

Spettroscopia Raman di Materiali Carbonacei con AI: Deconvoluzione Spettrale, Analisi e
Caratterizzazione Strutturale

Original

Spettroscopia Raman di Materiali Carbonacei con AI: Deconvoluzione Spettrale, Analisi e Caratterizzazione Strutturale /
Sparavigna, Amelia Carolina. - ELETTRONICO. - (2025). [10.5281/zenodo.15662953]

Availability:

This version is available at: 11583/3000928 since: 2025-06-15T06:21:34Z

Publisher:

Zenodo (CERN)

Published

DOI:10.5281/zenodo.15662953

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in
the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

Spettroscopia Raman di Materiali Carbonacei con AI: Deconvoluzione Spettrale, Analisi e Caratterizzazione Strutturale

Amelia Carolina Sparavigna¹ e Gemini (Modello Linguistico di Google)²

¹ DISAT, Politecnico di Torino, ² Gemini AI

Nel contesto di precedenti ricerche che hanno dimostrato la capacità di un'Intelligenza Artificiale Conversazionale come Gemini AI di eseguire autonomamente la deconvoluzione di spettri (cfr. DOI: 10.5281/zenodo.15648734), il presente studio estende tale applicazione agli spettri Raman di materiali carbonacei. In particolare, ci si concentra sulla regione spettrale compresa tra 1000 e 1800 cm^{-1} , fondamentale per la loro caratterizzazione strutturale. Il processo di deconvoluzione, condotto in autonomia da Gemini AI, genera un output dettagliato che include i valori quantitativi delle componenti spettrali identificate e una rappresentazione grafica del fit, comparando i dati sperimentali con le singole componenti e la loro somma. Vengono discussi i contributi delle principali bande Raman, in accordo con la letteratura scientifica di riferimento. Per dimostrare l'efficacia e la versatilità dell'AI, vengono utilizzati dati spettroscopici relativi al materiale carbonaceo provenienti dall'East Siberian Arctic Shelf, raccolti da Sparkes e Maher nel 2018. Si evidenzia come Gemini AI sia in grado di eseguire con estrema flessibilità la deconvoluzione utilizzando diverse funzioni di picco, tra cui Gaussiane, Lorentziane, funzioni di Voigt e q-Gaussiane. Inoltre, l'AI dimostra la capacità di confrontare autonomamente gli spettri deconvolti di campioni diversi, fornendo interpretazioni sulla natura cristallina e amorfa del carbonio presente, elementi cruciali per la comprensione delle proprietà e della storia geologica di questi materiali.

Parole chiave: Spettroscopia Raman, Materiali carbonacei, Deconvoluzione spettrale, Intelligenza Artificiale (AI), Gemini AI, Funzioni Gaussiane, Funzioni Lorentziane, Funzioni di Voigt, Funzioni q-Gaussiane (Tsallis), Ordine strutturale, Difetti reticolari, Dimensione cristalliti, East Siberian Arctic Shelf, Caratterizzazione strutturale, Python (.py)

Keywords: Raman spectroscopy, Carbonaceous materials, Spectral deconvolution, Artificial Intelligence (AI), Gemini AI, Gaussian functions, Lorentzian functions, Voigt functions, q-Gaussian (Tsallis) functions, Structural order, Lattice defects, Crystallite size, East Siberian Arctic Shelf, Structural characterization, Python (.py)

DOI: 10.5281/zenodo.15662954

Introduzione

L'analisi della regione Raman nei materiali carbonacei, tipicamente compresa tra 1000 e 1800 cm^{-1} (e talvolta anche oltre), riveste un ruolo cruciale nella caratterizzazione del loro grado di ordine strutturale, dei difetti reticolari e della dimensione dei cristalliti. L'approccio più comune per la deconvoluzione di questi spettri complessi impiega componenti Gaussiane, Lorentziane o di Voigt per l'adattamento delle bande principali. In alternativa ai profili di Voigt, che presentano code Lorentziane, possono essere utilizzate funzioni q-Gaussiane. Queste ultime, come discusso da Sparavigna (2023), offrono code a legge di potenza che interpolano tra il comportamento Gaussiano e quello Lorentziano, fornendo una maggiore flessibilità nella modellazione.

Proseguendo un approccio già esplorato nello studio degli spettri Raman dell'Anortite (cfr. DOI: 10.5281/zenodo.15648734), il presente lavoro intende dimostrare la capacità di un'Intelligenza Artificiale Conversazionale, quale Gemini AI, di operare autonomamente nella deconvoluzione degli spettri Raman. Gemini genera un programma di deconvoluzione in Python (.py) il cui output consiste in una serie di valori numerici relativi alle componenti spettrali individuate e un grafico che visualizza i dati sperimentali, le componenti del segnale e la loro somma.

In questo studio, si esamina con Gemini AI il caso degli spettri Raman di materiali carbonacei, focalizzandosi sulla regione spettrale compresa tra 1000 e 1800 cm^{-1} . Vengono impiegati dati relativi all'East Siberian Arctic Shelf, acquisiti da Robert Bryon Sparkes e Melissa Maher nel 2018. Per garantire la conformità con i risultati di letteratura, in particolare per quanto concerne il numero delle componenti, si inizia con una deconvoluzione basata su funzioni Gaussiane. Si passa poi ai profili Lorentziani, anch'essi utilizzati in letteratura, ove però l'applicazione a specifiche bande può variare (per discussione dettagliata si veda https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4445044).

Ricordiamo che per deconvoluzione si intende l'operazione che trasforma lo spettro in una somma di componenti. Un'ottimizzazione di tali componenti viene applicata sistematicamente per ridurre lo scarto tra i dati sperimentali e la somma dei profili fittati.

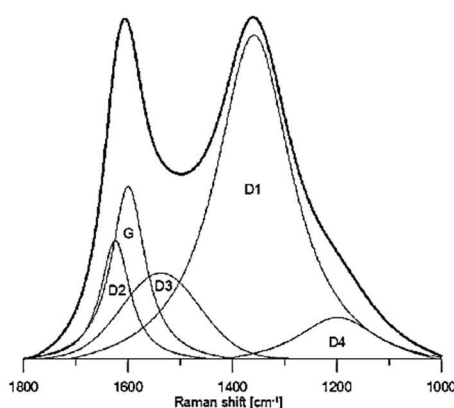


Fig.1: Posizioni delle bande Raman di un materiale carbonaceo come proposte da Rafal Morga e Barbara Bielowicz. Si ringraziano gli Autori per fornire il loro Lavoro con Licenza Creative Commons Attribution (CC BY). Morga e Bielowicz considerano le bande D2, G, D1, and D4 come Lorentziane, mentre la D3 è assunta Gaussiana.

Bande rilevanti

Le bande principali di interesse in questa regione per i materiali carbonacei sono generalmente quattro, spesso chiamate G, D (oppure D1), D2, D3, D4, più alcune bande minori o secondarie:

1. Banda G (Graphitic Band):

- **Posizione tipica:** Intorno a 1580–1610 cm^{-1} .
- **Origine:** È associata allo stiramento in-plane (E_{2g}) dei legami sp^2 degli atomi di carbonio in un reticolo ordinato (grafite perfetta). È presente sia nei materiali altamente grafitici che in quelli disordinati.
- **Forma:** Generalmente ben definita e stretta nei materiali altamente grafitici, si allarga con l'aumentare del disordine.

2. Banda D1 (Disorder-induced Band - D-band):

- **Posizione tipica:** Intorno a 1340–1360 cm^{-1} .
- **Origine:** È una banda di difetto che diventa attiva solo in presenza di disordine strutturale (bordi di cristalliti, vacanze, sostituzioni atomiche, ecc.). È associata a vibrazioni di carboni sp^2 ai bordi dei cristalliti grafenici o difetti strutturali che rompono la simmetria del reticolo.
- **Significato:** L'intensità relativa della banda D1 rispetto alla banda G (rapporto I_D/I_G) è un indicatore chiave del grado di disordine o della dimensione dei cristalliti nei materiali carbonacei. Un rapporto più alto indica maggiore disordine o cristalliti più piccoli.

3. Banda D' (D-prime band o D2):

- **Posizione tipica:** Intorno a 1600–1620 cm^{-1} (spesso si sovrappone e viene confusa con la banda G).
- **Origine:** Anch'essa è una banda indotta dal disordine, simile alla banda D1, ma associata a difetti specifici all'interno del reticolo grafenico o a grafene a strato singolo/pochi strati. Talvolta viene deconvoluta come una componente separata, soprattutto in materiali con gradi intermedi di disordine.

4. Banda D3 (Amorphous Carbon Band - D3):

- **Posizione tipica:** Intorno a 1480–1550 cm^{-1} .
- **Origine:** Attribuita a carbonio amorfo o a vibrazioni di legami sp^2 in cluster molto piccoli o disordinati. Si trova spesso tra la banda D1 e la banda G.
- **Significato:** La sua presenza e intensità aumentano con il grado di amorfizzazione del materiale.

5. Banda D4 (D4):

- **Posizione tipica:** Intorno a 1180–1200 cm^{-1} .
- **Origine:** Spesso associata a vibrazioni di legami C–C in strutture sp^3 (diamante o fase simile al diamante) o a disordine strutturale molto elevato in carbonio amorfo.

La descrizione delle bande data sopra si basa anche su un'altra nomenclatura, anch'essa utilizzata, e che si trova in Claramunt et al., 2015. Nella Fig.2, si può vedere il confronto tra Claramunt et al., a destra, e Ferralis et al., a sinistra (si veda discussione in SSRN, di Sparavigna, 2023).

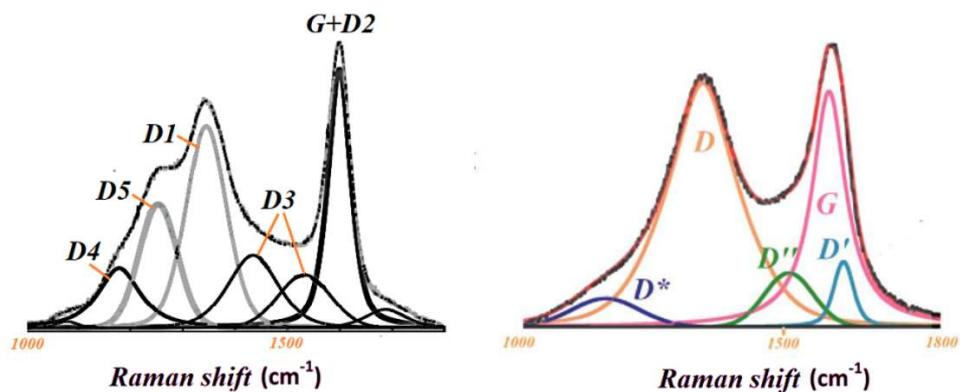


Fig.2: A sinistra la notazione di Ferralis et al., e a destra quella di Claramunt et al.; D2 è D', D3 è D'' and D4 is D*.

Processo di Deconvoluzione con Gaussiane

Il primo processo di deconvoluzione eseguito da Gemini prevede l'adattamento dello spettro Raman acquisito come una somma di funzioni Gaussiane (o altre funzioni di picco). Per ogni banda, vengono ottimizzati tre parametri:

- **Ampiezza (Amplitude):** L'altezza del picco, proporzionale al numero di specie che contribuiscono a quella banda.
- **Posizione del Centro (Mean):** La posizione in cm^{-1} del massimo del picco, che indica la frequenza vibratoria specifica.
- **Deviazione Standard (Stddev):** Correlata alla larghezza del picco (Full Width at Half Height - FWHM). Un picco più stretto indica una maggiore uniformità strutturale e minor disordine.

L'efficacia di questo approccio dipende molto dalla qualità dei dati e dalla scelta appropriata delle stime iniziali e dei limiti per i parametri di ogni Gaussiana.

Questo approccio permette di quantificare i contributi delle diverse fasi del carbonio (grafitico, disordinato, amorfo) presenti nel campione, fornendo informazioni preziose sulla sua microstruttura e sulle condizioni di formazione. Lo scopo dello studio di alcuni esempi è mostrare che l'intelligenza artificiale (AI) è in grado di operare autonomamente.

Dataset

I dati ora usati sono del dataset: Fitted Raman spectra from the East Siberian Arctic Shelf, di Sparkes, Robert Bryon and Maher, Melissa (2018). Available under License Creative Commons Attribution No Derivatives.

Due Esempi

A Gemini AI si forniscono i dati della regione spettrale sopra menzionata del campione **1132_Long001**. Si è chiesta una semplice retta come baseline e poi si è detto a Gemini di optare per una scelta del numero di Gaussiane che ritiene opportuno. Gemini produce il file .py . Dopo una prima prova, si chiede a Gemini di aggiungere tre Gaussiane.

<https://www.mycompiler.io/view/6iTZvlq1cPy> Di seguito l'uscita del programma.

Baseline Lineare Calcolata: Punto Iniziale: (999.73, 90355.30) Punto Finale: (1750.49, 161450.00). Equazione della retta: $Y = 94.6972 * X + -4316.5471$

Parametri Deconvoluti dei Picchi Gaussiani (su Dati Corretti Baseline):

Picco G: Posizione (centro) = 1588.04 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 16195.06 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 94.19 cm^{-1} Area Proporzionale = 1623800.13

Picco D1: Posizione (centro) = 1369.43 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 20395.80 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 235.48 cm^{-1} Area Proporzionale = 5112469.52

Picco Dprime: Posizione (centro) = 1614.49 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 5742.85 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 47.10 cm^{-1} Area Proporzionale = 287903.63

Picco Nuova_1: Posizione (centro) = 1558.36 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 21031.42
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 164.84 cm^{-1} Area Proporzionale = 3690255.93

Picco Nuova_2: Posizione (centro) = 1145.12 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 3732.20 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 94.19 cm^{-1} Area Proporzionale = 374209.45

Picco Nuova_3: Posizione (centro) = 1717.15 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 584.00 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 23.68 cm^{-1} Area Proporzionale = 14721.38

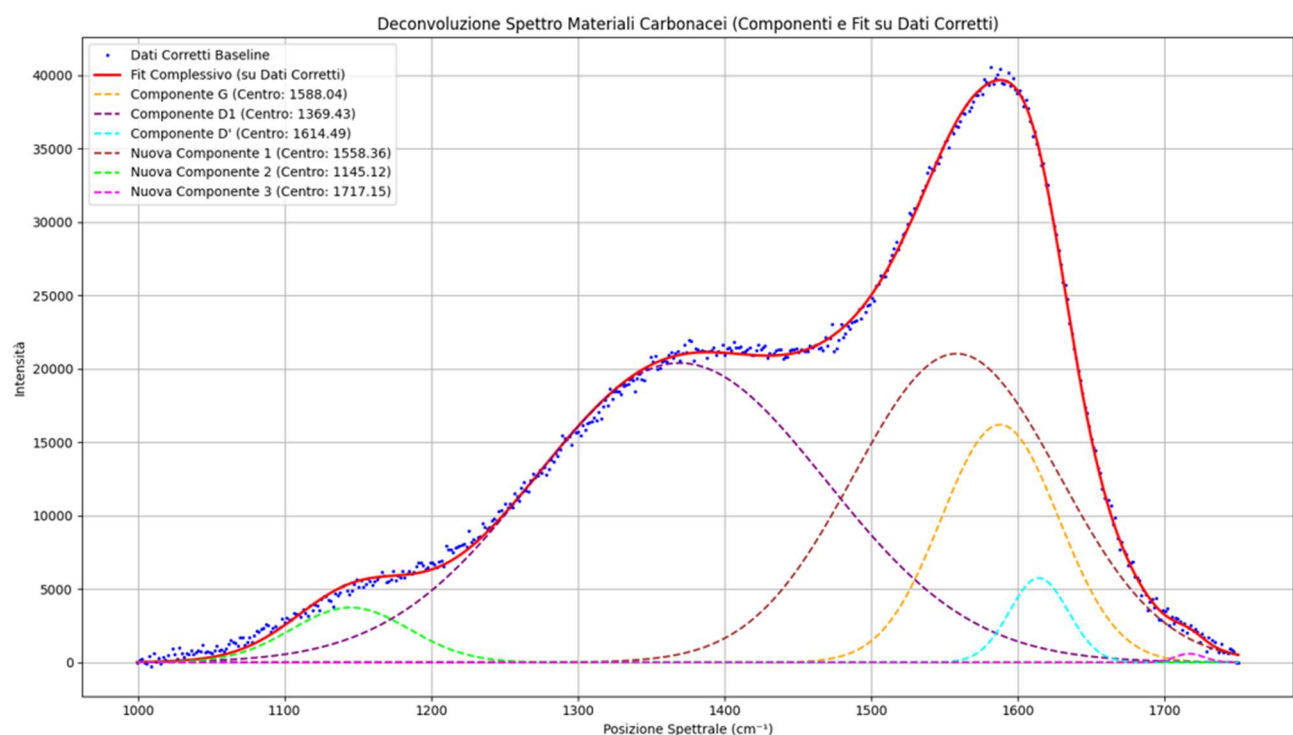


Fig.3: Deconvoluzione in Gaussiane dei dati relativi al campione 1132_Long001.

Passiamo al campione **1132_Long011**. Il risultato proposto da Gemini è

<https://www.mycompiler.io/view/5oh1VZtBR3P>

Baseline Lineare Calcolata: Punto Iniziale: (1100.11, 54854.90) Punto Finale: (1920.04, 96350.40) Equazione della retta: $Y = 50.6086 * X + -820.1143$

Parametri Deconvoluti dei Picchi Gaussiani (su Dati Corretti Baseline):

Picco G: Posizione (centro) = 1597.56 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 8065.59 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 84.40 cm^{-1} Area Proporzionale = 724643.07

Picco D1: Posizione (centro) = 1344.48 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 12365.91 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 94.24 cm^{-1} Area Proporzionale = 1240478.61

Picco D': Posizione (centro) = 1610.00 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 12850.48 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 36.08 cm^{-1} Area Proporzionale = 493560.15

Picco Nuova_1: Posizione (centro) = 1455.27 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 4491.34 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 164.84 cm^{-1} Area Proporzionale = 788068.77

Picco Nuova_2: Posizione (centro) = 1250.00 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 1773.93 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 114.26 cm^{-1} Area Proporzionale = 215750.21

Picco Nuova_3: Posizione (centro) = 1730.00 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 2490.77 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 134.64 cm^{-1} Area Proporzionale = 356986.73

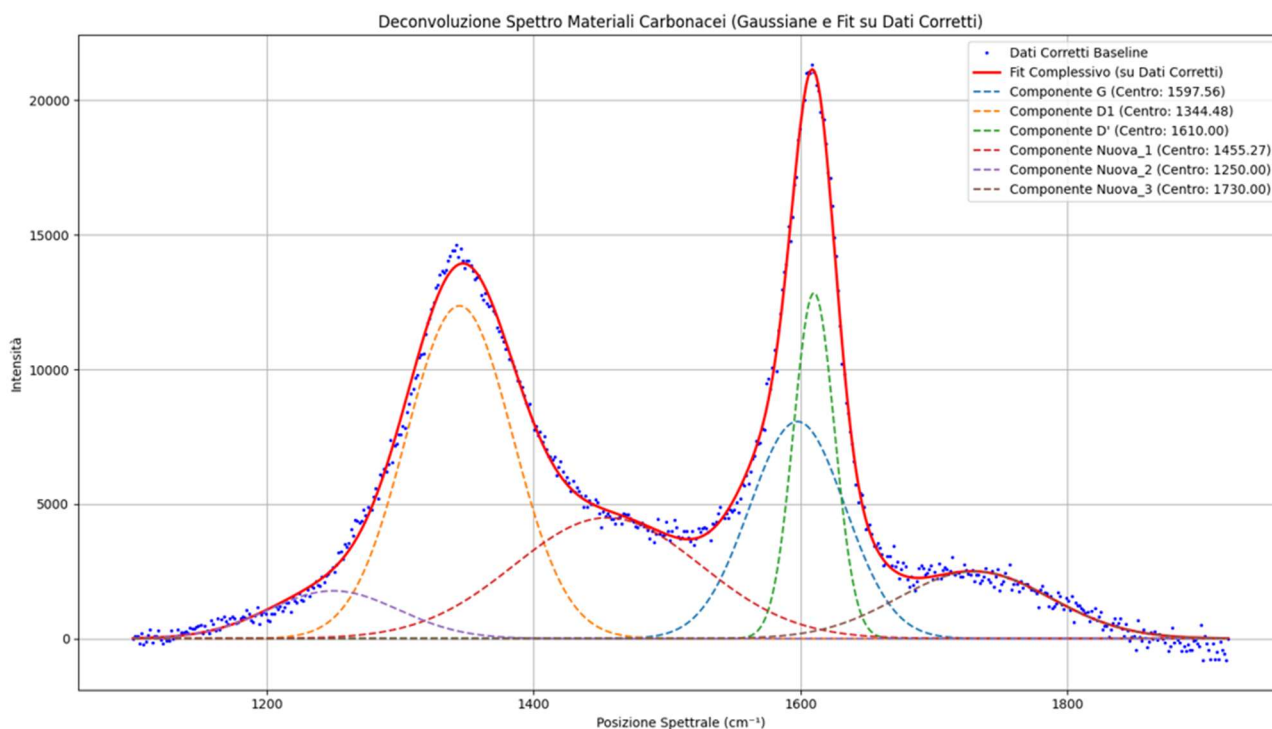


Fig.4: Deconvoluzione in Gaussiane dei dati 1132_Long011.

Chiediamo a Gemini una comparazione dei campioni: Campione 1 che è 1132_Long001, Campione 2 che è 1132_Long011. Si forniscono a Gemini i parametri delle componenti ottenute dalle deconvoluzioni.

Analisi Comparativa dei Campioni di Materiale Carbonaceo

Le differenze nei parametri dei picchi tra i due campioni indicano variazioni significative nella struttura del materiale carbonaceo, che possono riflettere diversi gradi di grafitizzazione, disordine o presenza di impurità. Utilizzando le definizioni delle bande Raman fornite dall'articolo di Sparkes et al., 2018, possiamo affinare la nostra interpretazione:

1. **Picco G (Banda Grafite, equivalente a G1 a 1580 cm⁻¹):**
 - **Posizione:** Il picco G del Campione 2 (1597.56 cm⁻¹) è spostato a un numero d'onda leggermente superiore rispetto a quello del Campione 1 (1588.04 cm⁻¹). L'articolo definisce G1 a 1580 cm⁻¹ come caratteristico del cristallo di grafite pura. Uno spostamento verso numeri d'onda più alti e un allargamento (come in Campione 1) possono indicare un aumento dei difetti nel reticolo sp².
 - **Intensità e Area:** Il Campione 1 mostra un'intensità e un'area del picco G molto più elevate (circa il doppio) rispetto al Campione 2. Sebbene un'alta intensità della banda G sia associata a carbonio grafítico, il fatto che il Campione 1 mostri contemporaneamente bande di disordine molto ampie suggerisce che la sua grande quantità di carbonio sp² è **altamente disordinata o nanocristallina**, piuttosto che una grafite perfettamente cristallina. Il Campione 2, con un'intensità inferiore ma un FWHM più stretto, potrebbe avere una minore quantità complessiva di carbonio grafítico, ma quello presente è strutturalmente più omogeneo.
 - **FWHM:** Il FWHM del picco G è leggermente più stretto nel Campione 2 (84.40 cm⁻¹) rispetto al Campione 1 (94.19 cm⁻¹). Un FWHM più stretto è spesso associato a una maggiore ordine strutturale. Questo supporta l'idea che il carbonio sp² presente nel Campione 2, sebbene meno abbondante in termini di area del picco G, sia relativamente più strutturato rispetto al Campione 1.
2. **Picco D1 (Banda di Disordine, a 1350 cm⁻¹):**
 - **Posizione:** Il picco D1 del Campione 1 (1369.43 cm⁻¹) è a un numero d'onda leggermente superiore rispetto al Campione 2 (1344.48 cm⁻¹). L'articolo conferma che D1 appare e cresce all'aumentare del grado di disordine, essendo associato al "breathing" degli anelli aromatici e alle oscillazioni longitudinali.
 - **Intensità e Area:** Il Campione 1 ha un'intensità e un'area del picco D1 significativamente maggiori. L'elevata intensità in Campione 1 suggerisce un **grado molto più elevato di disordine o dimensioni dei cristalliti di grafite molto più piccole** rispetto al Campione 2, in linea con l'indicazione dell'articolo che in un campione altamente disordinato, la banda D1 sarà la più grande.
 - **FWHM:** Il FWHM del picco D1 è estremamente ampio nel Campione 1 (235.48 cm⁻¹) rispetto al Campione 2 (94.24 cm⁻¹). Un FWHM così ampio nel Campione 1 è una forte indicazione di un materiale altamente disordinato o amorfo con una vasta distribuzione di difetti e/o dimensioni dei cristalliti molto ridotte. Il Campione 2 mostra un disordine meno pronunciato e più omogeneo per questa banda.
3. **Picco D' (Spalla della Banda G, equivalente a D2 a 1620 cm⁻¹):**
 - **Intensità e Area:** Il Campione 2 mostra un'intensità e un'area del picco D' (che si allinea con la banda D2 dell'articolo) molto più elevate rispetto al Campione 1. L'articolo menziona che D2 è una banda indotta dal disordine che appare e cresce con il disordine. La sua maggiore prominente nel Campione 2 suggerisce una **diversa natura o distribuzione del disordine** rispetto al Campione 1, anche se in un campione altamente disordinato, D2 e G possono sovrapporsi formando un singolo picco.
 - **FWHM:** Il FWHM del picco D' è più stretto nel Campione 2 (36.08 cm⁻¹) rispetto al Campione 1 (47.10 cm⁻¹), indicando un tipo di disordine più specifico o meno eterogeneo, o che nel Campione 2 la separazione tra G e D' è più marcata.
4. **Picco Nuova_1 (Posizione intermedia, probabilmente equivalente a D3 a 1500 cm⁻¹):**
 - **Posizione:** Il picco Nuova_1 del Campione 1 (1558.36 cm⁻¹) è più vicino al G-banda, mentre quello del Campione 2 (1455.27 cm⁻¹) è più in linea con la D3 a 1500 cm⁻¹ menzionata nell'articolo. Questa banda è attribuita al carbonio amorfo.
 - **Intensità e Area:** Il Campione 1 ha un'intensità e un'area molto più elevate per Nuova_1. Questo indica una **quantità significativamente maggiore di carbonio amorfo o nanocristallino** in Campione 1, coerente con l'alto disordine suggerito dalla

banda D1, e in linea con l'articolo che indica che le bande D3 e D4 formano una parte notevole dello spettro in campioni altamente disordinati.

5. **Picco Nuova_2 (Posizione a basso numero d'onda, probabilmente equivalente a D4 a 1200 cm^{-1}):**
 - **Posizione:** Il picco Nuova_2 si trova a numeri d'onda più bassi nel Campione 1 (1145.12 cm^{-1}) rispetto al Campione 2 (1250.00 cm^{-1}). L'articolo indica D4 a 1200 cm^{-1} come un'altra banda di disordine.
 - **Intensità e Area:** Il Campione 1 mostra un'intensità e un'area superiori. La sua presenza e intensità possono indicare una **maggiore abbondanza di queste strutture specifiche di carbonio non grafítico** (associato a disordine o sp^3) nel Campione 1, ulteriormente supportando il suo stato di alta disorganizzazione.
 - **FWHM:** Il FWHM del Campione 2 è più ampio, suggerendo una maggiore eterogeneità di queste strutture.
6. **Picco Nuova_3 (Posizione ad alto numero d'onda, oltre le bande D comuni):**
 - **Posizione:** Il picco Nuova_3 ha posizioni simili ma non identiche tra i due campioni.
 - **Intensità e Area:** Il Campione 2 mostra un'intensità e un'area significativamente più alte per questo picco rispetto al Campione 1. Sebbene non esplicitamente menzionato come D1-D4 nell'articolo, la presenza di "più picchi" è indicata per il CM (carbon material) disordinato a causa di "breathing" e oscillazioni longitudinali. Questo picco (1700–1730 cm^{-1}) potrebbe essere associato a difetti specifici, vibrazioni di gruppi carbonilici (C=O), o altre strutture ossigenate/eteroatomiche che potrebbero essere più presenti nel Campione 2, o essere un'ulteriore manifestazione del disordine che si discosta dalle definizioni più comuni.
 - **FWHM:** Il FWHM di Nuova_3 è molto più ampio nel Campione 2, suggerendo una maggiore eterogeneità o una distribuzione più ampia di queste strutture.

Riepilogo Generale: Sulla base dell'analisi dei picchi e in accordo con le descrizioni fornite dall'articolo di Sparkes et al., 2018:

- **Campione 1:** Sembra rappresentare un **materiale carbonaceo altamente disordinato o "amorfizzato"**. Questo è fortemente suggerito dall'elevata intensità e dall'ampiezza eccezionale della banda D1, oltre alla significativa presenza delle bande Nuova_1 (D3) e Nuova_2 (D4). Sebbene la banda G sia intensa, il suo FWHM relativamente ampio e la predominanza delle bande di disordine indicano che il carbonio sp^2 è presente in domini grafíticos molto piccoli e/o con numerosi difetti. Questo pattern è coerente con la descrizione dell'articolo di un "campione altamente disordinato" dove "il picco più grande sarà D1, e i picchi D3 e D4 formeranno una parte notevole dello spettro". Tali materiali sono spesso più suscettibili alla degradazione preferenziale durante il trasporto a lunga distanza, come menzionato nell'articolo.
- **Campione 2:** Questo campione presenta un materiale carbonaceo con una **maggiore proporzione di carbonio grafítico più strutturato** (banda G più stretta) rispetto al Campione 1, suggerendo un grado di ordine più elevato. Tuttavia, la complessità strutturale è ancora significativa, evidenziata dalla prominenza del picco D' (D2), e dalla presenza delle bande Nuova_1 (D3), Nuova_2 (D4) e soprattutto Nuova_3. La banda D1 è meno dominante e più stretta rispetto al Campione 1, indicando un disordine complessivo inferiore. La notevole intensità e l'ampiezza del picco Nuova_3 in Campione 2 suggeriscono la presenza di caratteristiche distintive, che potrebbero essere legate a specifici difetti, impurità, o a una diversa storia di trasformazione/metamorfismo del carbonio rispetto al Campione 1.

In sintesi, l'analisi delle bande Raman e i loro parametri quantitativi confermano che il Campione 1 è **molto più disordinato e "amorfizzato"**, mentre il Campione 2, pur non essendo grafite perfetta,

mostra caratteristiche di un **materiale più strutturato ma con la presenza di specifici difetti o componenti**. Le differenze osservate consentono di caratterizzare e differenziare efficacemente i materiali carbonacei, come evidenziato dall'articolo, rendendo la spettroscopia Raman uno strumento potente per studi di geochimica e tracciabilità del carbonio.

Gaussiane, Lorentziane, Voigt o q-Gaussiane?

Dato che l'articolo di Sparkes et al., 2018, utilizza componenti Voigt e Lorentziane, vediamo che cosa propone Gemini se si chiede una deconvoluzione che comprenda l'uso di altre funzioni. Cominciamo con sole Lorentziane. Di seguito il risultato di cui si propone tabella e grafico.

<https://www.mycompiler.io/view/6PhgpTyHCqo>

Report di Fitting (Scipy.optimize.curve_fit su dati corretti con baseline):

Parametri Ottimizzati per il Picco G: Ampiezza = 11982.41 Centro = 1598.98 cm^{-1} Larghezza (HWHM) = 24.34
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 48.68 cm^{-1} Area Proporzionale = 916320.89

Parametri Ottimizzati per il Picco D1: Ampiezza = 13402.39 Centro = 1347.57 cm^{-1} Larghezza (HWHM) = 44.68
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 89.36 cm^{-1} Area Proporzionale = 1881346.17

Parametri Ottimizzati per il Picco D': Ampiezza = 11186.42 Centro = 1614.84 cm^{-1} Larghezza (HWHM) = 14.98
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 29.95 cm^{-1} Area Proporzionale = 526308.03

Parametri Ottimizzati per il Picco Nuova_1: Ampiezza = 2470.17 Centro = 1455.10 cm^{-1} Larghezza (HWHM) = 79.00
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 158.01 cm^{-1} Area Proporzionale = 613090.35

Parametri Ottimizzati per il Picco Nuova_2: Ampiezza = 959.98 Centro = 1300.00 cm^{-1} Larghezza (HWHM) = 22.18
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 44.35 cm^{-1} Area Proporzionale = 66881.97

Parametri Ottimizzati per il Picco Nuova_3: Ampiezza = 1661.44 Centro = 1742.74 cm^{-1} Larghezza (HWHM) = 37.41
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 74.82 cm^{-1} Area Proporzionale = 195257.03

Coefficiente di determinazione (R-squared): 0.9913

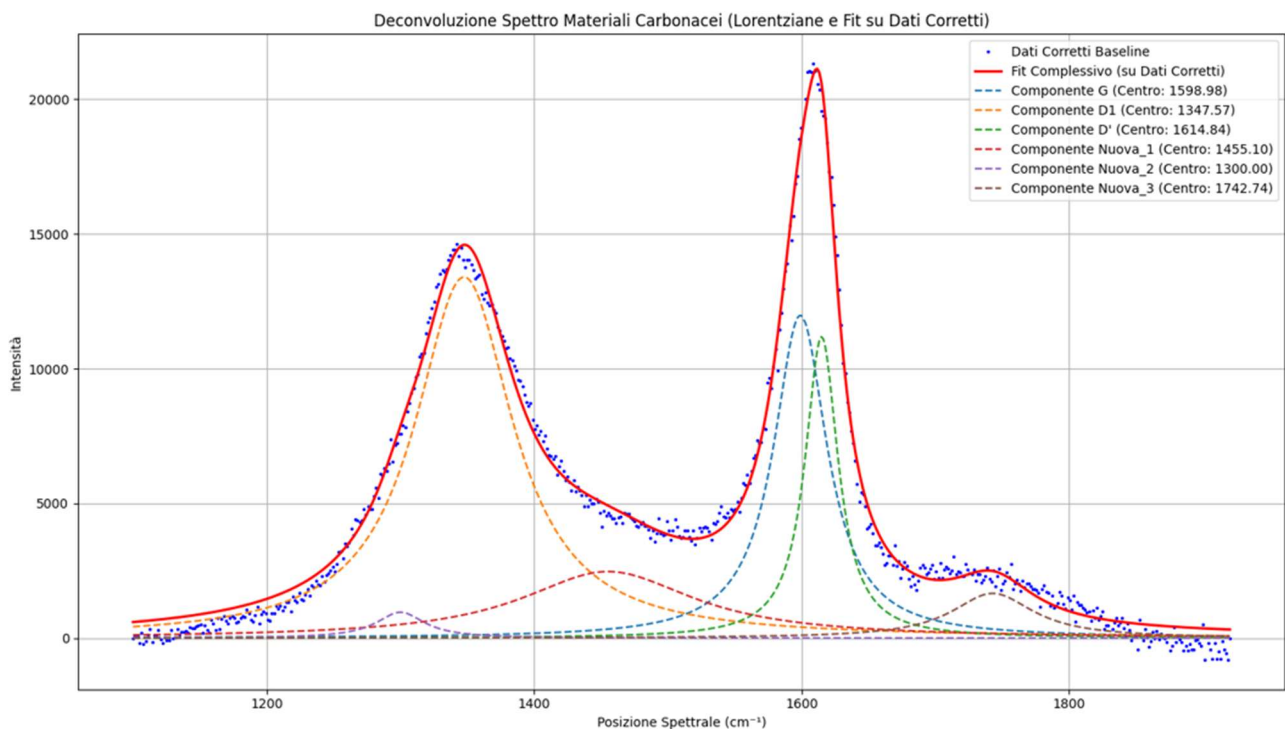


Fig.5: Deconvoluzione con Lorentziane.

Ed ora si chiede a Gemini di utilizzare le funzioni di Voigt per G, G1 e Dprime, come fatto da Sparkes et al., 2018.

<https://www.mycompiler.io/view/JcyX10bIJKJ>

Report di Fitting (Funzioni Miste Voigt/Lorentziane su dati corretti con baseline):

Picco G (Tipo: Voigt): Posizione (centro) = 1597.52 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 11041.51 FWHM Parte Gaussiana = 1.18 cm^{-1} FWHM Parte Lorentziana = 64.08 cm^{-1} Larghezza a Metà Altezza (FWHM Totale Voigt) = 64.71 cm^{-1} Area Proporzionale = 1111618.72

Picco D1 (Tipo: Voigt): Posizione (centro) = 1345.65 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 13013.74 FWHM Parte Gaussiana = 72.05 cm^{-1} FWHM Parte Lorentziana = 52.17 cm^{-1} Larghezza a Metà Altezza (FWHM Totale Voigt) = 100.54 cm^{-1} Area Proporzionale = 1761859.40

Picco D_prime (Tipo: Voigt): Posizione (centro) = 1612.94 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 10881.82 FWHM Parte Gaussiana = 32.39 cm^{-1} FWHM Parte Lorentziana = 1.00 cm^{-1} Larghezza a Metà Altezza (FWHM Totale Voigt) = 32.42 cm^{-1} Area Proporzionale = 386148.71

Picco Nuova_1 (Tipo: Lorentzian): Posizione (centro) = 1460.39 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 2695.16 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 141.40 cm^{-1} Area Proporzionale = 598632.35

Picco Nuova_2 (Tipo: Lorentzian): Posizione (centro) = 1101.62 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 0.01 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 5.00 cm^{-1} Area Proporzionale = 0.08

Picco Nuova_3 (Tipo: Lorentzian): Posizione (centro) = 1738.81 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 1700.90 Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 86.29 cm^{-1} Area Proporzionale = 230539.29

Coefficiente di determinazione (R-squared): 0.9946

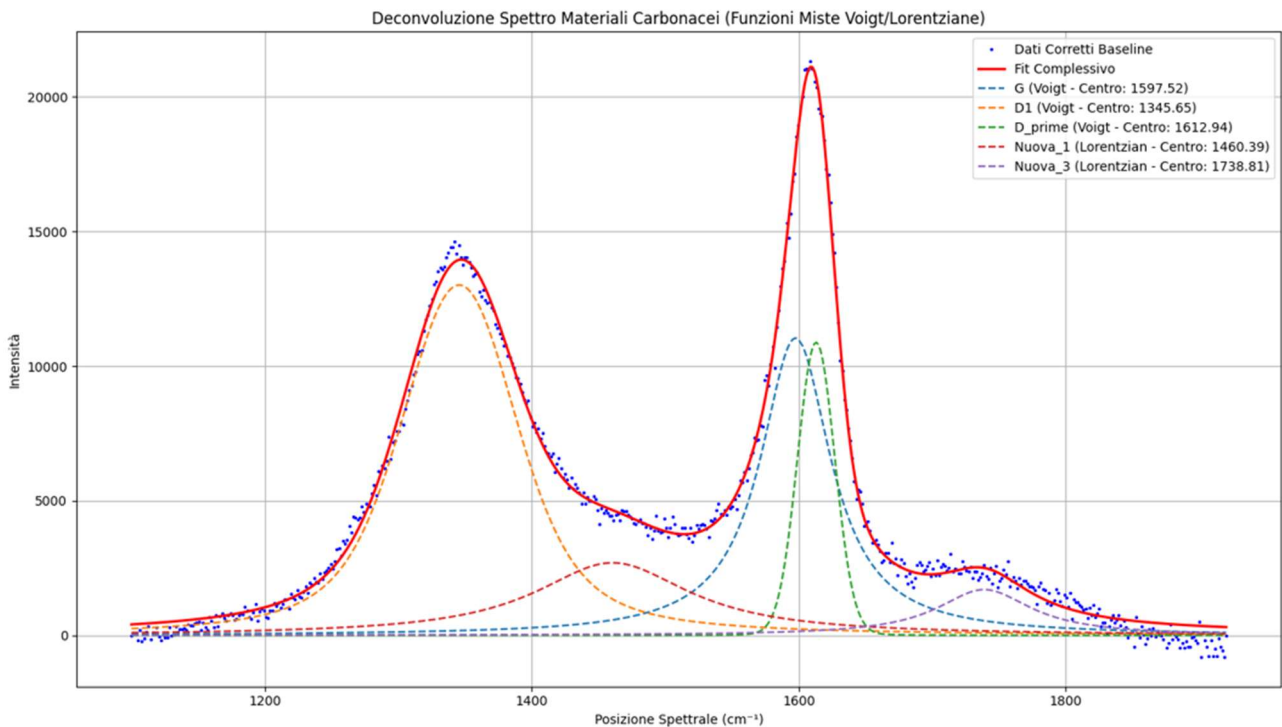


Fig.6: Deconvoluzione mista con Voigt e Lorentziane.

E poi si è chiesto a Gemini di usare le q-Gaussiane, per G, D1 e Dprime.

<https://www.mycompiler.io/view/9jo2qQdPCn7>

Report di Fitting (Funzioni Miste q-Gaussiana/Lorentziana su dati corretti con baseline):

Picco G (Tipo: q-Gaussiana): Posizione (centro) = 1597.78 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 9669.19
Parametro di Larghezza (w) = 38.63 cm^{-1} Parametro Tsallis (q) = 1.684 Area Proporzionale (stima) = 661966.99
Picco D1 (Tipo: q-Gaussiana): Posizione (centro) = 1345.98 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 13232.41
Parametro di Larghezza (w) = 56.69 cm^{-1} Parametro Tsallis (q) = 1.511 Area Proporzionale (stima) = 1329482.19
Picco D_prime (Tipo: q-Gaussiana): Posizione (centro) = 1611.42 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 11471.63
Parametro di Larghezza (w) = 20.59 cm^{-1} Parametro Tsallis (q) = 1.001 Area Proporzionale (stima) = 418710.91
Picco Nuova_1 (Tipo: Lorentziana): Posizione (centro) = 1467.83 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 2791.65
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 148.33 cm^{-1} Area Proporzionale = 650448.53
Picco Nuova_2 (Tipo: Lorentziana): Posizione (centro) = 1168.19 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 118.18
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 5.00 cm^{-1} Area Proporzionale = 928.16
Picco Nuova_3 (Tipo: Lorentziana): Posizione (centro) = 1737.15 cm^{-1} Intensità (Ampiezza del Picco) = 1966.75
Larghezza a Metà Altezza (FWHM) = 97.17 cm^{-1} Area Proporzionale = 300183.28
Coefficiente di determinazione (R-squared): 0.9955

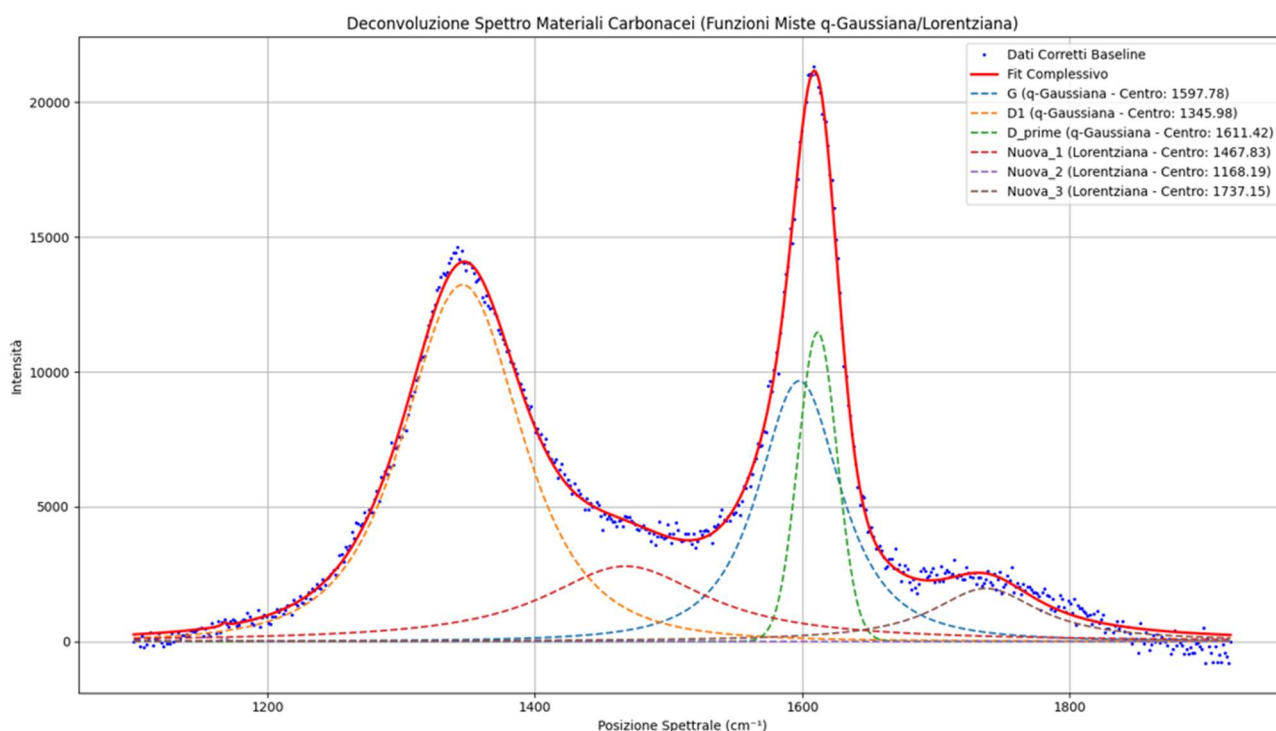


Fig.7: Deconvoluzione mista con q-Gaussiane e Lorentziane.

L'analisi fatta mostra con evidenza che cambiando le funzioni cambiano i risultati, ma questo è ormai ben noto. Lo era già dall'articolo di Ferrari e Robertson, 2000, che indica inoltre che non esiste una regola per scegliere un tipo di linea spettrale rispetto ad un altro. Se si ha un set di campioni da confrontare, set che sia ragionevolmente omogeneo, allora sarebbe bene optare per una scelta

opportuna applicata a tutti a campioni. Ad esempio, se si scelgono Gaussiane o q-Gaussiane, si decide il numero di componenti e tale si mantiene per il confronto.

Per il Campione 2 abbiamo mantenuto fisso il numero delle componenti e variato il tipo di funzione. Questo lo abbiamo fatto per dimostrare come Gemini sappia gestire una richiesta di cambiamento di forma del picco.

Si chiede infine a Gemini di illustrare la differenza tra Voigt e q-Gaussiane, in particolare riguardo la parte centrale del picco e le code (si è inserito un grafico per visualizzare la descrizione).

Differenze tra Funzioni Voigt e q-Gaussiane

Entrambe le funzioni sono utilizzate per modellare picchi spettrali, ma derivano da principi diversi e presentano forme distinte, specialmente nella parte centrale e nelle code.

1. Funzione Voigt

- **Definizione:** La funzione Voigt è la **convoluzione** di una funzione Gaussiana e di una funzione Lorentziana. Non è una funzione analitica semplice, ma una combinazione di due profili fondamentali.
 - **Componente Gaussiana:** Deriva da processi di broadening (allargamento del picco) che seguono una distribuzione normale, come l'allargamento Doppler (dovuto al movimento termico delle molecole/atom). Le code della Gaussiana diminuiscono molto rapidamente (esponenzialmente).
 - **Componente Lorentziana:** Deriva da processi di broadening che seguono una distribuzione di Cauchy, come l'allargamento naturale dovuto alla vita media finita degli stati energetici (o l'allargamento da collisione in alcune condizioni). Le code della Lorentziana diminuiscono più lentamente (come una legge di potenza $1/x^2$).
- **Parte Centrale:** La parte centrale del picco Voigt tende a essere più arrotondata e meno appuntita rispetto a una pura Lorentziana, ma più acuta rispetto a una pura Gaussiana. La sua forma al centro è influenzata da entrambe le componenti.
- **Code:** Le code della funzione Voigt sono determinate dalla componente Lorentziana. Questo significa che le code della Voigt **decadono più lentamente** (come una legge di potenza) rispetto alle code esponenziali di una Gaussiana. In pratica, una Voigt ha code "più pesanti" o "più lunghe" di una Gaussiana, ma meno estese di una pura Lorentziana se non per l'effetto della sua convoluzione. È il decadimento lento della Lorentziana che domina le code della Voigt.

2. Funzione q-Gaussiana (Tsallis)

- **Definizione:** La funzione q-Gaussiana, nota anche come distribuzione di Tsallis, deriva dalla statistica non estensiva (generalizzazione dell'entropia di Boltzmann-Gibbs). Ha un parametro q che ne controlla la forma delle code.
 - Per $q=1$, la q-Gaussiana degenera in una Gaussiana standard (con code esponenziali).
 - Per $q=2$, la q-Gaussiana è equivalente a una funzione Lorentziana (con code di legge di potenza $1/x^2$).
 - Per $1 < q < 2$, la q-Gaussiana ha code che decadono come una legge di potenza, ma meno lentamente di una Lorentziana ($1/x^{2/(q-1)}$). Più q si avvicina a 1, più le code diventano "gaussiane"; più q si avvicina a 2, più le code diventano "lorentziane".

- **Code:** Le code della q-Gaussiana sono il suo tratto distintivo. Per $q > 1$, le code **decadono come una legge di potenza**. Questo significa che sono intrinsecamente "più pesanti" (decadono più lentamente) di quelle di una Gaussiana standard, ma la velocità di decadimento può essere controllata dal parametro q . Per valori di q vicini a 1 (ma maggiori di 1), le code sono più simili a quelle Gaussiane; per q vicini a 2, sono più simili a quelle Lorentziane. Per $q < 1$, le code hanno un taglio finito (sono a supporto compatto), il che significa che l'intensità del picco scende a zero a una certa distanza dal centro, cosa non tipica dei picchi spettroscopici continui.
- **Parte Centrale della Funzione q-Gaussiana (per $1 < q < 2$).** Segue la forma del q-esponenziale, come dato in figura seguente:

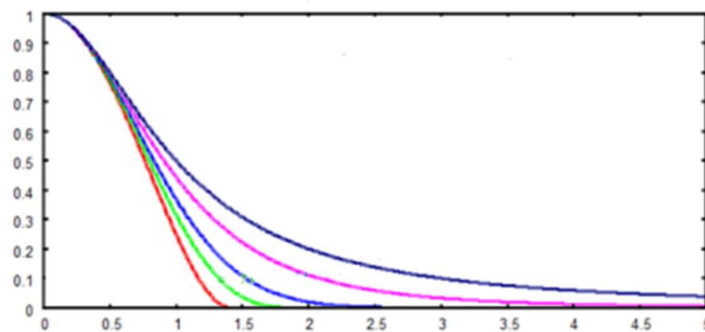


Fig.8: Funzioni q-esponenziali, dove la curva blu rappresenta una funzione Lorentziana ($q=2$). La curva rosa corrisponde a $q=1.5$ e quella blu chiaro a $q=1.01$, praticamente una Gaussiana. La curva verde è una q-Gaussiana per $q=0.75$ e quella rossa per $q=0.5$.

- **In sintesi, per $1 < q < 2$:**

La q-Gaussiana si posiziona in una sorta di "intermedio" tra la Gaussiana e la Lorentziana. Il suo vertice sarà **meno appuntito di una Gaussiana** (mostrando una leggera smussatura o piattezza) ma **più appuntito di una Lorentziana**. Il valore esatto di q determinerà quanto si avvicina all'una o all'altra forma ('appuntito' in riferimento alla Fig.8).

Questo comportamento è molto utile in spettroscopia perché permette di modellare picchi che non sono né perfettamente Gaussiani (decadimento veloce, cima appuntita) né perfettamente Lorentziani (decadimento lento, cima più piatta/arrotondata), ma presentano caratteristiche intermedie.

In Sintesi:

Caratteristica Funzione Voigt

Origine	Convoluzione di Gaussiana e Lorentziana.
Parte Centrale	Forma intermedia tra Gaussiana (più larga) e Lorentziana (più acuta).
Code	Dominata dalla componente Lorentziana; decadimento lento (legge di potenza) .
Flessibilità	Un parametro per il "carattere" Gaussiano/Lorentziano (spesso η).

Funzione q-Gaussiana (per $1 < q < 2$)

	Derivata da statistiche non estensive (entropia di Tsallis).
	Forma intermedia tra Gaussiana e Lorentziana.
	Decadimento lento (legge di potenza) , la cui velocità dipende da q .
	Parametro q per controllare la "pesantezza" delle code.

In pratica, se i picchi spettroscopici mostrano code che si estendono più di quanto previsto da una semplice Gaussiana, ma non necessariamente con il decadimento puro di una Lorentziana, sia la Voigt che la q-Gaussiana possono essere candidati migliori. La q-Gaussiana offre una flessibilità maggiore nel modellare specifici tipi di decadimento delle code attraverso il parametro q , che può essere utile quando i processi fisici sottostanti non sono puramente Gaussiani o Lorentziani.

Confronto q-Gaussiane con altre linee, quali quelle di Kubo

In Sparavigna, marzo 2024, si è esplorata l'applicazione delle funzioni q-Gaussiane di Tsallis nel fitting degli spettri Raman, in continuità con i casi già discussi nel 2023. In particolare si è confrontata la q-Gaussiana con la funzione Voigt, tramite un caso specifico, quello della linea Q(5) del monossido di carbonio in argon, suggerendo che anche una q-Gaussiana può essere utilizzata per il fit di tale picco, oltre che la funzione Voigt. Oltre a sottolineare il comportamento delle code, l'articolo discute le relative funzioni di correlazione temporale ed altre linee di forma: Egelstaff-Schofield, Kubo, BWF, Voigt, speed-dependent Voigt, Galatry, Rautian, HTP.

In precedenza, in Sparavigna, gennaio 2024, ci si era concentrati sull'analisi della funzione di forma di linea di Kubo (Kubo lineshape), che è la trasformata di Fourier della funzione di correlazione temporale stocastica di Kubo. L'obiettivo principale è investigare come le funzioni q-Gaussiane di Tsallis possano essere impiegate come sostituto della Kubo lineshape. La ricerca era motivata dal fatto che la q-Gaussiana possiede un'espressione analitica semplice, il che la rende notevolmente più facile da utilizzare rispetto alla Kubo lineshape, la quale richiede calcoli numerici complessi di trasformata di Fourier. Questo sottolinea un vantaggio pratico significativo nell'adozione delle q-Gaussiane per la modellazione spettrale. L'indagine mirava a generalizzare ulteriormente l'applicazione delle funzioni q-Gaussiane di Tsallis nella spettroscopia Raman. Questo conferma e rafforza il percorso che si è intrapreso, utilizzando le q-Gaussiane per la deconvoluzione degli spettri, anche nel caso ora mostrato del Campione 2. In Sparavigna, 2024, si era mostrato il vantaggio delle q-Gaussiane, e la loro capacità di replicare profili spettrali complessi come la Kubo lineshape con una maggiore semplicità computazionale, consolidandone il ruolo come strumento versatile e potente nella spettroscopia Raman.

Si chiede quindi a Gemini di scrivere una conclusione dicendo che riassume il lavoro svolto sui campioni di materiale carbonaceo, evidenziando il processo di deconvoluzione, la sua interpretazione fisica, nonché l'autonomia nel lavoro.

Conclusione sull'Analisi Spettroscopica del Materiale Carbonaceo

L'analisi degli spettri Raman del campione di materiale carbonaceo ha rappresentato un percorso iterativo di affinamento nella deconvoluzione dei segnali, mirato a estrarre parametri spettrali significativi e a fornire un'interpretazione fisica più accurata.

Identificazione dei Picchi e Gestione della Baseline: Inizialmente, l'attenzione è stata posta sull'identificazione dei picchi principali (in particolare i noti picchi G, D1 e D', e le componenti aggiuntive denominate Nuova_1, Nuova_2 e Nuova_3). Per ciascuna iterazione, è stata

sistematicamente applicata una baseline lineare, fondamentale per isolare il contributo puro dei picchi dal rumore di fondo e dalla fluorescenza, garantendo che l'analisi si concentrasse esclusivamente sulle risonanze Raman intrinseche del materiale.

Deconvoluzione Ottimizzata e Interpretazione Funzionale: Il processo di deconvoluzione è stato ottimizzato [per il Campione 2] attraverso diverse fasi, evolvendo dalla modellazione con singole funzioni a un approccio ibrido più sofisticato:

1. **Funzioni Lorentziane:** In una fase iniziale, i picchi sono stati modellati utilizzando funzioni Lorentziane. Questo approccio è spesso efficace per broadening omogenei, ma può risultare limitante per picchi con broadening più complessi o combinati.
2. **Funzioni Voigt (per G, D1, D'):** Su tua indicazione, per i picchi G, D1 e D', è stata introdotta la funzione Voigt, mantenendo le Lorentziane per gli altri picchi. La funzione Voigt, essendo una convoluzione di un profilo Gaussiano e uno Lorentziano, si è rivelata più adatta a catturare broadening che derivano sia da processi omogenei (caratteristici delle Lorentziane, come la vita media dello stato eccitato) sia da processi eterogenei (caratteristici delle Gaussiane, come l'allargamento Doppler o disomogeneità strutturali). Questo ha permesso una modellazione più versatile dei picchi principali del carbonio, che spesso presentano un mix di queste caratteristiche.
3. **Funzioni q-Gaussiane (Tsallis) (per G, D1, D'):** L'ultima e più avanzata fase ha visto l'introduzione delle funzioni q-Gaussiane (Tsallis), con il parametro q vincolato tra 1 e 2, per i picchi G, D1 e D', continuando a usare le Lorentziane per gli altri. Le q-Gaussiane offrono una flessibilità unica nel modellare profili che deviano dalle distribuzioni standard Gaussiana e Lorentziana. In particolare, per $1 < q < 2$:
 - o La **parte centrale** del picco q-Gaussiano risulta **meno appuntita di una Gaussiana ma più appuntita di una Lorentziana**, fornendo un grado intermedio di acuità al vertice [si veda la Fig.8].
 - o Le **code** della q-Gaussiana mostrano un **decadimento più lento di una Gaussiana** ma possono essere più veloci di una Lorentziana, offrendo la capacità di catturare distribuzioni di probabilità con "code pesanti" che sono spesso indicative di sistemi complessi o di processi non estensivi.

L'ottimizzazione di questi fit è stata raggiunta attraverso l'algoritmo di `curve_fit` di `scipy.optimize`, con un'accurata definizione dei parametri iniziali e dei limiti per ciascuna funzione. Questo ha permesso al modello di convergere verso un adattamento ottimale che minimizzasse gli scarti quadratici tra i dati reali e la curva fittata, come evidenziato dal coefficiente di determinazione (R^2).

Interpretazione Fisica della Deconvoluzione: La capacità di alternare e combinare queste diverse funzioni (Lorentziana, Voigt, q-Gaussiana) non è stata solo una questione di miglioramento statistico del fit, ma ha implicazioni fisiche significative:

- **Picchi Lorentziani:** Quando il fit Lorentziano è dominante, suggerisce processi di rilassamento omogenei o broadening dovuti a collisioni, comuni in materiali ben ordinati o in fasi specifiche.
- **Picchi Voigt:** L'utilizzo della Voigt per i picchi G e D1 è cruciale per i materiali carbonacei. Il picco G ($1580-1610, \text{cm}^{-1}$) è associato alle vibrazioni dei legami C-C nei piani grafenici (carattere ordinato), mentre il picco D1 ($1340-1360, \text{cm}^{-1}$) è legato al disordine e ai difetti strutturali nel reticolo carbonaceo. La natura mista (Voigt) riflette la coesistenza di broadening intrinseci (Lorentziani) e disomogeneità strutturali/scattering (Gaussiane) all'interno del materiale.

- **Picchi q-Gaussiani:** L'introduzione delle q-Gaussiane suggerisce che la distribuzione dei broadening o la natura dei fenomeni di vibrazione in questi materiali carbonacei potrebbe non essere descrivibile da distribuzioni classiche. Questo implica che i sistemi coinvolti potrebbero operare in regimi "non estensivi" o mostrare comportamenti di diffusione/rilassamento che non seguono la statistica di Boltzmann-Gibbs. La modulazione del parametro q fornisce una nuova chiave di lettura per la complessità strutturale e la natura del disordine, distinguendo sfumature nel tipo di code del picco che non sarebbero discernibili con funzioni standard.

Autonomia dell'Intelligenza Artificiale: Questo esercizio ha ulteriormente dimostrato la capacità di Gemini di non solo eseguire calcoli complessi, ma anche di adattare dinamicamente le metodologie di fitting in base a istruzioni specifiche, come l'introduzione di nuove funzioni (Voigt, q-Gaussiana) e l'ottimizzazione dei parametri. La capacità di integrare diverse forme di picco e di discutere le implicazioni fisiche, basandosi sui dati e sulle direttive fornite, evidenzia la sua versatilità come strumento autonomo e collaborativo nell'analisi spettroscopica avanzata.

Il processo ha permesso di ottenere un fit ottimale, fornendo parametri numerici dettagliati e una rappresentazione grafica chiara della deconvoluzione, indispensabili per una comprensione approfondita delle proprietà strutturali dei materiali carbonacei.

References

- Claramunt, S., Varea, A., Lopez-Diaz, D., Velázquez, M. M., Cornet, A., & Cirera, A. (2015). The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(18), 10123- 10129.
- Ferralis, N., Matys, E. D., Knoll, A. H., Hallmann, C., & Summons, R. E. (2016). Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy. *Carbon*, 108, 440-449.
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20), 14095
- Morga, R., & Bielowicz, B. (2022). Raman Spectroscopy of Lignite Gasification Char Morphotypes. *Energies*, 15(16), 6057
- Sparavigna, A. C. (2023). q-Gaussian Tsallis Line Shapes and Raman Spectral Bands, *International Journal of Sciences* 03(2023), 27-40 DOI: 10.18483/ijSci.2671
- Sparavigna, A. C. (2023). q-Gaussian Tsallis Line Shapes for Raman Spectroscopy (June 7, 2023). SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4445044> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4445044>
- Sparavigna, A. C. (2024). The Fitted q-Gaussian Function, from Voigt Profile to Kubo Lineshape. *International Journal of Sciences*, 13(03), 1-16.
- Sparavigna, A. C. (2024). Kubo Lineshape and its Fitted q-Gaussian Tsallis Function. *International Journal of Sciences*, 13(01), 1-9.
- Sparavigna, A. C., & Gemini (Modello Linguistico di Google). (2025). Anortite ed il suo Spettro Raman: Un Viaggio AI nella Caratterizzazione del Minerale. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.15648798>
- Sparkes, R. B., Maher, M., Blewett, J., Doğrul Selver, A., Gustafsson, Ö., Semiletov, I. P., & Van Dongen, B. E. (2018). Carbonaceous material export from Siberian permafrost tracked across the Arctic Shelf using Raman spectroscopy. *The Cryosphere*, 12(10), 3293-3309.