

# Reconstruction de Réponses Impulsionnelles sur une Variété pour la Spectroscopie de Plasma Induit par Laser

Santos MICHELENA<sup>1,2</sup> José PICHERAL<sup>1</sup> Maxime FERREIRA DA COSTA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Signaux et Systèmes, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, 3 rue Joliot Curie, 91190 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Iumtek, 503 rue de Belvédère, 91400 Orsay, France

**Résumé** – Le démixage non linéaire par blocs des réponses impulsionnelles (RIs) vise à reconstruire des groupes d’impulsions de Dirac convoluées avec des RIs dépendant de paramètres inconnus. Dans cet article, nous proposons une nouvelle méthode numérique gloutonne de type OMP permettant d’exploiter la parcimonie par groupe du signal tout en estimant les paramètres du dictionnaire. La robustesse de la méthode à un bruit additif est étudiée par simulation. Enfin, cette méthode est employée sur des données spectroscopiques réelles pour estimer la composition chimique d’une solution par Spectroscopie de Plasma Induit par Laser.

**Abstract** – Block-wise nonlinear unmixing of impulse responses (IRs) aims to reconstruct groups of Dirac impulses convolved with IRs that depend on unknown parameters. In this paper, we propose a new greedy numerical method based on OMP that exploits group sparsity of the signal while jointly estimating the dictionary parameters. The robustness of the method to additive noise is assessed through simulations. Finally, the method is applied to real spectroscopic data to estimate the chemical composition of a solution using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.

## 1 Introduction

Le démixage non linéaire par blocs de réponses impulsionnelles (RIs) consiste à reconstruire des groupes d’impulsions de Dirac convoluées avec des réponses impulsionnelles dépendant chacune d’un paramètre inconnu. Typiquement, les mélanges de signaux parcimonieux par blocs apparaissent lorsque la présence de l’une des composantes du dictionnaire implique la présence d’autres composantes de ce dictionnaire [3]. Ce type de modèle intervient dans divers domaines des sciences expérimentales et de l’ingénierie, tels que l’imagerie en super-résolution [6], l’identification de canaux multi-trajets en communication sans fil [1], ou encore la spectroscopie sans calibration [5], entre autres.

Dans la littérature, le problème du démixage parcimonieux a été largement étudié sous l’hypothèse d’un dictionnaire fixe et connu [3]. Cependant, lorsque chaque bloc du dictionnaire dépend d’un ensemble de paramètres non linéaires inconnus, les méthodes disponibles restent limitées. Par ailleurs, il existe également des approches pour traiter des problèmes de déconvolution où la réponse impulsionnelle du système est inconnue. Dans [9], l’hypothèse que les RIs sont positionnées sur une grille est requise. D’autres approches, basées sur la minimisation de la norme atomique [2] permettent une reconstruction stable des signaux ainsi que des RIs sans discrétiser l’espace. Néanmoins, ces méthodes convexes imposent aux réponses impulsionnelles d’appartenir à un sous-espace de faible dimension, supposé connu, ce qui limite leur applicabilité en spectrométrie. De plus, la complexité algorithmique des méthodes de régularisation convexe peut être incompatible avec certaines applications exigeant du temps réel.

Dans [8], nous avons proposé une approche non-convexe, basée sur des méthodes d’optimisation du premier ordre pour la déconvolution de groupes de RIs. En particulier, nous avons montré que le rayon de convergence ces méthodes est fonction

du paramètre de séparation entre sources, et de la cohérence spatiale de la variété. Cependant, l’analyse précédente ne prend pas en compte la présence de bruit, et ne tire pas parti de l’éventuelle structure parcimonieuse des RIs à reconstruire.

Les problèmes de démixage parcimonieux de RIs sont d’intérêt fondamental dans le cas applicatif de la spectrométrie d’émission atomique de plasma induit par laser (LIBS) [5]. Dans cette application, le spectre d’émission observé peut être décomposé comme la somme de spectres d’émission des espèces atomiques et ioniques présentes dans le plasma. Les interactions physiques qui ont lieu dans le plasma au moment de l’ablation de l’échantillon introduisent un élargissement des raies spectrales, dont la largeur *inconnue de l’expérimentateur* est propre à chaque raie d’émission et est difficilement modélisable physiquement.

Dans cet article, nous proposons une extension des méthodes gloutonnes par blocs de type OMP dans le cas où les éléments du dictionnaire sont des fonctions d’un paramètre inconnu. Nous proposons un nouvel algorithme, alternant entre une étape gloutonne pour la sélection des blocs du dictionnaire et une optimisation des paramètres du dictionnaire par la méthode de projection variable pour reconstruire le signal et estimer les paramètres non-linéaires. Nous étudions les performances statistiques de l’estimateur en fonction du niveau du bruit sur des spectres synthétiques. Enfin, nous appliquons la méthode proposée pour estimer les concentrations atomiques par spectroscopie LIBS d’une solution étalonnée.

## 2 Formulation du problème

### 2.1 Modèle du signal

Nous considérons une classe paramétrique de RIs  $g(\theta, \cdot)$ , où  $\theta \in \Theta \subset \mathbb{R}$  est un paramètre réel. Le modèle de signal consi-

déré s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire de RIs où chaque RI est caractérisée par une position  $t_{i,l}$  connue ainsi que par une amplitude  $\eta_{i,l}^*$  et un paramètre de forme  $\theta_{i,l}^*$  inconnus. Le modèle du signal s'écrit :

$$t \mapsto x(t) = \sum_{i=1}^E \sum_{l=1}^{L_i} \eta_{i,l}^* g(\theta_{i,l}^*, t - t_{i,l}) \quad (1)$$

à partir de  $N$  échantillons  $\{x(u_s)\}_{1 \leq s \leq N}$  uniformément repartis dans un intervalle  $I = [-\frac{T}{2}, \frac{T}{2}]$  avec  $T > 0$ , aux points  $\{u_s = -\frac{T}{2} + \frac{T(s-1)}{N-1}\}_{s=1}^N$ . Les amplitudes  $\{\eta_{i,l}^*\}$  présentent une structure de *parcimonie par blocs*, ce qui signifie qu'elles sont regroupées en  $E > 1$  ensembles distincts de tailles respectives  $L_1, \dots, L_E$ . Autrement dit, si une source est présente en  $t_{i,l}$ , alors toutes les sources du groupe associé, situées en  $\{t_{i,1}, \dots, t_{i,L_i}\}$ , sont également présentes.

Dans cette formulation, nous supposons connaître *a priori* les positions des sources  $\mathcal{T} = \{t_{i,l}\}$  ainsi que la classe paramétrique  $g(\cdot, \cdot)$ . De même, le nombre de blocs  $E$  et le nombre de sources dans chaque bloc  $\{L_1, \dots, L_E\}$  sont supposés *connus*. Cependant, les paramètres de forme  $\{\theta_{i,l}^*\}$  et les amplitudes  $\{\eta_{i,l}^*\}$  demeurent *inconnus*. Soit  $p = \sum_{i=1}^E L_i$ , nous définissons donc  $\boldsymbol{\eta}^* \in \mathbb{R}^p$ , le vecteur des amplitudes

$$\boldsymbol{\eta}^* = [\eta_{1,1}^*, \dots, \eta_{1,L_1}^*, \dots, \eta_{E,1}^*, \dots, \eta_{E,L_E}^*]^\top, \quad (2)$$

et  $\boldsymbol{\theta}^* \in \mathbb{R}^p$ , le vecteur des paramètres de forme

$$\boldsymbol{\theta}^* = [\theta_{1,1}^*, \dots, \theta_{1,L_1}^*, \dots, \theta_{E,1}^*, \dots, \theta_{E,L_E}^*]^\top. \quad (3)$$

Soit l'application  $\mathbb{R}^p \ni \boldsymbol{\theta} \mapsto \mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}) \in \mathbb{R}^{N \times p}$  donnée par

$$\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}) = [\mathbf{g}_{1,1}, \dots, \mathbf{g}_{1,L_1}, \dots, \mathbf{g}_{E,1}, \dots, \mathbf{g}_{E,L_E}], \quad (4)$$

avec  $\mathbf{g}_{i,l} = [g(\theta_{i,l}, u_s - t_{i,l})]_{s=1}^N$ . Le modèle du signal mesuré  $\mathbf{x}$  est donc donné par

$$\mathbf{x} = \mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}^*) \boldsymbol{\eta}^* + \boldsymbol{\xi}, \quad (5)$$

où le terme  $\boldsymbol{\xi}$  désigne le bruit de mesure.

*Remarque.* L'application  $\boldsymbol{\theta} \mapsto \mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})$  définit une variété incluse dans un espace fonctionnel. Ainsi, pour n'importe quelle position  $t \in \mathcal{T}$ , l'application  $\boldsymbol{\theta} \mapsto g(\boldsymbol{\theta}, \cdot - t)$  définit une courbe qui prend des valeurs dans un espace de fonctions. Concrètement, chaque valeur de  $\boldsymbol{\theta}$  correspond à un point sur une variété de fonctions.

## 2.2 Estimation des amplitudes par projection variable

La méthode de *projection variable* [4] permet d'éliminer le paramètre linéaire d'un problème de moindres carrés non linéaire *séparable* de la forme :

$$\arg \min_{\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\eta}} \frac{1}{2} \|\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}) \boldsymbol{\eta} - \mathbf{x}\|_2^2, \quad (6)$$

où  $\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^N$ ,  $\boldsymbol{\eta} \in \mathbb{R}^L$ ,  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^M$  et  $\boldsymbol{\theta} \mapsto \mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})$  est une application qui prend valeurs dans  $\mathbb{R}^{M \times L}$ . Le problème (6) se réduit alors à un problème des moindres carrés non linéaire :

$$\arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \frac{1}{2} \left\| \mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})}^\perp \mathbf{x} \right\|_2^2, \quad (7)$$

où  $\mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})}^\perp = \mathbf{I} - \mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}) \mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})^\dagger$  est l'opérateur de projection sur le complément orthogonal de l'espace des colonnes de  $\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})$  avec  $\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})^\dagger$  l'inverse de Moore-Penrose.

## 2.3 Minimisation gloutonne

Comme les éléments du dictionnaire dépendent de paramètres inconnus, il convient de construire un estimateur exploitant à la fois la structure parcimonieuse (par bloc) du signal et la variété supportant les éléments du dictionnaire. Afin d'estimer les paramètres  $\boldsymbol{\theta}^*$  et  $\boldsymbol{\eta}^*$  du modèle d'observation (5), nous implémentons la méthode de projection variable décrite précédemment afin d'aboutir à un problème d'optimisation uniquement sur le paramètre non-linéaire  $\boldsymbol{\theta}$ . La parcimonie par groupe de la solution est promue en minimisant la norme  $\|\boldsymbol{\eta}\|_{2,0}$ , similaire à celle adoptée [3], définie par  $\|\boldsymbol{\eta}\|_{2,0} = \sum_{i=1}^E \chi_{]0, \infty[}(\|\boldsymbol{\eta}[i]\|_2)$  et  $\boldsymbol{\eta}[i]$  désigne les entrées du  $i$ -ème bloc de  $\boldsymbol{\eta}$ . Au final, le paramètre non-linéaire est estimé comme étant la solution du problème

$$\arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \left\| \mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})}^\perp \mathbf{x} \right\|_2 \text{ t.q. } \|\boldsymbol{\eta}\|_{2,0} \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})^\dagger \mathbf{x}} = K, \quad (8)$$

où  $K \in \mathbb{N}$  est le nombre de blocs différents de zéro.

## 3 Méthode numérique

La reconstruction d'un signal à partir d'une mesure  $\mathbf{x}$  repose sur une recherche itérative dans un dictionnaire de composantes du modèle choisi. L'algorithme débute en initialisant le *résidu* à  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{x}$  et la liste des indices des blocs sélectionnés comme  $\mathcal{I}_0 = \{\}$ .

Dans les méthodes gloutonnes classiques, à l'étape  $k$ , un bloc du dictionnaire est choisi, permettant ainsi le calcul d'une solution partielle  $\hat{\mathbf{x}}_k$ . Le résidu est ensuite mis à jour selon  $\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k - \hat{\mathbf{x}}_k$ , ainsi que la liste des indices avec  $\mathcal{I}_{k+1} = \mathcal{I}_k \cup \{i_k\}$ ,  $i_k$  étant l'indice sélectionné.

Le principe des méthodes gloutonnes vise à identifier à chaque itération l'élément du dictionnaire le plus corrélé au résidu  $\mathbf{r}_k$ . Contrairement à un dictionnaire classique d'atomes connus et prédéterminés, nous considérons ici le cas du modèle (5) qui définit un dictionnaire  $\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})$  dont les atomes dépendent d'un paramètre à estimer  $\theta_{i,l}$ . Le dictionnaire repose par contre sur l'a priori associé aux positions connues des sources  $\mathcal{T}$ . Dans ce cas, nous proposons de modifier l'algorithme de la façon suivante : à la  $k$ -ième itération, il est nécessaire de réaliser une étape supplémentaire (par rapport aux algorithmes gloutons standards) afin d'estimer les paramètres  $\boldsymbol{\theta}[i]$  pour chaque bloc. Ensuite, le bloc  $i \in \mathcal{N} = \{1, \dots, E\}$  le plus corrélé à  $\mathbf{r}_k$  est sélectionné de manière classique.

Concrètement, à chaque itération, pour estimer  $\boldsymbol{\theta}[i]$ , nous résolvons un problème de moindres carrés partiel pour chaque bloc n'ayant pas encore été sélectionné :

$$\arg \min_{\boldsymbol{\theta}[i]} \frac{1}{2} \left\| \mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}[i])}^\perp \mathbf{r}_k \right\|_2^2, \quad (9)$$

Ensuite, nous calculons les prédictions associées, définies par  $\hat{\mathbf{h}}[i] = \mathbf{G}(\hat{\boldsymbol{\theta}}[i]) \mathbf{G}(\hat{\boldsymbol{\theta}}[i])^\dagger \mathbf{r}_k$ , et nous sélectionnons le bloc dont l'indice  $i$  maximisant la corrélation entre  $\hat{\mathbf{h}}[i]$  et  $\mathbf{r}_k$ . Enfin, nous mettons à jour la liste des indices sélectionnés  $\mathcal{I}_k$  et, afin d'affiner l'estimation de  $\boldsymbol{\theta}^*$  pour mettre à jour le résidu, nous résolvons

$$\arg \min_{\boldsymbol{\theta}[\mathcal{I}_{k+1}]} \frac{1}{2} \left\| \mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}[\mathcal{I}_{k+1}])}^\perp \mathbf{x} \right\|_2^2. \quad (10)$$

La méthode proposée est résumée dans l'algorithme 1.

---

**Algorithm 1** Approche gloutonne sur une variété

---

**Entrées :**  $\mathcal{I}_0 = \{\}$ ,  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{x}$ **Sorties :**  $\mathcal{I}_K$ ,  $\hat{\boldsymbol{\theta}}[\mathcal{I}_K]$ **pour**  $k \in \{0, \dots, K-1\}$  **faire**  **pour**  $i \in \mathcal{N} \setminus \mathcal{I}_k$  **faire**

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}[i] \in \arg \min_{\boldsymbol{\theta}[i]} \frac{1}{2} \left\| \mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}[i])}^\perp \mathbf{r}_k \right\|_2^2$$

$$\hat{\mathbf{h}}[i] = \mathbf{G}(\hat{\boldsymbol{\theta}}[i]) \mathbf{G}(\hat{\boldsymbol{\theta}}[i])^\dagger \mathbf{r}_k$$

**fin**

$$i_k = \arg \max_{i \in \mathcal{N} \setminus \mathcal{I}_k} \frac{|\hat{\mathbf{h}}[i]^\top \mathbf{r}_k|}{\|\hat{\mathbf{h}}[i]\|_2 \|\mathbf{r}_k\|_2}$$

$$\mathcal{I}_{k+1} = \mathcal{I}_k \cup \{i_k\}$$

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}[\mathcal{I}_{k+1}] \in \arg \min_{\boldsymbol{\theta}[\mathcal{I}_{k+1}]} \frac{1}{2} \left\| \mathbf{P}_{\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}[\mathcal{I}_{k+1}])}^\perp \mathbf{x} \right\|_2^2$$

$$\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{x} - \mathbf{G}(\hat{\boldsymbol{\theta}}[\mathcal{I}_{k+1}]) \mathbf{G}(\hat{\boldsymbol{\theta}}[\mathcal{I}_{k+1}])^\dagger \mathbf{x}$$

**fin**

---

## 4 Spectroscopie de plasma induit par laser

Nous souhaitons évaluer les performances de la méthode proposée sur des spectres mesurés à l'aide d'un instrument de spectroscopie de plasma induit par laser. Un spectre est composé d'un ensemble de raies spectrales ayant des longueurs d'onde d'émission fixes. Ces longueurs d'onde sont des constantes physiques et sont donc connues pour chaque espèce chimique. Toutefois, lors de l'acquisition, les raies spectrales s'élargissent en raison de différents phénomènes physiques liés, entre autres, à la température et à la densité électronique du plasma, et varient en fonction des conditions expérimentales, de la composition chimique de l'échantillon et des espèces présentes, ce qui signifie que pour chaque raie il y a un paramètre de forme à estimer : la largeur de la raie. L'objectif principal de l'analyse des données spectroscopiques est d'estimer la concentration de chaque paire élément/ion présent dans l'échantillon à partir de la mesure du spectre d'émission.

Nous modélisons un spectre mesuré  $\mathbf{x}$  comme proposé dans la sous-section 2.1. Ici, nous considérons que le spectre est composé de  $K > 1$  espèces chimiques que nous cherchons dans un dictionnaire contenant  $E \geq K$  possibles espèces. Dans ce dictionnaire, les positions  $\{t_{i,1}, \dots, t_{i,L_i}\}$  sont associées aux raies caractéristiques de l'espèce  $i$ , impliquant un total de  $p' = \sum_{i=1}^K L_i$  paramètres de largeur à estimer. Dans le cas de mesures LIBS, la classe paramétrique considérée est le profil de Stark, donnée par

$$t \mapsto g(\theta, t) = \frac{1}{\pi} \frac{\theta}{t^2 + \theta^2}. \quad (11)$$

Il est important de noter que, dans ce cas, les amplitudes  $\boldsymbol{\eta}^*$  prennent la forme  $\boldsymbol{\eta}^* = \mathbf{A}\boldsymbol{\nu}^*$ , où  $\boldsymbol{\nu}^* \in \mathbb{R}_+^K$  est le vecteur des concentrations que nous cherchons à estimer, et  $\mathbf{A}$  est une matrice des amplitudes de raies dépendant de la température du plasma  $T_e$ , laquelle doit être estimée *a priori*.

La mesure réalisée à l'aide d'un instrument LIBS peut être modélisée par

$$\mathbf{x}_{\text{obs}} = \Xi(\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta}^*)\mathbf{A}\boldsymbol{\nu}^* + \mathbf{b} + \boldsymbol{\xi}), \quad (12)$$

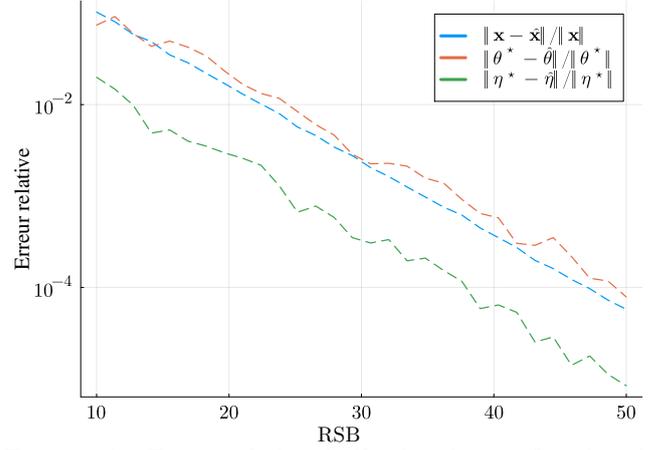


FIGURE 1 : Erreur relative de l'estimation en fonction du rapport signal sur bruit.

où  $\Xi$  représente la fonction de transfert optique (connue) de l'instrument,  $\mathbf{b}$  correspond à l'émission de continuum du spectre [7], et  $\boldsymbol{\xi}$  désigne le bruit présent dans la mesure. Vu que le modèle (5) ne considère pas le terme lié au continuum, un prétraitement est réalisé afin de soustraire le terme  $\Xi\mathbf{b}$  du spectre, les mesures après ce traitement sont donc  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_{\text{obs}} - \Xi\mathbf{b}$ . Le problème LIBS considéré dans cet article s'écrit alors

$$\arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \left\| \mathbf{P}_{\Xi\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})\mathbf{A}}^\perp \tilde{\mathbf{x}} \right\|_2 \quad \text{t.q.} \quad \|\mathbf{A}\boldsymbol{\nu}\|_{2,0} \Big|_{\boldsymbol{\nu}=(\Xi\mathbf{G}(\boldsymbol{\theta})\mathbf{A})^\dagger \tilde{\mathbf{x}}} = K. \quad (13)$$

### 4.1 Performance de la méthode par rapport au bruit

Dans cette section, nous évaluons la performance de notre méthode en fonction du rapport signal sur bruit (RSB). Pour cela, nous générons un mélange de profils de Stark  $\mathbf{x}$ , composé de trois éléments choisis dans un dictionnaire contenant dix groupes de positions de pics définis sur l'intervalle  $[-1, 1]$ . Chaque élément du dictionnaire comporte entre une et cinq positions de pics. Chaque pic est associé à une largeur tirée aléatoirement selon  $\mathcal{U}([5 \cdot 10^{-3}, 10^{-1}])$  et une amplitude tirée selon  $\mathcal{U}([0, 1])$ .

Nous appliquons ensuite notre méthode à des données obtenues en ajoutant un bruit gaussien à  $\mathbf{x}$  compris entre 10 dB et 50 dB. 30 réalisations de bruits sont utilisées pour calculer les erreurs moyennes. La racine de l'erreur quadratique moyenne relative est représentée en fonction du RSB sur la figure 1. Sur cette figure, nous observons que, comme attendu, l'écart type de l'erreur d'estimation normalisée décroît linéairement avec le RSB.

### 4.2 Application à un spectre LIBS

Nous présentons l'application de la méthode proposée pour estimer les concentrations à partir d'un spectre correspondant à un échantillon certifié. La mesure a été réalisée à l'aide d'un instrument équipé d'un spectromètre de type Mechelle 5000, dans l'intervalle des longueurs d'onde allant de 200 nm à 500 nm.

Ensuite, en utilisant la base de données NIST, nous avons construit le dictionnaire du problème en sélectionnant les 20

élément [%]	c. théorique [%]	c. estimée [%]	erreur rel. [%]
Al	97.997	98.141	1.4647
Cu	0.399	0.6163	54.4612
Mg	0.077	0.00139	98.2
Si	0.895	0.171	80.9
Fe	0.313	0.463	48.1
Mn	0.21	0.24	16
Ni	0.0115	0.364	3060

TABLE 1 : Concentrations certifiées dans l'échantillon d'aluminium étudié

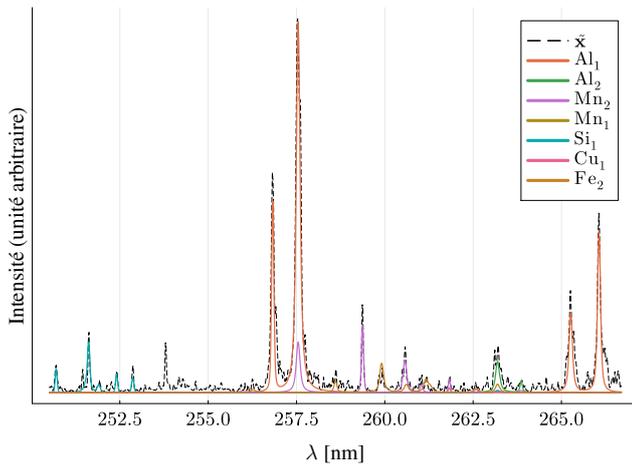


FIGURE 2 : Spectre mesuré et spectre estimé par le modèle ajusté.

raies spectrales les plus puissantes pour chaque état d'ionisation de chaque espèce chimique présente dans l'échantillon.

Avec l'Algorithme 1, nous avons identifié les 12 ions les plus présents dans l'échantillon, ce qui a conduit à une erreur relative sur le spectre estimé de 14 %. Le résultat de l'estimation des concentrations est présenté dans la Table 1. Nous observons une variabilité importante de l'erreur d'estimation selon les concentrations élémentaires. En particulier, nous constatons que la concentration de l'espèce dominante — l'aluminium — est très bien estimée, tout comme celle du manganèse. Cela s'explique par la présence marquée de leurs raies spectrales dans l'observation. En revanche, la concentration du nickel est mal estimée. Cela est dû au fait que ses raies spectrales sont noyées dans le bruit, ce qui conduit l'algorithme à ajuster le bruit présent aux longueurs d'onde théoriques des raies du nickel, en lui attribuant une concentration excessive-ment élevée.

Cette difficulté illustre l'un des principaux défis pratiques dans l'estimation des concentrations à partir de mesures spectrales LIBS : le mauvais conditionnement du dictionnaire. Un zoom sur la bande [250.5; 266.7] nm du spectre est présentée sur la figure 2 afin de comparer le spectre mesuré et celui estimé pour chacun des éléments correspondants aux différentes composantes du dictionnaire identifiées. De plus, les différentes largeurs des raies spectrales (associées aux paramètres  $\theta_{i,l}$  estimés) sont clairement observables.

## 5 Conclusion

Inspirés par les méthodes OMP, nous avons proposé une approche pour démixer des groupes de pics dépendant chacun d'un ensemble de paramètres non linéaires inconnus. Nous avons montré que cette méthode présente un comportement favorable face au bruit. De plus, nous avons démontré son utilité pratique en l'appliquant à un spectre de mesure LIBS sur un échantillon certifié pour estimer les concentrations des espèces chimiques.

À l'avenir, nous souhaitons mener une étude théorique de la méthode afin de caractériser sa convergence. Enfin, nous envisageons d'améliorer ses performances lors de son application en spectroscopie LIBS.

## Références

- [1] Lorne APPLEBAUM, Waheed U BAJWA, Marco F DUARTE et Robert CALDERBANK : Asynchronous code-division random access using convex optimization. *Physical Communication*, 5(2):129–147, 2012.
- [2] Yuejie CHI et Maxime FERREIRA DA COSTA : Harnessing sparsity over the continuum : Atomic norm minimization for superresolution. *IEEE Signal Processing Magazine*, 37(2):39–57, 2020.
- [3] Yonina C. ELДАР, Patrick KUPPINGER et Helmut BOLCSKEI : Block-sparse signals : Uncertainty relations and efficient recovery. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 58(6):3042–3054, juin 2010.
- [4] G. H. GOLUB et V. PEREYRA : The differentiation of pseudo-inverses and nonlinear least squares problems whose variables separate. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 10(2):413–432, 1973.
- [5] Zhenlin HU, Deng ZHANG, Weiliang WANG, Feng CHEN, Yubin XU, Junfei NIE, Yanwu CHU et Lianbo GUO : A review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 152:116618, 2022.
- [6] Yuanfei HUANG, Jie LI, Xinbo GAO, Lihuo HE et Wen LU : Single image super-resolution via multiple mixture prior models. *IEEE Transactions on Image Processing*, 27(12):5904–5917, 2018.
- [7] Vincent MAZET, Cédric CARTERET, David BRIE, Jérôme IDIER et Bernard HUMBERT : Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76(2):121–133, 2005.
- [8] Santos MICHELENA, Maxime Ferreira Da COSTA et José PICALER : Convergence guarantees for unmixing psfs over a manifold with non-convex optimization, 2025.
- [9] Justin ROMBERG et Ramesh NEELAMANI : Sparse channel separation using random probes. *Inverse Problems*, 26(11):115015, 2010.