

Approche dictionnaire pour l'identification et la quantification des ions atomiques d'un spectre de masse issu d'une sonde atomique.

Théo MAUGER, Pierre-Olivier AMBLARD, Olivier J. J. MICHEL

Laboratoire GIPSA-Lab, 11 Rue des Mathématiques, 38400 Saint-Martin-d'Hères, France

Résumé — Cet article présente les premiers résultats d'une approche fondée sur un dictionnaire pour l'identification et la quantification d'ions à partir d'un spectre de masse obtenu par une tomographie par sonde atomique. Chaque signature atomique du dictionnaire est construite à partir des abondances isotopiques naturelles, puis adaptée à la réponse instrumentale spécifique de la sonde utilisée. La réponse instrumentale est modélisée par des fonctions analytiques ajustables sous forme de lois de mélange. L'identification est résolue par l'algorithme NNOMP. Des résultats sur un spectre simulé et un spectre réel montrent l'efficacité et la flexibilité de l'approche, notamment pour résoudre les problèmes de superposition des raies spectrales.

Abstract — This paper presents a dictionary-based approach for identifying and quantifying atomic ions from mass spectra obtained using atom probe tomography. Each atomic signature in the dictionary is built from natural isotopic abundances and tailored to the specific instrumental response of the probe used. The instrumental response is modeled using adjustable analytical functions in the form of mixture distributions. Ion identification and quantification are formulated as an optimization problem solved via a greedy algorithm, incorporating positivity and sparsity constraints. Numerical results obtained on simulated spectra demonstrate the effectiveness and flexibility of the proposed approach, particularly in addressing the issue of overlapping spectral lines.

1 Introduction et Motivation

La spectrométrie de masse¹ est couramment utilisée pour identifier les constituants d'un matériau, offrant une analyse quantitative précise de la composition chimique d'un échantillon. Le travail ébauché ici s'inscrit dans l'analyse de matériaux extraterrestres par Tomographie par Sonde atomique (APT) [6, 4]. Cette technologie intègre la spectrométrie de masse pour l'analyse des constituants atomiques. Elle repose sur l'évaporation par champ pulsé des atomes situés en surface d'un échantillon préalablement préparé sous forme d'une pointe très fine. L'excitation de l'échantillon à t_0 provoque l'arrachement d'un ion (dans plusieurs état de charge possible); cet ion est accéléré par un champ électrique dans une cavité et percute un récepteur à $t_0 + t_{of}$, t_{of} étant le temps de vol entre émission et réception. La masse de l'ion évaporé rapportée à son état de charge z , notée m/z , est proportionnelle au carré du temps de vol t_{of} . La détection d'un événement après une excitation permet donc de catégoriser la masse sur charge de l'ion arraché. Une mesure par APT réside donc dans une séquence périodique d'excitation/mesure, et conduit à des millions de mesures m_i . Ces mesures sont ensuite résumées par des histogrammes ou *spectres de masse*, dans une résolution $\Delta m/z$. A titre d'exemple, la figure 1 présente un spectre issu de l'analyse de *Schreibersite* prélevé dans une des météorites de Cape York² dans la baie de Melville au Groenland (voir [2, p. 410] pour une histoire fascinante). L'interprétation des spectres semble aisée, puisque un pic dans le spectre correspond à une espèce pour une masse/charge particulière, l'aire sous le pic étant reliée à l'abondance de l'élément dans le matériau analysé.

Toutefois l'interprétation s'avère plus complexe. Divers problèmes sont à considérer. La forme de la réponse d'un élément à une masse/charge donnée dépend à la fois de la nature statistique du processus physique à l'œuvre et très sensiblement des conditions expérimentales. Le processus d'arrachement ou d'évaporation est un processus intrinsèquement aléatoire (voir e.g. [11]), le temps de vol

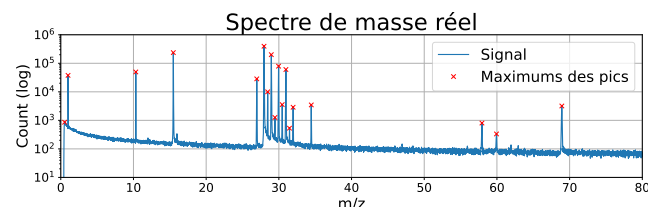


FIGURE 1 : Exemple de spectre de masse. Le nombre (en log ici) d'ion arraché par quantile de masse/charge de taille 0,01 est représenté. Chaque pic est représentatif d'un isotope d'un élément. Par exemple, le fer a pour isotopes les plus abondants ^{54}Fe ($\approx 6\%$), ^{56}Fe ($\approx 92\%$) et ^{57}Fe ($\approx 2\%$). Les trois raies à $m/z = 27$, 28 et $28,5$ correspondent à la mesure d'ion Fe^{2+} .

est donc une variable aléatoire; si les conditions expérimentales fines tentent de ne provoquer l'arrachement que d'un ion par mesure, les arrachements multiples existent et perturbent la mesure; le processus d'excitation chauffe le matériau, conduisant à l'"arrachement" d'ions bien après l'excitation (queue thermique lourde), lors de la phase de relaxation thermique. Par ailleurs, plusieurs éléments distincts peuvent avoir des rapports masse/charge identiques, ou confondus à l'échelle d'analyse $\Delta m/z$. La présence de tels éléments dans un matériau conduit ainsi à un mélange de raies spectrales.

Ces différents problèmes rendent l'analyse de spectre de masse obtenus par APT difficile, d'autant plus complexe que les matériaux étudiés contiennent une grande variété d'éléments chimiques. Les méthodes d'analyses usuelles reposent énormément sur le savoir-faire des expérimentateurs, et présentent une grande variabilité; peu d'analyses automatiques existent. Quelques méthodes ont vu le jour utilisant de l'apprentissage automatique, des méthodes bayésiennes, des approches par techniques de mélanges (*via EM*) [7, 10, 12]. Toutes s'intéressent à des mélanges le plus souvent simples, et présentent des résultats peu satisfaisants quant à l'estimation de la stoechiométrie, ce qui est essentiellement dû à l'utilisation de modèles trop peu précis des pics observés. Des méthodes de séparation 'aveugle' comme la NMF par exemple ou ses variantes, susceptibles de s'affranchir de ce problème de modélisation, ne peuvent être envisagées, faute de disposer d'une variabilité suffisante dans les mélanges observés pour un échantillon donné.

Dans ce papier, nous rapportons des résultats préliminaires sur l'utilisation d'une approche par dictionnaire de l'analyse des spectres

¹Travail réalisé dans le cadre du PEPR Origins/Cosmochimie projet COS-MOSAT. <https://pepr-origins.fr/projet/cosmo-sat-2/>

²Ce spectre est issu d'analyses de sonde atomique réalisées par F. Danoix – Groupe de Physique des Matériaux (GPM/CNRS, Univ. Rouen), que nous remercions pour la mise à disposition de ces données. Un grand merci également à G. Da Costa pour nos nombreux échanges.

de masse, et portant une attention particulière sur les modèles de pics utilisés ; ces derniers doivent prendre en compte la présence de queues importantes dans les distributions de probabilités d'émissions ioniques.

2 Formulation linéaire du problème

Les spectres observés peuvent être considérés comme des mélanges linéaires de spectres élémentaires. Chaque composante élémentaire du spectre correspond à un élément chimique et ses isotopes éventuels, dans un état de charge particulier (plus de détails sont donnés par la suite, Sec. 3). Nous construisons alors un dictionnaire $D \in \mathbb{R}^{n \times p}$, dont les n lignes indiquent le rapport masse/charge (m/z) évalué sur n intervalles ; chacune des p colonnes encode sur ces n intervalles, le spectre en m/z normalisé d'un élément (et ses isotopes) du tableau périodique des éléments, pour un état de charge donné. L'abondance associée à un élément du dictionnaire, ou l'importance relative d'un spectre élémentaire, est contenue à la ligne correspondante dans un vecteur $\underline{x} \in \mathbb{R}^{+p}$.

Le spectre observé $\underline{y} \in \mathbb{R}^{+n}$, qui exprime les nombres d'événements détectés en fonction de m/z , s'écrit alors

$$\underline{y} = D\underline{x} + \underline{b}, \quad (1)$$

où $\underline{b}$ représente un bruit dans $\mathbb{R}^{+n}$, supposé additif pour le moment.

L'analyse du spectre $\underline{y}$ consiste à estimer le vecteur $\underline{x}$. Evidemment pour un matériau donné, le nombre d'éléments présents est petit par rapport au nombre d'éléments du tableau périodique : nous devons imposer une contrainte de parcimonie à $\underline{x}$. De plus, comme souligné plus haut, $\underline{x}$ liste les abondances des éléments présents dans le matériau, et ses termes non nuls doivent être strictement positifs.

L'estimation du vecteur $\underline{x}$ du modèle linéaire (1) peut s'obtenir en résolvant le problème d'optimisation suivant,

$$\min_{\underline{x}} \frac{1}{2} \|D\underline{x} - \underline{y}\|_2^2 \quad \text{s.c.} \quad \|\underline{x}\|_0 < K \quad \text{et} \quad \underline{x} \geq 0 \quad (2)$$

où $\|\cdot\|_0$ représentent la « norme » ℓ_0 , correspondant au nombre d'éléments non-nuls du vecteur. Pour résoudre le problème de minimisation (2), nous utilisons l'algorithme Non-Negative Orthogonal Matching Pursuit (NNOMP). Cet algorithme gloutin combine l'approche classique de l'Orthogonal Matching Pursuit (OMP) [8, 9], qui assure la sélection parcimonieuse des atomes, avec une étape de régression par moindres carrés non négatifs (NNLS) [1, 5] afin de garantir la positivité des coefficients. Ainsi, NNOMP reprend l'architecture d'OMP pour satisfaire la contrainte de parcimonie, tout en remplaçant l'étape de projection par la résolution d'un problème NNLS, assurant une solution physiquement cohérente.

3 Approche dictionnaire

3.1 Construction du dictionnaire

Le dictionnaire intègre l'ensemble des connaissances *a priori* concernant les isotopes et la réponse instrumentale. Chaque colonne du dictionnaire est dédiée à un élément chimique dans un état de charge donné, et regroupe l'ensemble de ses isotopes stables, dont la répartition naturelle est connue et fixée. Les coefficients associés à ces isotopes sont normalisés de sorte que la somme des éléments de la colonne de D associée soit égale à 1, reflétant ainsi leur pourcentage de présence. Pour un élément chimique donné, les rapports d'abondance isotopiques sont considérés constants et indépendants de l'état de charge observé. En pratique, la sonde atomique ionise rarement des ions au-delà de l'état de charge 3^+ .

Le spectre élémentaire $S_{a,z+}$ de l'élément a dans l'état de charge z en fonction du rapport masse sur charge y a pour expression,

$$S_{a,z+}(y) = \left(\sum_{k \in \text{isotopes}} \alpha_{k,a} \delta(y - \frac{m_k}{z}) \right) * F(y) \quad (3)$$

où $\alpha_{k,a}$ désigne l'abondance naturelle de l'isotope k de l'élément a et m_k la masse atomique de l'isotope k . δ est la distribution de Dirac, $*$ le produit de convolution, et F est la fonction de réponse instrumentale qui module la forme du pic, en fonction des caractéristiques spécifiques du spectre de masse analysé. Une hypothèse forte faite dans ce premier travail est la constance de la forme de la réponse instrumentale en fonction des éléments analysés. Nous appellerons *signature* de l'élément a^{z+} le peigne de Dirac qui sous-tend le spectre élémentaire dans (3).

A titre d'illustration, prenons l'exemple du lithium dans les états de charge 1^+ et 2^+ . Les abondances naturelles de ses deux isotopes stables sont les suivantes : ${}^6\text{Li} \approx 7.6\%$ et ${}^7\text{Li} \approx 92.4\%$. La première ligne de la figure 2 montre à gauche la signature du Li^+ et à droite le spectre élémentaire résultant d'une mesure (simulée ici). Sur la seconde ligne de cette figure, la signature du Li^{2+} à gauche est une version contractée de celle du Li^+ , puisque l'état de charge est 2. Son spectre élémentaire droit n'est par contre pas la version contractée du spectre élémentaire du Li^+ , puisque la convolution de la signature par la réponse instrumentale ne dépend pas de la nature de l'élément considéré.

Signatures du Lithium dans le dictionnaire

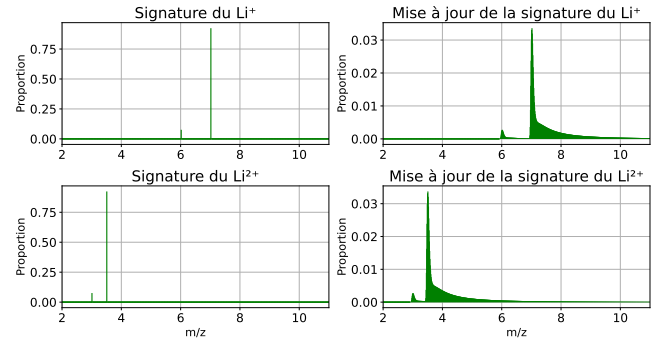


FIGURE 2 : Signatures du lithium intégrées au dictionnaire proposé. À gauche, représentations sous forme d'impulsions de Dirac des isotopes du lithium pour les états de charge Li^+ (en haut) et Li^{2+} (en bas). À droite, les spectres simulés font apparaître l'effet de la convolution avec la fonction de réponse instrumentale. Cette opération modélise la mesure réelle. Chaque signature est normalisée à une somme égale à 1, reflétant ainsi la proportion naturelle de chaque isotope.

Cette démarche est étendue de manière similaire à l'ensemble des éléments stables du tableau périodique pour tous les états de charge possibles en sonde atomique. On ne considère que les éléments primordiaux non radioactifs du tableau périodique (éléments ayant au moins un isotope stable), et on se limite aux trois premiers états de charge. Le dictionnaire a donc 80×3 colonnes. Le nombre de ligne dépend de l'intervalle d'analyse et de la résolution spectrale $\Delta m/z$. Cette dernière est souvent prise ici égale à 0.01.

3.2 Réponse instrumentale

La physique des processus à l'œuvre dans les APT est complexe. Des études ont permis de montrer que dans une bonne approximation, cette physique conduit à décomposer la réponse instrumentale F en deux processus distincts. Le premier est la réponse immédiate à une excitation laser ou électrique qui provoque l'évaporation primaire. Des approximations analytiques de type gaussienne semblent bien rendre compte de cette réponse. Le deuxième processus correspond à la traîne thermique, de moindre puissance, mais dont la décroissance en terme de masse/charge observée est très lente [11], et dont la non prise en compte pénalise fortement des traitements automatique d'estimation des abondances. La traîne thermique est due au chauffage de l'échantillon par les impulsions d'excitation, chauffage favorisant l'évaporation d'ions de même nature longtemps après l'excitation.

Pour construire les spectres élémentaires du dictionnaire selon l'équation (3), il est indispensable de disposer d'un gabarit. Certaines approches de la littérature proposent d'extraire du spectre à analyser

une forme caractéristique parmi les pics spectraux les mieux résolus. Toutefois, ce spectre extrait est en général tronqué en abscisse, ce qui conduit à de mauvaises estimations des abondances. Nous proposons ici d'approcher un tel pic extrait par un modèle analytique de mélanges, de sorte à pouvoir mieux prendre en compte la traîne thermique. Les formes de décroissance données par une étude des phénomènes physiques mis en jeu invitent à privilégier deux types de mélanges : un mélange de distributions de probabilité inverse gamma et un mélange de lois gamma généralisées. La loi gamma généralisée est bien adaptée pour reproduire la diversité des formes de pic, malgré les variations dues aux différents types de sondes atomiques et aux conditions expérimentales.

Le mélange considéré est donné par

$$F(m|\Theta) = \lambda f(m; \theta_1) + (1 - \lambda) f(m; \theta_2), \quad (4)$$

où $\Theta = (\lambda, \theta_1, \theta_2)$. Le coefficient de mélange vérifie $0 \leq \lambda \leq 1$. Si f est la loi gamma généralisée

$$f(m; \theta_i) = \frac{p}{a_i^{d_i} \Gamma(d_i/p_i)} m^{d_i-1} \exp \left[- \left(\frac{m}{a_i} \right)^{p_i} \right], \quad m > 0. \quad (5)$$

alors θ_i contient les paramètres d'échelle $a_i > 0$, de forme $d_i > 0$, et le paramètre $p_i > 0$ qui gère la vitesse de décroissance. Si f est la loi inverse-gamma

$$f(m; \theta_i) = \frac{\beta_i^{\alpha_i}}{\Gamma(\alpha_i)} m^{-\alpha_i-1} \exp \left(-\frac{\beta_i}{m} \right), \quad m > 0. \quad (6)$$

alors θ_i contient les paramètres de forme $\alpha_i > 0$ et d'échelle $\beta > 0$.

La forme fonctionnelle F est alors ajustée à la forme expérimentale extraite d'un spectre, les paramètres Θ étant obtenus en résolvant le problème

$$\min_{\Theta} g(\Theta) = \|y - F(x, \Theta)\|_2^2, \quad (7)$$

où y est la forme expérimentale extraite. L'optimisation est réalisée à l'aide de l'algorithme des régions de confiance (TRF), décrit par Conn et al. dans [3], et dont l'implémentation (appelé `curve_fit`) dans Scipy est utilisée ici. TRF est un algorithme itératif qui repose sur une approximation quadratique autour de l'estimation courante Θ_k de la fonction objectif (7). TRF s'assure de travailler sur des intervalles dans lesquels l'approximation est suffisamment correcte.

4 Analyse de spectres

La procédure décrite est appliquée sur des spectres simulés, puis sur un spectre réel évidemment un peu bruité.

4.1 Spectre simulé

Le spectre simulé pour tester la méthode proposée est composé de 60% de Fe^{2+} , 25% de Ni^{2+} et 15% de Cr^{2+} . La réponse instrumentale utilisée pour générer le spectre de masse simulé provient d'une sonde atomique de type PAP (Position-sensitive Atom Probe), et est obtenue en analysant un composé (presque) pur (voir vignette droite, Fig. 4). Elle est ensuite normalisée pour être une densité de probabilité. La composition adoptée illustre le problème de superposition de raies d'éléments différents, mais ayant un même rapport masse/charge (voir figure 3). Dans cet exemple, l'ion Fe^{2+} génère les trois pics en 27, 28 et 28,5 alors que l'ion Cr^{2+} génère 25, 26, 26,5 et 27. La raie à $m/z = 27$ est donc composée de fer et de chrome, ce mélange perturbant la mesure des abondances (modérément sur cet exemple, puisque les abondances naturelles des isotopes ^{54}Fe et ^{54}Cr sont faibles).

Dans la procédure décrite, nous extrayons le pic d'amplitude maximal et l'ajustons à la loi de mélange sélectionnée. Pour l'isoler, les maxima des pics du spectre sont détectés (`find_peaks` de Scipy), et le pic est défini par l'ensemble des points autour de son maximum,

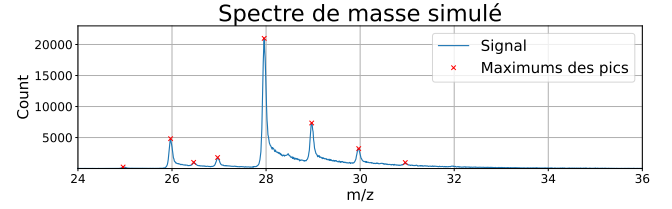


FIGURE 3 : Spectre de masse simulé utilisé pour valider l'approche proposée correspondant à des mesures par APT d'un mélange de fer, nickel et chrome. Les mesures simulées sont générées par une technique d'échantillonnage classique en considérant le spectre cible comme une densité de probabilité.

s'étendant de part et d'autre jusqu'au minimum le séparant de ces plus proches voisins. Evidemment, ce choix arbitraire est sujet à caution. Le pic peut ne pas être suffisamment isolé pour représenter correctement la traîne thermique. Une fois normalisé, on ajuste les modèles de mélanges analytiques à ce pic empirique.

Dans la recherche des paramètres de (4), le coefficient λ est contraint par $0 \leq \lambda \leq 1$. De plus l'intégrale de ce modèle analytique de mélange, avec la queue thermique complète (vignette droite, Fig.4), doit être égale à un. La queue thermique étant tronquée dans la réponse empirique extraite des données (vignette gauche, Fig. 4), l'ajustement est cherché sous la forme $F(m|\Theta) = w_1 f(m; \theta_1) + w_2 f(m; \theta_2)$, $w_i \geq 0$. Après avoir estimé w_1 et w_2 et les paramètres des deux lois du mélange sur le pic empirique, l'estimation de λ est donnée par $\lambda = \frac{w_1}{w_1 + w_2}$, ce qui garantit la normalisation de la loi de mélange analytique (voir figure 4).

La procédure sur cet exemple conduit à un ajustement prenant bien en compte la décroissance lente de la traîne.

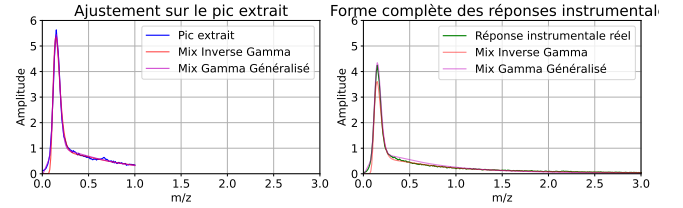


FIGURE 4 : Ajustement de la réponse instrumentale sur un pic extrait du spectre simulé. La vignette gauche montre le pic extrait et ses ajustements par les fonctions de mélange inverse gamma et gamma généralisée. La partie droite présente les formes ajustées au pic extrait, superposées à la réponse instrumentale réelle utilisée pour générer le spectre simulé.

Les réponses instrumentales F ajustées sont utilisées pour la construction du dictionnaire. Dans cette simulation, les spectres sont définis sur l'intervalle $[0; 210]$ en unité de masse sur charge m/z , avec une résolution $\Delta m/z = 0,01$. Les trois premiers états de charge sont considérés. Le dictionnaire est donc de taille $20100 \times (80 \times 3)$. Les abondances estimées par NNOMP à partir du spectre de masse simulé sont présentées dans le tableau 1 pour les différents choix de fonction instrumentale. La reconstruction du spectre en utilisant que les éléments détectés et mesurés est représentée Fig. 5.

Sur cet exemple, la méthode proposée permet de retrouver précisément les éléments présents dans le spectre et leurs proportions respectives. Dans le cas d'une sonde atomique de type PAP, la loi de mélange inverse Gamma conduit aux proportions les plus proches de la vérité terrain. Par contre, la loi de mélange gamma généralisée offre une flexibilité plus grande. Elle permet d'ajuster efficacement un plus grand nombre de réponses instrumentales provenant de différentes sondes atomiques ; ces dernières peuvent introduire diverses solutions techniques pour gérer/atténuer l'abondance des queues thermiques. Ceci est illustré sur l'analyse d'un cas réel.

	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{2+}
Vérité terrain	60	25	15
Réponse instrumentale réel	59.53	25.22	15.25
Mix Inverse Gamma	59.72	24.98	15.35
Mix Gamma Généralisé	58.56	26.55	14.89

TABLE 1 : Comparaison des proportions obtenues pour chaque ion atomique à partir des différents modèles de réponse instrumentale proposés.

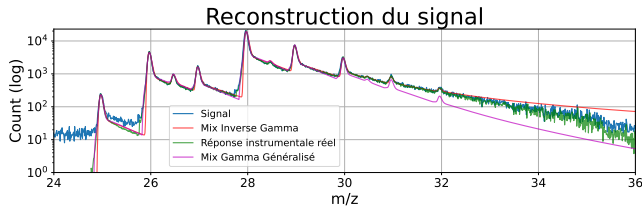


FIGURE 5 : Reconstruction du spectre simulé à partir de différents dictionnaires : lois Inverse Gamma, Gamma Généralisée, et réponse instrumentale réelle utilisée pour la simulation.

4.2 Exemple d'analyse d'un spectre réel

Le spectre présenté figure 1 est issu d'une analyse par APT (avec une compensation en énergie, limitant les traînes thermiques) d'un échantillon de schreibersite prélevé dans une météorite du Cape York [2]. Au premier regard, les pics spectraux semblent moins asymétriques que ceux que nous avons traités auparavant, laissant présager un meilleur comportement de l'identification par gamma généralisées que l'identification par inverse gamma.

Pour l'extraction du pic de référence, l'identification est conduite dans le domaine logarithmique pour pondérer davantage les queues de distributions. Par ailleurs, le niveau de bruit ("dark current") supposé constant sur la plage de m/z utilisée a été soustrait (estimé sur une plage sans pic) avant normalisation du pic. Les ajustements sont décrits Fig. 6. L'asymétrie du pic extrait est correctement prise en compte *via* l'optimisation dans le domaine logarithmique, au prix d'une moindre précision de l'amplitude du pic principal.

L'analyse est effectuée pour deux profondeurs différentes de l'algorithme. Les éléments extraits et leurs abondances estimées sont présentés table 2. Le spectre et les éléments obtenus dans la plage $m/z \in [10, 36]$ sont superposés sur la figure (7, haut) pour une recherche de 11 éléments, avec un zoom dans la plage $m/z \in [25, 36]$ (Fig. 7, bas). Les résultats sont cohérents avec la labellisation réalisée par l'expert³. Ils démontrent le bien fondé de l'approche, mais mettent également en lumière des problèmes d'identifiabilité inhérente à la méthode.

Pour la résolution de $\Delta m/z = 0.01$ choisie, les ions Nb^{3+} et P^+ possèdent des rapports m/z identiques 31. Ces deux éléments étant mono-isotopiques, il n'est pas possible de les distinguer. L'expert a labellisé le pic $m/z = 31$ comme étant P^+ , sachant la présence de P^{2+} et de P^{3+} , ce que notre algorithme ne prend pas encore en compte. L'algorithme n'a donc pas assez de diversité pour différencier P^+ de Nb^{3+} . Concernant les ions Ga^{2+} et Ga^+ , la reconstruction du signal révèle un pic supplémentaire en $m/z = 35,5$ (Fig. 7). Cette différence provient peut être du fait que le dictionnaire utilise les abondances isotopiques naturelles terrestres, alors que l'échantillon est extraterrestre. Notons que quelques éléments *a priori* faux sont détectés (*e.g.* Br^{3+}), avec des abondances mesurées très faibles, et probablement dans des barres d'erreur. Notre analyse n'étant pas encore quantitative, nous ne pouvons donc pas trancher ce problème.

	Fe^{2+}	Ni^{2+}	P^{2+}	Nb^{3+}	P^{3+}	H	Ga	Ga^{2+}	Br^{3+}	Ni	Co^{2+}
6 éléments	45.02	29.57	15.41	5.92	2.61	1.47	.	.	.	.	.
11 éléments	47.27	29.09	15.16	5.82	2.57	1.45	0.59	0.48	0.31	0.16	0.10

TABLE 2 : Éléments détectés dans l'analyse de l'échantillon de schreibersite et leurs abondances, pour divers arrêts de l'algorithme glouton.

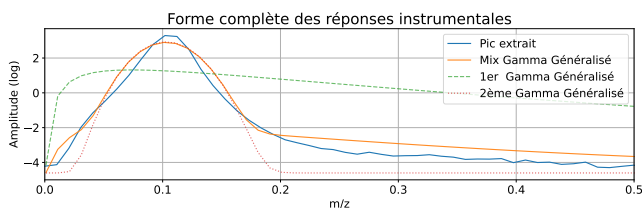


FIGURE 6 : Pic extrait et ajustement par le modèle de mélange.

³Spectre labellisé par F. Danoix du GPM, CNRS et URouen.

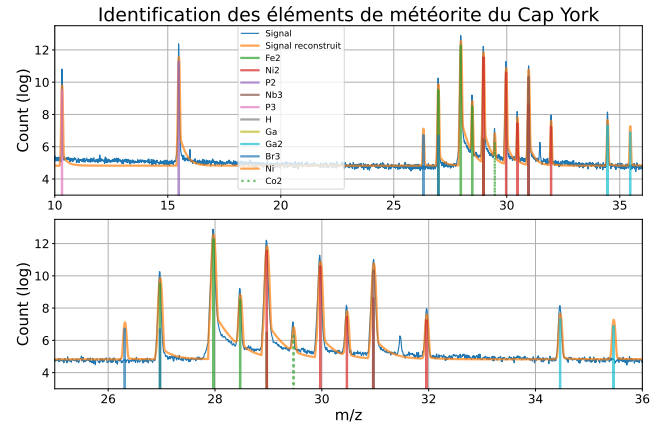


FIGURE 7 : Identification des éléments présents dans le spectre de masse réel (météorite de Cape York). En haut sur une plage large, en bas en zoomant sur la plage [25;36]. NNOMP explique 83% de l'énergie du signal.

5 Conclusion et Perspectives

Cette approche par dictionnaire permet d'identifier les éléments et quantifie les abondances des ions détectés. La diversité autorisant le démélange repose sur la présence d'isotopes, qui permet de distinguer dans une raie spectrale la présence d'ions différents ayant des masses sur charge identiques. Comme illustré sur l'exemple réel, cette diversité est parfois absente comme pour la distinction entre P^+ et Nb^{3+} . La prise en compte de la présence de plusieurs états de charge d'une même espèce doit être intégrée.

La méthode offre la possibilité de traiter des spectres ayant des queues thermiques lourdes, mais également des spectres issus des dernières générations de sondes qui possèdent des dispositifs matériels de correction de ces queues, en jouant sur des formes analytiques différentes, ou en changeant l'espace de mesures (log dans le traitement de notre exemple réel) dans lequel les ajustements sont effectués ; cela permet de pondérer différemment les deux régimes présents (mode et queue thermique). Par ailleurs, la sensibilité à la sélection du pic doit être étudiée. Une version adaptative (réestimation du pic dans la boucle NNOMP) peut être envisagée.

Enfin, les statistiques des abondances estimées restent à être étudiées pour rendre opérationnelle la technique proposée.

Références

- [1] R. BRO et S. DE JONG : A fast non-negativity-constrained least squares algorithm. *J. Chemometrics*, 11(5):393–401, septembre 1997.
- [2] V.F. BUCHWALD : *Handbook of iron meteorites*, Vol 2. University of California Press, 1975.
- [3] A. CONN, N. GOULD et P. TOINT : *Trust-region methods*. MPS/SIAM Series on Optimization, 2000.
- [4] B. GAULT, A. CHIARAMONTI, O. COJOCARU-MIRÉDIN, P. STENDER, R. DUBOSQ, C. FREYSOLDT, S. MAKINENI, T. LI, M. MOODY et J. M. CAIRNEY : Atom probe tomography. *Nat Rev Methods Primers*, 1(1):51, juillet 2021.
- [5] C. L. LAWSON et R. J. HANSON : *Solving Least Squares Problems*. SIAM Classics in Applied Mathematics, 1995.
- [6] W. LEFEBVRE-ULRIKSON, F. VURPILLOT et X. SAUVAGE, éditeurs. *Atom Probe Tomography. Put theory into practice*. Academic Press, 2016.
- [7] A. MIKHALYCHEV, S. VLASENKO, T.R. PAYNE, D.A. REINHARD et A. ULYANENKOV : Bayesian approach to automatic mass-spectrum peak identification in atom probe tomography. *Ultramicroscopy*, 215:113014, 2020.
- [8] T. T. NGUYEN, J. IDIER, C. SOUSSEN et E. DIERMOUNE : Non-negative orthogonal greedy algorithms. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 67(21):5643–5658, novembre 2019.
- [9] J.A. TROPP : Greed is Good : Algorithmic Results for Sparse Approximation. *IEEE Trans. Inform. Theory*, 50(10):2231–2242, octobre 2004.
- [10] F. VURPILLOT, C. HATZOGLOU, B. RADIGUET, G. DA COSTA, F. DELAROCHE et F. DANOIX : Enhancing Element Identification by Expectation–Maximization Method in Atom Probe Tomography. *Microsc Microanal*, 25(2):367–377, avril 2019.
- [11] F. VURPILLOT, J. HOUARD, A. VELLA et B. DECONIHOUT : Thermal response of a field emitter subjected to ultra-fast laser illumination. *J. Phys. D : App. Phys.*, 42(21):125502, novembre 2009.
- [12] Y. WEI, R. S. VARANASI, T. SCHWARZ, L. GOMELL, H. ZHAO, D. J. LARSON, B. SUN, G. LIU, H. CHEN, D. RAABE et B. GAULT : Machine-learning-enhanced time-of-flight mass spectrometry analysis. *Patterns*, 2(2):100192, février 2021.