

NOM / PRENOM							
4 2 0 2 3	Nom examinatrice/teur :	E P R E U V E	Physique		C O N C O U R S	X	
	Lieu de passage :		Maths			ENS	X
	Date de passage :		SII			Mines	
			Français/Philo			Centrale	
	Durée de préparation : LR		LV1			CCINP	
	Durée de passage :		LV2			Petites Mines	
	Calculatrice autorisée : oui / non		TIPE + ADS	X		TPE/EIVP	
	Ordinateur fourni : oui / non		TP Phys/Chimie			Autres ?	
Si oui quel logiciel ?	TP SII						

Sujet : si vous faites un schéma, précisez s'il était fourni. Soyez le plus précis possible. En Français ou LV, donnez si possible le nom, la date, l'auteur du texte, la source, etc...

ADS : sur la chimie et le machine learning
simulation du verre (Reflets de la physique n° 74)

questions sur :

- coefficient de diffusivité
- cinétique et thermodynamique d'une réaction
- supervisoage de l'apprentissage (j'avais fait un graphe pour parler de l'overfitting, ils m'ont demandé de mieux expliquer)
- incertitudes sur les résultats donnés par une intelligence artificielle

Simuler le verre

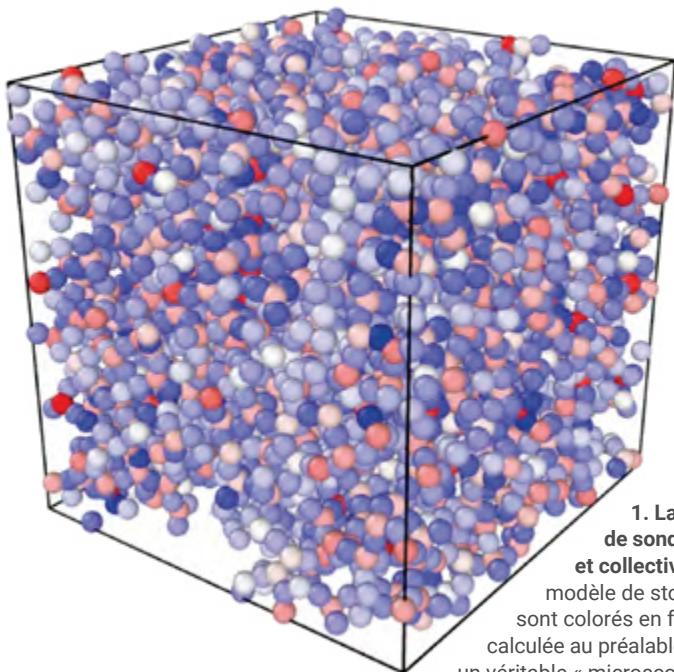
Charles Le Losq⁽¹⁾ (lelosq@ipgp.fr) et Matthieu Micoulaut⁽²⁾ (matthieu.micoulaut@sorbonne-universite.fr)

(1) Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), 1 rue Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

(2) Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (LPTMC)
(UMR7600 CNRS et Sorbonne Université), 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05

Simuler les propriétés des verres et fontes vitreuses est un besoin fondamental pour résoudre différents problèmes scientifiques et industriels, mais aussi pour mieux décrire le phénomène de la transition vitreuse dont la compréhension complète nous échappe.

Parmi les méthodes de prédiction des propriétés des matériaux, les simulations par dynamique moléculaire (classique ou *ab initio*) apportent une masse de connaissances importantes et permettent de mieux comprendre la formation et les propriétés des verres. L'apprentissage machine permet maintenant d'épauler ces simulations et aussi de valoriser de nombreuses mesures expérimentales existantes. Il offre ainsi de nouveaux horizons pour la compréhension et l'utilisation du verre dans de multiples domaines, de l'industrie à la volcanologie.



1. La dynamique moléculaire permet de sonder des propriétés individuelles et collectives. Ici, les atomes d'un verre modèle de stockage pour l'industrie nucléaire sont colorés en fonction d'une propriété physique calculée au préalable. La technique agit donc comme un véritable « microscope numérique » à l'échelle atomique [1].

Contrairement aux cristaux, le nombre de compositions possibles du verre est infini. On mesure combien cette grande liberté, peut-être unique en science des matériaux, a permis des applications dans des domaines très variés allant du bâtiment à l'optoélectronique, des sciences de la Terre à l'industrie des écrans pour l'électronique portable. La question du choix de la composition est donc cruciale, si bien qu'une grande partie de l'effort de recherche porte aussi sur l'optimisation fonctionnelle ou de fabrication avec un nombre de constituants adapté aux besoins, par exemple la silice SiO_2 et une série d'oxydes d'alcalins. Pendant longtemps, cette optimisation s'est faite de manière empirique et à l'échelle « macroscopique ». On sait par exemple que la composition chimique du verre à vitre, une silice sodo-calcique, est le résultat de centaines d'années d'un



processus empirique basé sur l'expérimentation, l'observation et l'accumulation de connaissances. On s'aperçut très tôt qu'il fallait du sable, un fondant — le carbonate de sodium — permettant d'abaisser la température de fusion, et un stabilisant — la chaux — qui augmente la durabilité. Il est assez remarquable de constater que la composition du verre à vitre actuel ne diffère que très peu de celle élaborée au XV^e siècle. De même, les aciéristes ont longtemps adapté la composition chimique de leurs alliages — fer, carbone, aluminium, titane et autres éléments — pour parfaitement optimiser les propriétés de leur acier en fonction de l'utilisation.

La recherche de nouvelles compositions de verres étant très couteuse en temps et en effort de travail, l'optimisation empirique par de l'expérimentation a été abandonnée en raison de contraintes économiques évidentes. On s'est en particulier rendu compte que la modélisation numérique des matériaux raccourcissait les étapes de développement, tout en permettant de mieux cerner le phénomène de transition vitreuse encore très largement incompris. L'ouverture de ce nouveau champ disciplinaire en science des matériaux computationnelle a aussi stimulé le calcul à hautes performances, en raison de besoins numériques croissants. Du côté de la description des verres, avec des applications nécessitant une compréhension fine des effets collectifs dus aux atomes eux-mêmes, il n'est pas surprenant que cette modélisation se réalise désormais à l'échelle du nanomètre pour comprendre et prédire des propriétés optiques, mécaniques et physico-chimiques.

La modélisation moléculaire classique

Les performances et les propriétés des verres sont toujours le fruit d'un compromis entre leur structure atomique et la manière dont celle-ci s'organise à plus grande échelle. Bien que, contrairement aux cristaux, le verre souffre d'une absence d'ordre atomique à longue portée, les propriétés et applications de ce matériau restent dominées par les liaisons chimiques et par l'arrangement à courte et

moyenne portée d'éléments tels que silicium, bore et aluminium présents dans de nombreux verres domestiques et industriels. Les modélisations à l'échelle atomique prennent donc en compte la nature de la liaison, qu'elle soit « métallique » avec des électrons de couches externes pouvant se propager librement (typiquement dans les verres CuZr), « ionique » à séparation de charge (comme dans la plupart des silicates) ou « covalente » lorsqu'un électron de la couche externe d'un atome forme avec un électron de celle d'un autre atome une paire commune, comme dans le cas des chalcogénures (verres à base de soufre, sélénium ou tellure).

Une des techniques numériques privilégiées est la dynamique moléculaire (DM) classique, qui consiste en l'étude théorique dans le temps d'un ensemble d'atomes placés dans une boîte de simulation (fig. 1) et liés entre eux par des modèles énergétiques. Ces derniers sont décrits à plus petite échelle encore, celle de la mécanique quantique, qui permet de reproduire la dynamique d'un système composé d'ions et d'électrons au travers d'une série d'approximations raisonnables de l'équation de Schrödinger. La nature de la liaison chimique peut dès lors y être traitée explicitement (voir plus loin, p. 36). Dans la limite de la mécanique classique, celle dans laquelle la plupart des modélisateurs travaillent pour prédire des propriétés, la trajectoire théorique de chacun des atomes constituant le matériau est donnée par l'intégration du *Principe fondamental de la dynamique* où intervient une force extérieure agissant sur chaque atome, elle-même extraite d'un potentiel d'interaction le plus réaliste possible. À courte distance, ce potentiel sera répulsif puisque l'interpénétration des nuages électroniques est impossible, alors qu'à grande distance il sera attractif en raison des forces de dispersion dues à la présence de dipôles induits. Cette énergie potentielle d'interaction (ou champ de force), convenablement paramétrée pour pouvoir reproduire quelques données évidentes (distances de liaisons entre atomes ou paramètres de maille de phases cristallines, densité aux conditions ambiantes...), contient toutes les approximations du modèle de verre et se trouve régulièrement améliorée. Rien que pour la silice, on ne dénombre

“ La [dynamique moléculaire] permet de disposer de l'évolution spatio-temporelle au mieux de dizaines de millions d'atomes pendant des durées de l'ordre de grandeur de la centaine de nanosecondes.”

pas moins de vingt champs de force différents, utilisés en fonction des calculs et conditions thermodynamiques envisagés.

La technique permet finalement de disposer de l'évolution spatio-temporelle au mieux de dizaines de millions d'atomes pendant des durées de l'ordre de grandeur de la centaine de nanosecondes. À l'évidence, ces limitations intrinsèques à la méthode, quoique toujours en constante amélioration, ne permettent pas d'aborder le domaine de la transition vitreuse, marquant le passage du liquide au verre lors du refroidissement, qui a des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde, ni de simuler des verres à l'échelle macroscopique. Néanmoins, des calculs s'appuyant sur un autre grand domaine de la physique — la mécanique statistique — permettent de réaliser à partir des trajectoires des moyennes raisonnables, malgré l'absence manifeste d'ergodicité. Les échantillonnages sur l'ensemble des atomes et les ensembles thermodynamiques considérés (adiabatique, isotherme...) aboutissent *in fine* à des propriétés comme la pression, la température, les contraintes mécaniques et toute caractéristique intéressante dans le cadre d'une étude : diffusivité, viscosité, ordre à courte ou moyenne distance, fréquences de vibration typiques, etc. (fig. 2).

>>>

>>>

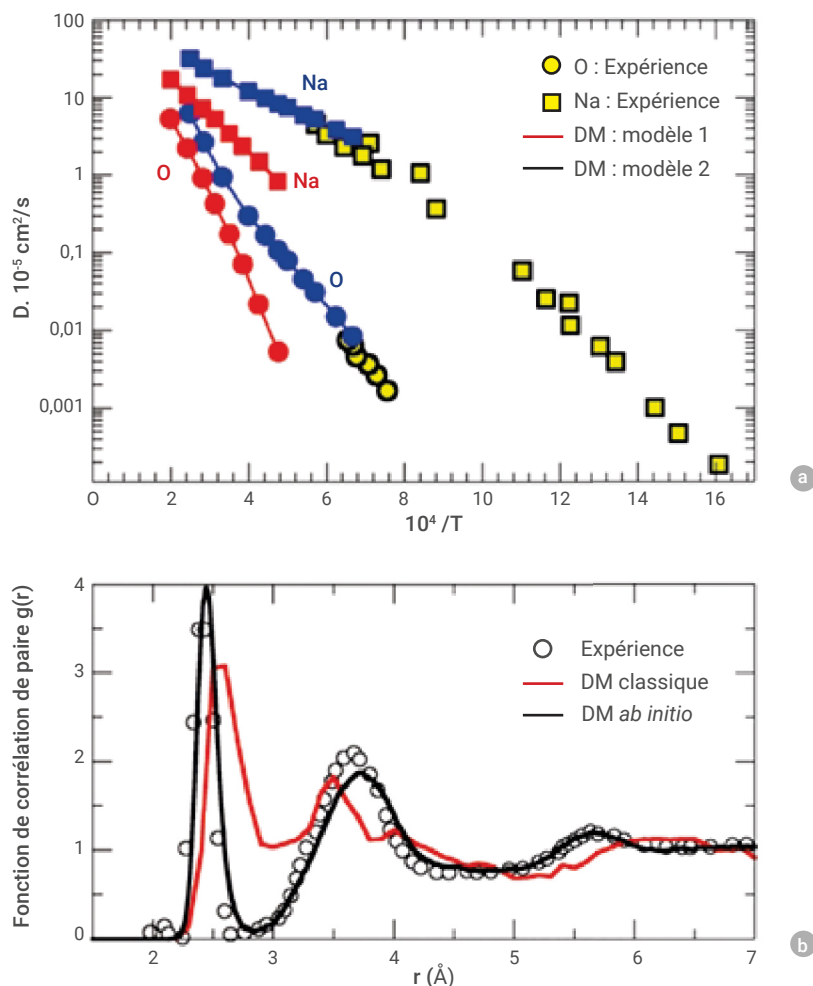
À l'aide d'outils de visualisation, on peut également observer les quelques atomes dont l'arrangement est responsable de la modification de propriétés physiques. Cette dynamique moléculaire peut donc être vue comme une véritable « *microscopie numérique* » permettant d'observer, de caractériser et de voir fonctionner temporellement une configuration atomique. C'est ainsi que l'on peut se faire une idée des mécanismes de diffusion à l'approche de la transition vitreuse, de visualiser les déformations plastiques en cours durant l'endommagement du verre ou d'appréhender les changements de structure en cours de compression.

L'apport du calcul *ab initio*

Certains systèmes vitreux échappent à un traitement classique faisant appel à des charges fixées au préalable dans la partie coulombienne du champ du potentiel d'interaction. Cela est notamment le cas lorsque le transfert de charge doit être traité en temps réel (verres covalents) ou lorsqu'une métallisation de la liaison chimique intervient sous l'effet d'une très forte pression. Il est ainsi illusoire de vouloir décrire correctement de manière classique un silicate densifié typique de la croûte terrestre où règnent des pressions de l'ordre de 100 GPa. On

recourt dans ces cas à des techniques dites *ab initio* ou de « *Premiers principes* » permettant d'utiliser comme variable centrale la densité électronique pour traiter directement la liaison chimique, en faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière permet de remplacer l'énergie totale et les fonctions d'onde d'un système d'électrons et d'ions en interaction dans le cadre de la mécanique quantique par une fonctionnelle à une particule. Dans cette dynamique *ab initio*, moyennant une séparation des échelles de temps typiques des ions et des électrons (méthode dite de Car et Parrinello), les équations du mouvement des ions sont désormais le résultat d'un champ de force directement dérivé de la configuration atomique et de la structure électronique tirée de la DFT.

Ces mêmes techniques sont à l'œuvre lorsque l'on souhaite aborder le calcul de certaines propriétés utiles à la compréhension des spectres expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman ou infrarouge ou par résonance magnétique nucléaire. Ici encore, le détail pour chaque atome permet de comprendre le lien entre propriétés structurales (coordination, longueurs de liaison, distribution angulaire...) et certains phénomènes d'origine électronique (polarisation, aimantation...) à l'œuvre dans le verre.



2. Quelques grandeurs accessibles par simulation moléculaire. Les différences montrent la grande variabilité des simulations quant à leur pouvoir prédictif. (a) Diffusivité du sodium et de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température dans un silicate d'alcalin pour deux modèles de dynamique moléculaire classique, comparée à des mesures expérimentales. (b) Fonction de corrélation de paire $g(r)$ (voir l'article de Cormier et Neuville, p. 25) dans As_2Se_3 vitreux calculée par dynamique moléculaire classique et *ab initio*, et comparée à des résultats de diffusion de neutrons [2].

L'apprentissage machine

L'essor des simulations numériques est, en outre, favorisé par l'utilisation de l'apprentissage machine (*machine learning* en anglais), domaine actuellement en pleine expansion. En effet, les algorithmes d'apprentissage machine peuvent être entraînés à reproduire les potentiels d'interaction des simulations *ab initio*, utilisés ensuite dans des simulations classiques. Il est alors possible de prédire les propriétés de verres fondus sur des durées temporelles plus étendues ou avec plus d'atomes, tout en bénéficiant d'une grande précision au niveau des champs de force. Plus généralement, l'apprentissage machine permet de tirer parti de la multitude des données offertes par les simulations numériques et par les expériences pour prédire rapidement certaines propriétés des verres.



“ L'apprentissage machine permet de tirer parti de la multitude des données offertes par les simulations numériques et par les expériences, pour prédire rapidement certaines propriétés des verres. ”

Dans le domaine du verre, l'utilisation de l'apprentissage machine a débuté dans les années 2000, avec de premières études portant sur l'utilisation des réseaux de neurones artificiels pour déterminer la température de fusion d'aluminosilicates d'alcalins ou encore la solubilité d'implants médicaux en verres de phosphates. Ces dernières années voient une croissance très marquée des publications liant des termes tels que « apprentissage machine » et « verre », témoignage d'une utilisation toujours plus importante de cette méthode. Plusieurs points expliquent ce récent succès. Parmi ceux-ci, le contexte actuel est généralement très porteur pour l'apprentissage machine, du fait de l'essor de l'ère du *Big Data* et du développement de bibliothèques logicielles performantes et facilement utilisables (e.g., Tensorflow, PyTorch, Scikit-learn...), offrant un socle robuste pour le développement d'applications et de modèles se basant sur l'apprentissage machine. Ceci est facilité par un accès grandissant à Internet, où la plupart des ressources nécessaires (logiciel, documentation, tutoriels, etc.) sont disponibles.

En pratique, l'apprentissage machine permet à un système d'apprendre à partir de données, et non d'une programmation explicite. Différents algorithmes sont disponibles, leur choix étant guidé par le type de problème, la structure et le nombre des données, et l'expertise de l'utilisateur. Parmi les algorithmes les plus connus, nous pouvons citer les très populaires réseaux de neurones artificiels, associés notamment à l'essor du *Deep Learning* (ou apprentissage profond), un sous-domaine de l'apprentissage machine ayant obtenu d'excellents résultats pour la reconnaissance faciale et

vocale, le traitement automatisé du langage ou encore la vision par ordinateur. Les algorithmes d'apprentissage machine cherchent à résoudre des problèmes de régression, de classification, ou même à explorer les jeux de données existants grâce à l'apprentissage machine non supervisé.

Problèmes de régression

Dans le cas des problèmes de régression, on cherche à prédire la réponse d'un système Y à des changements dans des variables d'entrée X , soit mathématiquement à résoudre $Y = f(X)$ avec f une fonction inconnue. À partir de données d'entraînement provenant d'expériences ou de simulations numériques, la régression à l'aide d'algorithmes d'apprentissage machine a permis différentes avancées, telles que la détermination de la solubilité de bioverres de phosphates dans des milieux aqueux en fonction de leur composition chimique pour évaluer leur viabilité comme implants médicaux, ou encore la prédiction du module de Young de verres en fonction de leur composition afin d'optimiser leurs propriétés mécaniques.

Problèmes de classification

Dans le cas des problèmes de classification, l'algorithme cherche à relier des signaux d'entrée X à une catégorie. L'exemple typique est la classification d'images : à partir d'images d'animaux, on cherchera à les classer entre « chien », « chat », etc. La reconnaissance faciale, vocale, ou encore la vision par ordinateur sont aussi (au moins en partie) des problèmes de classification. Appliqué au verre, l'apprentissage machine a par exemple été utilisé dès le début des années 2000 pour détecter les défauts de bouteilles de verre à partir d'images de chaînes de production. Plus récemment, différentes applications sont apparues, comme, par exemple, la reconnaissance de différentes compositions de verre à partir de leurs spectres Raman ou simplement l'identification de la famille de différents verres en fonction de leurs compositions chimiques mesurées.

L'apprentissage non supervisé et les méthodes exploratoires

L'apprentissage non supervisé offre la possibilité d'explorer et d'exploiter les données sans idée *a priori*, afin

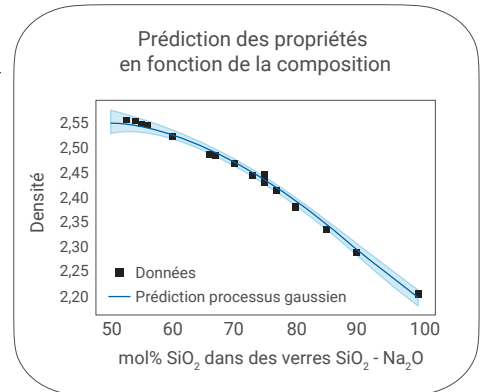
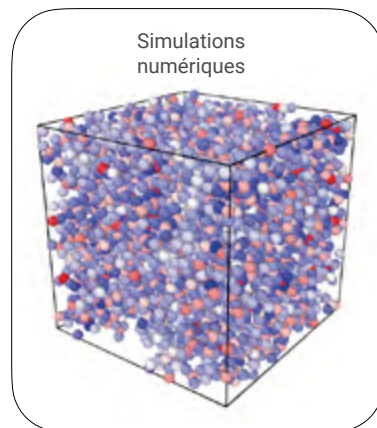
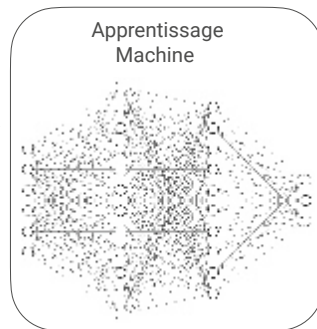
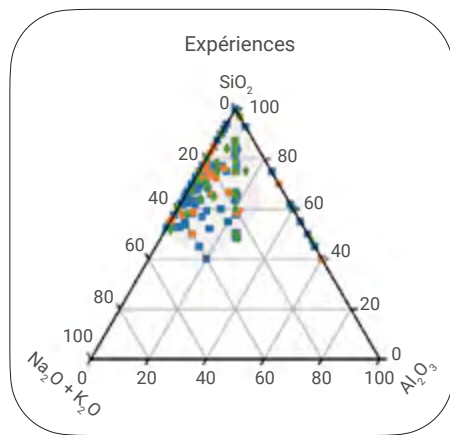
d'effectuer différentes tâches comme des opérations de réduction de dimension ou l'exploration de catégories ou structures. L'une des méthodes les plus connues est sans doute l'analyse en composantes principales, utilisée dans de multiples domaines depuis des années. D'autres algorithmes sont disponibles, offrant de nombreuses possibilités pour explorer des problèmes non linéaires ou même générer de nouvelles données. Par exemple, il est possible d'utiliser un modèle de mélange gaussien pour étudier l'origine de verres naturels volcaniques à partir de leur composition chimique, et ainsi mettre en lumière différents processus géologiques à l'origine de ces verres. Il est aussi possible d'exploiter des données spectroscopiques : par exemple, l'utilisation de l'algorithme ALS-MCR (*alternating least square multivariate curve resolution*) sur des données de spectroscopies Raman et de résonance magnétique nucléaire de verres a permis de révéler les différentes entités structurales constituant des verres, ou des paramètres chimiques comme l'état d'oxydation du fer dissous.

Ces exemples ne font qu'effleurer le potentiel de l'apprentissage non supervisé, dont les seules limites semblent être la taille des jeux de données et l'imagination des développeurs.

Construire les modèles de demain

Comme le montrent les publications plus récentes, il est certain que les simulations numériques et l'apprentissage machine vont prendre une place de plus en plus importante dans le domaine verrier, que ce soit pour concevoir de nouveaux verres techniques aux propriétés mécaniques novatrices ou encore aider à la recherche. On pourra ainsi citer l'étude de DeepMind, compagnie liée à Google et ayant développé AlphaGo, premier programme informatique ayant battu un joueur humain champion du monde au jeu de Go. DeepMind a utilisé des réseaux de neurones graphiques pour exploiter des données de simulation numérique et étudier le comportement de particules dans un verre. Ce type d'approche peut bénéficier des dernières avancées mathématiques : par exemple, l'utilisation de l'analyse topologique permet d'étudier

>>>



3. L'apprentissage machine bénéficie à la fois des données expérimentales et de simulation pour effectuer des prédictions des propriétés physico-chimiques des verres et fontes vitreuses. Dans cet exemple, la densité d'un verre d'alumino-silicate d'alcalin est prédite à l'aide d'un algorithme de processus gaussien.

>>>

les arrangements moléculaires à l'ordre moyen dans des verres issus de simulations numériques. Ainsi, le couplage entre modélisation par dynamique moléculaire et apprentissage machine semble naturel et fondamental (fig. 3), que ce soit dans un but d'accélération des calculs, ou d'analyse et d'utilisation des données de simulation.

Outre ces aspects, l'apprentissage machine est un outil de choix permettant au chercheur verrier de tirer parti d'une quantité de données grandissante pour mettre en place des modèles pertinents (fig. 3). En plus des modèles de type « boîtes noires » n'intégrant aucune réalité physique, il devient aussi de plus en plus facile de mettre en place des modèles dits « gris », incluant équations physico-chimiques et apprentissage machine. Ces modèles permettent, par exemple, de prédire les variables latentes des équations décrivant la dépendance en température de la viscosité du verre fondu à partir de sa composition chimique. Ils peuvent aussi être *multi-tâches* et prédire de multiples propriétés d'un verre et de son liquide parent,

comme le permet par exemple le modèle i-Melt proposé récemment [3]. Ce type de modèle offre ainsi des perspectives très intéressantes, afin de proposer des prédictions toujours plus complètes des propriétés des verres.

Le développement de l'apprentissage machine dans le domaine des sciences du verre, et plus généralement des matériaux, semble ainsi très prometteur. Des défis sont encore à surmonter, comme par exemple la construction de bases de données de qualité, la quantification des incertitudes des modèles d'apprentissage machine et leur interprétation, ou encore leur intégration dans les processus industriels existants. Cependant, au vu de l'activité en forte augmentation autour de l'apprentissage machine et du verre, les perspectives de résolution de tels défis sont bonnes. L'intégration de l'apprentissage machine (et potentiellement à terme de l'intelligence artificielle) avec les simulations numériques semble ainsi n'être qu'une étape supplémentaire et logique dans la longue histoire de l'utilisation et du façonnage du verre par l'Homme. ■

1• N. Bisbrouck *et al.*, "Influence of Magnesium on the Structure of Complex Multicomponent Silicates: Insight from Molecular Simulations and Neutron Scattering Experiments", *Journal of Physical Chemistry B* **125** (2021) 11761. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.1c06990>

2• M. Micoulaut *et al.*, "Topological constraints, rigidity transitions and anomalies in disordered molecular networks", dans : C. Massobrio, J. Du, M. Bemasconi, P.S. Salmon (Eds), *Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials, Springer Series in Materials Science* **215** (2015) 275. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-15675-0>

3• C. Le Losq *et al.*, "Structure and properties of alkali aluminosilicate glasses and melts: Insights from deep learning", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **314** (2021) 27. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.023>

V. Venugopal Ravinder *et al.*, "Artificial intelligence and machine learning in glass science and technology: 21 challenges for the 21st century", *International Journal of Applied Glass Science* **12** (2021) 277. <https://doi.org/10.1111/ijag.15881>

A. Tandia *et al.*, "Machine Learning for Glass Modeling", dans : J.D. Musgraves *et al.* (Eds.), *Springer Handbook of Glass*, Springer Handbooks. Springer International Publishing, Cham (2019) 1157–1192. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_33