

# Conception de réseaux de capteurs chimiques intelligents une approche fondée sur les méthodes de séparation de sources

Leonardo Tomazeli Duarte

Directeur de thèse : Christian Jutten

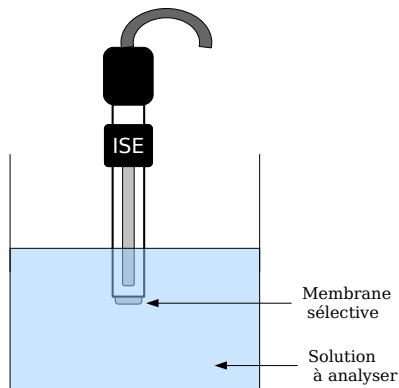
Gipsa-lab (UMR CNRS 5216), Département Images et Signal  
Institut Polytechnique de Grenoble

Soutenance publique du 17 novembre 2009



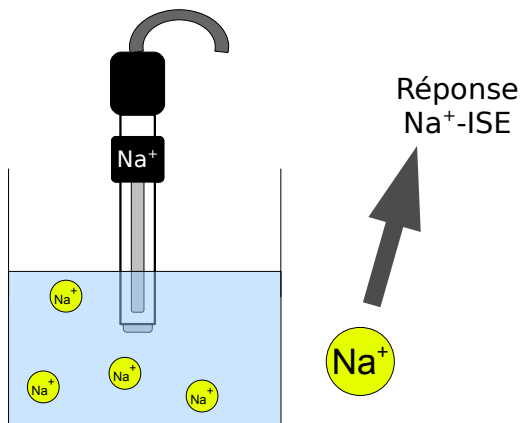
# Introduction : les électrodes sélectives (ISEs)

- But : mesurer l'activité ionique (concentration "efficace" d'un ion)
- Avantages :
  - Capteurs à faible coût
  - Simplicité d'utilisation
- Applications :
  - Analyse biomédicale (sang et urine)
  - Contrôle de la qualité de l'eau
  - Industrie agroalimentaire
  - etc



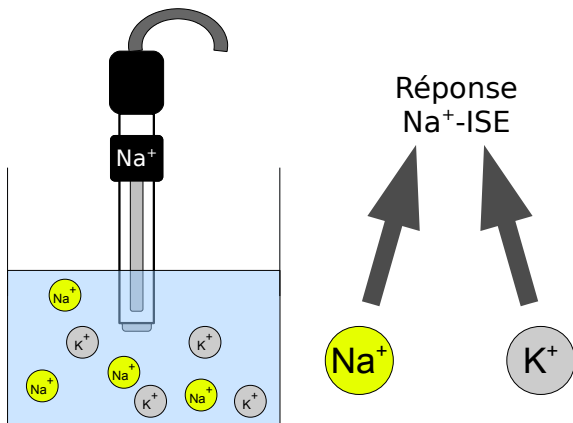
# ISEs : le manque de sélectivité

- Principal inconvénient des ISEs : manque de sélectivité.



# ISEs : le manque de sélectivité

- Principal inconvénient des ISEs : manque de sélectivité.



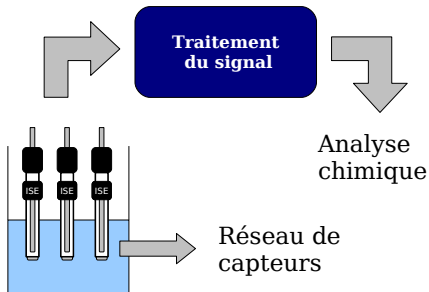
- **Problème d'interférence**

## ISEs : le manque de sélectivité (suite)

- Approche “chimie” : développement de capteurs plus sélectifs

# ISEs : le manque de sélectivité (suite)

- Approche “chimie” : développement de capteurs plus sélectifs
- Approche “traitement du signal” : réseaux de capteurs “intelligents”



- Flexibilité
- Adaptabilité
- Robustesse
- Coût faible
- Analyse multicomposante

- Exemples : les langues électroniques (E-tongues) [Vlasov et al., 2008]

- Méthodes de traitement de signal pour les réseaux de capteurs chimiques :

	<b>Analyse qualitative</b>	<b>Analyse quantitative</b>
<b>Supervisé</b>	Classification supervisée	Régression multivariée
<b>Non-supervisé</b>	Clustering	Séparation aveugle des sources

- Méthodes de traitement de signal pour les réseaux de capteurs chimiques :

	<b>Analyse qualitative</b>	<b>Analyse quantitative</b>
<b>Supervisé</b>	Classification supervisée	Régression multivariée
<b>Non-supervisé</b>	Clustering	<b>Séparation aveugle des sources</b>

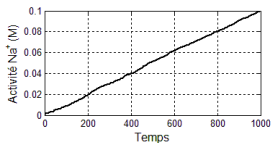
## Motivation :

- Simplifier (éliminer) l'étape d'étalonnage

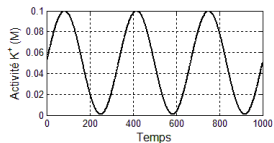
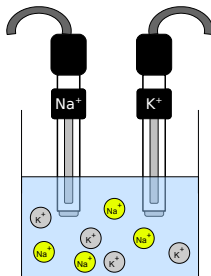


# Formulation du problème de séparation de sources

- **Sources** : évolution temporelle des activités.



**Source 1 : Activité  $\text{Na}^+$**

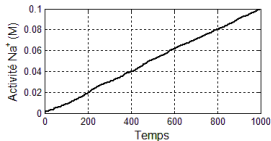
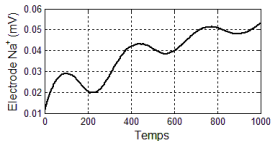


**Source 2 : Activité  $\text{K}^+$**

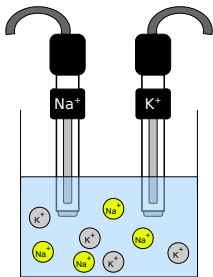
# Formulation du problème de séparation de sources

- **Sources** : évolution temporelle des activités.
- **Mélanges** : Réponses des électrodes sélectives.

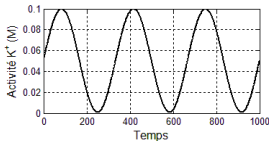
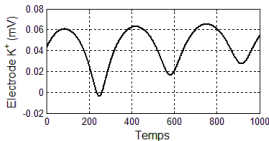
Mélange 1 :  $\text{Na}^+$ -ISE



Source 1 : Activité  $\text{Na}^+$



Mélange 2 :  $\text{K}^+$ -ISE



Source 2 : Activité  $\text{K}^+$

- **But de la séparation de sources** : retrouver les sources en n'utilisant que les mélanges.

# Le modèle de mélange

- Difficulté : le processus de mélange est non-linéaire

# Le modèle de mélange

- Difficulté : le processus de mélange est non-linéaire
- Modèle de Nicolsky-Eisenman (NE) :

$$x_i(t) = e_i + d_i \log \left( s_i(t) + \sum_{j:j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right)$$

- $x_i(t) \Rightarrow$  réponse (potentiel électrique) du capteur  $i$
- $s_i(t) \Rightarrow$  activité du ion cible,  $s_j(t) \Rightarrow$  activités des interférents
- $e_i, d_i, a_{ij} \Rightarrow$  paramètres inconnus
- $z_k \Rightarrow$  valences du ion  $k$

## Problématique

Conception et analyse des techniques de séparation de sources pour le modèle de NE.

- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

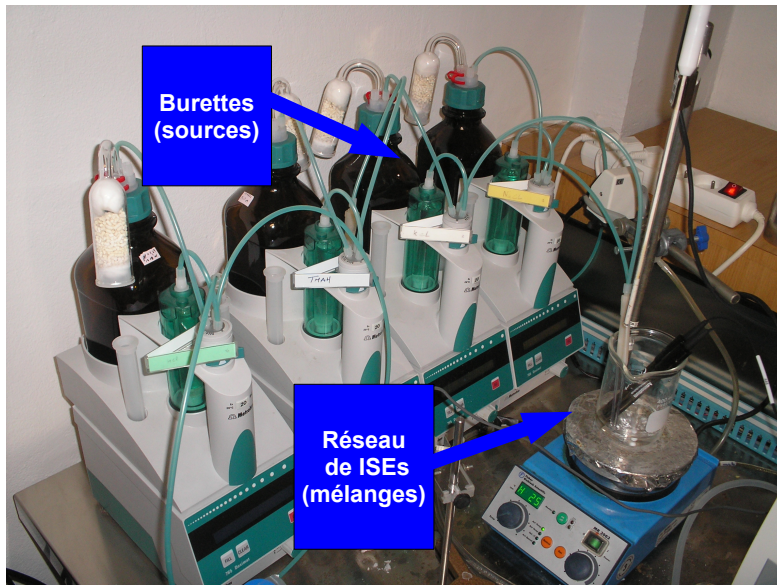
# Expériences avec ISEs

- Expériences réalisées au LAAS-CNRS en collaboration avec Dr. Pierre Temple-Boyer et son équipe
- **But : avoir un jeu de données pour valider les modèles utilisés et les méthodes proposées**

- Expériences réalisées au LAAS-CNRS en collaboration avec Dr. Pierre Temple-Boyer et son équipe
- **But : avoir un jeu de données pour valider les modèles utilisés et les méthodes proposées**
- ① Capteurs : 1  $\text{NH}_4^+$ -ISE et 1  $\text{K}^+$ -ISE.  
Ions :  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$ .
  - Exemple connu d'interférence.
- ② Capteurs : 2  $\text{Na}^+$ -ISE, 1  $\text{K}^+$ -ISE et 1  $\text{Cl}^-$ -ISE.  
Ions :  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .
  - Diversité entre des ISEs du même type.
- ③ Capteurs : 2  $\text{Na}^+$ -ISE, 1  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE et 1  $\text{Cl}^-$ .  
Ions :  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .
  - Ions de valences différentes.
- Chaque scénario est composé de 8 expériences.
  - Différence : composition et concentration de la solution initiale

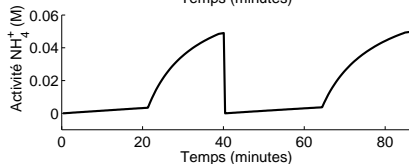
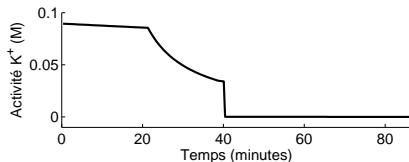


# Experimental setup

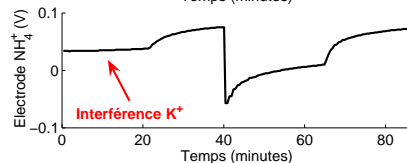
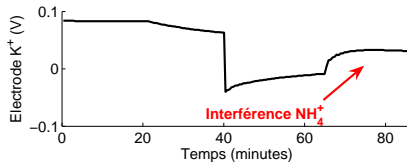


# Analyse des données : quelques remarques

- Manque de répétabilité entre expériences d'un même scénario
  - Modèle de NE  $\rightarrow$  description locale
- Scénario 1 : le plus intéressant pour notre étude



Sources



Mélanges

- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

Modèle de Nicolsky-Eisenman (NE) :

$$x_i(t) = e_i + d_i \log \left( s_i(t) + \sum_{j,j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right)$$

- $z_i = z_j, \forall i, j \Rightarrow$  Modèle post non linéaire (PNL)
  - Méthodes ACI : [Taleb, 1999, Babaie-Zadeh, 2002, Achard, 2003]
  - Applications aux réseaux de ISFETs : [Bedoya, 2006]

$\left. \begin{array}{l} z_i \neq z_j \\ \text{ISEs} \neq \end{array} \right\}$  **nouvelle classe de modèles non-linéaires**

# Modèle de mélange

Modèle de Nicolsky-Eisenman (NE) :

$$x_i(t) = e_i + d_i \log \left( s_i(t) + \sum_{j, j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right)$$

- $z_i = z_j, \forall i, j \Rightarrow$  Modèle post non linéaire (PNL)
  - Méthodes ACI : [Taleb, 1999, Babaie-Zadeh, 2002, Achard, 2003]
  - Applications aux réseaux de ISFETs : [Bedoya, 2006]

$\left. \begin{array}{l} z_i \neq z_j \\ \text{ISEs} \neq \end{array} \right\}$  **nouvelle classe de modèles non-linéaires**

## Modèle NE simplifié

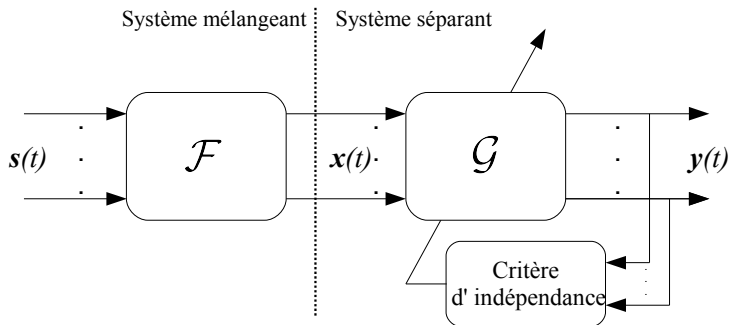
$$x_1 = s_1 + a_{12} s_2^k$$

$$x_2 = s_2 + a_{21} s_1^{\frac{1}{k}}$$

- $k = z_1/z_2$  (rapport entre les valences)
- présence des puissances  $k$  et  $1/k$  : électrodes différentes

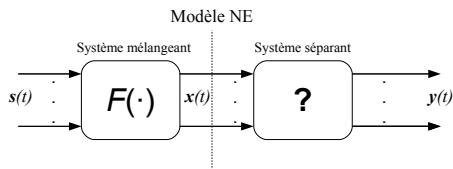
# L'analyse en composantes indépendantes (ACI)

- Hypothèse fondamentale : les sources sont statistiquement indépendantes.



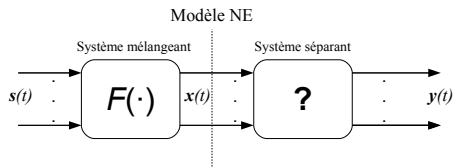
- 1 Structure du système séparant.
- 2 Critère d'indépendance.

# Définition de la structure de séparation



- Le modèle NE simplifié n'est pas inversible

# Définition de la structure de séparation



- Le modèle NE simplifié n'est pas inversible
- Solution : système séparant récurrent [Hosseini & Deville, 2003]

$$y_1(n+1) = x_1 - w_{12}y_2(n)^k$$
$$y_2(n+1) = x_2 - w_{21}y_1(n)^{\frac{1}{k}}$$

- Inversion "implicite"
- Si  $w_{ij} = a_{ij}$  et étant donné un échantillon  $\mathbf{x}(T)$ ,  $\mathbf{y} = \mathbf{s}(T)$  est un point fixe de la structure récurrente
- Condition de stabilité locale (**structure de séparation**)

$$|a_{12}a_{21}s_1^{\left(\frac{1}{k}-1\right)}s_2^{k-1}| < 1$$



# ACI : apprentissage fondée sur la décorrélation non linéaire

- Décorrélation non linéaire :

$$w_{12} \leftarrow w_{12} + \mu E\{y_1^3 \bar{y}_2\}$$

$$w_{21} \leftarrow w_{21} + \mu E\{y_2^3 \bar{y}_1\}$$

$$\bar{y}_i^k = y_i^k - E\{y_i^k\}$$

- Convergence :  $E\{y_i^3 \bar{y}_j\} = 0$

# ACI : apprentissage fondée sur la décorrélation non linéaire

- Décorrélation non linéaire :

$$w_{12} \leftarrow w_{12} + \mu E\{y_1^3 \bar{y}_2\}$$

$$w_{21} \leftarrow w_{21} + \mu E\{y_2^3 \bar{y}_1\}$$

$$\bar{y}_i^k = y_i^k - E\{y_i^k\}$$

- Convergence :  $E\{y_i^3 \bar{y}_j\} = 0$

- Étude de la stabilité locale (**régle d'adaptation**)

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} (3E\{y_1^2 \bar{y}_2 \frac{\partial y_1}{\partial w_{12}}\} + E\{\bar{y}_1^3 \frac{\partial y_2}{\partial w_{12}}\}) & (3E\{y_1^2 \bar{y}_2 \frac{\partial y_1}{\partial w_{21}}\} + E\{\bar{y}_1^3 \frac{\partial y_2}{\partial w_{21}}\}) \\ (3E\{y_2^2 \bar{y}_1 \frac{\partial y_2}{\partial w_{12}}\} + E\{\bar{y}_2^3 \frac{\partial y_1}{\partial w_{12}}\}) & (3E\{y_2^2 \bar{y}_1 \frac{\partial y_2}{\partial w_{21}}\} + E\{\bar{y}_2^3 \frac{\partial y_1}{\partial w_{21}}\}) \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial y_1}{\partial w_{12}} = \frac{-y_2^k}{1 - w_{12} w_{21} y_1^{\frac{1}{k}-1} y_2^{k-1}} \quad \frac{\partial y_2}{\partial w_{12}} = \frac{w_{21} y_1^{\frac{1}{k}-1} y_2^k}{k(1 - w_{12} w_{21} y_1^{\frac{1}{k}-1} y_2^{k-1})}$$

$$\frac{\partial y_1}{\partial w_{21}} = \frac{k w_{12} y_1^{\frac{1}{k}} y_2^{k-1}}{1 - w_{12} w_{21} y_1^{\frac{1}{k}-1} y_2^{k-1}} \quad \frac{\partial y_2}{\partial w_{21}} = \frac{-y_1^{\frac{1}{k}}}{1 - w_{12} w_{21} y_1^{\frac{1}{k}-1} y_2^{k-1}}$$

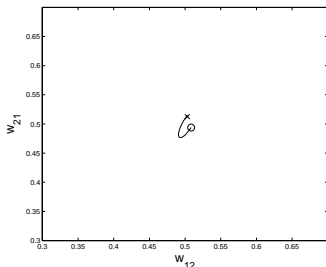
- La partie réelle des valeurs propres de  $\mathbf{J} \Big|_{\mathbf{w}=\mathbf{a}, \mathbf{y}=\mathbf{s}}$  doit être négative.

## Stabilité : exemple pratique

- Sources uniformes
  - $a_{12} = a_{21} = 0.5$
  - $\text{Re}\{\lambda_1\} = -0.1164$ ;  
 $\text{Re}\{\lambda_2\} = -0.1164$
- Sources exponentielles
  - $a_{12} = a_{21} = 0.5$
  - $\text{Re}\{\lambda_1\} = -0.0019$ ;  
 $\text{Re}\{\lambda_2\} = 0.0005$

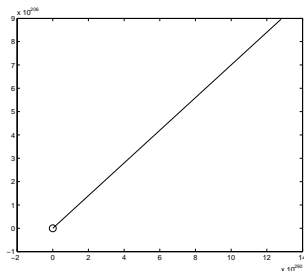
# Stabilité : exemple pratique

- Sources uniformes
- $a_{12} = a_{21} = 0.5$
- $\text{Re}\{\lambda_1\} = -0.1164$ ;  
 $\text{Re}\{\lambda_2\} = -0.1164$



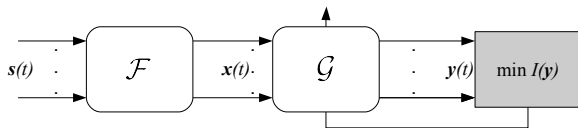
- Reste dans le voisinage de  
( $w_{12} = a_{12}, w_{21} = a_{21}$ )

- Sources exponentielles
- $a_{12} = a_{21} = 0.5$
- $\text{Re}\{\lambda_1\} = -0.0019$ ;  
 $\text{Re}\{\lambda_2\} = 0.0005$



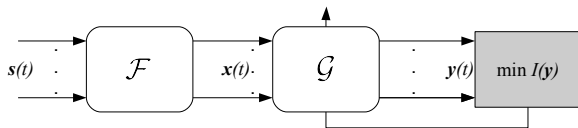
- Diverge !

# ACI : minimisation de l'information mutuelle



- Mesure plus précise d'indépendance : **information mutuelle**

# ACI : minimisation de l'information mutuelle

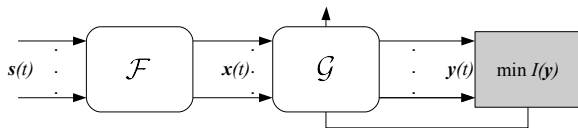


- Mesure plus précise d'indépendance : **information mutuelle**

- 1 Approche "directe" :  $\min_{w_{ij}} I(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{n_s} H(y_i) - H(\mathbf{y})$
- 2 Approche "simplifiée" :

$$H(\mathbf{y}) = H(\mathbf{x}) - E\{\ln(|\mathbf{J}_G|)\} \Rightarrow \min_{w_{ij}} C(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{n_s} H(y_i) - E\{\ln(|\mathbf{J}_G|)\}$$

# ACI : minimisation de l'information mutuelle



- Mesure plus précise d'indépendance : **information mutuelle**

① Approche "directe" :  $\min_{w_{ij}} I(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{n_s} H(y_i) - H(\mathbf{y})$

② Approche "simplifiée" :

$$H(\mathbf{y}) = H(\mathbf{x}) - E\{\ln(|\mathbf{J}_G|)\} \Rightarrow \min_{w_{ij}} C(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{n_s} H(y_i) - E\{\ln(|\mathbf{J}_G|)\}$$

- Mauvaise performance pour l'approche "simplifiée"
- Première hypothèse : sensibilité aux fonctions scores
- [Deville et al., 2009] : erreur dans le calcul du gradient du terme  $|\mathbf{J}_G|$
- Mauvaise performance avec les corrections : **question reste ouverte**

- Minimisation directe de l'information mutuelle

## Différentielle de l'information mutuelle [Babaie-Zadeh, 2002]

$$I(\mathbf{y} + \Delta\mathbf{y}) - I(\mathbf{y}) = E\{\Delta\mathbf{y}^T \beta_{\mathbf{y}}(\mathbf{y})\} + o(\Delta\mathbf{y})$$

Vecteur différence des fonctions scores :

$$\beta_{y_i}(y_i) = \left( -\frac{\partial \log p(\mathbf{y})}{\partial y_i} \right) - \left( -\frac{d \log p(y_i)}{dy_i} \right)$$

- Règle d'adaptation

$$\mathbf{w} \leftarrow \mathbf{w} - \mu E \left\{ \frac{\partial \mathbf{y}^T}{\partial \mathbf{w}} \beta_{\mathbf{y}}(\mathbf{y}) \right\}$$



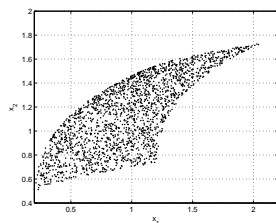
- $k = 2$  : sources synthétiques ( $n_d = 500$  échantillons)
  - Réseau de capteurs  $\text{Na}^+$ -ISE et  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE ( $k = 2$ )
    - ①  $a_{12} = 0.0589$ ;  $a_{21} = 0.0001$  (Expériences du scénario 2)
    - ②  $a_{12} = 0.1995$ ;  $a_{21} = 0.3981$  ([Umezawa et al., 2000])

	RSI <sub>1</sub> (dB)	RSI <sub>2</sub> (dB)	RSI (dB)
Situation 1 - Information mutuelle	56.90	56.35	56.62
Situation 1 - Décorrélation non linéaire	33.78	30.54	32.16
Situation 2 - Information mutuelle	43.77	35.70	39.74
Situation 2 - Décorrélation non linéaire	36.96	40.78	38.87

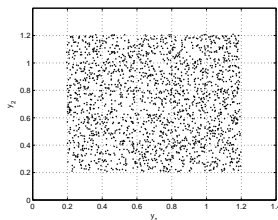
- $k = 2$  : sources synthétiques ( $n_d = 500$  échantillons)
  - Réseau de capteurs  $\text{Na}^+$ -ISE et  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE ( $k = 2$ )
    - ①  $a_{12} = 0.0589$ ;  $a_{21} = 0.0001$  (Expériences du scénario 2)
    - ②  $a_{12} = 0.1995$ ;  $a_{21} = 0.3981$  ([Umezawa et al., 2000])

	RSI <sub>1</sub> (dB)	RSI <sub>2</sub> (dB)	RSI (dB)
Situation 1 - Information mutuelle	56.90	56.35	56.62
Situation 1 - Décorrélacion non linéaire	33.78	30.54	32.16
Situation 2 - Information mutuelle	43.77	35.70	39.74
Situation 2 - Décorrélacion non linéaire	36.96	40.78	38.87

- $k = 3$  : sources uniformes ( $n_d = 2000$  échantillons)



(a) Mélanges.



(b) Sources estimées.

RSI<sub>1</sub> = 39dB

RSI<sub>2</sub> = 36dB

## Contributions

- Étude d'une nouvelle classe de modèle non-linéaire
- Méthode ACI basée sur la décorrélation non-linéaire
- Méthode ACI basée sur l'information mutuelle

## Limitations

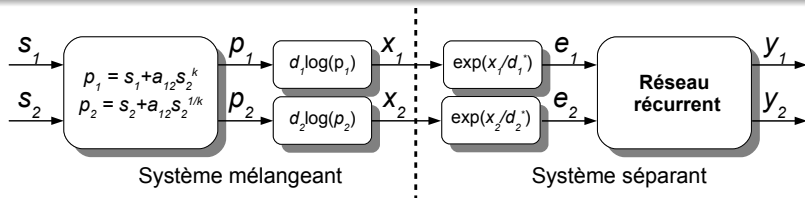
- Les sources doivent être indépendantes
- Besoin d'un grand nombre d'échantillons

- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

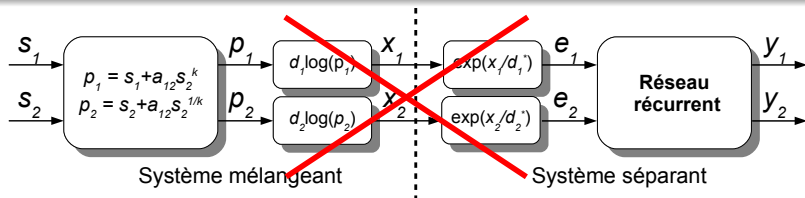
## Modèle de mélange NE "complet"

$$\begin{aligned}x_1(t) &= d_1 \log \left( s_1(t) + a_{12} s_2(t)^k \right) \\x_2(t) &= d_2 \log \left( s_2(t) + a_{21} s_1(t)^{\frac{1}{k}} \right),\end{aligned}$$



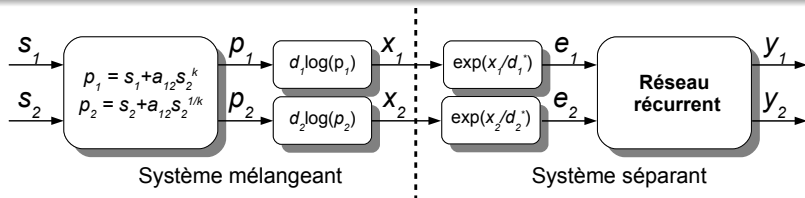
## Modèle de mélange NE "complet"

$$\begin{aligned}x_1(t) &= d_1 \log \left( s_1(t) + a_{12} s_2(t)^k \right) \\x_2(t) &= d_2 \log \left( s_2(t) + a_{21} s_1(t)^{\frac{1}{k}} \right),\end{aligned}$$



## Modèle de mélange NE "complet"

$$\begin{aligned}x_1(t) &= d_1 \log \left( s_1(t) + a_{12} s_2(t)^k \right) \\x_2(t) &= d_2 \log \left( s_2(t) + a_{21} s_1(t)^{\frac{1}{k}} \right),\end{aligned}$$

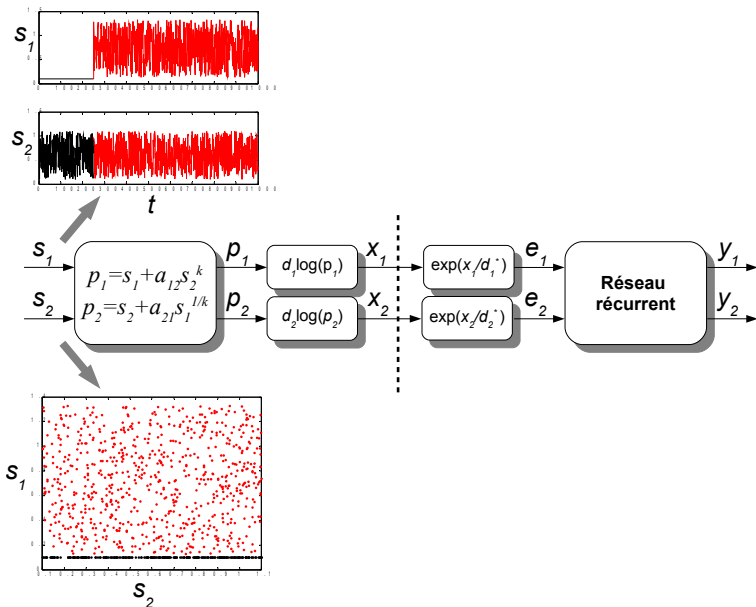


## Hypothèse supplémentaire : période d'inactivité

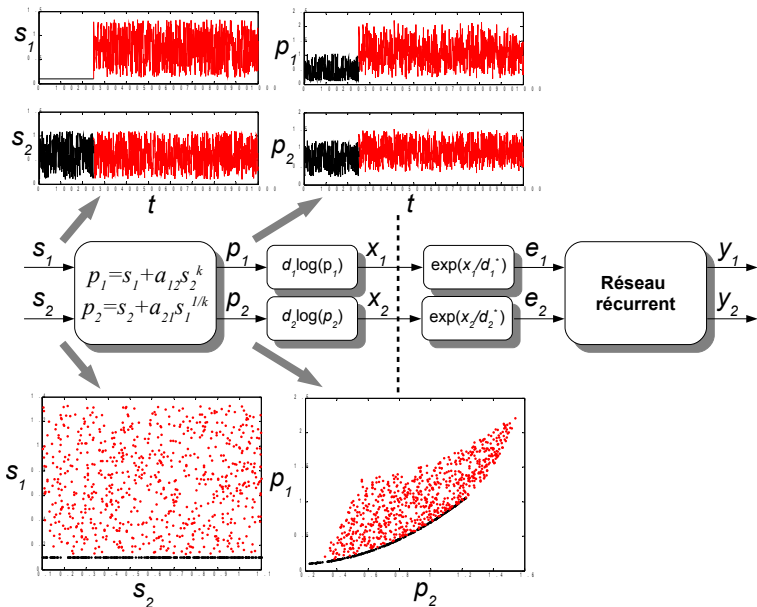
Il y a, au moins, une fenêtre temporelle où l'activité ionique d'un ion est constante  $\Rightarrow s_i = C, C > 0$ .



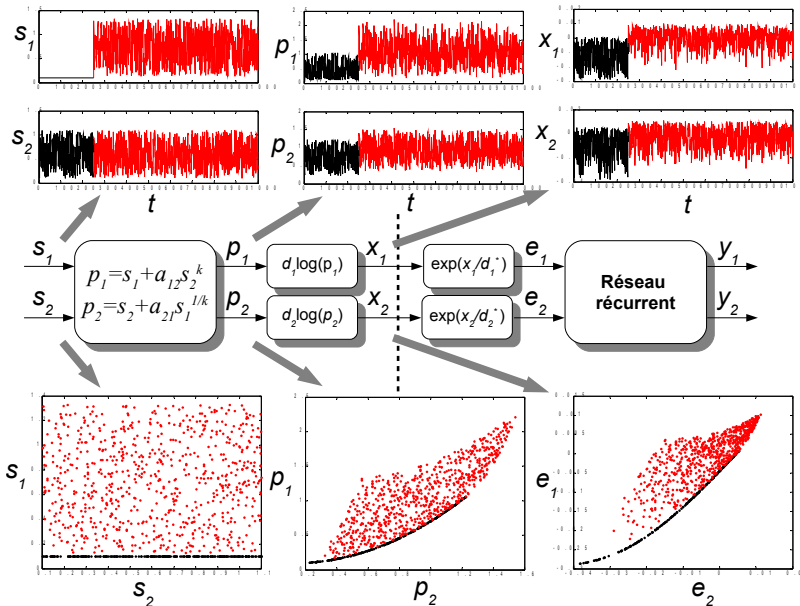
# Approche géométrique



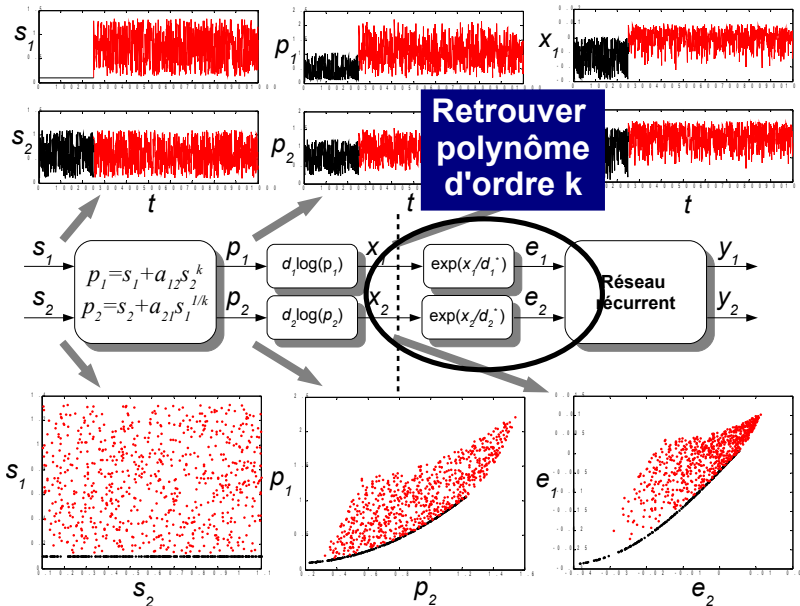
# Approche géométrique



# Approche géométrique



# Approche géométrique



## ① Détection des périodes d'inactivité

- Pendant l'inactivité : mélanges ne dépendent que d'une source  $\Rightarrow$  "corrélacion maximale"
- Sélectionner les fenêtres pour lesquelles l'information mutuelle est maximisée

## ② Estimation de $d_1^*$ et $d_2^*$ : retrouver un polynôme d'ordre $k$

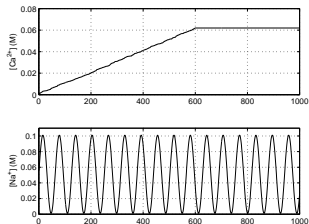
$$\min_{d_1^*, d_2^*} \sum_t \left( \left[ \sum_{i=0}^k \varphi_i(e_2(t)) \frac{d_2^*}{d_1^*} i \right]^{\frac{d_1^*}{d_2^*}} - \sum_{i=0}^k \alpha_i (e_2(t))^i \right)^2$$

- Très non linéaire par rapport à  $d_1^*$  et  $d_2^*$
- Minima locaux sub-optimaux

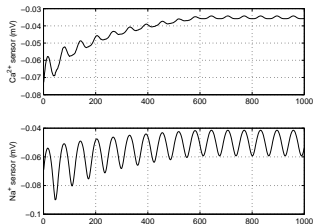
## ③ Application de la méthode pour le modèle NE simplifié

- Détection des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$
- Réseau : 1  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE et 1  $\text{Na}^+$ -ISE
- Coefficients de sélectivités [Umezawa et al., 2000] :  $a_{12} = 0.79$  et  $a_{21} = 0.40$
- Pentés :  $d_1 = 29\text{mV}$  et  $d_2 = 59\text{mV}$
- Sources synthétiques
- Nombre d'échantillons :  $n_d = 1000$
- Taille de la fenêtre pour la détection d'inactivité : 151

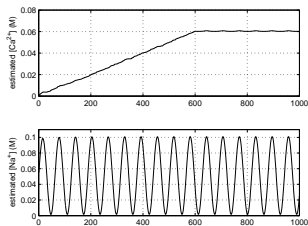
# Approche géométrique : résultats (suite)



(a) Sources



(b) Mélanges



(c) Sources estimées

## Avantages

- Simplification du modèle NE ( $k \neq 1$ )

## Limitations

- Sensibilité au bruit additif
- Besoin d'un nombre grand d'échantillons

## Perspectives

- Extension au cas avec plus de  $n_s = 2$  sources

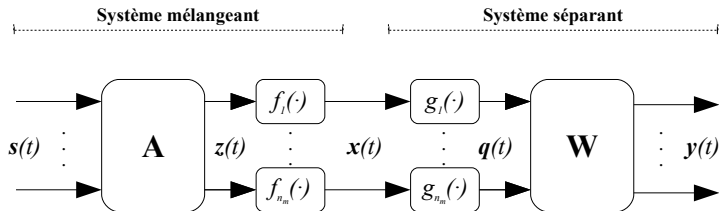


- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

# Modèle post non linéaire

- Analyse d'ions de même valence  $\Rightarrow$  Modèle PNL

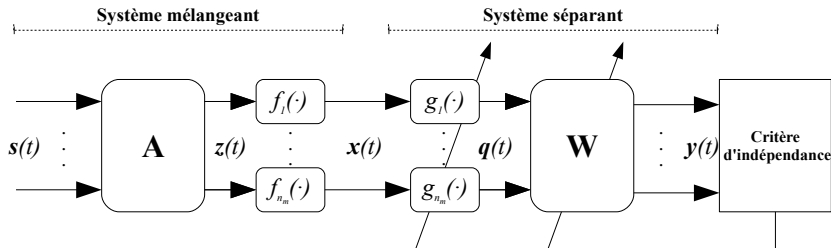
$$x_i(t) = f_i \left( \sum_j a_{ij} s_j(t) \right)$$



# Modèle post non linéaire

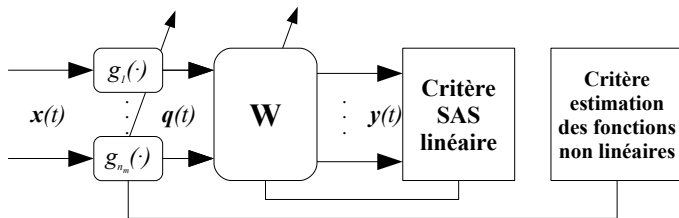
- Analyse d'ions de même valence  $\Rightarrow$  Modèle PNL

$$x_i(t) = f_i \left( \sum_j a_{ij} s_j(t) \right)$$

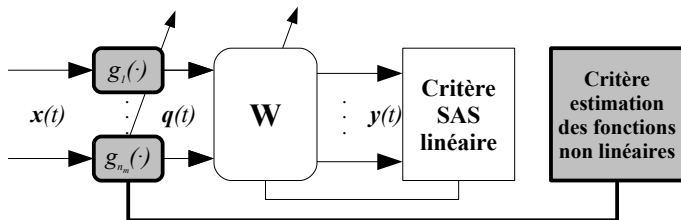


- Solution usuelle : méthodes fondées sur l'ACI
- Difficulté pratique : besoin d'estimer les entropies ou les fonctions scores de  $y_i$

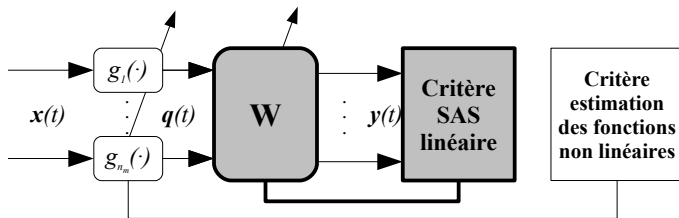
# Post non linéaire : méthodes en deux étapes



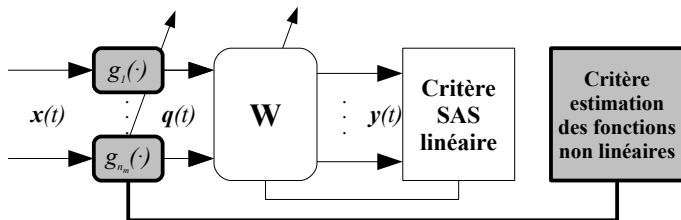
# Post non linéaire : méthodes en deux étapes



# Post non linéaire : méthodes en deux étapes



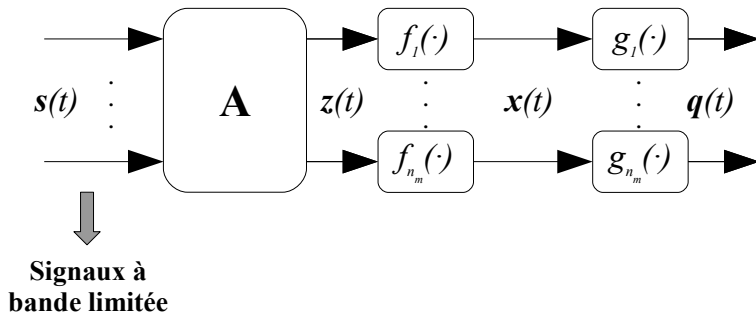
# Post non linéaire : méthodes en deux étapes



- Difficulté : trouver un critère pour l'estimation des fonctions non linéaires
- Il est nécessaire d'utiliser d'autres informations a priori
  - ① Approche géométrique [Babaie-Zadeh et al., 2002]
  - ② Procédure de gaussianisation [Solé-Casals et al., 2003, Ziehe et al., 2003]

# Méthode PNL fondée sur l'étalement de spectre

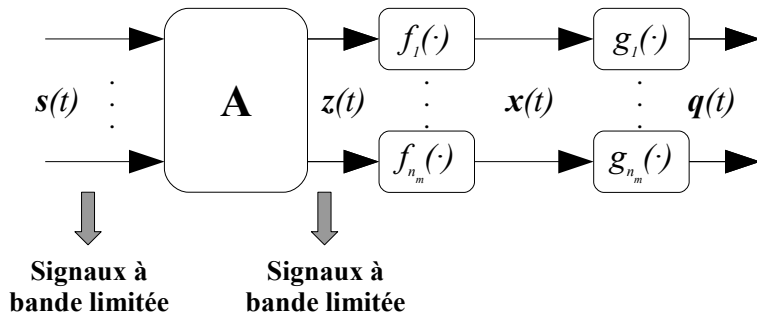
- Sources chimiques : signaux à variation lente
- Sources  $\Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{s_1}(t), B_{s_2}(t), \dots, B_{s_n}(t)$ .





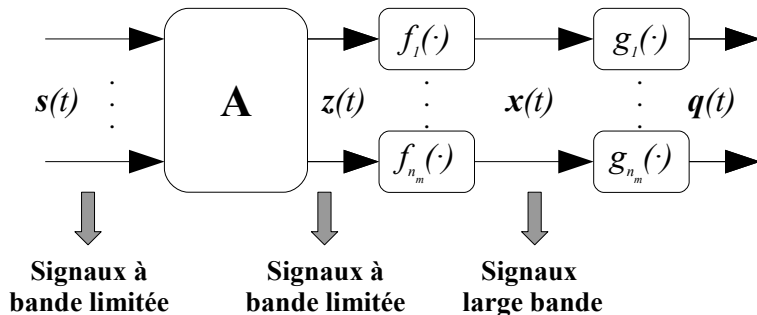
# Méthode PNL fondée sur l'étalement de spectre

- Sources chimiques : signaux à variation lente
- Sources  $\Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{s_1(t)}, B_{s_2(t)}, \dots, B_{s_n(t)}$ .
- $z_i(t) \Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{z_i(t)} = \max(B_{s_1(t)}, \dots, B_{s_n(t)})$ .



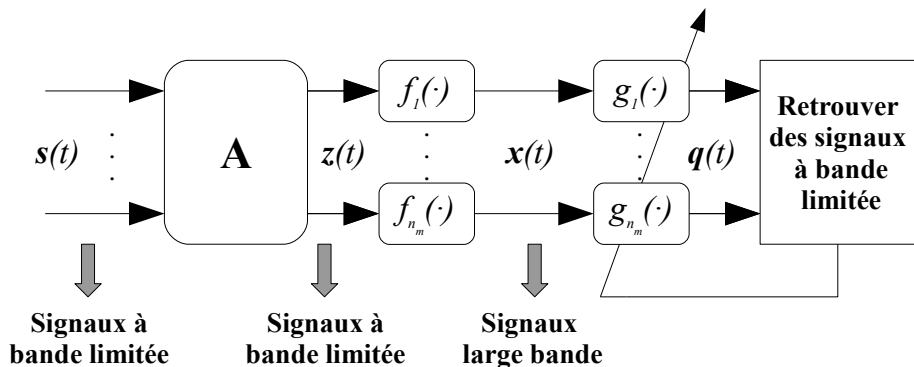
# Méthode PNL fondée sur l'étalement de spectre

- Sources chimiques : signaux à variation lente
- Sources  $\Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{s_1(t)}, B_{s_2(t)}, \dots, B_{s_n(t)}$ .
- $z_i(t) \Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{z_i(t)} = \max(B_{s_1(t)}, \dots, B_{s_n(t)})$ .
- **À cause des fonctions  $f_i(\cdot)$ , les spectres de  $x_i(\cdot)$  sont étalés**



# Méthode PNL fondée sur l'étalement de spectre

- Sources chimiques : signaux à variation lente
- Sources  $\Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{s_1(t)}, B_{s_2(t)}, \dots, B_{s_n(t)}$ .
- $z_i(t) \Rightarrow$  signaux à bande limitée :  $B_{z_i(t)} = \max(B_{s_1(t)}, \dots, B_{s_n(t)})$ .
- **À cause des fonctions  $f_i(\cdot)$ , les spectres de  $x_i(\cdot)$  sont étalés**

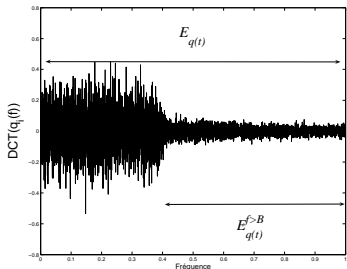


# Mise en œuvre : étape non linéaire

- Systèmes SISO [Dogancay, 2005]

$$\min_{g_i(\cdot)} J_1 = \frac{E_{q_i(t)}^{f > B_{z_i}(t)}}{E_{q_i(t)}}$$

- Besoin de la connaissance de  $B_{z_i}(t)$
- Extension aveugle : fixer  $B_{z_i}(t) = B_{z_i}^*(t)$
- Très sensible au bruit

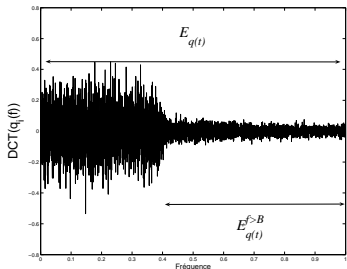


# Mise en œuvre : étape non linéaire

- Systèmes SISO [Dogancay, 2005]

$$\min_{g_i(\cdot)} J_1 = \frac{E_{q_i(t)}^{f > B_{z_i(t)}}}{E_{q_i(t)}}$$

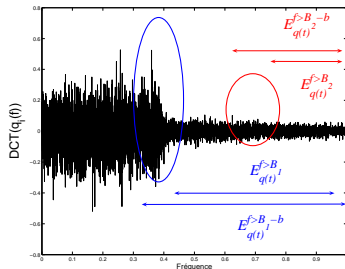
- Besoin de la connaissance de  $B_{z_i(t)}$
- Extension aveugle : fixer  $B_{z_i(t)} = B_{z_i}^*$
- Très sensible au bruit



- Proposition :  $B_{z_i(t)}$  est aussi inconnue

$$\min_{g_i(\cdot), \hat{B}_{z_i(t)}} J_2 = \frac{E_{q_i(t)}^{f > \hat{B}_{z_i(t)}}}{E_{q_i(t)}^{f > \hat{B}_{z_i(t)} - b}}$$

- Détection de variations d'énergie
- $b$  : résolution fréquentielle
  - $\downarrow b$  : signaux localisés
  - $\uparrow b$  : signaux non localisés



# Résultats - données synthétiques

- $n_s = 2$  sources et  $n_m = 2$  mélanges ( $n_d = 1000$  échantillons)
- Largeurs de bande (normalisées) :  $B_{s_1(t)} = 0.2$  et  $B_{s_2(t)} = 0.5$  (signaux gaussiens filtrés)
- Matrice de mélange  $\mathbf{A} = [1 \ 0.5; 0.6 \ 1]$
- $g_i(x_i(t)) = d_i \log(x_i(t))$ , où  $d_1 = 0.059$  et  $d_2 = 0.040$

	$\hat{d}_1$ (sans bruit)	$\hat{d}_2$ (sans bruit)	$\hat{d}_1$ (RSB= 20 dB)	$\hat{d}_2$ (RSB= 20 dB)
$J_1(\hat{d}_i)$ (semi-aveugle)	0.0586	0.0395	0.0975	0.0455
$J_1(\hat{d}_i, \hat{B}_{z_i(t)})$ (aveugle)	0.0545	0.0398	0.9661	0.1085
$J_2(\hat{d}_i, \hat{B}_{z_i(t)})$	0.0589	0.0396	0.0885	0.0457

- Expériences : scénario 1 ( $S1K10^{-4}NH_4$  et  $S1K10^{-1}NH_4$ )
- $n_d = 170$  échantillons

	$\hat{d}_1$	$\hat{d}_2$
Méthode proposée	0.031	0.056
Régression moindres carrés	0.039	0.050

- Système linéaire mélangeant résultant :  $RSB_1 = 16.9\text{dB}$  et  $RSB_2 = 22.1\text{dB}$
- Sources corrélés  $\rightarrow$  difficulté dans l'étape linéaire

## Conclusions

- Nouvelle méthode PNL à deux étapes
- Définition d'une fonction coût aveugle assez robuste au bruit

## Limitations

- Présence de minima locaux dans la fonction coût

## Perspectives

- Étendre à d'autres types de mélanges non linéaires



- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

- Des informations *a priori* sont disponibles

$$x_i(t) = e_i + d_i \log_{10} \left( s_i(t) + \sum_{j, j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right) + n_i(t), \quad (1)$$

- Des informations *a priori* sont disponibles

$$x_i(t) = \underline{e}_i + d_i \log_{10} \left( s_i(t) + \sum_{j, j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right) + n_i(t), \quad (1)$$

- $\underline{e}_i$  souvent dans l'intervalle  $[0.05, 0.35]V$  ;

- Des informations *a priori* sont disponibles

$$x_i(t) = e_i + \underline{d_i} \log_{10} \left( s_i(t) + \sum_{j, j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right) + n_i(t), \quad (1)$$

- $e_i$  souvent dans l'intervalle  $[0.05, 0.35]V$  ;
- Valeur théorique pour la pente  $\Rightarrow d_i = RT \ln(10)/z_i F$  (0.059V pour la température ambiante) ;

- Des informations *a priori* sont disponibles

$$x_i(t) = e_i + d_i \log_{10} \left( s_i(t) + \sum_{j, j \neq i} \underline{a_{ij}} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right) + n_i(t), \quad (1)$$

- $e_i$  souvent dans l'intervalle  $[0.05, 0.35]V$  ;
- Valeur théorique pour la pente  $\Rightarrow d_i = RT \ln(10)/z_i F$  (0.059V pour la température ambiante) ;
- Toujours non négatifs ; souvent dans l'intervalle  $[0, 1]$  ;

- Des informations *a priori* sont disponibles

$$x_i(t) = e_i + d_i \log_{10} \left( \frac{s_i(t)}{z_i} + \sum_{j, j \neq i} a_{ij} \frac{s_j(t)}{z_j} \right) + n_i(t), \quad (1)$$

- $e_i$  souvent dans l'intervalle  $[0.05, 0.35]V$  ;
- Valeur théorique pour la pente  $\Rightarrow d_i = RT \ln(10)/z_i F$  (0.059V pour la température ambiante) ;
- Toujours non négatifs ; souvent dans l'intervalle  $[0, 1]$  ;
- **Les sources sont toujours non négatives.**

- Des informations *a priori* sont disponibles

$$x_i(t) = e_i + d_i \log_{10} \left( s_i(t) + \sum_{j, j \neq i} a_{ij} s_j(t)^{\frac{z_i}{z_j}} \right) + n_i(t), \quad (1)$$

- $e_i$  souvent dans l'intervalle [0.05, 0.35]V ;
  - Valeur théorique pour la pente  $\Rightarrow d_i = RT \ln(10)/z_i F$  (0.059V pour la température ambiante) ;
  - Toujours non négatifs ; souvent dans l'intervalle [0, 1] ;
  - **Les sources sont toujours non négatives.**
- 
- Le bruit est pris en compte
  - L'indépendance statistique n'est pas une hypothèse fondamentale

## Problématique

- Estimer  $\theta = [\mathbf{S}, \mathbf{A}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi]$  à partir de  $\mathbf{X}$

## Étapes de l'approche bayésienne

- 1 Attribuer des lois *a priori* aux éléments de  $\theta$
- 2 Définir le modèle de mélange  $\Rightarrow$  fonction de vraisemblance  $p(\mathbf{X}|\theta)$

$$p(\mathbf{X}|\theta) = \prod_{t=1}^{n_d} \prod_{i=1}^{n_m} \mathcal{N}_{x_i(t)} \left( e_i + d_i \log \left( \sum_{j=1}^{n_s} a_{ij} s_j(t)^{z_i/z_j} \right), \sigma_i^2 \right)$$

Bruit **i.i.d.** et **indépendant**.

- 3 Trouver la loi a posteriori  $p(\theta|\mathbf{X})$
- 4 Définir schéma d'inférence à partir de  $p(\theta|\mathbf{X})$



## Définition des lois *a priori*

Source  $j$  à l'instant  $t$  : loi log-normale

$$p(s_j(t)) = \frac{1}{s_j(t)\sqrt{2\pi\sigma_{s_j}^2}} \exp\left(-\frac{(\log(s_j(t)) - \mu_{s_j})^2}{2\sigma_{s_j}^2}\right) \mathbb{1}_{[0,+\infty[}(s_j(t))$$

# Définition des lois *a priori*

Source  $j$  à l'instant  $t$  : loi log-normale

$$p(s_j(t)) = \frac{1}{s_j(t)\sqrt{2\pi\sigma_{s_j}^2}} \exp\left(-\frac{(\log(s_j(t)) - \mu_{s_j})^2}{2\sigma_{s_j}^2}\right) \mathbb{1}_{[0,+\infty[}(s_j(t))$$

Motivations

- Loi non négative
- Estimation des paramètres  $\phi_j = [\mu_{s_j} \ \sigma_{s_j}^2]$   $\rightarrow$  lois conjuguées
- Sources présentent une variation petite dans l'échelle logarithmique

Sources i.i.d. et mutuellement indépendantes

$$p(\mathbf{S}) = \prod_{j=1}^{n_s} \prod_{t=1}^{n_d} p(s_j(t))$$

## Définition des lois *a priori* (suite)

- Les hyperparamètres des sources  $\phi_j = [\mu_{s_j} \ \sigma_{s_j}^2]$

$$p(\mu_{s_j}) = \mathcal{N}(\tilde{\mu}_{s_j}, \tilde{\sigma}_{s_j}^2), \quad p(1/\sigma_{s_j}^2) = \mathcal{G}(\alpha_{\sigma_{s_j}}, \beta_{\sigma_{s_j}})$$

- Coefficients de sélectivité  $a_{ij}$

$$p(a_{ij}) = \mathcal{U}(0, 1)$$

- Les pentes  $d_i$

$$p(d_i) = \mathcal{N}(\mu_{d_i} = 0.059/z_i, \sigma_{d_i}^2)$$

- Les paramètres  $e_i$

$$p(e_i) = \mathcal{N}(\mu_{e_i} = 0.20, \sigma_{e_i}^2)$$

- Les variances du bruit  $\sigma_i$

$$p(1/\sigma_i^2) = \mathcal{G}(\alpha_{\sigma_i}, \beta_{\sigma_i})$$

- D'après la règle de Bayes

$$\begin{aligned} p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) \propto & p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} \prod_{t=1}^{n_d} p(s_j(t)|\mu_{s_j}, \sigma_{s_j}^2) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\mu_{s_j}) \\ & \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\sigma_{s_j}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} \prod_{j=1}^{n_s} p(a_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(e_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_c} p(d_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(\sigma_i) \quad (2) \end{aligned}$$

# La distribution *a posteriori*

- D'après la règle de Bayes

$$p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) \propto p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} \prod_{t=1}^{n_d} p(s_j(t)|\mu_{s_j}, \sigma_{s_j}^2) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\mu_{s_j}) \\ \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\sigma_{s_j}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} \prod_{j=1}^{n_s} p(a_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(e_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_c} p(d_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(\sigma_i) \quad (2)$$

- Estimateur bayésien de moindres carrés :  $\boldsymbol{\theta}_{MMSE} = \int \boldsymbol{\theta} p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) d\boldsymbol{\theta}$

# La distribution *a posteriori*

- D'après la règle de Bayes

$$p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) \propto p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} \prod_{t=1}^{n_d} p(s_j(t)|\mu_{s_j}, \sigma_{s_j}^2) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\mu_{s_j}) \\ \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\sigma_{s_j}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} \prod_{j=1}^{n_s} p(a_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(e_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_c} p(d_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(\sigma_i) \quad (2)$$

- Estimateur bayésien de moindres carrés :  $\boldsymbol{\theta}_{MMSE} = \int \boldsymbol{\theta} p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) d\boldsymbol{\theta}$

**(Difficile à calculer)**

- D'après la règle de Bayes

$$p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) \propto p(\mathbf{X}|\boldsymbol{\theta}) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} \prod_{t=1}^{n_d} p(s_j(t)|\mu_{s_j}, \sigma_{s_j}^2) \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\mu_{s_j}) \\ \cdot \prod_{j=1}^{n_s} p(\sigma_{s_j}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} \prod_{j=1}^{n_s} p(a_{ij}) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(e_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_c} p(d_i) \cdot \prod_{i=1}^{n_m} p(\sigma_i) \quad (2)$$

- Estimateur bayésien de moindres carrés :  $\boldsymbol{\theta}_{MMSE} = \int \boldsymbol{\theta} p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X}) d\boldsymbol{\theta}$

**(Difficile à calculer)**

- Approximation :

$$\tilde{\boldsymbol{\theta}}_{MMSE} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \boldsymbol{\theta}^i$$

où  $\boldsymbol{\theta}^1, \boldsymbol{\theta}^2, \dots, \boldsymbol{\theta}^M$  représentent des échantillons de  $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X})$

- Simuler  $p(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{X})$  en simulant des lois conditionnelles  $p(\theta_i|\boldsymbol{\theta}_{-\theta_i}, \mathbf{X})$
- ① Initialiser les états  $\boldsymbol{\theta}^0 = [\theta_1^0, \theta_2^0, \dots, \theta_N^0]$ ;
- ② Pour  $p = 1$  à  $P$  faire

$$\theta_1^p \sim p(\theta_1|\boldsymbol{\theta}_{-\theta_1}^p, \mathbf{X})$$

$$\theta_2^p \sim p(\theta_2|\boldsymbol{\theta}_{-\theta_2}^p, \mathbf{X})$$

$$\vdots$$

$$\theta_N^p \sim p(\theta_N|\boldsymbol{\theta}_{-\theta_N}^p, \mathbf{X})$$

fin



Lois standards :

- $p(d_i | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gaussienne
- $p(e_i | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gaussienne
- $p(\sigma_i^2 | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gamma
- $p(\mu_{s_j} | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gaussienne
- $p(\sigma_{s_j}^2 | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gamma

Lois standards :

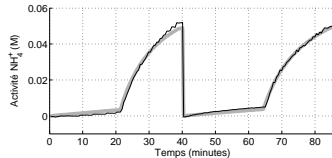
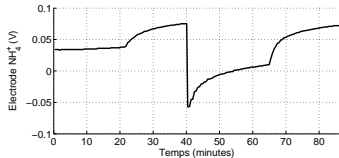
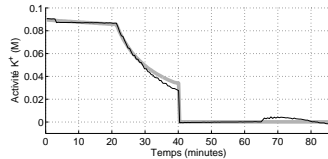
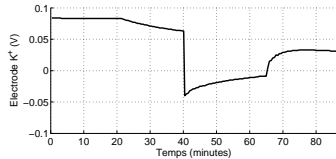
- $p(d_i | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gaussienne
- $p(e_i | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gaussienne
- $p(\sigma_i^2 | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gamma
- $p(\mu_{s_j} | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gaussienne
- $p(\sigma_{s_j}^2 | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi gamma

Lois non standards

- $p(a_{ij} | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi non standard (simulation par méthode de Metropolis-Hastings)
- $p(s_{jt} | \mathbf{X}, \mathbf{A}, \mathbf{S}, \mathbf{d}, \mathbf{e}, \sigma, \phi) \Rightarrow$  loi non standard (simulation par méthode de Metropolis-Hastings)

# Résultats - données réelles : détection des ions $\text{NH}_4^+$ et $\text{K}^+$

- $n_c = 2$  capteurs : 1  $\text{NH}_4^+$ -ISE et 1  $\text{K}^+$ -ISE
- $n_d = 170$  échantillons : expériences  $\text{S1NH}_410^{-1}\text{K}$  et  $\text{S1NH}_410^{-4}\text{K}$



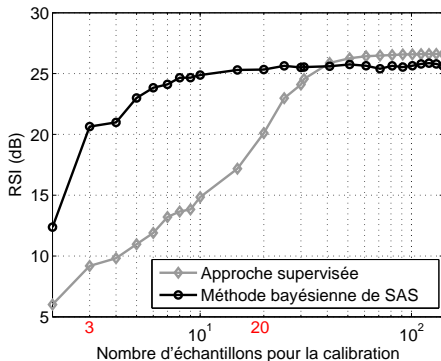
(a) Mélanges.

(b) Sources et estimations.

- $\text{RSI}_1 = 24\text{dB}$  et  $\text{RSI}_2 = 22\text{dB}$
- Méthode PNL-ACI :  $\text{RSI}_1 = 8\text{dB}$ ,  $\text{RSI}_2 = 0\text{dB}$  (**Sources corrélées**)

# Résultats - données réelles (cont.)

- Méthodes de SAS : besoin d'au moins 2 échantillons pour retrouver les échelles des sources



- Méthode supervisée : système séparant PNL ajusté par un critère de moindres carrés

## Conclusions

- Bons résultats sur des données synthétiques et réelles
- Capable d'opérer dans des conditions difficiles
  - Sources corrélées
  - Nombre réduit d'échantillons

## Limitations et perspectives

- Temps de calcul
- Développement d'une approche bayésienne variationnelle

## Autres contributions

- Méthode bayésienne pour les mélanges linéaires-quadratiques

- 1 Expériences avec des électrodes sélectives
- 2 Méthodes fondées sur l'analyse en composantes indépendantes
- 3 Utilisation des informations a priori
  - Approche géométrique : valences différentes
  - Approche fréquentielle : valences égales
- 4 Approche bayésienne
- 5 Conclusions

- Contributions : méthodes de séparation de sources pour le modèle NE
  - Analyse en composantes indépendantes
  - Méthodes utilisant des informations *a priori*
  - Approche bayésienne
- Principaux résultats pratiques : méthode bayésienne
  - Capable d'opérer dans des conditions difficiles
- Première étude présentant des résultats avec des données réelles

- Meilleure précision → modélisation plus précise du processus de mélange
  - Aspects dynamiques
  - Hystérésis
- Développement d'algorithmes rapides
- Validation dans des situations plus réalistes



## Financement

- CNPq (Ministère de la science et de la technologie du Brésil)

## Publications

### Journaux

- **L. T. Duarte**, B. Rivet, C. Jutten. Blind Extraction of Smooth Signals based on a Second-Order Frequency Identification Algorithm. *IEEE Signal Processing Letters*, 2009.
- **L. T. Duarte**, C. Jutten, S. Moussaoui. A Bayesian Nonlinear Source Separation Method for Smart Ion-selective Electrode Arrays. *IEEE Sensors Journal*, 2009.

### Conférences

- **L. T. Duarte**, C. Jutten, S. Moussaoui. Séparation de sources dans le cas de mélanges linéaires-quadratiques et linéaires par une approche bayésienne. *Gretsi* 2009.
- **L. T. Duarte**, R. Suyama, R. R. F. Attux, B. Rivet, C. Jutten, J. M. T. Romano. Source Separation of Baseband Signals in Post-Nonlinear Mixtures. *IEEE MLSP* 2009
- **L. T. Duarte**, C. Jutten, S. Moussaoui. Bayesian source separation of linear-quadratic and linear mixtures through a MCMC method. *IEEE MLSP* 2009
- **L. T. Duarte**, C. Jutten, S. Moussaoui. Ion-Selective Electrode Array Based on a Bayesian Nonlinear Source Separation Method. *ICA* 2009.
- **L. T. Duarte**, C. Jutten. A Nonlinear Source Separation Approach for the Nicolsky-Eisenman Model. *EUSIPCO* 2008
- **L. T. Duarte**, C. Jutten. A Mutual Information Minimization Approach for a Class of Nonlinear Recurrent Separating Systems. *IEEE MLSP* 2007
- **L. T. Duarte**, C. Jutten. Blind Source Separation of a Class of Nonlinear Mixtures. *ICA* 2007

## Site web (en préparation)

- Diffusion des bases de données utilisées pendant cette recherche

# Conception de réseaux de capteurs chimiques intelligents une approche fondée sur les méthodes de séparation de sources

Leonardo Tomazeli Duarte

Directeur de thèse : Christian Jutten

Gipsa-lab (UMR CNRS 5216), Département Images et Signal  
Institut Polytechnique de Grenoble

Soutenance publique du 17 novembre 2009





Achard, S. (2003).

Mesures de dépendance pour la séparation aveugle de sources.  
PhD thesis, Université Joseph Fourier.



Babaie-Zadeh, M. (2002).

On blind source separation in convolutive and nonlinear mixtures.  
PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.



Babaie-Zadeh, M., Jutten, C. & Nayebi, K. (2002).

In Proceedings of the XI European Signal Processing Conference,  
Eusipco 2002.



Bedoya, G. (2006).

Nonlinear blind signal separation for chemical solid-state sensor  
arrays.

PhD thesis, Universitat Politecnica de Catalunya.



Deville, Y., Deville, A. & Hosseini, S. (2009).

Technical report Arxiv.



Dogancay, K. (2005).

IEEE Transactions on Circuits and Systems I : Regular Papers 52, 1872–1882.



Hosseini, S. & Deville, Y. (2003).

In Proc. of the IWANN 2003.



Solé-Casals, J., Babaie-Zadeh, M., Jutten, C. & Pham, D.-T. (2003).

In Proceedings of the Fourth International Conference on Independent Component Analysis and Blind Signal Separation pp. 639–644,, Nara, Japan.



Taleb, A. (1999).

Séparation de sources dans les mélanges non linéaires.

PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.



Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. & Amemiya, S. (2000).

Pure and Applied Chemistry 72, 1851–2082.



Vlasov, Y., Legin, A. & Rudnitskaya, A. (2008).

Russian Journal of General Chemistry 78, 2532–2544.



Ziehe, A., Kawanabe, M., Harmeling, S. & Müller, K.-R. (2003).

