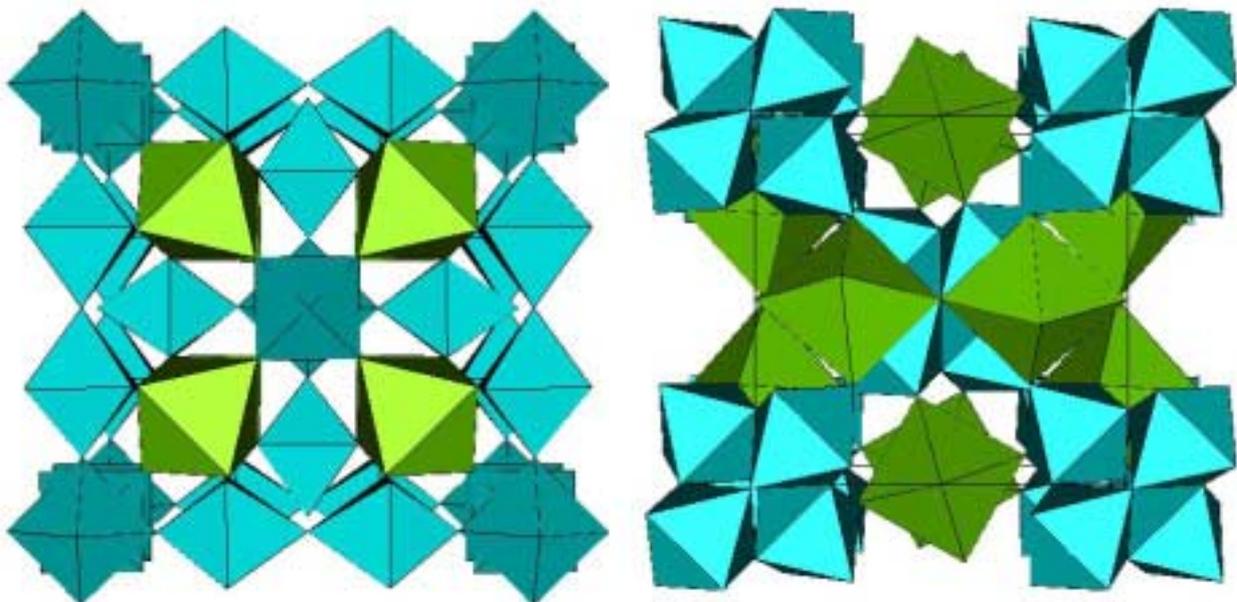


Armel Le Bail
DR2 - Matricule 51892 - Section 15
Laboratoire des Oxydes et Fluorures - CNRS UMR 6010
Université du Maine, Faculté des Sciences
Avenue Olivier Messiaen
72085 LE MANS Cedex 9
☎ (33) 02 43 83 33 47
Fax (33) 02 43 83 35 06
E-mail alb@cristal.org
Web <http://www.cristal.org/>

Juin 2004

RAPPORT D'ACTIVITE

NOTICE DE TITRES ET TRAVAUX



A gauche, réseau d'octaèdres connectés exclusivement par sommets $[\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}]^{4-}$, prédit par le logiciel GRINSP, connu avec des atomes de sodium dans les cavités : structure de $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$.
A droite, réseau d'octaèdres connectés exclusivement par sommets $[\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_{21}]^{3-}$, prédit par le logiciel GRINSP, structure inconnue... Pourquoi pas un hypothétique $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_{21}$? Ou bien $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_{21}$?
Des essais de synthèse pour concrétiser les prédictions de GRINSP sont en cours.

Index

• Index	2
• Introduction	3
• Curriculum-Vitae	6
• Activités d'enseignement	7
• Rapport Scientifique	9
• Introduction	9
• Réseaux imparfaits (taille, distorsion)	9
• Programmation FORTRAN	9
• Verres fluorés, amorphes	10
• Cristallochimie de fluorures	11
• EXAFS	14
• Détermination de structure ab initio sur poudre	14
• Cristallochimie des échanges Li/H dans les oxydes	15
• Cristallochimie de phosphates (...)	15
• Problèmes de maclage	18
• Grandes mailles, superstructures	18
• Reverse Monte Carlo	19
• Prédiction de structures inorganiques	20
• Conclusions et perspectives	28

Introduction

Mais que faut-il donc pour passer de la seconde à la première classe ?

1- 4 années d'ancienneté au moins dans le grade de DR2

2- convaincre par un bilan très complet des travaux (critères de promotion : originalité des sujets de recherche - qualité des publications - etc) et par l'exposition des perspectives de recherche pour les prochaines années. Ce rapport devra prendre en compte les participations à des actions de valorisation, d'information scientifique et technique, d'enseignement, de formation, (etc). Les critères de promotion DR2-DR1 prendront également en compte le rôle d'animation et de rayonnement scientifique du candidat.

Avec 14 années d'ancienneté dans le grade de DR2, la condition 1 paraît suffisamment bien remplie. Le bilan des travaux vous est présenté pour la 9^{ème} fois. Les 8 fois précédentes n'ont donc pas été convaincantes. Alors, la goutte d'eau d'une année supplémentaire suffira-t-elle à faire pencher la balance en ma faveur ? Presque dix ans bloqué au même salaire ! Quelles perspectives de recherche peut-on sérieusement déclarer à 6 ans de la retraite (plutôt à 11 ans compte tenu de la tendance actuelle) ?

Si la qualité des travaux de recherche se mesurait au nombre de citations des articles scientifiques, je proposerais de conclure d'après la liste de mes publications les plus citées. Cette liste (ci-dessous la sélection des articles cités plus de 30 fois - Web of Science, mars 2003) témoigne de la diversité des sujets abordés (mobilité thématique). En tête avec 388 citations, l'article de référence de la « méthode Le Bail » (extraction des facteurs de structure d'un diagramme de poudre par itération de la formule de décomposition de Rietveld), et ensuite apparaissent principalement des articles concernant des caractérisations structurales de familles de phosphates en collaboration avec une équipe espagnole (mobilité géographique), puis de fluorures, des caractérisations microstructurales (tailles de grains, distorsions de réseau), des caractérisations et modélisations d'amorphes (verres fluorés). L'article cité 388 fois se place largement en tête, au moins sur ce plan des citations, de tous les articles scientifiques publiés à l'Université du Maine depuis son origine. Le nombre de citations annuel de cet article continue d'ailleurs à augmenter, il est maintenant proche de 50 (comparer avec 304 citations en juin 2001).

388 - *Ab-initio* structure determination of LiSbWO_6 by X-Ray powder diffraction. A. Le Bail, H. Duroy et J.L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452 (1988).

56 - Synthetic pathways to vanadyl phosphates. D. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Beltran-Porter, A. Le Bail, G. Férey, G. Villeneuve, *Solid state Ionics*, 32/33, 57-69 (1989).

55 - A new study of the structure of $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.7}$ using a modified Rietveld method for the refinement of neutron powder diffraction data. C. Lartigue, A. Le Bail and A. Percheron-Guegan, *J. Less-Common Metals* 129, 65-76 (1987).

42 - Recent advances in the chemistry and properties of oxovanadium phosphates. D. Beltran-Porter, A. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Le Bail, G. Férey, G. Villeneuve. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 131-161 (1991).

39 - Structure of vanadyl hydrogenphosphate dihydrate $\alpha\text{-VO}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solved from X-ray and neutron powder diffraction. A. Le Bail, G. Férey, P. Amoros and D. Beltran-Porter, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 26, 419-426 (1989).

38 - Crystal structure of $\beta\text{-VO}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solved from X-ray powder diffraction. A. Le Bail, G. Férey, P. Amoros, D. Beltran-Porter and G. Villeneuve, *J. Solid State Chem.* 79, 169-176 (1989).

34 - Crystal structure of the metastable form of aluminium trifluoride $\beta\text{-AlF}_3$ and the gallium and indium homologs. A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy and J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* 77, 96-101 (1988).

32 - Fluoride glasses of 3d transition metals. C. Jacoboni, A. Le Bail et R. De Pape, *Glass Technology* 24, 164-167 (1983).

C'est donc seulement après une quinzaine d'années que se révèle vraiment un intérêt croissant pour un algorithme d'extraction des intensités d'un diagramme de diffraction de poudre. Et par conséquent, si dans la liste ci-dessus il n'y a aucun article plus récent que 1991, cela signifie-t-il qu'aucun travail d'importance n'a été effectué depuis ? Non, pas forcément, cela pourrait signifier que certaines

innovations ne sont intégrées que très lentement par les communautés scientifiques, et que cela peut aussi dépendre des progrès dans d'autres disciplines (en l'occurrence, des algorithmes très demandeurs en temps de calcul ne peuvent guère être utiles tant que les calculateurs ne progressent pas suffisamment en rapidité, ou bien tant que des logiciels faciles à mettre en oeuvre ne sont pas proposés aux non-spécialistes). Dans la liste des algorithmes proposés récemment (1999-2004), et qui pourraient avoir des chances d'être adoptés largement, la méthode Monte Carlo a été appliquée à la solution de structure (programme ESPOIR), à l'indexation des diagrammes de diffraction de poudre (programme McMaille), et à la prédiction des structures cristallines inorganiques (GRINSP). Bien sûr, si vous attendez encore quinze ans pour vérifier dans le Web of Science que ces articles correspondent vraiment à des innovations, ma carrière risque d'en souffrir... Au moins, des invitations à donner des conférences semblent témoigner de l'intérêt de ces développements.

En matière d'information scientifique et technique, j'ai toujours pensé que la moindre des choses, pour un expert rémunéré par des fonds publics, était de rendre accessible matériellement et publiquement la somme des connaissances accumulées. Internet offre cette possibilité au moindre coût. Je suis le webmestre d'un site (<http://sdpd.univ-lemans.fr/>) actualisé régulièrement depuis 1995. Ce site très connu des cristallographes accueille plus de 400 visiteurs et délivre plus de 4000 fichiers par jour, en moyenne.

Participer à la formation des thésards dans un laboratoire à très faible flux d'entrants, parce que dans une petite université de province, pose quelques problèmes. Nombreuses sont mes publications co-signées par des thésards, mais mon action la plus significative en matière de formation a été la mise en place d'un enseignement à distance (EAD) sous la forme d'un D.U. (Diplôme d'Université) de 3ème cycle, ouvert à l'étranger (en langue anglaise) depuis septembre 1999. La liste des étudiants inscrits au D.U. SDPD (Structure Determination by Powder Diffractometry) s'élève maintenant à 44. Bien que prévu pour une durée de 3 mois de cours, cet EAD asynchrone (chaque étudiant avance à son propre rythme, l'inscription est ouverte toute l'année) s'étale plutôt entre 6 mois et 2 ans, selon la disponibilité et les motivations de l'étudiant. En arrière plan j'ai créé (1998) et j'anime la liste de discussion scientifique SDPD (>400 inscrits).

La publicité comparative est supposée permettre le meilleur choix au consommateur. Les problèmes scientifiques se résolvent parfois au moyen de différentes méthodes qu'il peut être avantageux de comparer, cela se pratique avec des "Round Robin" offrant des problèmes spécifiques à résoudre de façon concurrentielle. Je suis à l'origine des SDPDRR-1 (1998) et SDPDRR-2 (2002) (Structure Determination by Powder Diffractometry Round Robin) qui ont pu démontrer à quel point une détermination de structure sur poudre reste encore hors du domaine de la routine. Le SMRR (Search Match Round Robin) organisé fin 2002 a permis une comparaison des logiciels modernes (malheureusement tous commerciaux) d'identification de phase d'après un diagramme de poudre. Les UPPWs (Unindexed Powder Pattern of the Week, en 2003/2004) ont permis de comparer les logiciels d'indexation de diagrammes de diffraction poudre, incluant McMaille, les résultats seront publiés dans Z. Kristallogr., prochainement.

Créée en 2003, la COD (Crystallography Open Database) progresse. Dotée d'un comité consultatif international d'une dizaine de personnes, elle s'est fixé pour objectif de mettre gratuitement à disposition du public les coordonnées atomiques des structures cristallines, sans distinction de genre (inorganique, minéral, métallique, organométallique, organique). Le site internet (<http://www.crystallography.net/> : géographiquement localisé dans mon bureau, pour l'instant) propose déjà plus de 12000 entrées sous forme de fichiers CIF, dont ~5000 proviennent de l'AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database), et le reste de donations de laboratoires (CRISMAT, IPCM, LdOF, etc) ou d'individus. L'Union Internationale de Crystallographie (IUCr) a été contactée et pourrait bien accorder prochainement à la COD le droit d'utilisation de ses >15000 fichiers CIFs (ce même droit étant accordé aux bases de données commerciales). Commentaire à ce sujet de

William Duax, Président de l'IUCr : "The fact that the IUCr makes CIF files available to some organizations who distribute the data to the industrial community at a significant profit makes it especially difficult to justify withholding the data from organizations that would distribute the data free of charge to users in disadvantaged countries." Pourtant, la décision de l'IUCr est toujours suspendue. Un courant 'OPEN', adopté par des organisations américaines distribuant les fonds de la recherche publique (NIH, NSF...), déclare que les connaissances établies par le travail des chercheurs du domaine public doivent être accessibles gratuitement au Public. La COD s'inscrit comme l'AMCSD (obtenant des fonds de la NSF) dans ce courant de pensée. Il serait souhaitable que le CNRS encourage ses chercheurs à déposer les coordonnées de leurs structures cristallines dans les bases de données appropriées, qu'elles soient d'accès payant (CSD, ICSD, CRYSTMET) ou d'accès gratuit dans le domaine public (PDB, NDB, AMCSD, COD). La COD est de plus construite au moyen de logiciels gratuits du domaine public (serveur APACHE, logiciel de base de données MySQL, langage PHP) et peut être installée sans frais (en intranet ou internet) par les laboratoires qui souhaiteraient réaliser leur propre base de données de structures cristallines. Un programme similaire se déroule aux USA, exclusivement entre universités américaines (<http://www.reciprocalnet.org/>), initié par J.C. Huffman. Les banques de données structurales des protéines (PDB) et des acides nucléiques (NDB) ont ouvert ce chemin de l'accès public et gratuit aux coordonnées atomiques. La COD se propose de devenir l'alternative aux monopoles de CSD, ICSD et CRYSTMET, mais comme PDB et NDB, COD ne peut survivre que par le volontariat des cristallographes, un volontariat qui doit être encouragé par les organismes employeurs des chercheurs et les agences de moyens.

Derniers efforts en matière de recherche fondamentale en 2004 : la mise au point d'un logiciel de prédiction de structures inorganiques par contraintes géométriques et méthode Monte Carlo. Pour l'instant, le logiciel est limité aux réseaux 3D N-connectés de polyèdres d'ordre $N = 3, 4, 5, 6$. Il produit donc des quantités de prédictions de structures de zéolithes ou bien de MX_3 , mais aussi des binaires $M_xM'_yX_z$ où M et M' peuvent être de taille et coordinence différentes ou égales (voir la page de garde du rapport et les développements pages 20-27). Un sous-ensemble PCOD de la base de données COD offre déjà plus de 500 prédictions de structures au public.

Curriculum-Vitæ

Age : 54 ans le 16 juin 2004

Diplômes : Doctorat de 3^{ème} Cycle (1976, Rennes), Doctorat D'Etat (1985, Le Mans).

Carrière hors CNRS : 1977-1981, Maître-Assistant à l'Université d'ORAN.

Carrière au CNRS : Octobre 1981, Attaché de Recherche ; Octobre 1985, Chargé de Recherche 1C ; Octobre 1990, Directeur de Recherche 2C.

Hébergé par : Université du Maine, Laboratoire des Fluorures (appellation reconnue de 1988 à 2004), appellations CNRS successives : ERA 609, UA 449, URA 449, ESA 6010, UMR 6010. Maintenant "Laboratoire des Oxydes et des Fluorures." Plus anciennement : "Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures ioniques."

Mobilité thématique : Le nombre de publications concernant le thème est indiqué. Certains textes (135 publications traditionnelles dénombrées) peuvent combiner plusieurs de ces thèmes.

1976-2003 Réseaux imparfaits (taille, distorsion)	19
1976-2003 Programmation FORTRAN	32
1981-2003 Verres fluorés, amorphes	22
1981-2003 Cristallochimie de fluorures	42
1981-1988 EXAFS	10
1987-2003 Détermination de structure <i>ab initio</i> sur poudre	35
1988-1995 Cristallochimie des échanges Li/H dans les oxydes	5
1988-2003 Cristallochimie de phosphates (etc)	34
1988-1996 Problèmes de maillage	8
1989-1995 Grandes mailles, superstructures	6
1997-2003 Reverse Monte Carlo, recuit simulé	8
2003-2004 Prédiction de structures inorganiques	2



Activités d'enseignement : Responsable et créateur du Diplôme d'Université «Structure Determination by Powder Diffractometry», en EAD (Enseignement à Distance). 44 étudiants de niveau PhD, post-doc ou professionnel inscrits dans la période 1999-2004.

Activités d'enseignement

1 - En présentiel : DEA Chimie du solide depuis 4 ans (futur Master 2 de la réforme LMD) : 15 heures de cours dans un module "diffractométrie de poudre".

2 - A distance : Diplôme d'université (D.U.) SDPD : <http://sdpd.univ-lemans.fr/course/>

Liste nominative des étudiants inscrits au DU SDPD : (Structure Determination by Powder Diffraction)

Les diplômés sont marqués par (*)

Parvenue en 10ème semaine, mais ne souhaitant pas se soumettre à l'examen (**)

1999-2000

Nom	Prénom	Nationalité	Droits d'inscription perçus (FF)
Aldred	Peter	Anglais	3250
Bae	Jong Sung	Coréen	1625
Brequel	Hervé	Français (Post-doc en Italie)	3246,99
Cordón Rodríguez	Ana María	Espagnole	3105,30
Lim	Woo-Taik	Coréen	1625
Mazumdar	Chandan	Indien (Post-doc en France)	3250 (*)
Murphy	Sarah	Anglaise	3250
Raudsepp	Mati	Canadien	6500
Rey Rodriguez	Manuel	Espagnol	3250
Valor Reed	Alma	Cubaine (Post-doc au Mexique)	1625
Walker	Susan	Anglaise	3250 (**)
Xia	Chang-Tai	Chinois (Post-doc au Chili)	1625 (*)

2000-2001

Nom	Prénom	Nationalité	Droits d'inscription perçus (FF)
Mastoraki	Irimi	Grecque	3250
Johnsson	Mats	Suédois	6471.28
Sousa-Braga	Helena	Portugaise	3249.94 (*)
Meshi	Louisa	Israélienne	3250 (*)
Schauerte	Carsten	Allemand	3250
Mehta	Akash	Indien (Post-doc en Suisse)	3250

2001-2002

Nom	Prénom	Nationalité	Droits (Euros)	
van Den Berghe	Sven	Belge	500	
Lindsjö	Martin	Suèdois	495,62	(*)
Barba	Luisa	Italiennne	983.26	
Osano	Yasuko	Japonais	1000	
Dicks	Michael	USA	990.92	
Ouhenia	Salim	Algérien	250	

2002-2003

Nom	Prénom	Nationalité	Droits (Euros)	
Lind	Cora	USA (&)	300	(*)
Hunting	Janet	USA (&)	300	
Yuan	Min	USA (&)	300	
Oertel	Catherine	USA (&)	300	
Bailey	Mark	USA (&)	300	(*)
Downie	Craig	USA (&)	300	
Songhak	Yoon	Coréen	230	(*)
Duarte	Carlos	Mexicain (%)	175	
Juan	Palafox	Mexicain (%)	750	

(&) : groupe de 6 étudiants de Cornell (tarif réduit : 1800 euros pour le groupe)

(%) : groupe de 2 inscrits mexicains de Sonora (tarif réduit)

2003-2004

Nom	Prénom	Nationalité	Droits (Euros)	
Lancry	Eli	Israël	500	
Suescun	Leopoldo	Uruguay	250	
Deza	Carpio	Pérou (#)	150	
Diaz	Rosado	Pérou (#)	150	
Rojas	Sanchez	Pérou (#)	150	
Comina	Bellido	Pérou (#)	150	
Aguilar	Lara	Pérou (#)	150	
Morales	Chinchay	Pérou (#)	150	

(#) : groupe de 6 étudiants de Lima (Universidad Nacional de Ingenieria).

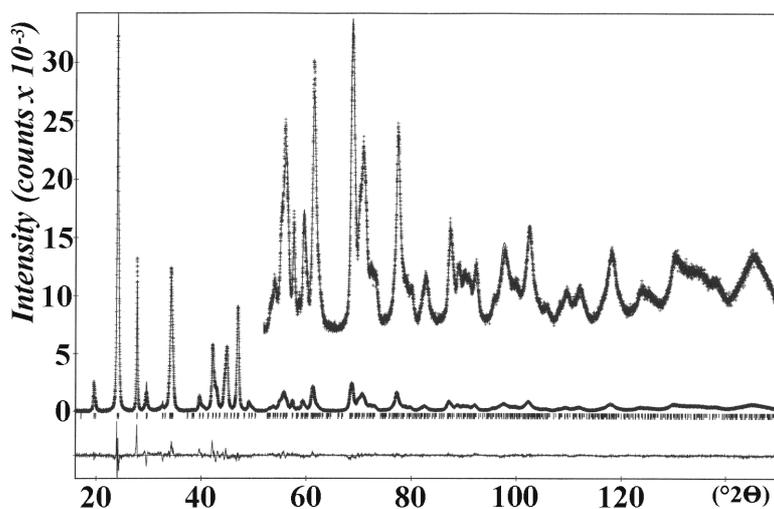
Rapport Scientifique

Introduction

Ce rapport résume 28 années d'activités dans les métiers de la recherche (période post-thèse de troisième cycle soutenue à Rennes en 1976). L'ensemble de l'activité s'inscrit dans le cadre des objectifs de la nouvelle section 15 du CNRS : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés, enfin, à supposer que les objectifs restent voisins de ceux de l'ex-section 19 (elle-même ex-14) **élaboration, caractérisation et modélisation du solide**. C'est essentiellement de la recherche **fondamentale**. Les références (1-135) peuvent être consultées dans le contexte des ~700 publications du Laboratoire des Fluorures mises en ligne à <http://www.cristal.org/perl/pubfluo.html>, avec moteur de recherche par mots-clés.

Réseaux imparfaits (taille, distorsion)

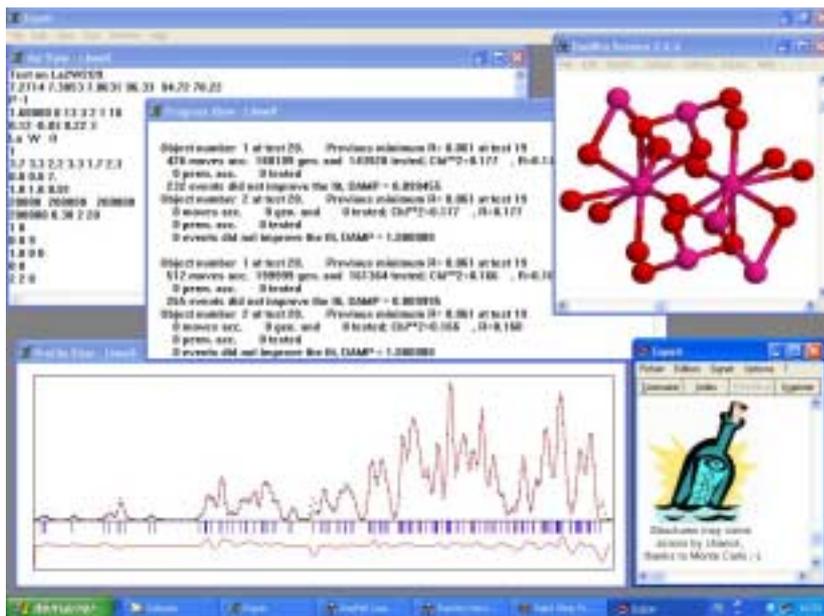
Les publications rattachées à ce thème (1, 2, 3, 4, 10, 17, 19-20, 24, 51, 81, 98, 101, 108, 110, 119, 122, 133) ont en commun un effort de modélisation des formes de raies de diffraction (rayons X, neutrons) en relation avec les effets de taille des cristallites et de distorsion du réseau cristallin. Un programme de calcul (SIZEDIST, mis au point lors de ma thèse de 3ème Cycle) est inscrit au *World Directory of Powder Diffraction Programs* (Smith & Gorter, J. Appl. Cryst. 24, 369-402, 1991). Je revendique avoir été un des premiers à introduire et à appliquer une modélisation des effets anisotropes d'élargissement des réflexions dans la méthode de Rietveld (programmes ARIT1 et ARIT4). Six conférences invitées sont en relation étroite avec ce thème : au LURE (1986), au GALERNE-86, au NIST pour le congrès international "Accuracy in Powder Diffraction II" (USA, Mai 1992, au congrès SIZE-STRAIN'95 (Slovaquie, Août 1995) dont les proceedings ont été publiés (1999) sous forme d'un livre aux Editions Oxford (avec pour titre "Defect and Microstructure Analysis by Diffraction"), à DXC-98 (47th Annual Denver Conference, Colorado USA, 2-6 Août 98), et enfin au Sixth International School and Workshop of Crystallography, 22-27 Janvier 2000, Ismailia, Egypte. Plusieurs de ces conférences sont en ligne sur Internet, avec texte et transparents. Une contribution au SIZE/STRAIN Round Robin organisé en 2000 par la CPD (Commission of Powder Diffraction de l'IUCr) est aussi consultable sur Internet (publications 122 et 133).



Caractérisation (119) par le programme ARIT d'un BaCO₃ nanocristallin provenant de la carbonatation naturelle de Ba(OH)₂•8H₂O.

Programmation FORTRAN

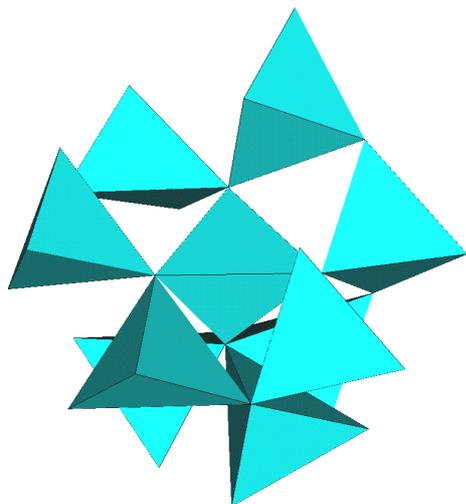
Je me souviens d'un professeur d'université qui me disait dans les années 70 : "il faut laisser la programmation aux informaticiens, je ne permets pas à mes chercheurs de faire autre chose que de la chimie". Je me suis bien gardé de respecter cet ukaze, ayant un penchant marqué pour la méthodologie. On n'est jamais mieux servi que par soi-même. La plupart de mes publications suivent l'évolution des logiciels de pointe en cristallographie. Certains de ces logiciels sont les miens (ARIT, ARITVE, STRUVIR, ESPOIR, McMaille, GRINSP) ou bien appliquent un algorithme dont je suis l'auteur. Mais très peu de mes articles sont exclusivement consacrés aux méthodes (par exemple *116* pour le programme ESPOIR), car ces programmes ou algorithmes ont été introduits directement dans des publications d'application.



Programme ESPOIR en action pour la détermination de la structure de $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$.
Publication *118*.

Verres fluorés, amorphes

Les articles rattachées à ce thème (*5, 6, 7-8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 21, 22, 23, 26, 28, 36, 92, 110, 111, 113, 127*) ont en commun des tentatives d'approche de l'ordre local de divers matériaux amorphes au moyen de différentes techniques. Les expériences se sont généralement réalisées dans le cadre des



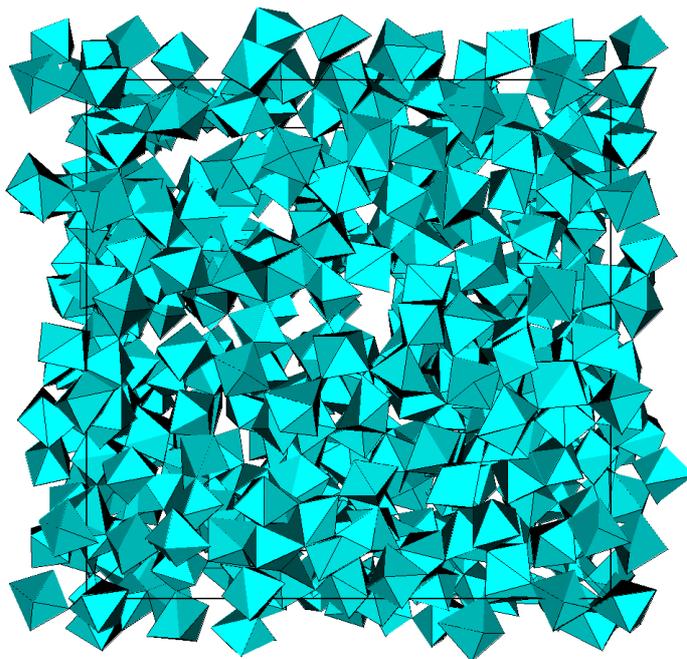
Cluster de tétraèdres ZnCl_4 formé par modélisation Reverse Monte Carlo.

"Grands Instruments" au LURE et à l'ILL (caractérisations par EXAFS, diffraction nucléaire et magnétique des neutrons, diffraction des rayons X, modélisation). Il s'agit en particulier de mon travail de thèse d'Etat dans la période 82-85. Les toutes dernières publications s'attachent à modéliser l'archétype des amorphes (SiO_2 , *92*) au moyen de mon programme ARITVE, mais aussi des verres de formulation " NaPbM_2F_9 " ($M = \text{Fe, V}$) (*111*) par Reverse Monte Carlo (RMC) et méthode de Rietveld, ainsi que ZnCl_2 amorphe (*110*). Un article (*113*) compare les méthodes RMC et RDM (Rietveld for Disordered Materials). Une invitation à donner une conférence au Sixth International School and Workshop of Crystallography, 22-27 Janvier 2000, Ismailia, Egypte, est à

signaler, avec pour titre « Combining the Reverse Monte Carlo and the Rietveld Methods for Amorphous Materials Structure Modelling ». J'étais co-chairman d'un microsposium à ECM20, 20th European Crystallographic Meeting, August 25th-31st, 2001, Kraków, Poland, tout en

présentant une contribution intitulée : "Old-style amorphous structure modelling, does it can still bring something" ? Enfin, une "keynote lecture" a été donnée lors du congrès CONCIM-3 à Bonn en avril 2003 correspondant à une étude structurale des verres fluorés de formulation $\text{BaMn}(\text{V,Fe})\text{F}_7$ (127).

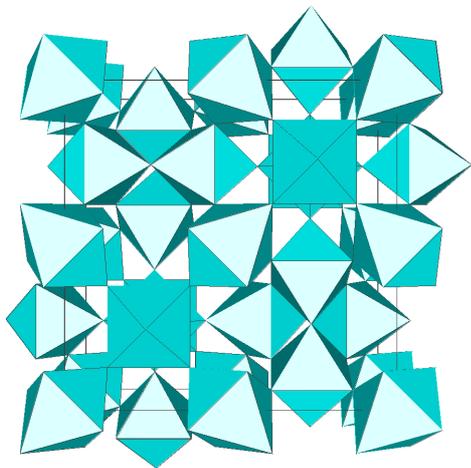
Verre fluoré " NaPbM_2F_9 "
(M = Fe, V) modélisé par RMC.
300 octaèdres MF_6 dans un cube de
paramètre 30\AA



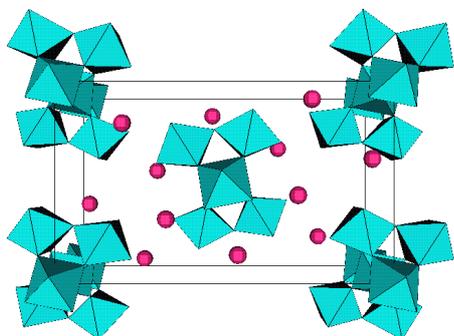
Cristallochimie de fluorures

Les publications rattachées à ce thème (18, 19, 20, 25, 27, 35, 37, 39, 42, 45, 46, 47, 48, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 62, 63, 71, 72, 74, 75, 76, 79, 80, 84, 85, 86, 91, 97, 100, 102, 104, 123) correspondent

généralement à l'élaboration et/ou à la caractérisation structurale de fluorures **inédits** ou à l'étude de comportements particuliers de fluorures connus. Certaines des phases mises en évidence et caractérisées sont peu banales. Le plus bel exemple est celui de $\tau\text{-AlF}_3$ (79): trouver, aujourd'hui encore, une géométrie vraiment nouvelle pour une stoechiométrie aussi simple est absolument exceptionnel. Cette phase est dans la collection des « Molecules of the Month » <http://origin.ch.ic.ac.uk/motm/> . Des formes inédites de $\gamma\text{-CsAlF}_4$ (75), de $\gamma\text{-BaZrF}_6$ (80) et de $\alpha'\text{-BaFeF}_5$ (91) sont également surprenantes dans des systèmes qui ont été déjà tellement fouillés. Autre curiosité: $\text{K}_2(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Al}_2\text{F}_9$ (76) qui se prépare par chimie "ultra-douce". Il faut laisser évoluer spontanément $\text{K}(\text{H}_3\text{O})_2\text{AlF}_6$. La thermodiffraction de cette phase conduit à une variété jusqu'alors inconnue de KAlF_4 dont la structure reste à déterminer sur poudre. Ces phases nouvelles peuvent être classées en plusieurs familles dont certaines ne se rattachent à aucune décrite jusqu'alors dans les grandes revues

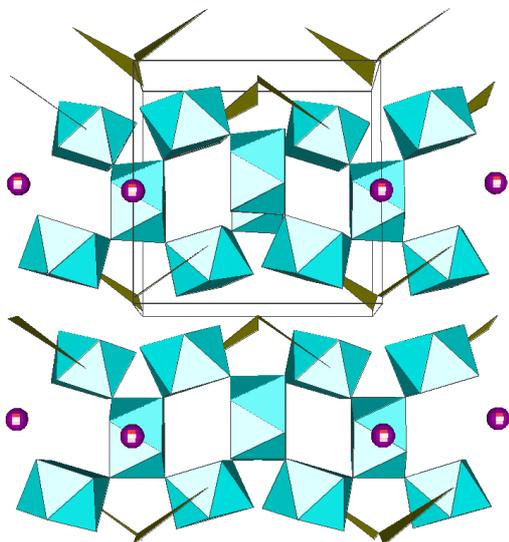


$\tau\text{-AlF}_3$ (ci-dessus) nouvelle structure présentant des tétraèdres d'octaèdres AlF_6 dans un édifice tridimensionnel. Ces mêmes tétraèdres d'octaèdres forment des chaînes isolées dans $\gamma\text{-CsAlF}_4$ (ci-dessous).

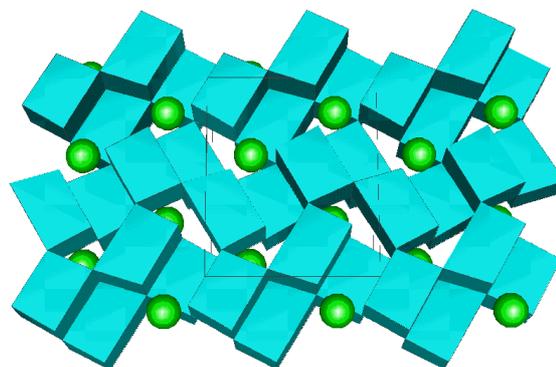


de cristallochimie des fluorures. Le document "**6-Connected 3d Nets**", publié sur Internet et "postérisé" aux journées de la division Chimie du Solide de la SFC (Paris, 1996), fait le point sur les réseaux tridimensionnels d'octaèdres connectés exclusivement par sommets, une famille qui s'est considérablement agrandie ces 10 dernières années. Les

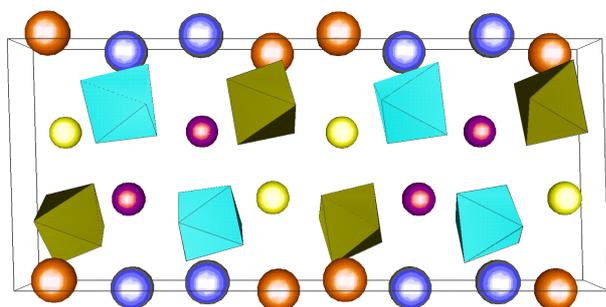
dernières structures de fluorures déterminées sont celles de $\text{Sr}_5\text{Zr}_3\text{F}_{22}$ (97), $\text{BaGaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100), $\alpha\text{-Ba}_2\text{ZrF}_8$ (102) (les deux dernières par diffractométrie de poudre, rayonnement synchrotron), $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ (104), un travail subventionné par la société Hydro-Aluminium (cette structure leur manquait pour réaliser des analyses quantitatives d'échantillons trempés de bains de fluorures fondus utilisés en production de l'aluminium) et finalement, les structures des chiolites monocliniques $\text{Na}_5\text{M}_3\text{F}_{14}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) (123).



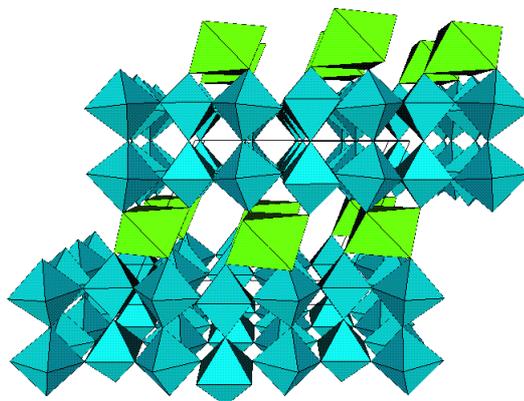
Réseau bidimensionnel d'antiprismes $[\text{ZrF}_8]$ dans $\text{Sr}_5\text{Zr}_3\text{F}_{22}$



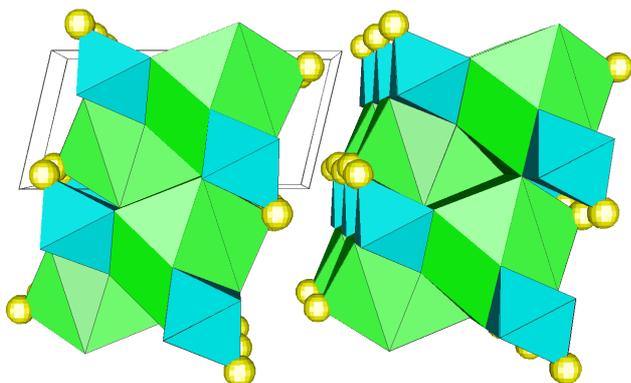
Structure idéalisée de Ba_2ZrF_8 , montrant la relation avec la structure type fluorine



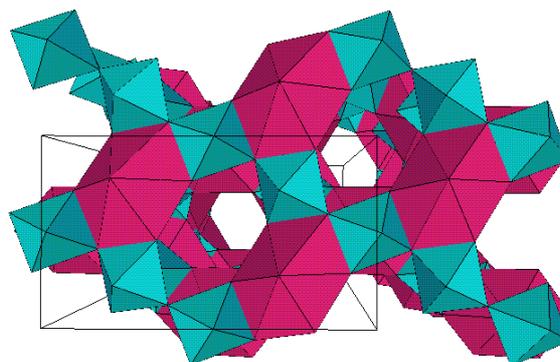
Structure de $\alpha\text{-NaCaAlF}_6$ déterminée pour la société Hydro-Aluminium



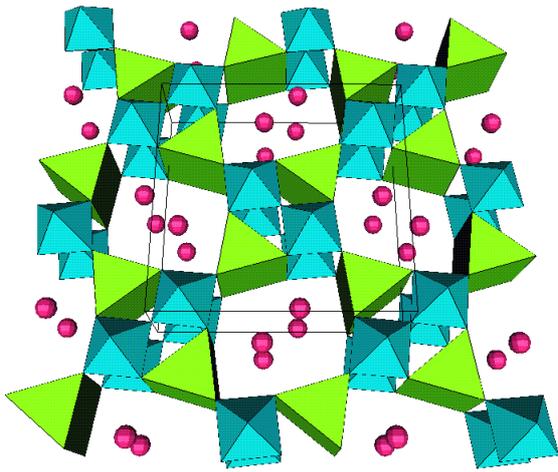
Structure de $\text{K}_2\text{NaAl}_6\text{F}_{21}$



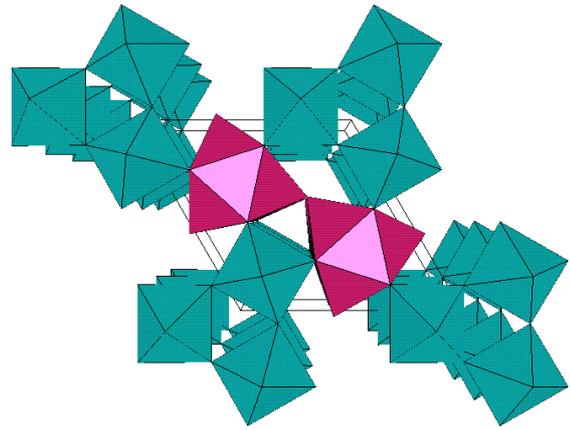
$\text{BaGaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



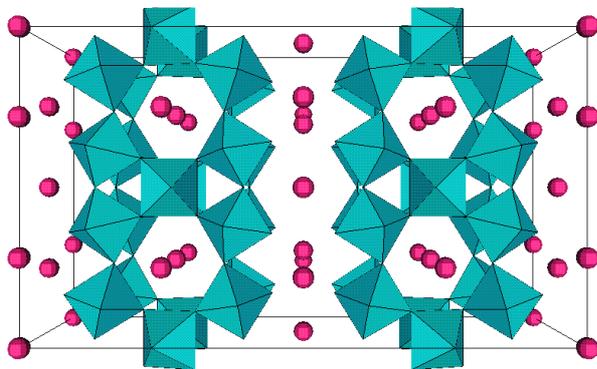
KCaAl_2F_9



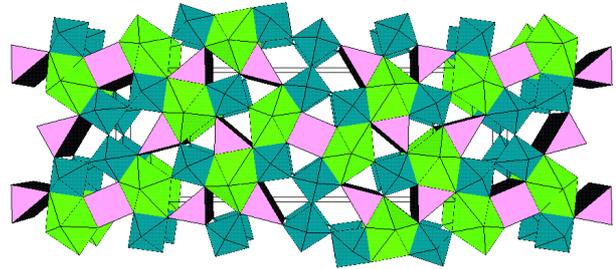
$K_2(H_5O_2)Al_2F_9$



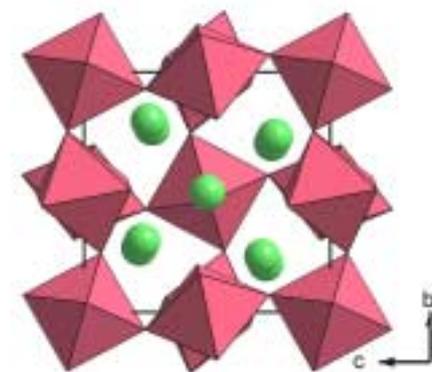
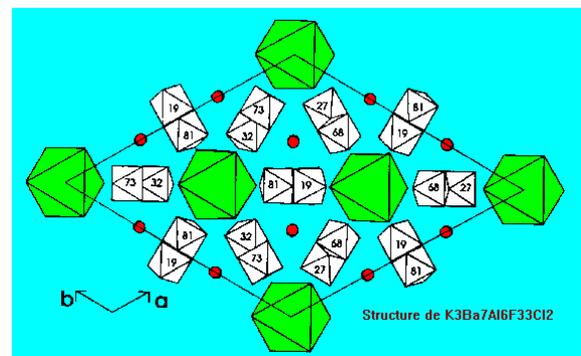
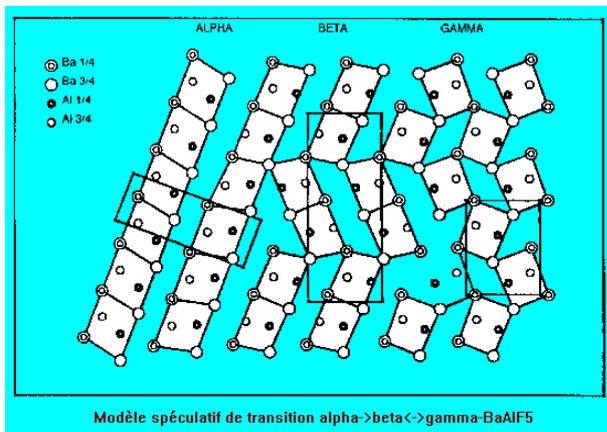
$Pb_2MnFe_2F_{12} \cdot 3H_2O$



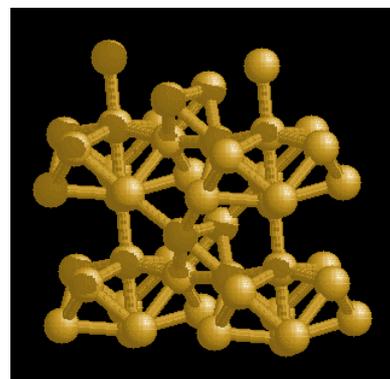
$Rb_2Cr_5F_{17}$



$K_5Cr_{10}F_{31}$



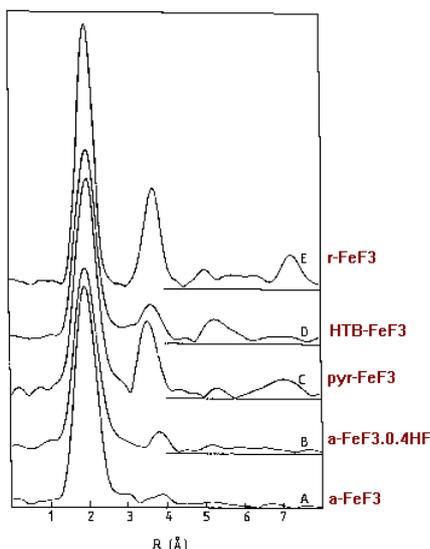
$Na_5Ga_3F_{14}$ chiolite monoclinique



Autre vision de τ -AlF₃ montrant le réseau des atomes d'aluminium.

EXAFS

En 1981 les problèmes posés au Laboratoire des Fluorures susceptibles d'être résolus au moyen des techniques EXAFS concernaient la structure des verres fluorés et quelques composés cristallins



EXAFS T.F. de variétés amorphes (a) de FeF₃ comparées à celles des formes cristallines

présentant un désordre statique (notamment les pyrochlores du type AMMF₆). Bien peu de laboratoires de chimie du solide avaient engagé un mouvement en direction de l'EXAFS à cette époque. J'ai obtenu d'Anne Sadoc et Jacqueline Petiau les sources de quelques programmes FORTRAN du LURE. Ils étaient encore bien rudimentaires et n'offraient pas toutes les options de traitement en développement rapide dans la littérature scientifique d'alors. Après adaptation et modification, une chaîne de programmes interactifs a servi au Mans à traiter environ 500 spectres EXAFS et XANES de 1982 à 1987 (250 heures de faisceau au LURE). Une dizaine de textes (5, 9, 12, 13, 18, 21, 22, 23, 28, 56) ont été publiés dont certains correspondent à des collaborations notamment avec F. Studer de Caen et J.P. Laval de Limoges. Pour ce qui concerne les fluorures d'éléments de transition 3d, au fond nous n'avons guère enfoncé que des portes ouvertes. L'environnement des cations dans les matériaux désordonnés a été trouvé complètement similaire à leur

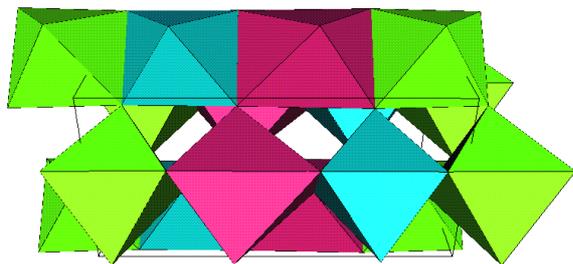
environnement dans les composés cristallins: coordinence octaédrique. Ces résultats sans surprise expliquent sans aucun doute la fin de l'époque EXAFS au Laboratoire des Fluorures.

Détermination de structure *ab initio* sur poudre

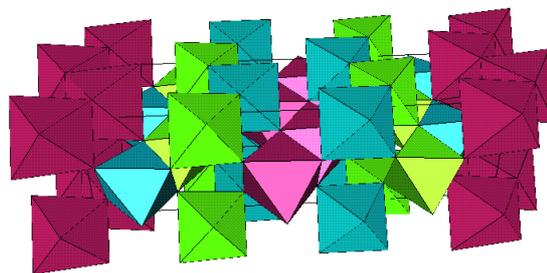
Il s'agit là peut-être de la plus grosse pièce de ce dossier. C'est en 1987 que s'est présentée pour moi l'occasion de tenter de déterminer une structure en absence d'un monocristal de taille convenable. Une petite dizaine de cas **non-triviaux** avaient été résolus jusqu'alors en diffraction X (conventionnelle ou rayonnement synchrotron) par les poudres. Je me suis trouvé d'emblée confronté avec le problème d'extraire efficacement l'intensité de 300 à plus de 1000 réflexions d'un spectre de diffraction. C'était déraisonnable en mode manuel. Seule la méthode de Pawley permettait d'y arriver de façon automatique, mais par tronçons de 300 réflexions dans la version dont je disposais à l'époque, et avec des problèmes de stabilité. J'ai eu par nécessité l'idée d'une méthode qui pourrait permettre d'y arriver en une fois quelle que soit la taille du problème, car les intensités seraient exclues des paramètres affinés. L'algorithme procède par simple **itération de la formule de décomposition de Rietveld**. Le programme (ARITB) correspondant à cette méthode a autorisé la détermination de plus de 40 structures au laboratoire même. Bien évidemment, l'extraction des facteurs de structure n'est qu'une étape. Il a aussi été indispensable de maîtriser toutes les autres (de l'enregistrement d'un spectre optimal à l'indexation...etc). Plusieurs invitations à donner une conférence correspondent à ce thème : au congrès "Powder Diffraction" à Toulouse en 1990, satellite du 15ème congrès de l'*International Union of Crystallography* à Bordeaux et à ACA'97 à St. Louis, cette dernière conférence est totalement accessible sur Internet. Une banque de données localisée au Mans rassemble la quasi-totalité des travaux réalisés dans cette sous-discipline reconnue comme un "domaine chaud" de la recherche encore aujourd'hui (SDPD-D : Structure Determination from Powder Diffraction-Database). On peut constater dans cette banque de données que l'algorithme d'extraction des facteurs de structure est incorporé sous le nom de "**Le Bail method**" dans les principaux programmes appliquant la **méthode de Rietveld** (GSAS, FULLPROF, MPROF...). A quoi sert cette banque de données ? C'est en quelque sorte la revue la plus complète sur la question et dans laquelle le débutant trouvera le catalogue commenté de toutes les stratégies employées par les experts de la discipline.

Cristallochimie des échanges Li/H dans les oxydes

La délithiation d'oxydes complexes en milieu acide était (avant la « restructuration » de 1997) un des objectifs du thème III au Laboratoire des Fluorures (Chimie douce impliquant des modifications



LiNbWO₆ - trirutile

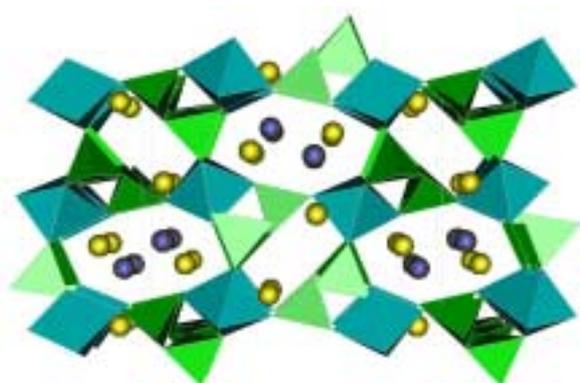


LiSbWO₆ - tri-PbO₂

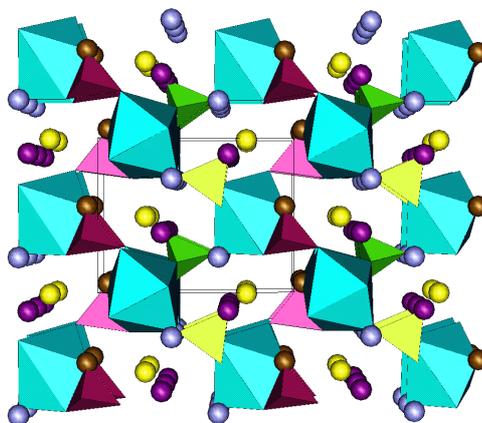
topotactiques ou la précipitation d'espèces métastables). Je suis intervenu pour l'identification et la caractérisation (neutrons, rayons X) des composés délithiés ou lithiés dans un nombre de cas suffisamment important pour en "connaître un bout": LiSbWO₆ (29), LiNbWO₆ (33, 34), LiSbO₃ (44), Li₂Ti₃O₇ (78). Certains des composés échangés présentent des propriétés physiques liées à la mobilité ionique des protons. Le plus intéressant (H₂Ti₃O₇; (78)) est utilisé comme matériau de base dans l'élaboration de films électrochromes.

Cristallochimie de phosphates, molybdates, chromates, silicates, oxydes de cuivre, palladium, métaux nobles (...)

Les phosphates caractérisés sont principalement des phosphates de vanadium précurseurs de (VO)₂P₂O₇, catalyseur connu pour son rôle dans la synthèse de l'anhydride maléique. Les structures de A(VO₂)(HPO₄) (A = NH₄⁺, K⁺, Rb⁺) (38), β et α-VO(HPO₄)₂·H₂O (41, 49) et (VO(H₂PO₂))₂·H₂O, (89) seront déterminées *ab-initio* à partir de données de diffraction sur poudre. Celles de Na_{1+x}V₄P₄O₁₇(OH) (57) et α-NH₄(VO₂)(HPO₄) (77) seront établies à partir de données de diffraction par monocristal. D'autres travaux de caractérisation de phosphates concernent les déterminations des structures de CoCl(H₂PO₂)₂·H₂O (67), Zn₁₁(HPO₃)₈(OH)₆ (87), Co₃(HPO₄)₂(OH)₂ (66), Na₂Ca(HPO₄)₂ (101), Li₆P₆O₁₈ (103), CdBa₂(P₂O₇)(HPO₄) (109), Ga(PO₄)₂F·H₃N(CH₂)₃NH₃·2H₂O (112). et la re-détermination de celle de Na₅V₂P₃O₁₄·H₂O (82).

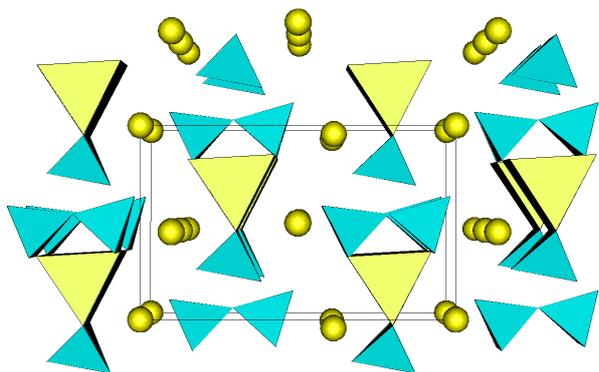


Projection de la structure
"zéolithique" de
K₂TiSi₃O₉·H₂O (publication
99). Détermination de structure
ab initio sur poudre.

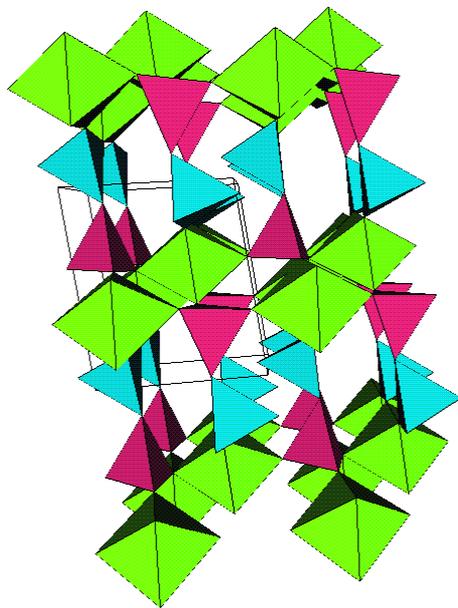


Projection de la structure de
Na₂Ca(HPO₄)₂

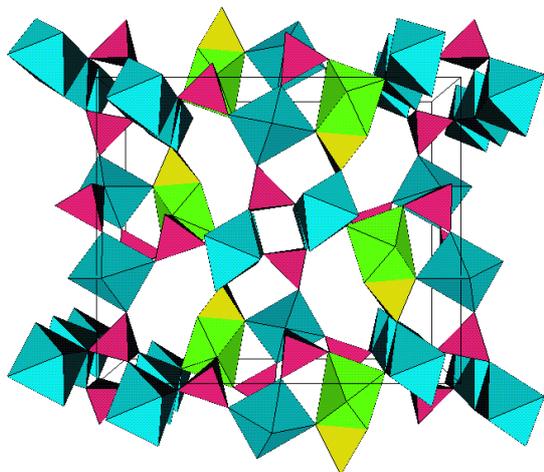
Du côté des molybdates, chromates et silicates, les structures de FeVMoO_7 (95), $\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{20}$ (93), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ (90) et de $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99) ont été déterminées, toutes à partir de données de diffraction par les poudres.



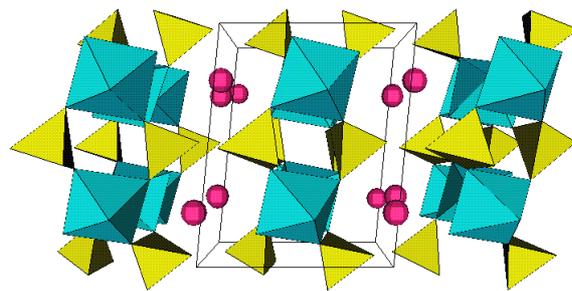
Projection de la structure de $\text{CdBa}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{HPO}_4)$



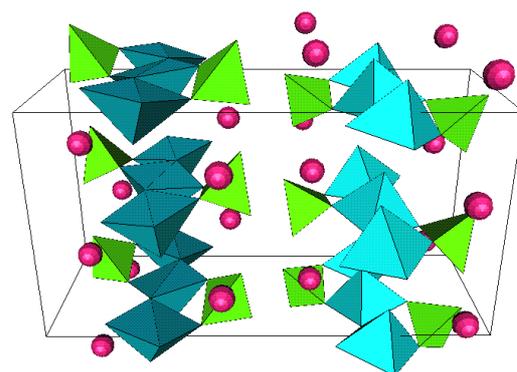
Structure de FeVMoO_7 .



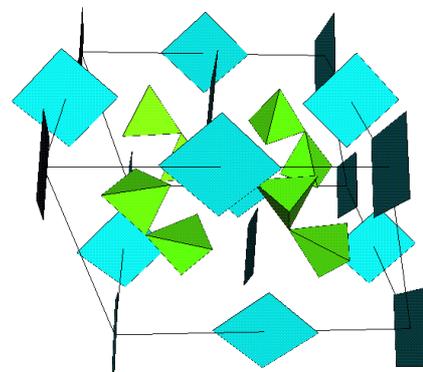
$\text{Na}_{1+x}\text{V}_4\text{P}_4\text{O}_{17}(\text{OH})$



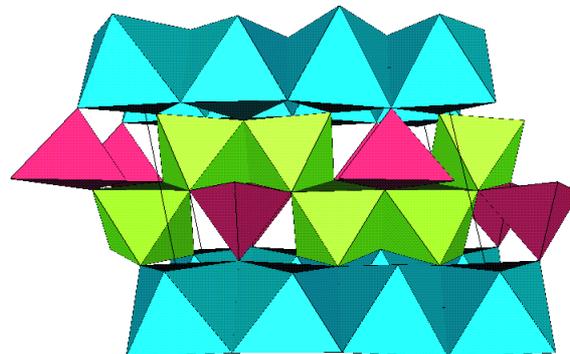
Structure de $\alpha\text{-VO}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{K}(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$

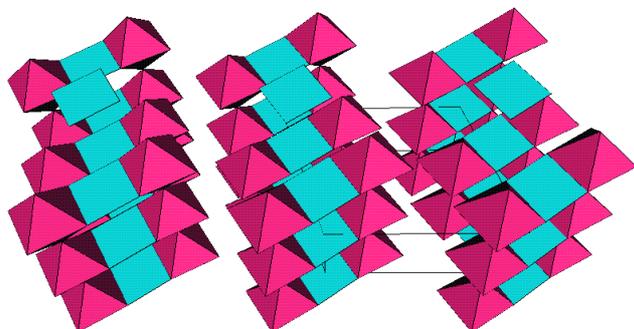


Structure de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$

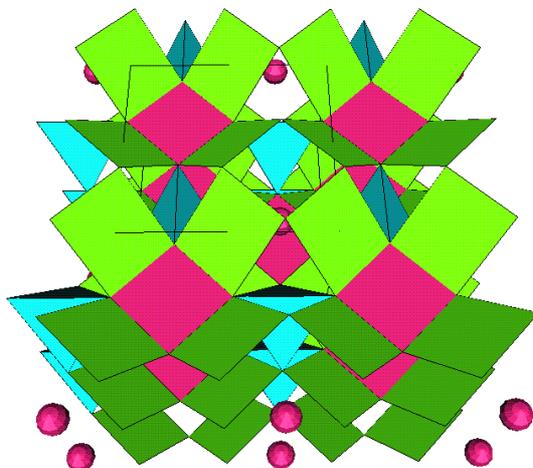


NiV_2O_6

Certains composés sont en relation avec les nouveaux supraconducteurs ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (30); $\text{YBa}_2\text{Cu}_{(3-x)}\text{Pd}_x\text{O}_y$ (31)); d'autres en sont, en quelque sorte, des sous-produits (Ba_2PdO_3 (32), $\text{LiBiPd}_2\text{O}_4$ (43), $\text{Li}_8\text{Bi}_2\text{PdO}_8$ (88)); un autre est un précurseur pour PdO ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (65)); un autre est un homologue de synthèse d'un minéral naturel

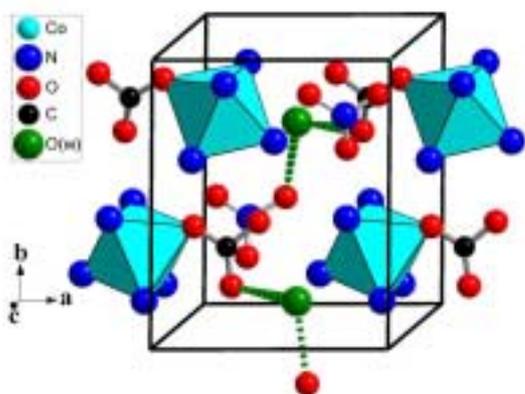


$\text{Li}_8\text{Bi}_2\text{PdO}_8$

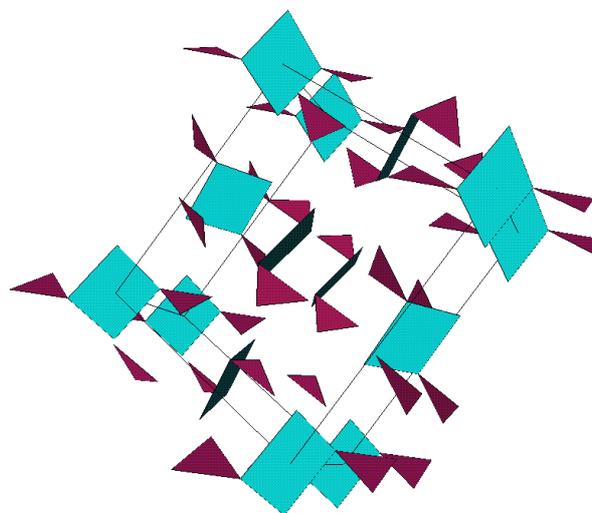


$\text{LiBiPd}_2\text{O}_4$

($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (51)). $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ (90) est de détermination plus récente. Il m'est arrivé, sinon d'avoir l'idée de synthèse, au moins de décider de tenter de caractériser des composés signalés depuis fort longtemps dans la littérature comme restant structurellement inconnus (NiV_2O_6 (61) et $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ (83)). En relation avec ce thème et celui des déterminations de structure sur poudre, T. Hansen a séjourné un an au Mans comme post-doctorant Européen "**Capital Humain et Mobilité**" sous ma direction et sur le sujet "**Nouveaux oxydes polycristallins de mercure et de métaux nobles. Caractérisation de structure *ab initio* par diffraction sur poudre**". Deux publications sont parues (94, 96) en co-signature et une autre sous son seul nom. Il est aujourd'hui "permanent" à l'ILL, en charge du développement du multidétecteur de l'instrument D20, entre autres. Le travail de détermination de la structure de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (105) en collaboration avec Jianghai Zhu (Beijing) peut être classé dans ce thème. Ce composé représente l'un des deux exemples choisis pour le **SDPDRR (Structure Determination by Powder Diffractometry Round Robin)** et dont aucun participant n'a su proposer un modèle de structure.



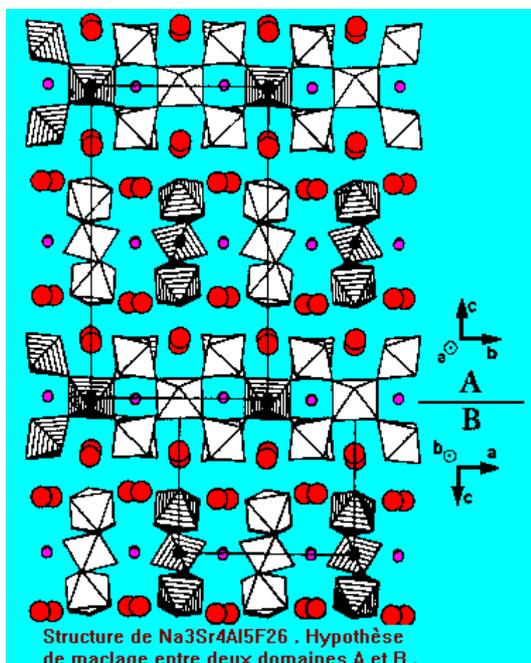
Projection de la structure de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$

Problèmes de maillage

Les structures déterminées en dépit d'un maillage sont plutôt rares (une centaine de structures clairement identifiées parmi les 60000 phases inorganiques de la banque de données ICSD). G. Sheldrick a introduit la possibilité de traiter certains types de maillage dans SHELX93/97, il n'y a donc pas si longtemps. Il existait bien évidemment d'autres programmes auparavant, et notamment mon programme TMACLE. Six cas difficiles ont été traités avec ce dernier programme, dont $\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{Al}_5\text{F}_{26}$ (45), $\text{Rb}_2\text{NaAl}_6\text{F}_{21}$ (DEA de Y. Gao et (46)), $\text{Rb}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ (54) et $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_5(\text{NH}_4\text{Cl})_{0.5}$ (59). Un des plus "joli" cas est celui de $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (74) orthorhombique mais quasi-tétragonal. Le cas le plus audacieux a été celui de $\text{K}_3\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{F}_{33}\text{Cl}_2$ (86) pour lequel la structure n'a pu être décrite qu'en faisant appel à la fois à un désordre et à un maillage. Le manuscrit a fait face à 4 "reviewers" déployés en 3 vagues d'assaut (sans compter les interventions de l'éditeur



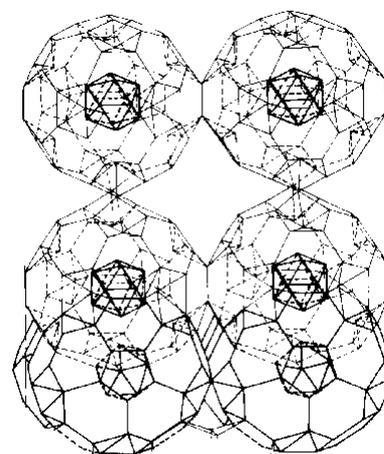
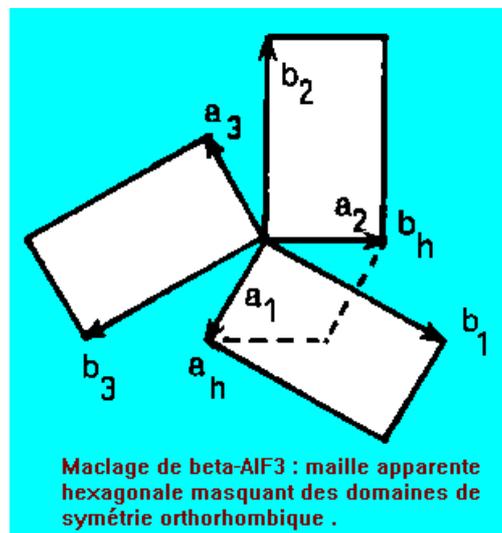
et d'un co-éditeur) pour finir par être publié sans

révision majeure: un détail qui démontre combien c'était "non-classique". Notez qu'un programme spécial, capable d'affiner une structure d'après des intensités observées représentant la somme des contributions d'au moins deux domaines ("Twin Lattice Symmetry"), n'est d'aucune utilité sans la bonne hypothèse de maillage. Le dernier cas traité à la fois par TMACLE et SHELXL-93 est celui de $\text{Sr}_5\text{Zr}_3\text{F}_{22}$ (97) présentant une macle par inversion (le composé est non-centrosymétrique et le maillage conduit à superposer les paires de Friedel hkl et $-h-k-l$ de deux -ou plusieurs-individus). Il reste à mentionner $\beta\text{-AlF}_3$ qui, lui, a fait l'objet d'un démaillage mathématique (35) permettant enfin d'établir rigoureusement une structure dont le type ne faisait certes aucun doute ("bronze hexagonal") mais dont le système complexe de basculement des octaèdres restait

mystérieux. Une conférence a été donnée sur le thème "Twinning and Superstructures..." à l'Université de Valence (Espagne) en 1990.

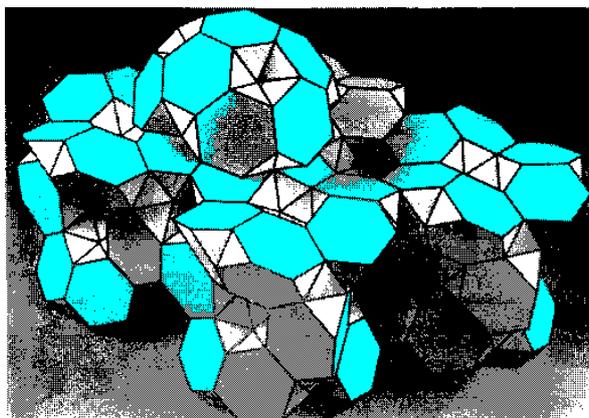
Grandes mailles, superstructures

Les grandes mailles et/ou les superstructures posent des problèmes particulièrement délicats lors des tentatives de détermination de structure. Deux cas de grandes mailles ($14 \times 14 \times 80$ et $14 \times 14 \times 28 \text{Å}$), toutes deux de haute symétrie (ce qui n'arrangeait rien), correspondant à des alliages intermétalliques apparentés aux quasicristaux ($\text{Al}_{59}\text{Cu}_5\text{Li}_{26}\text{Mg}_{10}$ (69) et $\text{Al}_{56}(\text{Cu},\text{Zn})_{11}\text{Li}_{33}$ (70)) sont restés quatre ans sans solution. Les structures sont vraiment de toute beauté et méritaient cet acharnement thérapeutique, outre l'intérêt industriel lointain pour ces alliages. Un cas est bien connu du milieu de la cristallographie des fluorures puisque les synthèses de nombreux isotypes ont été signalées depuis 30 ans mais une structure établie bien plus tard ($\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{F}_{17}$ (47)).

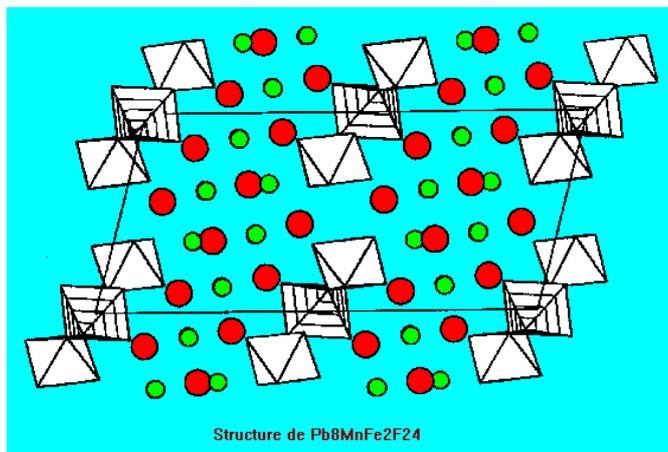


Structure partielle de $\tau\text{-Al}_{56}(\text{Cu},\text{Zn})_{11}\text{Li}_{33}$

Un autre exemple, également grand consommateur de temps de calcul et de réflexion, est celui de $K_5Cr_{10}F_{31}$ (55) (chrome à valence mixte), un cas unique et remarquable montrant un ordre parfait Cr^{2+}/Cr^{3+} avec certains Cr^{2+} en coordinence bipyramidale à base pentagonale.



Arrangement des polyèdres de Friauf dans la phase Z-Al59Cu5Li26Mg10

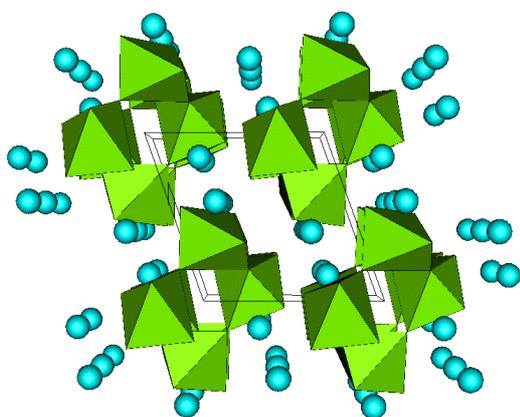


Structure de $Pb_8MnFe_2F_{24}$

$Pb_8MnFe_2F_{24}$ (71) représente un cas très particulier de superstructure dérivée de la fluorine, présentant un ordre parfait, cependant très complexe et difficile à établir. Enfin, $KCaAl_2F_9$ (84) exhibe un extraordinaire empilement de 6 couches ordonnées de type "bronze hexagonal".

Reverse Monte Carlo

La modélisation de structure par "Reverse Monte Carlo" a quelque peu bouleversé la discipline. Depuis une dizaine d'années, une centaine d'articles proposent des modèles pour toutes sortes de matériaux. J'ai réalisé la compilation des programmes essentiels afin qu'ils puissent s'exécuter sous Windows 95/98/NT (ils sont téléchargeables). J'y ai ajouté NOCHAOS, un programme qui permet de construire des configurations de départ qui ne soient pas complètement chaotiques mais respectent des critères de distance minimale (et aussi GLASSVIR, logiciel pour une visualisation 3D des modèles). J'ai profité de l'annonce de "RMC Modelling Internet Conference 1997" pour envoyer une contribution ayant pour titre "Modelling the $NaPbM_2F_9$ ($M = Fe, V$) Fluoride Glass Structures" (111). Dans un travail plus récent (113), exposé en poster au congrès de Versailles *Inorganic materials* (septembre 1998), je compare les méthodes RMC et RDM (Rietveld for Disordered Materials) et montre que des modèles qui seraient satisfaisants par RDM peuvent servir, une fois agrandis sur la base d'une pseudo-périodicité, de points de départ à des modèles RMC sous contrainte. Cette approche a été appliquée plus récemment aux verres de composition $BaMn(Fe,V)F_7$ (127)(invitation au congrès CONCIM-3, Bonn, Avril 2003).



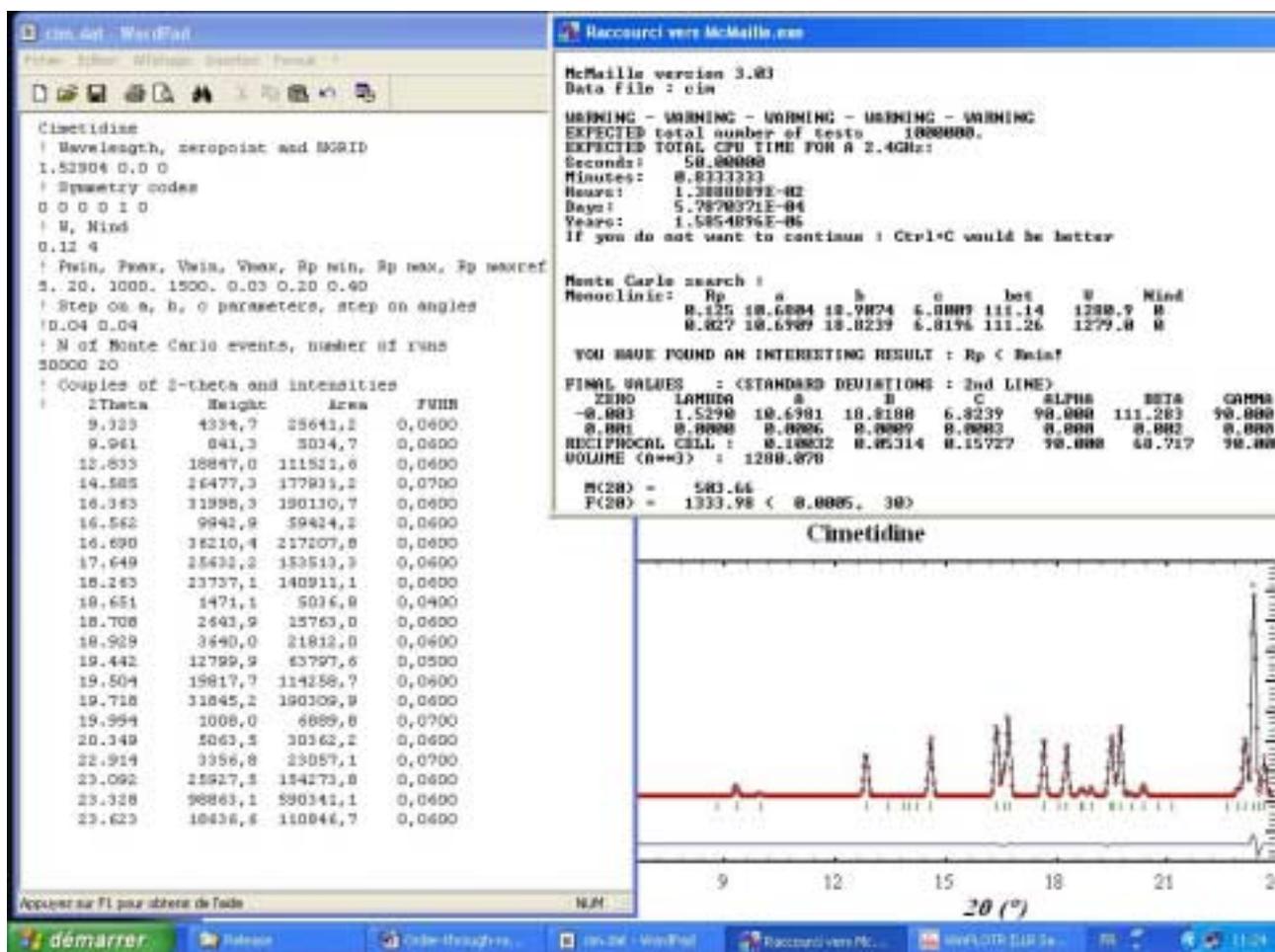
Projection de la structure de $La_2W_2O_9$

ESPOIR est un de mes plus récents logiciels, en accès libre sur mon site Web. Il tente de concurrencer les logiciels commerciaux inaccessibles car hors de prix (PowderSolve, Endeavour, DASH) dans le domaine de la détermination de structure par localisation de molécule. Il utilise la méthode Monte Carlo. Il a au moins attiré l'attention du secteur industriel en la personne de Richard Harlow, cristallographe bien connu travaillant pour la **Dupont Company**. Un contrat de 20000 US\$ a permis de booster le développement d'ESPOIR en 2000/2001. Le logiciel est distribué sous licence GNU, il a été téléchargé environ 600 fois depuis la

publication de la version Windows disposant d'une interface utilisateur graphique. Les applications ne se

limitent pas à la localisation de molécules de forme connue au préalable, mais les structures peuvent aussi être déterminées à partir d'un modèle de départ complètement désordonné (mode « scratch »). C'est ainsi que la structure de $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ a été résolue à partir d'une combinaison des données de diffraction X et neutron sur poudre (118) ainsi que celle d'un minéral : la gormanite (124).

McMaille est mon avant-dernier logiciel, abordant l'indexation des diagrammes de poudre par la méthode Monte Carlo. Son efficacité s'avère excellente. Cependant, les temps de calculs, même si ils restent relativement raisonnables (quelques minutes pour des mailles monocliniques, quelques heures pour une recherche dans toutes les symétries, incluant triclinique), ne deviendront compétitifs que lorsque la vitesse des processeurs aura encore fortement augmentée (10GHz ou plus). L'intérêt réside dans une relative insensibilité à la présence d'impuretés. Des essais d'indexation de mélanges de deux phases inconnues sont déjà prometteurs. La majorité des dernières invitations à donner des conférences correspondent au développement du programme McMaille (AFC, Caen, juillet 2003; ECM21, Durban, août 2003; SDPD'03, Slovaquie, septembre 2003; EMC², Maroc, mai 2004). McMaille doit figurer prochainement aux côtés de TREOR, ITO, DICVOL dans la suite logicielle X'Pert Plus de PANalytical (ex-Philips Analytical) et être incorporé dans la suite logicielle CRYSFIRE de Robin Shirley.



McMaille sera décrit dans une publication acceptée par la revue Powder Diffraction (134).

Prédiction de structures inorganiques

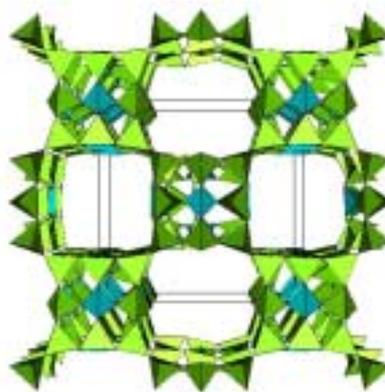
En 2004, et fin 2003, pour l'essentiel, mon activité s'est tournée vers un projet de logiciel capable de prédire des structures cristallines inorganiques; GRINSP (Geometrically Restrained INorganic Structure Prediction - URL : <http://sdpd.univ-lemans.fr/grinsp/>). Après quelques mois de travail, les

résultats dépassent mes espérances puisque déjà 200 structures de zéolithes connues et inconnues sont proposées par GRINSP et que les explorations sont très loin d'être terminées. En effet, les premières prédictions étaient réalisées au moyen d'une version préliminaire ne travaillant que dans le groupe d'espace P1 (150 structures de zéolithes prédites), alors que la dernière version a été étendue aux 232 groupes spatiaux. Avec cette dernière version, seuls les groupes d'espace cubiques ont été examinés, pour l'instant, produisant déjà une cinquantaine de prédictions de zéolithes, SiO₂ précisément ou bien mixtes Si/Al. Bien entendu, de nombreuses prédictions sont certainement chimériques. Et le logiciel GRINSP ne prédit aucunement les conditions de synthèse... Mais au moins, GRINSP produit tout autant les zéolithes dûment répertoriées, et obtient des paramètres de mailles extrêmement voisins des paramètres réels. De plus, des calculs d'énergie effectués en collaboration avec un groupe de recherche Slovaque, montrent que toutes les structures de zéolithes prédites par GRINSP, qu'elles soient observées ou bien virtuelles, s'incrivent dans un mouchoir de poche, les variations se limitent à quelques eV. C'est assez logique puisque les contraintes géométriques sont drastiques, les structures ne sont retenues que si un facteur de fiabilité R, défini par rapport aux distances et angles idéaux des tétraèdres (ou autres polyèdres) est inférieur à 1%. Par ailleurs, il est évité de prédire les mêmes structures en mémorisant une sorte d'empreinte digitale de chacune d'entre elles, la séquence de coordination.

Quelques sélections cubiques SiO₂ ou mixtes Si/Al sont présentées ci-dessous (FD = Framework density).

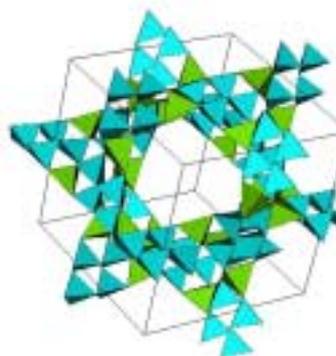
PCOD1010002 - unknown

[Si₃Al₁₀O₂₆]¹⁰⁻, a = 16.635 Å,
Im-3m, FD = 11.3



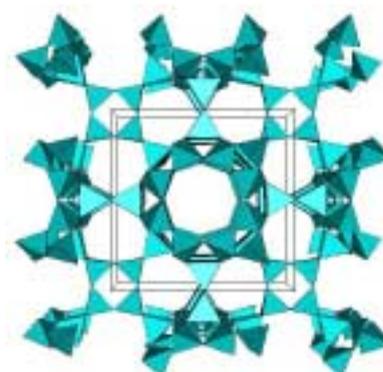
PCOD1010003 - unknown

[Si₆Al₃O₁₈]³⁻, a = 15.155 Å,
Im-3m, FD = 10.3



PCOD1010008 - unknown

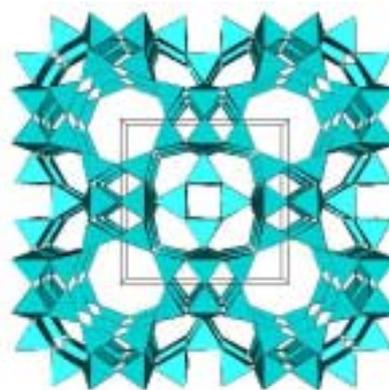
SiO₂, a = 13.860 Å,
Pm-3m, FD = 13.52



PCOD1000016 - known = LTA (a ~11.9 Å)

SiO₂, a = 11.936 Å,

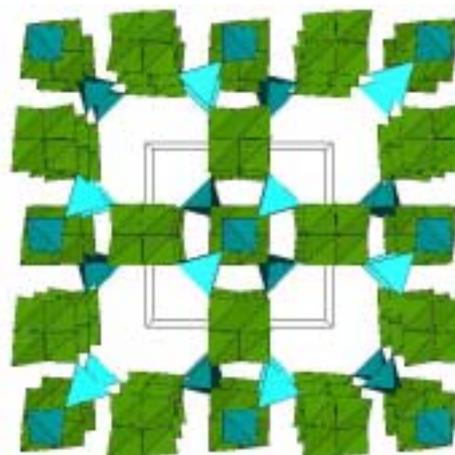
Pm-3m, FD = 14.11



PCOD1010024 - unknown

[Si₁₂Al₅O₃₄]⁵⁻, a = 11.589 Å,

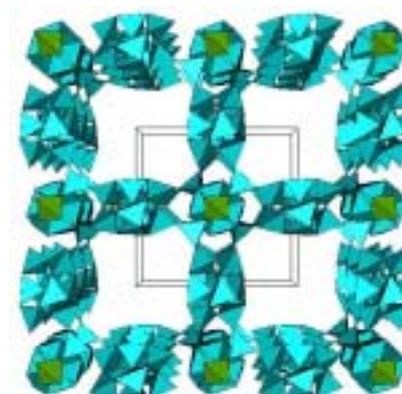
P-43m, FD = 10.92



PCOD1010025 - unknown

[Si₂₈Al₁O₅₈]⁻¹, a = 14.232 Å,

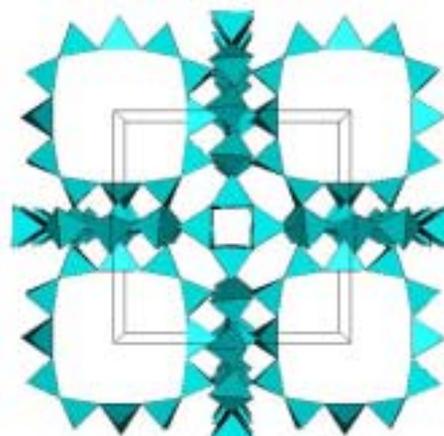
P-43m, FD = 10.06



PCOD1010026 - unknown

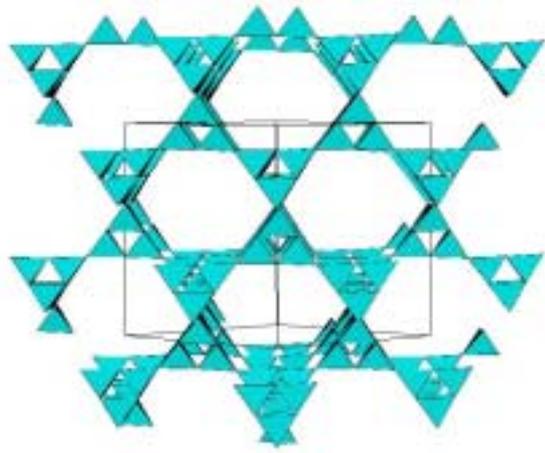
SiO₂, a = 14.623 Å,

P432, FD = 11.51



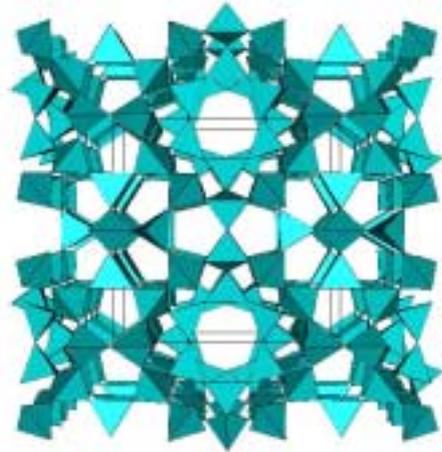
PCOD1010027 - unknown

SiO₂, a = 15.110 Å,
P4₁32, FD = 9.27



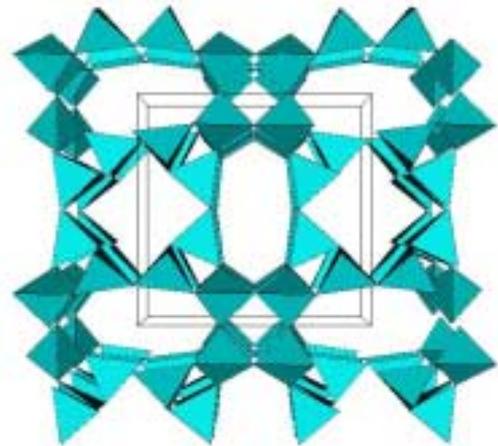
PCOD1000018 - known - MEP - a ~ 13.7 Å

SiO₂ - a = 13.692 Å -
P4₂32 - FD = 17.91



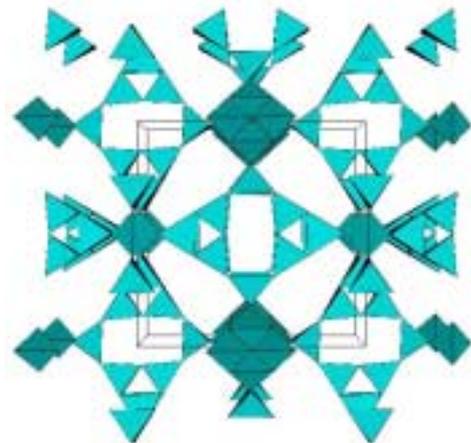
PCOD1010031 - unknown

SiO₂ - a = 10.562,
P4₂32, FD = 20.37



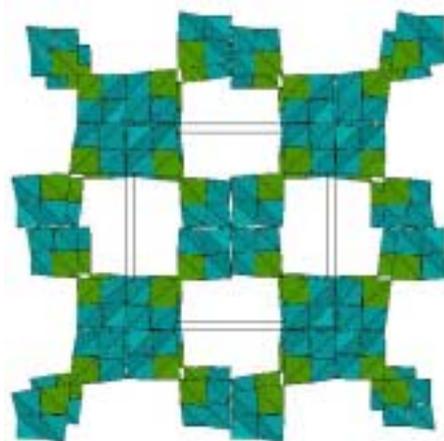
PCOD1010034 - unknown

SiO₂ - a = 13.613 Å -
P4₂32 - FD = 11.88



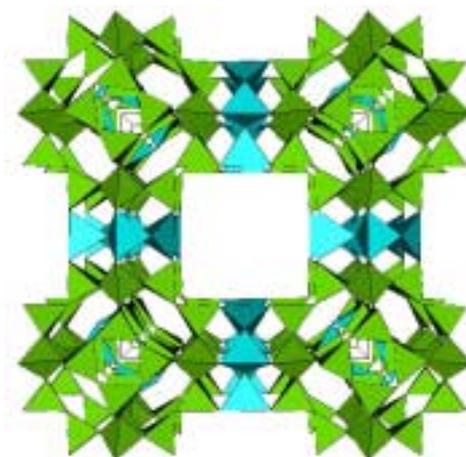
PCOD1010036 - unknown

$[\text{Si}_3\text{AlO}_8]^{-1}$ - $a = 15.95 \text{ \AA}$ -
P4₂32 - FD = 7.87



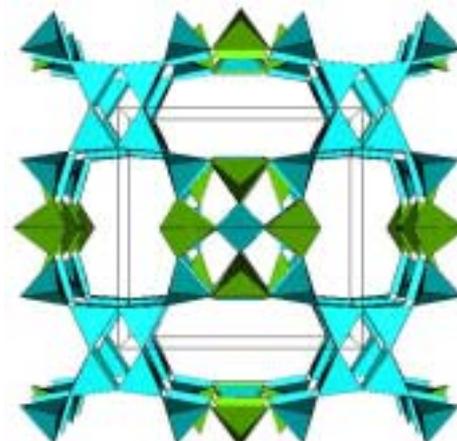
PCOD1010038 - unknown

$[\text{Si}_2\text{AlO}_6]^{-1}$ - $a = 14.70 \text{ \AA}$ -
P432 - FD = 11.32



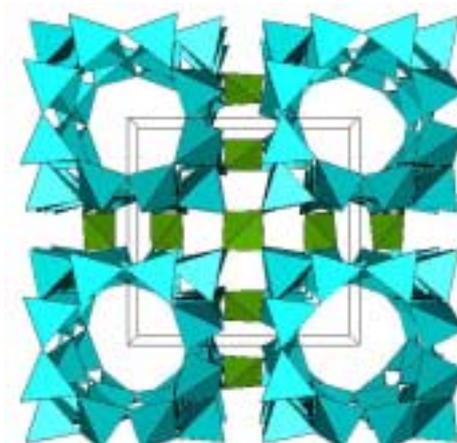
PCOD1010039 - unknown

$[\text{Si}_{11}\text{Al}_6\text{O}_{34}]^{6-}$ - $a = 12.810 \text{ \AA}$ -
P432 - FD = 16.17



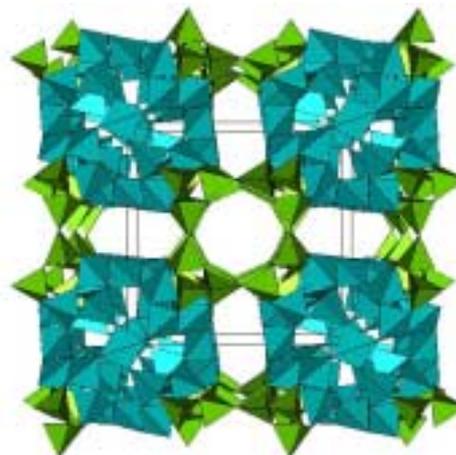
PCOD1010040 - unknown

$[\text{SiAl}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ - $a = 11.840 \text{ \AA}$ -
P432 - FD = 18.07



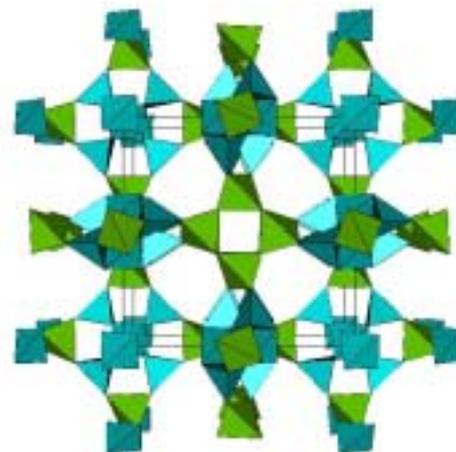
PCOD1010041 - unknown

$[\text{Si}_4\text{Al}_5\text{O}_{18}]^{5-}$ - $a = 15.230 \text{ \AA}$ -
P432 - FD = 15.28



PCOD1010042 - unknown

$[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}]^{2-}$ - $a = 13.09 \text{ \AA}$ -
P432 - FD = 13.35

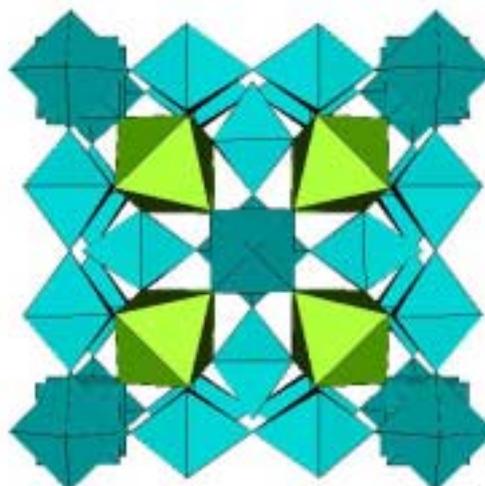


GRINSP a produit aussi des prédictions de structure pour B_2O_3 , à partir de triangles BO_3 ; des mixtes $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, triangles et tétraèdres; des mixtes $\text{SiO}_2/\text{ReO}_3$, tétraèdres et octaèdres et plus simplement des AlF_3 , octaèdres connectés exclusivement par sommets. D'ailleurs, en réalité, GRINSP est la concrétisation d'un vieux rêve : parvenir à prédire la structure surprenante de $t\text{-AlF}_3$, découverte seulement en 1992 (" $t\text{-AlF}_3$: Crystal structure determination from X-ray powder diffraction data. A new MX_3 corner-sharing octahedra 3D network." A. LE BAIL, J.L. FOURQUET and U. BENTRUP, *J. Solid State Chem.* **100**, 1992, 151-159). C'est chose faite... Toutes les variétés connues de AlF_3 (pyrochlore, perovskite, HTB...) sont prédites par GRINSP, et des nouvelles variétés sont à espérer, si l'on en croit les prédictions. Egalement, des mixtes avec deux tailles d'octaèdres ont été modélisés par GRINSP. Certains sont connus, d'autres pas. Dans quelques cas, la composition prédite, plus précise que MX_2 ou MX_3 peut suggérer assez précisément certaines synthèses. Des travaux sont en cours pour examiner la faisabilité de certaines prédictions. Quelques cas sont décrits ci-dessous :

Im-3m

PCOD1000015

$[\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}]^{4-}$, $a = 10.860 \text{ \AA}$
Known with Na atoms in the
holes, as $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$

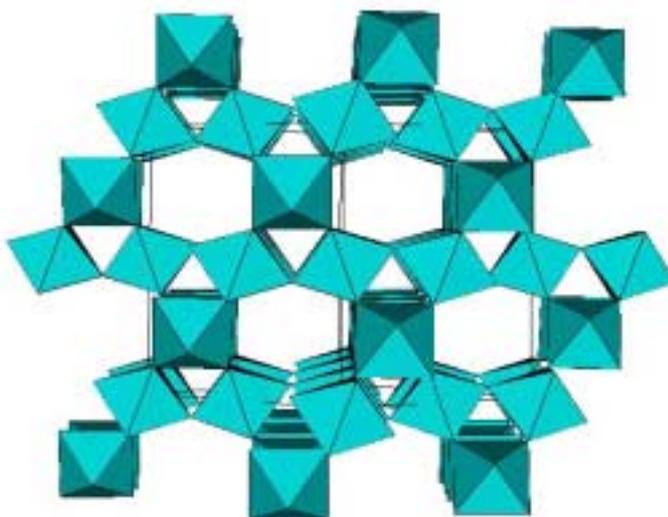


Fd-3m

PCOD1000017

AlF_3 , $a = 9.668 \text{ \AA}$

known with some OH^- and
water in the holes : pyrochlore



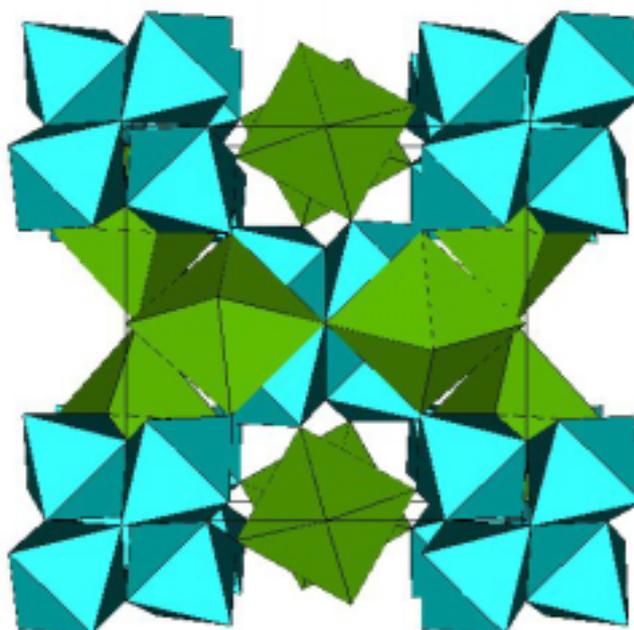
P-43n

PCOD1010005

$[\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_{21}]^{3-}$, $a = 9.009 \text{ \AA}$ -

UNKNOWN

Could be stuffed by Na and give
the hypothetical $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{F}_{21}$?
or stuffed by Li ? or ?

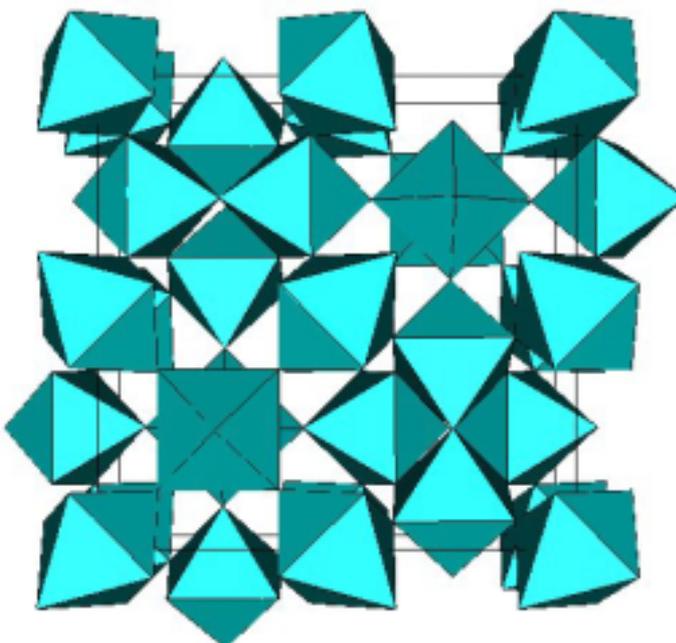


P4/nmm

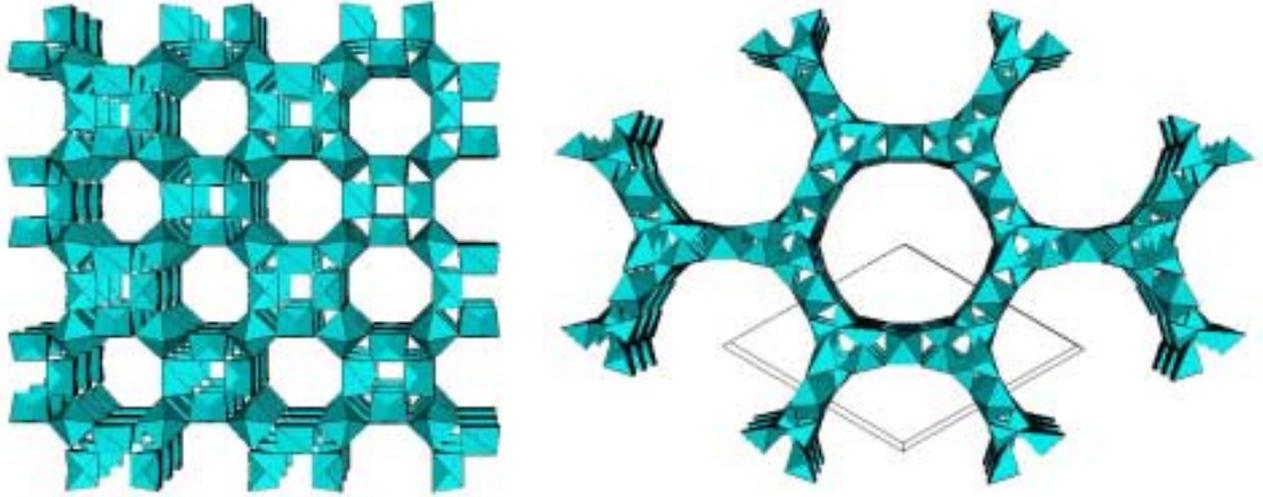
PCOD1000014

AlF_3 , $a = 10.216 \text{ \AA}$, $c = 7.241 \text{ \AA}$

Known as *t*- AlF_3



Concernant la coordinence 6, GRINSP peut la produire aléatoirement sous forme d'octaèdres, de prismes trigonaux, ou encore de pyramides à base 5. Et si le facteur de tolérance est relevé au-dessus de 1%, alors ces polyèdres peuvent se présenter plus ou moins distordus. Des mixtes octaèdre-prisme trigonal ou octaèdre-pyramides à base 5 sont parfois produits. Des chimères possédant des tunnels ou des cavités énormes sont quelquefois proposés, tels que ces deux exemples parmi de nombreux autres :



Conclusions et Perspectives

Explorer le domaine du possible en prédiction de structures inorganiques, améliorer GRINSP pour étendre ses capacités de prédiction à d'autres domaines que celui des réseaux tridimensionnels N-connectés (programmer l'occurrence de connexions par arêtes, introduire des coordinences plus élevées, etc, etc), paraît déjà représenter une charge de travail énorme. L'autre tendance est la diffractométrie des poudres, se maintenir au top de cette spécialité, contribuer à la faire évoluer et à se répandre (il semble bien que le principal de l'expansion actuelle concerne la chimie organique et en particulier la caractérisation de produits pharmaceutiques, ce qui déborde de la Section 15 du CNRS). Ces projets passent sans aucun doute par le développement de nouveaux algorithmes, et sont indissociables d'efforts à réaliser en programmation de logiciels libres pour la cristallographie. Il n'est pas possible de laisser des compagnies privées (Accelrys, Crystal Impact, Oxford Cryosystem, etc) verrouiller complètement ce secteur et transformer les laboratoires de recherche académique en vaches à lait.

Concernant les obligations de transmission du savoir, si les inscriptions au Diplôme d'Université en EAD «SDPD Internet Course» se maintiennent dans les années qui viennent, je ne devrais pas manquer de contacts avec de nombreux étudiants de niveau PhD et post-doctorants (une quarantaine au total depuis septembre 1999). Maintenir au plus haut niveau un tel enseignement à distance n'est pas une mince affaire, dans la mesure où il s'agit essentiellement d'une formation pratique basée sur l'utilisation de logiciels constamment en évolution – sans compter sur la naissance permanente de nouveaux procédés.

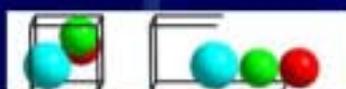
Maintenir et actualiser les banques de données SDPD et COD (Crystallography Open Database), alimenter la base de données des structures inorganiques prédites (PCOD), animer la liste de discussion SDPD (<http://www.cristal.org/sdpd/>), tout cela devrait m'occuper pour quelques années, sans qu'il soit possible d'être plus précis dans les perspectives. Ni McMaille, ni GRINSP n'ont été annoncés dans les perspectives précédentes. Les idées naissent de façon imprévisibles, et les idées conduisant réellement à du concret n'en sont qu'une infime fraction.



Crystallographers join the Crystallography Open Database



www.crystallography.net



**Deposit your crystal data
in the Public Domain
Thanks !**



Advisory Board :

Michael Berndt, Daniel Chateigner, Xiaolong Chen, Marco Ciriotti, Lachlan M.D. Cranswick,
Robert T. Downs, Armel Le Bail, Luca Lutterotti, Hareesh Rajan, Alexandre P.T. Yokochi