能，并与使用同一数据集的直接 参照校正和开/关参照校正进行比较（图 1(b)）。鉴于我们的实验中谐波具有离散特性，且直接 方法和开/关方法存在上述问题，我们在比较中将各个谐波（参考光谱中的 7 个，信号光谱中的 15 个）作为像素。

在次数为 N 的非线性回归模型中，像素 s 处 I_0 的强度表示为

$$I_{0,s} = F(s, I_{ref}) = a_0^s + \sum_{k=1}^{N} \sum_{r_1,\ldots,r_k} a^s_{r_1,\ldots,r_k} I_{ref,r_1} \times \cdots \times I_{ref,r_k}\,, \tag{2}$$

其中，索引 r_i 遍历所有包含参考光束的像素，a_0^s 和 $a^s_{r_0,\ldots,r_k}$'s 为拟合系数。线性回归模型使用 $N = 1$，包含 $(7 + 1) \times 15 = 120$ 个拟合参数。由于拟合参数的数量随N呈指数增长，因此通过 5 折交叉验证测试具有不同 N 的非线性回归模型，以避免过拟合 [23]。在此，随机排序的训练数据中有 20% 被置换留出，用于评估过拟合程度。在此数据集中，当多项式阶数大于 5（对应 30030 个拟合参数）时，便开始出现过拟合。

神经网络模型可以视为一种进一步的推广，能够将任意非多项式函数 $F(I_{ref})$ 拟合到数据 [24]。在本研究中，我们采用由 $Keras$ 和 $TensorFlow$ [25] 库构建的三层前馈神经网络（见图 1(c)）。代码可在 [26] 获取。在

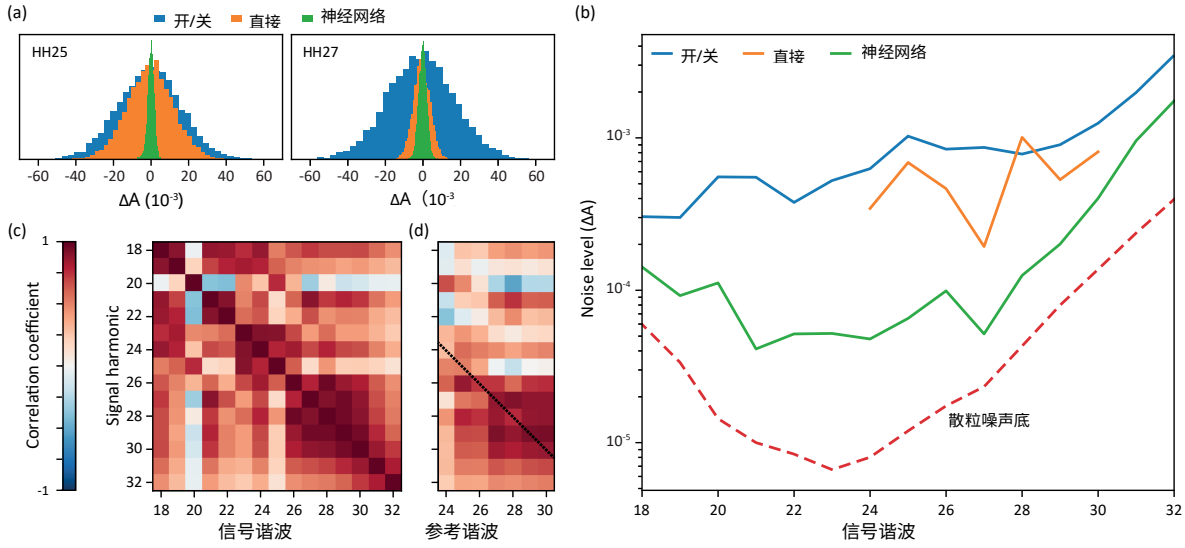

图2。 (a) 25阶和27阶谐波在零时刻之前的光密度差直方图。(b) 根据直方图标准差得出的不同参照校正技术的噪声水平随谐波阶数的变化。(c) 信号光谱的自相关。(d) 参考光谱与信号光谱之间的互相关。对角线元素（黑线）用于直接参照校正。

该模型中，针对各像素和各谐波强度数据的隐藏层 1–3 的神经元数量分别为 250、100、70 和 200、100、20。这些数值经过对本文所示数据以及使用相同装置、略微改变高次谐波产生参数所记录的等效数据集进行经验测试后确定。结果发现，更大的模型无法进一步提高精度。模型采用修正线性单元激活函数 [27, 28] 。对于分别对应单个谐波模型和逐像素模型的 24435 个和 193170 个可训练参数，使用随机梯度下降法，以均方误差为目标，并采用 Adam优化器[29] 和每批 50 个数据点 [30]进行优化。使用 58240 个数据集训练较大的模型，在未进行并行化的个人计算机上不到三小时即可完成，计算成本相当适中。为避免过度优化，当测试数据的误差最小化趋于饱和时，便停止拟合。本文所述的简单三层神经网络架构为构建无需任何先验知识、用于描述信号光谱与参考光谱之间联系的模型奠定了良好基础。未来可采用更复杂的设计，进一步提升其已经十分出色的性能和准确度。

在不同模型中，零时刻之前泵浦光谱与随后采集的未泵浦光谱（开/关）的均方误差（图 1(b)）最大。采用直接 参照校正（式 (1)）和线性回归后，误差仅略有改善。非线性回归方法能够以小得多的误差实现更好的近似，但仍不及神经网络模型。这表明，考虑高强度非多项式强度噪声的重要性；这种噪声由高度

非线性高次谐波产生过程所引入。为进一步分析不同方法的性能，我们将这些模型应用于零时刻之前的实验 XUV 瞬态吸收数据。此时，泵浦脉冲在 XUV 探测脉冲之后到达，因此瞬态吸收应为零。图 2(a) 比较了三种去噪方法下 25th 和 27th 谐波的吸光度变化。由于在线性和非线性回归均不及机器学习框架中的神经网络，因此本讨论不考虑这两种方法。开/关方法产生的噪声最大，其大小由直方图的标准差表示。直接 参照校正能够降低噪声水平，但效果高度依赖于谐波阶数。这可能由多种因素造成，包括部分强度被截断、聚焦不均，以及使用了具有波长相关反射率的不同光学元件。神经网络取得了显著更好的结果，在两个谐波处均实现了相近的噪声水平。

图 2(b) 展示了根据标准差得出的噪声水平随谐波阶数变化的全面分析。尽管直接参照校正在几乎所有波长下都优于开/关方法，但所得噪声在不同谐波之间存在显著差异。请注意，受几何条件限制，参考光谱中只能记录第 24 至第 30 阶谐波，这限制了直接参照校正的光谱适用范围。神经网络在整个光谱区域内的表现明显更好，偏差也更小。我们将结果与光子散粒噪声进行比较，后者定义了噪声下限。在采用 200 毫秒积分时间和 3 MHz 读出速率的情况下，与每个像素测得的 $> 10^5$ 个计数信号相比，0.02 个计数的暗电流和 30 个计数的读出噪声可以忽略不计。利用神经网络进行参照校正可显著降低噪声水平，使其接近光子散粒噪声，且大致符合其光谱依赖性。剩余差异可能是由于光学元件和光束路径不同，导致信号光谱与参考光谱未能完美匹配。此外，参考光谱未覆盖的光谱区域容易产生额外误差。

为验证当参考光谱与信号光谱的波长范围不完全重合时的预测能力，我们研究了未泵浦信号光谱与参考光谱中不同谐波阶数之间的强度相关性。图 2(c) 和图 2(d) 分别展示了信号光谱中各谐波之间，以及信号光谱与参考光谱之间的相关系数。两个相关性图中的大多数非对角元素的 > 0.4 幅值都很大，表明高次谐波产生过程使不同谐波的强度高度相关。图 2(d) 中的黑线标示了用于直接 参照校正的分量。由于谐波光谱不同区域之间的强度高度相关，因此可以使用光谱区域部分重叠的参考光谱来预测信号光谱。此外，非对角分量还提供了线性回归模型所用的额外信息。相关系数无法捕捉通过非线性回归和神经网络模型拟合的非线性相关性。原则上，任何其他相关量，例如激光功率、高次谐波产生源变量或 XUV 总强度，都可用于借助机器学习进行降噪。

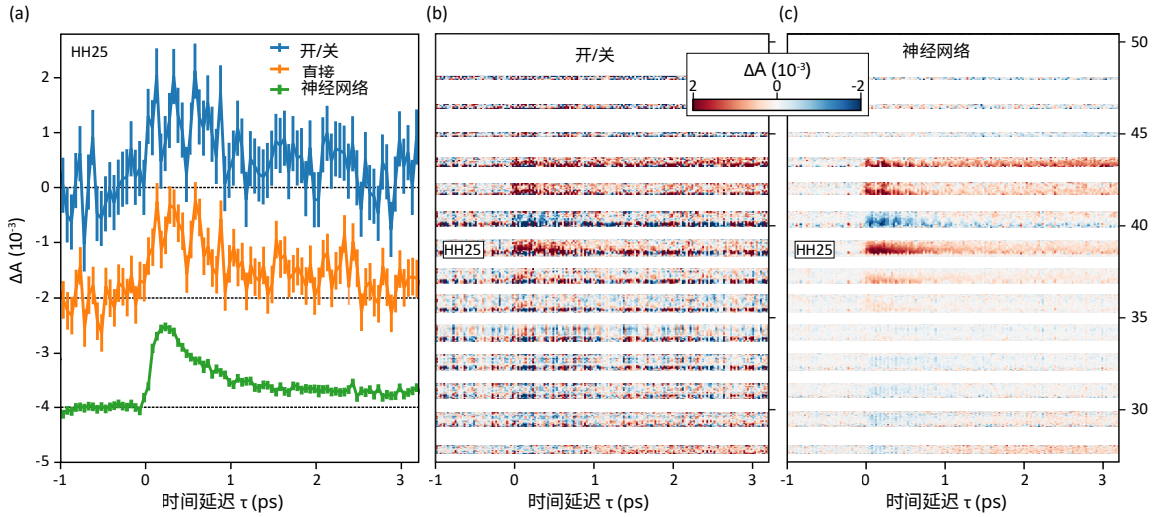

图 3. (a) 使用不同参考技术评估的 25th 次谐波瞬态吸收。每个延迟对应的误差条均相同，其定义为相应谐波处的标准差。(b) 使用传统开/关方法获得的逐像素光谱。(c) 与 (b) 相同，但采用神经网络参照校正。

最后，我们通过图 3(a) 中 25th 次谐波的泵浦-探测曲线，展示开/关、直接 参照校正和神经网络参照校正的信号增强能力。采用开/关参照校正时，光谱的 9.4×10^{-4} OD 标准差与大多数瞬态吸收研究中常见的 ≈ 1 mOD 灵敏度相符 [8]，而采用直接参照校正可使灵敏度提高一倍以上。采用神经网络后，灵敏度提高了一个数量级以上，达到 9×10^{-5} OD。此外，神经网络模型还可用于获得信号光谱与参考光谱之间逐像素的相关性。由于大多数阿秒光源都能提供覆盖 XUV 区域大部分范围的宽带超连续谱，逐像素相关性可以在不因分箱而损失光谱分辨率的情况下实现降噪。图 3(b) 和图 3(c) 分别比较了采用传统开/关方法和神经网络参照校正时，瞬态吸收光谱随泵浦-探测延迟和 XUV 光子能量的变化。为便于观察，省略了 XUV 强度较低的光谱区域（这是谐波离散性的结果）。尽管泵浦诱导的响应水平相近，神经网络参照校正显著提升了泵浦-探测数据的可见度。同样可以看到，灵敏度提高了一个数量级，降至约 10^{-4} OD。需要注意的是，非线性回归虽也能处理光谱相关性中的非线性效应，但由于拟合参数数量过多，无法提供这样的单像素光谱。例如，对于一台 1024 像素探测器，使用非线性回归拟合 5th 次多项式需要 10^{14} 个拟合参数。

单像素参照校正的可行性使神经网络算法非常适合对来自各种阿秒脉冲的宽带光谱进行归一化。

光束线。此外，无需进行波长校准，也无需完整覆盖信号光谱。此外，任何与谐波强度相关的测量量，例如激光功率、XUV 总强度、脉冲持续时间、脉冲形状、气体压力或光束位置，都可用作机器学习算法的输入。另需注意，神经网络应始终在数据采集过程中使用未泵浦数据进行训练，以便模型能够准确捕捉测量期间高次谐波产生源的波动。与广泛使用的开/关参考相比，神经网络方法不需要额外的实验时间，因为在开/关参考中，泵浦数据默认会紧接着未泵浦光谱进行记录。请注意，使用预训练模型对另一项实验中的数据集进行降噪时，由于高次谐波产生参数存在差异，模型的性能可能会下降。

总而言之，我们开发了一种借助参考光谱对瞬态吸收光谱进行最优噪声校正的算法。由此，我们拓展了数据驱动算法在光学和光子学中的应用范围 [31] ，这类算法已在 X 射线衍射和光谱学的噪声抑制与信号提取方面取得了巨大成功[32]。研究发现，与已确立的开/关参考方法相比，三层神经网络方法可将噪声水平改善一个数量级。这种灵敏度提升使得在弱激发条件下开展飞秒至阿秒 XUV 瞬态吸收光谱研究成为可能，例如研究光伏器件中的光诱导相变原位或 1T-$TiSe_2$ 等强关联材料。由于神经网络方法利用了不同像素之间的非线性强度相关性，因此无需经过波长校准的参考光谱，也不依赖于信号光束和参考光束覆盖相同的光谱区域。这大幅放宽了实验仪器的要求，并凸显了我们的方法在瞬态光谱学领域中对窄带和宽带光源的广泛适用性。从更广泛的意义上说，将参照校正与机器学习相结合的方法还可应用于各种带有波动探针的实验，以提高灵敏度。

致谢

本研究获得戈特弗里德·威廉·莱布尼茨奖和德国研究联合会（DFG）提供的资源资助。H.-T. C. 感谢亚历山大·冯·洪堡基金会的支持。

参考光谱

[1] Krausz F 和 Ivanov M 2009《现代物理学评论》**81** 163–234[2] Geneaux R、Marroux H J B、Guggenmos A、Neumark D M 和 Leone S R 2019《英国皇家学会哲学汇刊 *A* 辑：数学、物理学与工程科学》**377**20170463

[3] Liu H、Klein I M、Michelsen J M 和 Cushing S K，2021，《Chem》，7，2569–2584[4]Biswas S 和 Baker L R，2022，《Accounts of Chemical Research》，55，893–903（预印本 https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00765）URL https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00765[5] Huppert M、Jordan I 和 W¨orner H J，2015，《Review of Scientific Instruments》，86，123106，ISSN 0034-6748、1089-7623[6] Krausz F 和 Stockman M I，2014，《Nature Photonics》，8，205–213[7] Zhao K、Zhang Q、Chini M、Wu Y、Wang X 和 Chang Z，2012，《Optics Letters》，37，3891[8] G´eneaux R、Chang H T、Schwartzberg A M 和 Marroux H J B，2021，《Optics Express》，29，951[9] Z¨urch M、Chang H T、Borja L J、Kraus P M、Cushing S K、Gandman A、Kaplan C J、Oh M H、Prell J S、Prendergast D、Pemmaraju C D、Neumark D M 和 Leone S R，2017，《Nature Communications》，8，15734[10] Stooß V、Hartmann M、Birk P、Borisova G D、Ding T、Bl¨attermann A、Ott C 和 Pfeifer T，2019，《Review of Scientific Instruments》，90，053108[11] Weisshaupt J、Rouz´ee A、Woerner M、Vrakking M J J、Elsaesser T、Shirley E L 和 Borgschulte A，2017，《Physical Review B》，95，081101，ISSN 2469-9950、2469-9969[12] Kato K、Mashiko H、Kunihashi Y、Omi H、Gotoh H 和 Oguri K，2020，《Optics Express》，28，1595–1602，ISSN 1094-4087[13] Basov D N、Averitt R D、van der Marel D、Dressel M 和 Haule K，2011，《Reviews of Modern Physics》，83，471–541[14] Imada M、Fujimori A 和 Tokura Y，1998，《Reviews of Modern Physics》，70，1039–1263[15] M¨ohr-Vorobeva E、Johnson S L、Beaud P、Staub U、De Souza R、Milne C、Ingold G、Demsar J、Schaefer H 和 Titov A，2011，《Phys. Rev. Lett.》，107，036403[16] Wu J、Cha H、Du T、Dong Y、Xu W、Lin C T 和 Durrant J R，2022，《Advanced Materials》，34，2101833[17] Uprety P、Subedi I、Junda M M、Collins R W 和 Podraza N J，2019，《Scientific Reports》，9，19015[18] Cushing S K、Lee A、Porter I J、Carneiro L M、Chang H T、Z¨urch M 和 Leone S R，2019，《Journal of Physical Chemistry C》，123，3343–3352[19] Volkov M、Pupeikis J、Phillips C R、Schlaepfer F、Gallmann L 和 Keller U，2019，《Optics Express》，27，7886–7895[20] Faccial`a D、Toulson B W 和 Gessner O，2021，《Optics Express》，29，35135–35148[21] Willems F、von Korff Schmising C、Str¨uber C、Schick D、Engel D W、Dewhurst J K、Elliott P、Sharma S 和 Eisebitt，2020，《Nature Communications》，11，871[22]Heinrich T、Chang H T、Zayko S、Rossnagel K、Sivis M 和 Ropers C，2022，《电荷密度波激发的电子与结构指纹》中的

极紫外瞬态吸收光谱 https://arxiv.org/abs/2211.03562（预印本 arXiv:2211.03562）[23] Cawley G C 和 Talbot N L C 2010 机器学习研究期刊 112079–2107[24] Hornik K、Stinchcombe M 和 White H 1989 神经网络 **2** 359–366[25] Chollet F 等 2015 Keras https://keras.io[26]Heinrich T 参照校正神经网络 https://github.com/tobheinrich/referencing-neural-network[27] Nair V 和 Hinton G E 2010 整流线性单元改进受限玻尔兹曼机 *ICML 2010* 第 807–814 页[28] Glorot X、Bordes A 和 Bengio Y 2011 深度稀疏整流神经网络第十四届人工智能与统计国际会议论文集 编者 Gordon G、Dunson D 和 Dud´ık M（PMLR）第 315–323 页，网址https://proceedings.mlr.press/v15/glorot11a.html[29] Kingma D P 和 Ba J 2014 Adam：一种随机优化方法 https://arxiv.org/abs/1412.6980[30] Keskar N S、Mudigere D、Nocedal J、Smelyanskiy M 和 Tang P T P 2016 关于深度学习的大批量训练：泛化差距与尖锐极小值 https://arxiv.org/abs/1609.04836（预印本 arXiv:1609.04836）[31] Genty G、Salmela L、Dudley J M、Brunner D、Kokhanovskiy A、Kobtsev S 和 Turitsyn S K 2021 自然光子学 **15** 91–101[32] Chen Z、Andrejevic N、Drucker N C、Nguyen T、Xian R P、Smidt T、Wang Y、Ernstorfer R、Tennant D A、Chan M 和 Li M 2021 化学物理评论 2031301