

# Suivi acoustique de réactions chimiques en mécano-chimie par décomposition spectrale

Massyl MOUDOUD<sup>1</sup> Pierre GRANJON<sup>2</sup> César LEROY<sup>3</sup> Nicolas FABREGUE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ICube, Univ. Strasbourg, CNRS (UMR 7357), Illkirch-Graffenstaden, France

<sup>2</sup>Gipsa-lab, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Grenoble, France

<sup>3</sup>ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

**Résumé** – Nous abordons le problème du suivi acoustique d’une réaction chimique en mécano-chimie par broyage à billes. L’approche proposée repose sur la décomposition semi-supervisée du spectrogramme du son généré lors de la réaction, qui conduit à l’estimation de l’évolution de l’état des composés mis en jeu. Des résultats obtenus sur données expérimentales démontrent la répétabilité et la supériorité de notre méthode face à une approche non-supervisée classique.

**Abstract** – We address the problem of acoustic monitoring of a chemical reaction in mechanochemical ball milling. The proposed approach is based on the semi-supervised decomposition of the sound spectrogram generated during the reaction, leading to the estimation of the evolution of the state of the compounds involved. Results obtained on experimental data demonstrate the repeatability and superiority of our method over a conventional unsupervised approach.

## 1 Contexte et modélisation

Le broyage à billes (ou BM pour Ball-Milling) fait partie des méthodes de synthèses chimiques de référence dans le domaine de la chimie verte [5] car il permet de fortement réduire les quantités de solvant classiquement utilisées. Sous-catégorie de la mécano-chimie, le BM consiste à agiter rapidement et pendant un certain temps un bol contenant des réactifs chimiques souvent sous forme solide, et des billes de broyage. Cette action mécanique permet, à travers les chocs répétés entre les billes/les réactifs/le bol, la réduction de la taille des grains de poudre, l’augmentation de la température et au final le déclenchement de réactions chimiques. Son inconvénient principal réside dans l’utilisation de bols de broyage opaques, généralement en acier inoxydable. En effet, véritables « boîtes noires » ces bols entravent l’utilisation des techniques d’analyse chimique operando, qui auraient permis d’observer en temps réel l’évolution du système chimique soumis au BM [8].

Récemment, une nouvelle méthode operando basée sur le suivi acoustique des synthèses mécano-chimiques a été proposée par Leroy et al. [9]. L’hypothèse sous-jacente est que les réactions prenant place dans le bol modifient les caractéristiques rhéologiques des composés, et donc les mouvements parcourus par les billes de broyage. En conséquence, la signature acoustique émise par le système de broyage contient des informations physico-chimiques d’intérêt pour les chimistes comme par exemple l’apparition d’un intermédiaire réactionnel, des changements de rhéologie et même une idée des cinétiques de réaction. Cette hypothèse a été validée dans [9] puis [11] où des méthodes de traitement classiques comme le suivi temporel de l’énergie dans des bandes de fréquence spécifiques ou du kurtosis du son mesuré ont été employées avec succès pour détecter des réactions chimiques subtiles indétectables par les méthodes operando actuelles.

Dans ce travail, nous proposons d’approfondir le potentiel du suivi acoustique de synthèses mécano-chimiques en nous inspirant des travaux de Févotte et. al [6] sur la séparation de sources audio par factorisation de matrices non-négatives (ou NMF pour Nonnegative Matrix Factorization) appliquée aux spectrogrammes. Pour cela, on considère que le spectrogramme de puissance du son émis par le système de broyage est formé à chaque instant par une combinaison linéaire positive des spectres propres aux états courants des composés impliqués dans la synthèse. Cette hypothèse est équivalente au problème de démixage hyperspectral où un spectre observé est le fruit du mélange positif des spectres purs des matériaux composant l’image [7]. Dans ce cas, ce spectrogramme s’exprime sous la forme du produit matriciel suivant :

$$\mathbf{S} \approx \mathbf{D}\mathbf{A}, \quad (1)$$

où  $\mathbf{S} \in \mathbb{R}_+^{N \times T}$  est le spectrogramme avec  $N$  le nombre de points par transformée de Fourier discrète et  $T$  le nombre de fenêtres temporelles utilisées. Suivant cette notation,  $\mathbf{S}_t$  est la colonne de  $\mathbf{S}$  qui contient le spectre du son mesuré calculé à la fenêtre d’indice  $t$ . Chaque colonne de la matrice  $\mathbf{D} \in \mathbb{R}_+^{N \times P}$  contient alors le spectre pur correspondant à un des  $P$  états des composés impliqués dans la synthèse, et peut être vue comme un dictionnaire. Les lignes de la matrice  $\mathbf{A} \in [0, 1]^{P \times T}$  contiennent quant à elles les contributions de chaque spectre pur à chaque colonne du spectrogramme, et peuvent être interprétées comme des fonctions d’activation. La connaissance de ces deux matrices permet au final de déterminer l’évolution de l’état des composés, soit la dynamique temporelle de la synthèse chimique étudiée.

L’estimation de  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{A}$  à partir d’une mesure de  $\mathbf{S}$  peut être effectuée soit de manière non supervisée à l’aide de la NMF [12, 6], soit de manière semi-supervisée où des a priori sont utilisés pour améliorer la qualité de l’estimation [7, 10]. C’est sur cette dernière approche que repose la méthode proposée dans cet article, qui est présentée en détail à la section 2

Ce projet a obtenu le soutien financier du CNRS à travers les programmes interdisciplinaires de la MITI.

conjointement avec les a priori utilisés. Elle est ensuite évaluée à la section 3 dans un cas pratique de synthèse chimique par BM au travers d'une étude de répétabilité, et d'une comparaison avec les résultats obtenus par NMF.

## 2 Méthode de décomposition spectrale

La décomposition par approche semi-supervisée du spectrogramme  $\mathbf{S}$  sur la base du modèle (1) nécessite la connaissance du dictionnaire  $\mathbf{D}$ . Dans notre cas, on suppose disposer d'une segmentation grossière des moments où les différents états des composés prédominent au sein d'une réaction chimique. Chaque spectre pur est alors estimé par la moyenne de plusieurs spectres obtenus autour de ces moments, ce qui permet l'estimation de  $\mathbf{D}$  directement à partir du spectrogramme du son mesuré. Les détails pratiques des instants choisis et du nombre de spectres moyennés pour chaque état dépendent de la réaction étudiée et sont donnés à la section suivante.

Une fois  $\mathbf{D}$  estimée, la matrice des activations  $\mathbf{A}$  est obtenue en résolvant le problème d'optimisation sous contraintes :

$$\min_{\mathbf{A}} \frac{1}{2} \|\mathbf{S} - \mathbf{D}\mathbf{A}\|_F^2 + \lambda \|\mathbf{A}\|_1 + \frac{\mu}{2} \|\mathbf{A}\mathbf{G}\|_F^2 + \mathcal{I}_{[0,1]}(\mathbf{A}) + \mathcal{I}_S(\mathbf{A}), \quad (2)$$

dont le premier terme est celui d'attache aux données, et les quatre derniers sont des contraintes sur  $\mathbf{A}$  inspirées de celles utilisées dans [7] pour le démelange hyperspectral et dans [10] pour l'étude de la connectivité fonctionnelle du cerveau en imagerie par résonance magnétique fonctionnelle.

Les contraintes employées permettent en particulier de tenir compte des a priori liés à la nature physique des données. La première contrainte traduit le fait qu'à chaque instant, un nombre limité d'états des composés chimiques est supposé être présent dans le bol de broyage. Il s'agit donc d'une contrainte de parcimonie encodée par la norme  $\ell_1$  des activations  $\mathbf{A}$ . La réaction chimique est également supposée avoir une dynamique temporelle lente par rapport à la durée des fenêtres utilisées pour calculer le spectrogramme. Cette seconde hypothèse se traduit habituellement par une contrainte de variation totale (ou TV pour Total Variation) qui pénalise la norme  $\ell_1$  de la première différence des fonctions d'activations. Toutefois, cette contrainte conduisant à des activations constantes par morceaux, nous préférons employer une contrainte TV- $\ell_2$ . Elle est encodée par le terme  $\|\mathbf{A}\mathbf{G}\|_F^2$  où la matrice  $\mathbf{G}$  permet de calculer la première différence sur les lignes de  $\mathbf{A}$ . Cette pénalisation donne lieu à des activations plus lisses que la TV classique, et se révèle être plus appropriée aux données étudiées. Enfin, les deux dernières contraintes reposent sur l'emploi de la fonction indicatrice  $\mathcal{I}_C(x)$  sur l'ensemble  $\mathcal{C}$ , qui vaut  $+\infty$  si  $x \notin \mathcal{C}$  et zéro sinon. Le terme  $\mathcal{I}_{[0,1]}(\mathbf{A})$  permet donc de limiter les activations à l'intervalle  $[0, 1]$ , et  $\mathcal{I}_S(\mathbf{A})$  impose que la somme des activations sur une colonne de  $\mathbf{A}$  pour une fenêtre donnée soit fixée à 1.

La fonction à minimiser dans le problème d'optimisation (2) est une fonction convexe formée par la somme d'une partie convexe différentiable et d'une partie convexe non différentiable. Ce type de problème peut être efficacement résolu avec l'algorithme itératif FISTA (pour Fast Iterative Shrinkage Thresholding Algorithm) proposé dans [3]. Dans cet algorithme, chaque itération alterne une descente de gradient sur la partie différentiable du problème et l'application de l'opérateur

proximal de la partie non différentiable, pour finir par une étape de correction qui permet d'accélérer la convergence. De plus, le problème (2) étant convexe, il est prouvé que dans ce cas FISTA converge vers le minimum global [4].

La partie différentiable est constituée par le terme d'attache aux données  $f(\mathbf{A}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{S} - \mathbf{D}\mathbf{A}\|_F^2$  dont le gradient est :

$$\nabla f(\mathbf{A}) = -\mathbf{D}^T(\mathbf{S} - \mathbf{D}\mathbf{A}). \quad (3)$$

La constante de Lipschitz de  $f$  est donc  $L(f) = \lambda_{\max}(\mathbf{D}^T\mathbf{D})$ , la plus grande valeur propre de  $\mathbf{D}^T\mathbf{D}$ . Sa valeur est en particulier utilisée pour fixer le pas des itérations de l'algorithme. Le terme TV- $\ell_2$  est également différentiable, mais sa prise en compte dans la descente de gradient nécessite le calcul du produit  $\mathbf{A}\mathbf{G}\mathbf{G}^T$ , soit la deuxième différence calculée sur les lignes de  $\mathbf{A}$ . Cette grandeur liée à la dérivée seconde des activations est très sensible au bruit présent dans le signal et cause l'instabilité de l'algorithme d'optimisation. En conséquence, le terme TV- $\ell_2$  est traité avec les termes non différentiables.

Les autres termes de la fonction objectif sont convexes mais non différentiables. L'opérateur proximal de leur somme peut toutefois être obtenu par la méthode de projection sur des ensembles convexes (ou POCS pour Projections Onto Convex Sets). En effet, celle-ci repose simplement sur l'application itérative des opérateurs proximaux de chacun de ces termes, une vingtaine d'itérations suffisent pour converger [2]. L'opérateur proximal d'une fonction  $g$  étant donné par :

$$\text{prox}_{\gamma g(\cdot)}(x) = \arg \min_y \left( g(y) + \frac{\gamma}{2} \|x - y\|_F^2 \right),$$

on obtient pour chacun des termes du problème :

$$\text{prox}_{\gamma \|\cdot\|_1}(\mathbf{A}) = \max(\mathbf{A} - \gamma, 0) \quad (4)$$

$$\text{prox}_{\gamma \|\cdot\|_{\mathbf{G}}}(\mathbf{A}) = \mathbf{A}(\mathbf{I}_T + \gamma\mathbf{G}\mathbf{G}^T)^{-1} \quad (5)$$

$$\text{prox}_{\gamma \mathcal{I}_{[0,1]}}(\mathbf{A}) = \min(\max(\mathbf{A}, 0), 1) \quad (6)$$

$$\text{prox}_{\gamma \mathcal{I}_S}(\mathbf{A}) = \left[ \mathbf{A}_t + \frac{1 - \sum_{i=1}^P \mathbf{A}_{it}}{P} \right]_{t \in \{1, T\}} \quad (7)$$

L'équation (4) correspond à un seuillage doux de  $\mathbf{A}$ . L'expression (5) est l'opérateur proximal de la TV- $\ell_2$  équivalent à un filtrage passe-bas des lignes de  $\mathbf{A}$ , et présente en conséquence moins de risques d'instabilité numérique. L'équation (6) réalise une projection orthogonale imposant aux valeurs de  $\mathbf{A}$  de rester dans l'intervalle  $[0, 1]$ , et (7) impose que la somme des éléments de chaque colonne de  $\mathbf{A}$  soit normalisée à 1 [7].

En regroupant les équations (3) à (7), on obtient finalement l'algorithme itératif 1 utilisé dans le cadre de cette application.

## 3 Résultats expérimentaux

La réaction chimique choisie pour évaluer la méthode proposée est une hydrolyse de silice ( $\text{SiO}_2$ ) avec apport progressif d'eau. Le broyage du mélange est réalisé à 50 Hz et interrompu toutes les 5 mn pour ouvrir le bol, prendre une photo de l'état du mélange, et ajouter 10  $\mu\text{L}$  d'eau. Dans un but d'étude de répétabilité, cette expérience a été réalisée deux fois (expériences  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ ) dans des conditions expérimentales identiques présentées en détail dans [9]. L'intérêt de ce système est qu'il traverse de nombreux états physiques rencontrés dans les réactions de BM. Il se présente initialement sous la forme d'une « poudre légère » qui, après ajout d'eau, conduit à une « poudre

**Algorithme 1 : FISTA adapté à la résolution de (2).**

**Entrées :**  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{A}_0$ ,  $L(f)$ ,  $\lambda$  et  $\mu$

- 1 Initialiser  $\mathbf{Y}_1 = \mathbf{A}_0$ ,  $t_1 = 1$  et  $k \leftarrow 1$  ;
- 2 tant que  $\|\mathbf{A}_k - \mathbf{A}_{k-1}\|_F^2 > \epsilon$  faire
- 3  $\mathbf{A}_k = \mathbf{Y}_k - \frac{1}{L(f)} \nabla f(\mathbf{Y}_k)$  ;
- 4 pour  $i = 0 \dots 20$  faire
- 5  $\mathbf{A}_k = \max(\mathbf{A}_k - \frac{\lambda}{L(f)}, 0)$  ;
- 6  $\mathbf{A}_k = \text{prox}_{\mathcal{I}_{[0,1]}}(\mathbf{A}_k)$  ;
- 7  $\mathbf{A}_k = \text{prox}_{\mathcal{I}_S}(\mathbf{A}_k)$  ;
- 8  $\mathbf{A}_k = \text{prox}_{\frac{\mu}{L(f)} \|\cdot\|_F}(\mathbf{A}_k)$  ;
- 9 fin
- 10  $t_{k+1} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4t_k^2}}{2}$  ;
- 11  $\mathbf{Y}_{k+1} = \mathbf{A}_k + \frac{t_k - 1}{t_{k+1}} (\mathbf{A}_k - \mathbf{A}_{k-1})$  ;
- 12  $k \leftarrow k + 1$  ;
- 13 fin
- 14 retourner  $\mathbf{A}_k$

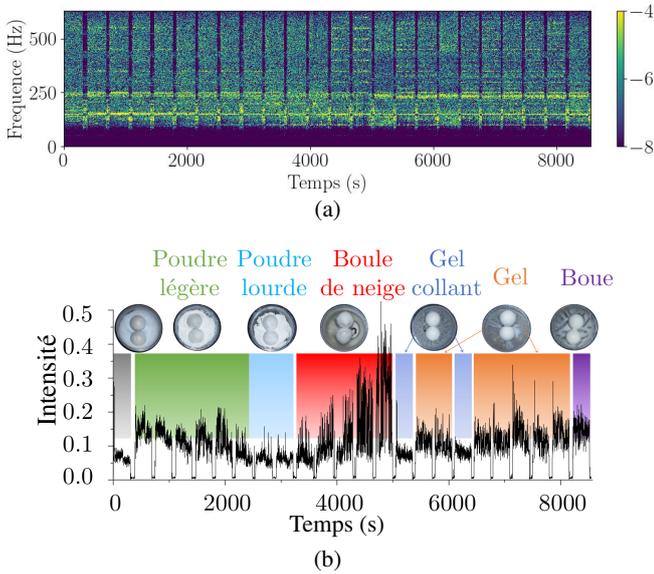


FIGURE 1 : Données liées à l'expérience  $\mathcal{A}$ . (a) spectrogramme du signal acoustique ; (b) intensité acoustique globale et principaux états physiques du mélange, extraite de [9].

lourde ». Celle-ci adhère ensuite aux billes conduisant à un effet de « boule de neige ». L'ajout ultérieur d'eau permet au milieu de s'étaler à nouveau sur les parois du réacteur, prenant alors l'aspect d'un « gel collant » ou d'un « gel », qui évolue finalement vers une texture de type « boue ».

Le signal acoustique est enregistré lors des deux expériences à une fréquence de 44 kHz. Il est ensuite sous-échantillonné à 1260 Hz pour ne conserver que la bande fréquentielle d'intérêt, puis filtré passe-haut à 40 Hz pour supprimer les bruits parasites ambiants. Son spectrogramme est alors calculé avec une fenêtre de Hanning de 8192 échantillons et un recouvrement de 70 %. Ses valeurs extrêmes sont limitées au 99.8 percentile et chaque spectre est normalisé par sa somme pour éviter que l'algorithme ne se focalise sur les événements les plus énergétiques. Le spectrogramme obtenu lors de l'expérience  $\mathcal{A}$  est représenté en haut de la figure 1, où on visualise l'alternance entre phases de broyage et d'ajout d'eau.

L'ouverture régulière du bol permet d'observer l'évolution

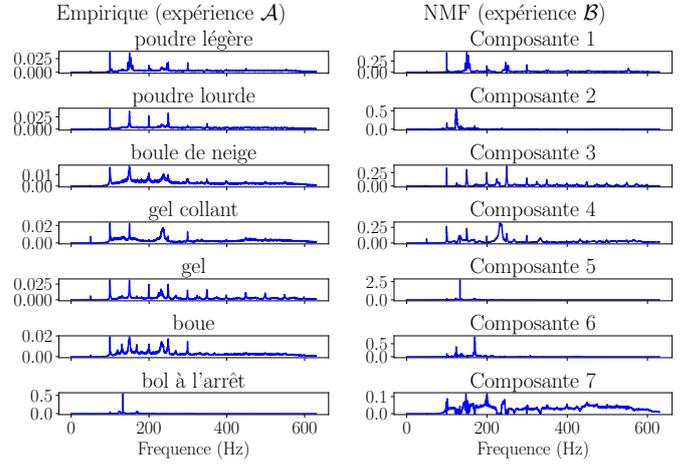


FIGURE 2 : Dictionnaires. Gauche : estimé par périodogramme moyenné pour l'expérience  $\mathcal{A}$  ; Droite : estimé par NMF pour l'expérience  $\mathcal{B}$ .

de la rhéologie du mélange qu'il contient. Cela conduit à l'identification des six états décrits précédemment ainsi que des instants où ils sont prédominants dans le mélange. En moyennant 100 spectres mesurés autour de ces instants, on obtient six spectres « purs » correspondant à chaque état, auxquels on en ajoute un septième estimé lorsque le bol est à l'arrêt. Les sept atomes du dictionnaire  $\mathbf{D}$  ainsi obtenu sont représentés à la colonne de gauche de la figure 2. On note que les six premiers spectres contiennent tous des harmoniques de la fréquence de broyage de 50 Hz et des composantes large-bande en quantité différente, alors que le dernier spectre correspondant au bol à l'arrêt a une allure clairement différente.

Une fois le dictionnaire estimé, l'algorithme 1 est utilisé sur le spectrogramme mesuré pour estimer les activations  $\mathbf{A}$ . L'inspection du résultat permet d'ajuster manuellement les valeurs des hyperparamètres à  $\lambda = 0.01$  et  $\mu = 0.005$  en prenant en compte nos connaissances sur la vitesse d'évolution de la réaction chimique. La colonne de gauche de la figure 3 montre le résultat obtenu pour l'expérience  $\mathcal{A}$  où sont représentés en vert les intervalles d'estimation des atomes du dictionnaire. On note que les intervalles de présence de chaque état concordent avec la segmentation issue de l'inspection visuelle du contenu du bol représentée au bas de la figure pour rappel. Cette méthode détecte correctement l'apparition des états, leur disparition ainsi que leur réapparition potentielle comme dans le cas de l'alternance entre gel et gel collant.

La répétabilité des résultats fournis par cette méthode est évaluée en estimant les activations sur les données de l'expérience  $\mathcal{B}$  tout en conservant le dictionnaire estimé à l'expérience  $\mathcal{A}$ . Ces activations sont représentées dans la colonne du milieu de la figure 3. On constate une forte ressemblance entre les deux matrices activations obtenues : les instants où le bol est ouvert sont parfaitement détectés et la séquence d'apparition des états est préservée. La différence majeure vient du nombre d'alternances entre les états de gel et gel collant qui est plus important pour l'expérience  $\mathcal{B}$ . Ceci peut s'expliquer physiquement par une température dans le bol légèrement différente entre les deux expériences.

Enfin, afin d'évaluer l'apport de cette méthode semi-supervisée par rapport à une méthode non-supervisée, elle est comparée à la NMF. Cette dernière est appliquée au spec-

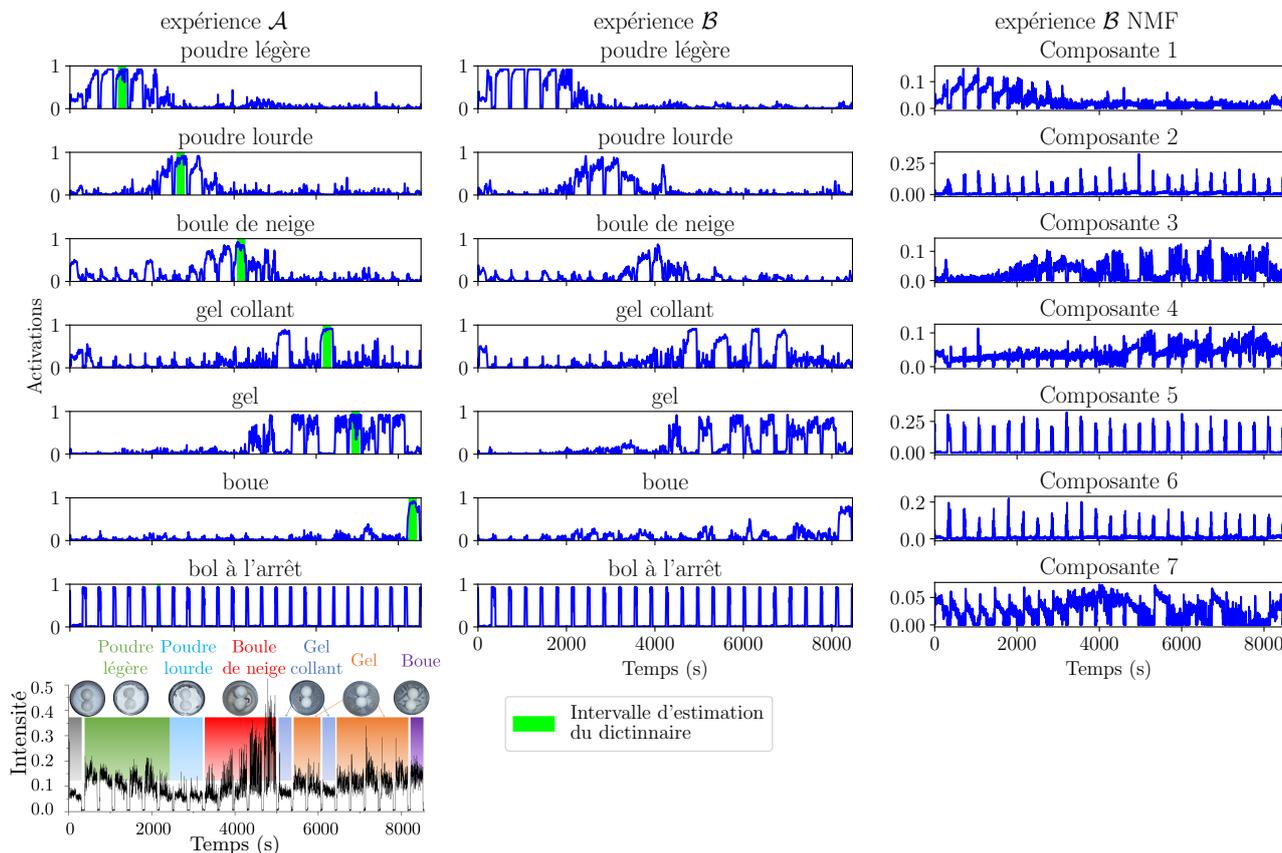


FIGURE 3 : Activations estimées à partir des spectrogrammes mesurés. Gauche : expérience  $\mathcal{A}$  en utilisant le dictionnaire estimé sur  $\mathcal{A}$ . Milieu : expérience  $\mathcal{B}$  en utilisant le dictionnaire estimé sur  $\mathcal{A}$ ; Droite : expérience  $\mathcal{B}$  sans dictionnaire a priori (NMF).

trogramme mesuré lors de l'expérience  $\mathcal{B}$  avec un dictionnaire de même taille (7 atomes), et un algorithme optimisant par mise à jour multiplicative une fonction de coût quadratique sans pénalisation  $\ell_1$  ou  $\ell_2$ . Les spectres et activations ainsi obtenus sont affichés respectivement dans les colonnes de droite des figures 2 et 3. On remarque sur la figure 3 que seule l'activation de la composante 1 correspond à la présence d'un des états purs précédemment identifiés, en l'occurrence celui de « poudre légère ». Les activations des composantes 2, 5 et 6 sont très ressemblantes et correspondent visiblement aux instants où le bol est à l'arrêt. Enfin, les autres composantes sont des combinaisons linéaires de plusieurs états. Sans information a priori, il est clair que la NMF échoue à décomposer correctement ce spectrogramme.

## 4 Conclusion

La méthode proposée et les résultats obtenus constituent une preuve de concept du suivi acoustique de réactions chimiques en mécanochemie par décomposition spectrale. Basée sur une décomposition semi-supervisée du spectrogramme du son généré lors d'une réaction, elle conduit à l'identification correcte des états que traversent les composés chimiques, avec des résultats reproductibles et meilleurs que ceux obtenus par une approche non-supervisée classique telle que la NMF.

Cette méthode nécessite toutefois l'identification a priori du dictionnaire de décomposition, étape qui pourrait être évitée en s'inspirant par exemple des méthodes de démixage utilisées en imagerie hyperspectrale proposées et référencées dans [1].

## Références

- [1] K. ABBAS *et al.* : Locally-rank-one-based joint unmixing and demosaicing methods for snapshot spectral images. part i : A matrix-completion framework. *IEEE Transactions on Computational Imaging*, 10:848–862, mai 2024.
- [2] H. H. BAUSCHKE *et al.* : On projection algorithms for solving convex feasibility problems. *SIAM Review*, 38(3):367–426, septembre 1996.
- [3] A. BECK *et al.* : A fast iterative shrinkage-thresholding algorithm for linear inverse problems. *SIAM Journal on Imaging Sciences*, 2(1):183–202, janvier 2009.
- [4] A. CHAMBOLLE *et al.* : On the convergence of the iterates of the “fast iterative shrinkage/thresholding algorithm”. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 166:968–982, 2015.
- [5] J.-L. DO *et al.* : Mechanochemistry : a force of synthesis. *ACS central science*, 3(1):13–19, 2017.
- [6] C. FÉVOTTE *et al.* : Nonnegative matrix factorization with the itakura-saito divergence : With application to music analysis. *Neural Computation*, 21(3):793–830, mars 2009.
- [7] M.-D. IORDACHE *et al.* : Total variation spatial regularization for sparse hyperspectral unmixing. *IEEE T GEOSCI REMOTE*, 50(11), 2012.
- [8] P. JULIEN *et al.* : Methods for monitoring milling reactions and mechanistic studies of mechanochemistry : a primer. *Crystal Growth & Design*, 22(9):5726–5754, 2022.
- [9] C. LEROY *et al.* : Operando acoustic analysis : a valuable method for investigating reaction mechanisms in mechanochemistry. *Chemical Science*, 13(21):6328–6334, 2022.
- [10] M. MOUDOUD *et al.* : Spatio-temporal model for dynamic functional connectivity in resting state fMRI analysis. *In EUSIPCO*, 2024.
- [11] É. PARIER *et al.* : Listening to the formation of polymorphs in a ball mill. *Analytical Chemistry*, 97(5):2922–2931, janvier 2025.
- [12] P. SMARAGDIS *et al.* : Non-negative matrix factorization for polyphonic music transcription. *In 2003 IEEE Workshop on Applications of Signal Processing to Audio and Acoustics*, pages 177–180, 2003.