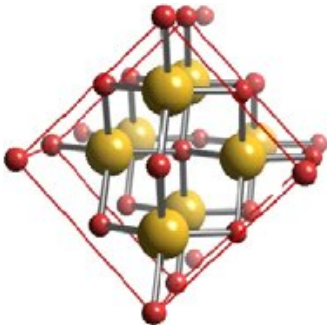


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID
TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



*LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES*

MEMOIRE DE MAGISTER
EN

Ecole Doctorale « *Physique et chimie de la matière condensée* »

Présenté par :

M^{elle} SAIDI AICHA

Sur le Thème

L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition

Soutenu le : .../07/2010 devant le jury :

Mr G. MERAD	Président	Professeur	U. de Tlemcen
Mr H. AOURAG	Rapporteur	Professeur	U. de Tlemcen
Mr A. Benzair	Examineur	Professeur	U. de Sidi-Bel-Abbès
M^{elle} H. FARAOUN	Examineur	Maître de Conférences	U. Tlemcen

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (**LEPM**) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (**URMER**) de la faculté des sciences, sous la direction de monsieur **H. AOURAG**, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité, et pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **G. MERAD**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Je remercie sincèrement **Mr. Benzair Abdenour** Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, et **M^{elle} H. I. Faraoun** Maître de conférences à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du Jury.*

*Je tiens enfin à remercier tous les membres du laboratoire d'étude et prédictions de matériaux (**LEPM**), ainsi que les membres du l'unité de recherche des matériaux et des énergies renouvelables (**URMER**) pour leur soutien.*

Dédicaces

*Avec une
Grande satisfaction et cœur ouvert, je dédie ce travail aux être les
plus chers aux monde mes parents :*

En premier lieu ma mère, fibre de mon âme.

Au père le maitre loyal qui règne sur moi sans cri infernal.

A mes frères et leurs petites familles.

*A mes sœurs, leurs maries et leurs enfants, sans oublier HAFIDA et
AMINA.*

A mon fiancé et ma belle famille.

A mes amies : DJAMILA, ZAKIA et TSORJA.

*Je ne pourrais pas oublier ma grande famille et tous mes amis aux
quels je dédie ce travail.*

Liste des symboles

X	Matrice de données représentant le fonctionnement normal du système,
E	Terme d'erreur,
Σ	Matrice de covariance de X ,
N	Nombre d'échantillons mesurés,
m	Nombre de variables (dimension de l'espace des données mesurées),
l	Nombre de composantes retenues dans le modèle ACP (dimension du sous-espace des composantes principales),
k	Indice du temps,
\hat{x}	Estimation du vecteur x par le modèle ACP
x_i	La $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur x
\bar{x}	Vecteur moyen de x ,
$x^{(i)}$	Le vecteur x sans la $i^{\text{ème}}$ composante,
P	Matrice des vecteurs propres de Σ ,
λ	Période de modulation de super-réseau,
Q	La matrice des coefficients de régression,
λ_i	La $i^{\text{ème}}$ valeur propre de Σ ,
P_i	Le $i^{\text{ème}}$ vecteur propre de Σ correspondant à i
e_i	Erreur d'estimation sur la $i^{\text{ème}}$ variable,
e	Vecteur des erreurs d'estimation,
Y	Matrice des variables réponses de la régression PLS,
PRESS	Erreur de prédiction (PREdiction Sum of Squares),
b_i	Coefficients de régression PLS,
T	La matrice des facteurs scores,
W	Les vecteurs du poids pour les colonnes de X ,

Introduction générale.....	01
Référence.....	03

Chapitre I : Les propriétés physiques des métaux de transition

I.1 Introduction.....	04
I.2 Présentation des matériaux.....	04
1.2.1 Définition simple d'un métal de transition.....	04
1.2.2 Généralités des métaux de transition.....	06
1.2.3 Généralités sur les métaux de transition.....	06
1.2.3.1 Tableau périodique et orbitales.....	06
1.2.3.2 Caractéristiques générales.....	07
1.2.3.3 Anomalie électronique.....	07
1.2.3.4 Métaux lourds.....	08
1.2.4 Comparaison des métaux de transition.....	08
1.2.4.1 Rayons atomiques.....	08
1.2.4.2 Énergie de première ionisation.....	10
1.2.4.3 Température de fusion.....	11
1.2.4.4 Degrés d'oxydation.....	11
1.2.4.5 Supraconductivité.....	12
1.2.5 Composés des métaux de transition.....	12
1.2.5.1 Les oxydes.....	12
1.2.5.2 Les halogénures.....	15
1.2.5.3 Les sulfures.....	16
I.3 Les propriétés physiques des métaux de transition.....	17
1.3.1 Les propriétés structurales.....	17
1.3.2 Les propriétés électroniques.....	18
1.3.3 Propriétés mécaniques.....	19
1.3.3.1 Généralités.....	19
1.3.3.2 Essais de traction.....	19
1.3.3.3 Essais de dureté.....	20
I.4 Métaux de transition 3d, 4d et 5d.....	20
I.5 Références.....	21

Chapitre II : Analyse en composantes principales (ACP)

II.1 Introduction.....	22
II.2 Individus, population et variables.....	22
II.3 Les Statistiques.....	23
II.4 L'analyse en composantes principales (ACP).....	23
II.4.1 Définition.....	23
II.4.2 Principe.....	24
II.5 Identification du modèle ACP.....	26
II.5.1 Première cas.....	26
II.5.2 Deuxième cas : LES DONNÉES TRAITÉES EN ACP.....	29
II.5.2.1 LE PROBLÈME.....	29
II.6 Interprétation des résultats de l'ACP.....	30

II.6.1 Le % de l'inertie expliquée par les premiers axes factoriels.....	31
II.6.2 La démarche d'interprétation d'une ACP.....	33
II.6.2.1 Les points-variables.....	33
II.6.2.2 Le cercle des corrélations.....	33
II.6.2.3 Les points-individus.....	34
II.7 Conclusion.....	35
II.8 Références.....	35

Chapitre III : La régression PLS

III.1 Introduction.....	36
III.2 Partial Least Square regression (PLS).....	36
III.2.1 L'approche PLS.....	39
III.2.2 L'utilisation des méthodes PLS dans les études de satisfaction.....	41
III.2.3 Principe.....	41
III.2.4 La méthode.....	42
III.2.5 Interprétation du modèle PLS.....	42
III.3 Les algorithmes PLS.....	43
III.4 Conclusion.....	43
III.5 Références.....	44

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Introduction.....	46
IV.2 La base de données.....	46
IV.3 Techniques de calculs.....	47
IV.3.1 L'analyse en composantes principales (ACP).....	47
IV.3.2 Le modèle PLS (Partial Least Square).....	59
IV.3.2.1 La qualité du modèle.....	59
IV.3.2.2 Le graphique des corrélations.....	60
IV.3.2.3 Les vecteurs du poids W et c.....	62
IV.3.2.4 Mesures de l'importance de variables.....	63
IV.3.2.5 Paramètres et équations du modèle.....	65
IV.3.2.6 : Les résidus et prédictions.....	68
IV.3.2.7 : Prédiction des propriétés structurales des ternaires des éléments et des diborures de métaux de transitions.....	76
IV.3.2.8. La validation des ternaires prédits.....	81
IV.4 Référence.....	82
Conclusion générale.....	84

La physique fait partie des sciences qui ont pour rôle d'expliquer le comportement de l'environnement de l'être humain. Il n'y a pas un instant qui passe sans que nous n'assistions à une action que ne puisse être décrite par les équations de la physique. Depuis, la physique de Galilée et de Newton, passant par celle d'Einstein et arrivant à la mécanique quantique avec ses riches panoplies et ses diverses branches, s'est vu considérablement évoluée.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux se sont dévouées fondamentalement à la compréhension et à la détermination des différentes propriétés des systèmes physiques. Elles ont considérablement progressé, grâce au développement des techniques d'approximation qui ont permis de percevoir la réalité des systèmes.

L'introduction des nouvelles techniques a permis de mettre en évidence une meilleure compréhension des métaux qui ont révolutionné la technologie actuelle. Ainsi la connaissance des matériaux tel que les semi-conducteurs, métaux de transition a été énormément approfondie.

Les métaux de transition occupent actuellement une place privilégiée dans le domaine technologique. En effet, ces matériaux sont très utiles dans la fabrication des supraconducteurs [1].

Les diborures de métaux de transition de type TMB_2 , où TM indique le Hf, Ta, W, Re, Os, ... possèdent une haut point de fusion, une dureté et une haute conductivité électrique élevées ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Ces matériaux sont généralement utilisés comme renforts dans les céramiques ou les métaux, comme outils de coupe ou comme revêtement [2].

Pour la conception de nouveaux matériaux, non seulement la détermination des données par des calculs ou à partir des expériences est importante, mais aussi la manière d'analyser ces données d'une façon efficace et complète est également nécessaire. Certains des défis dans la conception de revêtements ultra durs incluent la difficulté d'analyser de grandes quantités de données, de comprendre les corrélations

entre les différentes propriétés, et l'utilisation de ces corrélations pour concevoir des matériaux avec des propriétés désirées.

En utilisant une analyse multivariable, les données peuvent être examinées de sorte que les tendances et les corrélations deviennent évidentes. En plus, le nombre de propriétés exigées pour expliquer un système peut être réduit à un nombre minimum de sorte que le problème de créer des quantités suffisantes de données et d'analyser ces données soit réduit.

L'analyse multivariable présentée ici est basée sur des résultats des propriétés structurales des éléments et des diborures de métaux de transitions [2].

Dans ce mémoire nous avons utilisé des méthodes statistiques telles que l'analyse en composantes principales (ACP), et la régression PLS (la régression par les moindres carrés partiels), qui sont des outils puissants de prédiction. La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine les caractéristiques de l'analyse en composantes principales et de la régression multiple [3].

Le manuscrit de ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre donne une synthèse bibliographique sur les matériaux qu'on a étudiés à savoir les métaux de transition.

Le deuxième chapitre présentera le principe de l'analyse en composantes principales (ACP). L'identification du modèle ACP repose, généralement, sur deux étapes, la première consiste à déterminer la structure du modèle alors que la seconde consiste en l'estimation des paramètres. La deuxième étape est très simple et se ramène à un calcul de valeurs et vecteurs propres alors que la première, qui est du moins la plus difficile, consiste à déterminer le nombre de composantes principales à retenir dans le modèle ACP. Quelques critères de sélection de ce nombre seront exposés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre présentera le principe de la régression PLS (Partial Least Square). Un petit aperçu sur l'histoire et le développement de la méthode est d'abord présenté. Ensuite, une interprétation du modèle PLS est présentée. Quelques critères pour le choix du nombre de composantes sont ensuite présentés pour déterminer la bonne complexité du modèle.

Dans le chapitre quatre nous présentons, les résultats liés au développement de nouvelles approches du Datamining, l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), des techniques informatiques qui ont été appliquées sur des éléments et diborures de métaux de transitions pour prédire de nouveaux matériaux ou revêtements ultra dur.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus et propose des perspectives de travaux futurs.

Référence:

[1] : Missoum Souad, Etude des propriétés Electroniques, Structurales et Elastiques des Métaux de transition : le NICKEL (Ni) et le Niobium (Nb), Magister en Physique Electronique, 2001

[2]: Elodie Barraud, Sylvie Bégin, Gérard Le Caer (Matériaux 2002)

[3]: Tenenhaus, M., Pagès, J., Ambroisine L. and & Guinot, C. PLS methodology for studying relationships between hedonic judgements and product characteristics. *Food Quality and Preference*. **16**, 4, pp 315-325. (2005).

I.1 Introduction :

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés comme la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, etc....

La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs.

I.2 Présentation des matériaux :

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états «s» commencent à être occupés avant que les états «d» ne se saturent, exemple le titane Ti ($3d^2 4s^2$) et le cobalt Co ($3d^7 4s^2$).

Ces états «d» dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états «s» de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états «s» de valence et les électrons de cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une structure rocksalt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [1].

I.2.1 Définition simple d'un métal de transition :

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Le tableau périodique des éléments est présenté. Les métaux de transition, situés entre les groupes 2 et 10, sont colorés en violet. Les autres éléments sont en blanc ou vert (groupe 11 et 12). Les gaz nobles sont en vert clair.

Figure I.1 La passerelle des métaux de transition (en violet)

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

La règle de HUND

C'est un principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

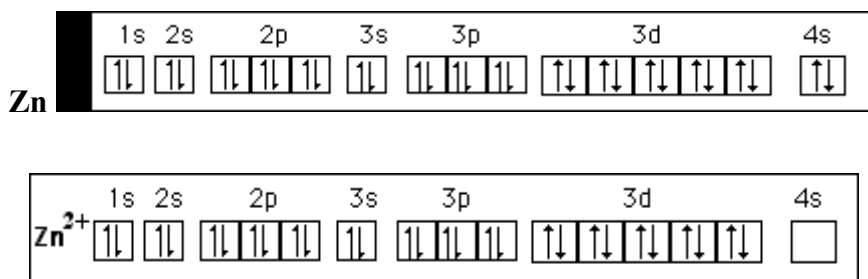


Figure I.2 Un exemple d'orbitale 3d complètement remplie : le zinc.



Figure I.3 Des orbitales 3d incomplètement remplies : le fer

Les orbitales 3d du fer non ionisé sont incomplètement remplies : elles ne contiennent que 6 électrons (le maximum pour cette couche étant 10, comme le rappelle l'exemple précédent). Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer. Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans les cas de Fe^{3+} [2].

I.2.2 Généralités des métaux de transition :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours.

Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales «d» qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

I.2.3 Généralités sur les métaux de transition :

I.2.3.1 Tableau périodique et orbitales :

On appelle **élément de transition**, les éléments dont l'état atomique possède une couche «d» (**métaux de transition**) ou f (**lanthanides, actinides**) partiellement remplie.

Série 1 Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Série 2 Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

Série 3 Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Moyens mnémotechniques :

Scarface Tire une Voiture Crade sur la Montagne pour Fer Comme Nicolas, qui en plein le Cul, mais qui reste Zen (à l'envers) le Commandant Agé et Pd Rhône dans les Rues, sur son Tacot Moche eN abordant Zorro et Yann Luc le Houf Tag un Wagon et Regarde Ossi Irma Péter la gueule Au cHef de gare

Existe-t-Il ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés.

Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales «s» et «d». À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

I.2.3.2 Caractéristiques générales :

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- * Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2
- * Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques
 - **le *meilleur est l'Argent*
- * Ils peuvent former des alliages entre eux
 - ** On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- * Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

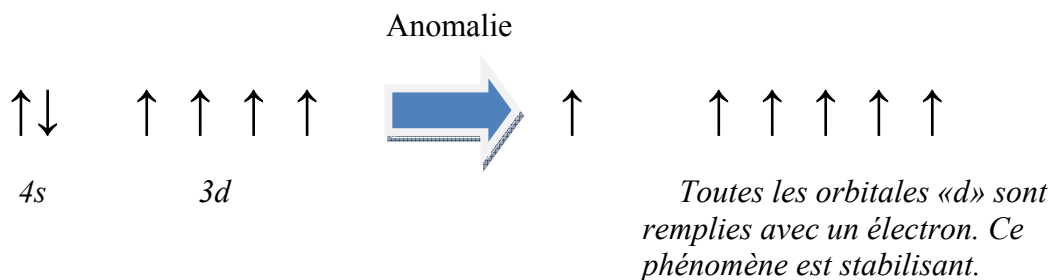
- Les **métaux nobles**, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : or, argent, platine ...).

- Les **métaux non-nobles**, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

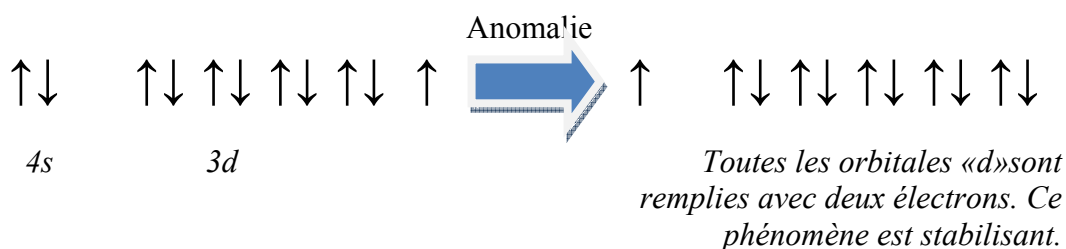
I.2.3.3 Anomalie électronique :

Les orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) ont des énergies proches. On observe alors des anomalies dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitale «s» peuvent aller dans l'orbitale «d», si cela est stabilisant. Les orbitales 3d agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur.

Cas du Chrome : Cr (Z=24) [Ar] 4s¹3d⁵



Cas du Cuivre : Cu (Z=29) [Ar] 4s¹3d¹⁰



I.2.3.4 Métaux lourds :

Les métaux de transition, plus particulièrement ceux de nombre de masse élevé, sont des **métaux lourds**. Ceci leur confère certaines propriétés particulières.

Les électrons subissent des effets relativistes ; leur masse dépend de leur vitesse (elle *augmente avec la vitesse*). Or l'orbite de l'électron diminue lorsque la masse de l'électron augmente.

Dans le cas des orbitales «d» des métaux lourds, on observe une **dilatation relativiste**. Les électrons, trop loin du noyau, ne sont pas assez attirés pour avoir une vitesse importante. Leur masse diminue donc de concert, augmentant la taille des orbitales.

Cet accroissement en taille permet aux métaux lourds de former plus de liaisons. On observe ainsi des atomes de degré d'oxydation très élevé. Certains peuvent même avoir un degré d'oxydation (+VIII) en formant des liaisons multiples (ex : OsO₄).

I.2.4 Comparaison des métaux de transition :

I.2.4.1 Rayons atomiques :

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur-et à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les *orbitales sont de plus en plus remplies en électrons*, et donc plus proches du noyau.

On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont plus importants. En effet, on passe aux *orbitales d'énergie supérieure*, subissant un écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau.

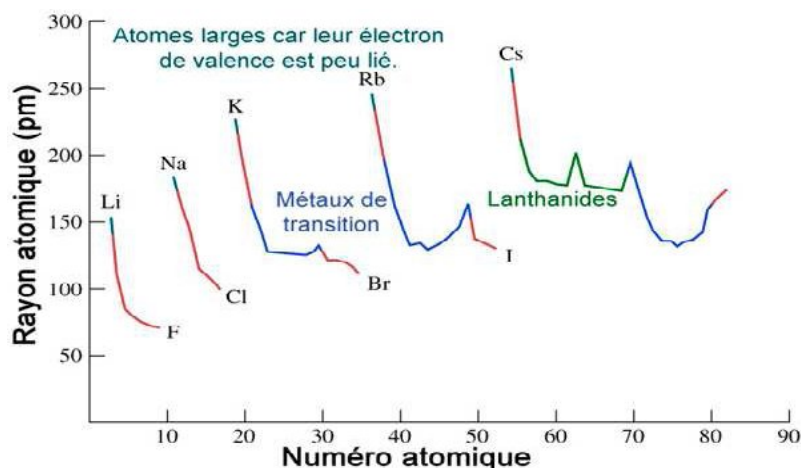


Figure I.4 : Rayons atomiques

Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbitales «d» partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de cœur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau.

Elles finissent par passer en dessous de l'orbitale «s» de valence. Celle-ci subit alors un écrantage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale «s».

Les atomes des groupes 8 à 12 possèdent donc des rayons plus importants.

De plus, on observe que *des atomes de taille voisine ont souvent une structure et des propriétés physiques proches*. La deuxième et la troisième série des métaux de transition ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire.

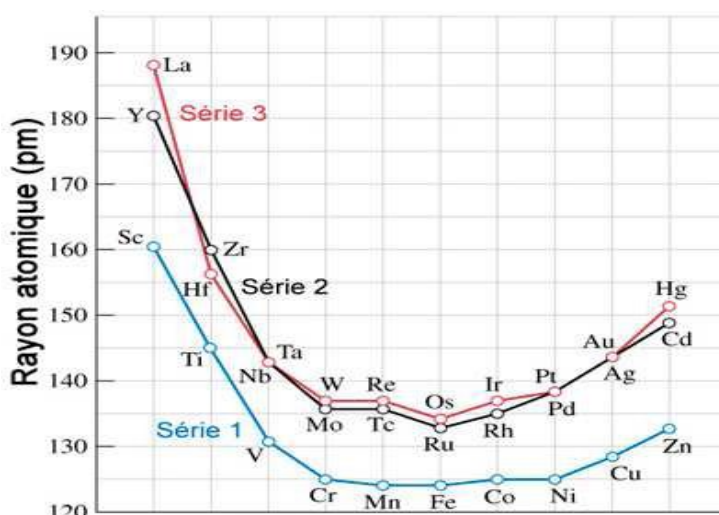


Figure I.5 : Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition

Remarque : Les lanthanides ont tous une taille voisine ; ils sont difficiles à séparer.

On observe aussi qu'un cation a un rayon atomique beaucoup plus faible que l'atome neutre. En effet le nombre d'électrons diminue, vidant les orbitales externes, tandis que la charge du noyau reste constante.

Ex : Ti : 145 pm, Ti^{3+} : 81 pm

I.2.4.2 Energie de première ionisation :

Cette réaction est toujours endothermique. C'est l'énergie requise pour arracher un électron pour former un cation, à partir de la forme neutre.

Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les *orbitales sont de plus en plus remplies en électron*, et donc plus liées au noyau.

En passant à la période suivante, l'énergie d'ionisation tend à diminuer. Les atomes étant de plus en plus gros, l'écrantage est alors plus important, les *électrons sont de moins en moins liés*.

Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique. Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification.

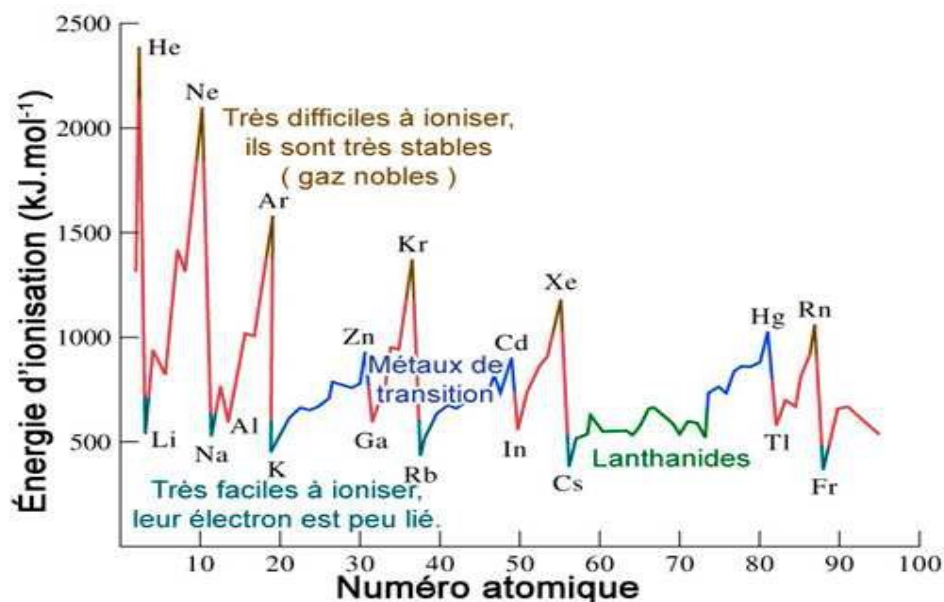


Figure I.6 : Energie d'ionisation

I.2.4.3 Température de fusion :

Les métaux de transition possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement. On observe au sein d'une même série que les températures de fusion évoluent "en cloche". Lorsque l'on passe à la série suivante, la température de fusion augmente. On observe une *irrégularité au niveau du Manganèse*, qui possède un point de fusion plus faible. En fait sa structure électronique étant plus stable (toutes ses orbitales de valence sont à moitié remplies), les noyaux se lient moins au sein du métal. Le *Zinc*, le *Cadmium* et le *Mercur*e illustrent aussi ce phénomène, notamment le *Mercur*e qui est liquide à température ambiante.

I.2.4.4 Degrés d'oxydation :

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue.

On observe que plus la série n'est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.

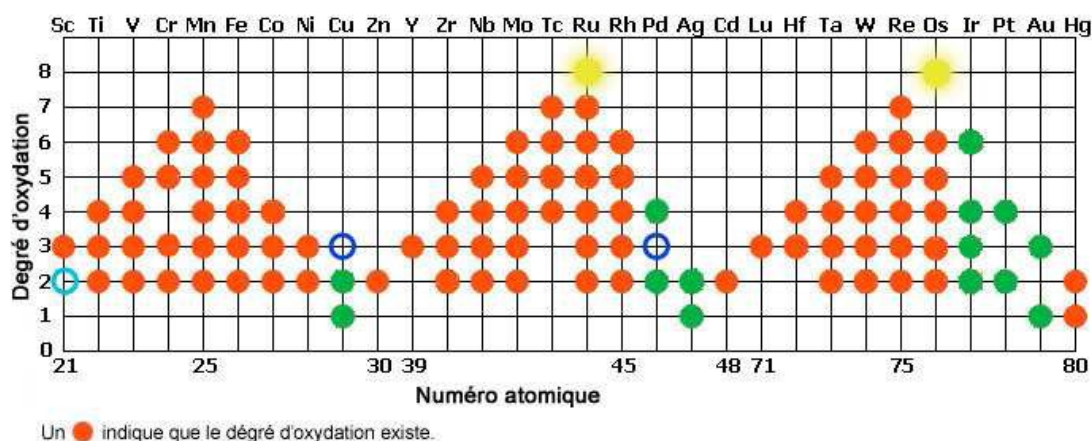


Figure I.7 : Le degré d'oxydation

Particularités :

* Le degré d'oxydation (+II) existe pour tous les éléments de la première série, *sauf le Scandium (Sc)*.

* L'Or III (Au) est stable, tandis que le *Cuivre III (Cu)* et le *Palladium III (Pd)* le sont peu.

* Le *Ruthénium (Ru)* et l'*Osmium (Os)* de degré d'oxydation (+VIII) existent. Ce sont des oxydants puissants.

* Les métaux nobles possèdent peu de degrés d'oxydation, ils sont difficiles à oxyder.

Remarque : En solution, les ions complexes qui se forment sont très souvent colorés.

I.2.4.5 Supraconductivité :

La plupart des métaux de transition sont **supraconducteurs**. Cela veut dire qu'en dessous d'une certaine température, ils peuvent conduire l'électricité sans qu'il y ait dissipation de l'énergie (= sans pertes).

La plupart des matériaux supraconducteurs le sont à très basse température, de l'ordre d'une cinquantaine de Kelvins, mais certains alliages peuvent être supraconducteurs à 140 K.

Il existe des supraconducteurs organiques, notamment les fullerènes, les nanotubes ou certains plastiques. Bien que leur température de supraconductivité soit très faible, ils peuvent résister à des champs magnétiques très intenses [3].

I.2.5 Composés des métaux de transition :**I.2.5.1 Les oxyde :****A Cristallochimie et propriétés :****A.1 Monoxydes MO :**

Les monoxydes des métaux de transition de la première série adoptent une structure-type NaCl, sauf pour CrO (qui n'existe pas), CuO et ZnO.

On remarque que ces oxydes sont presque toujours non-stœchiométriques, c'est-à-dire qu'ils présentent un excès en métal ou en oxygène. On étudie cette non-stœchiométrie car ces "défauts" modifieraient leurs propriétés conductrices.

Les monoxydes de la première série sont presque tous semi-conducteurs, et quelques uns sont conducteurs, contrairement aux monoxydes des métaux classiques.

A.2 Oxydes de métal M_2O_3 :

Les principaux composés de la première série *sont* Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , *et* Fe_2O_3 . Ces composés acquièrent une structure-type corindon. Ces matériaux peuvent être métalliques/semi-conducteurs (Ti_2O_3 , V_2O_3) ou isolants (Cr_2O_3 , Fe_2O_3). À part l'oxyde de Titanium, ces matériaux présentent aussi une mise en ordre antiferromagnétique.

A.3 Autres oxydes :

Les *dioxydes* MO_2 de la première série présentent une structure-type rutile.

Dans le cas des *cations relativement gros*, comme ZrO_2 , c'est la structure-type fluorine qui est adoptée. Les *trioxydes* MO_3 ont pour leur part une structure-type ReO_3 .

Il existe encore beaucoup d'autres structures pour les autres oxydes : structure spinelle pour Fe_3O_4 , Co_3O_4 *et* Mn_3O_4 , structure pérovskite, etc ...

B Caractère acide et solubilité :

Les propriétés acido-basiques des oxydes sont dues au mélange du caractère basique d' O^{2-} et au caractère acide du cation métallique. Celui-ci peut aller de pas acide à fortement acide.

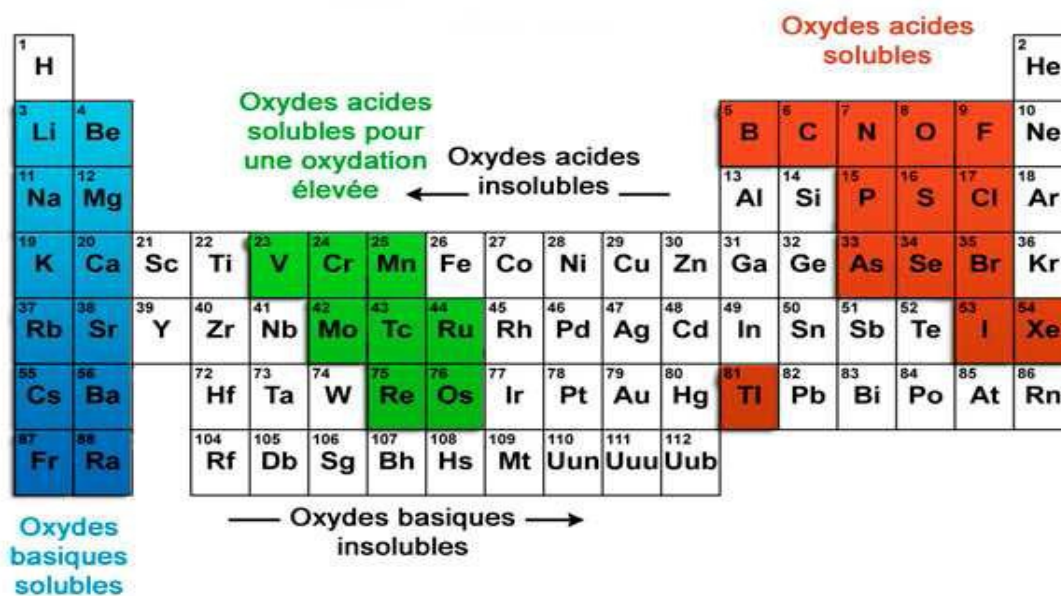
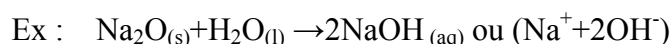


Figure I.8 : Les propriétés acido-basiques des oxydes

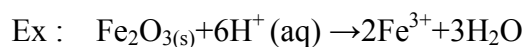
B.1 Oxydes basiques :

Beaucoup d'oxydes métalliques sont basiques. Leur solubilité dépend du caractère acide du cation métallique correspondant :

* Lorsque le cation est *pas ou peu acide*, l'oxyde est **soluble**. La dissolution du composé dans l'eau donne des hydroxydes de métal, et un pH élevé.



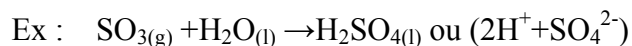
* Lorsque le cation est *faiblement ou modérément acide*, l'oxyde est **insoluble** (pas de changement de pH). Ils peuvent neutraliser des acides forts.



B.2 Oxydes acides :

Lorsque le cation métallique est fortement acide, son acidité peut prévaloir sur celle de l'oxygène.

* Les oxydes acides **solubles** donnent des oxacides fortement ou modérément acides.



* Les oxydes acides **insolubles** forment la plupart des oxydes métalliques.

B.3 Oxydes amphotères :

L'acidité d'un cation dépend fortement de sa charge, qui dépend elle-même de son degré d'oxydation. Ainsi plus le degré d'oxydation d'un cation métallique est élevé, plus l'oxyde est acide. Ainsi pour le chrome, CrO (+II) est basique, Cr_2O_3 (+III) est amphotère et CrO_3 (+VI) est acide.

I.2.5.2 Les halogénures :

A Nombre d'oxydation :

L'état d'oxydation d'un élément est limité par sa facilité à oxyder l'anion. Le fluor est l'halogène le plus électronégatif et le plus petit, c'est donc le plus facile à oxyder. Ainsi les métaux acquièrent leur nombre d'oxydation le plus élevé avec les fluorures.

Le degré maximal d'oxydation pour les *fluorures* est (+VII). C'est le cas des composés d'éléments lourds du bloc d tels que TcF_7 , ReF_7 ou OsF_7 . Pour les *chlorures*, le degré maximal d'oxydation est (+VI). On n'obtient ce résultat qu'avec des éléments «d» et «f» comme ReCl_6 , WCl_6 , etc. ... On ne connaît qu'un seul hexabromure, c'est WBr_6 . Le degré maximal d'oxydation des *iodures* est (+V) : NbI_5 , TaI_5 ...

B Cristallochimie :

Pour les *mono*, *bi* ou *trifluorures*, la structure ionique de ces halogénures est similaires à celle des oxydes de même stœchiométrie, et de même rapport des rayons ioniques. Dans le cas des *di* ou *trichlorures*, *bromures* et *iodures*, on observe une structure non ionique **en feuillets**.

Ex : les difluorures de la première série sont tous de structure rutilé, tandis que les autres dihalogénures sont en feuillets (sauf CrCl_2)

On observe une grande variété de structures pour les halogénures :

Nombre d'halogénures (degré d'oxydation)	Structure
Heptahalogénures (+VII)	Bipyramide pentagonale
Hexahalogénures (+VI)	Octaédrique
Pentahalogénures (+V)	5 types pour les fluorures 2 pour les autres halogénures
Tétrahalogénures (+IV)	Environ 35 structures différentes
Trihalogénures (+III)	Structure ionique pour les fluorures Structure en feuillets pour les autres halogénures
Mono et Dihalogénures (+II)	Structure ionique (Rutile) lorsque la différence d'électronégativité est importante Structure en feuillets sinon (CdCl ₂ ou CdI ₂)

C Stabilité et réactivité :

Les halogénures de métal dont le nombre d'oxydation est élevé sont plus stables dans la 3^{ème} série, moins dans la 2^{ème} et encore moins dans la 1^{ère}. Dans une même série, la stabilité de l'halogénure diminue au fur-et-à mesure que le nombre de masse augmente, particulièrement dans le cas des métaux lourds.

Plus l'halogénure a un nombre d'oxydation élevé et plus il est instable, plus son caractère oxydant est important. On obtient ainsi des oxydants très forts tels que PtF₆.

I.2.5.3 Les sulfures :

A Cristallochimie :

La structure des sulfures (voire des sélénures, tellures et arsénures) ressemble à celle des halogénures, sauf les fluorures plutôt qu'à celle des oxydes.

La structure tend donc vers une structure en feuillets.

Les ions sulfures sont de meilleurs réducteurs que les oxydes, le soufre est effectivement moins électronégatif que l'oxygène. Les sulfures tendent donc plutôt vers la covalence.

A.1 Monosulfures :

Les monosulfures les plus courants sont de la première série. Ils adoptent une structure NiAs, plus adaptée à la covalence que la structure ionique NaCl des oxydes.

A.2 Disulfures :

Ils ont soit une structure en feuillets de type CdI₂, soit une structure **pyrite**. La structure pyrite est une structure NaCl, entre l'ion métallique M²⁺ et l'ion disulfure S₂²⁻

A.3 Trisulfures :

Les composés tels que MoS₃ et WS₃ sont facilement préparés par précipitation, mais difficilement sous forme cristalline. Les autres trisulfures ont une structure en feuillets [4].

I.3 Les propriétés physiques des métaux de transition :**I.3.1 Les propriétés structurales :**

Les métaux de transition se présentent suivant trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte.

Les éléments des colonnes V_A et VI_A cristallisent dans la structure cubique centrée, dont chaque atome est entouré de huit proches voisins. Les coordonnées dans la maille élémentaire sont : (0, 0,0) ; (1/2,1/2,1/2), la distance entre deux proches voisins est $a\sqrt{3}/2$, cette structure correspond au groupe spatial F_{43m} qui fait intervenir 24 opérations de symétries.

D'autres éléments de transition et plus particulièrement ceux de la huitième colonne du groupe des éléments de transition (Ni, Pd, Pt) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dont la base comporte des atomes ayant les positions (0, 0,0) ;(1/2,1/2,0) ;(1/2,0 ,1/2) et (0,1/2,1/2)

On note également les colonnes III_A et IV_A qui cristallisent dans une structure hexagonale compacte dont les atomes de la maille élémentaire occupent les positions (0, 0,0) et (1/2,2/3,1/3). Le groupe d'espace correspondant est P_{63m}.

D'après le **tableau I.1**, on remarque que les éléments des séries 3d, 4d et 5d se trouvant dans une même colonne possèdent la même structure cristalline, ceci se produit pour tous les éléments, à l'exception du Fe et du Co qui cristallisent respectivement dans les structures cc et hcp. Cette caractéristique est généralement due à la présence du magnétisme dans les métaux de transition la série 3d [5], et qui a été interprété à partir de la théorie de bandes canonique [5].

Sc hcp 3,31 5,27	Ti hcp 2,95 4,68	V cc 3,08	Cr cc 2,88	Mn cubique compl.	Fe cc 2,07	Co hcp 2,51 4,07	Ni cfc 3,52	Cu cfc 3,61	Zn hcp 2,66 4,95
Y hcp 3,65 5,73	Zr hcp 3,23 5,15	Nb cc 3,30	Mo cc 3,15	Tc hcp 2,74 4,40	Ru hcp 2,71 4,28	Rh cfc 3,80	Pd cfc 3,89	Ag cfc 4,09	Cd hcp 2,98 5,62
La hcp 3,77	Hf hcp 3,19 5,05	Ta cc 3,30	W cc 3,16	Re hcp 2,76 4,46	Os hcp 2,74 4,32	Ir cfc 3,84	Pt cfc 3,92	Au cfc 4,08	Hg Rhomb

Tableau I.1 : Les structures cristallines et le paramètre de réseau des métaux de transition

I.3.2 Les propriétés électroniques :

Dans l'étude des métaux de transition, il convient d'étudier la structure électronique à partir de laquelle on détermine les caractéristiques du matériau notamment la largeur de la bande «d» et sa position.

Dans la structure cubique centrée la largeur de la bande «d» représente la différence d'énergie entre le niveau d'énergie H₁₂ et H₂₅ [6], tandis que pour la structure cubique à faces centrées elle se déduit par la différence des niveaux x₁ et x₅ [5]. En général la largeur de cette bande varie de 5 à 10 ev.

Une analyse détaillée des métaux de transition a montré l'existence d'importantes irrégularités, dans la densité d'états, nous notons :

Pour les métaux de transition, dont la phase d'équilibre est une structure cubique à faces centrées, l'existence d'un pic de densité d'états près de haut de la bande, explique la stabilité de la structure.

Tandis que pour les métaux de transition qui possèdent une phase d'équilibre cubique, on note l'existence d'un minimum de densité d'états, séparant la bande «d» en deux parties, ce minimum est confirmé par les mesures de la chaleur spécifique. Il correspond physiquement à une fonction d'onde liante pour la demie bande inférieure et une fonction antiliante pour la demie bande supérieure, ceci se produit du fait que le couplage spin orbite entraîne un élargissement de la structure de bande sans modification du centre de gravité de $n(E)$, il peut même introduire une bande d'énergie interdite dans la densité d'états [5].

I.3.3 Propriétés mécaniques :

I.3.3.1 Généralités :

On a vu que les métaux de transition offrent d'excellentes propriétés mécaniques car ils sont solides et se déforment bien, contrairement aux métaux classiques. Pour comparer les propriétés mécaniques des métaux, on utilise plusieurs tests qui permettent de déterminer des caractéristiques du métal.

I.3.3.2 Essais de traction :

On étire avec de plus en plus de force une barre métallique, et on étudie son comportement en fonction de la force appliquée, jusqu'à la rupture du métal. Cet essai permet de déterminer de nombreuses caractéristiques : la résistance mécanique, l'allongement, la striction, la limite d'élasticité ...

On observe plusieurs phases d'évolution. La **phase élastique**, très courte, au cours de laquelle le métal peut retrouver sa forme d'origine. Et la **phase plastique**, où le métal *s'allonge de plus en plus*, c'est la **déformation homogène**, et enfin fini par *diminuer et se briser*, c'est la **striction**.

On observe que les métaux ductiles possèdent une déformation plastique importante, tandis que les matériaux fragiles ont très peu de déformation plastique et rompent rapidement après la phase élastique.

I.3.3 Essais de dureté :

L'essai consiste à appliquer sur une surface métallique un pénétrateur, dont la forme varie selon l'essai, sous une certaine force. La méthode utilisée dépend du matériau à tester et de la rapidité voulue de la méthode.

Il existe trois principales méthodes :

- * **Brinell** : la plus facile à mettre en œuvre
- * **Rockwell** : simple et rapide, mais demande une préparation et ne fonctionne que sur de petites pièces métalliques
- * **Vickers** : la plus polyvalente, mais la plus difficile à mettre en œuvre [3].

I.4 Métaux de transition 3d, 4d et 5d :

21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.39 Zn ZINC
39 88.906 Y YTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM
57-71 La-Lu Lanthanoïdes	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE

Les orbitales 3d, 4d, et 5d sont remplies respectivement dans ces 3 séries. Ces éléments possèdent un grand nombre d'électrons de valence et souvent un grand nombre d'orbitales vides ou partiellement occupées par les électrons de valence. Ils ont un caractère métallique :

- _ Bons conducteurs de chaleur
- _ Bons conducteurs d'électricité
- _ Malléables et ductiles
- _ Possibilités d'alliages
- _ possèdent des T_f et des T_{eb} très élevées par rapport aux métaux alcalins.

Ex: Tungsten (W, $Z = 74$, $5d^4$), $T_f = 3410^\circ\text{C}$, $T_{eb} = 5660^\circ\text{C}$. Cesium (Cs, $Z = 55$, $6s^1$), $T_f = 28,4^\circ\text{C}$, $T_{eb} = 678,4^\circ\text{C}$.

Ils ont des propriétés réductrices et donc peuvent être attaqués par acides.

Elément	Nombre d'oxydation	
Sc	0	+3
Ti	0	+2 +3 +4
V	0	+2 +3 +4 +5
Cr	0	+2 +3 +4 +5 +6
Mn	0	+2 +3 +4 +5 +6 +7
Fe	0	+2 +3 +4 +5 +6
Co	0	+1 +2 +3 +4
Ni	0	+2 +3 +4
Cu	0	+1 +2
Zn	0	+2

Ils ont une gamme très étendue de nombres d'oxydation. (Les nombres en rouges se trouvent plus souvent.) [6].

I.5 Référence:

[1]: A.Mamahan and R.c.Alberts, Phys. Rev. 31, 1909 (1985).

[2]: Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.

[3]: J.C.Phys.Rev, 1936, B49, 537 (1983)

[4]: Friedel J, Transitional metals, Atribute to N.F.Mott, 1968

[5] P.Soderlind. et R.Ahuja, B.Johansson. Phys. Rev. **B50**, 5918 (1994)

[6] Mark E. CASIDA, CHI120 : Chimie Inorganique et Organique, March 9, 2005

II.1 Introduction :

L'Analyse en Composantes principales (ACP) fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles. Ces méthodes qui sont apparues à début des années 30 ont été surtout développées en France dans les années 60, en particulier par Jean-Paul Benzécri qui a beaucoup exploité les aspects géométriques et les représentations graphiques. Dans la mesure où ce sont des méthodes descriptives, elles ne s'appuient pas sur un modèle probabiliste, mais elles dépendent d'un modèle géométrique. L'ACP propose, à partir d'un tableau rectangulaire de données comportant les valeurs de p variables quantitatives pour n unités (appelées aussi individus), des représentations géométriques de ces unités et de ces variables. Ces données peuvent être issues d'une procédure d'échantillonnage ou bien de l'observation d'une population toute entière. Les représentations des unités permettent de voir s'il existe une structure, non connue a priori, sur cet ensemble d'unités. De façon analogue, les représentations des variables permettent d'étudier les structures de liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. Ainsi, on cherchera si l'on peut distinguer des groupes dans l'ensemble des unités en regardant quelles sont les unités qui se ressemblent, celles qui se distinguent des autres, etc. Pour les variables, on cherchera quelles sont celles qui sont très corrélées entre elles, celles qui, au contraire ne sont pas corrélées aux autres, etc.

Nous verrons après l'exposé de la méthode, quelles précautions il faut prendre pour interpréter correctement les représentations obtenues. Dans tous les cas, il ne faut pas oublier d'où sont issues les données utilisées et ce qu'elles représentent et signifient pour le problème que l'on se pose.

Enfin, comme pour toute méthode descriptive, réaliser une ACP n'est pas une fin en soi. L'ACP servira à mieux connaître les données sur lesquelles on travaille, à détecter éventuellement des valeurs suspectes, et aidera à formuler des hypothèses qu'il faudra étudier à l'aide de modèles et d'études statistiques différentielles. On pourra aussi, a posteriori, se servir des représentations fournies par l'ACP pour illustrer certains résultats dans un but pédagogique [1].

II.2 Individus, population et variables :

L'**individu** est l'unité de base sur laquelle on effectue un certain nombre de mesures. On parle aussi d'observation.

La **population** désigne l'ensemble des individus étudiés.

Les **variables** sont des applications qui associent à chaque individu une valeur unique parmi un ensemble de valeurs possibles, appelées modalités de la variable. Il existe deux types de variable:

- Variable numérique (ou quantitative) : les modalités sont des nombres réels

- *continue : des valeurs prises dans un intervalle de valeurs. Exemple : poids, prix, température

- *discrète : des valeurs isolées, dans un ensemble de valeurs possibles. Exemple : nombre d'enfants d'une famille, nombre de pièces d'un logement

- Variable qualitative : ses modalités sont non numériques.

- *ordinaire : il existe une relation d'ordre. Exemple : niveau hiérarchique, niveau de satisfaction

- *nominale : le cas contraire Exemple : sexe, profession

Il est important de bien savoir différencier le type de variables que l'on possède. En effet, selon le type de variables, les statistiques possibles sont différentes, et la plupart des méthodes statistiques requièrent un type spécifique de variables. Exemple: On ne peut effectuer un tableau de corrélations qu'entre variables quantitatives [2].

II.3 Les Statistiques :

Il existe plusieurs types de statistiques:

- *Les statistiques descriptives: Décrire une variable ou deux variables

- *Les statistiques exploratoires: Décrire un ensemble de variables (les analyses factorielles par exemple)

- *Les statistiques de modélisations et de prédictions: Construire des modèles de données grâce à notre base afin de mieux comprendre et prédire des événements futurs.

Ex: les modèles de régression ou de scoring [2].

II.4 L'analyse en composantes principales (ACP) :

II.4.1 Définition :

L'Analyse en Composantes Principales (ACP), appelée aussi « analyse géométrique des données » ou « analyse des corrélations » (Wolff, 2003 ; Wolff & Visser, 2005), permet d'analyser des données multivariées et de les visualiser sous forme de nuages de points dans

des espaces géométriques. Par opposition aux analyses confirmatoires (par exemple l'Analyse de Variance), qui visent à tester des hypothèses fondées sur un raisonnement théorique, l'ACP est dite exploratoire, et permet de découvrir des relations entre variables sans avoir d'hypothèses préalables.

L'intérêt majeur de l'ACP est d'offrir la meilleure visualisation possible des données multivariées, en identifiant le ou les plans dans lesquels la dispersion est maximale – mettant ainsi en évidence avec le maximum de précision les relations de proximité et d'éloignement entre les variables. Les « composantes principales » désignent les axes orthogonaux qui structurent les données et qui rendent compte de cette variance maximale.

L'ACP permet, dans un premier temps, de visualiser les relations entre les variables. Puis le chercheur, ou l'expert, doit réaliser un travail d'interprétation afin de renommer les axes (composantes principales) et ainsi de résumer les données.

L'interprétation des axes est fondée sur l'analyse des contributions de chaque variable à chaque axe. Enfin, une fois l'espace des variables interprété, l'ACP permet de positionner les individus, ou les groupes d'individus, dans le nouvel espace et de visualiser leurs relations avec les axes d'une part, et leurs relations avec les autres groupes ou les autres individus d'autre part.

Pour mieux comprendre l'intérêt de l'ACP pour l'analyse de corpus, nous proposons de dérouler un exemple d'analyse appliqué à un corpus de comportements multimodaux [3].

II.4.2 Principe

L'ACP consiste à remplacer une famille de variables par de nouvelles variables de variance maximale, non corrélées deux à deux et qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. Ces nouvelles variables, appelées *composantes principales*, définissent des plans factoriels qui servent de base à une représentation graphique plane des variables initiales. L'interprétation des résultats se restreint généralement aux deux premiers plans factoriels, sous réserve que ceux-ci expliquent la majeure partie de la variance du nuage des variables initiales [4].

Choix d'origine:

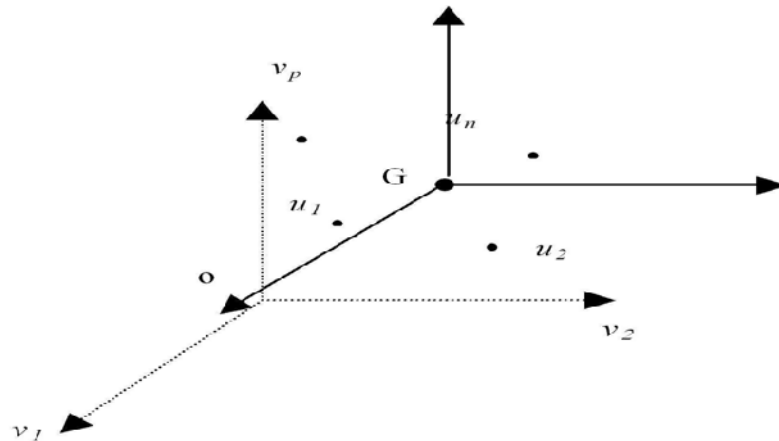


Figure II.1: choix d'origine

Le point o correspondant au vecteur de coordonnées toutes nulles n'est pas forcément une origine satisfaisante, car si les coordonnées des points du nuage des individus sont grandes, le nuage est éloigné de cette origine. Il apparaît plus judicieux de choisir une origine liée au nuage lui-même : le centre de gravité du nuage (**Figure II.1**) [5].

Pour l'ACP on choisit de donner le même poids à tous les individus. Le centre de gravité G du nuage des individus est alors le point dont les coordonnées sont les valeurs moyennes des variables [5].

En effet, lorsqu'il existe des corrélations entre les m variables descriptives d'une distribution de données, la dimension m de l'espace des données excède le nombre l de variables caractéristiques réellement nécessaires pour décrire ces données. En statistique, m est appelée dimension superficielle des données tandis que l désigne leur dimension intrinsèque. Plus fortes sont les corrélations entre variables descriptives des données, plus petit est le nombre de variables caractéristiques utiles à leur représentation.

Suivant ces observations, les m variables descriptives apparaissent comme des fonctions des l variables caractéristiques, encore appelées variables latentes ou facteurs.

L'ACP traditionnelle vise à identifier ces fonctions par une transformation linéaire. Cette transformation est déterminée de telle sorte que la distribution des données puisse être décrite à partir d'un nombre réduit de variables caractéristiques. En d'autres termes, la transformation est destinée à réduire la dimension de représentation des données tout en préservant au mieux l'information qu'elles véhiculent [6].

Considérons un vecteur de données aléatoire $\mathbf{x}=[x_1, \dots, x_m]^T \in \mathbb{R}^m$ à moyenne nulle et à matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = [1/(m-1)] \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}^T \in \mathbb{R}^{m \times m} \quad (\text{II.1})$$

En analyse en composantes principales, un vecteur caractéristique $\mathbf{t} \in \mathbb{R}^l$ ($l \leq m$) est associé à chaque vecteur de données \mathbf{x} dont il optimise la représentation au sens de la minimisation de l'erreur d'estimation de \mathbf{x} ou la maximisation de la variance de \mathbf{t} . Les vecteurs \mathbf{t} et \mathbf{x} sont liés par une transformation linéaire $\mathbf{t} = \mathbf{P}^T \cdot \mathbf{x}$, où la matrice de transformation $\mathbf{P} \in \mathbb{R}^{m \times l}$ vérifie la condition d'orthogonalité $\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}^T = \mathbf{I}_l$. Les colonnes de la matrice \mathbf{P} forment les vecteurs de base orthonormés d'un sous-espace \mathbb{R}^l de représentation réduite des données. La transformation linéaire s'apparente ainsi à une transformation de projection de l'espace des données à m dimensions vers un sous-espace orthogonal à l dimensions [7].

Les composantes t_j , avec ($j=1, \dots, l$) du vecteur caractéristique \mathbf{t} représentent les composantes projetées du vecteur de données \mathbf{x} dans ce sous-espace.

Au sens de l'ACP, la projection P est optimale si l'erreur quadratique d'estimation des vecteurs de données \mathbf{x} est minimale. Ainsi, la minimisation de l'erreur quadratique d'estimation de \mathbf{x} est équivalente à la maximisation de la variance des projections t_j des données [5-6].

Le problème de l'ACP, considéré sous l'angle de la maximisation de la variance de projection des données, est celui de la détermination des vecteurs propres de la matrice de covariance Σ .

II.5 Identification du modèle ACP :

II.5.1 Première cas

Soit $\mathbf{x}(k)=[x_1, \dots, x_m]^T$ un vecteur d'observations de m variables aléatoires. On notera $\bar{\mathbf{x}}$ le vecteur correspondant à la moyenne des observations de \mathbf{x} et Σ la matrice de covariance de ces m observations. L'estimation des paramètres du modèle ACP se résume en une estimation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de covariance Σ . Puisque la matrice de covariance Σ est carrée de dimension $m \times m$ et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$\mathbf{P}^T \Sigma \mathbf{P} = \mathbf{L} \quad (\text{II.2})$$

Où L est une matrice diagonale et P est une matrice orthonormée [8]. Les éléments diagonaux de $L = \{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ sont les valeurs propres de la matrice de covariance Σ alors que les vecteurs colonnes de $P = [p_1, p_2, \dots, p_m]$, sont les vecteurs propres de Σ .

Les valeurs propres λ_i peuvent être obtenues par la solution de l'équation caractéristique

$$Det(\Sigma - \lambda. I) = 0 \tag{II.3}$$

Où $Det(.)$ est le déterminant d'une matrice carrée.

Pour les m valeurs propres. Connaissant les valeurs propres λ_i , on peut déduire les vecteurs propres de la matrice de covariance par la solution de :

$$(\Sigma - \lambda. I)P_i = 0 \tag{II.4}$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\Sigma P_i = P_i \lambda_i, i=1, \dots, m \tag{II.5}$$

Les m vecteurs propres unitaires p_i de la matrice de covariance Σ représentent les m directions orthogonales de l'espace des données suivant lesquelles les variances des projections t_i des données sont maximales (fig. II.1).

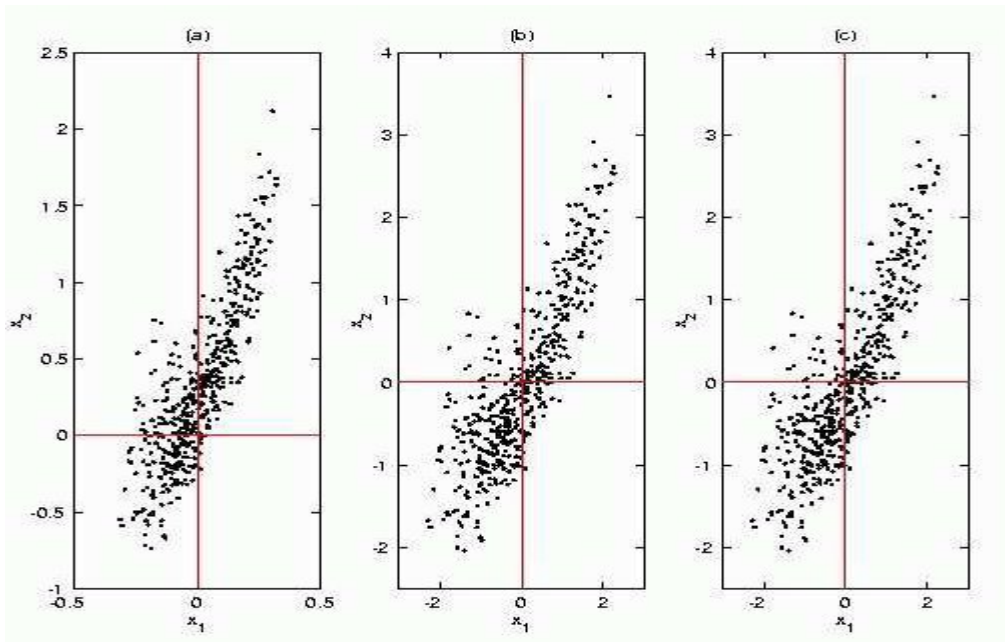


Figure II.2 : Déroulement d'une analyse en composantes principales. (a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution [6].

Dans cet espace engendré par les vecteurs propres, les composantes principales t_i du vecteur de données x sont définies par :

$$\mathbf{t}_i = \mathbf{p}_i^T \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \mathbf{p}_i \quad (\text{II.6})$$

Celles-ci sont dénommées composantes principales et sont statistiquement non corrélées.

La transposition matricielle des relations de projection de type (II.6) fournit l'expression analytique de l'analyse en composantes principales du vecteur de données \mathbf{x} :

$$\mathbf{t} = \mathbf{P}^T \mathbf{x} \quad (\text{II.7})$$

Où \mathbf{P}^T représente la matrice de projection optimale des données au sens de l'analyse en composantes principales [5-7].

Les nouvelles variables \mathbf{t}_i ont évidemment une moyenne nulle et elles possèdent une variance donnée par λ_i (valeur propre de Σ).

Les vecteurs de colonnes \mathbf{p}_i de \mathbf{P} sont orthonormaux car ils sont orthogonaux et de modules unitaires $\|\mathbf{P}\|^2 = \mathbf{P}^T \mathbf{P} = \mathbf{I}$ (fig. II-1). Donc, si l'on utilise ces vecteurs pour obtenir les composantes principales, tel que montré à l'équation (II.6), on obtiendra des composantes principales qui ne seront pas corrélées et de variances égales aux valeurs propres de la matrice de covariance Σ .

Enfin, nous soulignons que l'on peut avoir une mesure de variabilité expliquée par chacune des composantes principales en utilisant les vecteurs transformés selon [8] :

$$\text{Var} \{t_i\} = \mathbf{P}_i^T \Sigma \mathbf{p}_i = \lambda_i, \quad i=1, \dots, m \quad (\text{II.8})$$

L'équation (II.8) révèle que les valeurs propres de la matrice de covariance Σ représentent les variances des projections t_i des données sur les directions représentées par les vecteurs propres \mathbf{p}_i ($i = 1, \dots, m$) et peuvent être utilisées pour indiquer le pourcentage de la variabilité des caractéristiques représentées par chacune des composantes principales.

En conclusion, la direction suivant laquelle la variance de la projection du vecteur de données \mathbf{x} est maximale, est représentée par le vecteur propre \mathbf{p}_i correspondant à la valeur propre maximale λ_i . Le second axe factoriel rend la variance maximale tout en étant orthogonal au premier. De façon plus générale [9], le sous-espace vectoriel de dimension l qui assure une dispersion maximale des observations est défini par une base orthonormée formée des l vecteurs propres correspondant aux l plus grandes valeurs propres de la matrice Σ .

II.5.2 Deuxième cas : LES DONNÉES TRAITÉES EN ACP

Soit X un tableau à n lignes et m colonnes. La ligne i décrit la valeur prise par m variables quantitatives pour l'individu i . Avant toutes choses, les données sont centrées et réduites, c'est-à-dire que chaque variable a une moyenne nulle et une variance égale à 1.

On note X_j le vecteur-colonne constitué par les éléments de la colonne j ; x_{ij} désigne l'élément situé à l'intersection de la ligne i et de la colonne j , c'est-à-dire la valeur de la variable x_j pour l'individu i [10].

II.5.2.1 Le problème :

Pour observer sous un angle plus favorable les données contenues dans le tableau X , on remplace les anciens axes (donc les anciennes variables x_k) par de nouveaux axes (donc par des variables nouvelles C_k).

Ces nouvelles variables C_k sont appelées *composantes principales*; elles s'expriment comme combinaisons linéaires des anciennes variables x_1, \dots, x_m .

$$C_k = a_{k1}x_1 + a_{k2}x_2 + \dots + a_{km}x_m \quad (\text{II.9})$$

Les nouveaux axes, appelés *axes factoriels*, sont choisis de la façon suivante :

*le 1^{er} axe factoriel, ou *axe principal d'inertie*, est la direction de "plus grand allongement" du nuage (en statistiques on dit : "de plus grande dispersion" ou "de plus grande inertie" du nuage).

Lorsque on projette les points P_i du nuage sur cet axe, leurs projections H_i sont plus dispersées qu'elles ne le seraient sur n'importe quel autre axe. L'axe factoriel F_1 est donc l'axe selon lequel est préservé, par projection, le maximum de la dispersion initiale des points du nuage.

Le fait que le nuage soit allongé précisément dans cette direction doit trouver une explication. La nouvelle variable C_1 (la *composante principale n°1*) est le caractère selon lequel les individus se différencient le plus. Pourquoi ? Quelle signification peut bien avoir cette variable qui combine avec des poids plus ou moins importants (les coefficients a_{1i}) les variables initiales mesurées sur les individus? Une étape fondamentale de l'ACP est l'interprétation de cette composante principale, qui se fera par l'examen de sa combinaison avec les variables de départ. On espère toujours pouvoir détecter dans cette nouvelle variable un *caractère complexe*, qui n'est pas directement mesurable par une seule quantité, mais bien réel, comme par exemple la *santé* (pour des individus, pour des entreprises...), l'*industrialisation* (d'une région...), la qualité du *jeu d'attaque* (pour un joueur de football, de tennis...), la *compétence dans les matières quantitatives* (pour un étudiant), etc.

*le 2^{ème} axe factoriel est la 2^{ème} direction d'allongement du nuage, c'est-à-dire celle qui explique, après le 1^{er} axe, le maximum de l'inertie résiduelle. De plus le 2^{ème} axe est choisi orthogonal au 1^{er}, ce qui traduit comme nous le verrons- le fait que la 2^{ème} composante principale est non corrélée à la 1^{er} (les vecteurs directeurs des 2 premiers axes ont un produit scalaire nul \hat{U} les 2 premières composantes principales ont une covariance nulle). Comme précédemment, on cherchera à donner un sens à cette 2^{ème} composante principale, en observant comment elle combine les variables de départ.

*et ainsi de suite, jusqu'à avoir remplacé les m anciens axes par m nouveaux axes (les axes factoriels), portant des parts décroissantes de la dispersion initiale et dont les 2, 3 ou 4 premiers suffisent souvent à donner une image à peine déformée du nuage initial. C'est cette image **réduite donc beaucoup plus accessible à notre observation** que nous examinerons pour décrire et analyser les données du tableau initial.

Mathématiquement, la détermination des axes factoriels se fait par diagonalisation de la matrice de variances-covariances, d'où le vocabulaire utilisé (valeurs propres, vecteurs propres) [10].

II.6 Interprétation des résultats de l'ACP :

En ACP normée, les variables projetées sur chaque plan factoriel se trouvent à l'intérieur d'un cercle de rayon unité. Plus une variable n'est projetée vers le bord du cercle, mieux elle est représentée. Par ailleurs, deux variables bien représentées et proches l'une de l'autre sont corrélées positivement tandis que deux variables qui s'opposent sont corrélées négativement. Une orthogonalité entre deux variables traduit l'absence de corrélation linéaire. Notons que l'ACP ne mesure que des liens linéaires entre variables. Avant de conclure sur l'existence ou l'absence de relations entre variables, il est donc utile d'examiner l'allure de leurs nuages de corrélation.

Le diagramme en haut à droite de la figure 1 indique le pourcentage de l'inertie totale du nuage des variables porté par chaque axe factoriel. Ce pourcentage est respectivement de 66%, 10% et 5% pour les trois premiers axes qui sont retenus pour la représentation graphique. La première composante principale sépare les variables de concentration (concentration moyenne, minimale et maximale et concentrations des quatorze semaines) de la densité de population. Compte tenu des différences de concentration entre ville et campagne, cette opposition était prévisible. On observe de plus une corrélation positive entre

la concentration d'ozone et l'altitude. Aucune corrélation n'apparaît avec les coordonnées de l'espace.

Les autres composantes sont essentiellement liées à la position géographique des tubes passifs, représentée par les coordonnées X et Y, et à la densité de population. Cela se vérifie aisément en examinant le plan F2-F3 dans lequel toutes les variables de concentration sont projetées vers le centre du cercle.

Notons que le nuage des variables de concentration associées aux quatorze semaines de mesure est dispersé autour de la concentration moyenne. Quelques périodes se démarquent, telle la semaine 8 qui correspond à une chute des concentrations liée à une diminution brutale de température [4].

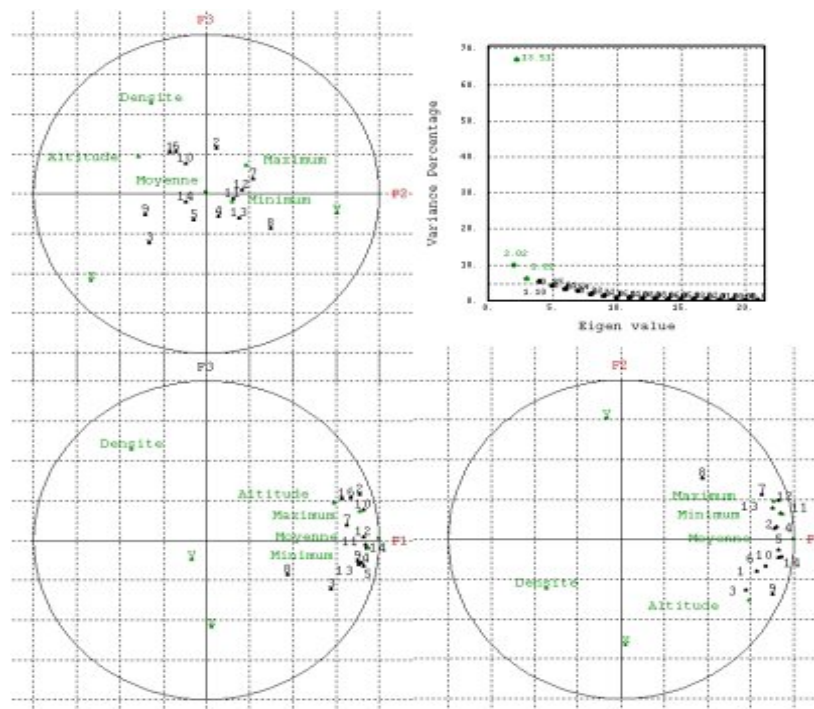


Figure II.3 : Exemple d'ACP. Données d'ATMO Auvergne : 14 semaines consécutives de mesure de l'ozone (été 2001) et variables auxiliaires. Projection du nuage des variables sur les deux premiers plans factoriels [4]

II.6.1 Le % de l'inertie expliquée par les premiers axes factoriels

Un facteur est une variable composite fabriquée à partir des variables d'origine; il s'exprime comme combinaison linéaire des anciennes variables. Le 1er axe factoriel correspond à la variable composite qui différencie le mieux les individus.

Le % d'inertie (ou "variance" du nuage ou "dispersion") expliquée par un axe factoriel permet d'évaluer en quelque sorte la quantité d'information recueillie par cet axe. Notons que l'inertie expliquée par un axe est égale à la *valeur propre* correspondante et que l'inertie totale (somme des valeurs propres) est égale au nombre de variables de départ dans le cas d'une analyse sur données centrées-réduites (qui est l'option par défaut dans la plupart des logiciels).

La qualité de la représentation des données par un plan factoriel s'évalue en ajoutant les % d'inertie expliquée par les 2 axes. Si les 2 premiers axes factoriels expliquaient 100% de l'inertie du nuage, tous les points-individus seraient situés dans le plan factoriel 1-2. Ceci n'arrive jamais... Il faut en général plusieurs facteurs pour expliquer une part significative de la dispersion.

S'il n'y avait pas de direction privilégiée d'allongement du nuage, chaque axe factoriel porterait une part identique de la dispersion : 100% divisé par le nombre p de variables. Dans le cas d'une analyse sur données centrées-réduites, chaque valeur propre serait égale à 1. Ainsi, s'il y a au départ 5 variables, un % d'inertie expliquée par le 1er axe factoriel qui serait de 25% montre que le nuage n'a pas de véritable axe d'allongement remarquable (25% comparé à 20%, c'est peu), alors que ce serait tout à fait remarquable s'il y a au départ 50 variables (25% comparé à 2% , c'est énorme).

Le cas le plus intéressant est évidemment celui où avec un petit nombre d'axes on arrive à bien résumer un nuage d'un espace de grande dimension.

L'analyse est pertinente si, avec un petit nombre d'axes, on explique une part importante de l'inertie.

Il est difficile de donner une règle pour savoir combien d'axes on va retenir. Certains critères peuvent être proposés :

*retenir autant d'axes qu'il le faut pour atteindre le seuil de variance expliquée désiré (80% par ex.)

*observer le changement de concavité de la courbe des valeurs propres (*cf* Market – Nathan-p.373)

*retenir les valeurs propres supérieures à 1 (dans le cas d'une analyse sur données centrées-réduites)

En pratique, on pourra difficilement interpréter plus de 3 axes, parfois 4. Donc concrètement l'analyse mérite d'être poursuivie si avec 3 ou 4 axes, on conserve une part importante de l'inertie initiale [10].

II.6.2 La démarche d'interprétation d'une ACP :

1 - Tenter de donner une signification aux nouveaux axes retenus pour l'analyse (les 2 ou 3 premiers, parfois 4), en les interprétant à partir des variables de départ. Pour cela, on examine le nuage des points-variables, inscrit dans le cercle des corrélations.

2 - Etudier (éventuellement) le nuage des individus par référence aux nouveaux axes dont l'interprétation vient d'être donné. Attention aux effets de perspective ![10]

II.6.2.1 Les points-variables :

Les nouvelles variables, associées aux axes factoriels, sont appelées facteurs ou composantes principales. Elles s'expriment comme combinaisons linéaires des anciennes variables.

Les coefficients de ces combinaisons linéaires sont fournis par le logiciel; c'est eux qui définissent les nouveaux axes :

*ils permettent de calculer les nouvelles coordonnées d'un point-individu à partir des anciennes

*ils permettent également de voir le poids d'une ancienne variable dans la définition d'un facteur. Le repérage des variables d'origine correspondant aux **coefficients les plus élevés** en valeur absolue permet de dégager une interprétation des facteurs. Cette interprétation est facilitée par l'examen des corrélations "anciennes- nouvelles" variables (qui sont d'ailleurs proportionnelles aux coefficients) représentées dans le cercle des corrélations... [10]

II.6.2.2 Le cercle des corrélations :

A chaque **point-variable**, on associe un point dont la **coordonnée** sur un axe factoriel est une mesure de la **corrélation** entre cette variable et le facteur. Dans l'espace de dimension p la distance des points-variables à l'origine est égale à 1. Donc par projection sur un plan factoriel les points-variables s'inscrivent dans un cercle de rayon 1 - le cercle des corrélations - et sont **d'autant plus proche du bord du cercle** que le point variable est bien représenté par le plan factoriel, c'est-à-dire **que la variable est bien corrélée avec les deux facteurs** constituant ce plan.

Attention ! Les variables qui ne sont pas situées au bord du cercle dans un plan factoriel ne sont pas corrélées avec les deux facteurs représentés. Elles ne servent pas à l'interprétation et l'effet de perspective empêche d'interpréter la proximité de deux variables (voir d'autres plans factoriels, où la corrélation sera plus forte)

*L'angle entre 2 point-variables, mesuré par son cosinus est égal au coefficient de corrélation linéaire entre les 2 variables: $\cos a = r(X1, X2)$

Ainsi :

*si les points sont très proches (a peu différent de 0) : $\cos a = r(X1, X2) = 1$ donc X1 et X2 sont très fortement corrélés positivement

*si a est égal à 90°, $\cos a = r(X1, X2) = 0$ alors pas de corrélation linéaire entre X1 et X2

*si les points sont opposés, a vaut 180°, $\cos a = r(X1, X2) = -1$: X1 et X2 sont très fortement corrélés négativement

Le cercle des corrélations permet de voir, parmi les anciennes variables, les groupes de variables très corrélées entre elles.

Pour interpréter un axe, on examine les coefficients de la combinaison linéaire qui le définissent ou bien – si on préfère- on examine sa corrélation avec les anciennes variables en observant le cercle des corrélations (ou le tableau donnant ces corrélations). Une variable qui a une coordonnée faible, donc un coefficient faible, ne sert pas pour l'interprétation d'un facteur. Une variable (ou un groupe de variables) ayant un coefficient fort -positif ou négatif servira d'abord par elle-même (les "forts" en facteur i sont les "forts" en $x_k, x_l...$ (ou les "faibles" encas de corrélation négative) mais également par opposition à d'autres variables diamétralement opposées [10].

II.6.2.3 Les points-individus :

La qualité de la représentation d'un point M par un axe U dépend de sa distance à l'axe dans le nuage, mesurée par l'angle (OM, U), ou plus exactement par son cosinus ou son \cos^2 . (s'il est proche de 1 le point est bien représenté).

La qualité de la représentation d'un point M par un plan factoriel constitué de 2 axes est mesurée par la somme des \cos^2 avec 2 axes (Pythagore!).

La position d'un point-individu par rapport à un axe factoriel, ainsi que les proximités entre les individus, peuvent être interprétés dès lors que ces points sont bien représentés par le plan factoriel observé. Certains individus seront bien représentés par le plan 1-2 (les "très forts" ou "très faibles" en facteur 1 et 2 surtout), d'autres par le plan 1-3 s'ils sont mieux décrits par l'axe 3, etc. [10].

II.7 Conclusion :

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode mathématique d'analyse des données qui consiste à rechercher les directions de l'espace qui représentent le mieux les corrélations entre n variables aléatoires. L'ACP est aussi connue sous le nom de transformée de Karhunen-Loève ou de transformée de Hotelling (en l'honneur d'Harold Hotelling).

Lorsqu'on veut **compresser** un ensemble de N variables aléatoires, les n **premiers axes** de l'ACP sont un **meilleur choix**, du point de vue de l'inertie expliquée [11].

L'ACP sert à *décrire* des tableaux "individus-variables *quantitatives*" de grande dimension (beaucoup de variables - c'est un traitement *multivarié*- et beaucoup d'individus - s'il y en a peu, inutile de faire appel à des outils statistiques pour résumer) [10].

II.8 Référence :

[1] : C. Duby, S. Robin, Analyse en Composantes Principales, 2006

[2] : M.A. Chikh, "Analyse du signal ECG par les réseaux de neurones et la logique floue : Application à la reconnaissance des battements ventriculaires prématurés", Thèse présentée devant l'Université de Tlemcen, 2005.

[3] : Stéphanie Buisine, Jean-Claude Martin, L'étude de Corpus par Analyse en Composantes Principales

[4]: I.T. Jolliffe "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, 1986.

[5]: Lindsey Smith, " A tutorial on Principal Component Analysis», (2002).

[6] : M. F. Harkat, "Détection et localisation de défauts par Analyse en Composantes Principales ", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).

[7] : http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf.

[8]: S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, "Principal component analysis ", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 2 (1987). 37-52

[9] : P. Teppola, S. Mujunen, P. Minkkinen, T. Puijola, P. Pursiheimo "Principal component analysis", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 44 (1998) 307-317.

[10] : **Maryse Raffestin**, Pratiquer une analyse en composantes principales, 2005

[11]: S. Valle and al., "Selection of the number of principal components: The variance of The reconstruction error criterion with a comparison to other methods", Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (1999) 4389- 4401.

III.1 Introduction :

La régression PLS (Partial Least Squares régression) est une méthode d'analyse des données proposée par Wold, Albano, Dunn III, Esbensen, Hellberg, Johansson & Sjöström (1983). Cette méthode connaît un très grand succès dans le domaine de la chimie, particulièrement dans les applications concernant des données de chromatographie ou de spectrographie. Elle s'est principalement développée autour de Svante Wold, Professeur au Department of Organic Chemistry, Research Group for Chemometrics, University of Umeå, Umeå, Sweden. De plus Svante Wold, Nouna Kettanech-Wold et leurs collaborateurs ont développé le logiciel d'analyse des données SIMCA-P for Windows centré sur la régression PLS. Signalons également l'avantage de la régression PLS par rapport à d'autres méthodes de régression dans l'analyse des plans d'expériences non orthogonaux (*Gauchi, 1995*)

La régression PLS devrait pouvoir s'appliquer à de nombreux domaines avec le même succès qu'en chimie. [1]

Au niveau pratique, la régression PLS existe dans les logiciels SIMCA-P for Windows (Umetrics AB) et The Unscrambler (camo AS) aussi que plusieurs macros pour Excel. Le logiciel SIMCA-P ayant été développé par le fondateur de la méthode. Par conséquent nous avons tenu à ajuster les résultats de la régression PLS au sorties du logiciel SIMCA-P+.

Précisons cependant qu'une certaine standardisation existe : les sorties du logiciel The Unscrambler et de la Proc PLS de SAS sont très voisines de celles de SIMCA-P. [2]

Historiquement la régression PLS est née de l'algorithme NIPALS développé par H. Wold (1966). Cet algorithme est essentiel à la compréhension de la régression PLS car il permet de comprendre la logique de l'écriture de l'algorithme de régression PLS. On distingue habituellement en régression PLS le cas où il y a une seule variable Y de celui où il y en a plusieurs. La régression PLS1 correspond à la première situation et la régression PLS2 à la seconde. L'algorithme de régression PLS a été proposé initialement par Wold, Martens & Wold (1983) et Wold, Albano, Dunn III, Esbensen, Hellberg, Johansson & Sjöström (1983). [3]

III.2 Partial Least Square regression (PLS):

Cette méthode cherche à produire des modèles de meilleure qualité par le truchement de deux concepts :

1. Les modèles les plus simples sont les meilleurs. Il faut donc réduire la dimension de l'espace de facteurs explicatifs.
2. Certaines variables explicatives sont hautement corrélées, mais l'information portée par l'une qui ne se corrèle pas avec la seconde peut s'avérer essentielle au modèle.
3. La variable réponse (expliquée) est généralisée et peut être vectorielle. Mais les différentes réponses peuvent être corrélées entre elles également.

Pour répondre à ce paradigme, la PLS fait appel à la notion de variables latentes. C'est-à-dire que les variables (facteurs et réponses) dont le modélisateur dispose ne sont que l'expression de la combinaison d'un très petit nombre de variables sous-jacentes qu'il faut découvrir pour construire le modèle. Les variables d'origine sont corrélées parce qu'elles dérivent d'un même groupe de variables latentes.

En somme, si l'objectif est bien de déduire une équation permettant de relier une réponse à partir de facteurs $y = f(x)$, cette équation est en fait une fonctionnelle des variables latentes y_1 pour l'espace des réponses et x_1 pour l'espace des facteurs. La PLS vise donc trois objectifs :

1. identifier la relation x (x_1) entre les facteurs d'origine x et les facteurs latents x_1 ,
2. identifier la relation y (y_1) entre les réponses y et les réponses latentes y_1 ,
3. rechercher une relation du type y (y_1) = $f(x$ (x_1)).

A cet égard et en simplifiant, l'utilisation des composantes principales pour la régression est un cas particulier de PLS. Les composantes principales sont considérées comme des variables latentes et on suppose qu'il n'y en a pas pour la variable expliquée.

Techniquement, dans la PLS, toutes les relations recherchées sont linéaires et les variables latentes se réfèrent toutes à un seul et même espace vectoriel. Ceci se traduit par deux relations :

$$[X]=[T][P]^T+[E] \quad (\text{III.1})$$

$$[Y]=[U][Q]^T+[F] \quad (\text{III.2})$$

Les matrices $[E]$ et $[F]$ sont supposées aléatoires de moyenne nulle et de plus petite norme possible. La matrice $[P]$ est appelée matrice de charge (loading en anglais) des facteurs. Elle a autant de colonnes que variables latentes et autant de lignes que de variables d'origine. La matrice $[T]$ est appelée matrice des scores des facteurs, c'est-à-dire les projections des données d'origine sur le sous-espace des variables latentes. Les réponses disposent de leur propre matrice de charge $[Q]$ et de leur propre matrice de score $[U]$.

Il faut donc voir la matrice [T] d'une part et la matrice [U] d'autre part comme l'équivalent, dans l'espace latent, des matrices [X] et [Y] dont elles sont les projections. L'opérateur [P] projette les facteurs dans l'espace latent et l'opérateur [Q] projette les réponses.

Une relation linéaire reliant les facteurs latents aux réponses latente est recherchée. Il s'agit d'une régression multilinéaire qui s'effectue sur de nouvelles variables latentes :

$$[U] = [V] [T] \quad (\text{III.3})$$

Les coefficients [V] de cette régression se déduisent de la même façon :

$$[V] = [T]^T [T]^{-1} [T] [U] \quad (\text{III.4})$$

Ce qui donne en regroupant tout ensemble que :

$$[Y] = [U] [Q]^T = ([V] [T]) [Q]^T = ([T]^T [T]^{-1} [T] [U]) [T] [Q]^T \quad (\text{III.5})$$

Il reste maintenant à définir un critère pour construire ces espaces latents. En fait, l'algorithme PLS répond à une fonction objective différente de la MLR : les variables latentes sont celles qui résument le plus efficacement la covariance des facteurs et des réponses. On ajoute par ailleurs, des conditions d'orthonormalité. C'est à ce niveau que se distinguent les algorithmes PLS.

De la même façon que les vecteurs propres définissaient les directions résumant le plus efficacement les variations des facteurs d'un jeu de données, l'optimisation de la covariance entre facteurs et réponse suppose de calculer la décomposition en facteurs singuliers de la matrice $[X]^T [Y]$. En effet, cette matrice n'est généralement pas carrée. Les h premiers vecteurs singuliers à gauche sont les vecteurs de base de l'espace latent des facteurs : ce seront les colonnes de la matrice [P]. Les l premiers vecteurs singuliers à droite sont les vecteurs de base de l'espace latente des réponses : ce seront les colonnes de la matrice [Q].

Alternativement, il est possible de diagonaliser la matrice $[X]^T [Y] [Y]^T [X]$ et d'effectuer un calcul itératif pour identifier l'espace latent des facteurs, des réponses et le modèle linéaire reliant les deux. Cet algorithme est appelé SIMPLS et est sans doute le plus répandu.

1. Le sous-espace latent est de dimension 1 et sa base est la composante principale la plus corrélée avec la réponse. C'est la valeur propre de la matrice $[C] = [X]^T [Y] [Y]^T [X]$
2. Un modèle est construit et l'erreur $[E] = [Y] - [V] [T]$ est évaluée.
3. L'erreur [E] joue dorénavant le rôle de la réponse [Y].

4. Dans l'espace des facteurs, les projections sur le sous-espace latent sont soustraites. La nouvelle matrice [C] remplace l'ancienne.
5. La dimension de l'espace latent est augmentée de 1 et un vecteur est ajouté à sa base qui est la composante principale la plus corrélée à la réponse.
6. Un modèle est construit avec les variables latentes.
7. Si l'erreur résiduelle est trop importante, on itère au point [5].

III.2.1 L'approche PLS :

Nous nous sommes intéressés au problème de la régression linéaire lorsque la variable explicative est une variable fonctionnelle représentée par un processus stochastique

$$X = \{X_t\} \quad t \in [0, T], \text{ L2-continu et avec des trajectoires dans L2 } ([0, T]).$$

En posant le modèle

$$Y = \int_0^T X_t \beta(t) dt + \varepsilon \quad (\text{III.6})$$

Il est bien connu que dans ce cas, le critère des moindres carrés ne fournit pas des estimateurs consistants pour β (voir, par exemple les travaux de Saporta [5]). En effet, le critère de moindres carrés est équivalent à l'équation intégrale de type Wiener-Hopf

$$E(YX_t) = \int_0^T E X_t X_s \beta(s) ds \quad (\text{III.7})$$

Dont la solution n'est généralement pas unique (voir Saporta [5] pour plus de détails).

Des solutions basées sur les éléments dérivés de l'analyse en composantes principales de la variable X ont été proposées dans la littérature par Deville [6] Aguilera [7], Cardot et al. [8]. Cependant, le choix des composantes principales reste encore difficile, car il s'agit d'un compromis entre la stabilité du modèle et sa capacité de prédiction.

Notre approche d'utiliser les moindres carrés partiels repose sur deux idées simples.

*La première est de trouver des directions dans $L(X)$ – l'espace linéaire engendré par l'ensemble $\{X_t\} \quad t \in [0, T]$, similaires aux composantes principales mais qui tiennent compte de la réponse Y.

*Deuxièmement, lorsque Y est une réponse multidimensionnelle, $Y = (Y_1, \dots, Y_p)$, tenir compte dans la régression des corrélations existant entre les variables Y_i , $i = 1, \dots, p$. Exploitées efficacement dans le cas de la régression linéaire multiple [6, 8], les composantes PLS sont obtenues comme solutions au critère de Tucker que nous étendons aux données fonctionnelles,

$$\text{cov}^2 \left(\int_0^T X_t w(t) dt, \sum_{i=1}^p u_i Y_i \right) \quad (\text{III.8})$$

Les composantes PLS sont alors définies comme combinaisons linéaires des variables $\{X_t\}$ $t \in [0, T]$, obtenues à l'aide des fonctions w et

$$t=0 \int^T X_t w(t) dt \tag{III.9}$$

Nous prouvons trois résultats fondamentaux qui résument l'intérêt de la régression PLS.

Théorème [PLS1] *La première composante PLS de la régression linéaire du vecteur Y sur le processus X est le 'vecteur' propre associé à la plus grande valeur propre de l'opérateur $W^x W^y$. Les opérateurs W^x , respectivement W^y , ont été introduits par Y. Escoufier [9] et son analyse spectrale fournit les composantes principales de X , respectivement de Y .*

Le pas itératif: On note la première composante PLS par t_1 . Pour $k \geq 2$, la $k^{i\text{ème}}$ composante PLS de la régression de Y sur X est le vecteur propre associé à la plus grande valeur propre de l'opérateur $W_k^x W_k^y X_k$, respectivement Y_k , sont les résidus de la régression de X , respectives de Y , sur l'ensemble de composantes PLS $\{t_1, \dots, t_{k-1}\}$.

Ce résultat met en évidence la simplicité de la recherche de la solution pour le critère de Tucker. Le second résultat montre l'efficacité de la régression PLS par rapport à la régression sur les composantes principales.

Théorème [PLS2] *Soit $\{c_1, \dots, c_k\}$ et $\{t_1, \dots, t_k\}$ les k premières composantes principales du processus X , respectivement les k composantes PLS de la régression de Y sur X . Alors,*

$$R^2(Y ; c_1, \dots, c_k) \leq R^2(Y ; t_1, \dots, t_k) \tag{III.10}$$

On obtient toujours un meilleur modèle avec l'approximation PLS qu'avec la régression sur les composantes principales. La prise en compte de composantes principales de faible variance, mais corrélées avec y peut conduire à un modèle instable (voir [10] pour détails). Enfin, le troisième résultat est lié à la décomposition du prédicteur X et de la réponse à l'aide des composantes PLS. Cela permet l'interprétation des résultats par la régression PLS.

Théorème [PLS 3] *Pour tout $h \geq 1$:*

- a) $\{t_h\}$ $h \geq 1$ forme un système orthogonal dans $L(X)$,
- b) $Y_i = c_{1,i}t_1 + c_{2,i}t_2 + \dots + c_{h,i}t_h + Y_{h,i}$, $i = 1 \dots p$,
- c) $X_t = p_1(t)t_1 + p_2(t)t_2 + \dots + p_h(t)t_h + X_{h,t}$, $t \in [0, T]$,
- d) $E(Y_{h,i}t_j) = 0$, $\forall i = 1 \dots p$, $\forall j = 1 \dots h$,
- e) $E(Y_{h,t_j}) = 0$, $\forall t \in [0, T]$, $\forall j = 1, \dots, h$. [11]

III.2.2 L'utilisation des méthodes PLS dans les études de satisfaction :

La régression PLS répond à deux objectifs :

Prédiction : Relier un bloc de variables à expliquer Y à un bloc de variables explicatives X.

Description : Décrire simultanément les relations entre les variables composant le bloc des X, les variables composant le bloc des Y, et les liaisons entre X et Y.

III.2.3 Principe :

Supposons que l'on a p variables explicatives, c variables réponses et un échantillon de n observations.

Comme dans la régression linéaire multiple, le but principal de la régression PLS est de construire un modèle linéaire.

$$Y = XB + E \quad (\text{III.11})$$

Où $B_{p \times c}$: coefficients de régression, $E_{n \times c}$: terme de bruit pour le modèle.

Usuellement les variables dans X et Y sont centrées en soustrayant leur moyenne, et réduites en divisant par leur écart type. La régression en composantes principales et la régression PLS produisent toutes les deux des facteurs de scores comme des combinaisons linéaires des variables prédictives originelles, de telle manière qu'il n'y a pas de corrélation entre les facteurs scores utilisés par le modèle de régression prédictive.

Par exemple, supposons que nous ayons un ensemble de données pour des variables réponses Y et un grand nombre de variables prédictives X , dont certaines sont très fortement corrélées. Une régression utilisant l'extraction des facteurs pour ce type de données calcule la matrice de facteurs score $T = XW$ pour une matrice de poids appropriée W et alors on considère le modèle de régression linéaire $Y = TQ + E$ où Q est une matrice des coefficients de régression pour T et E un terme d'erreur. Une fois les Q calculés, le modèle de régression ci-dessus est équivalent à $Y = XB + E$ où $B = WQ$ qui peut être utilisé comme un modèle de régression prédictive [12].

Pour établir le modèle, la régression PLS produit une matrice de poids $W_{p \times c}$ pour X telle que $T = XW$, c'est à dire les colonnes de W sont des vecteurs de poids pour les colonnes de X produisant la matrice de facteurs de score $T_{n \times c}$ correspondante. Ces poids sont calculés de telle façon qu'ils maximisent la covariance entre la réponse et les facteurs de score correspondants.

Une fois Q calculé, nous avons $Y = XB + E$ ou $B = WQ$ et le modèle de prédiction est complet.

Une matrice supplémentaire nécessaire pour une description complète de la procédure de régression PLS est la matrice P des facteurs qui donne le modèle $X = TP + F$ ou F est la partie non expliquée du score de X .

III.2.4 La méthode :

La méthode PLS est une méthode de régression linéaire de c variables réponses sur p variables explicatives toutes mesurées sur les mêmes n individus. Les tableaux des observations, notés respectivement Y et X , de dimensions $n \times c$ et $n \times p$, sont supposés centrés et éventuellement réduits par rapport aux poids (p_1, \dots, p_n) . On note $D = \text{diag}(p_1, \dots, p_n)$ la matrice diagonale des poids [13].

L'intérêt de la méthode PLS comparée à la régression sur composantes principales (RCP) [12], réside dans le fait que les composantes PLS sur les X , notées t , sont calculées "dans le même temps" que des régressions partielles sont exécutées. La régression sur composantes principales produit une matrice de poids W reflétant la structure de covariances entre les variables prédictives alors que la régression PLS produit une matrice de poids W reflétant les structures de covariance entre les prédicteurs et les réponses. Cette simultanéité leur confère un meilleur pouvoir prédictif que celles de la RCP. La question est donc d'examiner comment cette simultanéité est mise en œuvre [12].

Notons $E_0 = X$ et $F_0 = Y$ les tableaux centrés et réduits au sens de D qui en général est égal à $1/n In$. La méthode procède par étapes successives permettant le calcul des composantes principales. On notera A le nombre total d'étapes, c'est à dire de composantes indicées par $k = 1, \dots, A$.

III.2.5 Interprétation du modèle PLS :

Une façon à voir PLS, c'est qu'il forme des nouvelles variables x_k (t_k), qui sont des combinaisons linéaires des x et qui sont utilisées comme prédicteurs de Y . Ainsi PLS est basé sur un modèle linéaire.

Tous les paramètres, t , u , w , et q sont déterminés par un algorithme PLS. Les scores t et u contiennent des informations sur les objets et les corrélations/ non corrélations entre ces différents objets [14].

Les poids w et q donnent des informations sur la manière dont la quelle les différentes variables se combinent pour former des relations quantitatives entre X et Y , et par conséquent

fournir une interprétation des scores t et u . Ces poids w expriment à la fois les corrélations positives entre X et Y et les corrélations nécessaires pour prédire Y à partir de X .

III.3 Les algorithmes PLS :

Les propriétés de régression PLS peuvent être analysées à partir d'un ensemble d'algorithmes originaux. Soit l'algorithme NIPALS original si dessous qui travaille avec les données originales de X et Y [15].

La première étape consiste à créer deux matrices: $E = X$ et $F = Y$. Ces Matrices sont ensuite centrées et normalisées (c'est-à-dire transformée en scores).

Avant de commencer le processus d'itération, le vecteur u est initialisé avec des valeurs aléatoires.

$$(A) w \propto ET \text{ (pour estimer les vecteurs du poids de X) : } w = XT u / ut u.$$

$$(B) t \propto E w \text{ (pour estimer les facteurs scores de X) : } t = X w.$$

$$(C) q \propto FT t \text{ (pour estimer les vecteurs du poids de Y) : } q = YT t / tT t.$$

$$(D) u \propto F q \text{ (pour estimer les facteurs scores de Y) : } u = Y q.$$

Si t n'a pas convergé, retour à l'étape (A), si t a convergé, calculer la valeur de b qui est utilisé pour prédire Y à partir de t comme $b = tT u$, et calculer les facteurs loadings pour X comme $p = ET t$.

$$(E) P = X t / (tT t)$$

$$(F) X = X - t pT$$

$$(G) Y = Y - t qT$$

Continuer avec la composante suivante (retour à A) jusqu'à ce que le critère de validation indique il n'y a plus d'informations importantes de X envers Y [16].

Un autre algorithme SIMPLS, proposé par Jong (1993 [17]) pour relier un groupe de réponse Y à un groupe de prédicteurs X . L'algorithme SIMPLS est équivalent à la régression PLS lorsque Y se limite à une seule variable et donne des résultats très proches dans le cas général. Comme dans NIPALS, le T de SIMPLS est calculé comme $T = XW$ et B pour la régression de Y sur X comme $B = WQT$.

III.4 Conclusion :

La régression PLS est maintenant une méthode très utilisée dans le cas des régressions sur données corrélées ou quasi-colinéaires (cf. Tenenhaus, 1998). Nous présentons ici certains aspects nouveaux de la régression PLS. Comme la régression sur composantes principales (PCR), la régression PLS est basée sur la construction de variables latentes, c'est à dire de variables qui sont combinaisons linéaires des variables explicatives initiales. En régression PCR, ces variables ont un sens statistique clair : elles expliquent la structure de variance covariance des variables explicatives. La justification des variables latentes PLS est plus obscure. Celles-ci sont souvent présentées comme un compromis entre la structure interne des variables explicatives et leur lien avec la variable à expliquer.

III.5 Référence :

- [1] : Tenenhaus M., Gauchi J.,-P., Ménardo C. Régression PLS et applications. Revue de statistique appliqué, 1995, 43(1) : 7-63.
- [2] : Dodge Y., Rousson V. Analyse de régression appliquée, Dunod, 2004
- [3] : Geladi P., Kowalski B. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytical Chimica Acta*, 1986 185:1-17..
- [4] : G. Marcou, P. Jost. Méthodes de régressions avancées: PLS, Régression logistique, 2009
- [5] : G.Saporta. Méthodes exploratoires d'analyse de données temporelles, Cahiers du B.U.R.O., No. 37-38, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1981).
- [6] : J.C.Deville J. C. Analyse et prévision des séries chronologiques multiples non stationnaires, *Statistique et Analyse des Données*, No. 3, p.19-29 (1978).
- [7] : A.M.Aguilera, F.Ocana et M.J.Valderrama. An approximated principal component prediction model for continous-time stochastic process, *Applied Stochastic Models and Data Analysis*, Vol. 13, p. 61-72 8(998).
- [8] : H.Cardot, F.Ferraty et S.Pascal. Functional Linear Model, *Statist. & Prob. Letters*, 45, p.11-22 (1999)
- [9] : Y.Escoufier. Echantillonnage dans une population de variables aléatoires réelles, *Publications de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris*, 19, Fasc. 4, p. 1-47 (1970).

- [10] : M.Escabias, A.M.Aguilera et M.J. Valderama. Modelling environmental data by functional principal component logistic regression, *Environmetrics*, **16 (1)**, p.95-107 (2005).
- [11] : C. Preda, L'approche PLS pour l'analyse de données fonctionnelles, p 171-N° 2/2006
- [12] : A. Hoskuldsson, "*PLS regression methods*", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2 (1988) 211–228.
- [13] : S. Wold, M. Sjostrom, L. Eriksson, "*PLS-regression : a basic tool of chemometrics* ", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58 (2001) 109-130.
- [14] : A. Hoskuldsson, "*Variable and subset selection in PLS regression*", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 55 (2001) 23–38.
- [15] : R.Manne, "*Analysis of two partial least squares algorithms for multivariate calibration*" *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 1 (1987) 187–197.
- [16] : H.Abdi, (in press 2003), "*Partial Least Squares (PLS) Régression*", In M.Lewis-Beck, A.T. Bryman, Futing (Eds) : *Encyclopédies for Research methods for the Social Sciences*. Thousand Oaks (CA) : Sage.
- [17] : S. Jong, " SIMPLS : An alternative approach to partial leasts quares régression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 18 (1993), 251-263.

IV.I Introduction :

Dans cette partie nous présentons, les résultats obtenus en utilisant l'analyse en composantes principales(ACP) et la régression(PLS), appliquées sur les éléments et les diborures de métaux de transitions afin de prédire de nouveaux matériaux.

Les calculs ont été faits avec ces deux techniques en utilisant le logiciel XLSTAT.

Afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux, nous construisons une base de données pour plusieurs éléments et diborures de métaux de transitions comprenant le paramètre du réseau, les constantes élastiques, le module de compressibilité (B), le module de Young(E), la dureté (H) et l'énergie de cohésion(E_{coh}).

IV.2 La base de données :

Elément	a(Å)	B(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	E	H ^a	E _{coh}	C ₁₂ -C ₄₄
Cu	3.181 ^b	37.5 ^b	61.6 ^b	24.5 ^b	15.9 ^b	45.2 ^b	3	3.49 ^c	8.6
Zn	3.184 ^b	37.1 ^b	62.3 ^b	25.5 ^b	14.1 ^b	44.8 ^b	2.5	1.35 ^d	11.4
Pd	3.202 ^b	35.8 ^b	63.1 ^b	24.9 ^b	13.6 ^b	46.0 ^b	4.75	3.89 ^c	11.3
Hf	3.19 ^e	110 ^e	188.1 ^e	77.2 ^e	55.7 ^e	147 ^e	5.5	6.44 ^d	21.5
Ta	3.30 ^e	190 ^e	260.23 ^e	154.46 ^e	82.55 ^e	185 ^e	6.5	7.527 ^d	71.91
W	3.16 ^e	310 ^e	522.39 ^e	204.37 ^e	160.83 ^e	410 ^e	7.5	8.185 ^d	43.54
Re	2.76 ^e	367 ^e	618.2 ^e	275.3 ^e	160.6 ^e	461 ^e	7	8.03 ^d	114.7
Os	2.74 ^e	423 ^e	769.4 ^e	226.8 ^e	259.1 ^e	665 ^e	7	8.17 ^d	-32.3
Ir	3.84 ^e	355 ^e	580 ^e	242 ^e	256 ^e	540 ^e	6.5	7.87 ^d	-14
Au	4.08 ^e	173 ^e	192.44 ^e	162.98 ^e	42 ^e	79 ^e	2.5	3.81 ^c	120.98

^aRéférence [1], ^bRéférence [2], ^cRéférence [3], ^dRéférence [4], ^eRéférence [5]

Tableau IV.1.a : Eléments de métaux de transitions

	a(Å)	c(Å)	B(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	E	E _{coh}	C ₁₂ -C ₄₄
ZrB ₂	3.1493 ^f	3.5164 ^f	254 ^f	568 ^g	57 ^g	248 ^g	489 ^k	24.219 ^f	-191
NbB ₂	3.0890 ^l	3.3003 ^l	260 ^m	517 ^g	95 ^g	122 ^g	637 ^l	25 ^h	-27
HfB ₂	3.1420 ^l	3.4760 ^l	272 ^f	643 ^f	77 ^f	300 ^f	500 ^l	24.936 ^f	-223
TaB ₂	3.0980 ^l	3.2410 ^l	290 ^m	468 ^j	185 ^j	45 ^j	551 ^k	39.99 ^h	140
WB ₂	4.647 ^j	4.205 ^j	309 ^j	496 ^j	221 ^j	184 ^j	553 ^j	24.555 ^j	37
ReB ₂	2.900 ⁿ	7.475 ⁿ	362.4 ^p	700.91 ^p	151.09 ^p	281.64 ^p	630 ^j	26.667 ^j	-130.55
OsB ₂	4.652 ⁱ	4.066 ⁱ	317 ⁱ	570 ⁱ	174 ⁱ	78 ⁱ	454 ⁱ	25.371 ^j	96

^fRéférence [6], ^gRéférence [7], ^hRéférence [8], ⁱRéférence [9], ^jRéférence [10],

^kRéférence [11], ^lRéférence [12], ^mRéférence [13], ⁿRéférence[14], ^pRéférence [15]

Tableau IV.1.b : Diborures de métaux de transition

IV.3 Techniques de calculs :

IV.3.1L'analyse en composantes principales (ACP) :

D'un certain nombre d'individus. Plus ce nombre est grand et plus les corrélations sont représentatives. Nous calculons par des lois statistiques l'influence des variables les unes sur les autres. Le premier résultat intéressant à identifier est la matrice des corrélations :

	a(Å)	B(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	E	H	E _{coh}	C ₁₂ -C ₄₄
a(Å)	1	-0,182	-0,297	-0,032	-0,154	-0,298	-0,420	-0,251	0,227
B(GPa)	-0,182	1	0,988	0,962	0,948	0,963	0,775	0,849	0,031
C ₁₁	-0,297	0,988	1	0,915	0,961	0,988	0,797	0,841	-0,081
C ₁₂	-0,032	0,962	0,915	1	0,857	0,862	0,717	0,824	0,273
C ₄₄	-0,154	0,948	0,961	0,857	1	0,986	0,765	0,812	-0,262
E	-0,298	0,963	0,988	0,862	0,986	1	0,797	0,825	-0,226
H	-0,420	0,775	0,797	0,717	0,765	0,797	1	0,950	-0,085
E _{coh}	-0,251	0,849	0,841	0,824	0,812	0,825	0,950	1	0,027
C ₁₂ -C ₄₄	0,227	0,031	-0,081	0,273	-0,262	-0,226	-0,085	0,027	1

Tableau IV.2.a: Matrice des corrélations des éléments de transitions

Variables	a(Å)	c(Å)	B(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	E	E _{coh}	C ₁₂ -C ₄₄
a(Å)	1	-0,123	0,227	-0,327	0,625	-0,347	-0,467	-0,274	0,517
c(Å)	-0,123	1	0,874	0,702	0,238	0,434	0,435	-0,159	-0,206
B(GPa)	0,227	0,874	1	0,453	0,629	0,079	0,246	0,057	0,216
C ₁₁	-0,327	0,702	0,453	1	-0,369	0,767	0,054	-0,433	-0,704
C ₁₂	0,625	0,238	0,629	-0,369	1	-0,501	0,082	0,374	0,788
C ₄₄	-0,347	0,434	0,079	0,767	-0,501	1	0,061	-0,567	-0,927
E	-0,467	0,435	0,246	0,054	0,082	0,061	1	0,102	-0,008
E _{coh}	-0,274	-0,159	0,057	-0,433	0,374	-0,567	0,102	1	0,565
C ₁₂ -C ₄₄	0,517	-0,206	0,216	-0,704	0,788	-0,927	-0,008	0,565	1

Tableau IV.2.b : Matrice des corrélations des diborures

Sur la base des deux tableaux on remarque que la valeur 1 signifie que les deux variables sont exactement corrélées, c'est le cas d'une relation exactement linéaire entre deux variables.

On constate pour les éléments de transition que :

- C_{11} est fortement corrélé avec B de (0,988), C_{12} de (0,915), C_{44} de(0,961), E de (0,988), H de (0,797) et E_{coh} de(0,841) et inversement corrélé avec C_{12} - C_{44} de(-0,081) et a de (-0,297).

- C_{12} est fortement corrélé avec B de (0,962), C_{44} de (0,857), E de (0,862), H de (0,717) et E_{coh} de (0,824) et inversement corrélé avec a de (-0,032).

- C_{44} est fortement corrélé avec B de (0,948), E de (0,986), H de (0,765) et E_{coh} de (0,812) et inversement corrélé avec a de (-0,154) et C_{12} - C_{44} de (-0,262).

-E est fortement corrélé avec B de (0,963), H de (0,797) et E_{coh} de (0,825) et inversement corrélé avec a de (-0,298) et C_{12} - C_{44} de (-0,226).

-H est fortement corrélé avec B de (0,775) et E_{coh} de (0,950) et inversement corrélé avec a de (-0,420) et C_{12} - C_{44} de (-0,085).

- E_{coh} est inversement corrélé avec a de (-0,251) et fortement corrélé avec B de (0,849).

-une indépendance linéaire presque totale entre E_{coh} et C_{12} - C_{44} (0,027).

Pour les Diborure E_{coh} et C_{12} - C_{44} sont fortement corrélés(0,565).

- C_{11} est fortement corrélé avec c de (0,702) et C_{44} de (0,767) et inversement corrélé avec a de (-0,327), C_{12} de (-0,369), E_{coh} de (-0,433) et C_{12} - C_{44} de (-0,704)

- C_{12} est fortement corrélé avec a de (0,625), B de (0,629) et C_{12} - C_{44} de (0,788) et inversement corrélé avec C_{44} de (-0,501).

- C_{44} est inversement corrélé avec a de (-0,347), E_{coh} de (-0,567) et corrélation inverse presque total avec C_{12} - C_{44} de (-0,927).

-E est inversement corrélé avec a de (-0,467), C_{12} - C_{44} de (-0,008).

- E_{coh} est inversement corrélé avec a de (-0,274), c de (-0,159).

- C_{12} - C_{44} est inversement corrélé avec c (-0,206).

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
Valeur propre	6,336	1,369	0,873	0,387	0,028	0,007	0,001	0,000
Variabilité (%)	70,403	15,209	9,700	4,296	0,306	0,072	0,013	0,000
% cumulé	70,403	85,612	95,312	99,608	99,914	99,987	100,000	100,000

Tableau IV.3.a : Valeurs propres des éléments de transitions

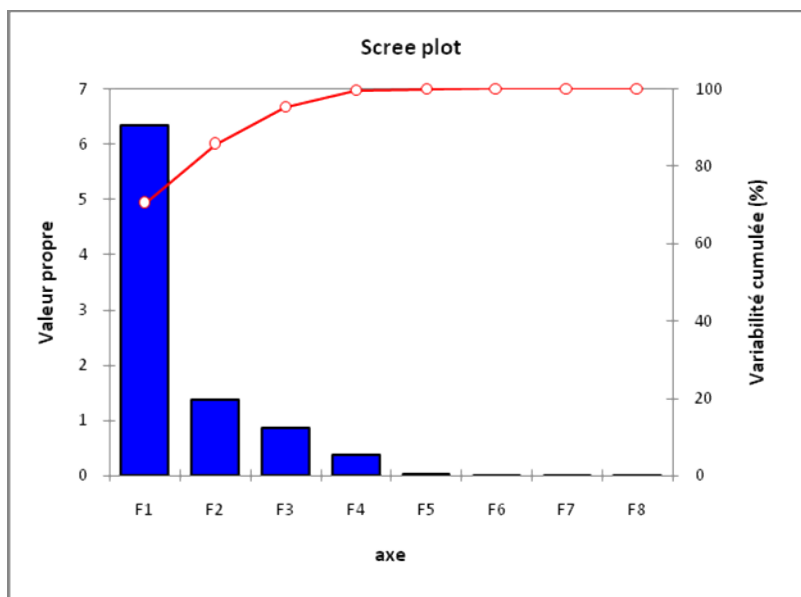


Figure IV.1.a : Graphe des valeurs propres pour les éléments de transition

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
Valeur propre	3,812	2,580	1,611	0,691	0,258	0,048
Variabilité (%)	42,357	28,666	17,901	7,675	2,862	0,538
% cumulé	42,357	71,023	88,925	96,600	99,462	100,000

Tableau IV.3.b : Valeurs propres des diborures

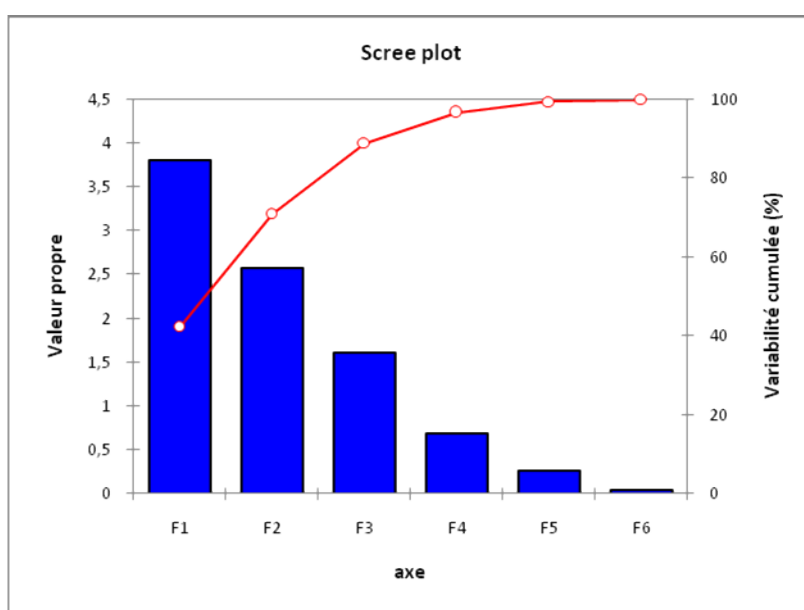


Figure IV.1.b : Graphe des valeurs propres pour les diborures

Les deux tableaux suivants et les graphiques associés sont liées à un objet mathématique, les valeurs propres, qui sont heureusement liées à un concept très simple : la qualité de la projection lorsque l'on passe de N dimensions (N étant le nombre de variables, ici 9 et 7 respectivement pour les éléments de transition et les Diborure) à un nombre plus faible de dimensions. Dans notre cas, on voit que la première valeur propre vaut 6.336 et 3.812 représente 70% et 42% de la variabilité. Cela signifie que si l'on représente les données sur un seul axe, alors on aura toujours 70% et 42% de la variabilité totale qui sera préservée. A chaque valeur propre correspond un facteur. Chaque facteur est en fait une combinaison linéaire des variables de départ. Les facteurs ont la particularité de ne pas être corrélés entre eux. Les valeurs propres et les facteurs sont triés par ordre décroissant de variabilité représentée.

Idéalement, les deux premières valeurs propres correspondent à un % élevé de la variabilité, si bien que la représentation sur les deux premiers axes factoriels est de bonne qualité. Dans notre exemple, cela n'est pas tout à fait le cas, d'où la nécessité de valider les hypothèses formulées par l'utilisation des graphiques sur les facteurs PC1 et PC2 d'une part, et PC1 et PC3 d'autre part. Nous voyons ici que le nombre de facteurs est 8 et 6 respectivement pour les éléments de transition et les Diborure, alors que nous avons au départ 9 et 7 variables. Cela est dû aux deux variables redondantes. On comprend bien que l'information puisse être synthétisée sur 8 et 6 dimensions. Le nombre de dimensions "utiles" maximum est automatiquement détecté par la méthode utilisée.

Le premier graphique particulier à la méthode est le cercle des corrélations (voir ci-dessous le cercle sur les axes PC1 et PC2). Il correspond à une projection des variables initiales sur un plan à deux dimensions constitué par les deux premiers facteurs. Lorsque deux variables sont loin du centre du graphique, alors si elles sont : proches les unes par rapport aux autres, alors elles sont significativement positivement corrélées (r proche de 1), orthogonales les unes par rapport aux autres, alors elles sont significativement non-corrélées (r proche de 0), symétriquement opposées par rapport au centre, alors elles sont significativement négativement corrélées (r proche de -1).

Lorsque les variables sont relativement proches du centre du graphique, alors toute interprétation est hasardeuse, et il est nécessaire de se référer à la matrice de corrélations à d'autres plans factoriels pour interpréter les résultats.

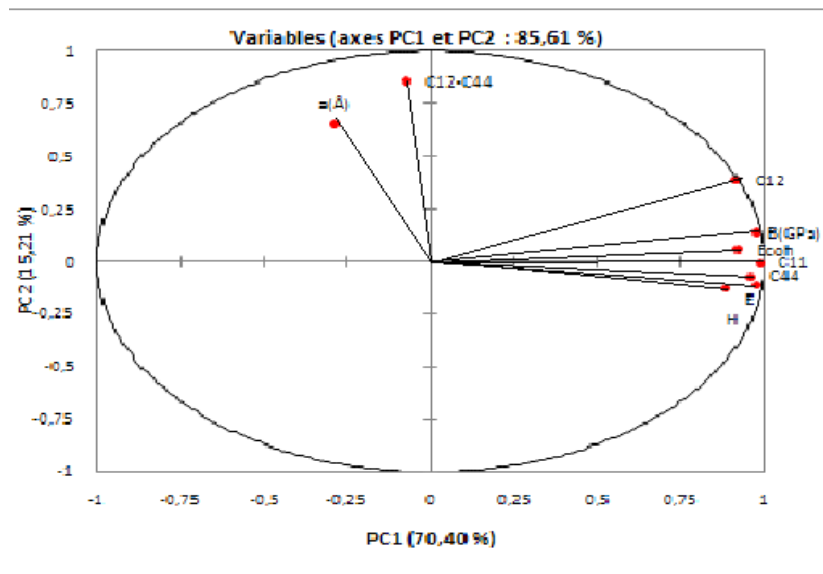


Figure IV.2.a : Graphe des variables pour les éléments de transition correspondant aux observations, chaque point correspond à une propriété

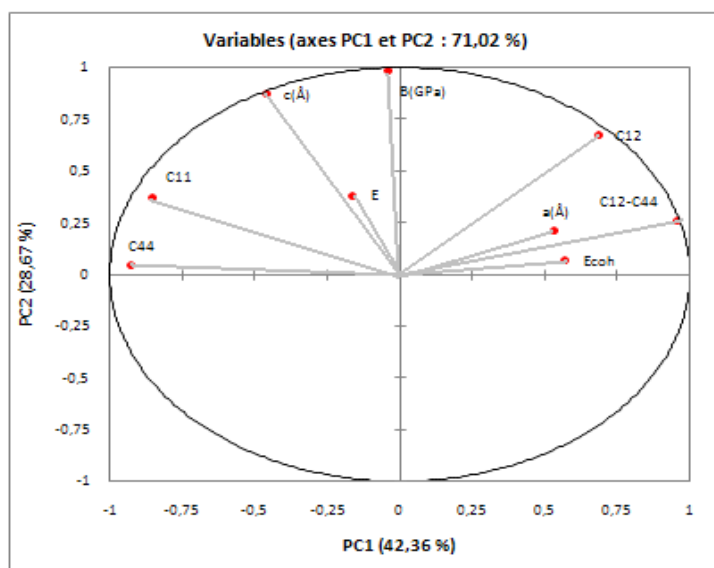


Figure IV.2.b : Graphe des variables pour les diborures correspondant aux observations, chaque point correspond à une propriété

Le cercle des corrélations est aussi utile pour interpréter la signification des axes. Ces tendances sont particulièrement intéressantes à dégager pour l'interprétation du graphique des individus (voir ci-dessous).

Le graphique ci-dessous correspond à l'un des objectifs de l'ACP. Il permet de représenter les individus sur une carte à deux dimensions, et ainsi d'identifier des tendances.

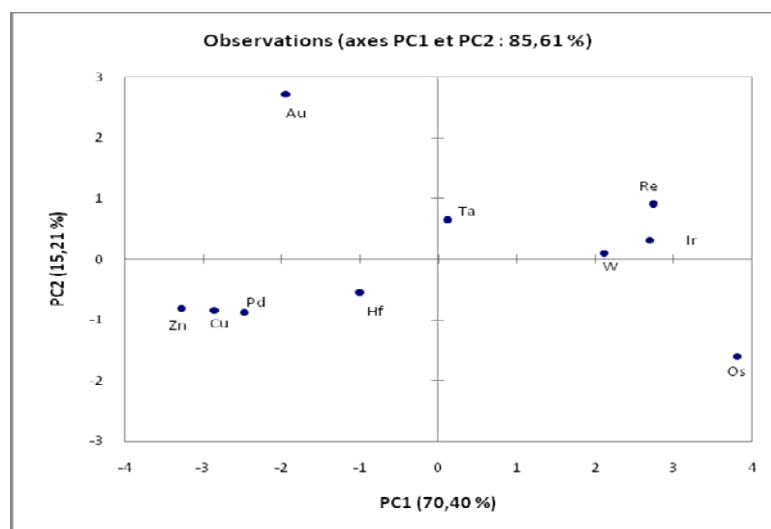


Figure IV.3.a : Graphe des observations pour les éléments de transitions

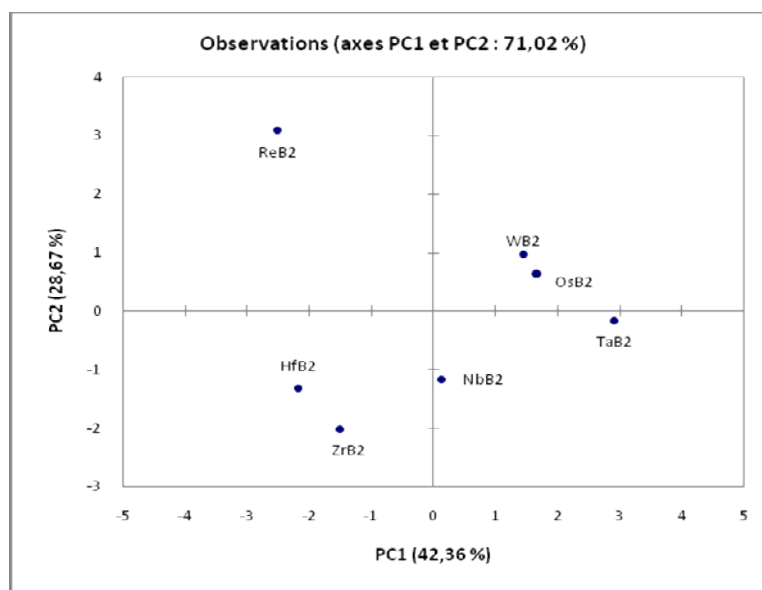


Figure IV.3.b : Graphe des observations pour les diborures

Dans notre cas, PC1 capture 70,40% (42,36%) du désaccord dans l'ensemble de données, et PC2 capture 15,21%(28,67%) du désaccord respectivement pour les éléments et les diborures comme nous le voyons dans les figures [IV.3.a] et [IV.3.b]. Aucune autre composante principale PCs n'est incluse dans ces discussions parce qu'elles ne fournissent pas des informations significatives.

Pour confirmer le fait qu'une variable est fortement liée à un facteur, il suffit de consulter la table des cosinus : plus le cosinus est élevé (en valeur absolue), plus la variable est liée à l'axe. Plus le cosinus est proche de zéro, moins la variable est liée à l'axe.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
a(Å)	0,085	0,428	0,439	0,047	0,000	0,000	0,000	0,000
B(GPa)	0,954	0,020	0,004	0,020	0,000	0,001	0,001	0,000
C₁₁	0,969	0,000	0,002	0,028	0,000	0,002	0,000	0,000
C₁₂	0,836	0,151	0,000	0,011	0,000	0,002	0,000	0,000
C₄₄	0,914	0,005	0,076	0,004	0,000	0,002	0,000	0,000
E	0,952	0,013	0,018	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
H	0,778	0,017	0,057	0,135	0,012	0,000	0,000	0,000
E_{coh}	0,843	0,004	0,021	0,117	0,015	0,000	0,000	0,000
C₁₂-C₄₄	0,005	0,732	0,256	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000

Tableau IV.4.a : Cosinus carrés des variables (élément de transition)

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
a(Å)	0,280	0,045	0,646	0,026	0,001	0,001
c(Å)	0,213	0,757	0,005	0,000	0,003	0,022
B(GPa)	0,002	0,970	0,006	0,020	0,002	0,000
C₁₁	0,731	0,136	0,013	0,067	0,033	0,019
C₁₂	0,469	0,452	0,017	0,001	0,059	0,002
C₄₄	0,857	0,002	0,023	0,000	0,118	0,000
E	0,026	0,146	0,484	0,339	0,000	0,004
E_{coh}	0,324	0,005	0,414	0,236	0,021	0,000
C₁₂-C₄₄	0,910	0,067	0,003	0,000	0,019	0,000

Tableau IV.4.b : Cosinus carrés des variables (diborures)

Dans notre cas, l'axe PC1 est clairement lié à C_{11} , C_{12} , C_{44} et E_{coh} , avec des cosinus 0,969 (0,731), 0,836 (0,469), 0,914 (0,857) et 0,843 (0,324) pour les éléments de transition et les diborures respectivement, et l'axe PC2 est lié à la variable C_{12} avec des cosinus 0,151 (0,452) pour les éléments de transition et les diborures respectivement.

En analysant les figures des scores, deux importants groupes ou clusters émergent ceux avec un PC1 positif [Ta, Re, Ir, Os, et W], [WB2, OsB2, TaB2, et NbB2] que nous notons cluster1, et ceux avec un PC1 négatif [Au, Hf, Zn, Cu et Pb], [ReB2, HfB2, et ZrB2] que nous notons cluster 2 comme il est indiqué sur la figure [IV.3.a] et [IV.3.b].

- L'élément Ta et le diborure NbB2 sont proches de l'origine, donc il apporte le moins d'informations sur l'énergie d'échange et de corrélation.

- Les éléments Os, Zn et les diborures ReB2, TaB2 sont éloignés de l'origine, donc il apporte le plus d'informations sur l'énergie d'échange et de corrélation.

Les figures suivantes représentant la variation de **B** en fonction de **G**, **G** en fonction de **B** et montre les valeurs de dureté et de ductilité respectivement pour les éléments et les diborures de métaux de transition.

	B	G	B/G
Cu	37.5	16,91	2,25
Zn	37.1	15,68	2,36
Pd	35.8	15,58	2,29
Hf	110	55,6	1,98
Ta	190	69,05	2,75
W	310	160,1	1,93
Re	367	164,85	2,22
Os	423	263,91	1,6
Ir	355	216,74	1,63
Au	173	27,61	6,26

	B	G	B/G
ZrB2	254	250,97	1,01
NbB2	260	152,18	1,7
HfB2	272	293,08	0,93
TaB2	290	72,74	3,98
WB2	309	163,73	1,88
ReB2	362.4	278,93	1,3
OsB2	317	114,48	2,77

Tableau IV.5 : Les valeurs de B, G et B/G des éléments et diborure de métaux de transition respectivement.

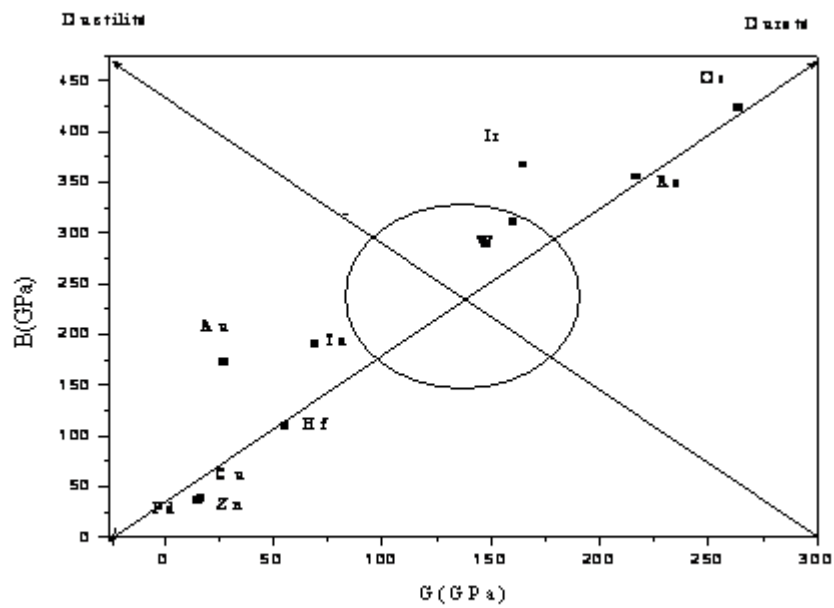


Figure IV.4.a : Valeurs des modules de cisaillement et de compressibilité (Eléments de transition)

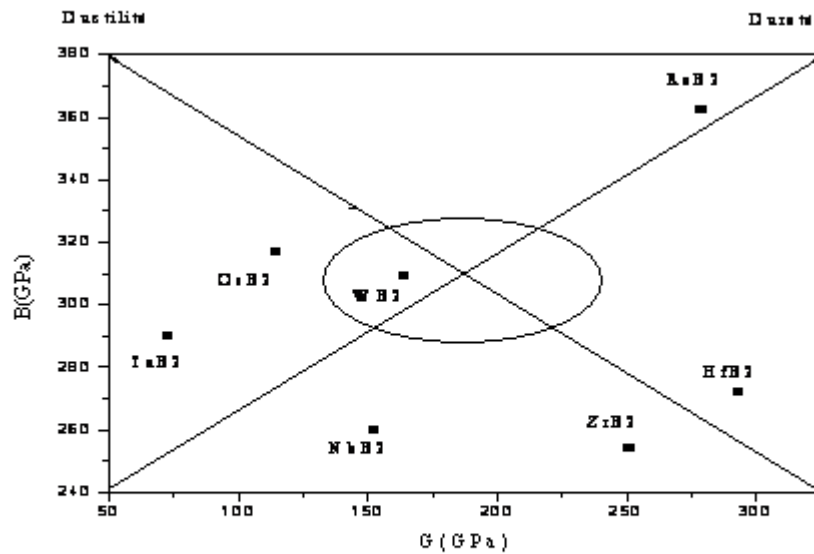


Figure IV.4.b : Valeurs des modules de cisaillement et de compressibilité
(Diborures)

A partir de ces graphes ils nous permettent d'identifier et de confirmer les résultats obtenus par l'ACP.

Ainsi nous observons à partir du graphe (figure IV.4.a) qu'aucun élément ne possède à la fois une bonne dureté et une bonne ductilité. Cependant nous confirmons que seul l'élément Os qui possède des propriétés mécaniques extrême. L'élément W peut à la limite être considéré comme ayant un composé entre ductilité et dureté.

Concernant les diborures (figure IV.4.b) nous remarquons que le WB₂ peut être considéré comme ayant un composé entre dureté et ductilité. Il est important de noter que le comportement du WB₂ est fortement influence par celui de W, par contre si Os est le plus dure cela n'est pas le cas pour le diborure OsB₂, c'est le ReB₂ qui est le plus dure.

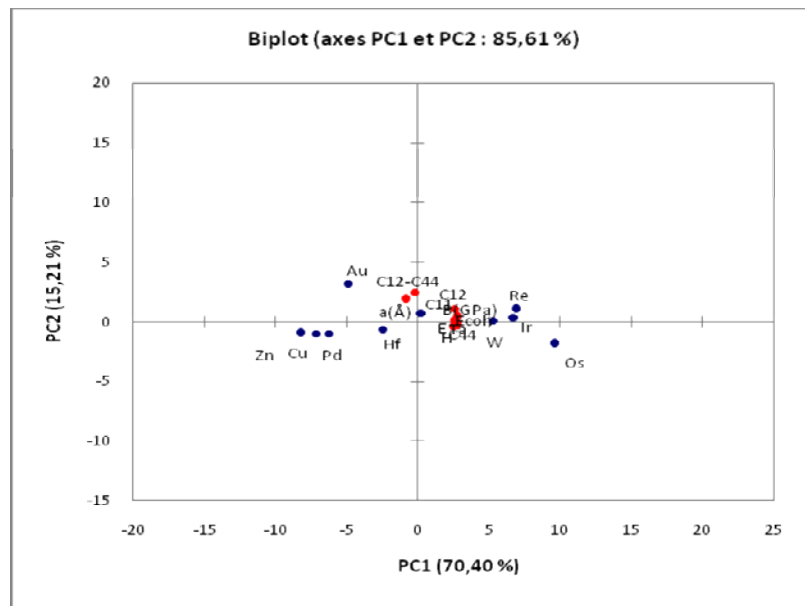


Figure IV.5.a : Graphe superposant les échantillons et les propriétés (éléments de transition)

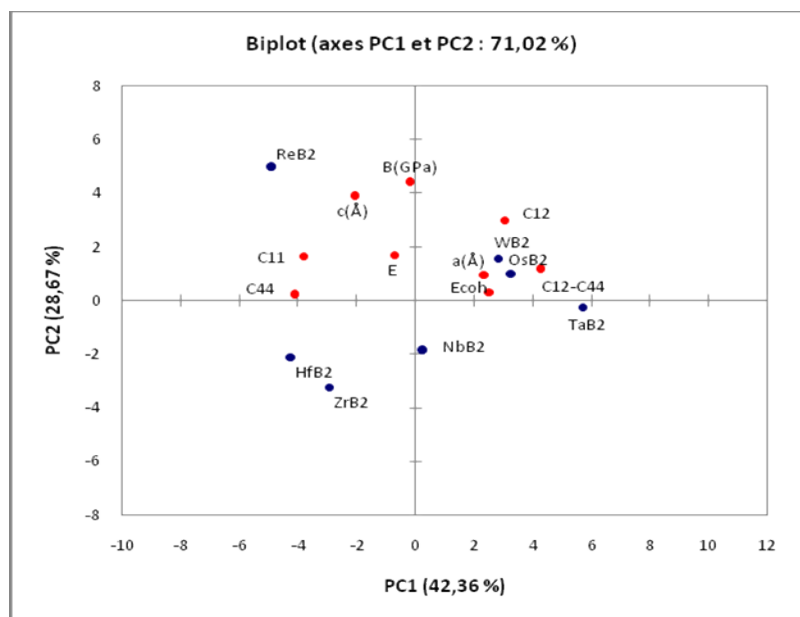


Figure IV.5.b : Graphe superposant les échantillons et les propriétés (diborures)

Maintenant nous avons représenté sur les figures (IV.6.a, IV.6.b) la corrélation de la pression de Cauchy avec B.

A partir de cela nous montrons le caractère métallique de la liaison, puisque il se trouve tous sur la partie positive du graphe.

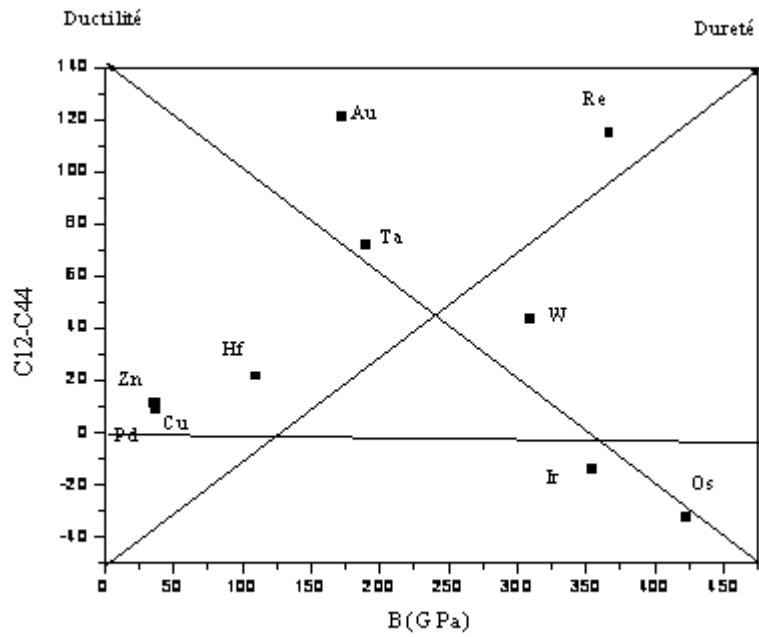


Figure IV.6.a : Corrélation de la pression de Cauchy avec B
(Eléments de transition)

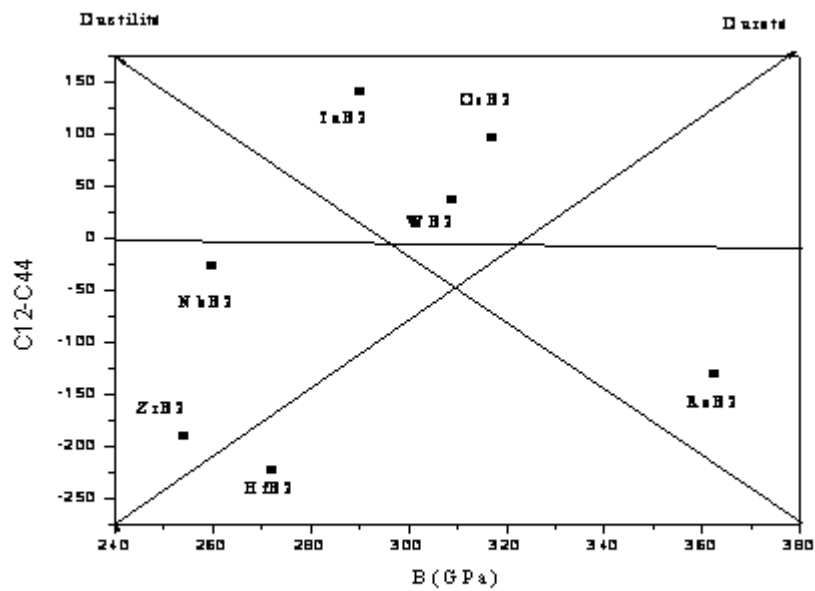


Figure IV.6.b : Corrélation de la pression de Cauchy avec B
(Diborures)

IV.3.2 Le modèle PLS (Partial Least Square)

Une fois que vous avez cliqué sur le bouton, la boîte de dialogue apparaît. Sélectionnez au niveau des "Variables dépendantes" (les "Y" du modèle), les notes données par toutes les propriétés. Ce sont en effet les données que l'on veut expliquer au travers des Variables explicatives quantitatives (les "X" du modèle) que sont les matériaux. Puis cliquez sur l'onglet "Options" et vérifiez que "Automatique" est bien la condition d'arrêt sélectionnée. Enfin, dans l'onglet "Graphiques", l'option "Etiquettes colorées" a été activée afin de rendre les graphiques plus lisibles, et l'option vecteurs a été désactivée afin de ne pas alourdir inutilement les graphiques.

Après quelques statistiques de base sur les différentes variables sélectionnées (les variables explicatives sont en noir, et les variables dépendantes en bleu) et la matrice de corrélations correspondante, les résultats propres à la régression PLS sont affichés.

IV.3.2.1 La qualité du modèle :

Le premier tableau et le graphique correspondant permettent de visualiser la qualité de la régression PLS en fonction du nombre de composantes retenues.

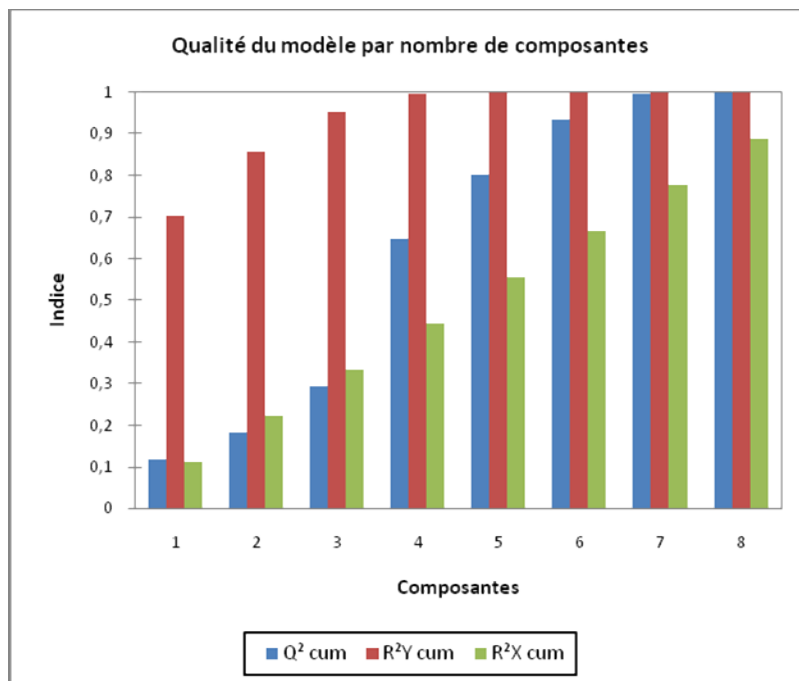


Figure IV.7.a : Le graphique permet de visualiser la qualité de la régression PLS en fonction de nombre de composantes retenues(éléments de transition).

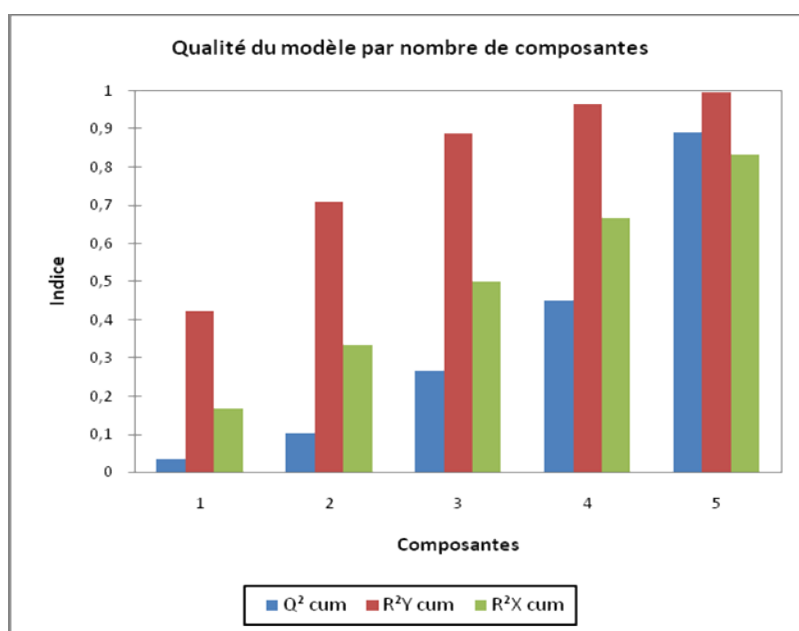


Figure IV.7.b : Le graphique permet de visualiser la qualité de la régression PLS en fonction de nombre de composantes retenues(diborures).

Les indices Q^2 cum, R^2Y cum et R^2X cum qui correspondent aux corrélations entre les composantes et les variables de départ sont proches de un, ce qui indique que les composantes sont à la fois bien représentatives des X et des Y.

IV.3.2.2 Le graphique des corrélations :

Le premier graphique des corrélations permet de visualiser sur les deux premières composantes générées par la régression PLS les corrélations entre X et les Y du modèle.

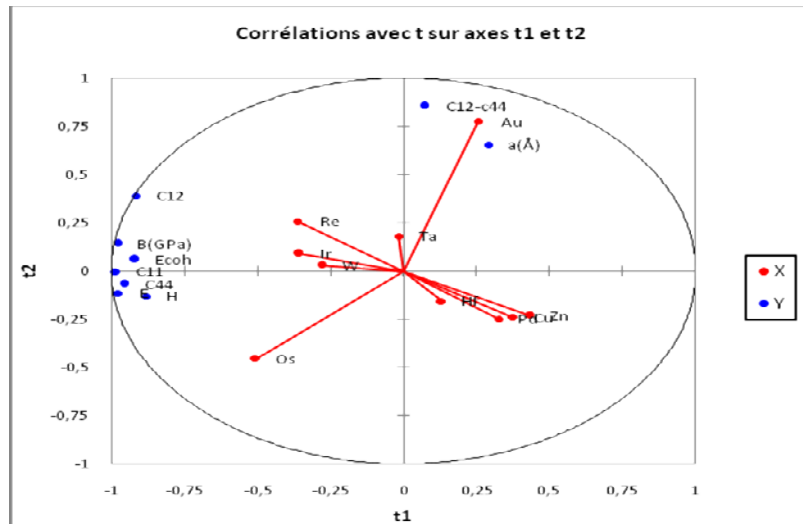


Figure IV.8.a : graphe des observations(t1,t2) pour les éléments de transition.

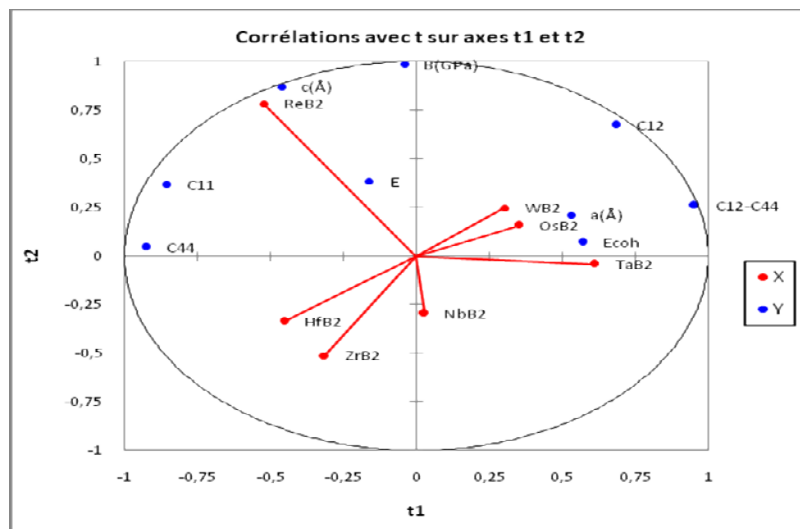


Figure IV.8.b : Graphe des observations (t1, t2) pour les diborures

On note que les variables dépendantes sont bien représentatives dans le graphique, elles sont globalement bien corrélées avec les variables explicatives (les éléments de transition et diborures).

En ce qui concerne les variables explicatives, on remarque que [W, Ir et Re], [WB2, OsB2 et TaB2] sont bien liées aux variables Ecoh et C12.

IV.3.2.3 Les vecteurs du poids W et c

La carte superposant les variables dépendantes sur les vecteurs c et les variables explicatives sur les vecteurs w* permet de visualiser la relation globale entre les variables, sachant que les w* sont représentatifs du poids des variables dans les modèles.

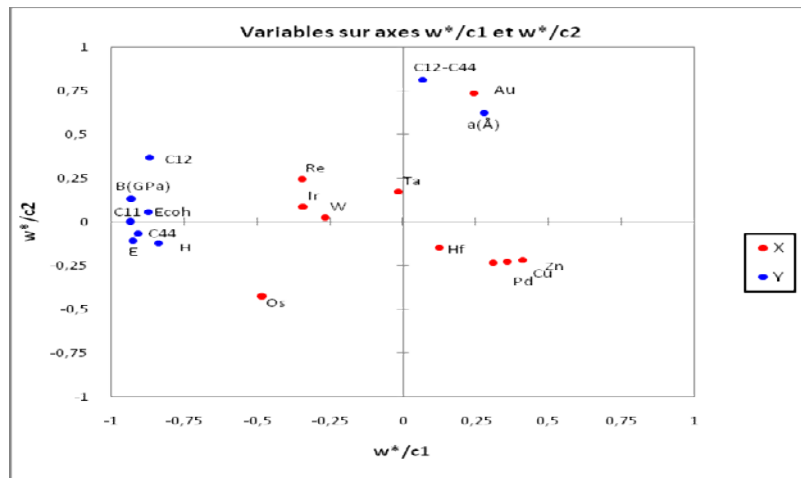


Figure IV.9.a : Le graphe des variables des éléments de transition.

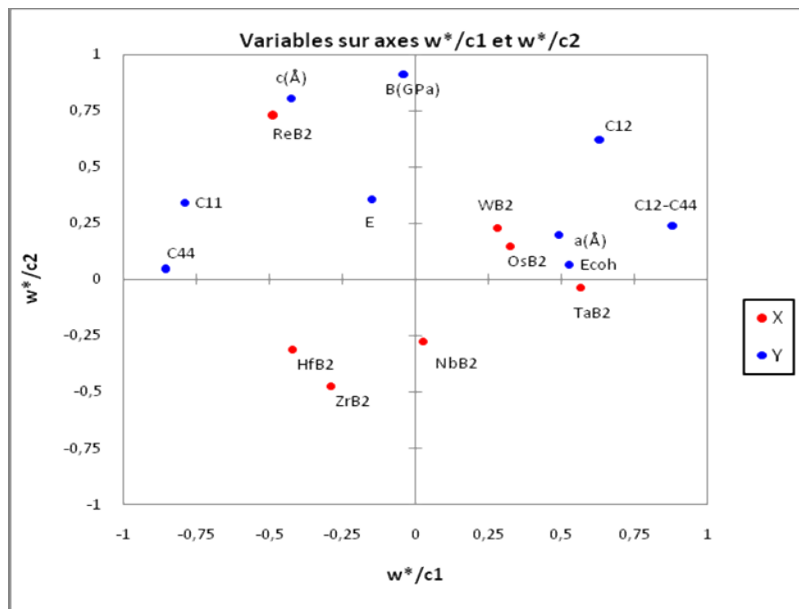


Figure IV.9.b : Le graphe des variables des diborure.

Si l'on projette une variable explicative sur le vecteur d'une variable dépendante (les vecteurs sont affichés s'il y a moins de 50 variables dépendantes et si l'option vecteurs est activée), on a une idée de son poids dans le modèle concernant cette même variable dépendante.

Un tableau donne les coordonnées des produits sur les composantes t. Le graphique correspondant sur les axes t1 et t2 est ensuite affiché. On notera que les produits sont bien distingués.

IV.3.2.4 Mesures de l'importance de variables

Le tableau suivant présente les VIP (Variable Importance for the Projection) pour chacune des variables explicatives, sur chacun des modèles avec un nombre croissant de composantes. Cela permet d'identifier rapidement quelles sont les variables explicatives les plus importantes sur l'ensemble des modèles.

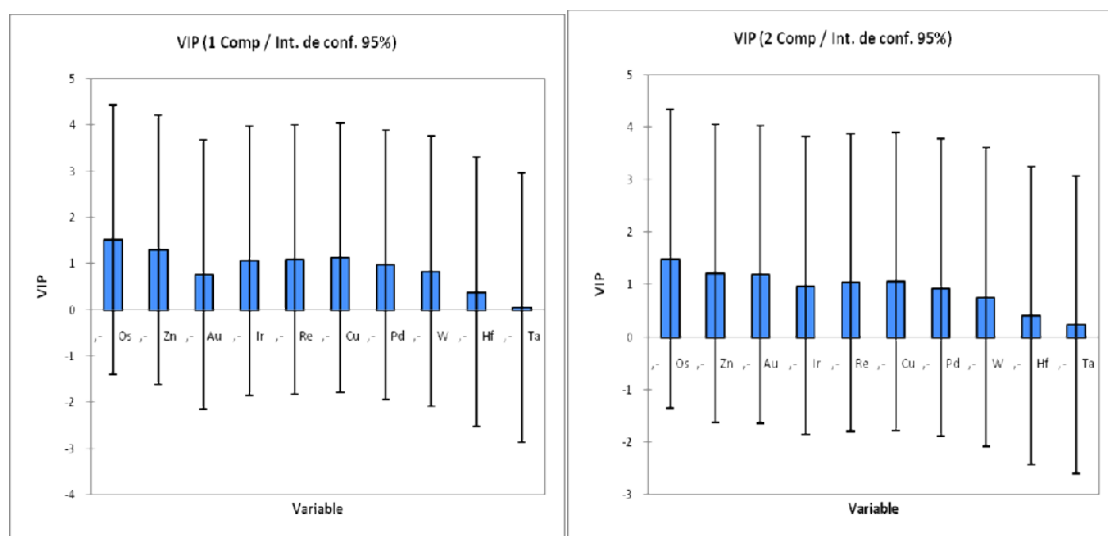


Figure IV.10.a : VIP pour les deux premières composantes pour les éléments de transition

*Sur la première composante, les matériaux(Os, Zn) apparaissent comme étant les plus influents, et(Hf, Ta) comme étant les moins influents.

* Sur la deuxième composante, les matériaux(Os, Zn, Au) apparaissent comme étant les plus influents, et(Ir, Pd, W) sont moyennement influents, et(Hf, Ta) sont les moins influents.

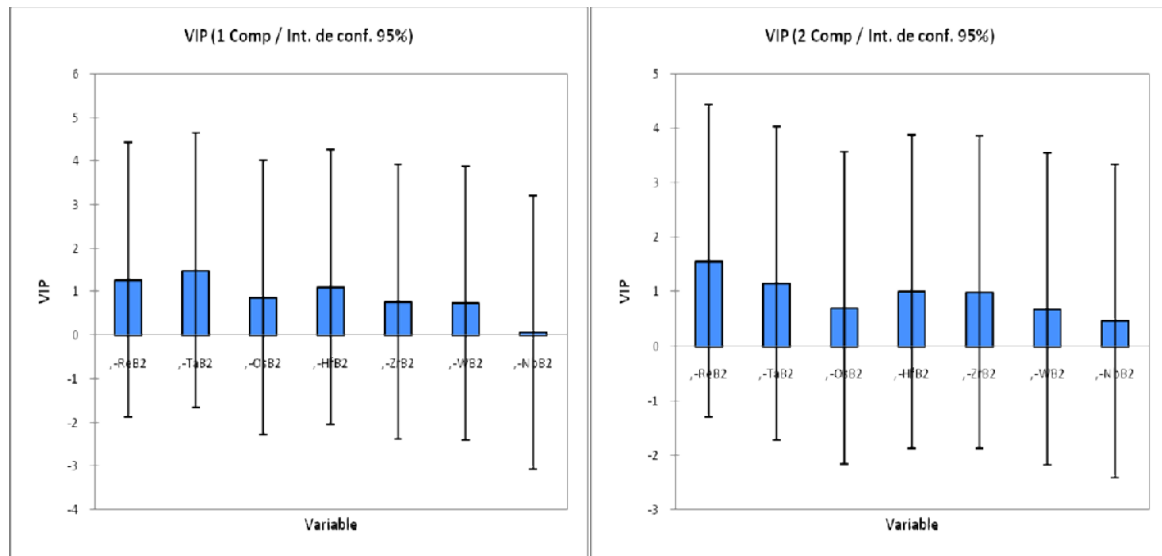


Figure IV.10.b : VIP pour les deux premières composantes pour les diborure.

* Sur la première composante, les diborure (ReB2, TaB2) apparaissent comme étant les plus influents, et (WB2, NbB2) comme étant les moins influents.

* Sur la deuxième composante, les diborure (ReB2, TaB2) apparaissent comme étant les plus influents, et (OsB2, HfB2, ZrB2) sont moyennement influents, et (WB2, NbB2) comme étant les moins influents.

Le tableau des paramètres des modèles correspondant à chacune des variables dépendantes est ensuite affiché. Les équations sont ensuite affichées afin de faciliter un éventuel utilisateur ultérieur.

IV.3.2.5 Paramètres et équations du modèle

Variable	a(Å)	B(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	E	H	E _{coh}	C ₁₂ -C ₄₄
Constante	3,264	203,840	331,776	141,801	106,038	262,300	5,275	5,876	35,763
Cu	-0,083	-166,340	-270,176	-117,301	-90,138	-217,100	-2,275	-2,386	-27,163
Zn	-0,080	-166,740	-269,476	-116,301	-91,938	-217,500	-2,775	-4,526	-24,363
Pd	-0,062	-168,040	-268,676	-116,901	-92,438	-216,300	-0,525	-1,986	-24,463
Hf	-0,074	-93,840	-143,676	-64,601	-50,338	-115,300	0,225	0,564	-14,263
Ta	0,036	-13,840	-71,546	12,659	-23,488	-77,300	1,225	1,651	36,147
W	-0,104	106,160	190,614	62,569	54,792	147,700	2,225	2,309	7,777
Re	-0,504	163,160	286,424	133,499	54,562	198,700	1,725	2,154	78,937
Os	-0,524	219,160	437,624	84,999	153,062	402,700	1,725	2,294	-68,063
Ir	0,576	151,160	248,224	100,199	149,962	277,700	1,225	1,994	-49,763
Au	0,816	-30,840	-139,336	21,179	-64,038	-183,300	-2,775	-2,066	85,217

Tableau IV.6.a : Les paramètres du modèle des éléments de transition

Variable	a(Å)	c(Å)	B(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	E	E _{coh}	C ₁₂ -C ₄₄
Constante	3,525	4,183	294,914	566,130	137,156	179,806	544,857	27,248	-42,650
ZrB2	-0,343	-1,055	-40,293	22,078	-74,763	69,849	-48,182	-2,876	-144,612
NbB2	-0,444	-0,788	-35,065	-54,047	-43,468	-58,208	90,276	-2,285	14,740
HfB2	-0,413	-0,353	-23,481	58,437	-65,075	118,685	-51,858	-2,452	-183,760
TaB2	-0,427	-0,947	-4,906	-97,859	47,917	-134,784	6,246	12,744	182,700
WB2	1,124	0,000	14,120	-69,000	84,146	4,287	8,572	-2,685	79,859
ReB2	-0,620	3,226	67,591	138,205	14,848	102,115	86,444	-0,555	-87,266
OsB2	1,124	-0,084	22,034	2,185	36,395	-101,944	-91,497	-1,890	138,338

Tableau IV.6.b: Les paramètres du modèle des diborure

IV.3.2.5.a : Les équations du modèle pour les éléments de transition:

$$a(\text{Å}) = 3,2637-8,2699\text{E-}02 \text{ Cu}-7,9699\text{E-}02 \text{ Zn}-0,0617 \text{ Pd}-0,0737 \text{ Hf}+3,6299\text{E-}02 \text{ Ta} -0,1037 \text{ W} \\ -0,5037 \text{ Re} -0,5237 \text{ Os}+0,5763 \text{ Ir}+0,8163 \text{ Au}$$

$$B(\text{GPa}) = 203,84-166,34 \text{ Cu}-166,74 \text{ Zn}-168,04 \text{ Pd}-93,84 \text{ Hf}-13,84 \text{ Ta}+106,16 \text{ W} \\ +163,16 \text{ Re}+219,16 \text{ Os}+151,16 \text{ Ir}-30,84 \text{ Au}$$

$$C_{11} = 331,776-270,176 \text{ Cu}-269,476 \text{ Zn}-268,676 \text{ Pd}-143,676 \text{ Hf}-71,546 \text{ Ta}+190,614 \text{ W} \\ +286,424 \text{ Re} +437,624 \text{ Os}+248,224 \text{ Ir}-139,336 \text{ Au}$$

$$C_{12} = 141,801-117,301 \text{ Cu}-116,301 \text{ Zn}-116,901 \text{ Pd}-64,601 \text{ Hf}+12,659 \text{ Ta}+62,569 \text{ W} \\ +133,499 \text{ Re} +84,999 \text{ Os}+100,199 \text{ Ir}+21,179 \text{ Au}$$

$$C_{44} = 106,038-90,138 \text{ Cu}-91,938 \text{ Zn}-92,438 \text{ Pd}-50,338 \text{ Hf}-23,488 \text{ Ta}+54,792 \text{ W} \\ +54,562 \text{ Re} +153,062 \text{ Os}+149,962 \text{ Ir}-64,038 \text{ Au}$$

$$E = 262,3-217,1 \text{ Cu}-217,5 \text{ Zn}-216,3 \text{ Pd}-115,3 \text{ Hf}-77,3 \text{ Ta}+147,7 \text{ W} \\ +198,7 \text{ Re}+402,7 \text{ Os}+277,7 \text{ Ir} -183,3 \text{ Au}$$

$$H = 5,275-2,275 \text{ Cu}-2,775 \text{ Zn}-0,525 \text{ Pd}+0,225 \text{ Hf}+1,225 \text{ Ta}+2,225 \text{ W} \\ +1,725 \text{ Re}+1,725 \text{ Os}+1,225 \text{ Ir}-2,775 \text{ Au}$$

$$E_{\text{coh}} = 5,8762-2,3862 \text{ Cu}-4,5262 \text{ Zn}-1,9862 \text{ Pd}+0,5638 \text{ Hf}+1,6508 \text{ Ta}+2,3088 \text{ W} \\ +2,1538 \text{ Re}+2,2938 \text{ Os} +1,9938 \text{ Ir}-2,0662 \text{ Au}$$

$$C_{12}-C_{44} = 35,763-27,163 \text{ Cu}-24,363 \text{ Zn}-24,463 \text{ Pd}-14,263 \text{ Hf}+36,147 \text{ Ta}+7,7769 \text{ W} \\ +78,937 \text{ Re} -68,063 \text{ Os}-49,763 \text{ Ir}+85,217 \text{ Au}$$

IV.3.2.5.b : Les équations du modèle pour les diborures :

$$a(\text{Å}) = 3,5253 - 0,3433 \text{ ZrB}_2 - 0,4443 \text{ NbB}_2 - 0,4132 \text{ HfB}_2 - 0,4269 \text{ TaB}_2 + 1,1235 \text{ WB}_2 \\ - 0,6198 \text{ ReB}_2 + 1,1239 \text{ OsB}_2$$

$$c(\text{Å}) = 4,1828 - 1,0547 \text{ ZrB}_2 - 0,7880 \text{ NbB}_2 - 0,3526 \text{ HfB}_2 - 0,9470 \text{ TaB}_2 + 4,6872 \times 10^{-4} \text{ WB}_2 \\ + 3,2263 \text{ ReB}_2 - 8,4434 \times 10^{-2} \text{ OsB}_2$$

$$B(\text{GPa}) = 294,914285714286 - 40,2929 \text{ ZrB}_2 - 35,0654 \text{ NbB}_2 - 23,4809 \text{ HfB}_2 - 4,9059 \text{ TaB}_2 + 14,1204 \text{ WB}_2 \\ + 67,5910 \text{ ReB}_2 + 22,0339 \text{ OsB}_2$$

$$C_{11} = 566,13 + 22,0784 \text{ ZrB}_2 - 54,0468 \text{ NbB}_2 + 58,4372 \text{ HfB}_2 - 97,8592 \text{ TaB}_2 - 68,9996 \text{ WB}_2 \\ + 138,2054 \text{ ReB}_2 + 2,1847 \text{ OsB}_2$$

$$C_{12} = 137,1557 - 74,7628 \text{ ZrB}_2 - 43,4678 \text{ NbB}_2 - 65,07469 \text{ HfB}_2 + 47,9165 \text{ TaB}_2 + 84,1459 \text{ WB}_2 \\ + 14,8483 \text{ ReB}_2 + 36,3945 \text{ OsB}_2$$

$$C_{44} = 179,8057 + 69,8489 \text{ ZrB}_2 - 58,2083 \text{ NbB}_2 + 118,6850 \text{ HfB}_2 - 134,7835 \text{ TaB}_2 + 4,2868 \text{ WB}_2 \\ + 102,1147 \text{ ReB}_2 - 101,9437 \text{ OsB}_2$$

$$E = 544,8571 - 48,1824 \text{ ZrB}_2 + 90,2755 \text{ NbB}_2 - 51,8575 \text{ HfB}_2 + 6,2456 \text{ TaB}_2 + 8,5721 \text{ WB}_2 \\ + 86,4437 \text{ ReB}_2 - 91,4972 \text{ OsB}_2$$

$$E_{\text{coh}} = 27,2483 - 2,8764 \text{ ZrB}_2 - 2,2855 \text{ NbB}_2 - 2,4517 \text{ HfB}_2 + 12,7437 \text{ TaB}_2 - 2,6847 \text{ WB}_2 \\ - 0,5554 \text{ ReB}_2 - 1,8900 \text{ OsB}_2$$

$$C_{12} - C_{44} = -42,65 - 144,6118 \text{ ZrB}_2 + 14,7405 \text{ NbB}_2 - 183,7597 \text{ HfB}_2 + 182,7000 \text{ TaB}_2 + 79,8591 \text{ WB}_2 \\ - 87,26636 \text{ ReB}_2 + 138,3382 \text{ OsB}_2$$

IV.3.2.6 : Les résidus et prédictions

a- Les coefficients normalisés :

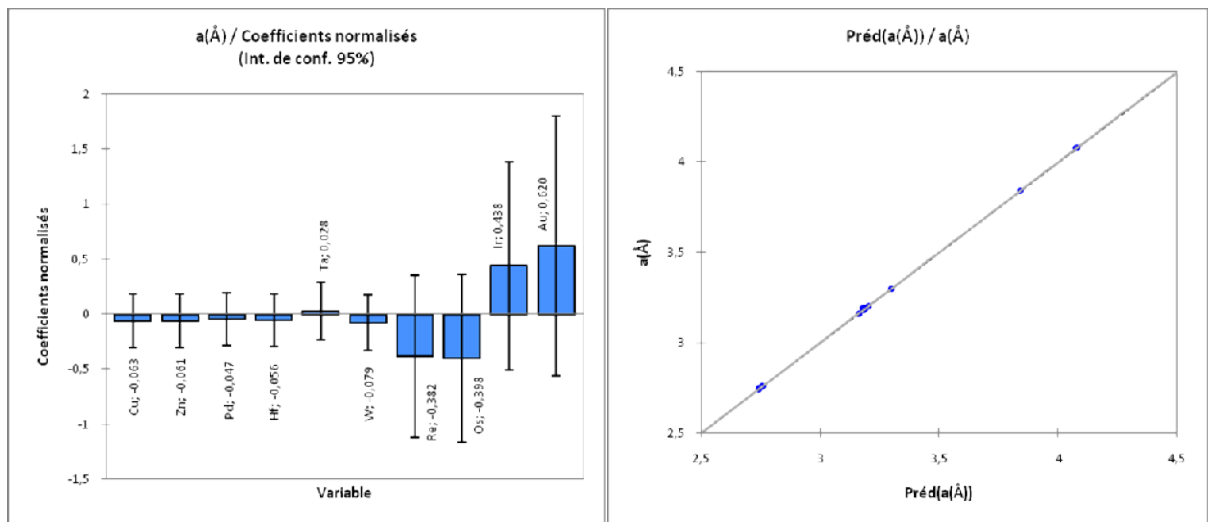


Figure IV.11.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a (élément de transition)

D'après le graphe des coefficients normalisés correspond à la variable a , on déduit que : les éléments Ir et Au sont les plus significatifs et les plus influençant sur le modèle.

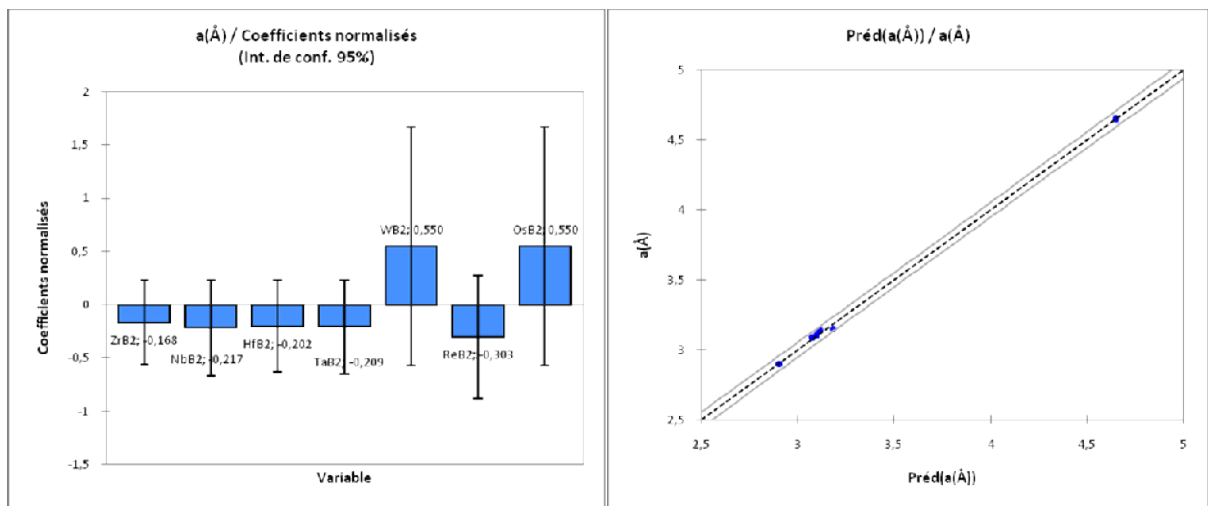


Figure IV.11.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a (Diborure)

Les diborures WB2 et OsB2 sont les plus significatifs et les plus influençant sur le modèle.

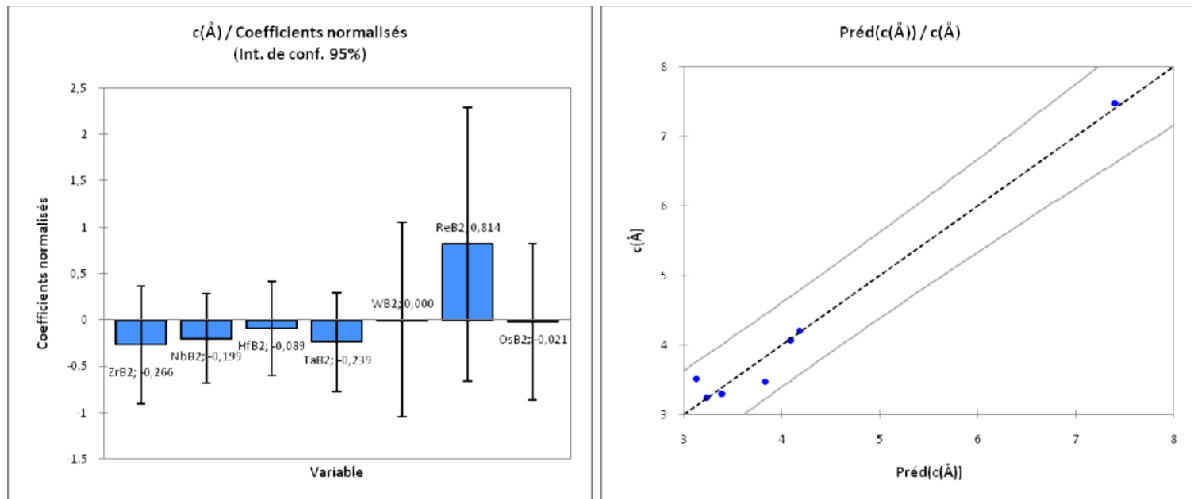


Figure IV.12 : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable **c** (Diborure)

Le diborure ReB₂ est le plus significatif et influence sur le modèle.

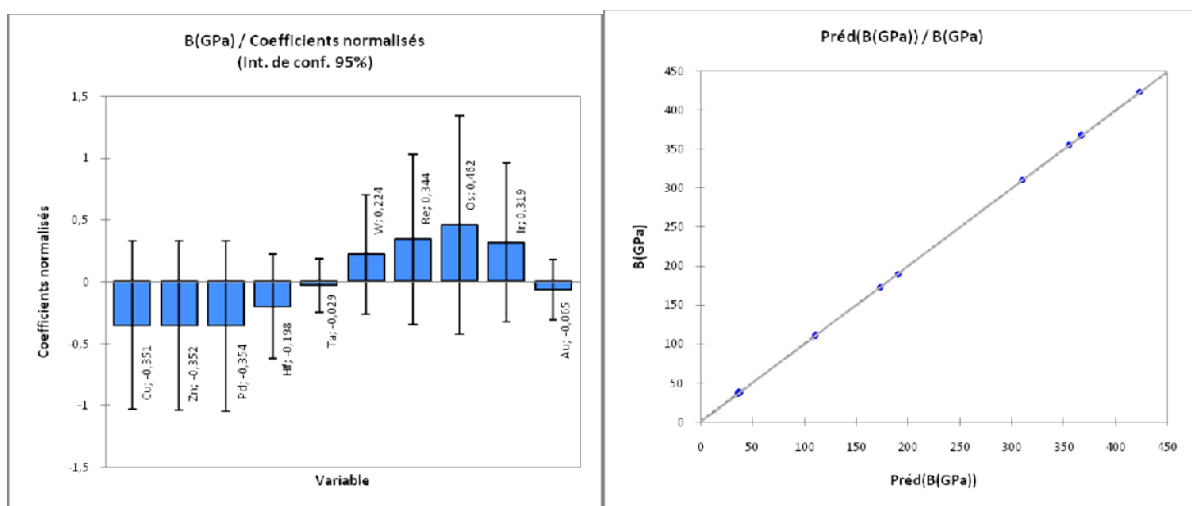


Figure IV.13.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable **B** (élément de transition)

Les éléments W, Re, Os et Ir sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

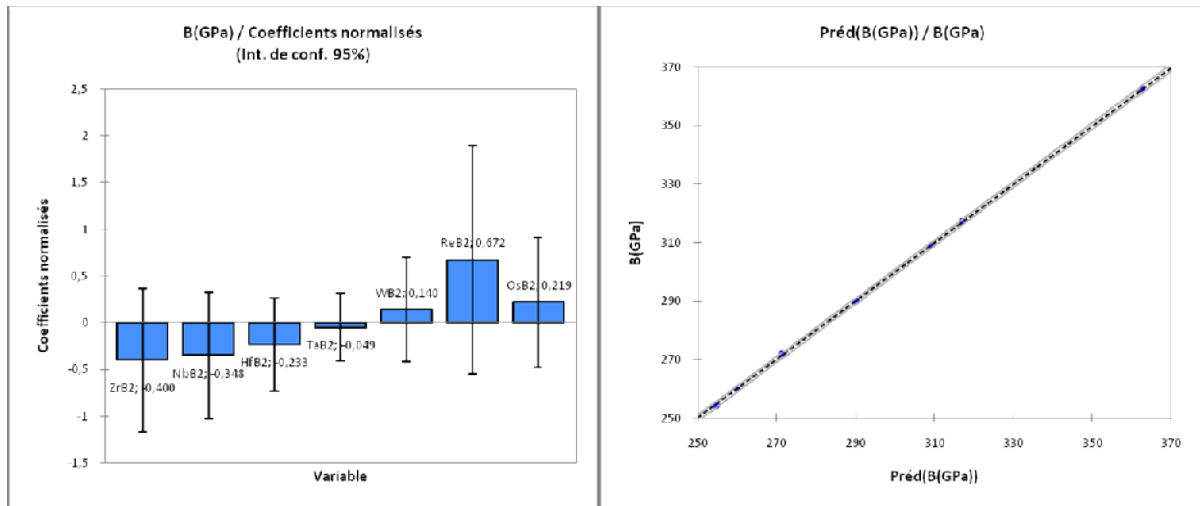


Figure IV.13.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable **B** (diborure)

Les diborures WB2, ReB2 etOsB2 sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

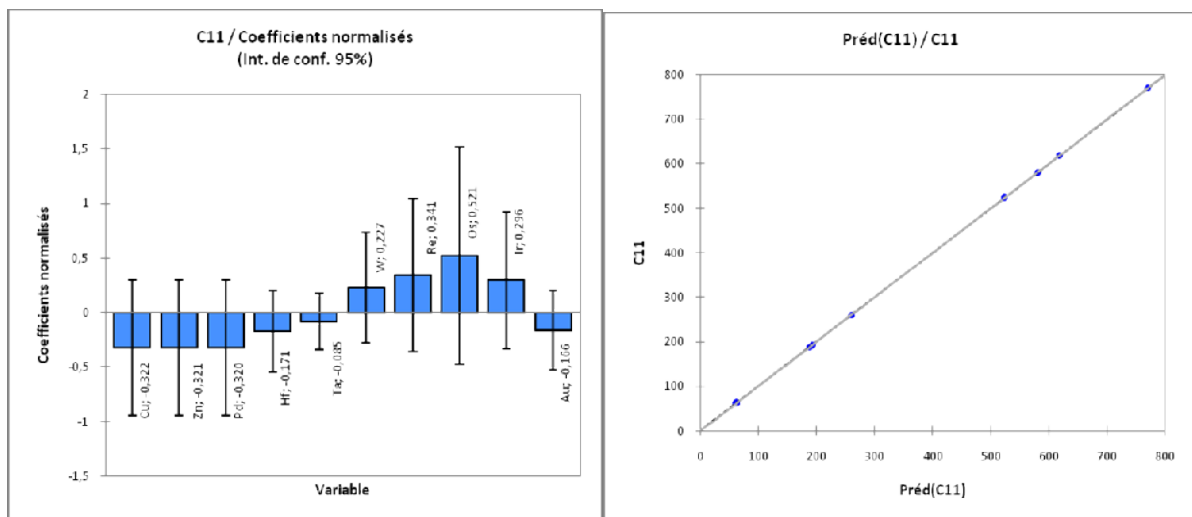


Figure IV.14.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable **C₁₁** (élément de transition)

Les éléments W, Re, Os et Ir sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

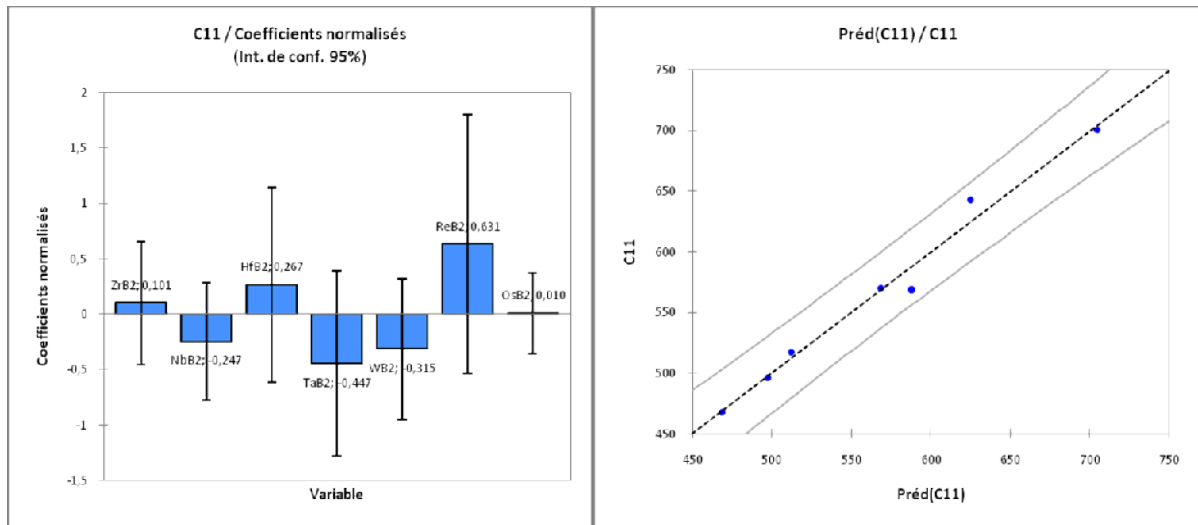


Figure IV.14.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C_{11} (diborure)
 Les diborure ZrB₂, HfB₂ et ReB₂ sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

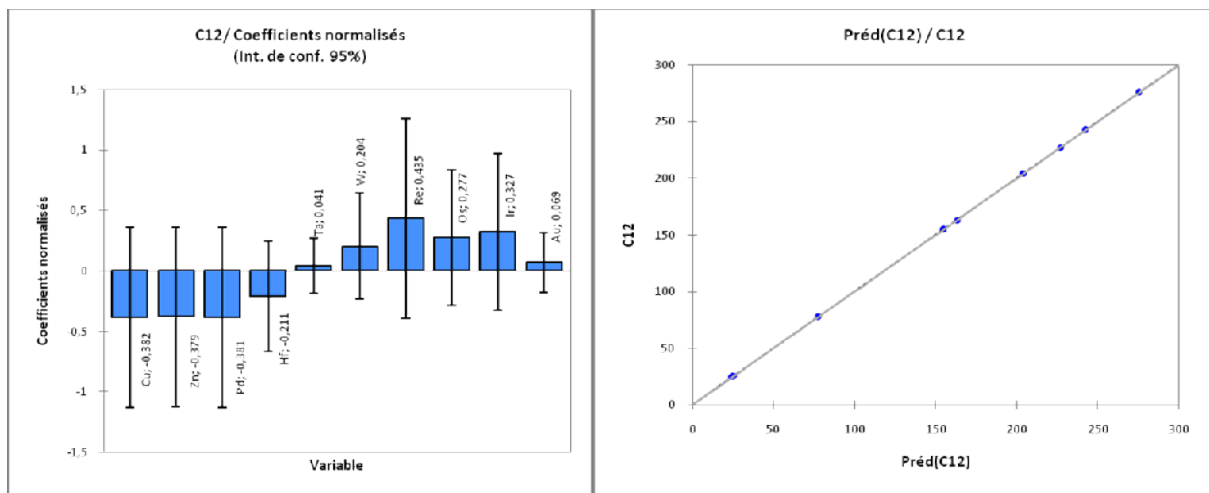


Figure IV.15.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C_{12} (élément de transition)

Les éléments W, Re, Os, Ir et Au sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

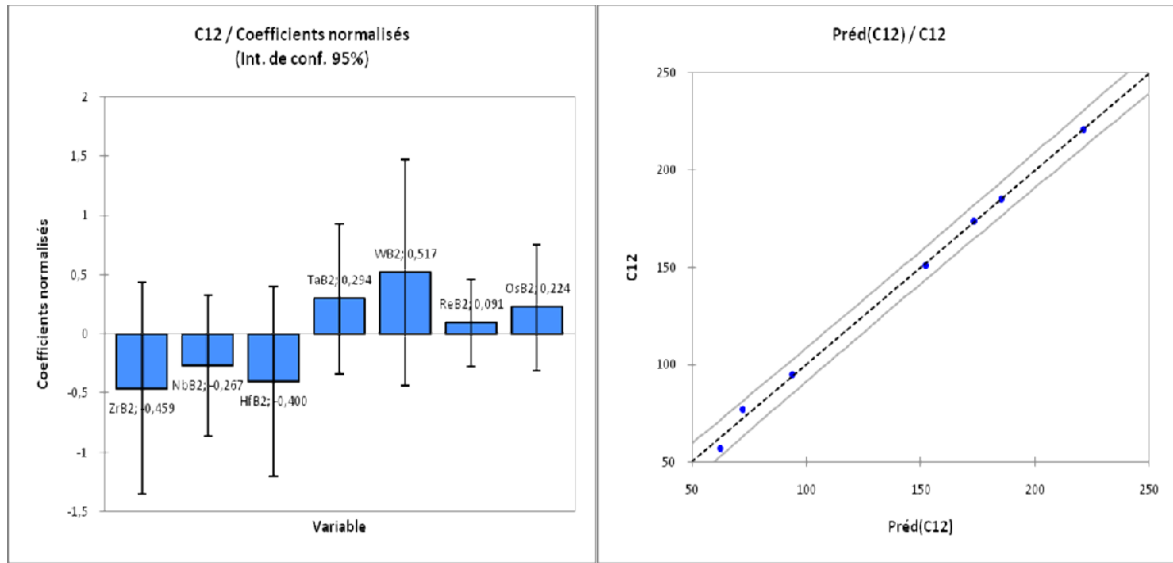


Figure IV.15.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C_{12} (diborure)
 Les diborure TaB2, WB2, ReB2 et OsB2 sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

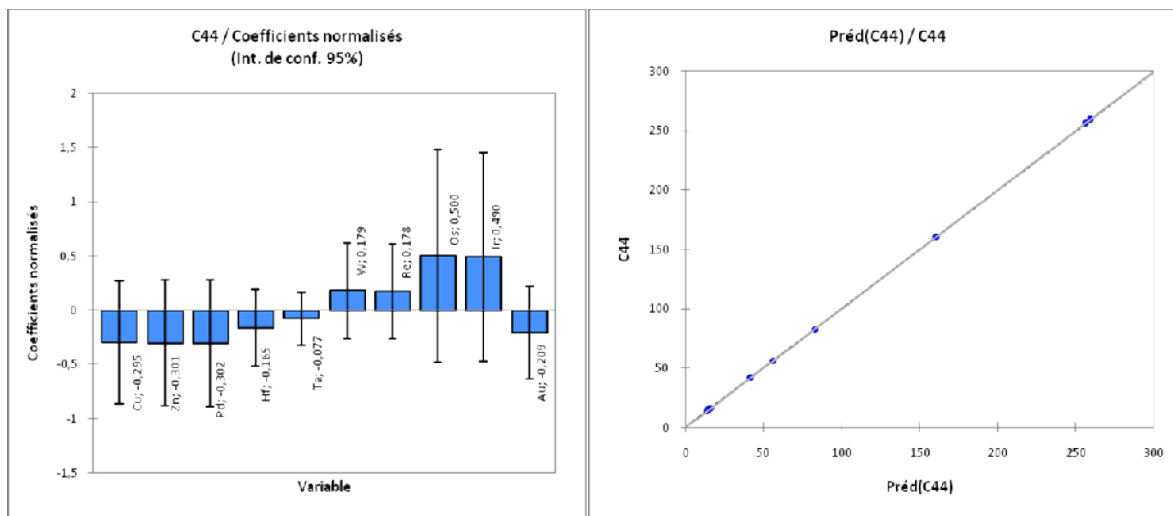


Figure IV.16.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C_{44} (élément de transition)

Les éléments W, Re, Os et Ir sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

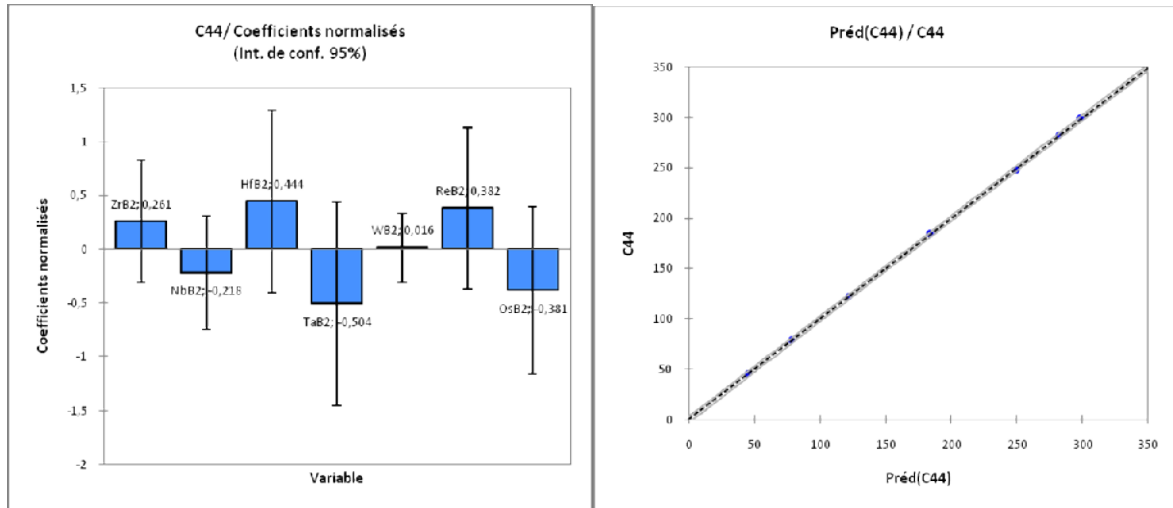


Figure IV.16.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C₄₄ (diborure)

Les diborure ZrB₂, HfB₂ et ReB₂ sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

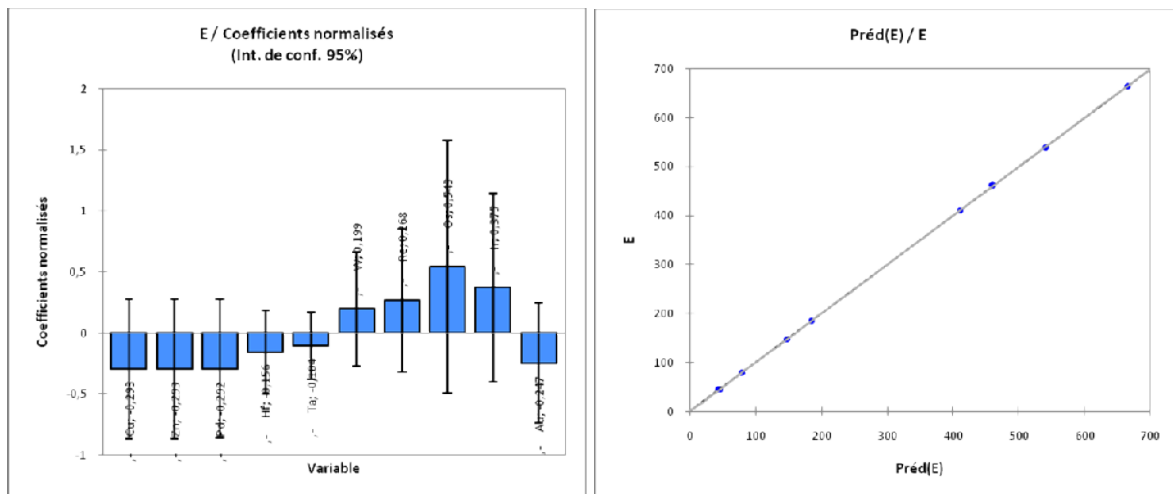


Figure IV.17.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E (élément de transition)

Les éléments W, Re, Os et Ir sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

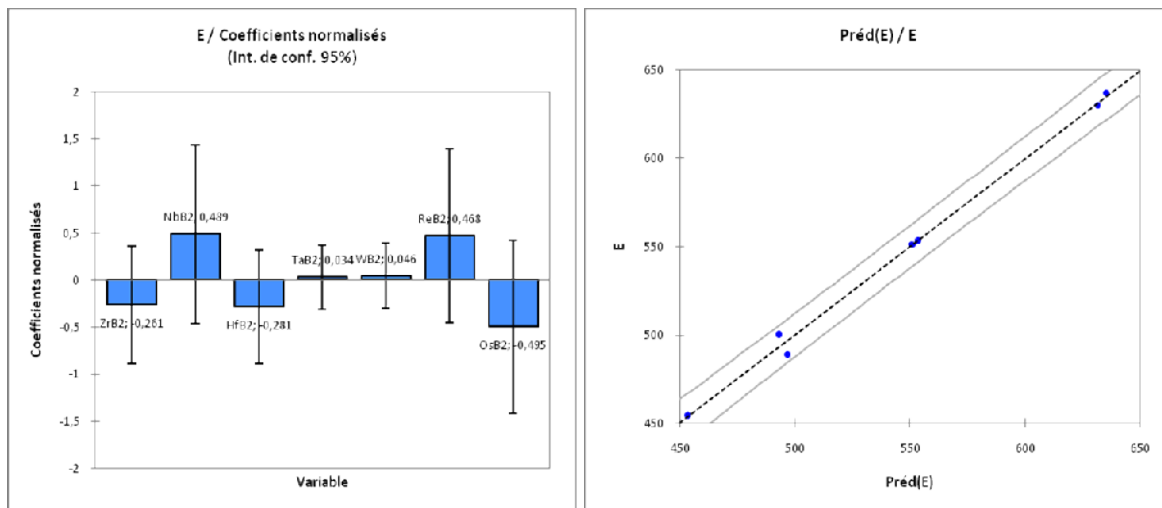


Figure IV.17.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E (diborure)

Les diborure NbB2 et ReB2 sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

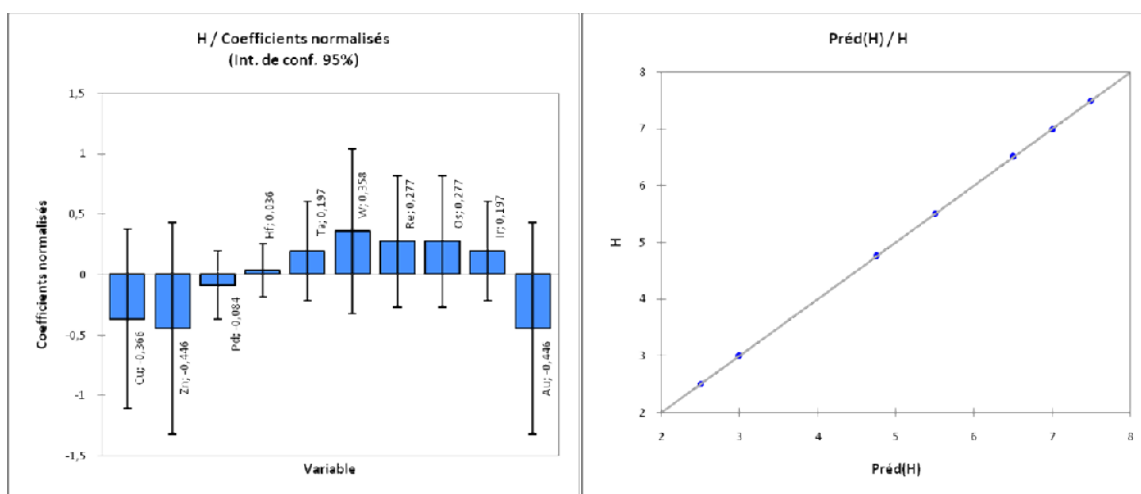


Figure IV.18 : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable H (élément de transition)

Les éléments Ta, W, Re, Os et Ir sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

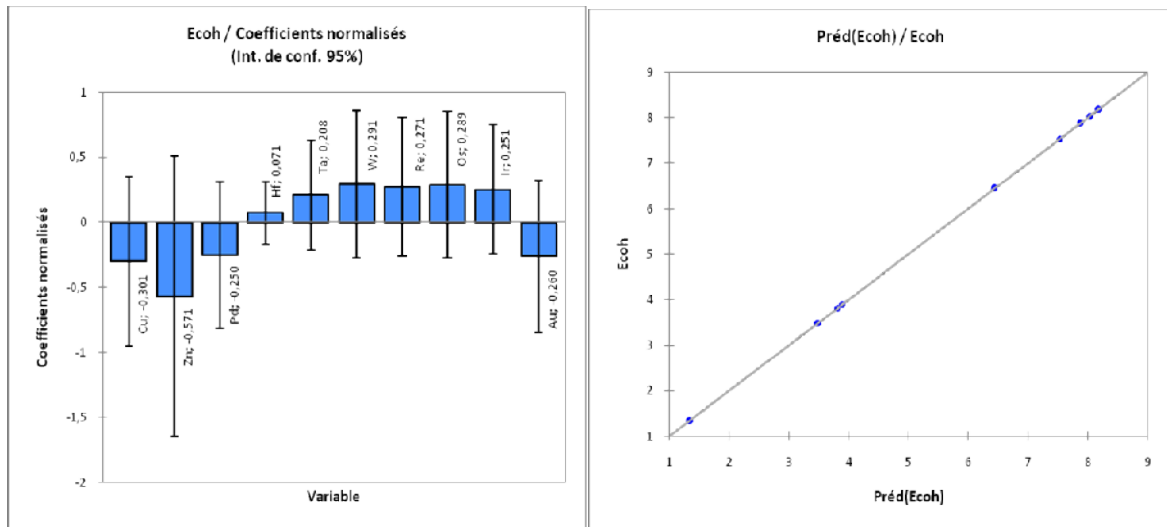


Figure IV.19.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E_{coh} (élément de transition)

Les éléments Hf, Ta, W, Re, Os et Ir sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

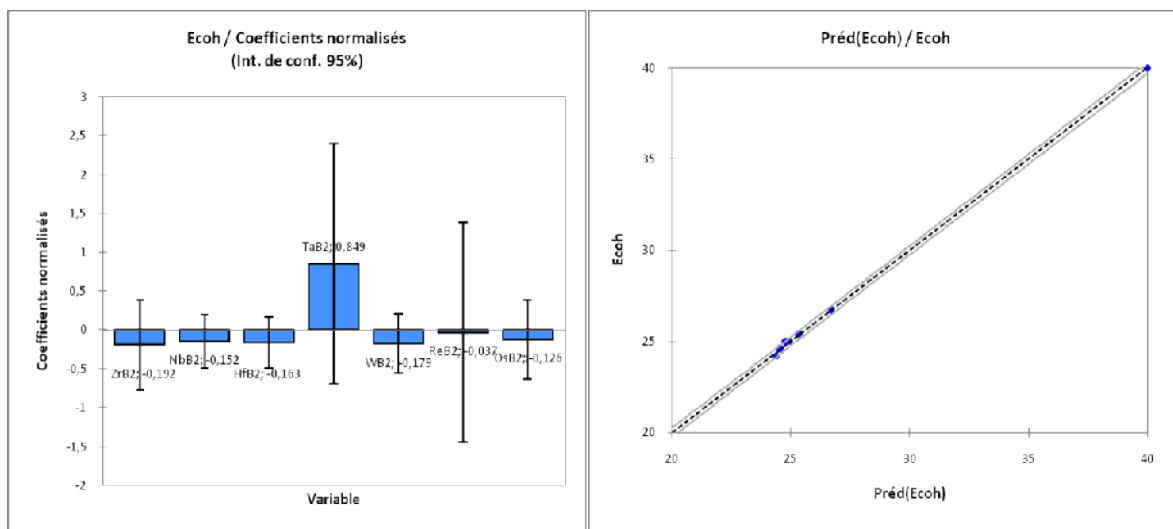


Figure IV.19.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E_{coh} (diborure)

Le diborure TaB2 est le plus significatif et influence sur le modèle.

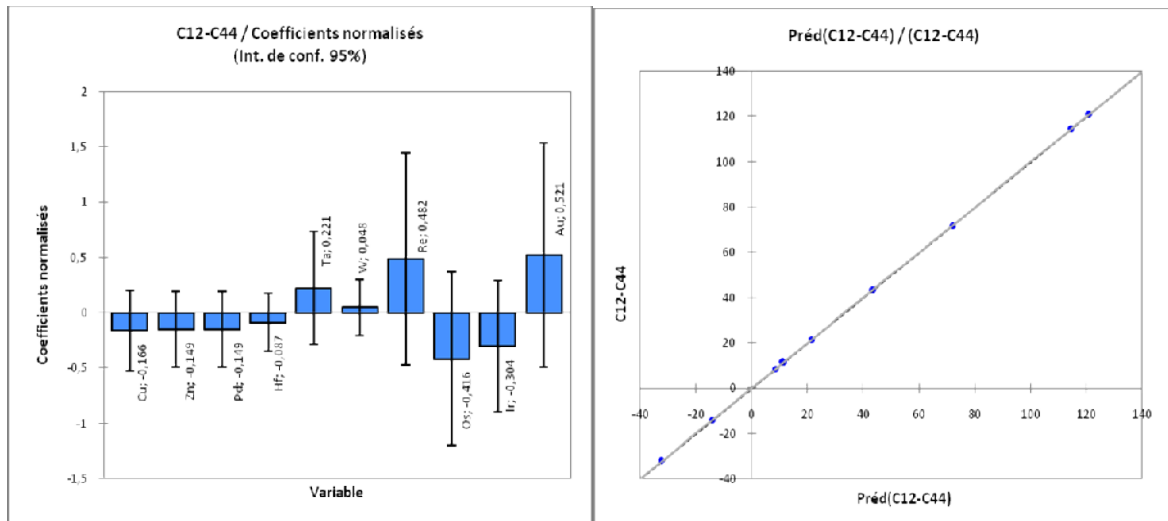


Figure IV.20.a : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C₁₂-C₄₄ (élément de transition)

Les éléments Ta, W, Re et Au sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

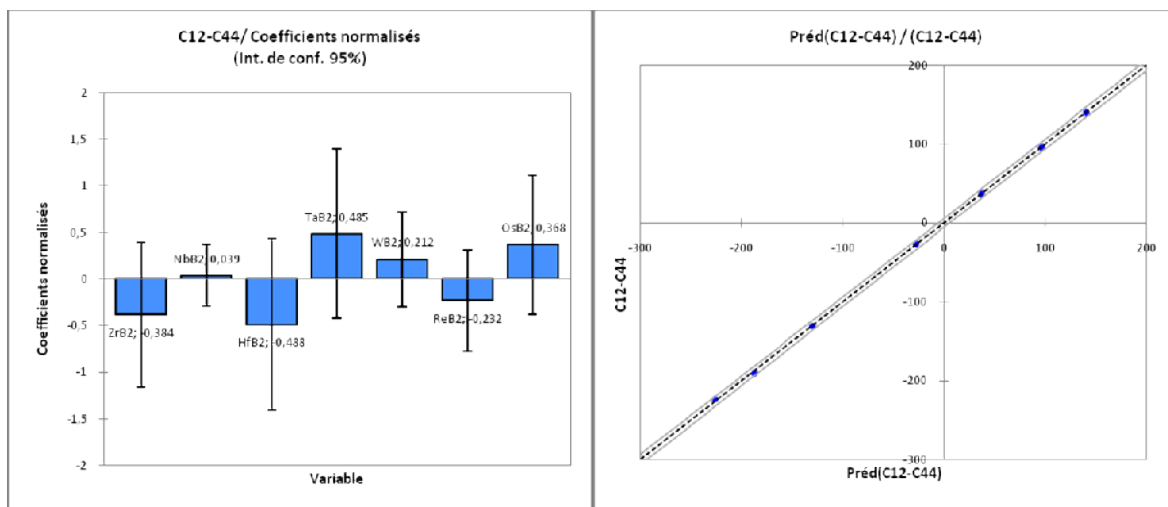


Figure IV.20.b : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable C₁₂-C₄₄ (diborure)

Les diborure TaB₂, WB₂ et OsB₂ sont les plus significatifs et influencent sur le modèle.

IV.3.2.7 : Prédiction des propriétés structurales des ternaires des éléments et des diborures de métaux de transitions :

L'utilisation de PLS ici démontre comment l'informatique peut être employée pour utiliser l'information pour déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer alors cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux. Dans notre cas, la méthode PLS a été utilisée pour prédire les propriétés structurales des binaires des éléments et des ternaires diborures des métaux de transitions, dont certains font l'objet de recherche et d'autres ne sont pas encore étudiés.

La prédiction a été réalisée en se basant sur les données de la base de données du tableau IV.1 des éléments de transition, tableau IV.2 les diborures.

Les résultats de notre prédiction sont montrés sur les tableaux (IV.7 et IV.8).

	a prédit	B prédit	C11 prédit	C12 prédit	C44 prédit	E prédit	H prédit	Ecoh prédit	C12-C44 prédit
CuZn	3.182	37.3	61.95	25	15	45	2.75	2.42	10
CuPd	3.191	36.65	62.35	24.7	14.75	45.6	3.875	3.69	9.95
CuHf	3.185	73.75	124.85	50.85	35.8	96.1	4.25	4.965	15.05
CuTa	3,24	113,75	160,915	89,48	49,225	115,1	4,75	5,508	40.255
CuW	3,17	173,75	292	114,435	88,365	227,6	5,25	5,837	26,07
CuRe	2,97	202,25	339,9	149,9	88,25	253,1	5	5,76	61,65
CuOs	2,96	230,25	415,5	125,65	137,5	355,1	5	5,83	-11,85
CuIr	3,51	196,25	320,8	133,25	135,95	292,6	4,75	5,68	-2,7
CuAu	3,63	105,25	127,02	93,74	28,95	62,1	2,75	3,65	64,79
ZnPd	3,193	36,45	62,7	25,2	13,85	45,4	3,625	2,62	11,35
ZnHf	3,187	73,55	125,2	51,35	34,9	95,9	4	3,895	16,45
ZnTa	3,242	113,55	161,265	89,98	48,325	114,9	4,5	4,438	41,655
ZnW	3,172	173,55	292,345	114,935	87,465	227,4	5	4,767	27,47
ZnRe	2,972	202,05	340,25	150,4	87,35	252,9	4,75	4,69	63,05
ZnOs	2,962	230,05	415,85	126,15	154,6	354,9	4,75	4,76	-10,45
ZnIr	3,512	196,05	321,15	133,75	135,05	292,4	4,5	4,61	-1,3
ZnAu	3,632	105,05	127,37	94,24	28,05	61,9	2,5	2,58	66,19
PdHf	3,196	72,9	125,6	51,05	34,65	96,5	5,125	5,165	16,4
PdTa	3,251	112,9	161,665	89,68	48,075	115,5	5,625	7,708	41,605
PdW	3,181	172,9	292,745	114,635	87,215	228	6,125	6,037	27,42
PdRe	2,981	201,4	340,65	150,1	87,1	253,5	5,875	5,96	63
PdOs	2,971	229,4	416,25	125,83	136,35	355,5	5,875	6,03	-10,5
PdIr	3,521	195,4	321,55	133,45	134,8	293	5,625	5,88	-1,35
PdAu	3,641	104,4	127,77	93,94	27,8	62,5	3,625	3,85	66,14
HfTa	3,245	150	224,165	115,83	69,125	166	6	6,983	46,705
HfW	3,175	210	355,245	140,785	108,265	278,5	6,5	7,312	32,52
HfRe	2,975	238,5	403,15	176,25	108	304	6,25	7,235	68,1
HfOs	2,965	266,5	478,75	152	157,4	406	6,25	7,305	-5,4
HfIr	3,515	232,5	384,05	159,6	155,85	343,5	6	7,155	3,75
HfAu	3,635	141,5	190,27	120,09	48,85	113	4	5,125	71,24
TaW	3,23	250	391,31	179,415	121,69	297,5	7	7,856	57,725
TaRe	3,03	278,5	439,215	214,88	121,575	323	6,75	7,778	93,305
TaOs	3,02	306,5	514,815	190,63	170,825	425	6,75	7,848	19,808
TaIr	3,57	272,5	420,115	198,23	169,275	362,5	6,5	7,698	28,955
TaAu	3,69	181,5	226,335	158,72	62,275	132	4,5	5,668	96,445
WRe	2,96	338,5	570,295	239,835	160,715	435,5	7,25	8,107	79,12
WOs	2,95	366,5	645,895	215,585	209,965	537,5	7,25	8,177	5,52
WIr	3,5	332,5	551,195	223,185	208,415	475	7	8,027	14,77
WAu	3,62	241,5	357,415	183,675	101,415	244,5	5	5,997	82,26
ReOs	2,75	395	693,8	251,05	209,85	563	7	8,1	41,2
ReIr	3,3	361	599,1	258,65	208,3	500,5	6,75	7,95	50,35
ReAu	3,42	270	405,32	219,14	101,3	270	4,75	5,92	117,84
OsIr	3,29	389	674,7	234,4	257,55	602,5	6,75	8,02	-23,15
OsAu	3,41	298	480,92	194,89	150,55	372	4,75	8,49	44,34
IrAu	3,96	264	386,22	202,49	149	309,5	4,5	5,84	53,49

Tableau IV.7 : Valeurs prédites des binaires des métaux de transition

	a prédit	c prédit	B prédit	C11 prédit	C12 prédit	C44 prédit	E prédit	Ecoh prédit	C11-C44 prédit
ZrNbB2	3,131	3,261	257,235	550,145	78,04	185,626	565,904	24,667	-107,586
ZrHfB2	3,147	3,479	263,027	606,387	67,237	274,073	494,837	24,584	-206,836
ZrTaB2	3,14	3,182	272,314	528,239	123,732	147,338	523,889	32,182	-23,606
ZrWB2	3,915	3,655	281,828	542,669	141,847	216,874	525,05	24,468	-75,026
ZrReB2	3,044	5,268	308,563	646,271	107,198	265,787	563,988	25,532	-158,589
ZrOsB2	3,915	3,613	285,784	578,261	117,971	163,758	475,017	24,865	-45,787
NbHfB2	3,096	3,612	265,641	568,325	82,884	210,044	564,066	24,88	-127,16
NbTaB2	3,089	3,315	274,928	490,177	139,38	83,309	593,118	32,477	56,07
NbWB2	3,865	3,789	284,442	504,606	157,495	152,845	594,281	24,763	4,649
NbReB2	2,993	5,402	311,177	608,209	122,846	201,758	633,217	25,828	-78,913
NbOsB2	3,865	3,746	288,398	540,199	133,619	99,729	544,246	25,160	33,889
HfTaB2	3,105	3,533	280,720	546,419	128,576	171,756	522,051	32,394	-43,18
HfWB2	3,88	4,006	290,234	560,848	146,691	241,292	523,214	24,680	-94,600
HfReB2	3,009	5,619	316,969	664,451	112,042	290,205	562,150	25,745	-178,163
HfOsB2	3,88	3,964	294,190	596,441	122,815	188,176	473,18	25,077	-65,361
TaWB2	3,873	3,709	299,521	482,700	203,177	114,557	552,266	32,278	88,629
TaReB2	3,002	5,322	326,256	586,303	168,538	163,471	591,202	33,342	5,067
TaOsB2	3,873	3,667	303,478	518,293	179,311	61,442	502,231	32,675	117,869
WReB2	3,8	5,796	335,77	600,732	186,653	233,006	592,365	25,628	-46,353
WOsB2	4,649	4,14	312,991	532,722	197,426	130,977	503,394	24,961	66,448
ReOsB2	3,8	5,753	339,726	636,325	162,777	179,891	542,33	26,025	-17,114

Tableau IV.8 : Valeurs prédites des ternaires de diborure de métaux de transition

IV.3.2.7.a La validation des équations pour la base de données initiale (tableau IV.1, IV.2) :

A fin de valider notre modèle de prédiction il est important de comparer les résultats de nos calculs à ceux de la littérature déjà existants.

Nous remarquons que très peu d'étude ont été réalisées sur l'ensemble de ces éléments prédits.

Cependant nous avons trouvé quelques données sur certain nombre de matériaux les résultats comparais sont donnés sur les tableaux (IV.9.a, IV.9.b).

Nous remarquons que les valeurs prédits sont dans la majorité des cas en bon accord avec ceux de la littérature.

Ainsi nous pouvons avec une marge d'erreur dire que notre modèle peu être bon. De même pour les ternaires tels qu'ils sont représentés sur le tableau (IV.10).

	a(Å) calculé	a(Å) prédit	B(GPa) calculé	B(GPa) prédit	E calculé	E prédit	H calculé	H prédit	E _{coh} calculé	E _{coh} prédit
Cu	3,181	3,181	37,500	37,500	45,200	45,200	3,000	3,000	3,490	3,490
Zn	3,184	3,184	37,100	37,100	44,800	44,800	2,500	2,500	1,350	1,350
Pd	3,202	3,202	35,800	35,800	46,000	46,000	4,750	4,750	3,890	3,890
Hf	3,19	3,190	110,000	110,000	147,000	147,000	5,500	5,500	6,440	6,440
Ta	3,3	3,300	190,000	190,000	185,000	185,000	6,500	6,500	7,527	7,527
W	3,16	3,160	310,000	310,000	410,000	410,000	7,500	7,500	8,185	8,185
Re	2,76	2,760	367,000	367,000	461,000	461,000	7,000	7,000	8,030	8,030
Os	2,74	2,740	423,000	423,000	665,000	665,000	7,000	7,000	8,170	8,170
Ir	3,84	3,840	355,000	355,000	540,000	540,000	6,500	6,500	7,870	7,870
Au	4,08	4,080	173,000	173,000	79,000	79,000	2,500	2,500	3,810	3,810

	C ₁₁ calculé	C ₁₁ prédit	C ₁₂ calculé	C ₁₂ prédit	C ₄₄ calculé	C ₄₄ prédit	C ₁₂ -C ₄₄ calculé	C ₁₂ -C ₄₄ prédit
Cu	61,600	61,600	24,500	24,500	15,900	15,900	8,600	8,600
Zn	62,300	62,300	25,500	25,500	14,100	14,100	11,400	11,400
Pd	63,100	63,100	24,900	24,900	13,600	13,600	11,300	11,300
Hf	188,100	188,100	77,200	77,200	55,700	55,700	21,500	21,500
Ta	260,230	260,230	154,460	154,460	82,550	82,550	71,910	71,910
W	522,390	522,390	204,370	204,370	160,830	160,830	43,540	43,540
Re	618,200	618,200	275,300	275,300	160,600	160,600	114,700	114,700
Os	769,400	769,400	226,800	226,800	259,100	259,100	-32,300	-32,300
Ir	580,000	580,000	242,000	242,000	256,000	256,000	-14,000	-14,000
Au	192,440	192,440	162,980	162,980	42,000	42,000	120,980	120,980

Tableau IV.9.a : La validation du modèle pour les éléments de transition.

	a(Å) calculé	a(Å) prédit	c(Å) calculé	c(Å) prédit	B(GPa) calculé	B(GPa) prédit	E calculé	E prédit	E _{coh} calculé	E _{coh} prédit
ZrB2	3,149	3,182	3,516	3,128	254,000	254,621	489,000	496,675	24,219	24,372
NbB2	3,089	3,081	3,300	3,395	260,000	259,849	637,000	635,133	25,000	24,963
HfB2	3,142	3,112	3,476	3,830	272,000	271,433	500,000	493,000	24,936	24,797
TaB2	3,098	3,098	3,241	3,236	290,000	290,008	551,000	551,103	39,990	39,992
WB2	4,647	4,649	4,205	4,183	309,000	309,035	553,000	553,429	24,555	24,564
ReB2	2,900	2,906	7,475	7,409	362,400	362,505	630,000	631,301	26,667	26,693
OsB2	4,652	4,649	4,066	4,098	317,000	316,948	454,000	453,360	25,371	25,358

	C ₁₁ calculé	C ₁₁ prédit	C ₁₂ calculé	C ₁₂ prédit	C ₄₄ calculé	C ₄₄ prédit	C ₁₂ -C ₄₄ calculé	C ₁₂ -C ₄₄ prédit
ZrB2	568,000	588,208	57,000	62,393	248,000	249,655	-191,000	-187,262
NbB2	517,000	512,083	95,000	93,688	122,000	121,597	-27,000	-27,910
HfB2	643,000	624,567	77,000	72,081	300,000	298,491	-223,000	-226,410
TaB2	468,000	468,271	185,000	185,072	45,000	45,022	140,000	140,050
WB2	496,000	497,130	221,000	221,302	184,000	184,093	37,000	37,209
ReB2	700,910	704,335	151,090	152,004	281,640	281,920	-130,550	-129,916
OsB2	570,000	568,315	174,000	173,550	78,000	77,862	96,000	95,688

Tableau IV.9.b : La validation du modèle pour les diborure.

En comparant les valeurs calculées de la base de données initiale (tableau IV.1, IV.2) avec les valeurs prédites, des deux tableaux (Tableau IV.9.a, IV.9.b), on remarque que les valeurs calculées et les valeurs prédites sont proches et égales dans la plupart des cas.

D'où on en déduit l'exactitude et la validation des équations du modèle.

IV.3.2.8. La validation des ternaires prédits :

$\text{Os}_x\text{TM}_{1-x}\text{B}_2$ (x=0.5)	a(Å) calculé	a(Å) prédit	c(Å) calculé	c(Å) prédit	B(GPa) calculé	B(GPa) prédit	E(GPa) calculé	E(GPa) prédit
$\text{Os}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{B}_2^a$	4,649	4.659	4,14	4.1231	312,991	306	503,394	569
$\text{Os}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{B}_2^a$	3,8	4.6019	5,753	4.0624	339,726	328	542,33	577

C_{11} calculé	C_{11} prédit	C_{12} calculé	C_{12} prédit	C_{44} calculé	C_{44} prédit
564	532,722	171	197,426	190	130,977
625	636,325	151	162,777	169	179,891

^aRéférence[10]

Tableau IV.10 : La validation des ternaires prédit

IV.4 Référence :

- [1] : Paul Arnaud, Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, Nicolas Brosse, *Chimie Organique 1^{er} cycle/Licence, PCEM, Pharmacie , Cours, QCM et applications*, Dunod, 8 juillet 2004, Broché, 710 p.
- [2] : S. Ganeshan *, S.L. Shang, Y. Wang, Z.-K. Liu, Effect of alloying elements on the elastic properties of Mg from first-principles calculations, *Acta Materialia* 57 (2009) 3876–3884
- [3] : N. Singh, Structural phase transformation of Cu, Pd and Au using transition metal pair potential, *Physica B* 269 (1999) 211}220
- [4] : Juarez L.F. Da Silva, Catherine Stampfl, Matthias Scheffler, Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations, *Surface Science* 600 (2006) 703–715
- [5] : Erjun Zhao, Zhijian Wu, Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first principles, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 2814–2827
- [6] : Xinghong Zhang, Xiaoguang Luo, Jiecai Han, Jinping Li, Wenbo Han, Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations, *Computational Materials Science* 44 (2008) 411–421
- [7] : A.K.M.A. Islam, F.N. Islam, M.S. Iqbal, Abraham F. Jalbout, Ludwik Adamowicz, Elastic and electronic properties of BeB₂ in comparison to superconducting MgB₂ and NbB₂, *Solid State Communications* 139 (2006) 315–320
- [8] : NupinderjeetKaur, RajneeshMohan, N.K.Gaur, R.K.Singh, Cohesive and thermal properties of transition metal diborides, *Physica B* 404 (2009) 1607–1610
- [9] : Xianfeng Hao, Yuanhui Xu, Zhijian Wu, Defeng Zhou, Xiaojuan Liu, Jian Meng, Elastic anisotropy of OsB₂ and RuB₂ from first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 413–417
- [10] : Xianfeng Hao, Zhijian Wu, Yuanhui Xu, Defeng Zhou, Xiaojuan Liu and Jian Meng, Trends in elasticity and electronic structure of 5d transition metal diborides : first-principles calculations, *J.Phys. : Condens. Matter* 19 (2007) 196212 (15pp).
- [11] : Xiaohong Zhang, Gregory E. Hilmas, William G. Fahrenholtz, Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB₂, *Materials Letters* 62 (2008) 4251–4253
- [12] : S. Otani, M.M. Korsukova, T. Mitsuhashi, Floating zone growth and high-temperature hardness of NbB₂ and TaB₂ single crystals, *Journal of Crystal Growth* 194 (1998) 430–433

[13] : G.E. Grechnev, A.V. Fedorchenko, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, V.B. Filippov, A.B. Lyashchenko, A.V. Evdokimova, Electronic structure and magnetic properties of transition metal diborides, *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2009) xxx–xxx

[14] : Armando Fernhdez Guillermet, Giiran Grimvall, Bonding properties and vibrational entropy of transition metal MeB, (AIB,) diborides, *Journal of the Less-Common Metals*, **169(1991) 257-281**

[15] : Xiaoling Zhu, Dehua Li, Xinlu Cheng, Elasticity properties of the low-compressible material ReB₂, *Solid State Communications* 147 (2008) 301–304

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre du « **Génome de matériaux** » destiné à la conception de nouveaux matériaux en utilisant les techniques du Datamining.

Dans ce travail on présente les principales motivations, on déduit comment la combinaison de deux domaines importants dans la physique : la mécanique quantique et le data mining (ACP et PLS), nous a permis d'étudier les propriétés élastiques des métaux de transition et de prédire des propriétés des matériaux qui n'ont pas été calculées avant, et qui sont dans la majorité des cas hypothétiques.

L'utilité de cette approche d'informatique de matériaux ne se limite pas à l'interprétation des observations expérimentales qui existent, mais elle pourrait être utilisée pour la conception de nouveaux revêtements qui n'ont pas été étudiés expérimentalement.

Ce processus de conception de nouveaux matériaux se divise en trois étapes majeures :

- ♥ La première étape est la récolte de données afin de construire une base de données.
- ♥ La deuxième étape c'est l'analyse de ces données par des techniques du Datamining.
- ♥ La troisième et la dernière étape est la sélection des matériaux avec des propriétés désirés pour concevoir de nouveaux revêtements.

Premièrement, nous avons construit une base de données qui tient compte des différentes propriétés élastiques des éléments et des diborures de métaux de transitions. Ces données tirées à partir de calcul du premier principe sont considérées comme données d'entrée pour le calcul.

Deuxièmement, en utilisant des modèles informatiques et des techniques du Data mining, l'analyse en composante principale (ACP), et la régression aux moindres carrés partiels (PLS), ont été appliquées pour prédire de nouveaux matériaux.

Les résultats obtenus vérifient ce qu'on dit du data mining, comme étant l'un des développements révolutionnaires dans la décennie qui vient, et a été choisi comme l'un des 10 technologies qui vont changer le monde.