

Cristallographie : panorama d'une science transdisciplinaire dans la recherche française d'aujourd'hui

Il apparaît complexe, voire impossible, de dresser un panorama exhaustif de l'activité en cristallographie dans la recherche en France du fait de son caractère éminemment transdisciplinaire. Ce n'est pas l'objet de cet article. Il ne s'agit pas non plus de relater l'importance des activités passées des chercheurs français en cristallographie. Nous ne parlerons donc ni de René Just Haüy, d'Auguste Bravais, de Louis Pasteur, de Georges Friedel, de Charles Mauguin ni des cristallographes français contemporains qui ont été présidents de l'Union International de Cristallographie (IUCr) comme André Guinier, Jean Wyard et André Authier. Cet opus vise à illustrer la dynamique actuelle de la cristallographie dans la recherche française en se concentrant sur quelques faits majeurs récents issus des domaines traditionnellement étiquetés biologie, chimie, physique et minéralogie avec un détour par la croissance cristalline, les grands instruments et l'enseignement. Par définition, le résultat est partiel et partial. Que le lecteur nous en excuse.

La cristallographie française : une constellation de communautés

Sur le territoire français, la communauté cristallographique est, en premier lieu, représentée et animée par l'Association Française de Cristallographie (AFC). Celle-ci est organisée autour de groupes thématiques d'activités (Biologie, Chimie, Physique) et de thèmes transversaux (croissance cristalline, grands instruments, enseignement et médiation scientifique). Les cristallographes proches des minéralogistes sont également regroupés au sein de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie (SFMC) et du Groupe Français des Argiles (GFA). Plus largement, une constellation d'associations et de réseaux couvre les nombreuses interfaces entre la cristallographie et d'autres disciplines. Par exemple, la Société Française de Neutronique (SFN) et la Société Française de Biophysique (SFB) favorisent les interfaces entre la cristallographie et les disciplines correspondantes. Des réseaux de recherche sont très actifs dans divers domaines de la cristallographie, tels que la cristallographie structurale, la croissance cristalline et la biologie structurale, avec respectivement les réseaux professionnels ÆCIPROCS , CRISTECH et ReNaFoBiS . Dans certaines villes, des associations locales assurent la promotion de la cristallographie sur les campus universitaires et auprès d'un public plus large (Marseille, Bordeaux, Grenoble et Strasbourg).

Le congrès général de l'AFC rassemble environ 200 participants par édition depuis 1953 – Lyon (2018), Grenoble (2021), Montpellier (2024) [1]. Ce nombre de participants est également atteint avec le congrès de Biologie Structurale Intégrative – Toulouse (2019), Paris-Saclay (2021), Marseille (2023) – et le colloque Rayons X et Matière – Nancy (2019), Aix-en-Provence (2021), Bordeaux (2023). Parmi les événements nationaux récurrents, citons la réunion des utilisateurs du synchrotron

SOLEIL et les Journées de la Diffusion Neutronique (JDN) organisées par la SFN. De nombreuses formations ou ateliers thématiques rythment également la vie de la communauté française et sont soutenus notamment par les réseaux professionnels cités ci-dessus. Le réseau ÆCIPROCS , par exemple, organise chaque année des réunions et des sessions de formation sur une grande diversité de sujets et a également mis en place une formation nationale en ligne sur la radioprotection.

Cette constellation d'activités et d'opportunités d'interaction entre cristallographes reflète la diversité de cette science et son grand dynamisme en France. L'interface avec les instances internationales, en particulier l'IUCr et l'Association Européenne de Cristallographie (ECA), est soutenue par le Comité français des unions scientifiques internationales (COFUSI) au sein de l'Académie des sciences. La dimension internationale de la cristallographie française s'est illustrée récemment dans l'organisation d'événements majeurs : la 3^e école européenne et le 7^e congrès européen de croissance cristalline en juillet 2022 à Paris, le 23^e congrès général de l'association internationale de minéralogie en juillet 2022 à Lyon et le 33^e congrès européen de cristallographie en août 2022 à Versailles.

Activités récentes en bio-cristallographie

La communauté française de biologie structurale a été très active au cours des dernières années, se situant à la pointe de nombreux domaines de la recherche en biologie et contribuant à des développements technologiques et méthodologiques clefs. En France, comme dans le reste du monde, la révolution de la cryo-microscopie électronique (cryo-ME) combinée au développement de nouveaux outils et instruments permettant d'utiliser des cristaux de taille sub-micronique pour la détermination de la structure cristallographique, ont permis aux chercheurs de s'attaquer à des projets ambitieux, dont la plupart étaient hors de portée il y a moins d'une décennie.

Les études structurales françaises récentes, reposant souvent sur l'utilisation conjointe de la cryo-ME et la cristallographie aux rayons X, ont notamment porté sur des projets liés à la santé, permettant d'élucider les mécanismes d'action de grandes machines moléculaires et d'identifier des inhibiteurs possibles de ces complexes à des fins thérapeutiques. Des équipes de Bordeaux, Grenoble et Strasbourg ont notamment contribué à la détermination de la structure de plusieurs grands complexes protéine-acide nucléique, dont le ribosome [2] et des complexes clefs impliqués dans l'assemblage et le remodelage de la chromatine [3], ainsi que plusieurs complexes bactériens tels que l'ARN polymérase [4] et l'ADN gyrase [5]. Des chercheurs de Bordeaux et de Marseille ont également révélé la structure et le mode d'action

du système de sécrétion de type VI utilisé par les bactéries pour transférer des facteurs de virulence, tels que des toxines, dans leurs cellules hôtes [6].

La France accueille plusieurs équipes expertes dans l'étude des protéines membranaires connues pour être très difficiles à manipuler et peu propices aux études structurales. Pour relever ces défis, de nouvelles techniques d'expression, de solubilisation, de stabilisation, de cristallisation et de détermination de structures notamment par cryo-ME ont dû être développées, qui ont permis l'élucidation de plusieurs structures remarquables, telle que celle du récepteur 5-HT₃ de la sérotonine [7]. Ces projets ambitieux de biologie structurale ont également bénéficié de l'expertise de plusieurs théoriciens français, tels que Chipot et ses collègues de Nancy, qui donnent vie à ces assemblages clés grâce à des simulations de dynamique moléculaire.

La virologie structurale est également un domaine dans lequel les biologistes structuraux français de la région parisienne et de Grenoble sont particulièrement bien établis. Cusack et ses collègues ont, par exemple, déterminé les structures de plusieurs ADN et ARN polymérase virales [8], fournissant à la communauté de nouvelles cibles de médicaments antiviraux. L'étude de la structure de virus entiers et de nucléocapsides viraux a également permis de mettre en lumière les mécanismes par lesquels les nucléoprotéines viraux encapsulent les génomes viraux [9]. Plusieurs études, notamment celles menées par Gaudin et ses collègues, se sont également concentrées sur les interactions critiques entre les glycoprotéines viraux et les récepteurs cellulaires, une étape clé pour permettre l'entrée des virus dans la cellule hôte [10]. Plusieurs équipes de recherche sont par ailleurs fortement impliquées dans des projets liés au COVID-19.

Des équipes de biologie structurale en France sont également engagées dans le développement de nouvelles sources d'énergie durables et de nouveaux moyens de dépolluer les environnements. Un consortium de chercheurs toulousains et une société française de biotechnologie, *Carbios*, basée à Clermont-Ferrand, ont par exemple réussi à mettre au point une « super » enzyme capable de dégrader efficacement le poly(éthylène téréphtalate) ou PET, en grande partie responsable des millions de tonnes de plastiques qui s'accumulent dans le monde [11].

Ces succès de la biologie structurale n'auraient pas été possibles sans de nouveaux développements méthodologiques et technologiques. Par exemple, un complexe moléculaire à base de lanthanide, Tb-Xo₄, facilitant la croissance de cristaux et le phasage, a été identifié par Girard et ses collègues de Grenoble et de Lyon [12]. Outre les développements récents de la cryo-ME mentionnés ci-dessus, la biologie structurale a également bénéficié de l'accès à de nouveaux instruments, tels que les lasers à électrons libres à rayons X (XFEL), et à de nouveaux développements en matière de cristallisation et de dispositifs de collecte de données, notamment pour la cristallographie sérielle à des synchrotrons tels que SOLEIL ou l'ESRF, afin de réaliser des expériences résolues en temps sur des cristaux de taille inférieure au micron.

La communauté française de biologie structurale bénéficie de l'accès à un certain nombre de grandes installations nationales et internationales, telles que SOLEIL ou l'ESRF ainsi qu'à de nombreuses plateformes technologiques grâce aux centres de l'Infrastructure française pour la biologie structurale

intégrée (FRISBI) à Strasbourg, Grenoble, Montpellier, Marseille et Paris [13].

Activités récentes en chimie structurale

Presque toutes les universités et les centres de recherche académiques en France sont équipés de diffractomètres à rayons X pour les analyses structurales de routine et non routinières. La plupart des services de rayons X sont gérés par un ou plusieurs cristallographes qualifiés, et les groupes de recherche intégralement dédiés à la chimie structurale n'existent plus en France, bien que de nombreux cristallographes travaillent pour des groupes de recherche en chimie dans tout le pays. Il est difficile de préciser dans quelles sous-disciplines de la chimie structurale la France se distingue particulièrement car presque tous les aspects y sont couverts. À titre d'exemple, nous illustrons ci-dessous quatre des domaines dans lesquels la France est reconnue :

a) *Logiciels pour la chimie structurale*. Le développement de logiciels est une réussite en France depuis plus de quatre décennies. L'un des logiciels les plus populaires pour les affinements de Le Bail et de Rietveld par diffraction sur poudre, FULLPROF, a été développé à l'Institut Laue Langevin par Juan Rodríguez-Carvajal à Grenoble à partir de la fin des années 1980 et reçoit encore aujourd'hui des mises à jour au moins trois ou quatre fois par an. La partie affinement de Le Bail de FULLPROF avait en fait été développée en amont par le Laboratoire des Fluorures au Mans. FULLPROF est presque toujours interfacé par le logiciel graphique WINPLOTR développé depuis 1998 à l'université de Rennes (Thierry Roisnel). Un autre programme très populaire, DICVOL, a été écrit au Mans et met en œuvre la méthode de dichotomie successive pour l'indexation des pics *ab initio*. FOX qui est l'un des logiciels de résolution de structures cristallines *ab initio* les plus utilisés et les plus performants pour la diffraction sur poudre a été développé par Vincent Favre-Nicolin, co-lauréat du premier prix André Guinier de l'AFC avec Gérard Bricogne en 2020. Enfin, le programme franco-italien MAUD développé à Caen reste la référence internationale pour l'approche dite combinée où les données des expériences de diffraction sont combinées avec celles de réflectivité des rayons X ou de fluorescence X.

Plusieurs logiciels français permettent l'analyse de la densité électronique issue des données expérimentales de diffraction. MOPRO et MOPROViewer (université de Nancy), peuvent être utilisés pour affiner les densités électroniques à haute résolution par des affinements structuraux multipolaires et également pour déterminer et visualiser les quantités topologiques dérivées. Les deux programmes sont toujours en cours de développement. Une autre approche, la méthode des interactions non covalentes, a été popularisée par le programme NCIPLOT codé au Laboratoire de Chimie Théorique de Paris (Julia Contreras-García). Des extensions de la méthode, notamment le modèle du gradient indépendant, ont été proposées par des chercheurs de l'université de Reims et implémentées dans leur programme IGMPLLOT.

b) *Diffraction des rayonnements par des matériaux sous haute pression in situ*. La France dispose de plusieurs centres d'excellence pour la recherche sur les hautes pressions dans le domaine de la chimie. Le groupe dirigé par Julien Haines à l'université de Montpellier utilise la haute pression pour

synthétiser des espèces chimiques qui ne peuvent l'être autrement. Celles-ci peuvent avoir des propriétés très différentes dans des conditions non ambiantes ou modifier radicalement les propriétés des matériaux dans lesquels elles sont confinées à haute pression. Au cours des dernières années, cette recherche s'est orientée vers la synthèse sous haute pression de chaînes moléculaires linéaires ou sinusoïdales à l'intérieur des pores de différentes structures zéolithiques [14]. Un groupe de recherche de l'université de la Sorbonne à Paris (Stefan Klotz) est spécialisé dans la diffusion de neutrons par les matériaux à haute pression, par exemple dans le domaine des systèmes moléculaires simples sous haute pression, tels que l'oxygène solide [15]. Aussi, des phénomènes se produisant dans les complexes de métaux de transition, tels que les transitions de spin, sont étudiés de manière approfondie à Toulouse (Gabor Molnár) [16] et à Bordeaux (Philippe Guionneau) [17]. Ces transitions peuvent d'ailleurs être induites par la pression, la température, la lumière ou d'autres *stimuli* externes.

c) *Cristallographie et batteries*. Il existe en France plusieurs groupes de recherche reconnus et très actifs qui utilisent la diffraction des rayons X et des neutrons pour étudier le comportement *opérationnel* des batteries. Les groupes de recherche d'Amiens, de Bordeaux et de Paris collaborent dans le cadre du réseau français pour le stockage de l'énergie électrochimique (RS2E). Ils utilisent des expériences très sophistiquées impliquant des cellules électrochimiques *operando* couplées à des installations de diffraction et de spectroscopie d'absorption de laboratoire ou sur synchrotron. Dans une publication récente, ils ont montré la faisabilité de l'intercalation réversible de Li⁺ par voie électrochimique dans les halogénures stratifiés VX₃ en utilisant des électrolytes superconcentrés [18]. Le groupe de Laure Monconduit de l'université de Montpellier a aussi une très bonne expérience de la recherche *operando* par diffraction et analyse de la fonction de distribution des paires sur les systèmes de batteries. Ces dernières années, il s'est orienté vers l'étude des batteries à ions de potassium comme alternative aux batteries à ions de lithium, relativement coûteuses [19].

d) *Diffraction des électrons*. Au cours des cinq dernières années, la diffraction des électrons pour la chimie structurale a été développée en France par les groupes de Caen et de Lille. Le groupe de Caen (Philippe Boullay) a montré en 2017 [20], comment les atomes d'hydrogène pouvaient être localisés dans les composés organiques. Le groupe de Lille (Pascal Roussel) est principalement impliqué dans la résolution structurale d'oxydes complexes naturels et synthétiques par une combinaison de techniques de diffraction sur poudre et d'affinement dynamique des données de diffraction électronique de précession sur des échantillons de taille submicronique [21].

Activités récentes en physique cristalline

L'une des parties les plus vivantes de la cristallographie est depuis longtemps l'étude de la relation entre structure cristalline et propriétés physiques des matériaux, activité fortement stimulée après la découverte des cuprates supraconducteurs à haute température à la fin des années 1980, puis des manganites à magnétorésistance géante et des pnictures supraconducteurs. La compréhension des mécanismes à l'origine de

ces propriétés a nécessité une détermination détaillée de leurs diagrammes de phase structuraux en fonction de la composition (*i.e.* du niveau de dopage électronique), de la température ou de la pression. Les cristallographes français ont largement contribué à ces études, notamment les équipes d'Orsay, Caen et Grenoble, sur la base d'études de diffusion neutronique des structures cristallines et magnétiques au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) et à l'Institut Laue Langevin (ILL). Plus récemment, l'intérêt renouvelé pour les composés présentant la coexistence ou compétition de différentes propriétés (magnéto-électricité, multiferroïsme...) a souligné le rôle central de la structure cristalline, ces effets croisés étant contrôlés par la symétrie du matériau. De nouveaux concepts sont récemment apparus dans ce domaine, tels que la ferroélectricité hybride impropre, basée par exemple sur des substitutions de cations doublement ordonnées dans des composés à base de pérovskite conduisant à une multitude de transitions de phase magnétiques et structurales. Entre autres, l'équipe de Claire V. Colin à Grenoble [22] a produit des résultats pionniers pour comprendre les mécanismes physiques du multiferroïsme et du comportement magnéto-électrique des pyroxènes magnétiques unidimensionnels, ainsi que la ferroélectricité et le magnétisme impropres hybrides dans les pérovskites doublement ordonnées NaLnMWO₆. Ces travaux, basés sur des mesures de diffraction synchrotron et neutronique, mettent à profit le concept d'analyse adaptée à la symétrie, pour identifier les modes de distorsion pertinents pour les transitions de phase structurales. De nombreux travaux ont également été menés par des équipes d'Orsay (Françoise Damay) [23] et de Grenoble (Virginie Simonet) [24] sur des oxydes magnétiques non conventionnels, présentant des effets de frustration magnétique conduisant à des ordres magnétiques originaux, des distorsions structurales et des effets chiraux.

Les transitions de phase à haute température sont d'une importance capitale pour le comportement mécanique des céramiques industrielles. Une étude expérimentale minutieuse de l'espace réciproque couplée à une modélisation précise de l'effet des divers phénomènes (fissures, distorsions, déformation, ...) se produisant à la transition sur le signal de diffraction a été réalisée par l'équipe de Rene Guinebretière (Limoges) pour parvenir à une description quantitative de la transition de phase martensitique jusqu'à 1500 °C dans les céramiques denses de ZrO₂ [25]. Ceci a permis de démêler le comportement complexe de la microstructure de l'échantillon et démontre le grand potentiel de ces expériences pour comprendre les propriétés mécaniques des matériaux.

Avec les récentes avancées majeures des sources synchrotron, l'intérêt de la communauté s'oriente davantage vers l'échelle locale, telles que les *investigations in situ et/ou operando et les phénomènes rapides*. L'essor des nanosciences oblige les cristallographes à adapter leurs méthodes pour résoudre les problèmes posés pour décrire les nanostructures à l'échelle locale. L'un des angles d'attaque consiste à utiliser la fonction de distribution des paires (PDF), qui fournit des informations structurales multi-échelles indépendantes de la cristallinité du matériau. Cette technique en plein essor bénéficie aujourd'hui de lignes de faisceau synchrotron bien adaptées, telles que CRISTAL à SOLEIL, BM02-D2AM du CRG français de l'ESRF et plusieurs lignes propres de l'ESRF (ID11, ID15, ID22, ID31...).

Cette technique devient aussi de plus en plus accessible dans les laboratoires, avec la disponibilité de sources de rayonnement $AgK\alpha$ et de détecteurs 2D efficaces. Des exemples récents concernent l'étude *in situ* de la croissance de nanoparticules de catalyseurs, la transformation de phase ou l'amorphisation de composés pharmaceutique par broyage à haute énergie *in situ* ou l'étude du confinement de l'eau dans des matériaux mésoporeux [26].

Une autre approche très différente de la structure locale concerne l'étude d'objets uniques à l'aide de l'imagerie par diffraction cohérente des rayons X. L'équipe d'Aix-Marseille de Marie-Ingrid Richard est le chef de file de cette méthode émergente qu'elle a appliquée à la reconstruction de nanoparticules catalytiques, permettant d'observer l'évolution du facettage au cours du processus catalytique [27]. Dans ce contexte, le logiciel PyNX, développé par Vincent Favre-Nicolin, est rapidement devenu un outil clé pour la reconstruction d'images à partir d'un signal de diffraction cohérente et pour la ptychographie. L'équipe d'Orsay/SOLEIL de Sylvain Ravy a également développé une expertise unique pour l'étude des ondes de densité de charge utilisant la diffraction cohérente, notamment en fournissant des résultats remarquables sur le rôle de l'ancrage de l'onde de densité de charge en surface sur son écoulement en présence d'un champ externe.

À Rennes, l'équipe d'Éric Collet, lauréat 2022 du prix Kálmán de l'ECA, joue un rôle de premier plan dans l'étude des phénomènes photo-induits par diffraction ultra-rapide [28]. Elle s'est naturellement tournée vers l'utilisation des possibilités extraordinaires offertes par les X-FELs pour ce type de mesures avec des résolutions temporelles de l'ordre de la femtoseconde. À titre d'exemple, cette équipe a récemment utilisé des données XANES pour étudier le développement du transfert de charge couplé entre métaux dans un analogue de bleu de Prusse Co-Fe et son évolution dans le temps, en montrant que la transition de spin photoinduite des atomes de Co d'un état de spin faible à un état de spin élevé induit un transfert de charge aux atomes de Fe de Fe^{II} à Fe^{III} .

Activités récentes en minéralogie liées à la cristallographie

La communauté minéralogique entretient des liens étroits avec celle des cristallographes, issus de la physique et de la chimie. Ces collaborations ont conduit à des avancées majeures dans des domaines allant des basses températures aux pressions et températures les plus élevées accessibles expérimentalement. Nombre de ces succès résultent de la synergie entre études expérimentales et modélisations. Les cristaux formés naturellement présentent souvent des écarts par rapport à leur structure idéale, ce qui influe sur leurs propriétés et offre des indications précieuses sur leur histoire géologique. Un intérêt particulier est donc accordé à l'étude des défauts ponctuels ou étendus présents dans les minéraux, ainsi qu'aux modifications de leurs propriétés lorsque leur taille caractéristique se réduit à quelques nanomètres.

À hautes pression et température, les recherches visent à élucider la nature et les propriétés des matériaux présents au cœur des planètes. La nature des phases se formant dans ces

conditions extrêmes constitue autant de contraintes pour interpréter les observations géophysiques et établir des bilans géochimiques globaux. Des études portent ainsi sur les mécanismes d'incorporation dans les structures cristallines à haute pression d'éléments volatils. Elles sont par exemple réalisées à Paris en collaboration avec des groupes spécialisés dans la cristallographie à haute pression. Des avancées réalisées à Lille et Montpellier ont également permis d'élucider certains mécanismes de déformation des minéraux à haute pression. Elles incluent des techniques avancées de diffraction électronique et la modélisation multi-échelle de la déformation. Plus généralement, l'étude de la déformation et de la microstructure des minéraux a des implications importantes pour la compréhension des grands processus géologiques, de la convection mantellique aux orogénèses. Les recherches menées à Paris sur le maillage de la calcite ont affiné l'utilisation de ce minéral pour les études paléopiézométriques et tectoniques. Les implications géologiques des effets d'irradiation sur les minéraux sont également étudiées, notamment à Lyon.

Dans des conditions plus douces, la croissance en solution des cristaux présente un intérêt majeur pour la compréhension des environnements des surfaces planétaires. Des études portant sur les processus de nucléation des sulfates, des phosphates et des carbonates sont menées à Grenoble et à Marseille. L'incorporation d'impuretés moléculaires dans les structures cristallines est importante car l'analyse de certaines d'entre elles contribue aux reconstructions paléoclimatiques et paléoécologiques. La compréhension de la croissance cristalline au sein des organismes vivants est un domaine de recherche majeur en biominéralogie. L'expression de morphologies spécifiques, potentiellement indicatrices de biogénicité, a ainsi motivé des études détaillées de la croissance de la magnétite au sein de bactéries.

Également typiques de conditions hydrothermales, les minéraux argileux jouent un rôle clé dans de nombreux processus naturels. Il s'agit de silicates lamellaires caractérisés par un désordre d'empilement, une variabilité chimique étendue et des particules sub-micrométriques. Ils partagent ces propriétés avec d'autres phases telles que les manganates ou les imogolites. Certains incorporent également des molécules et des cations dans leur espace interfoliaire en fonction des propriétés du milieu environnant. La cristallographie des minéraux argileux est un domaine très actif en France, en forte interaction avec la cristallographie chimie. Les études menées à Grenoble, à Poitiers, à Toulouse et à Orsay visent à élucider la structure réelle de ces minéraux. Dans ce contexte, la modélisation des diagrammes de diffraction des structures lamellaires désordonnées joue un rôle crucial.

Plus proche de la perfection cristalline, mais toujours liée aux mécanismes de croissance, la formation des gemmes est un domaine fascinant dans lequel les chercheurs de Nantes et d'Aix-en-Provence ont une expertise reconnue. Les études sur la description approfondie de la symétrie cristalline et du maillage menées à Nancy apparaissent aussi de renommée mondiale. Enfin, les activités de recherche françaises liées à la cristallographie bénéficient d'un lien fort avec les collections de minéraux, telles que celles de Sorbonne Université, du Muséum national d'Histoire naturelle ou de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Activités récentes dans le domaine de la croissance des cristaux

L'axe transversal croissance cristalline de l'AFC a été mis en place en 2018 et est animé par le Comité Français pour la Croissance Cristalline (CFCC). Il a deux objectifs principaux autour de la croissance cristalline :

- 1) assurer la visibilité nationale et internationale des communautés et réseaux français, tant dans les instances scientifiques nationales qu'internationales telles que l'*International Organization for Crystal Growth*, l'*European Network of Crystal Growth* et l'*IUCr*;
- 2) organiser des manifestations scientifiques nationales ou internationales et coordonner diverses initiatives (ateliers, écoles, actions de formation, journées thématiques, etc.).

Plusieurs communautés scientifiques, réseaux technologiques et consortiums de recherche sont aujourd'hui fédérés au niveau français : la communauté CRISTAL centrée sur la recherche en cristallisation et précipitation industrielle, le réseau des Hautes Pressions, les membres français de l'Organisation Internationale de Cristallographie Biologique, le réseau CRISTECH pour les technologies de croissance cristalline et de cristallisation, le réseau CMDO⁺ pour les cristaux, micro et nanostructures et dispositifs optiques, le groupement de recherche (GDR) MatÉpi, qui rassemble les experts des mécanismes de base de la croissance épitaxiale, de ses nouveaux thèmes et des technologies émergentes, ainsi que des propriétés et des applications des systèmes épitaxiaux, le GDR SAM, consacré à la science de la solidification, le GDR OXYFUN, qui se concentre sur les oxydes des métaux de transition en couches minces et sur la croissance et la caractérisation des superstructures et leur mise en œuvre dans des dispositifs et le réseau RECITAL pour les utilisateurs de la technique de dépôt par laser pulsé et de l'instrumentation connexe appliquée à la croissance cristalline en couches minces.

Par conséquent, les thèmes de recherche couverts par l'ensemble de la communauté française de la croissance cristalline ne se limitent pas aux activités de croissance des cristaux de grande taille, mais englobent également de nombreuses autres branches scientifiques et technologiques telles que notamment : les fondamentaux de la nucléation et de la croissance cristalline, les mécanismes de cristallisation, les instabilités morphologiques et/ou de croissance, les technologies de croissance et le contrôle des procédés, le développement de nouvelles méthodes et approches pour la croissance en masse, les aspects physiques, chimiques et technologiques de la formation de couches minces et de la croissance épitaxiale, les défauts structuraux et les impuretés dans les matériaux cristallins, la croissance cristalline et la caractérisation des nanostructures, la cristallisation des systèmes organiques et biologiques (cristaux organiques, macromoléculaires et biomoléculaires, matériaux cristallins de protéines et de polymères), la croissance cristalline dans une variété de champs externes et de conditions extrêmes, les progrès des méthodes d'observation et de caractérisation telles que les méthodes de surveillance *in situ* et l'analyse des propriétés physiques, structurales et chimiques des cristaux.

Les équipes françaises en croissance cristalline ont contribué à plusieurs avancées importantes dans le domaine au cours des dernières années. Des cristaux jusqu'alors jamais élaborés

ont été obtenus, tels que les cristaux rotateurs Faraday à constante de Verdet élevée comme Tb₂O₃ ou les cristaux lasers Gd₂O₃ fortement dopés à l'Yb³⁺ [29].

De nouveaux modèles de champ de phase basés sur des observations *in situ* ont été mis en œuvre, incluant de forts effets d'anisotropie interfaciale pendant la croissance eutectique, qui sont maintenant capables de rendre compte des caractéristiques cristallographiques aux lignes triples, ouvrant de nouvelles perspectives pour la croissance épitaxiale et la croissance des nanofils [30].

De nouvelles stratégies d'ingénierie sont en cours d'élaboration pour produire des nano-couches contraintes SiGe sans défaut [31] et pour l'ingénierie de contrainte chimique du magnétisme dans les films minces d'oxyde (contrôle de la teneur en lacunes d'oxygène pendant la croissance épitaxiale de films minces PrVO₃ sur un substrat SrTiO₃ [32]).

Des plates-formes microfluidiques à base de gouttelettes ont été conçues pour optimiser les conditions et rendements de cristallisation et pour déterminer avec précision les solubilités [33].

De nouveaux dispositifs ont été mis au point pour l'imagerie par rayons X *in situ* et résolue en temps de matériaux à haute température de fusion (jusqu'à 1600 °C) avec enregistrement simultané de la radiographie par rayons X et des images de topographie de l'interface solide-liquide. Cette méthode a été appliquée à la solidification du silicium et des superalliages. La dynamique de la formation et du développement des défauts structuraux (dislocations, macles, joints de grains à petit angle) des microstructures (dendrites) et des grains peut être caractérisée pendant la solidification en utilisant ces méthodes d'imagerie à rayons X [34].

Parmi les événements les plus récents et à venir les plus significatifs organisés par les membres du CFCC, il convient de mentionner le Workshop bilatéral annuel sur les monocristaux d'oxydes, diélectriques et lasers (Lyon 2022, Berlin 2023, Grenoble 2024), qui est désormais organisé alternativement en France et en Allemagne, et les actions nationales de formation sur la *Diffraction des rayons X appliquée à la croissance cristalline* (Grenoble 2019), sur les *Fondamentaux de la croissance cristalline* (Lyon 2019) ou encore sur les *Techniques d'épitaxie de couches minces cristallines pour l'optique : physico chimie, caractérisations et applications* (Caen, 2023). Le CFCC a aussi organisé la 3^e École Européenne (ESCG3) et la 7^e Conférence Européenne de Croissance Cristalline (ECCG7) à Paris en 2022 et co-organisera le congrès allemand de croissance cristalline DKT2025 à Francfort, et organisera en 2028 la 20^e École d'Été Internationale de Croissance Cristalline (ISSCG20) à Marseille et la 22^e Conférence Internationale de Croissance Cristalline et d'Épitaxie (ICCGE22) à Grenoble.

Vue d'ensemble et perspectives sur les grands instruments en France

La cristallographie expérimentale est basée sur l'interaction entre la matière condensée et différents types d'ondes ou de particules. Ainsi, les structures cristallines moyennes, la nature et la densité des défauts et la microstructure des polycristaux, peuvent être étudiées de façon quantitative en utilisant des rayons X, des neutrons, des électrons ou la résonance magnétique nucléaire. Le développement de cette science est donc fortement lié à notre capacité à mettre en place des instruments accessibles et performants autour de sources de

rayonnement efficaces. En France, un grand nombre de plateformes de laboratoire sont disponibles dans la plupart des principaux centres universitaires. Néanmoins, il est très clair que les Très Grandes Infrastructures de Recherche (TGIR) que sont en particulier les sources de rayonnement synchrotron et les sources de neutrons jouent un rôle crucial dans le développement de la cristallographie. Elles permettent de développer une grande diversité d'expériences basées sur la diffusion, la diffraction, l'absorption, l'émission ou l'interaction nucléaire.

L'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF), située à Grenoble, récemment modernisée dans le cadre du programme Extremely Bright Source (EBS), est la source de rayons X la plus brillante au monde et la France en est le principal contributeur financier. Quarante-huit lignes de lumière sont actuellement ouvertes. Nombre d'entre elles sont consacrées à des expériences avancées sur les cristaux. Cinq de ces lignes de lumière sont exploitées directement par la communauté scientifique française en tant que « Collaborating Research Group » français (CRG-F), et une grande partie des expériences réalisées sur ces lignes est étroitement liée à la cristallographie. La source nationale française de rayonnement synchrotron, SOLEIL, a comme caractéristique principale sa très large gamme d'énergie qui s'étend de l'infrarouge aux rayons X durs. Vingt-neuf lignes de lumière sont actuellement ouvertes aux utilisateurs. Outre deux d'entre elles consacrées à la biologie structurale, plusieurs autres sont dédiées à l'étude de monocristaux ou de polycristaux par le biais de processus de diffusion, d'absorption ou d'émission de rayons X. SOLEIL a ouvert ses portes en 2008 et un ambitieux programme de modernisation a récemment été lancé et s'achèvera vers 2030. Outre l'utilisation des rayons X, les cristallographes français sont très impliqués dans l'étude des cristaux à l'aide de neutrons. L'Institut Laue-Langevin (ILL), situé à proximité de l'ESRF, a été inauguré en 1971 et constitue l'une des sources de neutrons les plus connues au monde. Il s'agit d'une source européenne associant la France, l'Allemagne et le Royaume-Uni en partenariat avec onze autres pays. Un deuxième réacteur national, Orphée, situé près de Paris, a été exploité par le Laboratoire Léon Brillouin (LLB) de 1980 à 2019. Cette situation unique d'avoir deux réacteurs à neutrons en France a favorisé la croissance d'une grande communauté française d'utilisateurs de neutrons, animée par la Fédération Française de Diffusion Neutronique. Elle est en charge de six instruments différents situés à l'ILL et est fortement impliquée dans le développement de nouveaux instruments pour la Source Européenne à Spallation (ESS) à Lund (Suède). En outre, un projet d'une source nationale de neutrons de taille moyenne a été lancé.

La communauté des microscopistes électroniques français a construit un vaste réseau qui regroupe les grands centres français de microscopie électronique et les installations de tomographie par sonde atomique. Ce réseau, appelé METSA (pour Microscopie Électronique en Transmission et Sonde Atomique), associant huit plateformes régionales, offre un grand nombre d'instruments uniques et modernes. De même, les instruments de résonance magnétique nucléaire répartis sur sept plates-formes scientifiques de haut niveau sont organisés à travers le réseau IR-RMN. Principalement consacré à l'étude de la RMN du solide, ce réseau est largement utilisé par les cristallographes.

Quelques mots sur l'enseignement de la cristallographie

En France, comme dans beaucoup d'autres pays, l'enseignement de la cristallographie se réduit au fil des révisions des contenus des cursus universitaires. L'érosion est rapide puisqu'en France ce contenu est discuté et redéfini en permanence. L'érosion semble définitive tandis que la tendance générale est à la réduction du volume d'heures d'enseignement disciplinaire. Dans ce contexte, défendre un module d'enseignement portant explicitement le terme « cristallographie » est une tâche herculéenne. Pourtant, la connaissance de la cristallographie constitue un pilier de nombreux enseignements en science des matériaux, physique et chimie du solide ou biophysique. Si la standardisation des diplômes en Europe (système LMD) a eu pour conséquence de restreindre les diplômes axés sur la cristallographie, elle a permis d'enseigner la cristallographie au niveau du doctorat. Un nombre conséquent de cours destinés aux étudiants en cours de thèse sont proposés sur les campus universitaires en France. Cela peut être considéré comme un peu tardif, mais cela a le mérite d'offrir une formation spécialisée de haut niveau centrée sur des problèmes concrets tels que l'affinement des structures cristallines des macromolécules, la détermination des paramètres microstructuraux ou la détermination structurale intégrative en biologie. Pour pallier le manque de formation initiale en cristallographie, de nombreuses initiatives ingénieuses sont prises, par exemple sous la forme de Massive Open Online Courses ou MOOCs.

Aussi, la dichotomie entre le dynamisme remarquable de la communauté des cristallographes et la perte substantielle et régulière d'heures d'enseignements dans cette discipline commence à faire bouger les lignes. L'année 2014 de la cristallographie impulsée par l'IUCr n'y est pas étrangère. Au cours de cette année, en effet, la France a été le théâtre d'un nombre incroyable de manifestations de toutes sortes témoignant ainsi d'un véritable engouement pour la cristallographie. L'enthousiasme du grand public a donné une énergie nouvelle à tous les acteurs français de la cristallographie et a résonné dans de nombreux esprits. Une première réplique majeure de cet événement a été la réintroduction en 2019 de la cristallographie dans le programme national des sciences au lycée. La cristallographie s'est révélée néanmoins ardue pour les enseignants du secondaire. Il faut donc les former. De nombreuses initiatives en ce sens sont en cours, grâce par exemple aux Maisons pour la Science.

Pour les plus jeunes ou le grand public, la France s'est également appuyée sur le dynamisme insufflé en 2014. Chaque année, des événements de médiation scientifique autour de la cristallographie sont organisés. Parmi eux, les concours de croissance cristalline qui se déroulent dans de nombreux centres universitaires (Bordeaux, Marseille, Nancy, Strasbourg...) touchent annuellement plusieurs milliers de collégiens et lycéens et permettent à de nombreux pédagogues d'échanger leurs connaissances sur la cristallographie.

Tout ceci est positif. Cependant, le maintien d'un enseignement *continu* et non optionnel de la cristallographie sur une longue partie du cursus de l'enseignement supérieur est un combat qui confine probablement au mythe de Sisyphe.

Cet article est une adaptation, une traduction et une mise à jour de l'article initialement publié en langue anglaise par les mêmes auteurs dans l'UcR Newsletter, **2022**, volume 30, 1 (27 p.), « Crystallography in France, a selective instant view ».

[1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Association_fran%C3%A7aise_de_cristallographie

[2] S. Natchiar *et al.*, *Nature*, **2017**, *551*, 472-77 ; A. Herrero del Valle *et al.*, *Nat. Microb.*, **2020**, *5*, p. 554-61 ; M. W. Webster *et al.*, *Science*, **2020**, *369*, 1355-59.

[3] G. Papai *et al.*, *Nature*, **2020**, *577*, 711-16 ; R. Boopathi *et al.*, *Nucleic Acids Research*, **2020**, *48*, 5735-48.

[4] M. Abdelkareem *et al.*, *Molecular Cell*, **2019**, *75*, 298-309.e4.

[5] A. Vanden Broeck *et al.*, *Nat. Comm.*, **2019**, *10*, 4935.

[6] N. Flaugnatti *et al.*, *EMBO J.*, **2020**, *39*, e104129.

[7] L. Polovinkin *et al.*, *Nature*, **2018**, *563*, p. 275-79.

[8] J. Wandzik *et al.*, *Cell*, **2020**, *181*, 877-893.e21.

[9] A. Desfosses *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2019**, *116*, 4256-64.

[10] L. Belot *et al.*, *PLoS Path.*, **2020**, *16*, e1008383.

[11] V. Tournier *et al.*, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-19.

[12] S. Engilberge *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **2019**, *52*, p. 722-31.

[13] <https://frisbi.eu/>

[14] D. Paliwoda *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 18059-18066.

[15] S. Klotz, *J. Low-Temp. Phys.*, **2018**, *192*, p. 1-18.

[16] D. Paliwoda *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 15991-16002.

[17] E. Tailleur *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 14495-14499 ; P. Guionneau *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 271483.

[18] N. Dubouis *et al.*, *Nature. Mater.*, **2021**, *20*, 1545-1550.

[19] R. Wernert *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, *5*, 14913-14921.

[20] L. Palatinus *et al.*, *Science*, **2017**, *355*, p. 166-169.

[21] M. A. Gómez-Torres *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 5929-5938.

[22] P. Zuo *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 8478-89.

[23] N. Matsubara *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2019**, *100*, 220406(R).

[24] M. Ramakrishnan *et al.*, *npj Quantum Mater.*, **2019**, *4*, p. 60.

[25] R. Guinebrière *et al.*, *Phys. Rev. Materials*, **2022**, *6*-1, 013602.

[26] H. Khoder *et al.*, *Acta Cryst.*, **2020**, *A76*, p. 589-599.

[27] M. Dupraz *et al.*, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 3003.

[28] M. Chergui et E. Collet, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 16, 11025-11065.

[29] Ph. Veber *et al.*, *CrystEngComm*, **2015**, *17*(3), p. 492-497.

[30] M. Ignacio *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **2019**, *3*(11), 113402 ; S. Akamatsu *et al.*, *Met. Mater. Trans. A*, **2021**, *52*(10), 4533-4545.

[31] Th. David *et al.*, *Scientific Reports*, **2018**, *8*, 2891.

[32] D. Kumar *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(31), 35606-35613.

[33] G. Peybernès *et al.*, *Cryst. Growth & Des.*, **2020**, *20*(6), 3882-3887.

[34] G. Reinhart *et al.*, *Acta Mater.*, **2020**, *194*, p. 68-79.

Pierre BORDET est directeur de recherche émérite CNRS à l'Institut Néel de Grenoble ; ancien vice-président de l'AFC pour la physique (janvier 2013-janvier 2022).

Arie VAN DER LEE est chercheur au CNRS à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier ; ancien vice-président de l'AFC pour la chimie (janvier 2017-janvier 2022) ; actuel vice-président de l'European Crystallographic Association.

Joanna TIMMINS est directrice de recherche CNRS à l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble ; ancienne vice-présidente de l'AFC pour la biologie (janvier 2017-janvier 2022).

Étienne BALAN est professeur à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie de Sorbonne Université à Paris.

Delphine CABARET est professeur à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie de Sorbonne Université à Paris et membre du comité exécutif de l'AFC.

René GUINEBRIÈRE est professeur à l'université de Limoges à l'Institut de Recherche sur les Céramiques et ancien président de l'AFC (janvier 2013-janvier 2017).

Matias VELAZQUEZ* est directeur de recherche CNRS au Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) à Grenoble et actuel vice-président de l'AFC pour la chimie.

Philippe GUIONNEAU est professeur à l'université de Bordeaux à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et ancien président de l'AFC (janvier 2017-janvier 2022).

*matias.velazquez@grenoble-inp.fr

