

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par : ALLAOUI Sara

THÈME

Analyse des données des composés à base de lanthane

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Rayane Karim</i>	<i>MCA</i>	<i>UATL</i>	<i>Président</i>
<i>Hamdi Fatima Zohra Karima</i>	<i>MAA</i>	<i>UATL</i>	<i>Examineur</i>
<i>Benmoulai Hebboul Zoulikha</i>	<i>MCA</i>	<i>UATL</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Lefkaier Iben Khaldoun</i>	<i>Professeur</i>	<i>UATL</i>	<i>Co-Rapporteur</i>

Année Universitaire 2019-2020

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents, Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

À mes sœurs, et mes frères, Je vous souhaite du succès et du bonheur, et j'espère aussi vous voir réaliser vos rêves à l'avenir.

À mes chers professeurs, tous les professeurs de département science de la matière.

À mes chers amies, Messouda Bouziani, Fatima Lbgaa, Amina Chouireb merci pour les bons moments qui nous avons passé ensemble.

Allaoui Sara

Avant Propos

Tous les éloges et les remerciements à notre **DIEU Allah** le tout puissant qui nous a donné le courage, la patience et la force pour mener ce travail jusqu'à sa fin.

Ce travail a été réalisé au laboratoire physicochimie des matériaux LPCM de UATL, dirigé par Monsieur *TAOUTI Med Benaballah* et au laboratoire de génie des procédés dirigé par Monsieur *ALLAOUI Omar* Université Amar Telidji de Laghouat, je tiens à les remercier tous d'avoir accueilli dans leurs laboratoires, Je suis très reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie tout particulièrement avec ma plus sincère gratitude mes directeurs de thèse Monsieur *LEFKAIER Iben Khaldoun* Professeur et directeur du laboratoire physique des matériaux LPM et Madame *BENMOULAI HEBBOUL Zoulikha*, maître de conférences à l'université Amar Telidji de Laghouat qui ont fait preuve de patience, d'enthousiasme, pour leurs multiples conseils et pour tout le temps qu'ils ont consacré à diriger ce mémoire. Nous avons pu bénéficier de leurs expériences et leurs compétences.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur *RAYANE Karim*, Maître de conférences génie mécanique Faculté de technologie à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury, et à Madame *HAMDI Fatima Zohra Karima*, maître assistant chargé de cours au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur d'être l'examinatrice de ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur *GUELLOUMA Younes* Maître de conférence département informatique faculté des Sciences à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir consacrer un peu de son temps pour nous expliquer le datamining.

Et enfin un grand merci à l'ensemble des membres du LPCM et LPM qui par leurs compétences et leurs gentillesse nous ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère agréable.

Plus je lis sur le virus (Coronavirus), sur les stratégies de lutte, sur le confinement et ses conséquences à terme, plus je trouve la controverse, et plus je suis dans l'incertitude. Alors il faut supporter toniquement l'incertitude. L'incertitude contient en elle le danger et aussi l'espoir.

EDGAR Morin

Liste des figures

La figure	Le titre de la figure	La page
1.	<i>J.P. Benzécri</i>	1
I.1	La famille des lanthanides	5
I.2	Photo du lanthane	6
I.3	Schématisation des bandes d'énergie dans un solide (semi-conducteur)	9
I.4	Courbe de déformation	9
I.5	Les contraintes mécaniques simples	10
I.6	Screeplot de XLSTAT	15
I.7	Cercle de corrélation de XLSTAT	17
I.8	Biplot des observations	21
I.9	Biplot des observations et des variables	23
II.1	La solution colloïdale obtenue après sonication de la poudre LaN ₂ Li	27
II.2	La solution colloïdale obtenue après sonication de la poudre LaN ₂ Na	28
	A- Sans traitement thermique	
	B- Après traitement thermique à 400°C	
II.3	Analyse MEB de la poudre LaN ₂ Na	29
	A- Image MEB de la poudre avant traitement thermique	
	B- analyse EDS de la poudre avant traitement thermique	
	C et D Images MEB de la poudre après traitement thermique à 400°C	
II.4	Les spectres IR	30
II.5	Images MEB	31
	A, B, et C la poudre LaNH (ETOH) (400)	
	D, E, et F la poudre LaNH (400)	

Liste des tableaux

Le tableau	Le titre de tableau	La page
I.1	Bases de données des composées de lanthane Eg : Energie de gap ; K : module de compressibilité ; G : module de cisaillement ; GS : groupe spatial et son numéro (num), d : densité	12
I.1 suite	Bases de données des composées de lanthane Eg : Energie de gap ; K : module de compressibilité ; G : module de cisaillement ; GS : groupe spatial et son numéro (num), d : densité	13
I.2	Variation des variables principales	14
I.3	Valeurs Propre et variabilité des composantes principales	15
I.4	Vecteurs propres.	16
I.5	Coordonnées des variables.	16
I.6	Cosinus carrés des variables	18
I.7	Contributions des variables (%)	19
II.1	Résumé de synthèse des composés La (IO ₃) ₃ caractérisés	27

La liste des abréviations

ACP	Analyse En Composantes Principales
LPCM	Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux de laghouat
Eg	Energie De Gap
K	Module De Compressibilité
G	Module De Cisaillement
GS	Groupe Spatial
d	Densité
FTIR	La Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier
MEB	Le Microscope Electronique A Balayage
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
DRX	Diffraction des Rayons X
LGP	Laboratoire de Génie des Procédés
ONL	Optique Non Linéaire
IR	Infra-Rouge

Sommaire

<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	1
<i>Partie I : LE LANTHANE : PROPRIÉTÉS ET ANALYSE DE DONNÉES DE SES COMPOSÉS</i>	
I.1. Le lanthane: élément chimique et abondance	5
I.2. Utilisation du Lanthane	7
I.3. Les iodates de Lanthane : analyse de données ACP	8
I.3.1. Les variables	8
I.4. Analyses en composant principales des composés du lanthane	11
I.4.1. Statistique descriptive	11
I.4.2. Analyse en Composantes Principales	14
I.5. Conclusion	24
Références bibliographiques	24
<i>Partie II : RECHERCHE DES IODATES DE LANTHANE NANOMÉTRIQUES</i>	
II.1. Introduction	26
II.2. Le choix des méthodes de caractérisation	26
II.3. Rappel sur la méthode de synthèse des différents composés La (IO₃)₃ caractérisés	27
II.4. Résultats et discussions	27
II.5. Conclusion	32
Références bibliographiques	32
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	33
ANNEXE 1	
ANNEXE 2	
Résumés	

Introduction
générale

Il n'y a pas très longtemps, on ne pouvait pas traiter un tableau de 3000 lignes et 300 colonnes. L'apparition et le développement des ordinateurs a du coup levé cet obstacle de calcul, et a permis la conservation et l'exploitation des grandes masses de données. Cette amélioration continue de l'outil informatique a fortement contribué au développement et à la vulgarisation de nombreuses méthodes statistiques, devenues maintenant d'usage assez courant. [1]

Aujourd'hui, une énorme quantité de données et d'informations est disponible pour tout le monde. En fait, le développement des calculateurs et des capacités de stockage a conduit à la croissance exponentielle des quantités d'information collectées et qui peuvent être stockées dans de nombreux types de bases de données et des référentiels d'information, en plus d'être disponibles sur Internet ou sous forme imprimée. Avec une telle quantité de données, il existe un réel besoin pour des techniques puissantes permettant l'interprétation de ces données qui dépasse la capacité de l'humain lors de la compréhension et la prise de décision.

Les méthodes d'analyse de données ou le data mining traduit en français par extraction de connaissance à partir de données.

Ont commencées à être développées dans les années 50 poussées par le développement de l'informatique et du stockage des données qui depuis n'a cessé de croître.

L'analyse de données a surtout été développée en France par J.P. Benzécri qui a su par l'analyse des

correspondances représenter les données de manière simple et interprétable.

C'est un nouveau champ situé au croisement de la statistique et des technologies de l'information dont le but est de découvrir des structures dans de vastes ensembles de données. [2]. La statistique exploratoire s'appuie sur des techniques descriptives et graphiques. Elle est généralement décrite par la statistique descriptive qui regroupe des méthodes exploratoires simples, uni- ou bidimensionnelle (moyenne, moments, quantiles, variance, corrélation, ...) et la statistique exploratoire multidimensionnelle. L'analyse de données s'inscrit dans ce cadre de la statistique exploratoire multidimensionnelle. Les

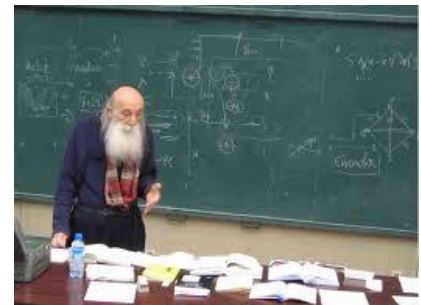
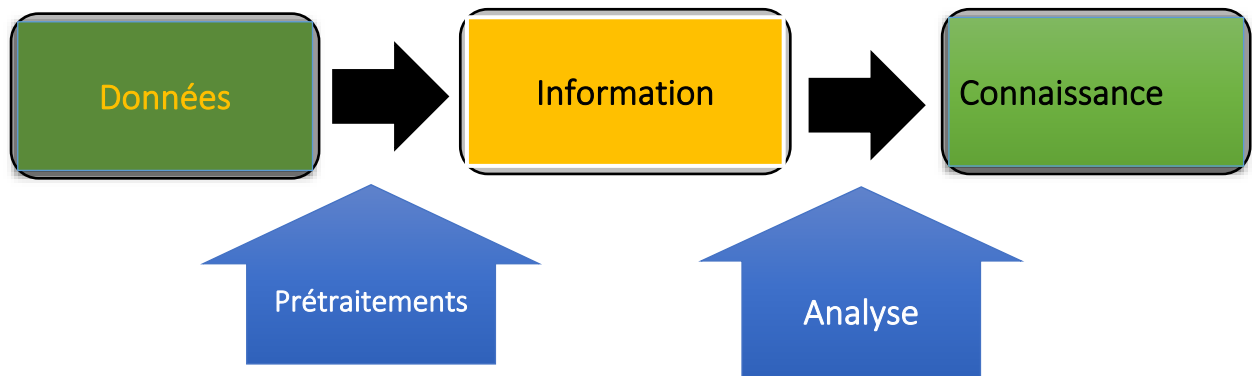


Fig 1: J.P. Benzécri

méthodes développées sont maintenant souvent intégrées avec des méthodes issues de l'informatique et de l'intelligence artificielle.

L'organigramme suivant résume et explique brièvement le datamining :



On peut regrouper les objectifs des méthodes de Data Mining en quatre grandes fonctions [3] :

- Classifier : on examine les caractéristiques d'un nouvel objet pour l'affecter à une classe prédéfinie. Les classes sont bien caractérisées et on possède un fichier d'apprentissage avec des exemples préclassés. On construit alors une fonction qui permettra d'affecter à telle ou telle classe un nouvel individu.
- Estimer : la classification se rapporte à des événements discrets (par exemple : le patient a été ou non hospitalisé). L'estimation, elle, porte sur des variables continues (par exemple : la durée d'hospitalisation).
- Segmenter : il s'agit de déterminer quelles observations vont naturellement ensemble sans privilégier aucune variable. On segmente une population hétérogène en un certain nombre de sous-groupes plus homogènes (les clusters). Dans ce cas, les classes ne sont pas prédéfinies.
- Prédire : cette fonction est proche de la classification ou de l'estimation, mais les observations sont classées selon un comportement ou une valeur estimée futurs. Les techniques précédentes peuvent être adaptées à la prédiction au moyen d'exemples d'apprentissage où la valeur à prédire est déjà connue. Le modèle, construit sur les données d'exemples et appliqué à de nouvelles données, permet de prédire un comportement futur.

Le Data mining regroupe un ensemble de théories et d'algorithmes qui restent ouverts aux différents domaines d'applications, dont nous citons [4] :

- **Médecine et Pharmaceutique :**
 - . Diagnostique assisté par ordinateur (CAD) à travers des systèmes experts.
 - . Explication ou prédiction de la réponse d'un patient à un traitement.
 - . Identification des thérapies à succès (combinaison de prescriptions).
 - . Étude des corrélations entre le dosage dans un traitement et l'apparition d'effets secondaires.
- **Banques et Finances :**
 - . Détection d'usage frauduleux de cartes bancaires.
 - . Gestion du risque lié à l'attribution de prêts par le scoring.
 - . Découverte de relations cachées entre les indicateurs financiers.
 - . Détection de règles de comportement boursier par l'analyse des données du marché.
- **Vente, Distribution et Marketing :**
 - . Détection d'associations de comportements d'achat.
 - . Découverte de caractéristiques de clientèle.
 - . Prédiction de probabilité de réponse aux campagnes de mailing.
- **Bourse :**
 - . Analyse du cours de la bourse pour pouvoir passer des ordres automatiques de transactions boursières.

Il existe de nombreux logiciels de datamining tels que Statistica, XLSTAT, SPSS, Clémentine... Tous ont la méthodologie en commun : il faut trouver un domaine, construire une base, définir des questions ouvertes et le problème général. Une fois ces étapes accomplies, en rentrant (input) dans le logiciel les requêtes de la base, il en sortira, en principe, les réponses aux questions posées (après une brève analyse des résultats - output).

Parmi les nombreuses techniques d'analyses des données on s'intéresse dans notre travail à l'utilisation d'analyse en composantes principales « ACP » (Voir Annexe 1) pour exploiter des nouvelles applications sur une famille très spécifique de matériaux à base de lanthane cette dernière est connue pour ses propriétés et ses vastes domaines d'applications physiques et médicales.

Dans le premier chapitre intitulé *Le lanthane : Propriétés et analyse de données de ses composés* on a fait une application ACP sur la famille des composés à base de lanthane

(sulfate, borate, oxyde et iodate...), c'est l'une des méthodes issues de l'analyse de données peuvent également servir de statistique prédictive.

Dans le deuxième chapitre *Recherche des iodates de lanthane nanométriques* nous nous sommes intéressés à faire la caractérisation de quelques composés déjà synthétisés au laboratoire physicochimie des matériaux LPCM de l'UATL en 2019 [5].

Et pour finir sont données les conclusions des travaux réalisées et les perspectives.

Le matériels et les méthodes expérimentales qui ont été principalement utilisées sont présentées en annexes.

Références bibliographiques

- [1] S. AMBAPOUR, "Introduction à l'analyse des données", Bureau D'application Des Méthodes Statistiques Et Informatiques "BAMSI", 2003
- [2] G. SAPORTA, "Introduction au Data Mining et à l'apprentissage statistique", CNAM 292 rue Saint Martin, F-75003 Paris ; <http://cedric.cnam.fr/~saporta> consulté le 29/04/2020
- [3] H. BENAMAR, "Etude Exploratoire D'outils Pour Le Data Mining", Mémoire de Master, UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES, 2007
- [4] S. CHAOUCH, A. DEBBAB, "Etude Comparative Des Principaux Outils Open Source De Datamining", Mémoire Master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaghanem 2014/2015
- [5] A. GHOZLANE, A. TOUHAMI, "Synthèse et caractérisation de quelques composés nanométriques pour l'application en ONL", Mémoire de Master ; Université Amar Telidji, LAGHOUAT, 2019

Partie I

Le lanthane :

Propriétés et

analyse de données

de ses composés

I.1. Le lanthane : élément chimique et abondance

Le lanthane est un élément chimique faisant partie de la famille des lanthanides. Ces derniers, classés comme terre rares, possèdent des propriétés physicochimiques extrêmement proches au lanthane, d'où l'origine de nom de cette famille. La découverte et isolement des éléments lanthanides sous forme très pure a été un véritable challenge pour les chimistes du XVIIIème siècle. L'École scandinave, d'une part, sous l'impulsion de Gadolin, a été très active dans la découverte des lanthanides, ce qui explique que la plupart de ces métaux ont été nommés en référence à la culture nordique. L'Université Française, d'autre part, par Lecoq de Boisbaudran, a tenu un rôle de premier plan dans l'isolement de plusieurs lanthanides [1].

Les terres rares ont tous des propriétés comparables. Les terres rares sont essentiellement présentes dans trois types de minerai : la monazite, la bastnaésite et la loparite [2]. Le lanthane existe dans ces minerais sous sa forme d'oxyde naturel La_2O_3 avec des taux respectifs de 24%, 32% et 28% [3].

Le lanthane (du grec « *lanthano* », être caché), découvert par C.G. Mosander en 1839, est le premier élément des lanthanides dans le tableau périodique (figure I-1). Son numéro atomique est 57 et se situe sur la sixième période, dans la troisième colonne. Il a pour configuration électronique :

$^{57}\text{La} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Qui s'écrit aussi $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ [2].

Dans le tableau périodique (figure I-1), les lanthanides forment le bloc f sauf le lutécium (Lu), qui appartient au bloc d.

H	D T																He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra	A																																													
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	

Fig. I-1 : La famille des lanthanides

Il est brillant avec un éclat argenté et s'oxyde facilement et ternit en quelques jours au contact de l'air (figure I-2). Il réagit avec l'eau en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène. Il réagit également avec les oxydants et s'enflamme facilement.



Fig. I-2 : Photo du lanthane

Il existe 39 isotopes du Lanthane actuellement connus de nombre de masse variant de 117 à 155. Parmi ces 39 isotopes du Lanthane, seuls deux sont présents dans la nature [4] :

- L'isotope ayant pour nombre de masse $A = 138$ avec une abondance molaire de 0,09%.

Période radioactive : 105 milliards d'années.

Type de radioactivité : bêta moins

- L'isotope ayant pour nombre de masse $A = 139$ avec une abondance molaire de 99,91%. C'est le seul isotope stable du Lanthane.

Ainsi, le lanthane est un élément monoisotopique mais pas mononucléidique. On attribue au lanthane une masse atomique standard de 138,905 47(7) u.

Les ions lanthanides se caractérisent par une couche électronique 4f incomplète et des couches externes 5s, 5p et 6s entièrement remplies. Les électrons de la couche 4f sont protégés par les couches 5s, 5p et 6s qui jouent un rôle d'écran. Cette configuration électronique conduit à des propriétés optiques qui ne peuvent être observées avec les autres ions métalliques.

Les ions lanthanides émettent dans le rouge, le vert et le bleu, ce qui présente un intérêt pour les applications dans le visible.

Ils ont été retenus pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes :

- Spectres d'absorption et d'émission étroits.
- Durées de vie longues.
- Longueurs d'onde intéressantes pour les applications en télécommunications.

Il est important par ailleurs de noter que l'abondance du lanthane comme minerai naturel sur terre est très faible. En effet, le taux d'abondance des terres rares dans la croûte

terrestre est de 150 ppm (0,015 %) en teneur d'oxyde. Le lanthane se classe 28ème élément en termes d'abondance avec un taux de 18 ppm ce qui donne un taux de 12% des terres rares. En termes de consommation, le lanthane et le cérium constituent à eux seuls un taux partagé de 65% parmi les terres rares consommés actuellement [3].

I.2. Utilisation du Lanthane

Parmi les utilisations des terres rares dans la fabrication des aimants, dans les télévisions en couleur, les pots catalytiques, les batteries des téléphones portables, les alliages magnétiques, les ampoules basse consommation. Elles ont, aussi, de nombreuses applications médicales.

Le développement de certaines technologies comme la catalyse, la métallurgie, l'optique, les industries électroniques ont augmenté l'utilisation du lanthane.

Le lanthane impur est utilisé dans des alliages métalliques tels que le mischmétal, dont le lanthane est un constituant majeur, cet alliage est employé dans les pierres de briquet.

Le lanthane est aussi utilisé dans l'industrie pétrolière comme catalyseur de craquage de pétroles lourds.

Le lanthane est utilisé sous forme d'alliage comme cathode dans les batteries nickel-hydrure métallique (NiMH). Ces batteries ont surtout été utilisées dans les véhicules hybrides et dans les équipements électroportatifs, toutefois le coût de leur utilisation à des fins de stockage d'énergie renouvelable est très élevé, ce qui limite leur utilisation.

On trouve aussi l'une des principales applications du lanthane en optique. L'Oxyde de lanthane III, de formule La_2O_3 , est utilisé dans les procédés de fabrication de certaines qualités de verres optiques qui ont des propriétés réfractrices spécifiques, d'où un indice de réfraction élevé. Ces derniers sont utilisés pour construire des lentilles et des appareils photos coûteux [4].

Le phosphate de Lanthane, de formule LaPO_4 , peut être formé à partir d'Oxyde de Lanthane, ou encore à partir de Chlorure de Lanthane (LaCl_3) et d'acide phosphorique. Parmi les applications les plus connues, on peut notamment citer son utilisation en tant que composé fluorescent dans le marquage anti-fraude [4].

On a découvert que les composés du lanthane sont également de bons fertilisants et ont été largement utilisés en agriculture.

En médecine, les isotopes radioactifs de ce métal ont été testés pour le traitement du cancer. Par ailleurs, un nouveau médicament LaCl_3 (Fosrénol) a été proposé pour le traitement de l'insuffisance rénale (chronicrenalfailure CRF).

I.3. Les iodates de Lanthane : analyse de données ACP

Les iodates du lanthane ont été largement étudiés dans la littérature pour leurs propriétés optiques, leurs propriétés physiques (ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique) et pour leurs propriétés chimiques, ils sont également connus pour leurs fenêtres de transparence étendues ainsi que leurs stabilités thermiques (décomposition à environ 470°C) [5].

L'iodate de lanthane possède un polymorphisme. On distingue quatre formes structurales non centrosymétriques : α -La (IO₃)₃ de structure Cc, β -La (IO₃)₃ de structure P21, γ -La (IO₃)₃ de structure P21/c [6], δ -La (IO₃)₃. L'iodate de lanthane possède également deux formes hydratées : La (IO₃)₃(HIO₃) centrosymétrique et La (IO₃)₃(HIO₃)_{1.33} non centrosymétrique.

L'importance des matériaux à base de lanthane attire les recherches sur cette famille, ce qui en résulte une grande bibliographie de données difficiles à visualiser. La méthode d'analyse des données ACP (§ chapitre 1) permet de simplifier la visualisation des données multiples et nombreuses des composés du lanthane, et par la suite avoir une idée précise sur les données des iodates de lanthane par rapport à celles des autres composés. Pour cette fin, nous avons opté à faire une analyse de données à travers le logiciel open source XLSTAT.

Il est important de signaler que nous n'avons pas trouvé dans la littérature des travaux qui concernent les iodates de lanthane nanométriques. Aussi, notre approche suivante se basera sur l'analyse des données des iodates massifs.

Dans notre application nous avons choisi 70 candidats de la famille des lanthanes, selon un choix de cinq propriétés physiques : l'énergie de gap E_g , le module de compressibilité K, le module de cisaillement, la densité et enfin le groupe spatial.

Notre matrice des données contient donc 70 lignes (les candidats) et 5 colonnes (les individus). Le rôle de l'ACP est de trouver une relation entre ces données et faire une projection qui conserve le plus possible de ces données.

I.3.1. Les variables

□ L'énergie de gap E_g :

La théorie des bandes d'énergie n'est qu'une modélisation des valeurs d'énergie permises et non permises des électrons dans un solide. Au vu du principe de Pauli, les chevauchements des niveaux énergétiques des différents atomes proches du solide

donneront des structures de bande d'énergie permises et/ou non permises (figure 4). Les bandes d'énergie non permises sont dites bandes interdites. La théorie des bandes d'énergie explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux [7].

On appelle *gap* la largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies situé entre l'état de plus basse énergie de bandes de conduction (notées BC) et plus haute énergie de bandes de valence (notées BV) (figure I-3). Selon la valeur de ce gap, dite énergie de gap E_g , on distingue : les conducteurs ($E_g=0$, chevauchement entre BC et BV), les semi-conducteurs ($E_g < 3\text{eV}$, BC et BV séparé par un gap), les isolants ($E_g > 3\text{eV}$, BC et BV séparé par un très large gap).

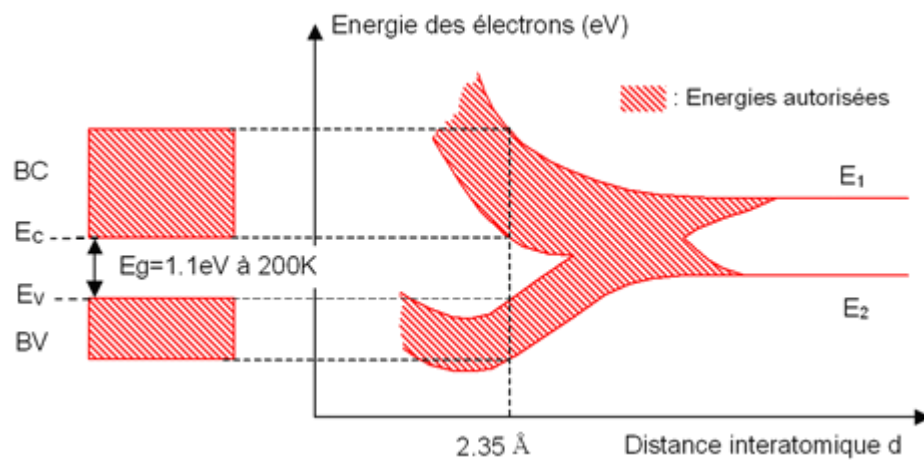
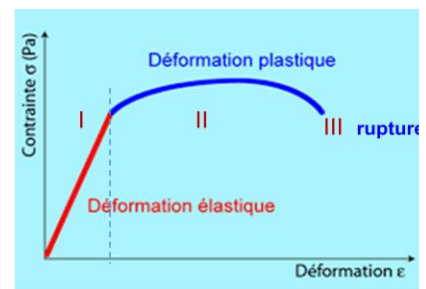


Fig. I-3 : Schématisation des bandes d'énergie dans un solide (semi-conducteur).

□ **Les constantes élastiques :**

Un matériau solide soumis à une charge mécanique se déforme. L'amplitude de la déformation dépend de l'intensité de la charge. La déformation peut être réversible (déformation élastique) si la charge est relativement faible ou non (déformation plastique) si la charge est relativement forte (figure I-4).



I: domaine élastique II: domaine plastique III : rupture

Fig. I-4 : Courbe de déformation

On distingue cinq contraintes ou charges mécaniques de base : traction, compression, cisaillement, flexion et torsion (figure I-5).

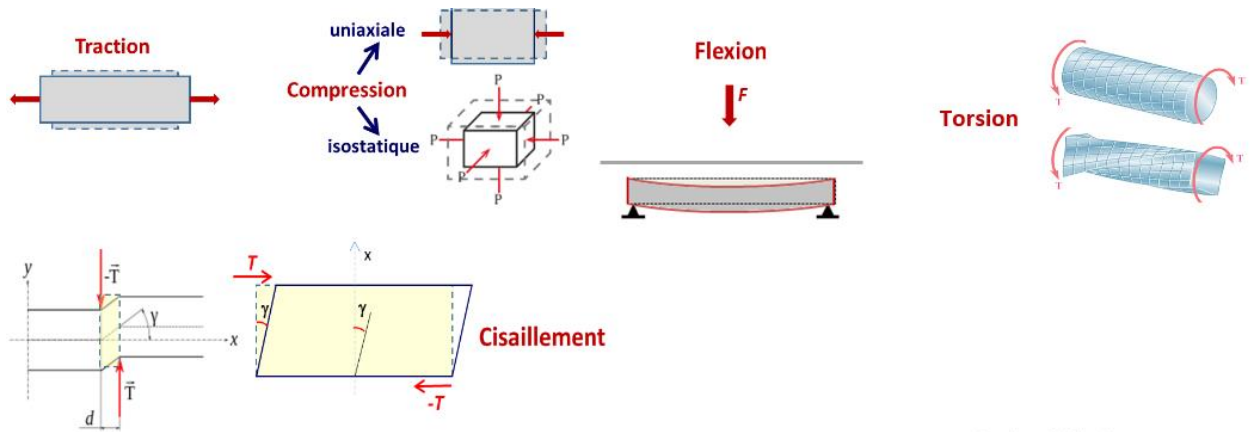


Fig. I-5 : Les contraintes mécaniques simples

Un solide possède trois constantes d'élasticité, dites aussi de rigidité (mesurée en Pa), à savoir :

- **Le module de Young E** : il exprime l'élasticité face à la traction ou à la compression ; déformation uni axiale.
- **Le module de Coulomb G** : connu plus par le nom 'module de cisaillement'. Il exprime l'élasticité face à une contrainte de cisaillement. L'unité de mesure de G est le Pa.
- **Le module de compressibilité K** : connu par le nom 'Bulk modulus', noté aussi B , il exprime l'élasticité face à une contrainte de compression isostatique : le corps se contracte sans changer de forme.

L'élasticité d'un solide est régie par une loi linéaire (figure I-4), dite loi de Hooke [8,9] :

$$\sigma = C\varepsilon \quad (\text{II-1})$$

Où :

σ : Est la charge = la pression exercée par la force appliquée (mesurée en Pa) ;

ε : Est une constante d'élasticité mesurée en Pa ;

Est la déformation relative (sans unité), dite simplement déformation, est la variation relative des formes du solide suite à une contrainte mécanique :

- Pour une contrainte de compression/traction : la déformation est la variation de la longueur initiale et la constante d'élasticité $C=E$;
- Pour une contrainte de cisaillement : la déformation est l'angle γ de déformation du solide et la constante d'élasticité $C=G$;

- Pour une contrainte de compression isostatique : la déformation est la variation relative du volume initiale et la constante d'élasticité $C=K$;

I.4. Analyses en composant principales des composés du lanthane

Pour estimer le potentiel de prédiction de la classification des composés à base de lanthane, on s'intéresse à l'une des méthodes du Datamining, c'est la méthode d'Analyse en Composante Principale « ACP ».

Il est bon de rappeler que l'analyse en composantes principales est utilisée pour extraire et de visualiser les informations importantes contenues dans une table de données multivariées. L'ACP synthétise cette information en composantes principales le long des quelles la variation des données est maximale [10]. En d'autres termes, l'ACP réduit les dimensions d'une donnée multivariée à deux ou trois composantes principales, qui peuvent être visualisées graphiquement, en perdant le moins possible d'information [10].

I.4.1. Statistique descriptive

Nous avons trié un grand nombre d'individu (composés du lanthane) en fonction de la disponibilité des données (données physiques et structurales) [11] (Materiales project). Le tableau I-1 présente notre base des données pour l'analyse ACP, constituée de 270 données numériques.

Tableau I-1. Bases de données des composées de lanthane

Eg: Energie de gap; K: module de compressibilité; G: module de cisaillement; GS: groupe spatial et son numéro (num), d: densité

Composées	E _g (eV)	K (GPa)	G (GPa)	num de GS	d (g/cm ³)	GS	Composées	E _g (eV)	K _{V_{VRH}} (GPa)	G _{V_{VRH}} (GPa)	num de GS	d (g/cm ³)	GS
α-La(IO₃)₃	3,126	90,33	23,36	9	5,519	Cc	LaAgO ₃	0	143,78	42,66	221	7,06	Pm3m
β-La(IO ₃) ₃	1,166	124,57	49,11	4	5,32	P21	La ₂ AgO ₄	0	143,18	49,16	147	6,75	I4/mmm
γ-La(IO ₃) ₃	1,166	124,57	49,11	14	5,11	P21/c	LaNO ₄	1,328	97,33	36,16	62	3,64	Pnma
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃)	1,166	124,57	49,11	14	5,089	P21/c	La ₂ (N ₄ O ₉) ₃	0	62,53	24,79	215	2,3	P4 ₁ 32
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃) _{1,33}	1,166	124,57	49,11	161	4,505	R3c	LaNO ₅	0	93,17	32,74	4	3,58	P2 ₁
La(IO ₃) ₃ ·H ₂ O	1,166	124,57	49,11	14	4,923	P21/c	LaN ₃ O ₁₃	0	66,84	24,82	11	2,5	P2 ₁ /m
AgLa(IO ₃) ₄	2,647	78,50	20,20	9	5,32	Cc	LaN ₃ O ₁₃	0,024	73,51	27,53	11	2,66	P2 ₁ /m
LaVO(IO ₃) ₅	1,7	80,93	22,89	11	5,024	P21 /n	LaCuO ₂	2,551	116,13	44,57	166	5,32	R3m
LaV ₂ O ₆ (IO ₃)	2,54	111,51	39,52	65	4,497	P b c m	La ₂ CuO ₄	0	162,93	65,37	147	6,63	I4/mmm
LaVO ₂ (IO ₃) ₄ ·H ₂ O	2,67	82,13	23,07	4	4,833	P21	LaCuO ₃	0	187,43	68,88	166	7,05	R3c
La(IO ₃) ₃	0	75,84	18,11	67	4,94	Pmmn	La(CuO ₂) ₂	0	164,98	57,76	89	6,36	I4 ₁ /a
La ₂ O ₃	3,532	138,72	57,09	206	5,84	Ia3	LaCuO ₃	0	190,77	69,92	221	7,17	Pm3m
LaO	0	161,04	60,46	225	7,5	Fm3m	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0	148,32	53,9	12	5,96	C2/m
La ₂ O ₃	3,844	116	37	164	6,52	P3m1	La ₂ Cu ₂ O ₅	0	159,73	59,85	85	6,49	P4 ₂ /m
LaO ₂	0,03	123,37	46,15	11	5,34	P2 ₁ /m	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0	148,42	53,87	149	5,96	P312
La ₂ O ₃	3,415	157,42	64,63	12	6,38	C2/m	La ₅ Cu ₅ O ₁₃	0	182,45	68,37	10	7,12	P2/m
La ₂ O ₃	1,634	97,41	38,77	191	4,68	P6/mmm	La ₂ Cu ₂ O ₅	0	178,98	178,98	55	7,09	Pbam
La ₂ O ₃	1,534	101,55	40,11	189	4,82	P62m	La ₂ CuO ₄	0	173,31	69,02	36	6,98	Cmc2 ₁
LaO ₃	0	113,63	35,43	176	4,93	P6 ₃ /m	La ₈ Cu ₇ O ₁₉	0	172,35	65,67	2	6,93	P1

Tableau I-1. suite: Bases de données des composées de lanthane

Eg: Energie de gap; K: module de compressibilité; G: module de cisaillement; GS: groupe spatial et son numéro (num), d: densité

LaO₃	0,022	98,8	32,62	2	4,3	P1	La₂Cu₂O₅	0	170,39	63,85	15	6,84	C2/c
La₂O₃	0,001	102	34	221	5,66	Pm3m	La₂CuO₄	0	144	53	147	7	I4/mmm
La(NO₃)₃	3,126	89,51	35,48	15	2,95	C2/c	La₂CuO₄	0	174,79	69,62	64	7,03	Cmce
La(NO₂)₃	2,187	100,34	39,45	160	3,34	R3m	La₁₂Cu₆O₂₅	0	176,24	70,08	5	7,05	C2
La(NO₅)₃	0,195	60,51	23,21	2	2,29	P1	La₂CuO₄	0	174,03	69,28	42	7,01	Fmm2
LaVO₃	0,998	186,93	82,6	62	6,25	Pnma	La₈Cu₃O₁₆	0	173,87	69,64	2	6,95	P1
LaVO₄	3,122	131,08	55,7	141	4,5	I4 ₁ /amd	La₂Cu₂O₅	0	165,05	61,44	46	6,69	Ima2
La₁₁V₄O₂₆	1,018	140,29	59,01	2	5,32	P1	La₁₂Cu₁₀O₃₁	0	139,92	51,1	5	5,79	C2
La₁₁V₁₂O₃₆	0,8	183,99	80,8	1	6,09	P1	La₁₆Cu₈O₃₁	0,253	166,48	65,65	1	6,81	P1
LaV₃O₉	2,571	128,41	53,72	11	4	P2 ₁ /m	La₃PO₇	4,062	142,44	61,29	8	5,17	Cm
LaVO₄	3,517	145,78	62,35	14	4,89	P2 ₁ /c	La(PO₃)₃	4,629	116,13	54,51	20	3,33	C222 ₁
LaVO₃	0	189,08	81,19	221	6,4	Pm3m	LaPO₄	4,521	164,86	75,87	14	4,93	P2 ₁ /c
LaAgO₂	2,806	103,69	35,72	194	5,82	P6 ₃ /mmc	LaPO₄	4,702	122,08	54,04	180	3,92	P6 ₂ 22
LaAgO₂	2,832	107	20	166	5,83	R3m	La₂MgO₄	3,378	162,31	72,97	64	6,17	Cmce
LaAgO₃	0	145,75	45,34	161	6,99	R3c	La₂MgO₄	2,496	133	75	147	6,27	I4/mmm
La₂Ag₂O₅	0	128,62	41,22	46	6,64	Ima2	LaMgO₃	0	157,98	67,38	220	5,71	Pm3m

Les données relatives au groupe spatial sont qualitatives, nous les remplaceront par des variables quantitatives, soit des numéros de 1 à 225, qu'on nomme dans le tableau I-1 « **num de GS** » pour que les données de la symétrie cristalline (groupe spatial) soient traitées par l'ACP avec les autres données physiques quantitatives.

Tout d'abord, nous procédons par une analyse descriptive de la disparité des données principales données dans le tableau I-1. Le tableau I-2 résume en chiffre cette situation.

Tableau I-2. Variation des variables principales

Variable	Observations	Obs. avec données manquantes	Obs. sans données manquantes	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
E_g (eV)	70	0	70	0,000	4,702	1,195	1,486
K(GPa)	70	0	70	60,510	190,770	133,467	35,427
G(GPa)	70	0	70	18,110	178,980	52,622	22,931
num de GS	70	0	70	1,000	225,000	82,200	80,940
d (g/cm ³)	70	0	70	2,290	7,500	5,523	1,344

D'après le tableau ci-dessus, on constate que la valeur moyenne de la famille des composés à base de lanthane varie différemment selon chaque variable principale. Dans l'ensemble, les données du tableau I-2 varient entre une valeur de maximale de 225 et une valeur minimale de 0. Les valeurs à traiter sont hétérogènes et dispersifs. Toutefois, l'ACP de ces données peut révéler des comportements en cluster.

I.4.2. Analyse en Composantes Principales :

□ Choix des composantes principales :

Une bonne analyse de données doit avoir une variabilité au-dessus de 70% avec des valeurs propres dominantes. L'analyse faite par XLSTAT nous donne cinq composantes principales résumées dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Valeurs Propre et variabilité des composantes principales

	F1	F2	F3	F4	F5
Valeur propre	2,525	1,039	0,916	0,406	0,114
Variabilité (%)	50,500	20,771	18,326	8,118	2,285
% cumulé	50,500	71,271	89,598	97,715	100,000

Nous allons travailler avec les deux composante principale F1 et F2 dont les valeurs propres les plus grandes $\lambda_1 = 2,525$ et $\lambda_2 = 1,039$ et qui occupent un taux de 50,50% et 20,77% respectivement, soit un cumul de 71,27% du total des variables principales. Ceci veut dire que la perte de donnée selon les autres variables principales F3 à F5 n'influe que très faiblement sur l'analyse des données qui sera faite. L'analyse des données se fera donc sur deux axes F1 et F2.

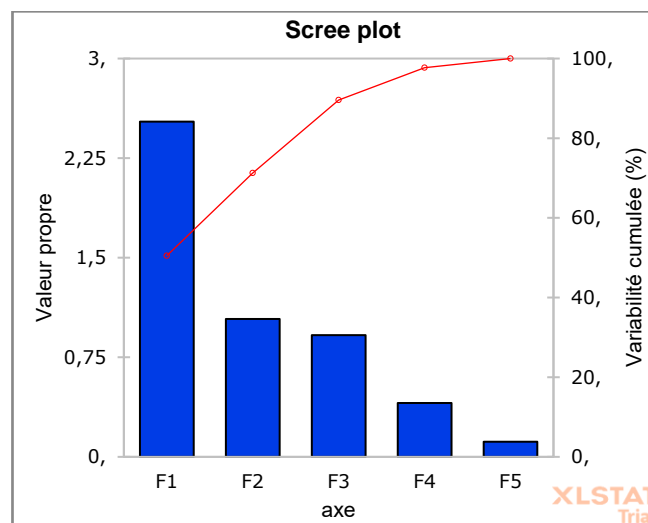


Fig. I-6 : Screeplot de XLSTAT

La fonction de *Scree Plot* donnée par XLSTAT peut être utilisée pour dessiner les pourcentages d'inertie expliqués par chaque dimension (figure I-6).

□ **Vecteurs propres et coordonnées des variables :**

Les vecteurs propres sont les coefficients à affecter aux variables initiales pour obtenir les composantes principales. Le XLSTAT nous donne les valeurs des vecteurs propres présentées dans le tableau I-4.

Tableau I-4 : Vecteurs propres.

	F1	F2	F3	F4	F5
E _g (eV)	-0,255	-0,293	0,887	0,249	-0,006
K(GPa)	0,598	-0,110	0,123	0,065	0,782
G(GPa)	0,519	-0,267	0,241	-0,653	-0,418
num de GS	0,063	0,902	0,373	-0,204	0,036
d (g/cm ³)	0,552	0,131	0,007	0,682	-0,462

Les projections des données physiques (variables) sur les axes des composantes principales, résumés dans le tableau I-5, présentent la contribution de chaque variable à chaque composante principale. Plus la valeur de la contribution est importante, plus la variable contribue à la composante principale en question.

Tableau I-5 : Coordonnées des variables.

	F1	F2	F3	F4	F5
E _g (eV)	-0,406	-0,298	0,849	0,159	-0,002
K (GPa)	0,950	-0,112	0,118	0,041	0,264
G (GPa)	0,824	-0,272	0,231	-0,416	-0,141
num de GS	0,101	0,919	0,358	-0,130	0,012
d (g/cm ³)	0,877	0,133	0,007	0,435	-0,156

□ Cercle de corrélation

L'analyse ACP permet à travers les composantes principales de trouver des corrélations entre les différentes variables des données à analyser. Dans notre cas, il s'agit de trouver les corrélations entre les variables E, K, d et num de GS. Les projections des données physiques sur les axes des composantes principales du tableau I-5 sont aussi les coordonnées des variables à corrélérer dans la base orthogonale des composantes principales.

D'après les résultats du tableau I-5, on remarque que le module de compressibilité isostatique K et le module de cisaillement G et la densité d sont bien corrélés avec le premier axe F1, cela signifie que cet axe a pour signification que les individus possèdent les variables K, G et d qui varient tous d'une manière semblable : coordonnées sur F1 proches. La corrélation des données est mieux visualisée par le cercle de corrélation (figure I-7).

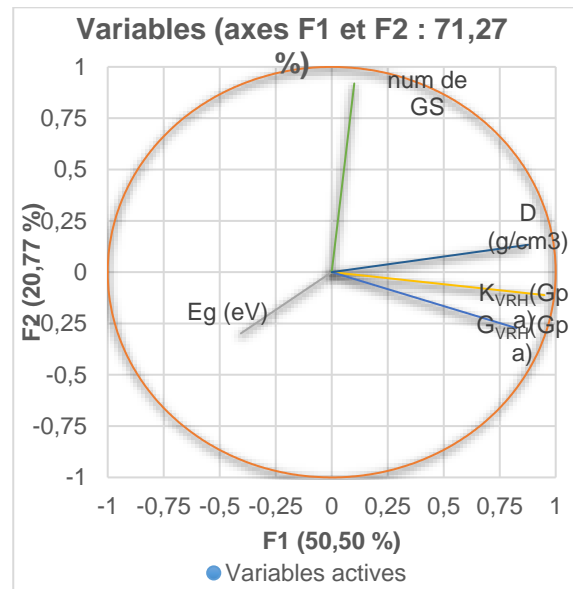


Fig. I-7: Cercle de corrélation de XLSTAT

Dans ce cercle, la corrélation entre deux variables est donnée par le cosinus de l'angle entre les variables centrées-réduites :

- **Un angle de 90° correspond à une corrélation nulle :** aucune corrélation n'existe entre les deux variables considérées.
- **Un angle nul correspond à une corrélation positive de 1 :** une corrélation positive existe entre les deux variables considérées. Ces variables varient d'une manière semblable les unes par rapport aux autres.
- **Un angle de 180° correspond à une corrélation négative de -1 :** une corrélation négative existe entre les deux variables considérées. Ces variables varient d'une manière antagoniste l'une par rapport à l'autre.

Mis à part l'angle entre les variables centrées-réduites, la flèche a son importance. Plus la flèche est proche du cercle, meilleure est la qualité de la représentation de la variable.

Les contributions des variables aux axes permettent de donner une interprétation aux axes. Pour savoir si une variable contribue à un axe, on évalue la part de l'inertie de l'axe expliquée par la variable.

Alors d'après notre cercle de corrélation on trouve que :

- Les variables K, G et d sont positivement corrélées.
 - Les variables K, G et d contribue principalement à l'axe F1.
 - Le variable GS contribue principalement à l'axe F2.
 - Le variable E_g est négativement corrélé avec les autres variables.
 - Le variable GS non corrélé avec les variables K et G.
 - Les variables d et GS sont que faiblement positivement corrélés.
- Cosinus carré des variables**

Une autre grandeur importante dans l'analyse des données est le cosinus carré des variables. Il représente la qualité de représentation des variables sur le graphique de l'ACP. Il est calculé comme étant le carré de la valeur de la coordonnée (tableau I-6).

Le cosinus carré des variables permet ensuite de calculer les contributions en pourcentage des variables aux composantes principales (Tableau I-7).

Tableau I-6 : Cosinus carrés des variables

	F1	F2	F3	F4	F5
E_g (eV)	0,165	0,089	0,721	0,025	0,000
K (GPa)	0,902	0,012	0,014	0,002	0,070
G (GPa)	0,679	0,074	0,053	0,173	0,020
Num de GS	0,010	0,845	0,128	0,017	0,000
d (g/cm ³)	0,769	0,018	0,000	0,189	0,024

La contribution d'une variable à une composante principale donnée est le ratio du cosinus carré de la variable par rapport à la somme de tous les cosinus carrés des variables de la composante principale considérée.

Tableau I-7 : Contributions des variables (%)

	F1	F2	F3	F4	F5
E _g (eV)	6,519	8,577	78,702	6,199	0,004
K (GPa)	35,727	1,201	1,512	0,424	61,136
G (GPa)	26,896	7,148	5,832	42,694	17,431
Num de GS	0,402	81,364	13,949	4,154	0,131
d (g/cm ³)	30,456	1,710	0,005	46,530	21,299

Les résultats du tableau I-7 montrent les résultats suivants :

- L'énergie de gap E_g contribue essentiellement à la 3^{ème} composante principale F3. Toutefois, F3 n'est pas pris en compte. Elle partage donc presque à moitié sa contribution entre F1 et F2.
- Le module de compressibilité isostatique contribue au 2/3 à la 1^{ère} composante principale F1 et à 1/3 à la quatrième (F4). Cette dernière n'est pas prise en charge.
- Le module de cisaillement contribue par ordre croissant aux composantes principales F4, F1 et F5. Seule la composante principale F1 est prise en compte.
- Le numéro de groupe spatial contribue d'une manière quasi-totale dans la seconde composante principale F2.
- La densité se comporte comme le module de compressibilité isostatique, donc d'une manière en cascade. La contribution en F1 est seule à prendre en compte à une hauteur de 1/3.

Nous pouvons donc dire qu'en termes de perte de données, seule la variable E_g est concernée, ce qui conduit à prendre avec prudence l'analyse des données d'E_g. D'autre part, il faut s'attendre que là où la perte des données est grande, il y ait une dispersion.

□ **Analyse des observations**

L'analyse faite sur les variables précédemment est reprise pour les observations, *i.e.* nous déterminons :

- ✓ Les valeurs des coordonnées des observations (tableau 1 en annexe) qui diffèrent de celui des coordonnées ;
- ✓ Les contributions des observations dans chaque composante principale (tableau 2 en annexe) qui diffère de celles des variables ;
- ✓ Les valeurs des cosinus carrés (tableau 3 en annexe) qui nous permettent de trouver des ‘clusters’ d’individus qui équivaut au terme de corrélation d’observations.

Les valeurs en gras correspondent pour chaque observation au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand.

Nous engageons ensuite l’outil *biplot* de XLSTAT. Cet outil permet dans une analyse de données d’engager l’essentiel de l’information contenue dans les tableaux de données et d’en fournir une représentation imagée, se prêtant aisément à l’interprétation. En ayant synthétisé l’information, le *biplot* permet de repérer assez rapidement certaines particularités dans les relations inter-individus et inter-variables.

Le *biplot* est construit selon qu’on veuille mieux représenter les distances entre les individus ou celles entre les variables. Nous avons interprété différemment chacune des représentations *biplot* qui en découlent.

Dans notre ACP, nous avons visualisé 71,27% des informations des données, par la réduction des dimensions de 5 composantes à 2 composantes principales F1 et F2.

Notre ACP nous permettant ainsi de voir les individus de notre tableau d’entrée (*input*) sous forme d’un nuage de points *Biplot (output)* par la projection sur les axes F1 et F2 (figure I-8).

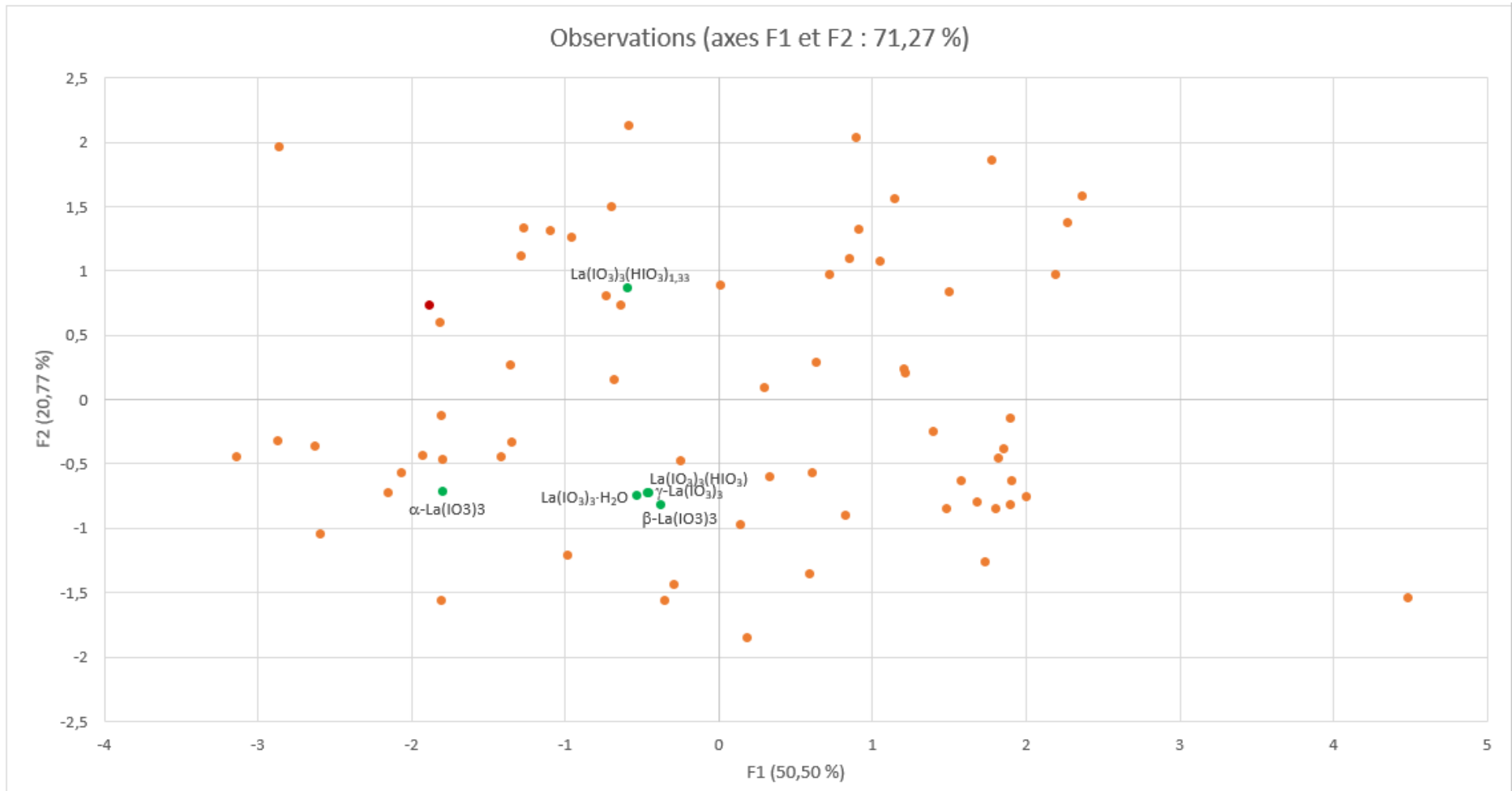


Fig. I-8 : Biplot des observations

Dans cette figure on remarque, comme nous l'avons déjà conclu, une dispersion des observations selon les deux composantes principales, ce qui rend difficile la distinction de clusters. Il faut noter que selon le tableau I-3 et la figure I-7 les valeurs propres de F3 et F2 sont très proches. Malgré le fait que le choix de F1 et F2 représente presque 72%, la composante F3 a une influence notable sur l'analyse, surtout que les valeurs propres de F4 et F5 sont négligeables devant F1 et F2 et F3. Une analyse des 3 premières composantes aurait donné des résultats plus précis, mais elle aura coûté du temps et beaucoup plus de graphes de cercles de corrélations et les *biplot* des variables et des observations selon les trois systèmes d'axes de coordonnées (F1, F2), (F1, F3) et (F2, F3). Cette étude aurait conduit nécessairement à faire beaucoup d'interprétation et d'intersection de raisonnement, alors que le but de notre étude ACP est surtout de voir le positionnement des iodates de lanthane parmi les différents composés de lanthane en termes d'analyse de données.

D'après la figure I-9, on distingue 5 clusters. On remarque que les iodates de Lanthane, ainsi que leurs formes hydratées, se placent dans des clusters différents. Le polymorphisme du composé iodate de lanthane, ne conduit pas ainsi à des tendances de données identiques. Cette constatation, nous inspirée à ce que les formes nanométriques de ces composés seront d'autant plus prononcés.

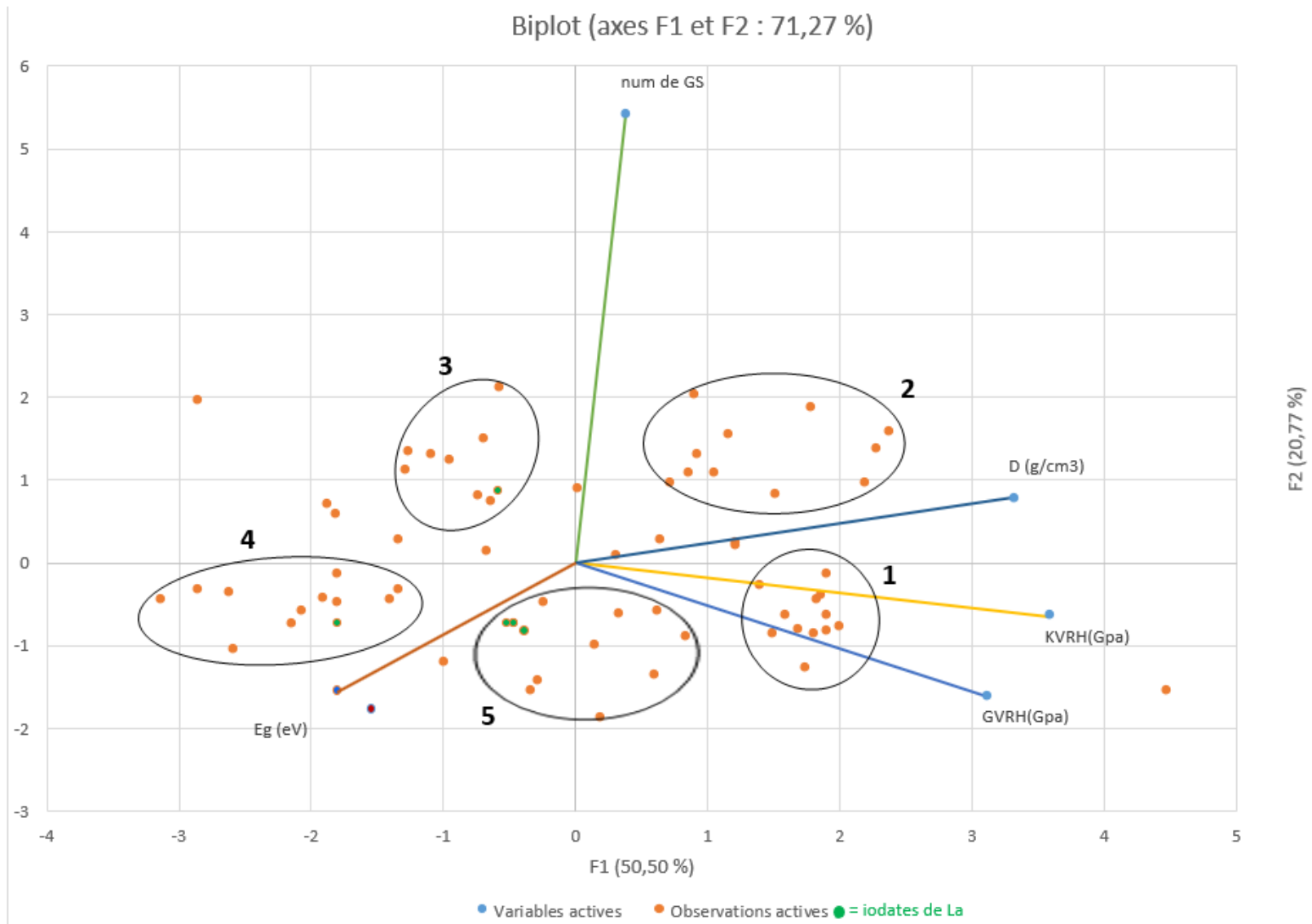


Fig. I-9 : Biplot des observations et des variables

I.5.Conclusion :

L'analyse en composantes principales est une excellente approche pour explorer la structure des données en tenant compte de leur caractère multidimensionnel. Cette méthode est l'origine de la plupart des méthodes descriptives multidimensionnelles.

Elle sert à mieux connaître les données sur lesquelles on travaille en construisant de nouvelles variables artificielles et fournit des représentations graphiques qui permettent de visualiser des liaisons entre les variables.

L'analyse ACP des données récoltées sur les composés de Lanthane montrent que le polymorphisme de cet iodate conduit à des comportements physiques différents. L'ACP classe ces polymorphes, ainsi que leur forme hydratée, dans différents groupes parmi les composés de lanthane traités par l'ACP. Ce chapitre, nous a permis de nous positionner pour des futures études des composés iodates nanométriques.

Il est important de remarquer en cette conclusion que la littérature [12-14] a une absence quasi-totale des recherches sur les iodates de lanthane nanométrique. Parmi le peu d'études citées dans la littérature, les travaux de Renny et all montrent que des produits nanométriques à base de lanthane sont utilisés pour des fins biomédicales, comme étant des marqueurs optiques spécifiques en imagerie biologique. Ceci pourrait ouvrir de nouvelles voies pour le traitement et le diagnostic précoce de certains cancers [15]. Les iodates de Lanthane sont connus par leur propriété d'optique non linéaire, leur forme nanométrique pourrait être très intéressante et avoir des applications diverses en technologie et en médecine.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.utinam.cnrs.fr/?Lanthane> consulté le 21/04/2020
- [2] M. Yettou, "Extraction du lanthane d'une solution synthétique contenant des métaux de transition. Optimisation du procédé", Mémoire de Master, Université Abou-bekr Belkaid, TLEMEN, 2018
- [3] <https://www.lelementarium.fr/product/terres-rares/> consulté le 26/05/2020
- [4] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/cours-sur-element-du-tableau-periodique-la.html>
- [5] A. GHOZLANE, A. TOUHAMI, "Synthèse et caractérisation de quelques composés nanométriques pour l'application en ONL", Mémoire de Master, Université Amar Tlidji, LAGHOUAT, 2019

- [6] M.B TAOUTI, "Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences", Université Joseph-Fourier Grenoble I thèse doctorat, 2008
- [7] W. KARA MOHAMED, " Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires (GaP)_{1-x}(ZnSe)_x" .Université Mohamed Khider, BISKRA,Thèse Doctorat, 2012
- [8] <http://www.unige.ch/sciences/physique/tp/tpe/PDF/.pdf> consulté le 21/04/2020
- [9] <https://www.toppr.com/guides/physics-formulas/bulk-modulus-formula/> consulté le 23/04/2020
- [10] K. ALBOUKADEL , "Multivariate Analysis Practical Guide to Principal Component Methods in R", sthda.com, Edition 1, 205pages
- [11] <https://materialsproject.org/> consulté Pendant décembre 2019 et janvier 2020
- [12] S. Renny, " Nanocristaux multifonctionnels pour l'élaboration de sondes biologiques " Thèse de doctorat , Université Grenoble Alpes, 2019.
- [13] S. Renny, Y.suffren, O.Leynaud, I.Gautier-Luneau, and G.Dantelle, "Evidence of reaction intermediates in microwave-assisted synthesis of SHG active α -La(IO₃)₃ nanocrystals", CrystEngComm issue 14, 2020
- [14] S.Renny, K.Bredillet, J.Riporto, and I.Gautier-Luneau, "Dual light-emitting Yb³⁺, Er³⁺ -doped La(IO₃)₃ iodate nanocrystals: up-conversion and second harmonic generation ", MRS communication <http://doi.org/10.1557/mcr.2019,137>
- [15] S. Regny, J. Riporto, Y. Mugnier, S.Kodjikian, S. Pairis, I.Gautier-Luneau, and G. Dantelle, "Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active α - (La, Er) (IO₃)₃Nanocrystals", 2019, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03208

Partie II

*Recherche des
iodates de lanthane
nanométriques*

II.1. Introduction :

Les composés du lanthane sont très nombreux (dépassant 70). Leurs applications le sont également. Notre intérêt s'est porté sur les iodates du lanthane nanométriques (nano- $\text{La}(\text{IO}_3)_3$). En effet, nous cherchons de nouvelles propriétés intéressantes des nano- $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ par rapport aux iodates massifs $\text{La}(\text{IO}_3)_3$. Ces derniers ont été largement étudiés dans la littérature pour leurs propriétés optiques (la non linéarité), pour leurs propriétés physiques (ferroélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique) et pour leurs propriétés chimiques (la structure et son polymorphisme). Les iodates de lanthanes sont également connus pour leurs fenêtres de transparence étendues vers l'infrarouge lointain, et leur stabilité thermique (décomposition à environ 470°C) [1]. Les matériaux $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ ont été synthétisés pour la première fois en 2005 par Ok et al [1], puis trois variétés ont été préparées et caractérisées : deux phases hydrogénées ($\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ et $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$) et une phase anhydre ($\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$) 2008 [2]. L'étude thermique des composés des deux variétés hydrogénéo-iodate de lanthane ont mis en évidence trois phases anhydres (β , γ , δ). Les phases $\beta\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ et $\gamma\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ sont non centrosymétriques [2] voir tableau I-1 du chapitre I.

Les recherches actuelles s'intéressent à développer les propriétés de ces composés et les méthodes de leur élaboration à l'échelle nanométrique.

Dans ce présent chapitre nous allons caractériser des matériaux à base d'iodate de lanthane déjà synthétisé dans le laboratoire physicochimie des matériaux à l'UATL en 2019 [3], trois méthodes de caractérisation ont été choisies, La spectroscopie infrarouge **FTIR**, le test de bain ultrason et la microscopie électronique à balayage **MEB**. (Voir Annexe 2).

II.2. Le choix des méthodes de caractérisation

Dans le but de vérifier le domaine de transparence ainsi que vérifier le mode de vibration de la liaison I-O du groupement iodate nous avons réalisé une analyse par infrarouge **FTIR** pour les différents composés synthétisés dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Un test préliminaire nous permettra de vérifier la taille des particules si on disperse une concentration de 1 mg de produit dans 1ml de solvant dans un bain **ultrason** pendant 30min la stabilité de la solution colloïdale nous permettra d'estimer la taille des particules et les agglomérations. Dans notre étude nous avons utilisé l'eau comme solvant pour une sonication de 30 et 60 min. Et en fin des images par **MEB** ont été réalisées pour avoir une idée plus claire sur la taille des particules ainsi que leurs morphologies.

II.3. Rappel sur la méthode de synthèse des différents composés La (IO₃)₃ caractérisés

Les composés iodate de lanthane ont été obtenus en solution à partir de nitrate de lanthane La (NO₃)₃ et des différents précurseurs : iodate de lithium LiIO₃, acide iodique HIO₃ et iodate de sodium NaIO₃, solubilisés dans deux différents milieux réactionnels eau et l'éthanol. Le rapport molaire [La³⁺] : [IO₃⁻] est de 1 :3, les poudres ainsi obtenues sont chauffées à 400°C pendant 2H dans un four tubulaire. Voir le résumé des synthèses dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Résumé de synthèse des composés La (IO₃)₃ caractérisés

CODE du composé	Source de lanthane	Source iodate	Solvant	Température du four	Moyen de caractérisation
LaN _{Li}	La (NO ₃) ₃	LiIO ₃	Eau	/	-Bain ultrason -FTIR
LaN _{Na}		NaIO ₃	Eau	400°C	-Bain à ultrason -IR -MEB
				/	-Bain à ultrason -IR -MEB
LaNH (EtOH) (400)		HIO ₃	Ethanol	400°C	-MEB
LaNH (400)		HIO ₃	Eau	400°C	-Bain à ultrason -MEB

II.4. Résultats et discussions

Le test de vibration effectué sur le composé **LaN_{Li}** (figure II-1) a montré que la solution colloïdale reste stable au repos plus d'une heure ce qui révèle que la poudre peut être nanométrique.



t=0 min



t=30min



t=60min

Figure II-1 : La solution colloïdale obtenue après sonication de la poudre LaN_{Li}

La poudre **LaNNa** a été caractérisée avant et après traitement thermique, le test de vibration effectué sur la poudre sans traitement thermique (figure II-2) a montré que la solution colloïdale reste stable au repos plus d'une heure ce qui révèle que la taille des particules peut être nanométrique par contre le test effectué sur la poudre après traitement thermique nous laisse supposer que soit leurs tailles sont améliorés (cristallisation), soit le chauffage a favorisé la formation des agglomérations. Nous avons pu vérifier cette dernière hypothèse en effectuant des images MEB (Figure II-3).

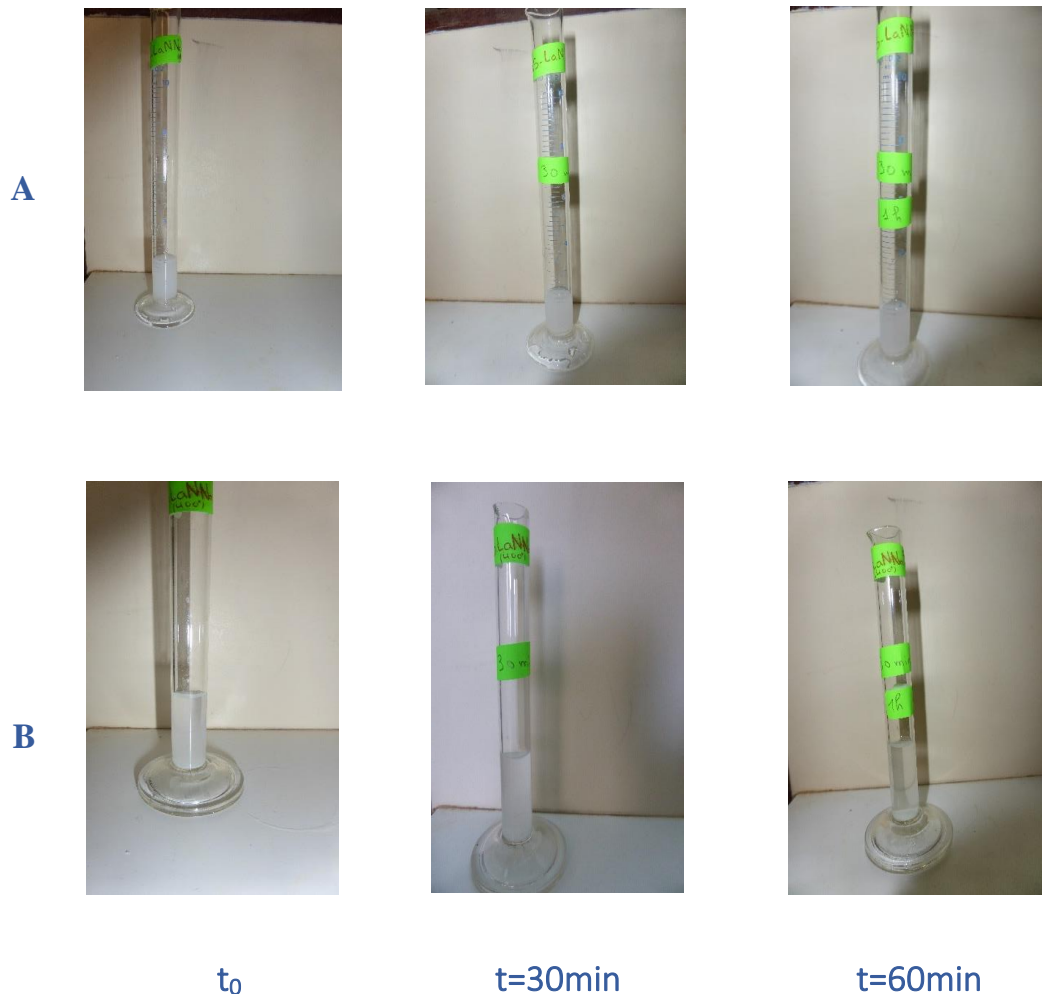


Figure II-2 : La solution colloïdale obtenue après sonication de la poudre **LaNNa**

A- Sans traitement thermique

B- Après traitement thermique à 400°C

Le premier cliché MEB pour l'iodate de lanthane α -La (IO_3)₃ a été pris en 2008 [2] sous forme de plaquettes mais récemment en 2019 les particules α -La (IO_3)₃ nanométriques (45nm) ont une forme sphérique [4], et pour les autres polymorphes aucune image MEB

ou description morphologique n'a été trouvée. Dans cette étude nous n'avons pas fait la diffraction des rayons X pour identifier les phases préparées vu la non disponibilité de cette dernière, pour cela nous avons vérifié seulement la composition chimique par la méthode d'analyse élémentaire EDS couplé avec MEB (figure II-3(A et B)).

La morphologie de la poudre caractérisée montre qu'il s'agit de fines aiguilles homogènes agglomérés leurs tailles varies de 2 à 50 μm . L'analyse EDS confirme la présence des éléments chimiques La, I, O. Apres le traitement thermique de cette poudre les images MEB montre l'amélioration de la taille des agglomérés ce qui explique et confirme notre hypothèse au paravant (figure II-3(C et D)).

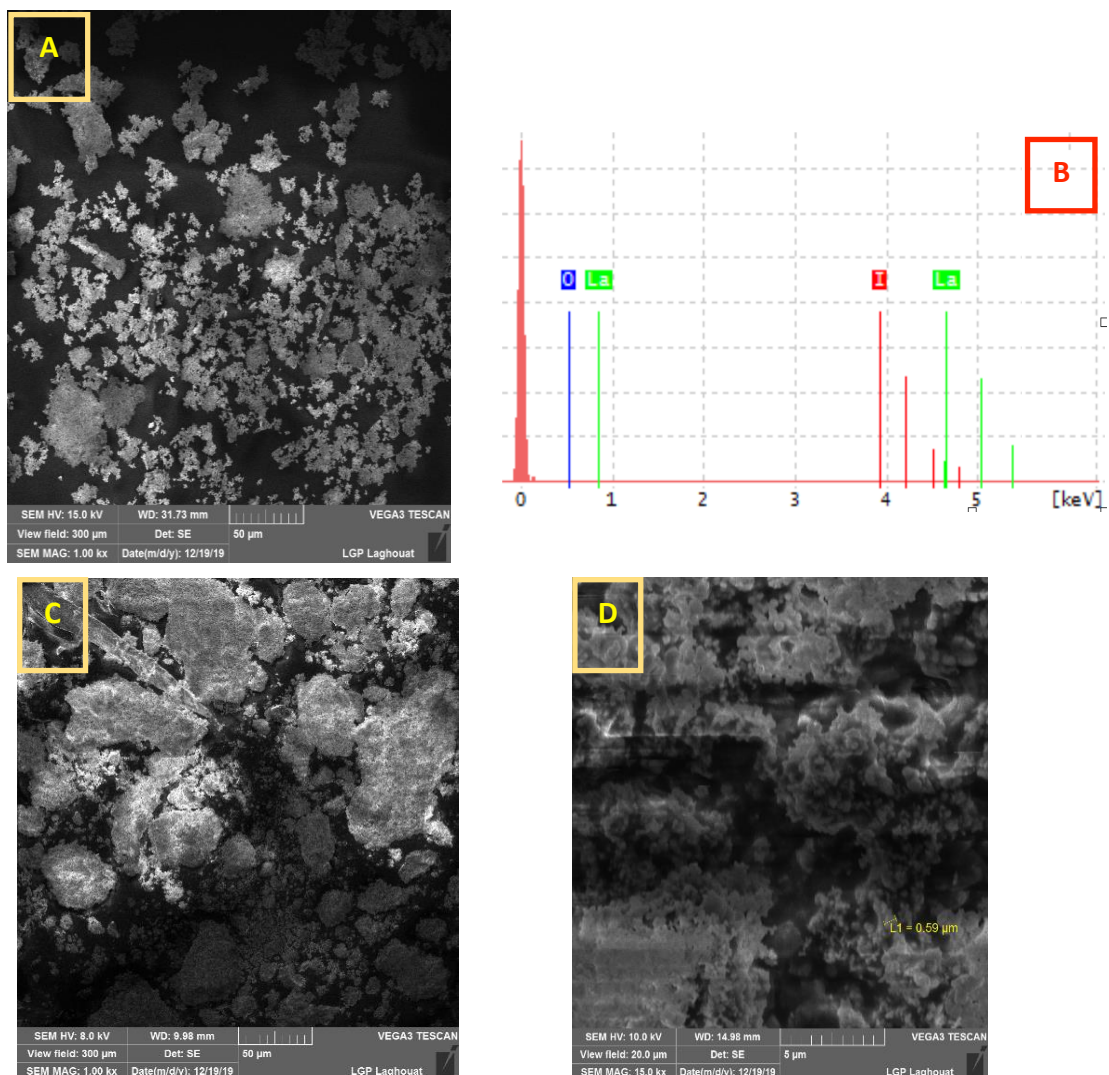


Figure II-3 : Analyse MEB de la poudre LaNNa

A- Image MEB de la poudre avant traitement thermique

B- analyse EDS de la poudre avant traitement thermique

C et D Images MEB de la poudre après traitement thermique à 400°C

Le spectre infrarouge enregistré entre 500-4000 cm^{-1} (figure II-4) pour les trois poudres (LaN₃Li, LaN₃Na, et LaN₃Na (400)) montre la présence de quatre bandes d'absorptions : La bande entre 500 et 800 cm^{-1} est caractéristique des liaisons I-O et La-O ce qui confirme la présence du groupement iodate autrement dit la formation de l'iodate de lanthane, les trois autres bandes sont caractéristique à la liaison O-H de la molécule H₂O adsorbé par le solvant hygroscopique KBr.

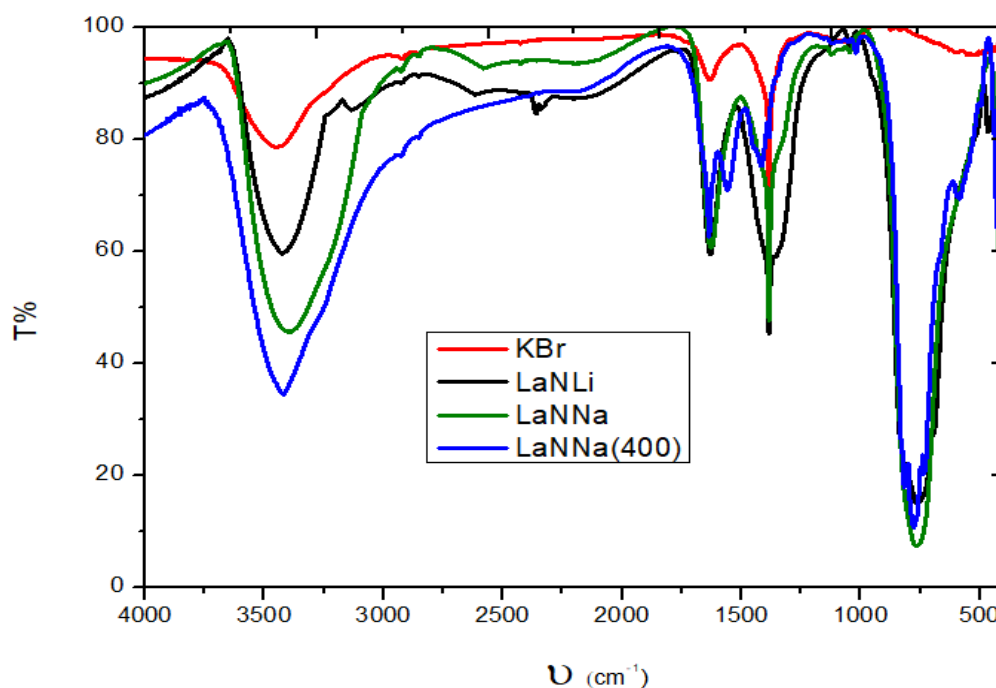


Figure II-4 : Les spectres IR

Bien que nous sachions que la morphologie de $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)$ est des plaquettes transparentes à forme losange et $\text{La}(\text{IO}_3)_3(\text{HIO}_3)_{1,33}$ sous forme de baguettes à section hexagonale, malheureusement les images MEB des deux poudres **LaNH (EtOH) (400)** et **LaNH (400)** (Figure II-5) ont montré la formation des agglomérats de taille moyenne entre 117 et 277 nm, la morphologie des particules n'est pas claire pour faire une comparaison vu la limite de la résolution de l'instrument utilisé (Voir Annexe 2). On rappelle que les deux poudres ont été préparé de la même façon, la seule différence était le solvant utilisé comme milieu réactionnel (Tableau II-1) pour la première préparation était éthanol et la deuxième l'eau distillé, le choix des deux solvants était aléatoire.

La première poudre synthétisée **LaNH (EtOH) (400)** a été caractérisée par DRX en 2019 [3] l'estimation de la taille des particules par l'équation Scherrer donne une moyenne de 60 nm, et le test du bain ultrason a montré la stabilité de sa solution colloïdale.

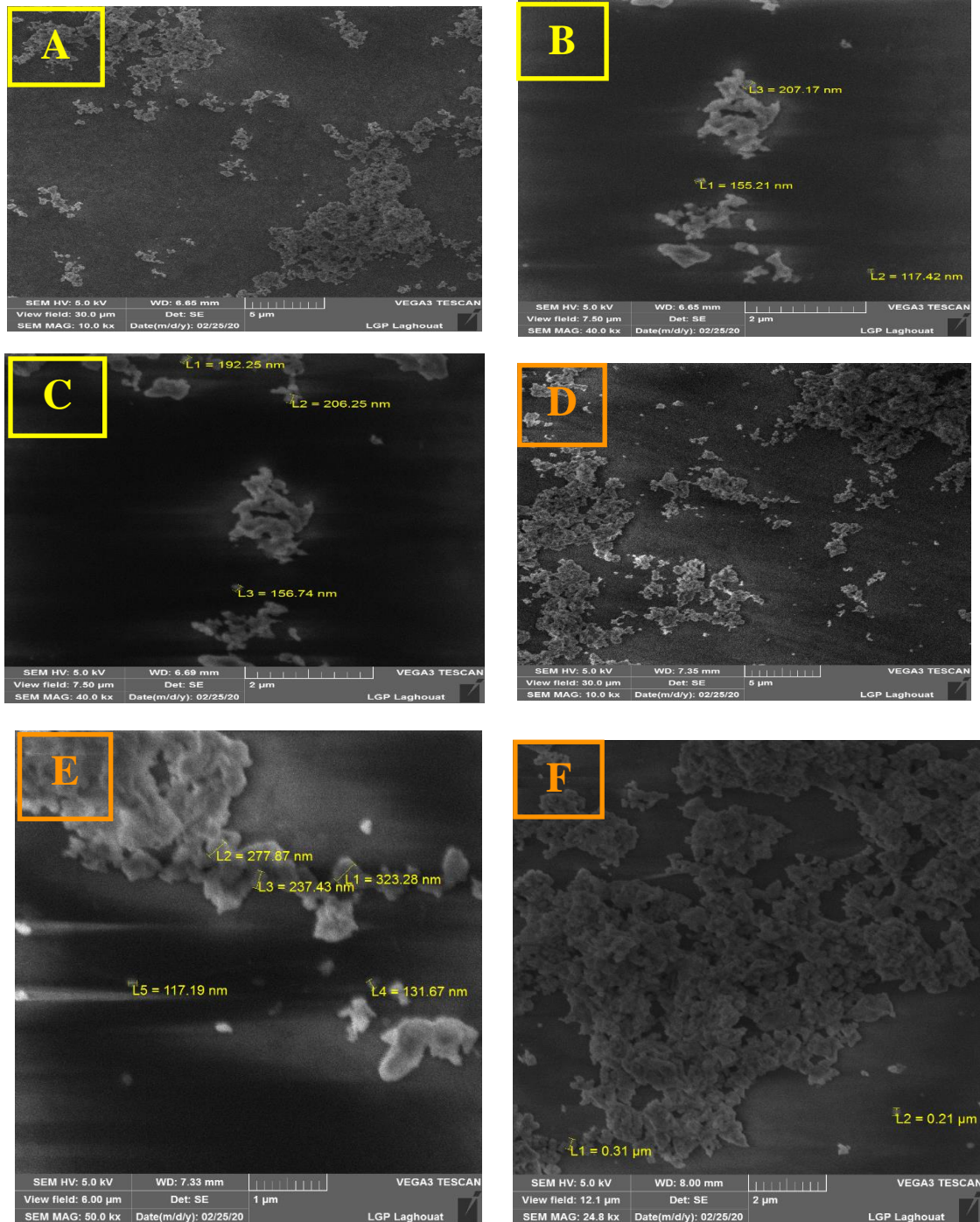


Figure II-5 : Images MEB
A, B, et C la poudre LaNH (ETOH) (400)
D, E, et F la poudre LaNH (400)

II.5. Conclusion :

La synthèse, la fonctionnalisation et les caractérisations physico-chimiques des nanocristaux d'oxydes non-centrosymétriques en tant que sondes multifonctionnelles, ou bio-marqueurs exogènes demande d'assurer une préparation parfaitement reproductible des nanomatériaux et un contrôle strict de la taille et de la forme car c'est l'essentiel pour l'évaluation des propriétés physiques, chimiques et aussi de cytotoxicité des nanocristaux. Le but de ce chapitre est de faire la caractérisation des matériaux à base d'iodate de lanthane et d'avoir une vue d'ensemble en fonction de la méthode de synthèse utilisée. De nombreux paramètres ont été retenus comme effet de solvant, et les réactifs de départ. Cette étude nous a permis de conclure qu'il faut pousser la caractérisation de ces matériaux vers une nouvelle technique appelée SAX-WAX cette dernière permet de déterminer les phases préparées en taille et en structure.

Références bibliographiques

- [1] K. OK AND P. SHIVHALASYAMAN, "NewMetal Iodates : Syntheses, Structures, and Characterizations of Noncentrosymmetric La (IO₃)₃ and NaYI₄O₁₂ and Centrosymmetric β-Cs₂I₄O₁₁ and Rb₂I₆O₁₅(OH)₂.H₂O ", InorganicChemistry, Vol. 44, No. 25, 2005 9353.
- [2] M.BTAOUTI, "Synthèses et caractérisations structurales d'iodates métalliques, matériaux lasers convertisseurs de fréquences", Université Joseph-Fourier Grenoble I thèse doctorat, 2008
- [3] A. GHOZLANE, A. TOUHAMI, "Synthèse et caractérisation de quelques composés nanométriques pour l'application en ONL", Mémoire de Master ; Université Amar Telidji, LAGHOUAT, 2019
- [4] S. Regny, J. Riporto, Y.Mugnier, S.Kodjikian, S. Pairis, I.Gautier-Luneau, and G.Dantelle, "Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active a- (La, Er) (IO₃)₃ Nanocrystals", 2019, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03208

Conclusion
générale

Le mémoire que nous présentons comprend l'utilisation de l'une des techniques de Datamining pour analyser des tableaux de données sur un ensemble des composés à base de lanthane, en l'occurrence les oxydes, les iodates, phosphates et nitrates.

L'idée de base était de repérer et représenter les corrélations qui existent entre les propriétés des composés à base de lanthane, et voir le positionnement des iodates de lanthane parmi les différents composés de lanthane en termes d'analyse de données.

Nous avons rassemblé une base de données comprenant certaines des propriétés cristallographiques, mécaniques et chimique des composés à base de lanthane. Cette base nous a servi pour appliquer la technique d'extraction de données dite ACP ; Analyse en Composantes Principales.

La technique d'analyse en composantes principales nous a permis de visualiser notre base de données sur des graphiques et d'examiner les relations qui existent entre les variables qui forment cette base de données, elle nous a également permis d'identifier des corrélations et des anti-corrélations entre les propriétés.

D'après la dispersion des iodates de Lanthane massifs, ainsi que leurs formes hydratées, dans les 5 clusters on peut dire que le polymorphisme du composé iodate de lanthane, ne conduit pas ainsi à des tendances de données identiques. Il est important de remarquer aussi l'absence quasi-totale des recherches sur les iodates de lanthane nanométrique, ce résultat nous a encouragé de terminer l'étude en effectuant des analyses IR et MEB sur des matériaux synthétisés en 2019 dans le cadre d'un projet Master intitulé synthèse et caractérisation des nouveaux matériaux nanométriques à base de lanthane pour l'ONL, l'iodate de Lanthane, qui, rappelons-le, peut servir comme agent de contraste en microscopie multi photonique et en IRM. Les résultats obtenus pourraient être très intéressante et pourrait avoir des applications diverses en technologie et en médecine.

Notre conclusion principale est en utilisant les outils de datamining peut être très utile pour percevoir les interrelations entre les propriétés, et probablement elle peut aider significativement à analyser les informations dont on dispose en vue d'application spécifiques, et ce en dévoilant les bonnes questions à poser et les cas dignes d'intérêt particulier.

Annexe 1 :

- **La méthode d'analyse ACP**
- **Les tableaux du chapitre I**

• La méthode d'analyse ACP

Le principe général de l'A.C.P. est de réduire la dimension des données initiales (qui est p si l'on considère p variables quantitatives), en remplaçant les p variables initiales par q facteurs appropriés ($q < p$). [16]

Les données, toujours centrées, doivent en plus être réduites lorsque les variables sont hétérogènes. Les q facteurs cherchés sont des moyennes pondérées des variables initiales. Leur choix se fait en maximisant la dispersion des individus selon ces facteurs (autrement dit, les facteurs retenus doivent être de variance maximum). [16]

Des techniques mathématiques appropriées permettent de réaliser tout cela de façon automatique et optimale. [16]

Lorsqu'on a obtenu les résultats d'une A.C.P., il faut être capable de les interpréter. Pour cela, on dispose de graphiques, à la fois pour les variables et pour les individus, ainsi que d'indicateurs numériques, appelés aides à l'interprétation. Ces indicateurs permettent, en association avec les graphiques, de comprendre les éléments clés de la structure des données initiales, et donc d'en faire une interprétation correcte.

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est la méthode de base en statistique exploratoire multidimensionnelle (ou analyse des données)

- Multidimensionnelle : l'analyse porte sur plusieurs variables.
- Exploratoire : descriptive.

Il s'agit de résumer l'information portant sur plusieurs variables en :

- faisant émerger des liaisons entre variables.
- formant des groupes d'individus se ressemblant.

L'ACP permet donc de réduire des tableaux de grandes tailles en un petit nombre de variables tout en conservant un maximum d'information

Les variables de départ sont dites matrices.

1. Le principe de l'ACP :

L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls

Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles. L'analyse en composantes principales cherche à identifier les vecteurs

propres orthonormales et leurs valeurs propres correspondantes de la matrice de dispersion des variables originelles.

➤ Le logiciel XLSTAT :

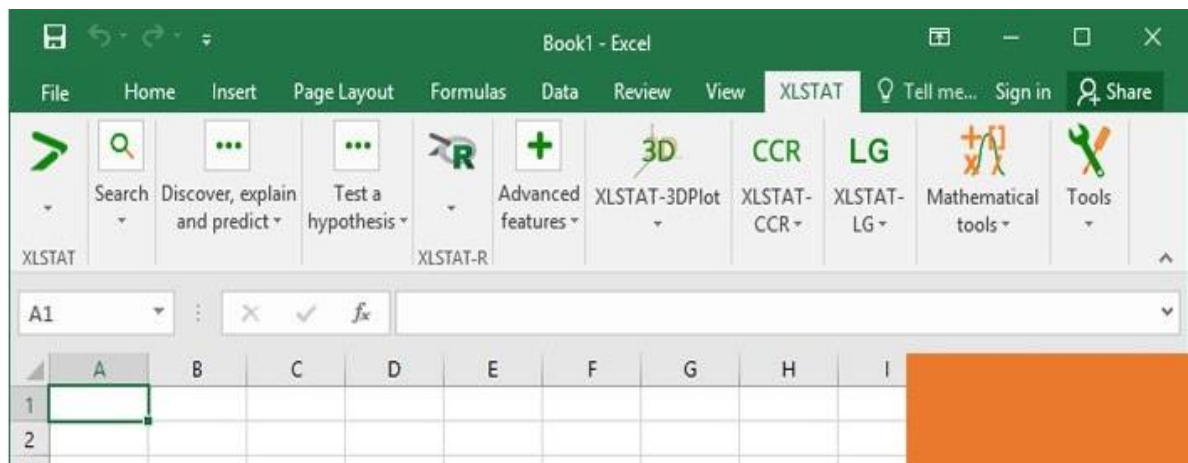
Pour appliquer l'ACP on a utilisé XLSTAT Parce que c'est un logiciel sûr, rapide, facile à installer et à utiliser. Ainsi Il offre de très nombreuses fonctionnalités qui font d'Excel un outil performant et facile d'accès pour répondre à la majorité de vos besoins en analyse de données et modélisation.

XLSTAT s'appuie sur Excel pour la saisie des données et l'affichage des résultats, mais les calculs se font à l'aide de composants logiciels autonomes. L'utilisation d'Excel comme interface fait de XLSTAT un progiciel d'analyse de données statistiques et multivariées convivial et très efficace. La qualité des calculs est identique à celle offerte par les logiciels classiques d'analyse statistique scientifique.

On utilise seulement la version d'essai de ce programme (14 jours) dans notre travail.

➤ Un ACP avec XLSTAT :

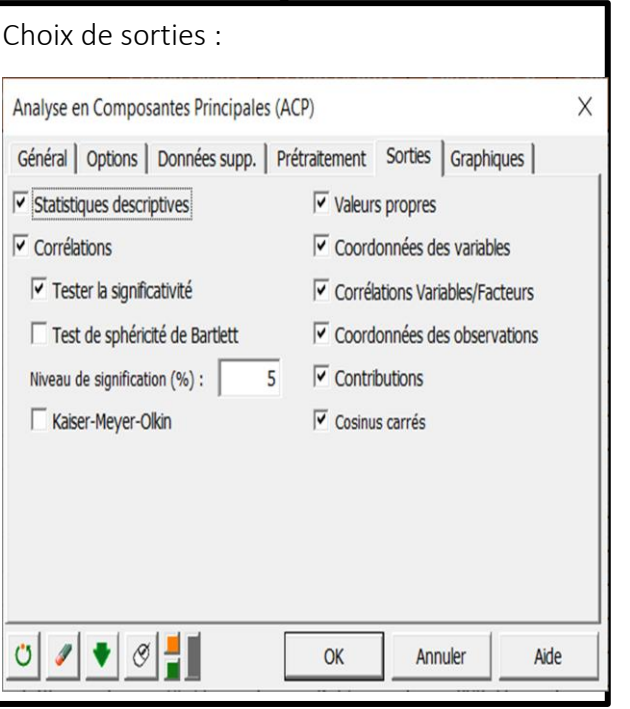
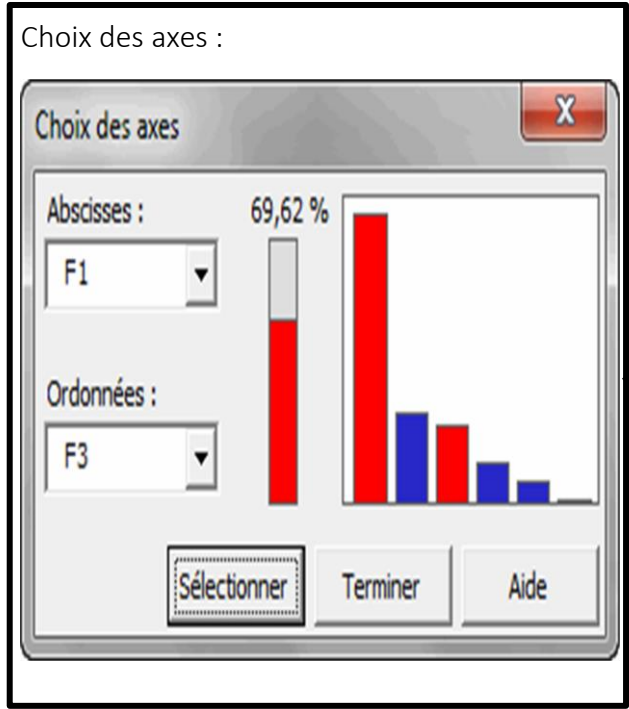
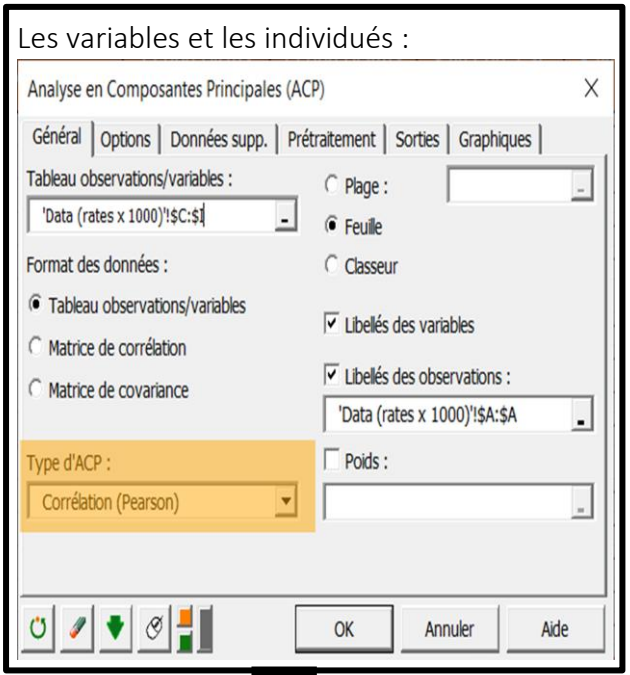
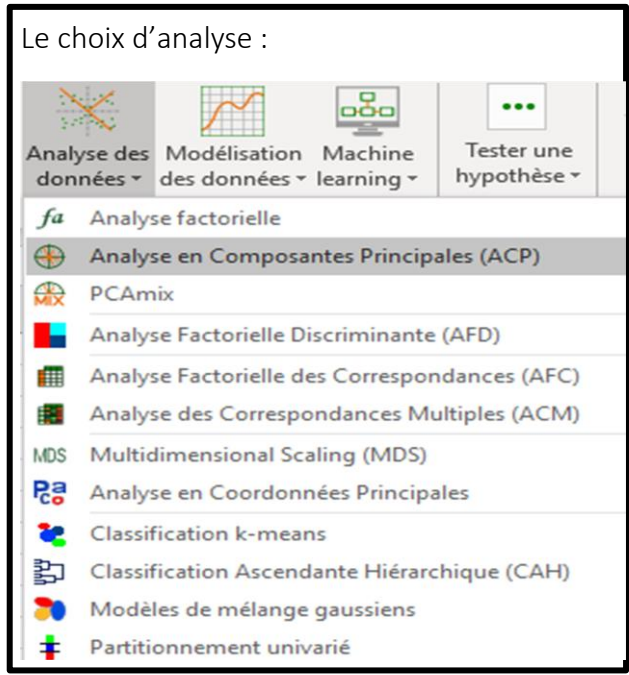
Xlstat envernement : intégré à office Excel.



Les étapes d'une ACP avec XLSTAT :

Comme le logiciel est intégré à Excel la saisie de données est alors sur la feuille Excel.

L'organigramme suivant explique les autres étapes :



Après le choix des axes qui nous donne le plus possible de l'information on obtient les résultats sur Excel.

Les tableaux du chapitre 1

Tableau I-8. Coordonnées des observations

Composées	F1	F2	F3	F4	F5	Composées	F1	F2	F3	F4	F5
α -La(IO ₃) ₃	-1,793	-0,727	0,360	1,270	-0,462	LaAgO ₃	0,900	2,031	-0,134	0,537	-0,052
β -La(IO ₃) ₃	-0,372	-0,823	-0,450	0,174	-0,098	La ₂ AgO ₄	0,852	1,095	-0,413	0,379	-0,111
γ -La(IO ₃) ₃	-0,451	-0,731	-0,405	0,042	-0,021	LaNO ₄	-1,806	-0,132	-0,325	-0,483	0,140
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃)	-0,459	-0,733	-0,405	0,031	-0,014	La ₂ (N ₄ O ₉) ₃	-2,860	1,960	-0,662	-1,518	0,112
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃) _{1,33}	-0,585	0,859	0,275	-0,640	0,254	LaNO ₅	-1,796	-0,472	-1,444	-0,500	0,110
La(IO ₃) ₃ ·H ₂ O	-0,528	-0,750	-0,406	-0,054	0,043	LaN ₃ O ₁₃	-2,865	-0,324	-1,594	-0,891	0,047
AgLa(IO ₃) ₄	-2,065	-0,578	-0,004	1,156	-0,596	LaN ₃ O ₁₃	-2,628	-0,366	-1,527	-0,871	0,090
LaVO(IO ₃) ₅	-1,920	-0,436	-0,529	0,767	-0,484	LaCuO ₂	-0,730	0,800	1,058	0,112	-0,136
LaV ₂ O ₆ (IO ₃)	-1,342	-0,338	0,507	0,082	0,093	La ₂ CuO ₄	1,507	0,832	-0,173	-0,111	0,072
LaVO ₂ (IO ₃) ₄ ·H ₂ O	-2,148	-0,731	0,027	0,848	-0,402	LaCuO ₃	2,192	0,968	0,041	0,000	0,416
La(IO ₃) ₃	-1,812	0,594	-1,360	0,423	-0,449	La(CuO ₂) ₂	1,211	0,237	-0,518	0,120	0,325
La ₂ O ₃	0,016	0,888	2,048	0,124	-0,029	LaCuO ₃	2,365	1,575	0,320	-0,102	0,454
LaO	1,784	1,856	0,136	0,273	-0,145	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0,614	-0,569	-0,977	0,191	0,129
La ₂ O ₃	-0,634	0,728	1,752	1,165	-0,421	La ₂ Cu ₂ O ₅	1,220	0,197	-0,532	0,127	0,123
LaO ₂	-0,249	-0,478	-1,136	0,058	-0,070	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0,723	0,969	-0,340	-0,156	0,193
La ₂ O ₃	0,596	-1,360	1,224	0,691	-0,025	La ₅ Cu ₅ O ₁₃	2,001	-0,754	-0,707	0,437	0,220
La ₂ O ₃	-1,267	1,327	0,492	-0,302	-0,209	La ₂ Cu ₂ O ₅	4,485	-1,540	0,663	-2,874	-1,855
La ₂ O ₃	-1,092	1,309	0,452	-0,273	-0,191	La ₂ CuO ₄	1,824	-0,455	-0,612	0,263	0,065
LaO ₃	-0,693	1,496	-0,538	-0,286	0,126	La ₈ Cu ₇ O ₁₉	1,683	-0,800	-0,809	0,419	0,107
LaO ₃	-1,411	-0,444	-1,418	-0,109	-0,012	La ₂ Cu ₂ O ₅	1,582	-0,635	-0,775	0,388	0,134

La₂O₃	-0,586	2,125	-0,380	-0,007	-0,338	La₂CuO₄	1,056	1,072	-0,368	0,398	-0,250
La(NO₃)₃	-2,588	-1,051	0,499	-0,408	0,188	La₂CuO₄	1,905	-0,148	-0,470	0,204	0,082
La(NO₂)₃	-1,876	0,720	0,691	-0,829	0,291	La₁₂Cu₆O₂₅	1,902	-0,818	-0,734	0,353	0,073
La(NO₅)₃	-3,137	-0,446	-1,559	-0,908	0,003	La₂CuO₄	1,859	-0,390	-0,579	0,257	0,069
LaVO₃	1,910	-0,635	0,297	-0,372	0,379	La₈Cu₃O₁₆	1,808	-0,849	-0,762	0,318	0,061
LaVO₄	-0,680	0,149	1,451	-0,439	0,262	La₂Cu₂O₅	1,398	-0,257	-0,676	0,292	0,125
La₁₁V₄O₂₆	0,145	-0,981	-0,389	-0,101	0,069	La₁₂Cu₁₀O₃₁	0,331	-0,605	-1,069	0,186	0,049
La₁₁V₁₂O₃₆	1,739	-1,266	-0,136	-0,286	0,375	La₁₆Cu₈O₃₁	1,489	-0,854	-0,683	0,392	0,017
LaV₃O₉	-0,985	-1,219	0,482	-0,406	0,356	La₃PO₇	-0,351	-1,566	1,500	0,260	0,117
LaVO₄	-0,286	-1,441	1,222	-0,015	0,274	La(PO₃)₃	-1,801	-1,563	1,723	-0,470	0,296
LaVO₃	2,275	1,372	0,429	-0,822	0,476	LaPO₄	0,189	-1,855	2,036	-0,178	0,432
LaAgO₂	-0,959	1,256	1,207	0,570	-0,411	LaPO₄	-1,353	0,263	2,530	-0,537	0,304
LaAgO₂	-1,283	1,111	0,937	1,108	-0,066	La₂MgO₄	0,829	-0,903	1,548	0,215	0,027
LaAgO₃	0,919	1,313	-0,378	0,580	-0,060	La₂MgO₄	0,637	0,281	1,323	-0,206	-0,655
La₂Ag₂O₅	0,298	0,089	-1,018	0,779	-0,296	LaMgO₃	1,146	1,553	0,165	-0,834	0,276

Tableau I-9. Contribution des observations

Composées	F1	F2	F3	F4	F5	Composées	F1	F2	F3	F4	F5
α -La(IO ₃) ₃	1,819	0,728	0,202	5,674	2,670	LaAgO ₃	0,459	5,672	0,028	1,015	0,034
β -La(IO ₃) ₃	0,078	0,932	0,316	0,107	0,121	La ₂ AgO ₄	0,410	1,650	0,266	0,504	0,154
γ -La(IO ₃) ₃	0,115	0,736	0,255	0,006	0,006	LaNO ₄	1,846	0,024	0,165	0,820	0,244
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃)	0,119	0,740	0,255	0,003	0,002	La ₂ (N ₄ O ₉) ₃	4,629	5,284	0,684	8,109	0,158
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃) _{1,33}	0,193	1,016	0,118	1,444	0,806	LaNO ₅	1,825	0,306	3,253	0,880	0,152
La(IO ₃) ₃ ·H ₂ O	0,158	0,773	0,257	0,010	0,023	LaN ₃ O ₁₃	4,643	0,145	3,961	2,795	0,027
AgLa(IO ₃) ₄	2,414	0,459	0,000	4,703	4,446	LaN ₃ O ₁₃	3,906	0,184	3,633	2,669	0,101
LaVO(IO ₃) ₅	2,085	0,261	0,436	2,071	2,935	LaCuO ₂	0,302	0,881	1,744	0,044	0,230
LaV ₂ O ₆ (IO ₃)	1,019	0,157	0,401	0,024	0,109	La ₂ CuO ₄	1,285	0,951	0,047	0,044	0,066
LaVO ₂ (IO ₃) ₄ ·H ₂ O	2,610	0,735	0,001	2,531	2,023	LaCuO ₃	2,718	1,290	0,003	0,000	2,164
La(IO ₃) ₃	1,857	0,486	2,883	0,630	2,517	La(CuO ₂) ₂	0,830	0,077	0,418	0,051	1,319
La ₂ O ₃	0,000	1,085	6,540	0,054	0,010	LaCuO ₃	3,165	3,412	0,159	0,037	2,582
LaO	1,801	4,738	0,029	0,262	0,264	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0,213	0,446	1,488	0,128	0,208
La ₂ O ₃	0,228	0,729	4,784	4,779	2,215	La ₂ Cu ₂ O ₅	0,842	0,053	0,441	0,057	0,189
LaO ₂	0,035	0,315	2,013	0,012	0,061	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0,296	1,291	0,180	0,085	0,467
La ₂ O ₃	0,201	2,545	2,338	1,678	0,008	La ₅ Cu ₅ O ₁₃	2,266	0,783	0,779	0,671	0,606
La ₂ O ₃	0,908	2,421	0,377	0,320	0,547	La ₂ Cu ₂ O ₅	11,381	3,263	0,686	29,069	43,015
La ₂ O ₃	0,675	2,357	0,319	0,262	0,454	La ₂ CuO ₄	1,881	0,285	0,584	0,244	0,053
LaO ₃	0,272	3,077	0,450	0,287	0,200	La ₈ Cu ₇ O ₁₉	1,603	0,879	1,021	0,616	0,144
LaO ₃	1,126	0,272	3,135	0,042	0,002	La ₂ Cu ₂ O ₅	1,415	0,555	0,937	0,530	0,225

La₂O₃	0,194	6,212	0,225	0,000	1,430	La₂CuO₄	0,631	1,581	0,211	0,557	0,779
La(NO₃)₃	3,790	1,521	0,388	0,585	0,444	La₂CuO₄	2,053	0,030	0,344	0,146	0,085
La(NO₂)₃	1,990	0,714	0,743	2,416	1,056	La₁₂Cu₆O₂₅	2,047	0,920	0,840	0,438	0,066
La(NO₅)₃	5,566	0,273	3,789	2,903	0,000	La₂CuO₄	1,955	0,210	0,522	0,233	0,059
LaVO₃	2,065	0,555	0,137	0,486	1,796	La₈Cu₃O₁₆	1,849	0,991	0,904	0,355	0,047
LaVO₄	0,262	0,030	3,281	0,679	0,862	La₂Cu₂O₅	1,106	0,091	0,713	0,300	0,197
La₁₁V₄O₂₆	0,012	1,324	0,235	0,036	0,060	La₁₂Cu₁₀O₃₁	0,062	0,504	1,783	0,122	0,030
La₁₁V₁₂O₃₆	1,712	2,204	0,029	0,288	1,761	La₁₆Cu₈O₃₁	1,254	1,004	0,727	0,541	0,004
LaV₃O₉	0,549	2,043	0,362	0,581	1,586	La₃PO₇	0,070	3,374	3,510	0,237	0,171
LaVO₄	0,046	2,856	2,328	0,001	0,937	La(PO₃)₃	1,836	3,360	4,629	0,776	1,094
LaVO₃	2,928	2,591	0,287	2,380	2,838	LaPO₄	0,020	4,731	6,463	0,111	2,333
LaAgO₂	0,520	2,168	2,270	1,145	2,115	LaPO₄	1,036	0,095	9,976	1,015	1,159
LaAgO₂	0,931	1,699	1,369	4,321	0,054	La₂MgO₄	0,389	1,122	3,737	0,162	0,009
LaAgO₃	0,477	2,370	0,223	1,185	0,046	La₂MgO₄	0,229	0,109	2,730	0,149	5,372
La₂Ag₂O₅	0,050	0,011	1,617	2,138	1,098	LaMgO₃	0,743	3,316	0,043	2,445	0,956

Tableau I-10. Cosinus carrés des observations

Composées	F1	F2	F3	F4	F5	Composées	F1	F2	F3	F4	F5
α -La(IO ₃) ₃	0,564	0,093	0,023	0,564	0,093	LaAgO ₃	0,155	0,786	0,003	0,055	0,001
β -La(IO ₃) ₃	0,131	0,640	0,191	0,131	0,640	La ₂ AgO ₄	0,322	0,533	0,076	0,064	0,005
γ -La(IO ₃) ₃	0,225	0,592	0,181	0,225	0,592	LaNO ₄	0,897	0,005	0,029	0,064	0,005
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃)	0,231	0,589	0,179	0,231	0,589	La ₂ (N ₄ O ₉) ₃	0,554	0,260	0,030	0,156	0,001
La(IO ₃) ₃ (HIO ₃) _{1,33}	0,210	0,453	0,046	0,210	0,453	LaNO ₅	0,556	0,038	0,360	0,043	0,002
La(IO ₃) ₃ ·H ₂ O	0,276	0,556	0,163	0,276	0,556	LaN ₃ O ₁₃	0,705	0,009	0,218	0,068	0,000
AgLa(IO ₃) ₄	0,678	0,053	0,000	0,678	0,053	LaN ₃ O ₁₃	0,681	0,013	0,230	0,075	0,001
LaVO(IO ₃) ₅	0,740	0,038	0,056	0,740	0,038	LaCuO ₂	0,230	0,276	0,482	0,005	0,008
LaV ₂ O ₆ (IO ₃)	0,823	0,052	0,118	0,823	0,052	La ₂ CuO ₄	0,754	0,230	0,010	0,004	0,002
LaVO ₂ (IO ₃) ₄ ·H ₂ O	0,765	0,089	0,000	0,765	0,089	LaCuO ₃	0,812	0,159	0,000	0,000	0,029
La(IO ₃) ₃	0,560	0,060	0,315	0,560	0,060	La(CuO ₂) ₂	0,768	0,029	0,140	0,008	0,055
La ₂ O ₃	0,000	0,158	0,839	0,000	0,158	LaCuO ₃	0,666	0,296	0,012	0,001	0,025
LaO	0,472	0,511	0,003	0,472	0,511	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0,221	0,190	0,559	0,021	0,010
La ₂ O ₃	0,073	0,096	0,554	0,073	0,096	La ₂ Cu ₂ O ₅	0,808	0,021	0,154	0,009	0,008
LaO ₂	0,039	0,144	0,812	0,039	0,144	La ₆ Cu ₆ O ₁₇	0,319	0,573	0,071	0,015	0,023
La ₂ O ₃	0,085	0,442	0,359	0,085	0,442	La ₅ Cu ₅ O ₁₃	0,754	0,107	0,094	0,036	0,009
La ₂ O ₃	0,429	0,470	0,065	0,429	0,470	La ₂ Cu ₂ O ₅	0,581	0,069	0,013	0,239	0,099
La ₂ O ₃	0,370	0,532	0,063	0,370	0,532	La ₂ CuO ₄	0,835	0,052	0,094	0,017	0,001
LaO ₃	0,155	0,721	0,093	0,155	0,721	La ₈ Cu ₇ O ₁₉	0,657	0,148	0,152	0,041	0,003
LaO ₃	0,473	0,047	0,478	0,473	0,047	La ₂ Cu ₂ O ₅	0,681	0,110	0,164	0,041	0,005

La₂O₃	0,067	0,882	0,028	0,067	0,882	La₂CuO₄	0,426	0,438	0,052	0,060	0,024
La(NO₃)₃	0,811	0,134	0,030	0,811	0,134	La₂CuO₄	0,926	0,006	0,056	0,011	0,002
La(NO₂)₃	0,666	0,098	0,090	0,666	0,098	La₁₂Cu₆O₂₅	0,730	0,135	0,109	0,025	0,001
La(NO₅)₃	0,740	0,015	0,183	0,740	0,015	La₂CuO₄	0,861	0,038	0,083	0,017	0,001
LaVO₃	0,825	0,091	0,020	0,825	0,091	La₈Cu₃O₁₆	0,699	0,154	0,124	0,022	0,001
LaVO₄	0,162	0,008	0,738	0,162	0,008	La₂Cu₂O₅	0,758	0,026	0,177	0,033	0,006
La₁₁V₄O₂₆	0,018	0,837	0,131	0,018	0,837	La₁₂Cu₁₀O₃₁	0,066	0,221	0,690	0,021	0,001
La₁₁V₁₂O₃₆	0,621	0,329	0,004	0,621	0,329	La₁₆Cu₈O₃₁	0,622	0,205	0,131	0,043	0,000
LaV₃O₉	0,326	0,499	0,078	0,326	0,499	La₃PO₇	0,025	0,500	0,459	0,014	0,003
LaVO₄	0,022	0,557	0,401	0,022	0,557	La(PO₃)₃	0,362	0,272	0,331	0,025	0,010
LaVO₃	0,635	0,231	0,023	0,635	0,231	LaPO₄	0,005	0,439	0,529	0,004	0,024
LaAgO₂	0,207	0,355	0,327	0,207	0,355	LaPO₄	0,211	0,008	0,737	0,033	0,011
LaAgO₂	0,330	0,247	0,176	0,330	0,247	La₂MgO₄	0,174	0,207	0,607	0,012	0,000
LaAgO₃	0,277	0,565	0,047	0,277	0,565	La₂MgO₄	0,150	0,029	0,647	0,016	0,159
La₂Ag₂O₅	0,049	0,004	0,567	0,049	0,004	LaMgO₃	0,290	0,533	0,006	0,154	0,017

Annexe 2 :

Matériels et méthodes de caractérisation

A-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

B-Le microscope électronique à balayage MEB

C-Test bain ultrason Préparation de suspensions colloïdales

A-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

➤ Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en utilisant la technique de F.T.I.R (Infrarouge a transformé Fourier). Le principe consiste à mettre l'échantillon à analyser en contact avec un cristal de diamant. Il est donc directement placé à la surface du cristal, aucun additif n'est nécessaire, c'est une méthode directe. Cette technique permet donc d'observer exclusivement les différentes bandes d'absorption des produits étudiés, il n'y a pas d'ambiguïté possible. Il n'est donc plus nécessaire de réaliser des pastilles de KBr contenant le composé à analyser, s'affranchissant ainsi des problèmes liés à l'hygroscopicité du KBr. Avant d'enregistrer le spectre infrarouge de l'échantillon, il faut purger l'appareil par circulation de dioxyde d'azote de manière à éliminer les gaz atmosphériques. Ensuite, il convient de faire un enregistrement à blanc (détection d'eau et autres gaz résiduels comme CO₂) qui va être soustrait automatiquement au spectre infrarouge de l'échantillon. Dans nos analyses nous n'avons pas purgé l'appareil.

Les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain). Les bandes d'absorption observées sur les spectres obtenus ne peuvent pas être interprétées après 650 cm⁻¹ (14.4 mm) du fait de la technique utilisée (ATR). Pour les composés iodates, les bandes d'absorption présentes autour de 750 cm⁻¹ sont dues aux vibrations des liaisons I-O du groupement IO₃⁻. Ils existent quatre modes principaux de vibration pour l'anion iodate qui sont actives en infrarouge et en Raman :

(a) ν_1 : élongation symétrique O-IO₂ à 630-7800 cm⁻¹ (12.8-15.9 mm)

(b) ν_2 : déformation symétrique -O.IO₂ à 350-400 cm⁻¹ (25-28.6 mm)

(c) ν_3 : élongation antisymétrique à 730-820 cm⁻¹ (12.2-13.7 mm)

(d) ν_4 : déformation asymétrique à 330 cm⁻¹ (30.3 mm)

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre Jasco FT/IR-4200 dans le domaine 400-4000 cm^{-1} disponible au Laboratoire physicochimie des matériaux (LPCM) université de Laghouat (Fig (1)).



Fig (1) : Spectromètre Jasco FT/IR-4200.

➤ Préparation des échantillons :

Un mélange de poudre bien broyé (Echantillon – KBr) (1/3) a été réalisé à l'aide d'un mortier (Fig (2-a)), puis placé dans une pastilleuse (Fig (2-b)) et mené à une pression 60 bars pendant 2 min (Fig (2-c)).

La pastille en suite placée dans un support (Fig (2-d)) adapté au spectromètre et le spectre est enregistrée en suivant les instructions sur l'appareil.

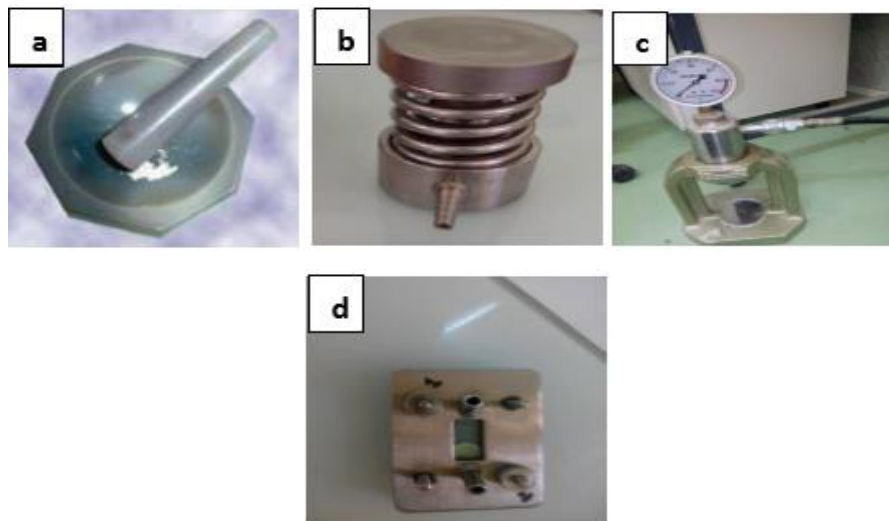


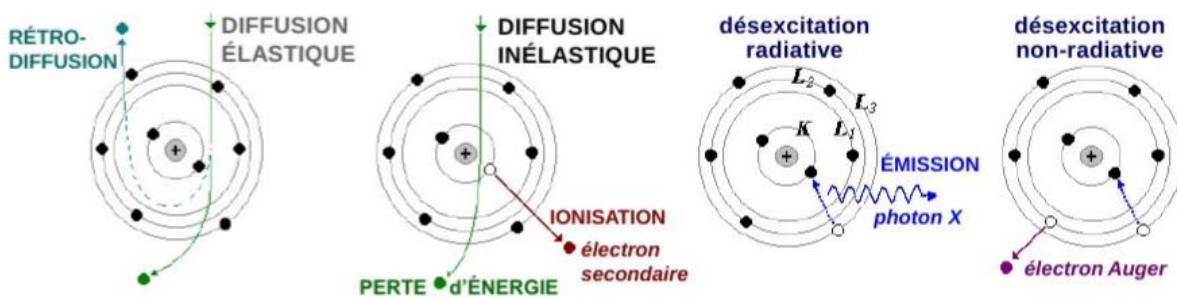
Fig (2) : Préparation des échantillons

B-Le microscope électronique à balayage MEB :

Pour obtenir des images de la surface d'un échantillon. Cette technique est caractérisée par un effet de relief de l'image. Le MEB basée sur l'interaction électron matière.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

La diffusion électronique :



1. Electron secondaire :

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Quand il interagit avec les électrons d'un atome, il ressort avec perte d'énergie. Un électron secondaire est émis, l'atome est ionisé. C'est le processus d'interaction ou diffusion inélastique.

L'électron primaire peut aussi subir une interaction inélastique avec un électron libre entre deux plans atomiques d'un matériau cristallin analysé.

La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm. L'analyse de ces électrons permet

d'obtenir une image caractéristique de la surface. Ces électrons représentent un bon outil pour l'observation des contours, de la morphologie de l'échantillon.

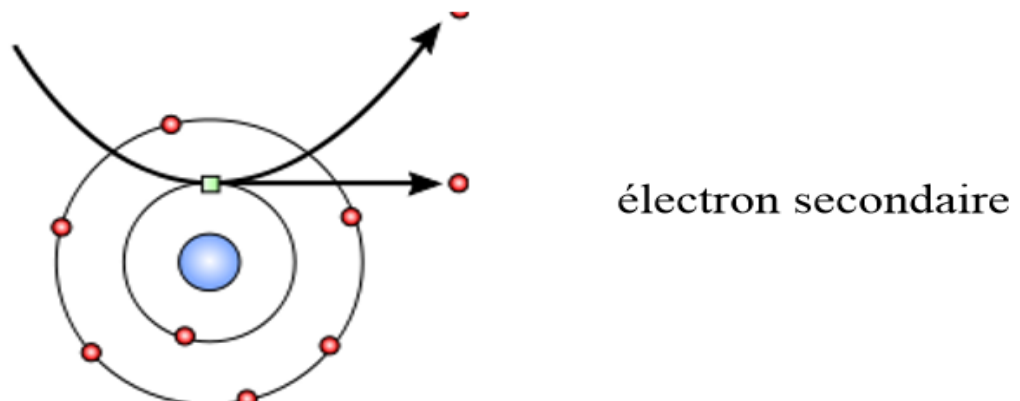


Fig (3) : Emission d'un électron secondaire

2. Electron rétrodiffusé :

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Il ressort sans perte d'énergie, en gardant son énergie cinétique et sa quantité de mouvement. Il n'a pas échangé d'énergie avec les atomes de l'échantillon. Il a subi une interaction coulombienne avec les atomes "diffuseurs". C'est le processus d'interaction ou diffusion élastique. L'électron incident est rétrodiffusé élastiquement.

Les centres diffuseurs qui induisent dans leur environnement un champ électrique très intense peuvent faire subir à l'électron un changement de direction allant jusqu'à 180° .

Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon.

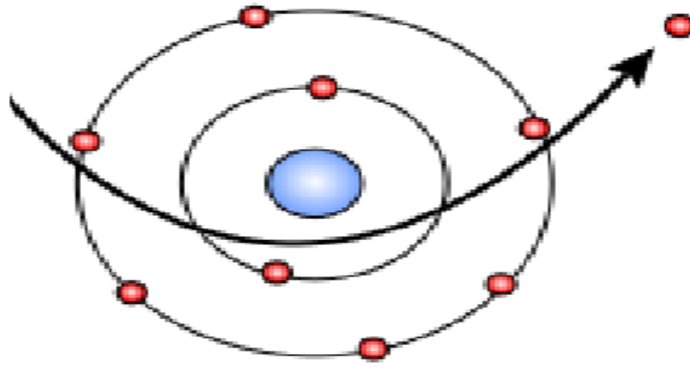


Fig (4) : Emission d'un électron rétrodiffusé

3. Emission d'un photon X :

Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Un électron d'une couche interne est éjecté. Il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique est émis. Le vide de la couche supérieure est comblé par un autre électron d'une couche encore supérieure avec émission d'un photon. Une cascade est ainsi créée. L'étude des photons X permet une analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

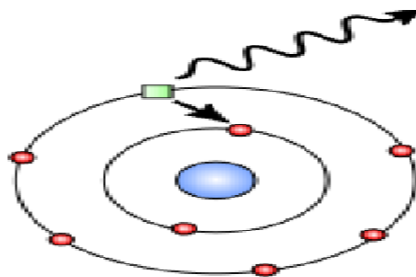


Fig (5) : Emission d'un photon X

4. Électron Auger :

Analyse qualitative de surface (Composition de surface)

Etude des liaisons chimiques (Déplacements chimiques dus aux liaisons chimiques)

Analyse (semi-)quantitative de surface (Précision d'analyse » 10 à 30 %, comparaison avec un échantillon témoin.)

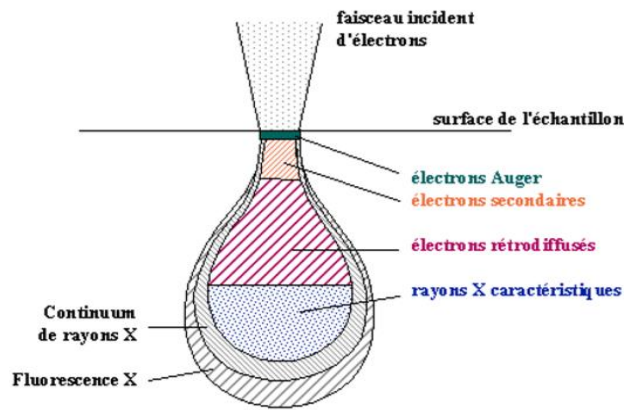
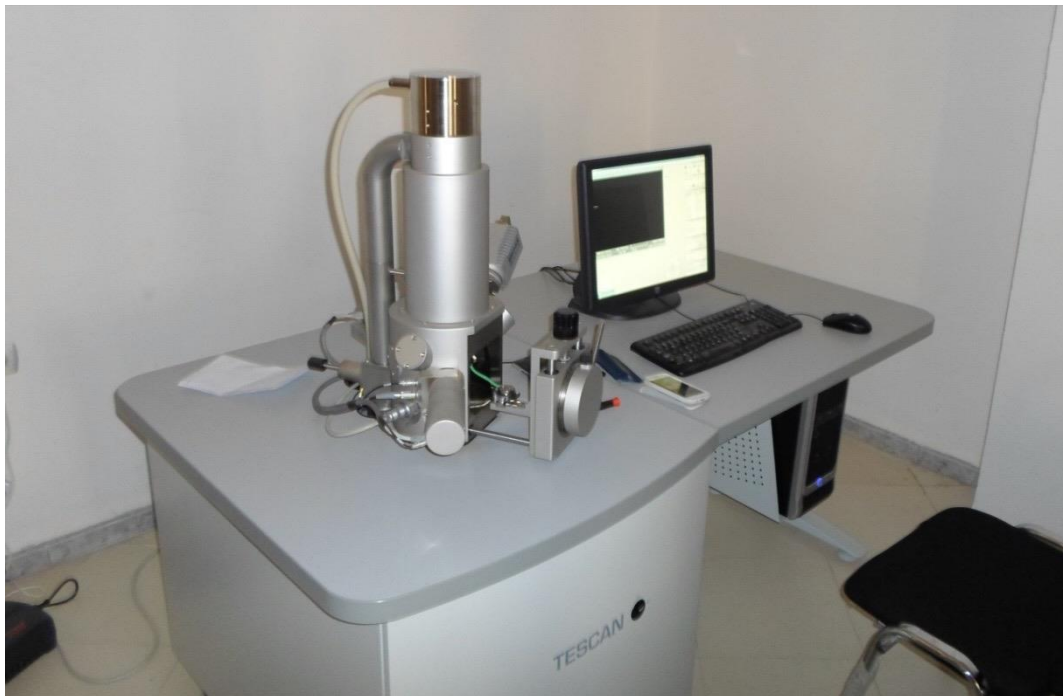


Fig (6) : La poire de diffusion.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type TESCAN VEGA3 SBU EasyProbe piloté complètement par ordinateur travaillant en mode topographie (électrons secondaires) et en mode composition (électrons rétrodiffusés). Il est aussi équipé d'un microanalyseur EDX de type Bruker pour l'analyse chimique. Le MEB disponible au laboratoire de génie des procédés à l'université de LAGHOUAT. (Fig (7))



C-Test bain ultrason Préparation de suspensions colloïdales

Disposer de solutions colloïdales permet d'une part d'utiliser la technique HRS pour évaluer les réponses ONL (et aussi la microscopie de SHG après dépôt des nanocristaux sur un substrat

transparent) et, d'autre part, d'encapsuler et de fonctionnaliser la surface des nanocristaux. La procédure que nous avons mise au point à partir de poudres sèches consiste à préparer une solution mère de concentration massique typique 1 mg/mL. Le solvant est soit de l'eau à un pH permettant d'optimiser les répulsions électrostatiques entre particules soit de l'éthanol. Afin de réduire la présence des agglomérats et d'augmenter la concentration en nanocristaux individuels, la solution mère subit une étape d'ultrasonication 116 (vibracell 75043 de 750W, bioblock scientific) pendant 25 min à 40% en mode pulsé (1s on, 4s off). L'élimination des agglomérats et agrégats résiduels s'obtient alors après une période de sédimentation variant entre 1 et 7 jours selon les nanomatériaux utilisés. Les surnageants de concentration typique 0.1 mg/mL sont prélevés lorsque les tailles et dispersions de taille évaluées par DLS sont les plus petits possibles. Dans notre cas nous avons fait un test préliminaire de nos échantillons ou la solution mère a subit une ultrasonication pendant 30min pour une sédimentation 1h à 24h.

ملخص:

سمحت لنا تقنية تحليل المكونات الرئيسية بتصوير قاعدة بياناتنا بما في ذلك بعض خصائص المركبات القائمة على اللانثانيوم (البلورية والميكانيكية والكيميائية)، على شكل رسوم بيانية وفحص العلاقات الموجودة بين المتغيرات التي تشكل قاعدة البيانات هذه، كما سمحت لنا أيضاً بتحديد الارتباطات والارتباطات المضادة بين الخصائص لا يؤدي تشتت الأشكال المتعددة ليود اللانثانيوم $(La(IO_3)_3)$ إلى اتجاهات بيانات متطابقة. لاحظنا الغياب شبه الكامل لأبحاث $(La(IO_3)_3)$ النانو مترية يمكن أن تكون الدراسة عن طريق إجراء تحليلات IR و MEB على $(La(IO_3)_3)$ التي تم تصنيعها في 2019 مثيرة للاهتمام ويمكن أن يكون لها تطبيقات مختلفة في التكنولوجيا والطب

الكلمات الرئيسية: تحليل البيانات، ACP، $La(IO_3)_3$ ، نانومترية، IR، MEB

Résumé :

La technique d'analyse en composantes principales nous a permis de visualiser notre base de données comprenant certaines des propriétés des composés à base de lanthane : cristallographiques, mécaniques et chimique, sur des graphiques et d'examiner les relations qui existent entre les variables qui forment cette base de données, elle nous a également permis d'identifier des corrélations et des anti-corrélations entre les propriétés.

La dispersion des polymorphes d'iodates de Lanthane $La(IO_3)_3$ massifs ne conduit pas à des tendances de données identiques. On a remarqué l'absence quasi-totale des recherches sur les $La(IO_3)_3$ nanométrique.

L'étude en effectuant des analyses IR et MEB sur $La(IO_3)_3$ synthétisés en 2019 pourrait être très intéressante et pourrait avoir des applications diverses en technologie et en médecine.

Mots clés: Analyse des données, ACP, $La(IO_3)_3$ nanométrique, MEB, IR.

Summary:

The principal component analysis technique allowed us to visualize our database including some of the properties of lanthanum-based compounds: crystallographic, mechanical and chemical, on graphs and to examine the relationships that exist between the variables that form this database, it also allowed us to identify correlations and anti-correlations between properties.

The dispersion of massive Lanthanum $La(IO_3)_3$ iodate polymorphs do not lead to identical data trends. We noticed the almost total absence of research on nanometric $La(IO_3)_3$.

The study by performing IR and SEM analyzes on $La(IO_3)_3$ synthesized in 2019 could be very interesting and could have various applications in technology and medicine.

Keywords: Data analysis, PCR, $La(IO_3)_3$ nanometric, SEM, IR.