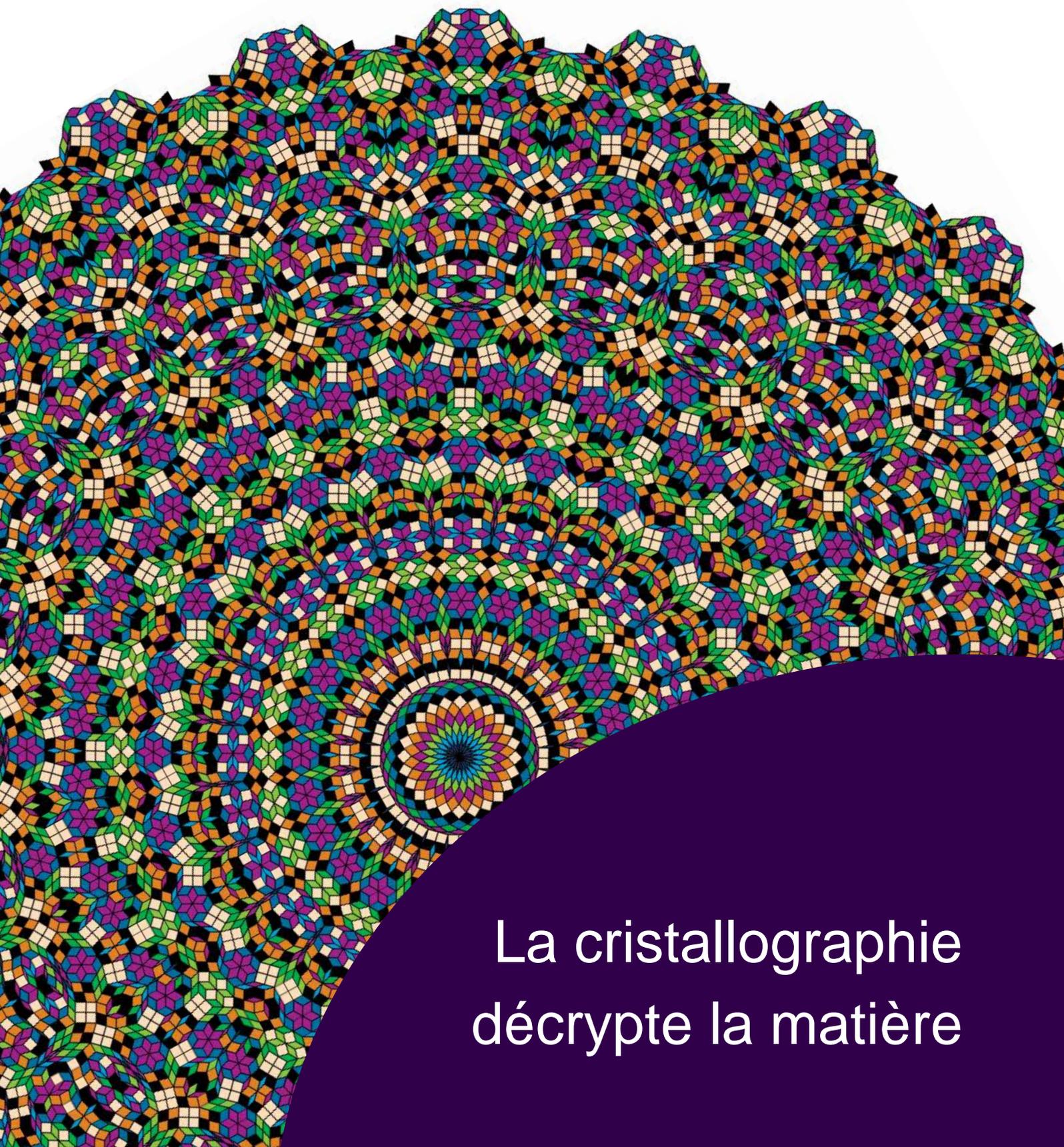


34

La Lettre

de l'Académie des sciences

AUTOMNE-HIVER 2014



La cristallographie
décode la matière



p 5
Cuprosklodowskite
© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



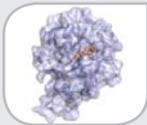
p 9
Structure cristallographique d'un complexe pro- et anti-apoptotique : Bak (surface solide) et Bcl-xL (tubes gris)
© Inserm - Bruno Villoutreix



p 10
Vanadinite
© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 12
Monocrystal en milieu ionique d'une molécule organique (1-Butyl-3-MethyPyrrolidinium-ThioAcetate)
© CNRS Photothèque - Noël Pinaud



p 14
Facteur Xa co-cristallisé avec le rivaroxaban, un nouvel anticoagulant
© Inserm - Bruno Villoutreix



p 17
Cristaux de cuprate $YBa_2Cu_3O_7$, un matériau supraconducteur
© CNRS Photothèque - Cornelis Van Der Beek



p 18
Ligne de faisceaux moyenne énergie au premier cyclotron du GANIL
© CNRS Photothèque/ln2p3- Michel Desauany



p 20
Figure de diffraction des électrons d'une structure de type NaCl (Li_2MgTiO_3)
© Hervieu



p 22
Marcassite
© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



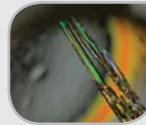
p 9
*Cristaux de ribosome de *Saccharomyces cerevisiae* diffractant à la résolution de 4,2 Angström*
© Inserm - Marat Yusupov



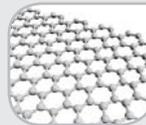
p 9
Calcite
© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



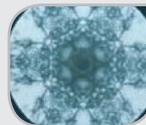
p 12
Montage de cristaux de protéine dans un capillaire de verre pour l'exposer aux rayons X
© CNRS Photothèque - Laurence Médard



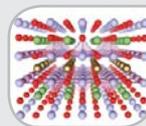
p 12
Cristal d'une molécule antileishmanie
© CNRS Photothèque - Noël Pinaud



p 17
Modélisation numérique du graphène
© CNRS Photothèque - Vincent Bouchiat



p 17
Cliché de diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle, réalisé sur un cristal de grenat
© CNRS Photothèque - Patrick Cordier



p 18
Structure cristallographique d'un cuprate $YBa_2Cu_3O_7$, (rouge=oxygène; bleu=cuivre; vert=baryum; marron=yttrium)
© CNRS Photothèque - Julien Bobroff



p 20
Grossulaire
© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 23
Exemple de pavage quasipériodique
© CNRS Photothèque - Philippe Delangle



Illustration de couverture

Fragment d'une coupe 2D d'un réseau primitif dans un espace euclidien de dimension 24. Le pavage s'étend à l'infini dans le plan et la rosace s'y reproduit régulièrement. Il est tout aussi ordonné qu'un pavage périodique et donne une diffraction ponctuée de symétrie C_{24} ; rien ne le différencie d'un cristal.

© Denis Gratias

ÉDITORIAL



Catherine Bréchignac

Page 4

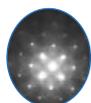
DOSSIER [LA CRISTALLOGRAPHIE DÉCRYPTE LA MATIÈRE](#)



Décrypter les secrets de l'organisation de la matière

Gérard Férey

Page 8



Voir le cœur du cristal réel... et les qualités de ses défauts

Maryvonne Hervieu

Page 16



La cristallographie *N*-dimensionnelle

Denis Gratias

Page 22



Révéler et comprendre la structure des macromolécules biologiques

Claudine Mayer

Page 27



Cristallographie et défis du stockage électrochimique

Jean-Marie Tarascon

Page 34



La minéralogie : une discipline toujours renouvelée

Guillaume Fiquet et Jean-Claude Boulliard

Page 38

RETOUR SUR L'ACTUALITÉ



En route vers un *open access* institutionnel ?

Jean-François Bach et Denis Jérôme

Page 43

LA VIE DE L'ACADÉMIE



Quand les scientifiques et les parlementaires dialoguent

Dominique Meyer et Anne Bernard

Page 47



Les élections à l'Académie des sciences : comment ça marche ?

Page 49

Éditorial



Catherine Bréchnignac

Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences

Le dossier de ce numéro automne-hiver 2014 de *La Lettre* vient comme une conclusion à l'année de la cristallographie proclamée par les Nations unies. L'Académie des sciences a saisi cette occasion pour montrer combien cette science a engendré des découvertes fondamentales - saluées par de nombreux prix Nobel - et comment elle est imbriquée dans maintes disciplines scientifiques, qu'il s'agisse des mathématiques, de la physique, de la chimie ou, plus récemment, de la biologie.

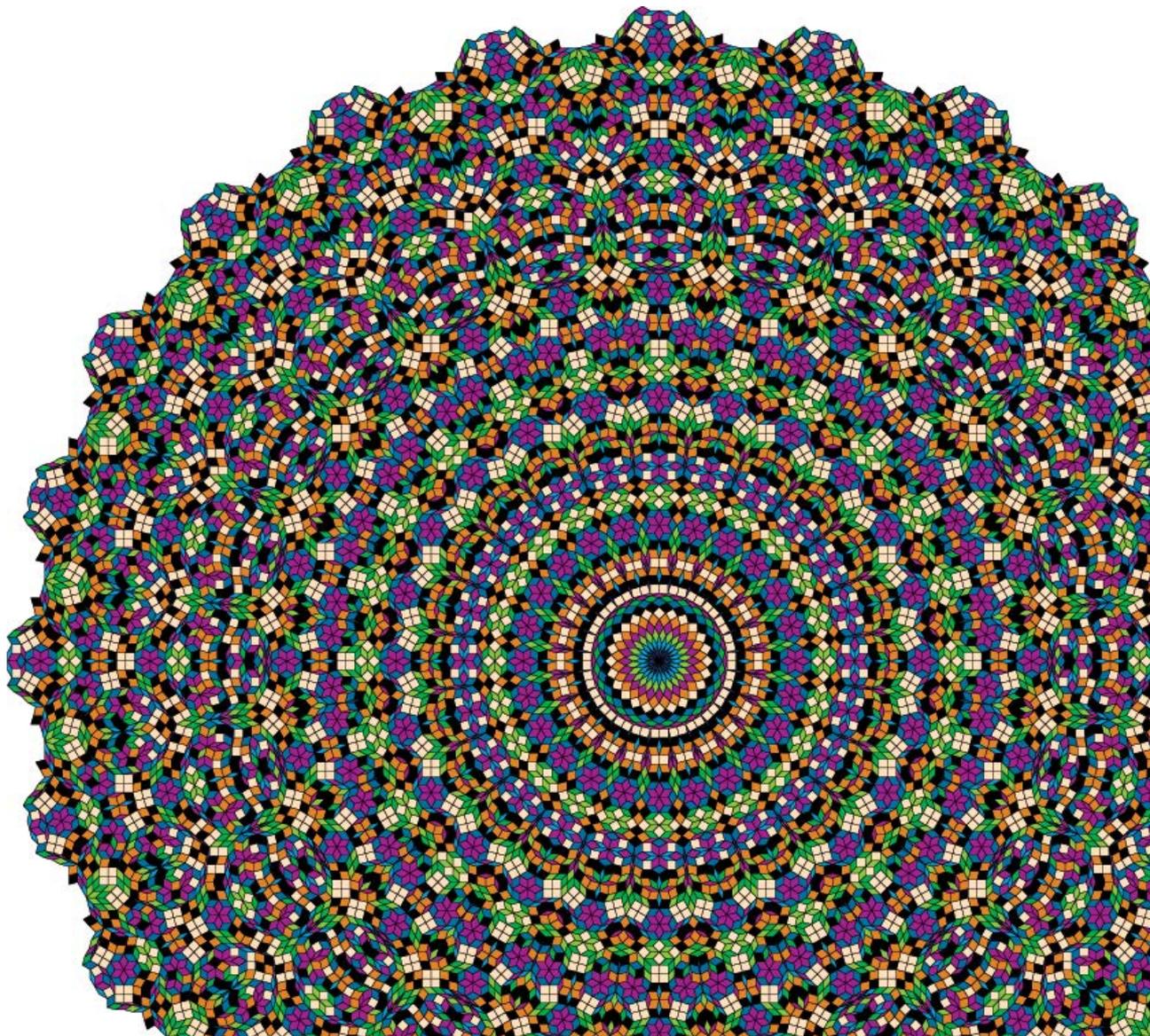
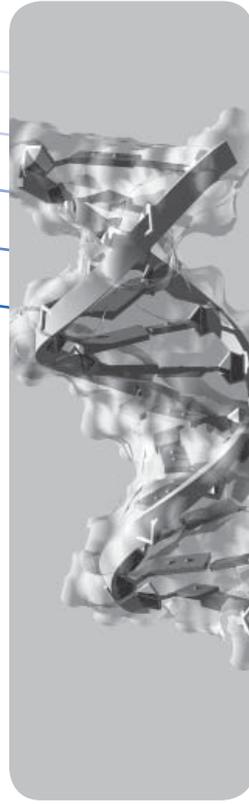
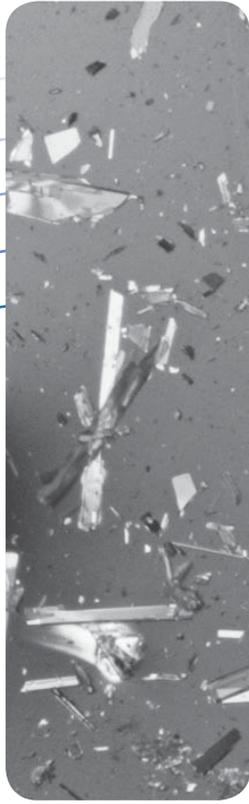
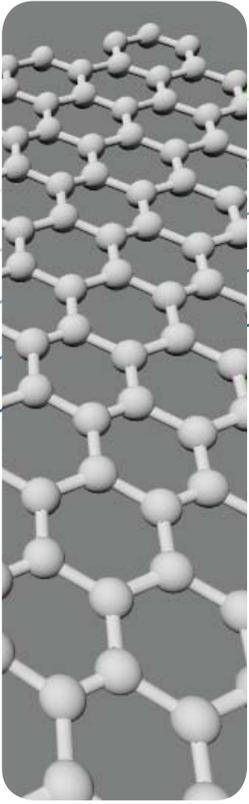
De la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux à celle des quasi-cristaux, des premières déterminations de la structure de macromolécules biologiques à leur analyse *in situ*, à l'échelle atomique, les progrès de la cristallographie ont été fulgurants. Plus qu'un simple état des lieux, le dossier amène le lecteur au cœur de la démarche de recherche, telle qu'elle se conduit au sein des laboratoires. Toutes les voies d'accès à la découverte trouvent une illustration dans les progrès issus des travaux en cristallographie, à commencer par la plus inattendue, celle de la découverte par hasard. La légende veut que l'abbé Haüy laisse tomber un cristal de calcite qui se brise en une multitude de rhomboèdres : l'acte fondateur de la cristallographie - l'existence d'une maille cristalline - est né ! Mais la découverte scientifique est rarement le fruit du hasard. Devant une question qui se pose et à laquelle nous aimerions savoir répondre, deux chemins s'offrent à nous. La voie empirique, qui puise dans l'ensemble des connaissances stockées dans notre mémoire et cherche par analogie la solution qui apparaît la plus appropriée, et la voie rationnelle, qui suit une théorie chiffrée et peut parfois conduire à une réponse contre intuitive. En matière de cristallographie, on verra comment les recherches sur les matériaux d'insertion pour les batteries du futur s'inspirent des travaux antérieurs menés sur les supraconducteurs. On verra aussi comment l'exploration systématique de la matière à l'échelle nanométrique, notamment grâce à la microscopie électronique à transmission, qui ouvre un monde insoupçonné fait d'ordre et de désordre, permet de décrypter les relations entre structure et propriétés de la matière. Des découvertes contre intuitives se sont imposées : l'existence des quasi-cristaux, par exemple, mais aussi le fait que les premiers organismes vivants se nourrissent sans doute de minéraux !

Dans ce numéro de *La Lettre*, il est aussi question de l'édition scientifique, dont l'Académie estime qu'elle traverse une crise sans précédent. Le problème est complexe : il associe des difficultés dans l'expertise d'articles de plus en plus nombreux, qui conduisent à une procédure de décision souvent obscure par les grandes revues scientifiques, à des problèmes commerciaux qui touchent parfois à l'inacceptable. Il est urgent de parvenir à un accès ouvert aux articles scientifiques pour l'ensemble de la communauté internationale, et cela à un prix raisonnable. C'est une situation que l'Académie essaie de faire évoluer en proposant la mise en place d'un *open access institutionnel*, dont le lecteur pourra découvrir les principes dans *Retour sur l'actualité*.

L'Académie des sciences a toujours eu vocation à inscrire les sciences dans la société de son temps. À une époque où les grandes problématiques de société impliquent souvent la science, et où les recherches se mènent fréquemment dans un contexte de débats, il semble important de susciter et de favoriser les échanges entre scientifiques et représentants des citoyens. C'est l'enjeu essentiel de l'action de jumelages menée, depuis 2005, par l'Académie des sciences et l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, dont le bilan est présenté dans *La vie de l'Académie*.

Comme la cristallographie en est un exemple, les découvertes scientifiques naissent souvent à l'interface des disciplines. L'Académie des sciences, qui veille à ce que son assemblée compte des représentants de toutes les disciplines scientifiques, vient ainsi de s'enrichir de 10 nouveaux membres qui lui permettront de renforcer son potentiel de réflexion face aux grands défis du 21^e siècle. *La vie de l'Académie* revient sur le processus de ces élections.





La cristallographie décrypte la matière

Quand elles ont décidé de proclamer 2014 *Année de la cristallographie*, les Nations unies ont souligné les apports de cette discipline « à la compréhension de la nature matérielle du monde », son importance « pour relever des défis tels que les maladies et les problèmes liés à l'environnement », et son omniprésence « dans la vie quotidienne, la production pharmaceutique moderne, la nanotechnologie et la biotechnologie ». Elles ont également rappelé « qu'elle est à la base de l'élaboration de tous les nouveaux matériaux ».

C'est également avec la certitude du rôle majeur joué par la cristallographie depuis le début du siècle dernier que *La Lettre* a choisi de lui consacrer un dossier, dirigé par Gérard Férey, membre de l'Académie des sciences. Le lecteur y découvrira l'histoire de cette discipline sans frontières, qui commence de façon accidentelle et connaîtra un essor fulgurant, ses grands faits d'armes du 20^e siècle à la découverte des secrets de la matière, et les recherches menées aujourd'hui pour affronter les grandes questions scientifiques et technologiques du 3^e millénaire.



Décrypter les secrets de l'organisation de la matière



© DR

Gérard Férey

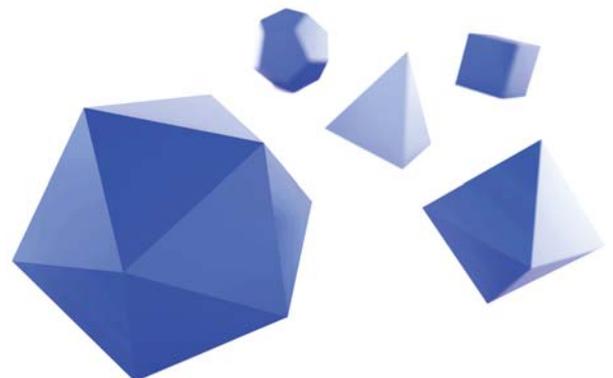
Membre de l'Académie des sciences

Même si le mot est apparu dès 1723 avec M.A. Capeller, d'aucuns disent que la cristallographie, dont le monde fête en 2014 l'année internationale, est née à la fin du XIX^e siècle avec la découverte des rayons X par W. Röntgen en 1895 puis, en 1912, la première expérience de leur diffraction par un cristal par M. von Laue... Fille de la philosophie, de la géométrie et de la minéralogie, cousine des mathématiques et de la physique, cette science transversale fait aujourd'hui le bonheur des chimistes et des biologistes, qui en

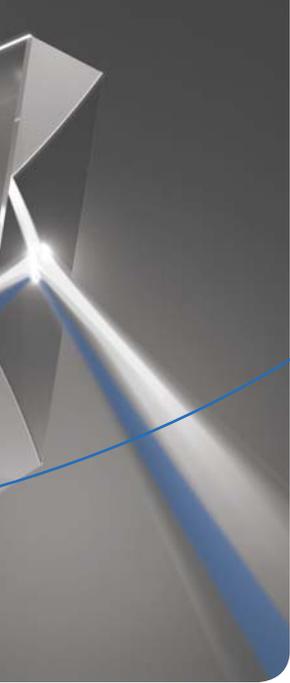
ont découvert la puissance pour décrire les formes et la constitution des molécules à l'échelle nanométrique.

Un peu d'histoire

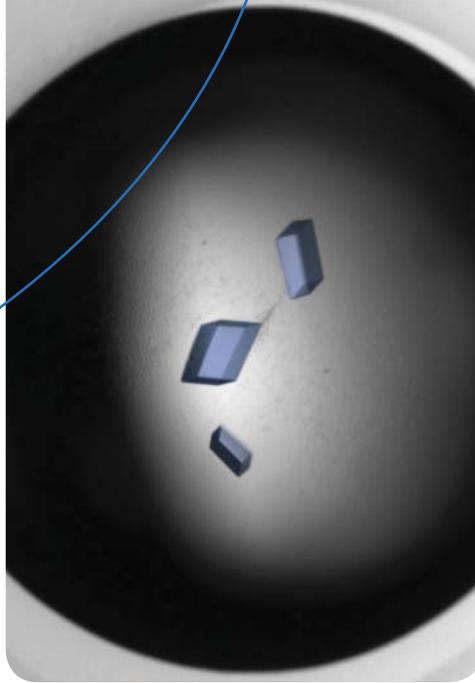
Historiquement, la cristallographie naît de la fascination de Platon et Théétète, tous deux philosophes et mathématiciens, pour la beauté des formes régulières des cristaux. Idéalisés avec des faces identiques dont les côtés et les angles sont tous égaux, les fameux cinq polyèdres platoniciens sont alors le symbole de l'harmonie universelle, qui ne peut être que d'origine divine (le fameux démiurge de Platon). Dans son *Timée*, Platon associait chacun de ces polyèdres à ce que l'époque estimait être les quatre éléments : le tétraèdre était le feu, le cube la Terre, l'octaèdre l'air et l'icosaèdre l'eau, le dodécaèdre pentagonal étant censé symboliser l'univers. Malgré les polémiques qui suivirent entre Platon et son élève Aristote, retranscrite avec autant de compétence que d'humour par Dézarnaud et Sevin dans leur histoire de la symétrie, cette beauté des



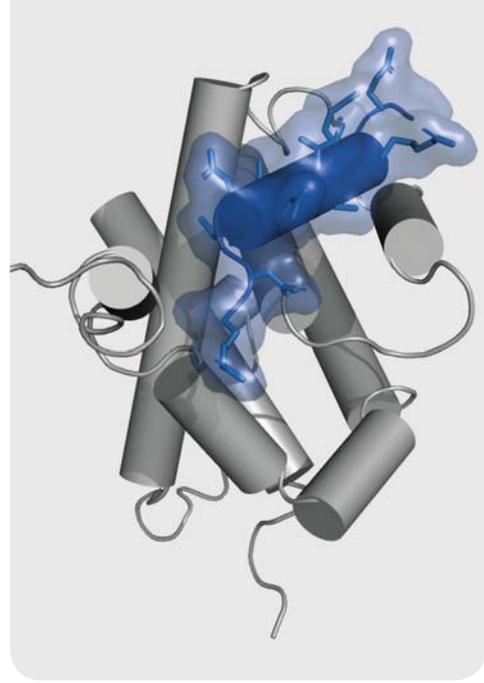
© styleunited - Fotolia



© Kisdésign - Fotolia



© Inserm - Marat Yusupov



© Inserm - Bruno Villoutreix

formes et de leurs symétries donnera naissance à la géométrie, dont s'inspireront architectes et artistes et, ultérieurement, les plus célèbres des mathématiciens, tels Kepler, Euler ou Poincaré.

Cette fascination pour la beauté et la diversité des formes minérales s'est perpétuée au cours des siècles, avec la création de multiples collections d'espèces (dans les fameux cabinets de curiosités, très appréciés au XVIII^e siècle) et l'émergence de la minéralogie, une nouvelle science dédiée à l'étude de la nature et de la forme des cristaux. La légende veut d'ailleurs qu'un de ces minéralogistes, l'abbé René-Just Haüy, soit, à la suite d'une maladresse doublée d'une solide réflexion, à l'origine de l'acte fondateur de ce que deviendrait plus tard, grâce à la diffraction des rayons X, la cristallographie à l'échelle moléculaire.

Sa maladresse ? Laisser tomber un cristal de calcite, de forme rhomboédrique parfaite. Haüy observa que les fragments du cristal brisé présentaient la même morphologie extérieure que le cristal de départ (Figure 1). Répétée de multiples fois, l'expérience parvient toujours à la même conclusion - la conservation de la forme - et se vérifie sur d'autres espèces cristallines. En extrapolant à l'infini, Haüy définit alors le concept de « molécule intégrante », qui préfigure celui de « maille cristalline », énoncée plus tard par son dernier élève, Gabriel Delafosse. Cette intuition majeure fait d'ailleurs trop souvent oublier ses autres apports à la cristallographie, comme l'existence des seuls axes de symétrie d'ordre 2, 3, 4 et 6, à l'exclusion de celui d'ordre 5, dans un espace à trois dimensions.

Cette ère « minéralogique », primitivement consacrée aux formes, s'intéresse de plus en plus aux relations entre compositions chimiques et habitus des cristaux. De nouvelles notions apparaissent, telles que la chiralité (Louis Pasteur), l'isomorphie



© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau

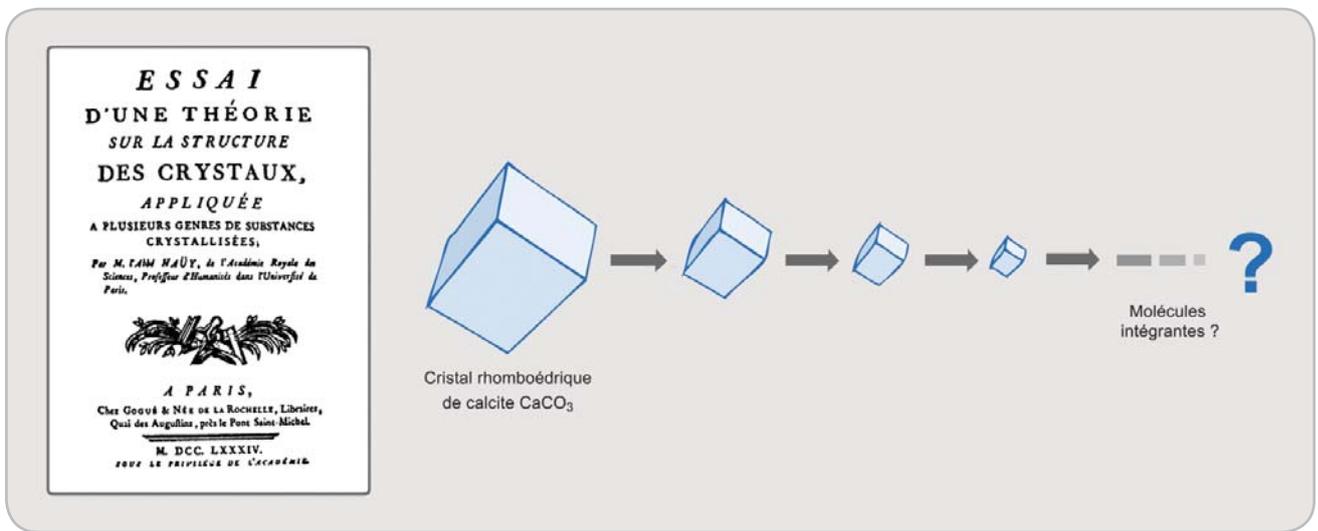


Figure 1 - L'expérience fondatrice de René-Just Haüy

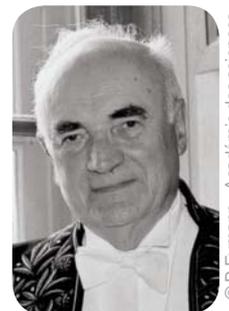
(Alexander Mitscherlich) ou les classes de symétrie (Auguste Bravais), qui seront quantifiées lorsque l'ordre moléculaire sera établi. Le plus souvent, les données quantitatives ne relevaient alors que du macroscopique : il faudra attendre que la physique intervienne pour qu'elles s'expriment en nanomètres.

Des progrès fulgurants

La cristallographie moderne relève de deux actes fondateurs successifs : la découverte des rayons X par Wilhelm Röntgen (tout premier prix Nobel de physique, en 1901), en 1895, et la démonstration de leur diffraction par un cristal, en 1912, ce qui vaudra à Max von Laue le prix Nobel en 1914 (Figure 2).

Ces deux percées majeures ouvrent la voie à un pan entier de la physique du XX^e siècle : celui des interactions rayonnement-matière. Les intensités des taches de diffraction recèlent en effet toute l'information de l'organisation de la matière, en particulier la position des atomes constitutifs du solide dans la maille cristalline, à l'échelle nanométrique. Les progrès théoriques dans ce domaine sont extrêmement rapides puisque, dès 1915, William H. Bragg et son fils Laurence décrivent les premières structures cristallines (celles du NaCl et du ZnS), ce qui leur vaudra également le prix Nobel la même année.

Dès lors, à l'échelle du temps de la découverte scientifique, les progrès vont très vite se succéder, ce qui a fait dire à Hubert Curien, lui-même cristallographe et membre de l'Académie des sciences, qu'« *il est rare de voir en science les étapes du progrès intellectuel être aussi clairement apparentes qu'en cristallographie* ». Cette rapidité tient au fait que percées intellectuelles et développements technologiques sont très souvent allés de pair pour jouer sur tous les paramètres permettant d'améliorer l'intensité des rayons incidents, la précision des résultats (elle est désormais souvent inférieure à 10^{-4} nm), le temps d'acquisition des données grâce à l'électronique (quelques heures pour des structures très complexes, au lieu de quelques jours initialement sur des structures simples), mais aussi le temps de résolution des structures, qui pouvait



Hubert Curien

dépasser plusieurs mois initialement pour désormais quelques heures seulement, dans des conditions normales, si toutefois l'on dispose d'un cristal.

Il ne faudrait pas croire que le phénomène de diffraction soit réservé aux seuls rayons X, même si 90 % des 600 000 structures publiées utilisent ce rayonnement. Seulement neuf ans après leur

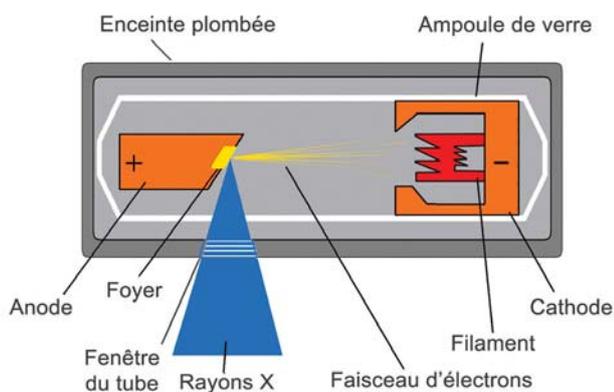
découverte par James Chadwick (1936), Ernest Wollan et Clifford G. Shull réalisent à Oak Ridge la première expérience de diffraction des neutrons, qui présentent des particularités spécifiques par rapport aux rayons X, en particulier dans l'état magnétique, ce qui contribuera à confirmer expérimentalement les théories de Louis Néel sur les états magnétiques de la matière. Ce type de diffraction est notamment à l'origine de la création de grands instruments, tels que la source de neutrons de très grande intensité mise en œuvre à l'Institut Laue-Langevin, à Grenoble.

De la même manière, à la suite de l'hypothèse de l'académicien Louis de Broglie émise en 1924, la diffraction des électrons est prouvée simultanément à Aberdeen, par George P. Thomson, et aux laboratoires Bell, par Clinton J. Davisson, dès 1927. Dix ans plus tard, ils sont couronnés par le prix Nobel de physique, tout comme l'a été Clifford G. Shull en 1994. Comparée à la diffraction des rayons X et des neutrons, la diffraction des électrons a apporté, notamment grâce à sa très courte longueur d'onde (environ 0,03 Å), une dimension unique. Elle permet d'accéder à la



Wilhelm Röntgen
(1845-1923)

Principe de la production de rayons X



Max Von Laue
(1879-1960)

La méthode de Laue

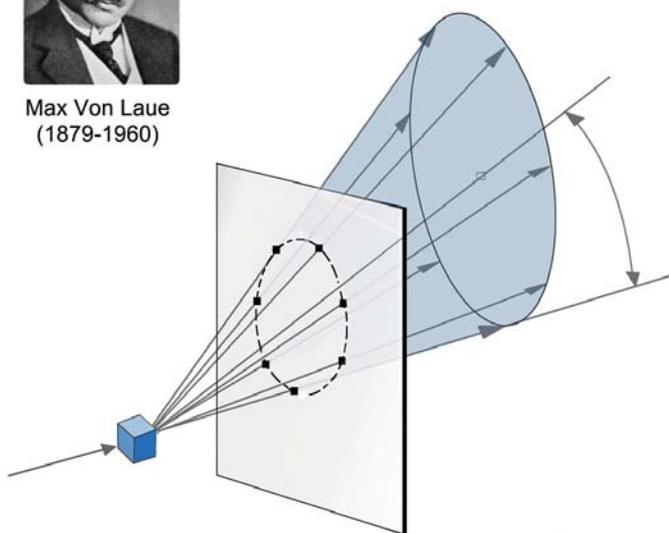
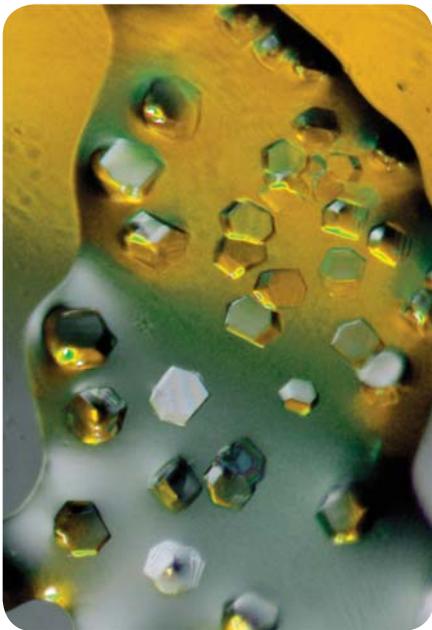


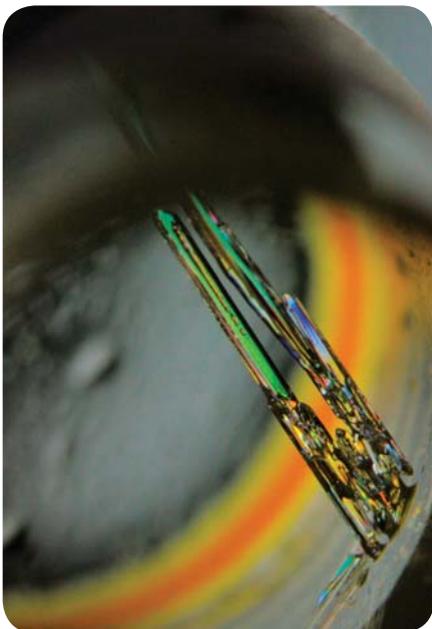
Figure 2 - Principes de la production de rayons X et de l'expérience de Laue



© CNRS Photothèque - Laurence Médard



© CNRS Photothèque - Noéi Pinaud



© CNRS Photothèque - Noéi Pinaud

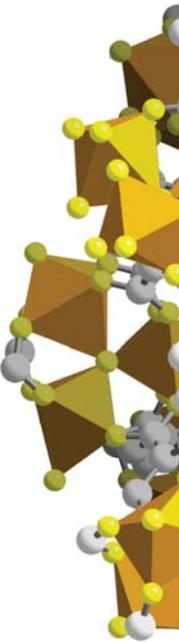
structure du solide réel, c'est-à-dire celui qui existe non pas en tant que solide parfaitement organisé, mais exhibant ses défauts quand ils existent, qu'ils soient ponctuels ou étendus : l'observateur les « voit » sur les clichés de haute résolution. Or, le plus souvent, ce sont ces défauts qui seront responsables des propriétés physiques observées dans les solides. La diffraction des électrons constitue donc un observatoire privilégié pour expliquer, à l'échelle atomique, les comportements physiques à l'échelle macroscopique (voir l'article de Maryvonne Hervieu, page 16).

Une discipline œcuménique

Jusqu'à la fin de la seconde guerre mondiale, la cristallographie est une science noble, qui doit beaucoup aux mathématiciens et aux physiciens, ce qui avait fait dire à Ernest Rutherford, d'une manière autant méprisante que peu visionnaire : « *There is mathematics, there is physics ; all the rest is a stamp collection* »... Ah ! Les castes !

Ce sont heureusement les cristallographes eux-mêmes qui vont le faire mentir. Conscients de ce que la nouvelle discipline pouvait apporter aux autres sciences, ils ont estimé qu'il fallait la diffuser pour qu'elle profite au plus grand nombre, y compris au titre de la récompense suprême, le prix Nobel.

Le résultat, à ce niveau, est très éloquent : depuis 1901, la cristallographie a été honorée 20 fois, et 32 cristallographes en ont été les lauréats. Le type de prix que ces derniers ont reçu est particulièrement révélateur : sept nominations au prix Nobel de physique, les six premières ayant été décernées entre 1901 et 1937 ! Depuis, si l'on excepte le prix Nobel de médecine de 1962 récompensant la découverte de l'ADN, tous les autres cristallographes ont reçu un prix Nobel de chimie (le terme chimie étant pris au sens large, incluant la biologie et la biochimie). La cristallographie touche donc désormais toutes les disciplines scientifiques...



À cet égard, deux noms doivent être cités : ceux des académiciens André Guinier, à Orsay, et Erwin-Félix Lewy-Bertaut, à Grenoble, qui, dès les années soixante, ont beaucoup œuvré à démocratiser la cristallographie et à la rendre transverse à de nombreuses disciplines scientifiques, en particulier celles relevant de la chimie, de la biologie et de la médecine. Grâce à eux et leurs disciples, toutes les revues scientifiques actuelles dans ces disciplines regorgent de magnifiques illustrations de l'ordre moléculaire. Utilisée par le plus grand nombre, la cristallographie permet désormais à chacun de « voir » l'organisation de la matière à son échelle la plus intime et, à partir de cela, de mieux la comprendre... voire de devenir un cristallographe : celui ou celle qui, à partir de l'existant, sait non seulement décrypter et décrire avec des mots

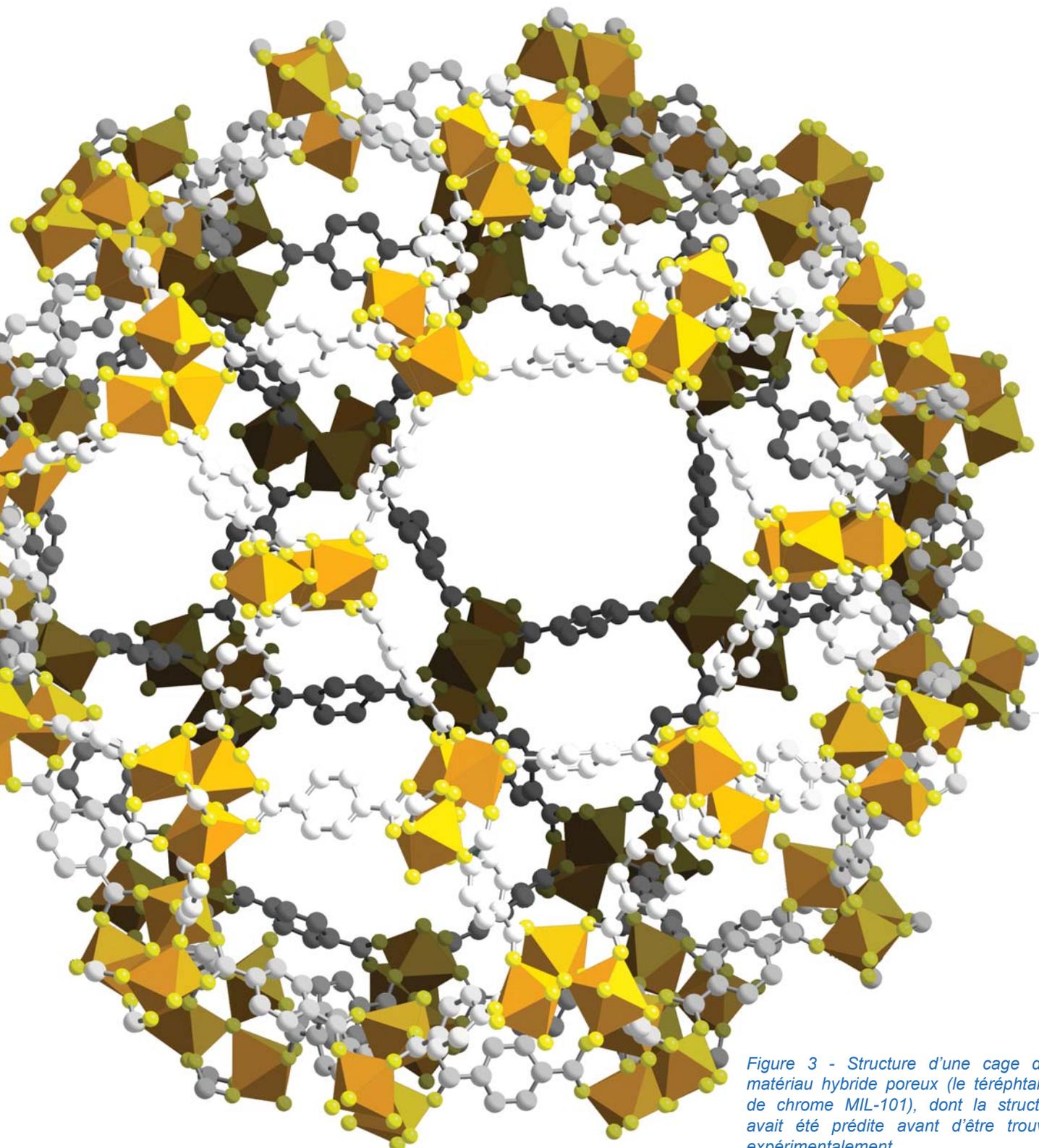


Figure 3 - Structure d'une cage d'un matériau hybride poreux (le téréphtalate de chrome MIL-101), dont la structure avait été prédite avant d'être trouvée expérimentalement

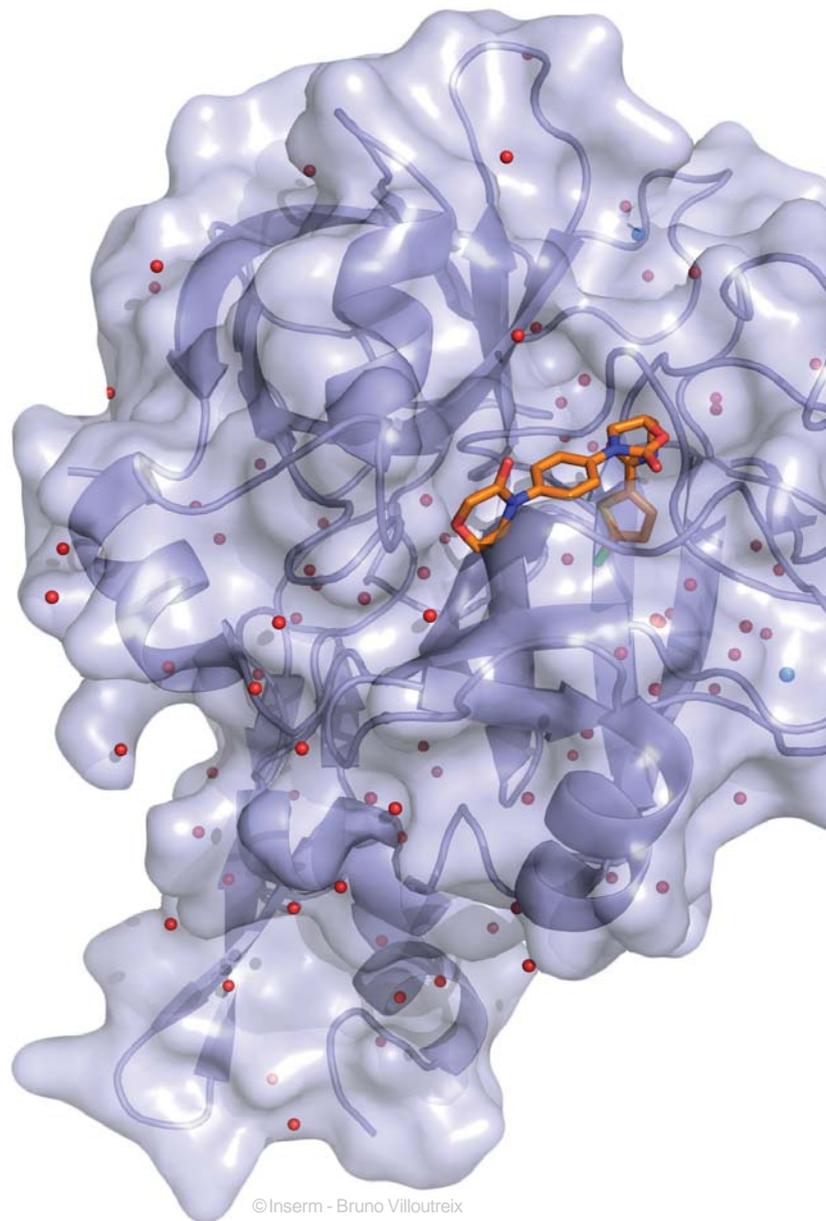
simples une structure complexe, mais aussi imaginer des prolongements à cette vision pour créer, et même prédire, de nouveaux solides inédits, pour des applications dédiées (Figure 3).

Un domaine en perpétuel essor

Doit-on déduire de ce qui précède que la cristallographie a désormais atteint une maturité qui limiterait sérieusement son horizon ? Rien n'est plus faux, car chaque jour apporte de nouvelles questions qui n'avaient pas été évoquées auparavant. C'est le cas de différents exemples en cristallographie à n dimensions, dont celui des quasi-cristaux (voir l'article de Denis Gratias, page 22).

Tout ce qui précède supposait à la fois un travail dans un espace à trois dimensions et l'existence, au départ, d'un monocristal. Or l'immense majorité des produits n'existe pas sous cette forme, mais se présente sous l'aspect de poudres fines. Il semblait exclu, jusque dans les années soixante-dix, de déterminer une structure complète à partir du seul diagramme de poudre. C'était sans compter sur l'obstination, trop souvent oubliée, de Per-Erik Werner, à Stockholm, et de Daniel Louër, à Rennes. Ils ont relevé le défi avec un succès tel que, désormais, bon nombre de composés pulvérulents nouveaux ont fait l'objet d'une étude structurale complète, avec certes une précision moindre, mais suffisante pour que le résultat soit très fiable, enrichissant ainsi la bibliothèque des structures connues.

Le progrès attire le progrès, et les avancées technologiques autorisant des flux plus intenses et des acquisitions et traitements de données beaucoup plus rapides ont permis, dans une même expérience (cela en utilisant souvent le rayonnement synchrotron - *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) et *Soleil* en France), d'aller au-delà de la structure elle-même : on peut désormais déchiffrer l'évolution de ses comportements en fonction de la température et de la pression, mais aussi sous l'effet d'un réactif extérieur. Cette cristallographie en temps réel permet alors d'accéder à la dynamique structurale et ouvre la voie, d'une manière plus générale, à une compréhension structurale *in situ* de



la réaction chimique. Cela modifie considérablement aujourd'hui la manière de raisonner des chimistes, mais aussi celle des biologistes face à la redoutable complexité de la structure de leurs biomolécules (*voir l'article de Claudine Mayer, page 27*).

D'autres aspects auraient pu faire l'objet de cette introduction : l'apport de la diffusion anormale en cristallographie, les efforts actuels des cristallographes pour accéder, au moins à courte distance, à la structure des matériaux amorphes, mais aussi, au-delà de la science proprement dite, ce que la cristallographie peut apporter à l'art, ses techniques et son expertise, comme le développe Philippe Walter dans ses conférences au Collège de France...

Ce dossier de *La Lettre* a reçu le concours de trois scientifiques à la réputation internationale bien établie : Maryvonne Hervieu, professeur émérite de l'université de Caen, chimiste du solide minéral, a fait de tous les aspects de la microscopie électronique à haute résolution son outil favori pour décrypter les multiples traquenards que peut présenter le solide réel, avec ses défauts de tous ordres, et dont l'analyse permet d'expliquer certaines propriétés physiques (supraconductivité, multiferroïsme, etc.) ; Denis Gratias, directeur de recherches au CNRS, physicien de la métallurgie, a fait partie de l'équipe qui a découvert les quasi-cristaux, et est désormais l'un des meilleurs spécialistes de la cristallographie dans les espaces de dimensions supérieures à trois, et de leur traitement mathématique ; Claudine Mayer, directeur de recherches à l'Institut Pasteur, est une biologiste spécialiste de la cristallographie des biomolécules, dont elle expliquera les spécificités comme la complexité.

Enfin, ce dossier donnera la parole à Jean-Marie Tarascon, membre de l'Académie des sciences, qui fera un point sur les recherches de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie électrochimique, et ira à la découverte de la fameuse collection de minéraux de Jussieu, grâce à Guillaume Fiquet, directeur du laboratoire qui l'héberge, et Jean-Claude Boulliard, son conservateur.

Pour en savoir plus

- Dézarnaud Dandine C, Sevin A. Symétrie m'était contée. Eds. Ellipses, 2007, 378 p
- Férey G. Une brève histoire de la cristallographie. *L'Actualité chimique*, 2014 ; 387-389: 30-40
- Poirier JP. René-Just Haüy. *La Lettre de l'Académie des sciences*, 2011 ; 28 : 9-10
- Werner PE. On the use of Guinier-Hägg data for structural studies. *Chem Scrip*, 1986 ; A26 : 57
- Louër D, Louër M. Crystal-structure of $\text{Nd}(\text{OH})_2 \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ completely solved and refined from X-ray-powder diffraction. *J Solid State Chem*, 1987 ; 68 : 292-9
- Férey G, et al. Le nanomonde de la chimie. *La Lettre de l'Académie des sciences*, 2008 ; 23 : 2-27
- Philippe Walter. <http://www.college-de-france.fr/site/philippe-walter/course-2014-03-24-10h30.htm>

Voir le cœur du cristal réel... et les qualités de ses défauts



©DR

Maryvonne Hervieu

Professeur émérite, Laboratoire Crismat, Ensicaen

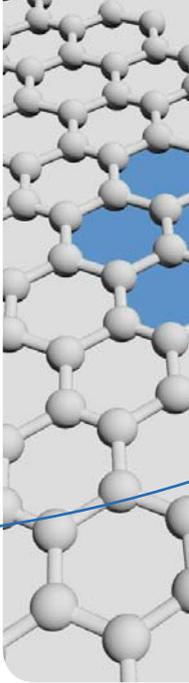
Solide dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace, voici une définition du cristal... idéal ! Cependant, nul n'est parfait et les imperfections des cristaux deviennent la source fréquente de leurs propriétés, ou de leur altération. Pour le cristal, aucun écart à la perfection n'est toléré, et le défaut commence dès qu'un atome n'est pas à sa place : il est alors le plus simple de tous et qualifié de ponctuel, mais ce petit défaut se multiplie, se complexifie et se propage dans 1, 2, 3 dimensions, voire plus. Exit

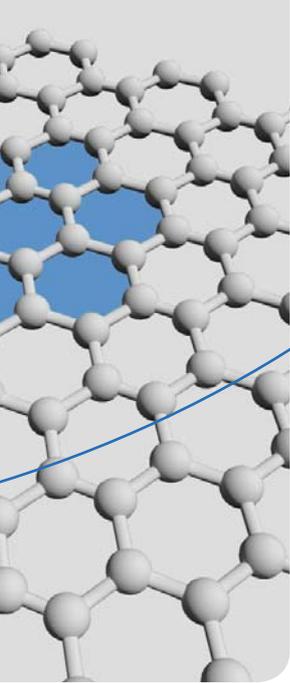
l'ordre, et le désordre devient alors beaucoup plus difficile à cerner et à gérer ! Plongée dans les méthodes d'analyses nanostructurales des cristaux, qui font évoluer notre perception de la matière et en comprendre les relations structure/propriétés...

Pour le cristalochimiste, l'accès à l'ordre et au désordre d'un cristal se fait *via* trois groupes d'analyses complémentaires : nature et environnement immédiat des atomes par les techniques de spectroscopie, réseau réciproque par la diffraction de faisceaux de particules et réseau direct par de multiples techniques d'imagerie. Pour décrypter le cristal réel, la microscopie électronique en transmission (MET) a l'apanage d'allier ces trois classes d'analyses (Figure 1), permettant ainsi d'obtenir des informations sur la morphologie, la composition, la figure de diffraction et l'état de la matière à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire l'arrangement des atomes, quel qu'il soit, dans le cristal réel.

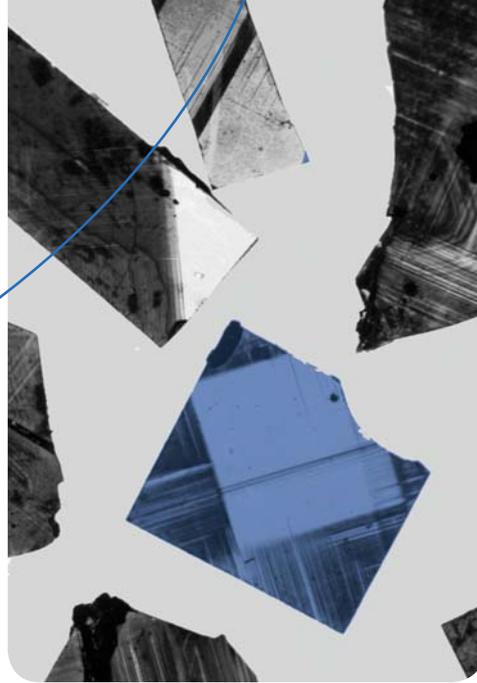
Un peu d'histoire

L'aventure de la microscopie électronique en transmission a débuté en 1923, avec la découverte des propriétés ondulatoires des électrons par Louis de Broglie, propriétés que Ernst Ruska appliqua immédiatement afin de concevoir son premier prototype en 1928, pour lequel il obtiendra le prix Nobel de physique en 1986 ! Les premiers MET arrivent sur le marché dans les années 50 et, dès 1956,

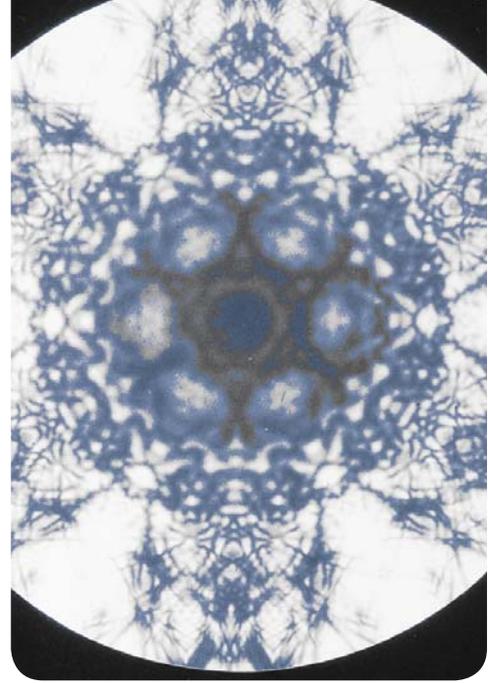




© CNRS Photothèque - Vincent Bouchiat



© CNRS Photothèque - Cornelis Van Der Beek



© CNRS Photothèque - Patrick Cordier

James Woodward Menter « voit » les premiers défauts dans l'arrangement des plans atomiques : les dislocations. Depuis, de nombreuses avancées technologiques ont permis de surmonter les limitations apparaissant à chaque étape. Dans l'histoire de la microscopie électronique, nombreux sont les exemples d'études qui ont généré des processus de création, hautement improbables sans les amorces que constituent les premières observations de l'état du matériau réel. Aujourd'hui, l'analyse de nombreux matériaux est étroitement liée aux techniques MET, parce que leur étude par diffraction de rayons X n'est pas suffisante : catalyse hétérogène, film mince, cluster, phase interfaciale et nano-objets tels que le graphène, nanoparticule pour renforcer les alliages, nanofil, nanopilier des cellules solaires, nanotube, nanoélectrode et bien d'autres ! La cristallographie aux électrons¹, basée sur l'utilisation quantitative des différentes informations obtenues par la diffraction des électrons associée à l'imagerie, permet de commencer à s'affranchir des limitations dans la détermination structurale de ces matériaux complexes.

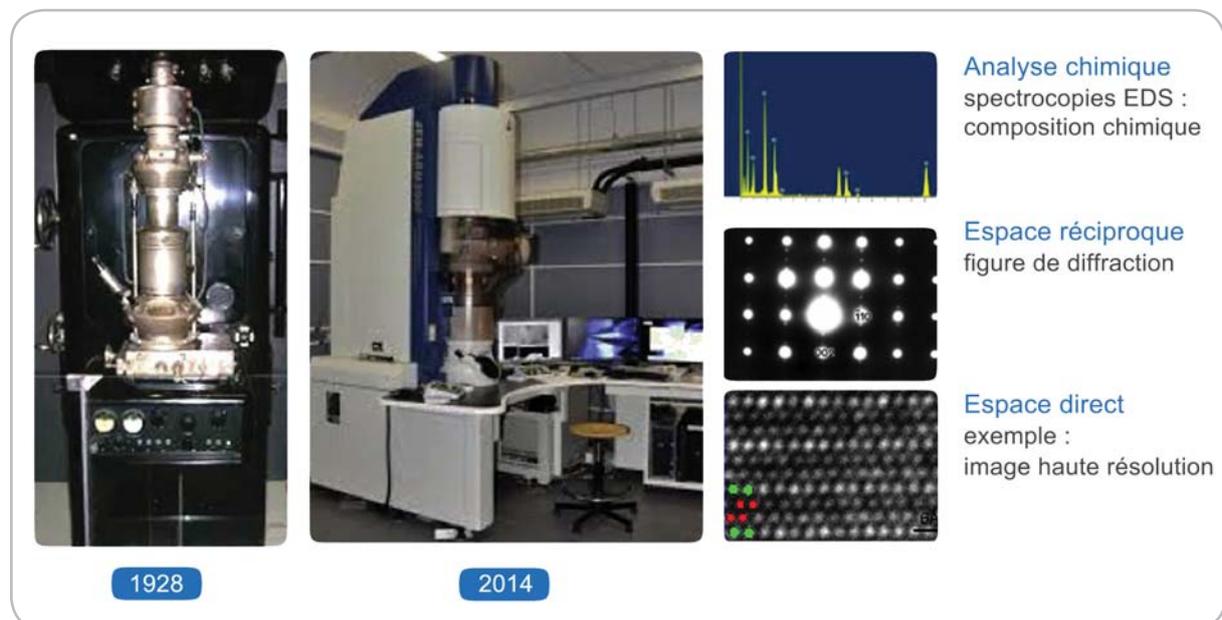


Figure 1 - Le microscope électronique en transmission, de sa création à nos jours, et ses trois classes de techniques d'analyse

Les microscopes de dernière génération ont des résolutions de 50 pm et 0,2 eV, ils « voient » la matière en 3D, et effectuent des suivis en conditions environnementales de 4 à 1300 K, jusqu'à des pressions de 20 mbar de différents gaz.

La MET représente un formidable outil d'exploration. Comment illustrer une telle potentialité ? Deux exemples, choisis parmi beaucoup d'autres, permettent de percevoir la richesse de ses apports.

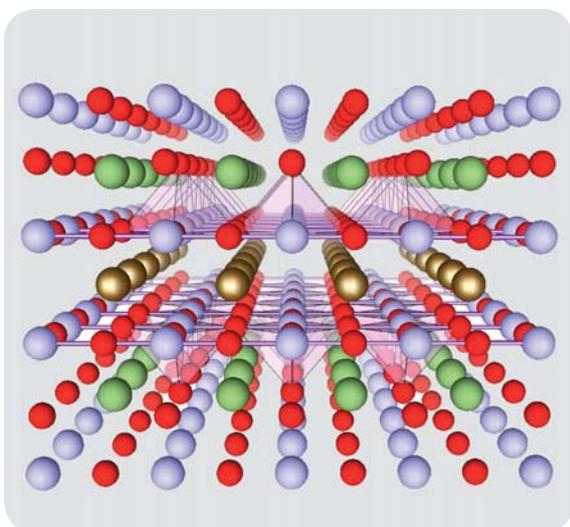
Sur les traces des matériaux irradiés

Au Ganil (Grand accélérateur national d'ions lourds), l'étude pluridisciplinaire des collisions ions-matière et des dégâts d'irradiation associés va bien au-delà de la recherche fondamentale. Leur nature a donné



© CNRS Photothèque/In2p3 - Michel Desauvay

lieu à de multiples hypothèses et controverses, et l'apport de la microscopie MET a permis de converger vers une description « universelle » de la morphologie des traces latentes laissées par les ions de grande énergie. Quels peuvent être les effets sur l'organisation des atomes et les propriétés des matériaux irradiés ? Dans les composés ionocovalents, l'irradiation par les ions lourds de très haute énergie crée des défauts colonnaires. Par exemple², le cuprate $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, célèbre modèle pour ses propriétés de supraconductivité à haute température critique, a été irradié avec des ions Pb (6 GeV - fluence $10^{11} \cdot \text{cm}^{-2}$). Alors qu'elles étaient demeurées jusqu'alors hypothèses de théoriciens, les caractéristiques morphologiques et structurales de ces traces ont été révélées par MET. Il s'agit de longs tubes de matière totalement désordonnée, la composition cationique reste la même entre les parties cristalline et amorphe ($\text{Y/Ba/Cu} = 1/2/3$), les figures de diffraction sont discrètes (cristal) ou en halos diffus (amorphe), et le contraste des images consiste en des arrangements réguliers de points associés aux colonnes d'atomes (cristal) ou en un arrangement chaotique (amorphe). L'image du cœur de la trace, vue parallèlement à la direction des ions, est caractéristique d'un désordre total sur un diamètre d'une dizaine de nanomètres et



© CNRS Photothèque - Julien Bobroff

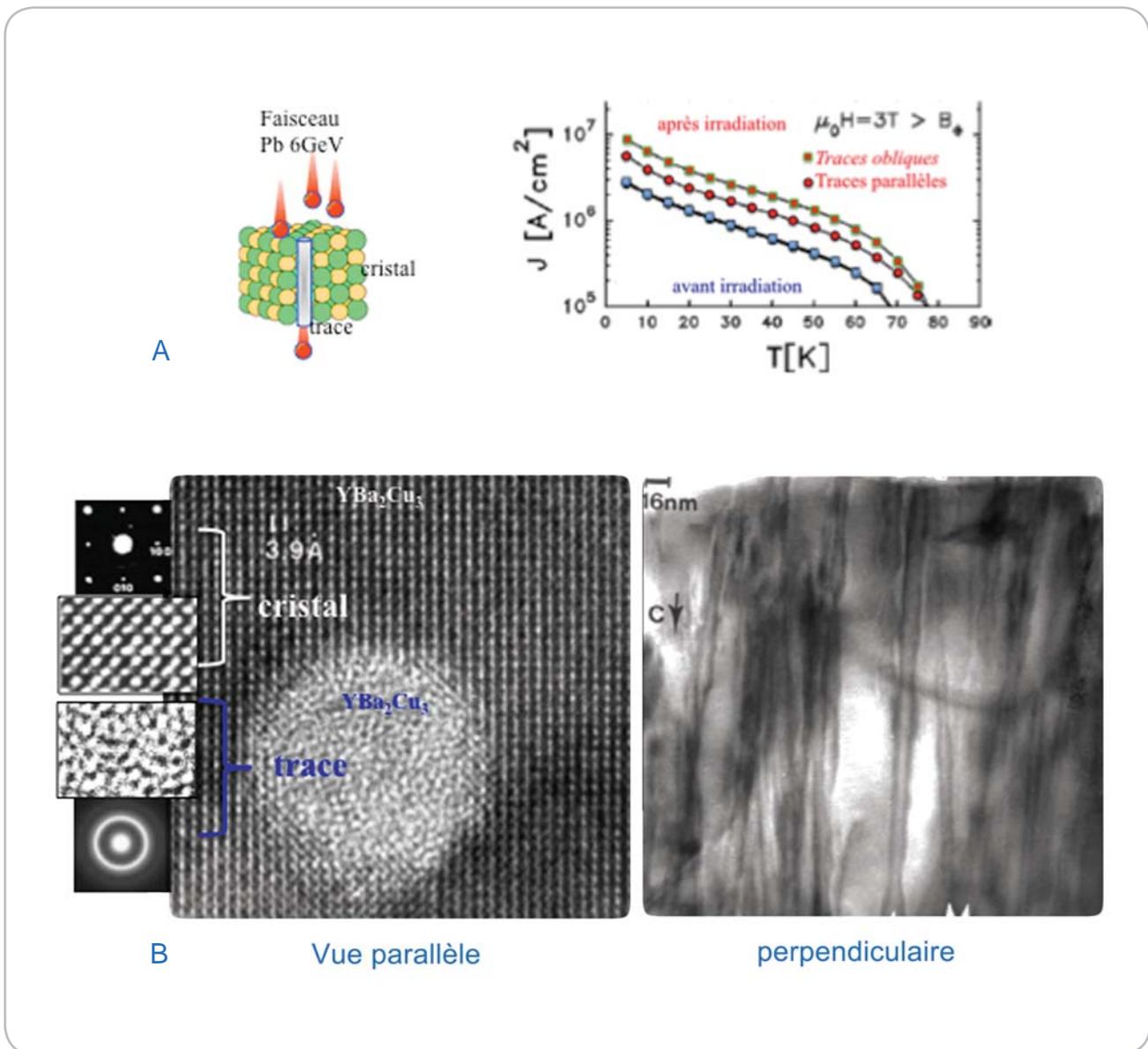


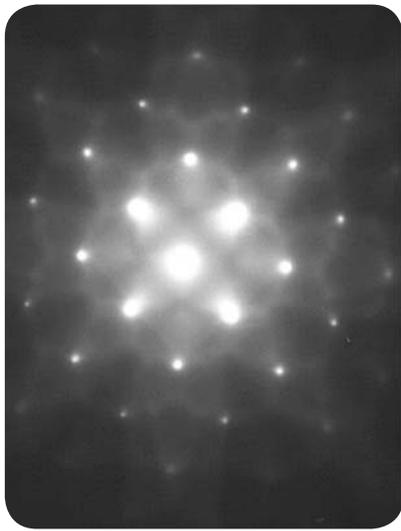
Figure 2 - Exploration des dégâts d'irradiation par MET

A. Schéma d'irradiation et densités de courant critique pour un échantillon de YBa₂Cu₃O₇, initial (bleu), irradié (rouge), avec traces parallèles (ronds) et obliques (carrés)

B. Images et figures de diffraction de la trace vue dans la direction de propagation des ions de très haute énergie, et perpendiculaire

d'une frontière franche avec la zone cristallisée. Perpendiculairement, ces traces « courent » sur toute l'épaisseur du cristal, formant des colonnes de désordre dans une matrice ordonnée (Figure 2).

Quid des propriétés de ce matériau après irradiation ? Alors que la mauvaise réputation des défauts, compte tenu notamment de leur ampleur dans les matériaux irradiés, tendrait à pencher pour une détérioration des propriétés, les mesures montrent au contraire que leur présence, dans une certaine limite, augmente la densité de courant, et que ces traces sont des centres de piégeages efficaces pour les vortex. Plus encore, ce mécanisme est exalté lorsque les traces sont inclinées³. Seule la MET peut fournir de telles informations, fondamentales pour la compréhension des mécanismes d'irradiation, des diagrammes de phase des vortex, de la supraconductivité et, ainsi, des relations structure/propriétés.



© Hervieu

Entre ordre et désordre

Entre l'ordre parfait et le désordre total qui peuvent coexister à une échelle subnanométrique, sans transition (comme dans l'exemple précédent), tout est permis : la matière condensée a beaucoup d'imagination ! Dans sa traque de la connaissance, le cristallographe dispose alors d'équipements performants, de sa curiosité et de plusieurs stratégies possibles : la sérendipité, la méthode d'essais et d'erreurs, et la prise en considération de toute piste. La microscopie MET devient son outil par excellence car, à chaque synthèse, il dispose, à plusieurs échelles, d'une analyse chimique, des figures de diffraction et des images. Il est alors fondamental pour lui de suivre toutes les pistes fournies par de telles analyses, y compris les plus ténues : l'observation d'un défaut peut résulter d'un accident singulier, mais sa formation récurrente est la signature d'un mécanisme structural potentiel qui pourra être mis en œuvre sous réserve d'un contrôle méticuleux et rigoureux des paramètres de synthèse. Ces signatures discrètes peuvent révéler des écarts à l'ordre et à la périodicité, les deux signatures de l'état cristallin. Les figures de diffraction procurent un moyen très efficace de les détecter et les images de les « voir ». Il existe ainsi des phases dites à structure modulée incommensurable, caractérisées par l'existence de systèmes de réflexions supplémentaires, les satellites, souvent de faible intensité, qui possèdent une périodicité additionnelle (voire plus), incommensurable avec la structure cristalline de base, la sous-maille. La translation 3D n'existe plus : il faut donc introduire un nouveau vecteur d'onde qui pourra décrire toute réflexion. Ces structures aperiodiques possèdent un ordre à grande distance mais ont perdu la périodicité 3D ; c'est également le cas des quasi-cristaux et des composites à structures désaccordées. Quelles sont les origines de telles modulations impliquant l'aperiodicité ? Des déplacements, insertions ou substitutions d'atomes, ordre de lacunes, d'orbitales, de spins, de charges et autres : nous pouvons alors aisément concevoir qu'ils ne sont pas rares et souvent très difficiles à détecter. La diffraction des électrons, très sensible à ces phénomènes généralement de faible intensité, prouve alors son efficacité. Quand une telle piste est levée, il faut en décrypter les signes et reprendre une démarche de cristallographe.

Les satellites oubliés des matériaux multiferroïques

Dans le cas des ferrites en couches LuFe_2O_4 , intensivement étudiés depuis une cinquantaine d'années, le couplage des propriétés ferromagnétiques-ferroélectriques (multiferroïsme⁴) est induit par une mise en ordre des charges Fe^{2+} - Fe^{3+} . Tous les auteurs se sont accordés sur la présence et la nature de plusieurs vecteurs de modulation associés à ces mises en ordre des charges. Cependant, certains échantillons de LuFe_2O_4 présentaient un système additionnel de satellites très faibles, qui ne pouvaient être indexés avec aucun des vecteurs associés aux ordres des charges : ils étaient donc la signature de l'existence d'un mécanisme différent ! La quête des origines plausibles de ces satellites a conduit à l'hypothèse d'une possible oxydation de ces matériaux dans des conditions peu ordinaires. Le décryptage a été réalisé, pas à pas, par des suites d'associations synthèse/MET, une synergie des techniques d'analyses

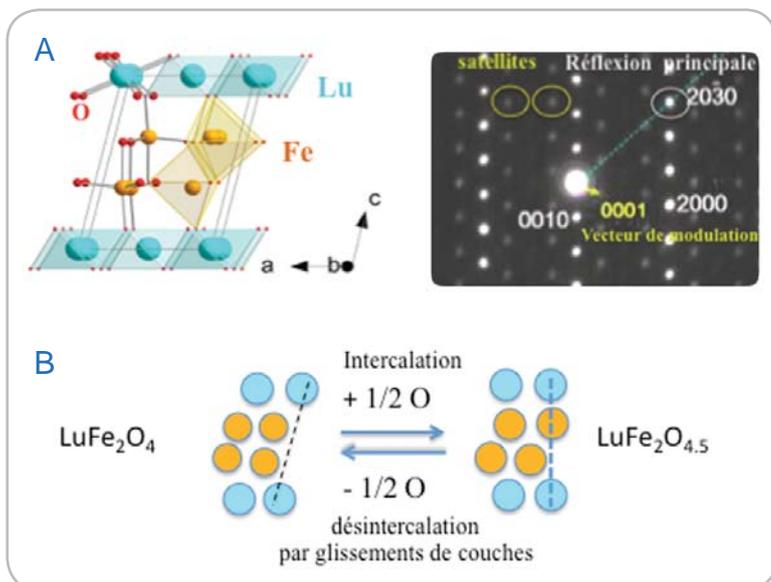


Figure 3 - Satellites dans les matériaux multiferroïques

A. Structure en couches de LuFe_2O_4 et figure de diffraction présentant des satellites originaux, non associés à l'ordre des charges
 B. Représentation stylisée des glissements de couches observés en fonction des intercalation et désintercalation

velle structure, originale et ordonnée, $\text{LuFe}_2\text{O}_{4.5}$. Gouvernée à l'échelle nanométrique par des intermédiaires structuraux métastables, cette transformation polymorphique 3D et directionnelle de O_4 à $\text{O}_{4.5}$ est parfaitement réversible⁵ (Figure 3).

Ce « petit détail » de l'étude MET a été le déclencheur d'une nouvelle stratégie de recherche qui a conduit à la découverte d'un nouveau mécanisme topotactique, en fonction de l'intercalation et de la désintercalation de l'oxygène à basse température, avec une capacité de stockage/déstockage comparable à celui observé dans les matériaux pour batteries. Le décryptage de ces petits satellites, longtemps négligés, a donc débouché sur une nouvelle classe de matériaux à valence mixte, qui couplent les propriétés électroniques, de transport ionique et de magnétisme aux applications potentielles de capteurs, de batteries et de catalyse.

Des analyses incontournables

« Voir » le cœur du cristal, son ordre et ses désordres, permet de révéler les qualités de ses défauts et de les comprendre, donnant ainsi quelques clés pour avancer en synthèse, contrôle, développement et optimisation des propriétés. L'appréhension des phénomènes à l'échelle nanométrique, grâce à la MET, a bouleversé toutes les disciplines scientifiques, qu'elles soient liées à la matière condensée ou à celle du vivant, et ouvert un monde totalement nouveau. De la recherche fondamentale à la recherche appliquée, de telles analyses nanostructurales sont désormais incontournables pour comprendre, améliorer et créer la matière !

Pour en savoir plus

1. Vincent R, Midgley PA. *Ultramicroscopy* 1994 ; 53 : 271
2. Wu MK. *Phys Rev Lett* 1987 ; 58 : 908
3. Hardy V, et al. *Phys Rev B* 1998 ; 58 : 15218
4. Ikeda N, et al. *Nature* 2005 ; 436 : 1136
5. Hervieu M, et al. *Nat Mater* 2014 ; 13 : 74

La cristallographie N-dimensionnelle



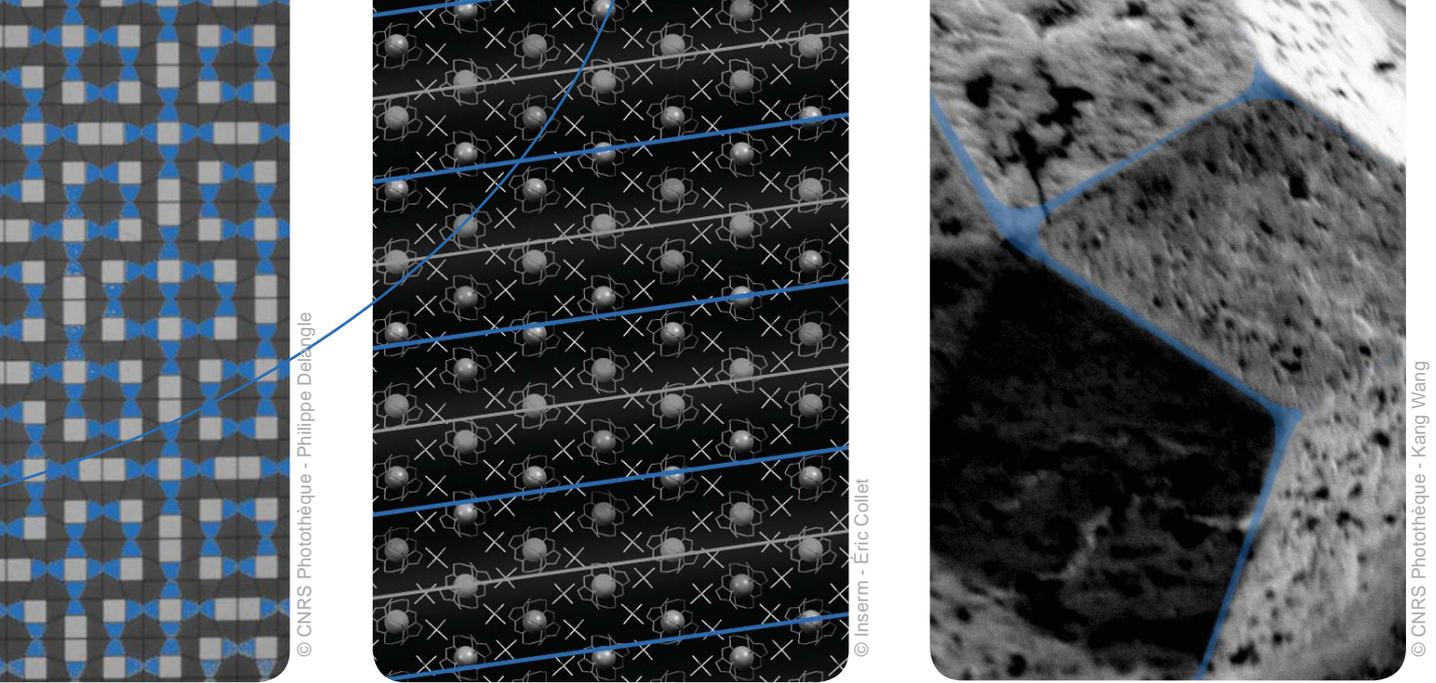
©DR

Denis Gratias

Directeur de recherche émérite au CNRS, IRCP Chimie-Paris-Tech, École nationale supérieure de chimie de Paris

Une idée très répandue dans les années 80 était de considérer la cristallographie comme une science « achevée », soulignant ainsi son degré de complétude mais, également, l'achèvement des recherches dans ce domaine et la transformation de la cristallographie en une simple technique, dont les concepts fondateurs ne devaient plus évoluer. Or il n'en est rien : ainsi, la révélation de l'existence des phases incommensurables, puis celle des quasi-cristaux, vont marquer l'histoire de la cristallographie et remettre en question des paradigmes que les scientifiques croyaient bien établis.

Tout commence avec la définition du cristal : un solide dont les atomes se distribuent périodiquement dans l'espace. Ce paradigme de périodicité a donné des fruits exceptionnels : une description mathématique exhaustive et universelle des structures, avec 230 groupes de symétrie, une technique de diffraction puissante et efficace pour déchiffrer l'organisation des solides cristallins, minéraux et composés organiques à l'échelle atomique, et la définition subséquente des défauts cristallins - lacunes, interstitiels, dislocations, joints de grain -, autant d'objets fondamentaux pour la compréhension des propriétés des solides. Pourtant, quelques « moutons noirs » sont apparus dès les années 30, avec d'étranges diagrammes de diffraction¹ où des réflexions intenses, dites fondamentales et distribuées sur un réseau, sont les centres d'un second jeu de réflexions, dites satellites et plus faibles, dont les périodes propres sont incommensurables avec celles du réseau fondamental. L'incommensuration entre ces deux périodes fait que la structure résultante n'est pas périodique, mais sa figure de diffraction reste constituée de pics fins, premier indice expérimental indiquant que périodicité et diffraction de Bragg ne sont pas synonymes (Figure 1). Cela ne remet toutefois pas profondément en cause les concepts de la cristallographie : ces phases résultent de la superposition de plusieurs périodes. L'une, caractéristique du support, engendre les réflexions fondamentales, tandis que les autres, petites modulations locales de l'objet fondamental, donnent naissance aux réflexions satellites. P. deWolff² découvre qu'on peut les décrire dans des espaces de plus grande dimension (Figure 1), formalisme qui sera développé quelques années plus tard par A. Janner et T. Janssen³.



© CNRS Photothèque - Philippe Delangle

© Inserm - Eric Collet

© CNRS Photothèque - Kang Wang

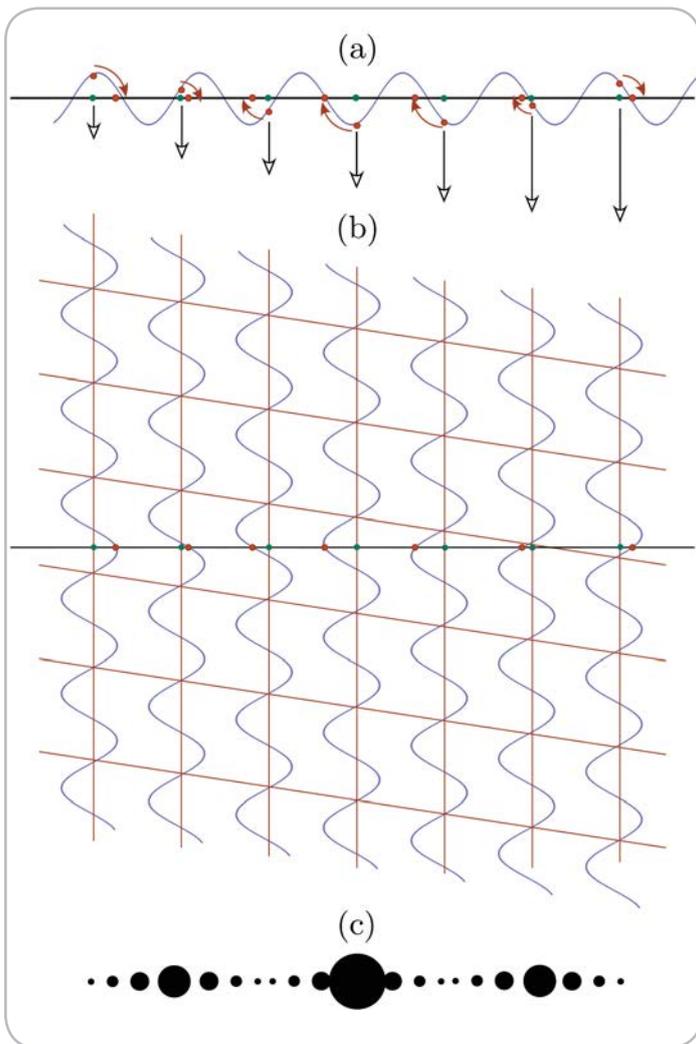


Figure 1 Périodicité et diffraction de Bragg ne sont pas synonymes

(a) Structure modulée 1D résultant du déplacement sinusoïdal (rouge) d'atomes (vert) initialement équidistants. (b) Cette chaîne modulée, non périodique, est assimilable à une coupe par une droite horizontale de l'objet périodique 2D obtenu en copiant en chaque site atomique initial (vert) l'onde sinusoïdale tournée de 90° . (c) Le diagramme de diffraction révèle la convolution de Fourier des deux périodes présentes dans le système, celle de la chaîne périodique initiale et celle de la modulation sinusoïdale.

Quand surgissent les quasi-cristaux

La découverte des quasi-cristaux en 1982 par Dan Shechtman⁴ va, cette fois, au-delà d'une perturbation périodique sur un réseau hôte : une phase métastable dans le système métallique (Al, Mn) présente un diagramme de diffraction d'électrons constitué de spots fins, comme dans les cristaux, qui se distribuent cependant selon une symétrie icosaédrique incompatible avec la périodicité cristalline (Figure 2). La communauté des cristallographes est ébranlée. Certains pensent que le diagramme est celui d'un ou plusieurs grains (macles), et que la symétrie n'est pas exactement celle de l'icosaèdre régulier ; d'autres pensent que les spots, même très fins, ne sont néanmoins pas des pics de Bragg, et qu'ils doivent être accompagnés d'une importante intensité diffuse intrinsèque... Des premiers viendront des modèles cristallins⁵ dits approximants, dont on rencontrera de nombreux exemples au voisinage des concentrations d'équilibre des quasi-cristaux. Des seconds viendront les modèles statistiques dits de pavages aléatoires⁶, qui vont permettre de comprendre l'importance du terme

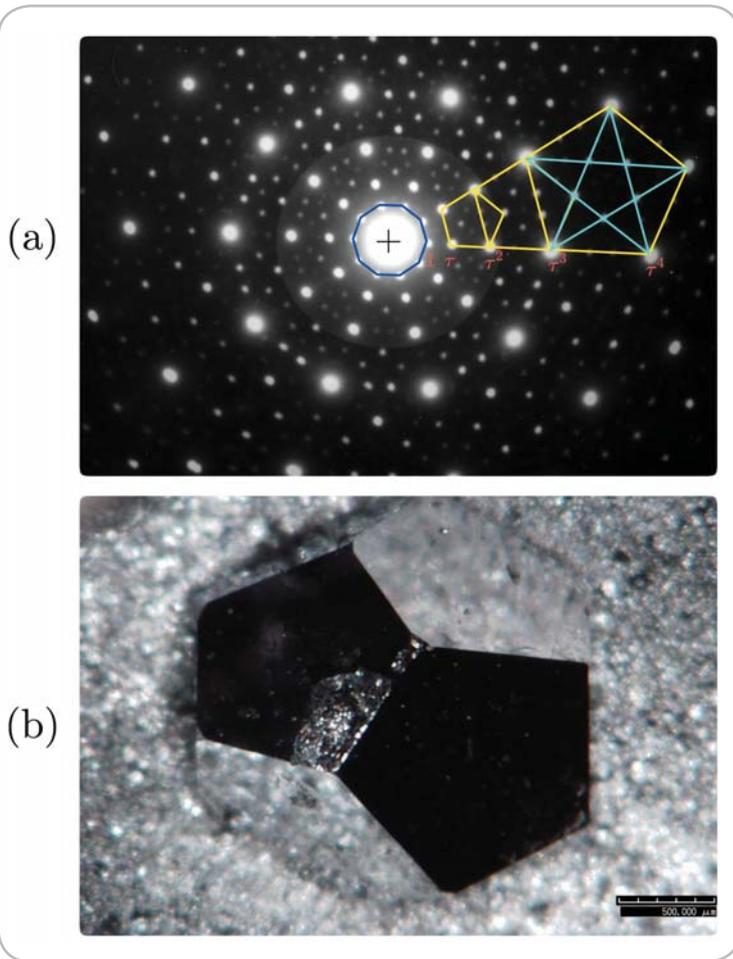


Figure 2 - Diffraction électronique de quasi-cristaux

(a) Le diagramme de diffraction électronique d'un alliage (Al, Mn), observé en 1982 par Dan Shechtman, montre que la diffraction de Bragg des cristallographes n'est pas la caractéristique des seuls objets périodiques : le quasi-cristal de Shechtman diffracte comme un cristal, alors qu'il présente une symétrie quinaire incompatible avec la notion de cristal. (b) Il existe aujourd'hui plusieurs centaines d'alliages binaires et ternaires qui présentent des structures quasi cristallines d'équilibre : ici, un monograin en forme de dodécaèdre d'une phase icosaédrique dans le système (Mg,Zn,Dy).

entropique dans la stabilité des phases quasi cristallines.

Entre les deux, la question centrale, suggérée dans l'article fondateur de Shechtman et ses coauteurs, et qui qualifiera le sujet pour un prix Nobel, est de savoir quelle(s) distribution(s) d'atomes dans l'espace diffracte(nt) sans périodicité et permettrai(en)t de concilier diffraction de Bragg et symétries non cristallines. C'est la quasi-périodicité, un moyen d'agencer des atomes dans l'espace de façon parfaitement ordonnée et déterministe, mais non périodique. Elle fut proposée en 1985 par A. Katz et M. Duneau⁷ en France (et, indépendamment, par P. A. Kalugin, A. Kitaëff et L. Levitov en Russie, et V. Elser aux États-Unis)⁷, avec la méthode de coupe, une lumineuse illustration du concept d'ensemble harmonieux introduit dès 1972 par le mathématicien Yves Meyer⁸, qui avait ainsi inventé les quasi-cristaux plus de 10 ans avant leur découverte !

La fin de plusieurs paradigmes

Un quasi-cristal est engendré par la coupe tridimensionnelle d'un objet périodique dans un espace de plus grande dimension (6 pour les phases de Shechtman), selon une orientation irrationnelle par rapport aux périodes de cet objet. On retrouve ainsi le même formalisme que celui développé pour les phases incommensurables, mais, fait remarquable, on peut atteindre ainsi des symétries non cristallographiques et il n'est plus question ici de réseau hôte et de modulations, les taches de diffraction ne se scindant plus en fondamentales et satellites (Figure 2a). La démonstration rigoureuse⁷ est faite que la figure de diffraction de ces objets est la projection dans l'espace réciproque d'un réseau du grand espace : le réseau réciproque devient un Z-module réciproque, un ensemble dense dénombrable de pics de Bragg. Un paradigme implicite fondamental de la cristallographie disparaît : la diffraction de Bragg n'est pas la signature unique de la périodicité (Figure 3).

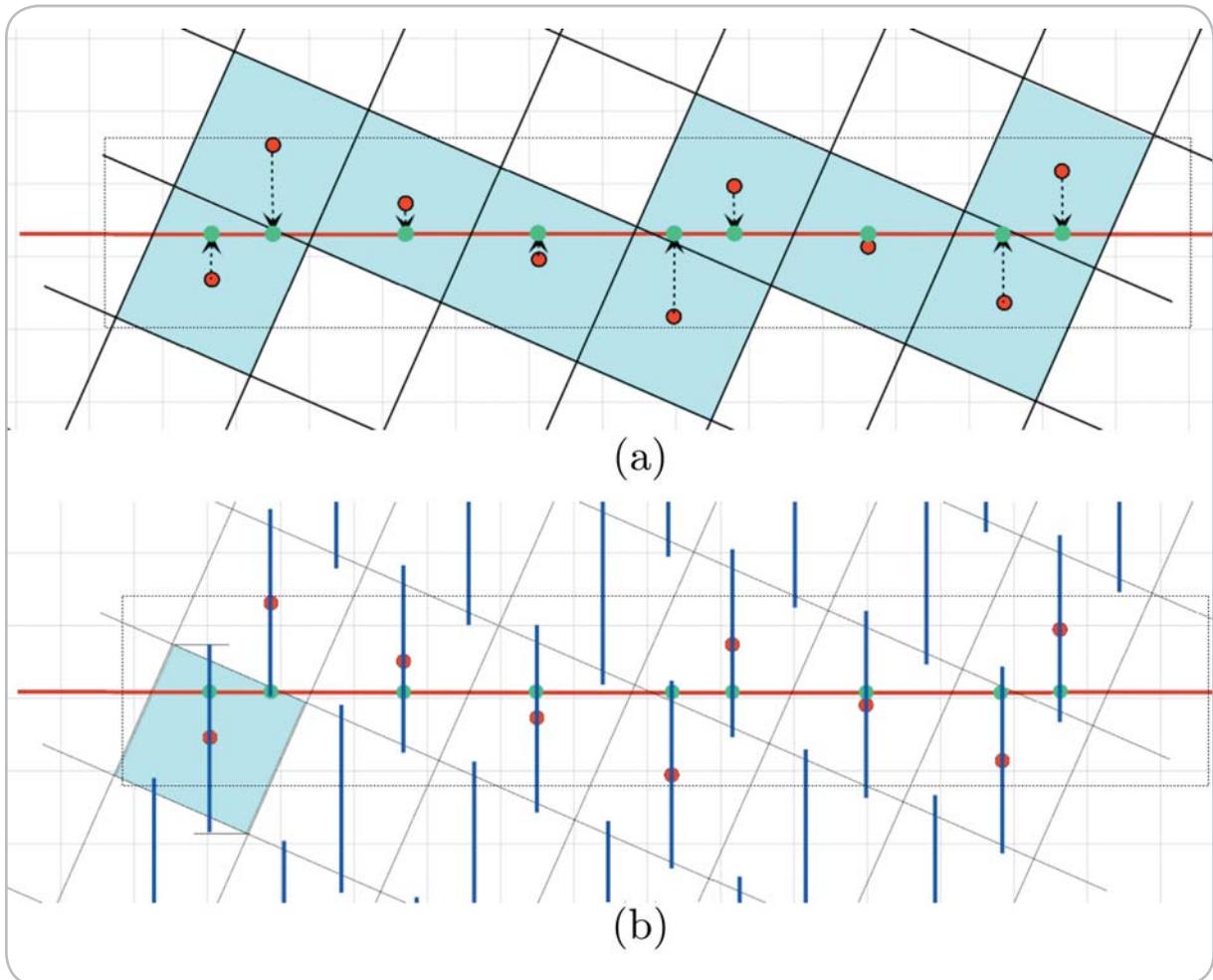


Figure 3 La méthode de coupe et projection

La méthode de coupe et projection est la version N -dimensionnelle de la construction 2D suivante. On considère un réseau carré qu'on intersecte par une droite quelconque (la droite horizontale rouge) représentant l'espace physique à 1D. (a) On collecte les centres (rouge) de tous les carrés intersectés par cette droite qu'on projette verticalement sur la droite pour obtenir une suite quasi-périodique de points (vert). (b) De façon équivalente, on copie en chaque centre des carrés un batonnet vertical (bleu) d'épaisseur égale à l'enveloppe convexe du carré projeté sur la verticale ; on collecte les points d'intersection (vert) des batonnets avec la droite horizontale. Cette dernière technique est l'analogue de celle de deWolff pour décrire les phases incommensurables de la figure 1.

La cristallographie N -dimensionnelle permet ainsi de réaliser des pavages du plan de symétrie C_n , n étant un entier positif fini quelconque : on obtient ainsi le plus célèbre des pavages du plan, le pavage quinaire de Roger Penrose⁹ (Figure 4).

Un second paradigme va être touché : la notion de symétrie géométrique, isométrie qui superpose un objet sur lui-même exactement. En effet, si le spectre de diffraction du pavage de Penrose admet bien une exacte symétrie quinaire (décagonale) en position et intensité, le pavage direct, lui, n'en présente aucune exactement. On n'observe que des symétries locales, mais aucune de ces opérations ne superpose exactement le pavage sur lui-même à l'infini !

La symétrie dans les quasi-cristaux a un sens plus faible que dans les cristaux et doit être redéfinie à partir de l'espace réciproque¹⁰. L'analyse de Fourier du pavage de Penrose montre qu'une rotation de $\pi/5$ du spectre de diffraction laisse invariants les produits des facteurs de structure sur tout circuit fermé des vecteurs de diffraction ; la conséquence en est que les fonctions de corrélation à tout ordre fini (pas seulement l'intensité) sont identiques entre toutes les directions se déduisant les unes des autres par une rotation qui-

naire. Un pavage de Penrose et son transformé par rotation de $\pi/5$ autour de l'un quelconque de ses points présentent donc les mêmes fonctions de corrélation à tout ordre, et donc les mêmes propriétés physiques macroscopiques : ils sont indiscernables l'un de l'autre. Les groupes de symétrie à N dimensions - qu'on devrait désigner par groupes d'indiscernabilité - prennent ainsi un sens pertinent en thermodynamique quant au décompte entropique dans ces phases. En particulier, les transitions quasi-cristal/cristal sont, dans ce contexte, des transitions groupe/sous-groupe où le groupe de translation du cristal est un sous-ensemble du Z -module du quasi-cristal parent.

Une discipline en pleine évolution

26

Finalement, au-delà de la cristallographie N -dimensionnelle, la découverte des quasi-cristaux a permis de poser ou reposer des questions fondamentales longtemps tenues pour triviales. Ainsi, comprendre le lien entre l'ordre à longue distance dans les solides - ce qui est sans doute la plus immédiate propriété des cristaux - et la nature ponctuelle ou non de leur spectre de Fourier est devenu un enjeu majeur. La résolution de ce problème est loin d'être simple : elle requiert les efforts communs des mathématiciens et des physiciens, et n'a reçu à ce jour que quelques éléments de réponse. Ainsi, sans compter les progrès fulgurants des techniques de diffraction et jusque dans ses concepts les plus fondamentaux, la cristallographie est une science moderne en pleine interrogation, à l'opposé de l'image qu'on pouvait en avoir il y a encore quelques années.



Figure 4 - Le pavage quinaire de Penrose

Dès 1977, Roger Penrose découvre un fascinant pavage quinaire, ici la version construite avec deux tuiles losanges d'angles aigus $\pi/10$ et $\pi/5$; il s'agit du premier exemple spectaculaire de pavage non périodique du plan avec un nombre fini, ici 2, de tuiles prototypes.

Pour en savoir plus

1. Johansson CH, Linde JO. *Ann Phys* 1936 ; 25 : 1
2. deWolff PM. *Acta Cryst* 1977 ; A33 : 493
3. Janner A, Janssen T. *Phys Rev* 1977 ; B15 : 643
4. Shechtman D, et al. *Phys Rev Lett* 1984 ; 53 : 1951
5. Pauling L. *Phys Rev Lett* 1987 ; 58 : 365
6. Shechtman D, Blech I. *Met Trans* 1985 ; 16A : 1005 ; Henley CL. *J Phys* 1988 ; A21 : 1649
7. Duneau M, Katz A. *Phys Rev Lett* 1985 ; 54 : 2688 ; Kalugin PA, et al. *JETP Lett* 1985 ; 41 : 145 ; Elser V. *Acta Cryst* 1986 ; A42-1 : 36
8. Meyer Y. *Algebraic numbers and harmonic analysis*, North Holland Ed., 1972
9. Penrose R. *Bull Inst Math Appl* 1974 ; 10 : 266 ; Gardner M. *Penrose Tiles to Trapdoor Ciphers*, Cambridge University Press, 1997
10. Mermin D. *Phys Rev Lett* 1992 ; 68 : 1172

Révéler et comprendre la structure des macromolécules biologiques

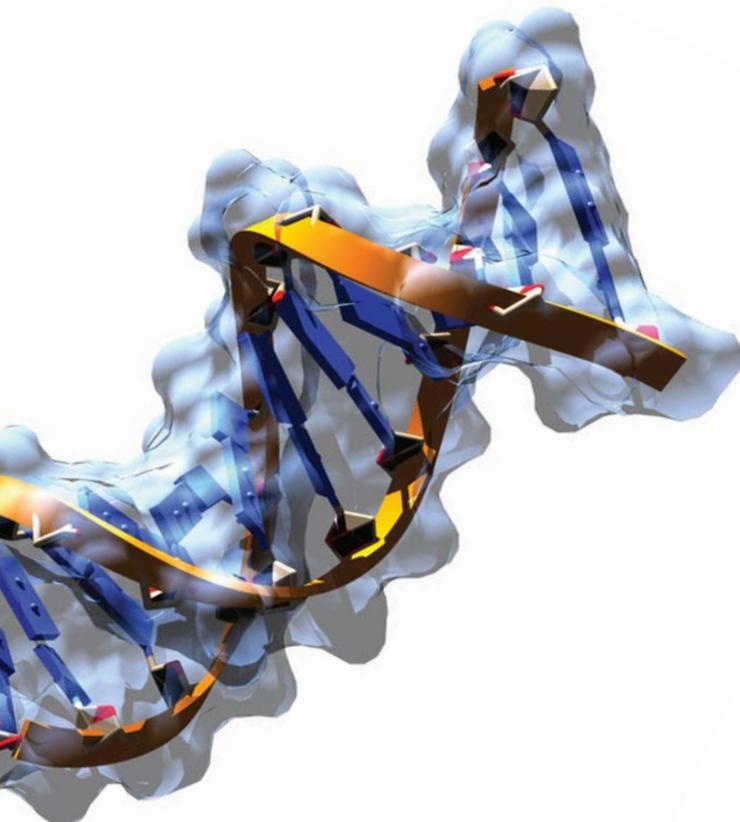
Claudine Mayer

Professeure à l'université Paris-Diderot, chercheure au département de biologie structurale et chimie, Institut Pasteur, Paris

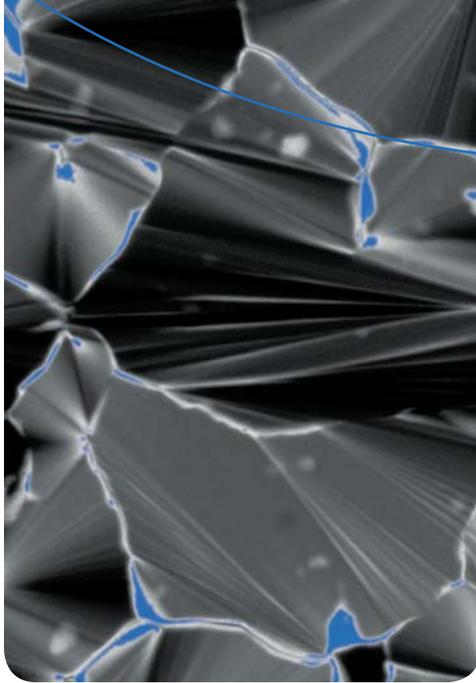
La connaissance de la structure tridimensionnelle des macromolécules biologiques, telles que les protéines et l'ADN, est cruciale pour la compréhension du fonctionnement du vivant. Quand ces macromolécules et les complexes qu'elles forment avec des molécules partenaires peuvent cristalliser, il est possible de les « voir » en trois dimensions à l'échelle de l'atome, grâce à la cristallographie biologique. La combinaison des approches cristallographiques avec d'autres méthodes de la biologie structurale permet dès lors des applications fascinantes, comme l'ingénierie d'enzymes d'intérêt industriel ou, encore, une contribution à la conception de nouveaux médicaments.



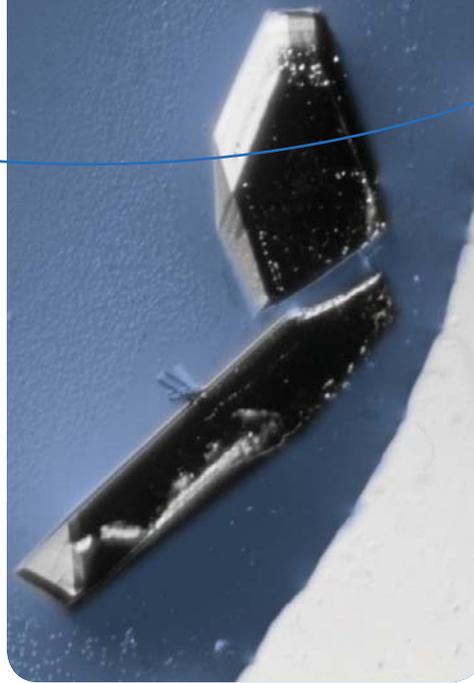
© DR



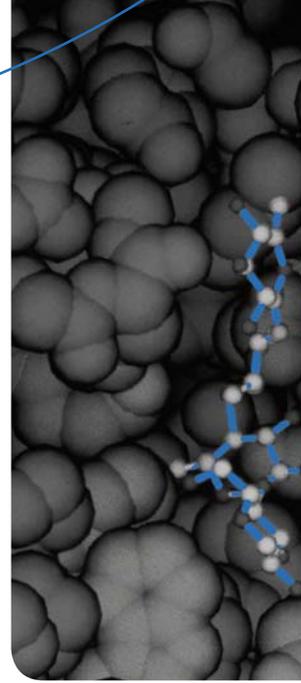
En seulement cinquante ans¹, la diffraction des rayons X par un cristal est devenue l'instrument par excellence de la détermination de structures tridimensionnelles de macromolécules biologiques à l'échelle de l'atome. Ces macromolécules, composants de nos cellules, qui englobent les acides nucléiques - ADN et ARN - et les protéines, sont à la base des mécanismes du vivant. Les dimensions de ces nano-objets sont de l'ordre de quelques dizaines d'angströms (10^{-10} m) (Figure 1). Ainsi, pour atteindre des détails à l'échelle de l'atome, la méthode de choix est la cristallographie, utilisant les rayons X, dont la longueur d'onde de rayonnement est de l'ordre de l'angström, ce qui correspond à la distance approximative entre deux atomes liés.



© CNRS Photothèque - Françoise Livolant



© Inserm - Jean-Paul Mornon



Une contribution à l'essor de la biologie structurale

En tirant profit des avancées majeures dans des domaines scientifiques aussi variés que la biologie moléculaire, la biochimie, l'informatique, la physique et, plus récemment, les technologies à haut débit et la robotique, la cristallographie biologique est désormais à même d'aborder la détermination de structures tridimensionnelles de plusieurs centaines de macromolécules de plus en plus complexes, et ce de plus en plus rapidement. Précisons que la cristallographie biologique n'est que l'une des méthodes de la biologie structurale, discipline qui fournit les informations structurales des composants cellulaires, de leurs interactions et de leurs associations statiques et dynamiques, informations au cœur de la compréhension du fonctionnement du vivant. Aujourd'hui, les techniques mises en œuvre en biologie structurale se sont diversifiées et ont connu de nombreux développements. Se rajoutent ainsi à la cristallographie la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse, la cryomicroscopie électronique, la diffusion des rayons X en solution, l'imagerie ainsi que la modélisation et les simulations de dynamique moléculaire.

Par-delà les progrès fulgurants dans l'automatisation des techniques, comme en attestent les nombreux projets de génomique structurale² en Europe et aux États-Unis, l'un des grands enjeux de la biologie structurale est l'étude d'assemblages macromoléculaires de plus en plus complexes, tant au niveau de leur composition et de leur taille qu'au niveau de leur dynamique. De ce point de vue, les structures à haute résolution des machineries de la transcription et de la traduction symbolisent le point de départ de cette nouvelle ère de la biologie

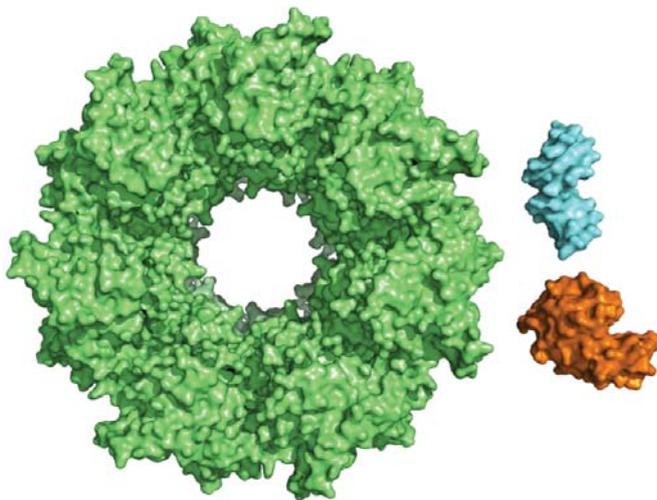


Figure 1 - Dimension de macromolécules biologiques

Sont représentées à la même échelle les structures de la protéine chaperon GroEL de la bactérie *Escherichia coli* (7 672 acides aminés, 798 000 Dalton, en vert), du lysozyme de blanc d'œuf de poule (129 acides aminés, 14 000 Dalton, en orange) et d'une d'hélice d'ADN (12 paires de bases, 7 200 Dalton, en bleu).

structurale et permettent d'envisager le questionnement structural et fonctionnel des nanomachines biologiques. Le ribosome, dont le poids moléculaire - plus de deux millions de daltons - est environ cent fois supérieur à la masse moléculaire d'une protéine de taille moyenne, est à cet égard exemplaire ; ses études structurales ont d'ailleurs fait l'objet du prix Nobel de chimie en 2009.

L'ensemble de ces développements aboutit à plus de 25 structures quotidiennement déposées dans la *Protein Data Bank*, une banque de données internationale qui regroupe les structures de macromolécules biologiques déterminées dans le monde entier. Notons que, en cette année internationale de la cristallographie, la *Protein Data Bank* a connu le dépôt de sa 100 000^e structure, dont 90 % sont résolues par cristallographie.

Un processus multiétape très complexe

Face à ces nouveaux défis, le rôle du biologiste qui se consacre à la cristallographie, et de manière plus générale à la biologie structurale, est loin de se simplifier. En effet, il lui faut maintenir un haut niveau de compétences et de connaissances non seulement en cristallographie, pour aller du gène au modèle tridimensionnel, mais aussi en biologie, pour valoriser la structure de ce modèle et son interprétation biologique (Figure 2).

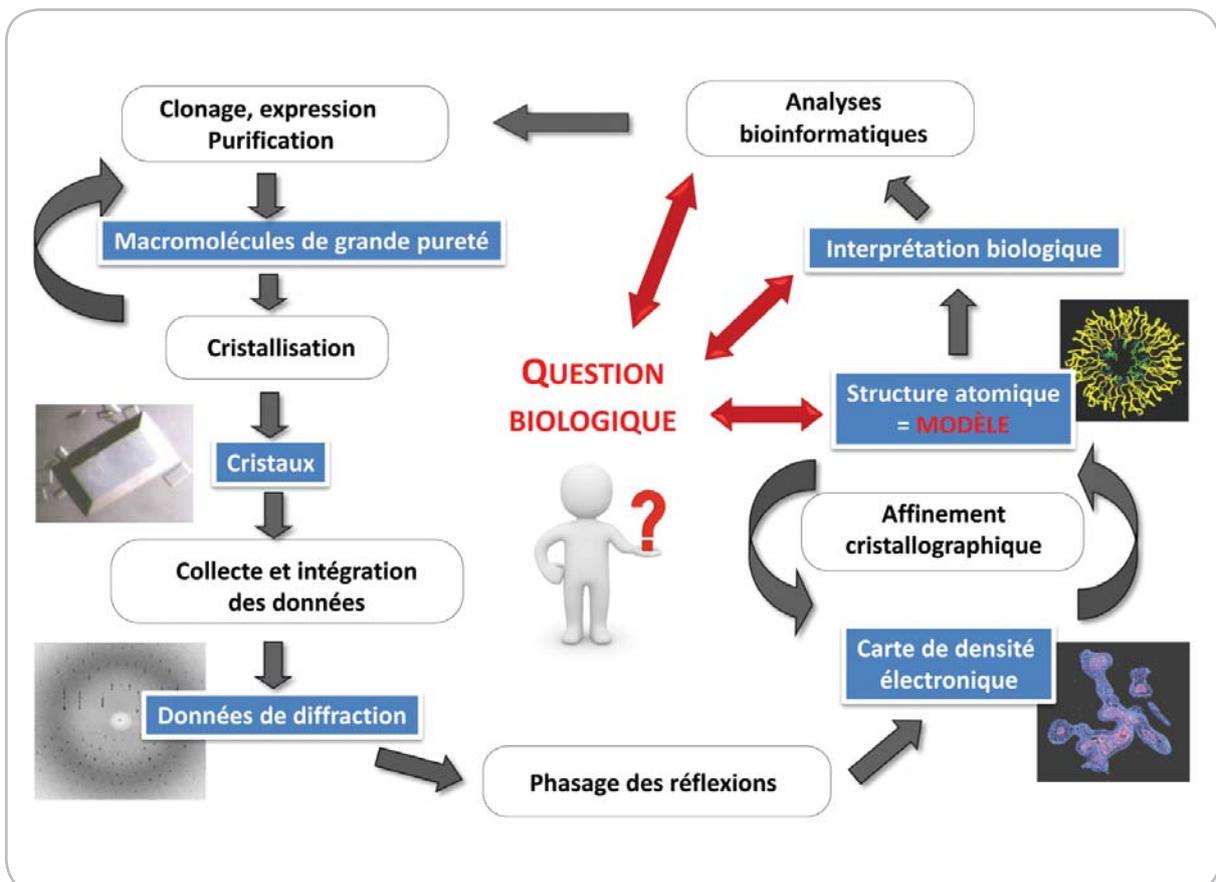


Figure 2 - Détermination de la structure de macromolécules biologiques par cristallographie

Les étapes en aval de l'obtention de la structure 3D sont spécifiques à la cristallographie biologique et concernent notamment son interprétation et son intégration dans le contexte de la question biologique.



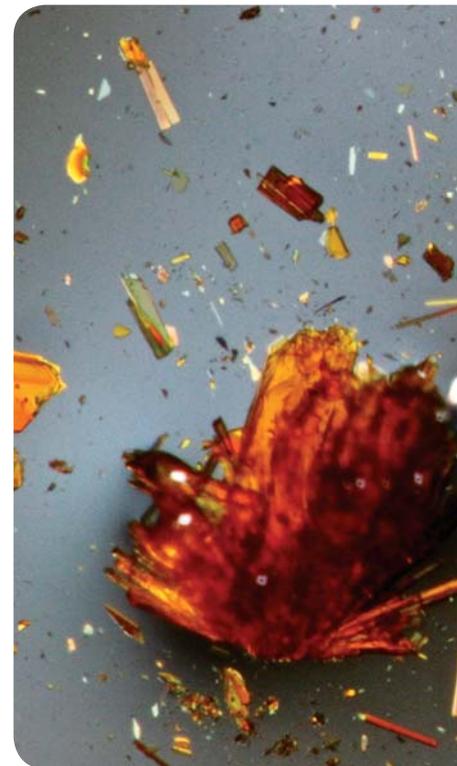
Figure 3 - Cristaux de macromolécules biologiques

À droite, le cristal est montré dans sa boucle de cryocongélation. La barre noire correspond à 100 μm .

Sur le plan cristallographique, il devra résoudre chacune des étapes, qui constituent autant de causes d'échec potentiel du projet global. Une des premières difficultés concerne des aspects de biologie moléculaire et de biochimie qui ont trait aussi bien au clonage d'un fragment d'ADN dans un vecteur d'expression, à la production dans un organisme souvent hétérogène et à la purification de protéines qu'aux méthodologies nécessaires à la caractérisation plus ou moins élaborée de l'échantillon de macromolécules en solution. La résolution du goulot d'étranglement suivant fait appel à un domaine d'application spécifique de la biophysique, à savoir la cristallisation qui aborde les notions de solubilité des molécules et du passage d'un état liquide à un état solide ordonné cristallin. Cette étape, fréquemment construite sur des criblages statistiques, se base sur la variation de paramètres physicochimiques tels que la température, le pH et les concentrations en macromolécules biologiques, agent précipitant et additifs.

L'obtention d'un cristal unique, pur et homogène, diffractant à haute résolution, constitue une étape cruciale dans le processus de détermination d'une structure. Les conditions de cristallisation d'une macromolécule donnée n'étant *a priori* pas connues, des robots de cristallisation permettent de cribler jusqu'à plusieurs milliers de paramètres et d'augmenter ainsi le taux de succès. La taille (de quelques dizaines à quelques centaines de microns) et la morphologie des cristaux de macromolécules sont variables (Figure 3), et ne sont pas nécessairement reliées à leur pouvoir diffractant.

L'étape de cristallisation constitue par ailleurs la charnière entre les champs des méthodes dites « humides » - techniques de biologie moléculaire et biochimie - et *in silico*. Dès lors, les méthodes nécessaires à l'obtention des coordonnées atomiques du modèle final vont faire appel à une série de protocoles fortement informatisés, allant de la collecte et du traitement des données expérimentales, fondées sur les notions théoriques et algorithmiques de la diffraction et de la cristallographie géométrique, jusqu'à la construction du modèle dans la densité électronique (Figure 4) et



l'affinement cristallographique, impliquant la recherche de fonctions d'énergie minimale, en passant par la détermination des phases des réflexions, mettant en jeu des techniques aussi variées que les méthodes directes, les remplacements moléculaire ou isomorphe et la diffusion anormale.

Comment tirer parti de la structure obtenue ?

Sur le plan de l'interprétation de la structure et de son intégration dans le contexte biologique, le biocristallographe-structuraliste se trouve confronté à de nouveaux défis touchant aussi bien à la compréhension de la structure, en tant qu'objet tridimensionnel, qu'à l'appréciation de sa fonction dans le cadre

évolutif, cellulaire, du développement de l'organisme ou de l'évolution d'une maladie. De telles analyses globales sont d'autant plus difficiles qu'il n'existe pas, à proprement parler, de mode opératoire clairement défini, et que la cascade des méthodologies à mettre en œuvre est vaste et largement dépendante de la fonction de l'objet étudié et des connaissances disponibles à son sujet. Face à l'étendue des questionnements, on peut toutefois citer quelques approches fréquemment utilisées. De façon schématique, la première étape, incontournable, s'attache à la description de l'objet, des interactions interatomiques, des structures secondaires, des éventuels domaines et de leur organisation définissant ainsi le repliement, à la caractérisation de la forme, des propriétés électrostatiques et de la structure quaternaire en s'appuyant à la fois sur le contenu de l'unité asymétrique et le type d'empilement cristallin. Cette vision globale et les hypothèses qu'elle engendre sont souvent complétées par l'étude de l'objet en solution, afin de mieux caractériser ses comportements oligomérique et dynamique, seul ou en présence des interactants, lorsqu'ils sont connus. Ces études font appel à une multitude de méthodes biophysiques telles que la spectrométrie de masse, l'ultracentrifugation analytique, la diffusion de lumière, la microcalorimétrie, la résonance plasmonique de surface, etc. Dans le cas des enzymes, ces études sont couplées à une approche enzymologique, pour déterminer l'activité et les constantes catalytiques. La



© CNRS Photothèque - Noël Pinaud

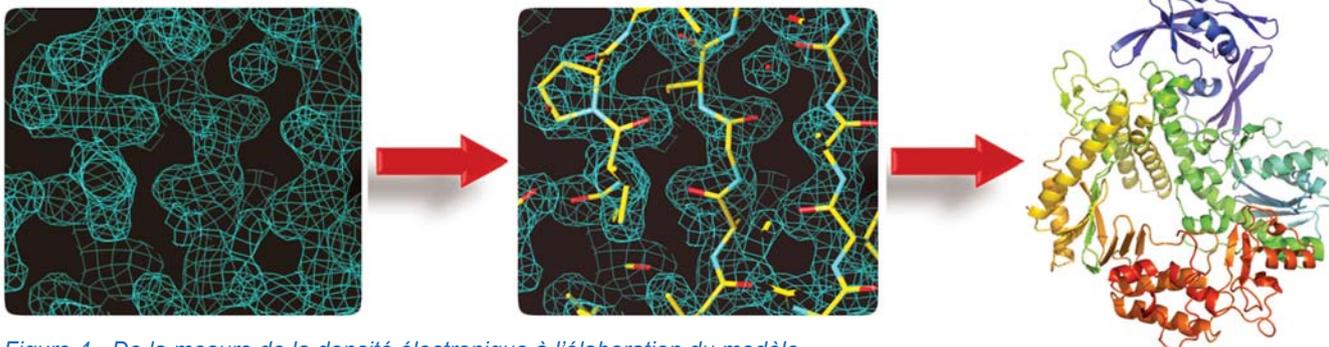


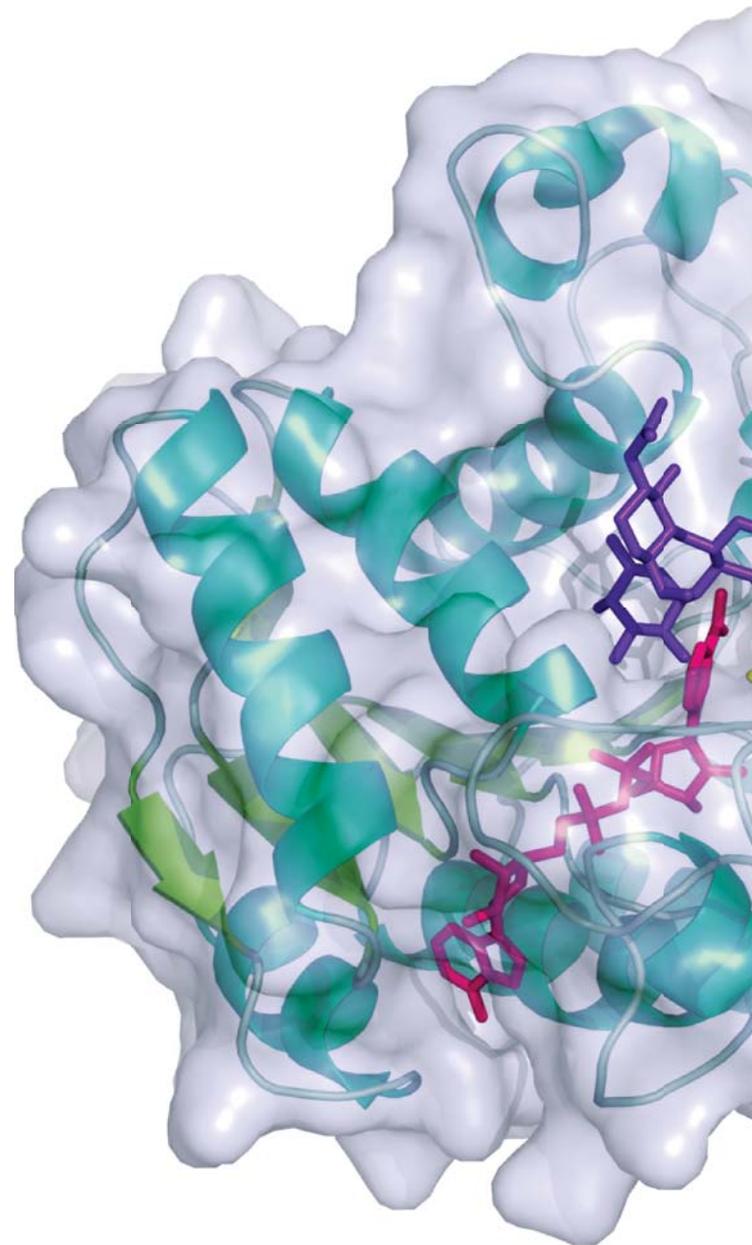
Figure 4 - De la mesure de la densité électronique à l'élaboration du modèle

Le calcul de la densité électronique (à gauche) permet de construire des atomes de proche en proche (au milieu) et aboutit à l'obtention d'un modèle de la structure (à droite).

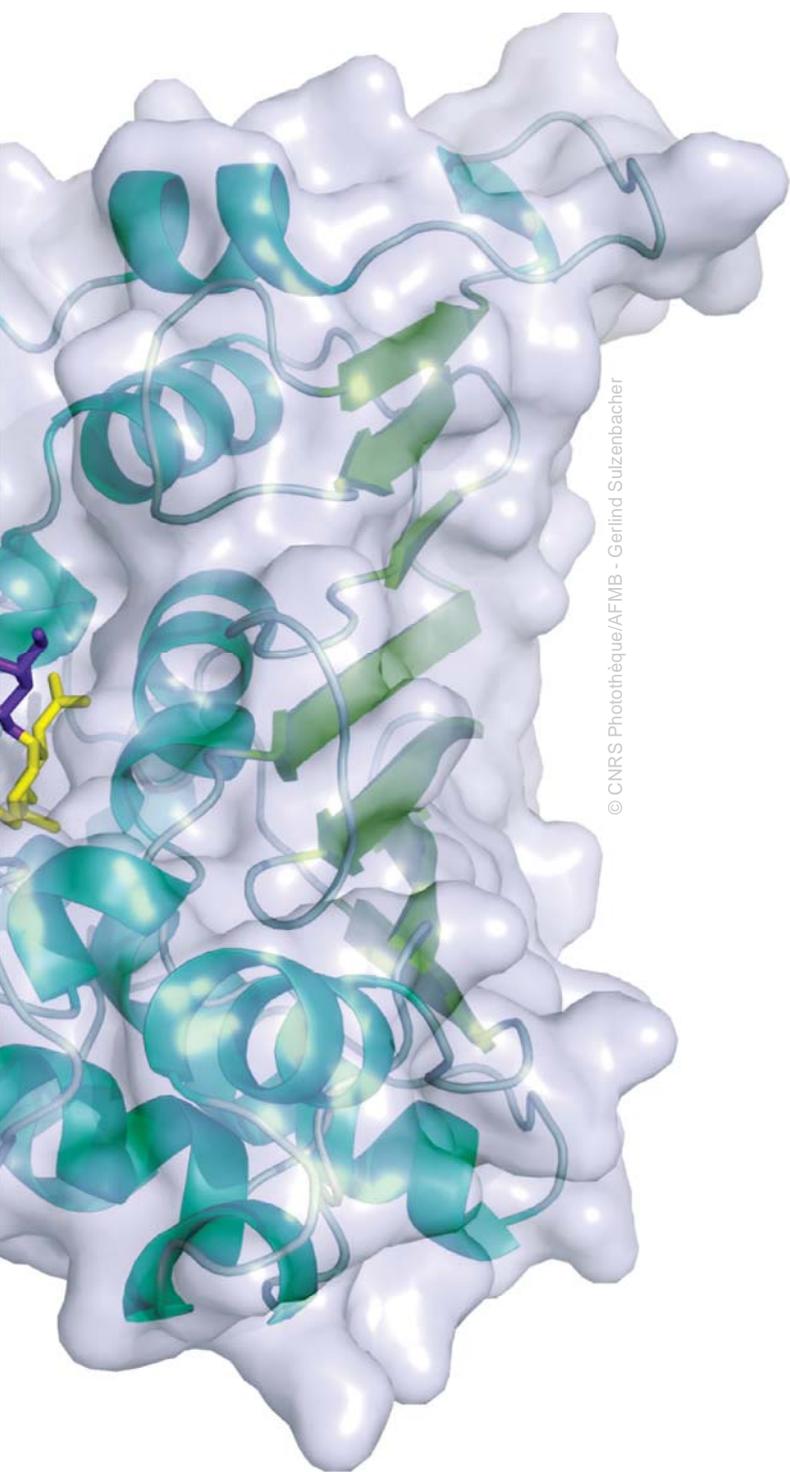
deuxième étape consiste à placer la structure déterminée dans le cadre des connaissances structurales et évolutives du moment. Cette analyse, qui s'appuie largement sur les outils de la bioinformatique, permet de classer la structure et sa séquence au sein d'une famille d'homologues en séquence et en structure. Au-delà de cet aspect de classification, les enseignements de ces études sont souvent de première importance en fournissant des informations sur, par exemple, la distribution et l'évolution du repliement dans les différents domaines du vivant (virus, bactéries, archées, eucaryotes), la fonction éventuelle lorsque celle-ci est inconnue, le site catalytique et sa conservation spatiale et de séquence, le degré d'oligomérisation ou l'existence d'interaction avec d'autres partenaires, protéines, acides nucléiques ou ligands.

Une étape supplémentaire, souvent envisagée aujourd'hui, s'ouvre vers un champ de recherche infini, celui de la génomique fonctionnelle, qui s'appuie sur les technologies à haut débit. Cette étape, qui peut tirer profit de la fouille des nombreuses données disponibles ou les produire expérimentalement, place l'objet tridimensionnel dans le contexte des connaissances concernant les grands mécanismes biologiques du vivant, tels que l'expression des gènes avec la transcriptomique³, la constitution des complexes avec l'interactomique⁴, etc. Pour le structuraliste, ces informations ont pour objectif essentiel la détermination des partenaires de l'objet étudié à l'échelle de la cellule ou de l'organisme dont il est issu. Ces études font par exemple appel à des techniques fluorométriques, fournissant des informations sur la localisation cellulaire ou la dynamique du système étudié, à des analyses d'interactomique, telles que les méthodes du *two-hybrid* ou de l'immunoprécipitation, qui permettront de caractériser les partenaires de l'objet étudié, ou encore à des techniques de cotranscription.

Toutes ces étapes, de l'obtention de la structure à l'interprétation biologique, loin d'être une finalité, sont souvent les prémices de nouvelles études structurales. Celles-ci pourront s'articuler autour d'analyses de l'importance relative des éléments constituant la macromolécule (acides aminés ou domaines d'une protéine, par exemple) en déter-



minant la structure de mutants, ou de l'étude de l'interaction avec ses partenaires en déterminant la structure de complexes macromoléculaires. Les projets structuraux sont aussi à même de participer à la création de nouvelles fonctions, par l'ingénierie de nouvelles macromolécules, et peuvent être à la base de la découverte de nouveaux médicaments.



Pour en savoir plus

Comment voir les protéines et l'ADN en 3 dimensions ? *La cristallographie biologique*. Claudine Mayer, *in* L'Actualité chimique 2014 ; 387-389 : 121

1. La première structure de protéine résolue en utilisant la cristallographie a été obtenue par John Kendrew et Max Perutz en 1960 ; elle concernait l'hémoglobine (Perutz MF, *et al.* *Nature* 1960 ; 185 : 416).
2. La génomique structurale est une nouvelle discipline issue de la génomique (étude du matériel héréditaire des êtres vivants), qui vise notamment à décrire systématiquement la structure tridimensionnelle de l'ensemble des protéines codées par un génome donné, en utilisant les techniques de la biologie structurale.
3. La transcriptomique est l'étude de l'ensemble des ARN messagers produits lors du processus de transcription d'un génome. Elle repose sur la quantification systématique de ces ARN, et permet ainsi d'avoir une indication relative du taux de transcription de différents gènes dans des conditions données. Elle fait appel à des techniques aussi variées que celles des puces à ADN ou de la PCR quantitative.
4. L'interactomique est l'étude de l'ensemble des interactions entre toutes les macromolécules d'une cellule. Elle a pour objectif de décrire et comprendre les réseaux d'interactions protéiques.

Cristallographie et défis du stockage électrochimique

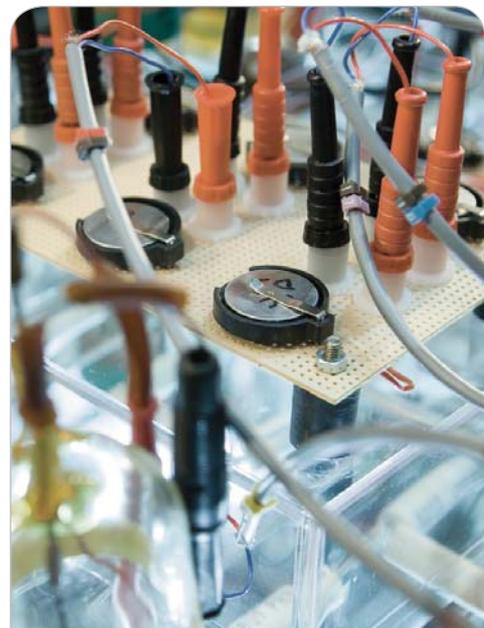


© B.Eymann - Académie des sciences

Si l'on veut faciliter la transition du véhicule thermique au véhicule électrique, et mieux exploiter les énergies renouvelables, il faut régler les problèmes du stockage électrochimique de l'énergie. Au moment où se discute au Parlement le *Projet de loi relatif à la transition écologique pour la croissance verte*, Jean-Marie Tarascon, membre de l'Académie des sciences, répond à nos questions sur les matériaux utilisés dans les électrodes des batteries, et sur leurs perspectives d'amélioration. On y voit que la cristallographie tient une place prépondérante dans ces recherches de pointe.

La recherche sur les batteries a connu un saut technologique important au décours des années 2000 : que s'est-il passé ?

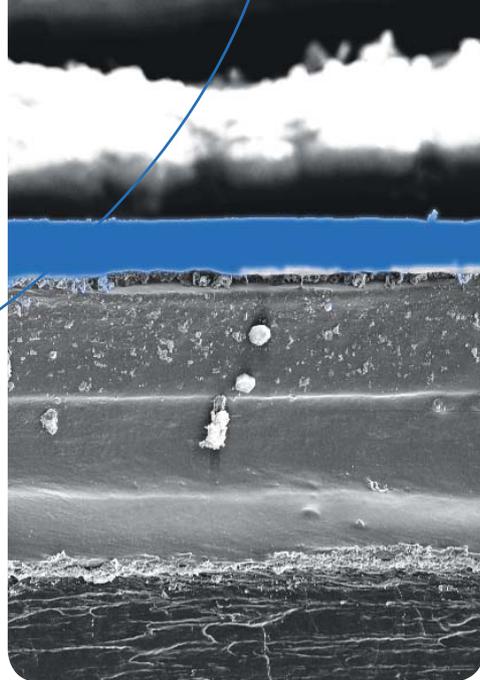
Un premier rappel, d'abord : convertir l'énergie chimique en énergie électrique est possible car les deux types d'énergie ont le même vecteur, l'électron. Les dispositifs qui réalisent le mieux cette conversion sont les batteries, dont le principe est simple : le transfert, par le circuit extérieur, d'électrons provenant de réactions chimiques se produisant en tandem à ses électrodes, qui baignent dans un électrolyte pour permettre le transport d'ions. Les batteries développées aujourd'hui, qui sont au lithium, fonctionnent sur ce principe, avec des électrodes construites avec des matériaux dits d'insertion. Ceux-ci ont des propriétés particulières, notamment une structure ouverte, avec des trous dans lesquels les ions lithium vont se loger. Ces matériaux sont en fait des éponges à lithium, les ions vont passer d'un trou d'une éponge à l'autre. La performance des batteries dépend des matériaux utilisés dans les deux électrodes. Le travail des chimistes du solide ces 20-30 dernières années a été d'amélio-



© CNRS Photothèque - François Jannin



© concept w - Fotolia



© CNRS Photothèque



© Vitaly Hrabar - Fotolia

rer ces matériaux, afin d'augmenter à la fois les potentiels liés à la réaction *redox* (réduction du fer Fe^{3+} en Fe^{2+}) et la capacité des matériaux : plus l'éponge est poreuse, plus sa capacité sera élevée. Le produit de ce potentiel par la capacité est la densité d'énergie.

Par le passé, les chimistes ont défini des règles permettant de trouver les matériaux idéaux. Mais avec beaucoup de règles, le risque est que peu de matériaux soient éligibles ! C'est ce qui s'est passé, puisque deux ou trois seulement ont rempli les critères, et la recherche s'est installée dans une forme de routine autour d'eux. Dans les années 2000, l'explosion est totale : dans notre groupe, nous avons vu qu'en passant à l'échelle nanométrique, on pouvait augmenter les capacités, et que des matériaux précédemment écartés pouvaient être utilisés. Il s'agit de composés polyanioniques, porteurs de groupes tels que PO_4^{3-} ou SO_4^{2-} à la place de O^{2-} , qui ont été utilisés pour ajuster le potentiel. Parmi eux, l'isolant LiFePO_4 est devenu le matériau le plus prisé pour la prochaine génération de véhicules électriques. La raison en est que le passage à l'échelle nanométrique couplé à un enrobage par une couche nanométrique permet de contrecarrer sa limite intrinsèque de conductivité. En effet, le temps de voyage d'un ion Li^+ du centre de la particule à sa surface est limité par un facteur 100 lorsque le rayon ionique est divisé par 10. Le même passage à l'échelle nanométrique a permis d'utiliser le Si, connu depuis fort bien longtemps, comme matériau d'électrode négative en limitant la propagation de fractures.

C'est l'aventure des oxydes lamellaires...

Pour augmenter encore la capacité des matériaux, des formes lamellaires en millefeuille, où les ions lithium s'intercalent entre des couches de CoO_2 , ont été développées : elles sont aujourd'hui utilisées dans nos portables. Ces composés lamellaires ont par la suite été améliorés, notamment par une substitution de la triade nickel/cobalt/manganèse au seul cobalt, et par la mise au point d'une version *Li-rich*, présentant une capacité exacerbée de 80 %. Seule ombre au tableau : la puissance de ces dispositifs chute au fur et à mesure des cyclages (lors de l'utilisation de nos accumulateurs).



Parallèlement, on a pu augmenter les potentiels en jouant sur l'ionicté de la liaison Fe-O, grâce à des polyanions plus électronégatifs : LiFePO_4 a ainsi fait place à LiFeSO_4F (SO_4 au lieu de PO_4 , le fluor à la place de l'oxygène). Autre avantage de LiFeSO_4F : il est source de polymorphisme, avec un des polymorphes, de structure triplite, présentant le potentiel *redox* le plus haut jamais relevé pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

La cristallographie et ses méthodes d'analyse ont permis d'éclairer plusieurs mystères. De quelle façon ?

Nous étions donc confrontés à deux inconnues avec ces nouveaux matériaux lamellaires : pourquoi un tel potentiel *redox*, mais pourquoi aussi une telle perte au fur et à mesure des cyclages ?

Je suis issu de la recherche sur les cuprates supraconducteurs, qui fait aussi appel à la « chimie des trous », une situation, assez illicite pour le chimiste du solide, dans laquelle l'oxygène devient moins électronégatif que le cuivre. Dans le cas des batteries, on a montré qu'un mécanisme identique existait, avec notamment la création de groupes peroxy $[(\text{O}_2)^{2-}]$ pouvant à l'extrême se condenser pour relâcher de l'oxygène, laissant derrière des lacunes d'oxygène visibles par microscopie à haute résolution. J'avais plusieurs années auparavant, par analogie aux supraconducteurs, émis sans beaucoup de succès cette hypothèse d'une réactivité anionique s'ajoutant à la réactivité cationique « classique », augmentant ainsi la capacité...

Quant à la perte de potentiel au fur et à mesure des cycles, nous avons montré qu'elle résultait d'un problème structural : le groupe peroxy créé au cours de la réaction a un volume plus faible que celui de l'oxygène, ce qui provoque un vide et une migration des cations, comme dans une phase liquide. Toutefois, au lieu de migrer librement d'octaèdre en octaèdre, certains cations finissent par se retrouver coincés dans des cavités plus petites, tétraédriques, ce qui a été visualisé par microscopie électronique à haute résolution. Finalement, ce changement de structure du matériau au cours de la réaction, ainsi que son retour à la normale, sont visibles par diffraction aux rayons X : on voit le matériau « respirer » au cours du cyclage.

Les techniques de cristallographie/microscopie appliquées aux batteries ont donc permis d'observer les lacunes d'oxygène, le cheminement des cations et les modifications structurales du matériau. Il ne nous



manque désormais plus qu'une chose : voir les électrons et, pourquoi pas, les manipuler ! Cette recherche sur les batteries illustre en tous les cas une nécessité : celle de promouvoir l'interdisciplinarité - ici entre la chimie et la cristallographie - pour progresser.



© viappy - Fotolia

Quelles sont les perspectives actuelles, notamment en matière de développement durable ?

Les travaux sur ces matériaux se poursuivent dans l'industrie, où l'on cherche à résoudre le problème de la migration des cations, et surtout de leur piégeage dans les sites tétraédriques. Mais ce n'est pas la seule difficulté : les matériaux que nous avons développés pour comprendre leur limitation applicative contiennent du ruthénium, qui est un matériau peu abondant. Pour des applications commerciales, il faudra utiliser des éléments plus courants : aujourd'hui, le stockage électrochimique de masse (une éolienne représente un mégawatt) reste trop onéreux, notamment par rapport à celui de l'énergie hydraulique.

L'autre enjeu, c'est effectivement le développement durable : il faudra faire appel à des éléments abondants, mais aussi augmenter les capacités de recyclage. Dans le premier cas, on pourrait substituer au lithium le sodium, abondant dans l'écorce terrestre : il est certes moins performant, mais pourrait convenir pour les applications réseaux. Dans le second cas, même si ses réserves (notamment dans les marais salins de Bolivie) sont loin d'être épuisées, le lithium a le grand mérite d'être recyclable.

Par ailleurs, des travaux sont menés sur d'autres couples, comme Li-air et Li-S. Concernant le premier, il a été montré qu'un mélange air/CO₂ permet d'obtenir une capacité importante. Le CO₂, piégé pour diminuer sa teneur dans l'atmosphère, pourrait donc être utilisé pour fournir de l'électricité. Cette perspective ne peut toutefois être envisagée qu'à condition que le produit issu de cette transformation électrochimique, Li₂CO₃, ait une valeur ajoutée. Car en matière d'utilisation de l'électrochimie, tout est affaire de détermination des cycles de vie, qui nécessitent des calculs très rigoureux. Or un effort important est à fournir dans ce domaine, afin d'aider les décideurs dans leur prise de position !

**Entretien réalisé par
Emmanuelle Chollet**

Pour en savoir plus

- Tarascon JM. *Chimie du solide et énergie - Exemples et avenir d'une science millénaire*. In *Leçons inaugurales du Collège de France, Collège de France-Fayard* Éds, octobre 2014
- Cours de JM Tarascon au Collège de France : <http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/#course>

La minéralogie : une discipline toujours renouvelée



© CNRS Photothèque - Cyril Fréssillon



© DR

Comment ne pas parler de minéralogie quand l'on aborde le thème de la cristallographie ? Car aujourd'hui encore, et contrairement à une idée reçue, les minéraux naturels continuent d'inspirer la recherche. Entretien avec Guillaume Fiquet, directeur de l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) de l'UPMC-Sorbonne Universités, et Jean-Claude Boulliard, directeur de sa collection de minéraux, qui « dépoussièrent » un peu plus encore l'image de la minéralogie.

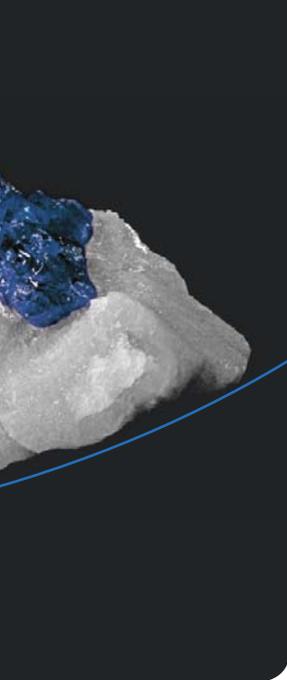


Une collection de minéraux bien utile

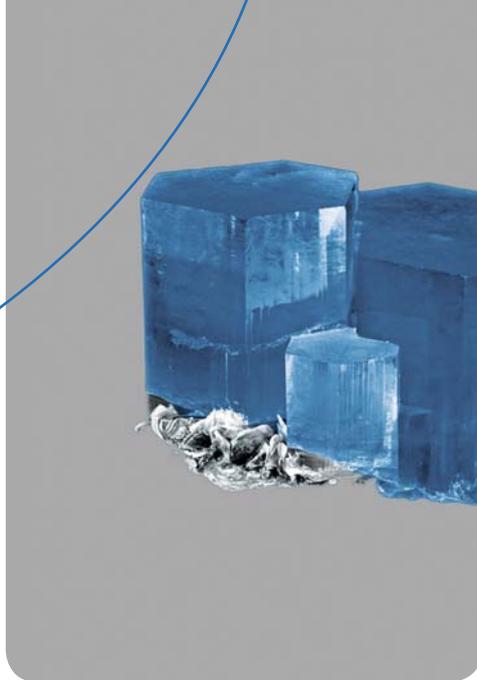
À Jussieu, la collection héritée de la Chaire de minéralogie de la Sorbonne est en parfaite adéquation avec son lieu d'exposition : au-delà de son aspect muséal, elle est un véritable outil pédagogique pour les étudiants et un matériau d'étude précieux pour les cristallographes.

Les minéraux exposés ne sont pas seulement beaux ou rares. Au-delà des visites du public et des scolaires, près de 800 étudiants de L1 effectuent chaque année un parcours dans l'exposition, intégré à leur programme d'étude. *« Des professeurs l'utilisent comme outil d'enseignement dans des matières aussi diverses que la physique, la minéralogie, la géologie, la théorie des couleurs, etc. C'est d'ailleurs pour cela qu'elle est peu scénarisée, afin de laisser aux enseignants toute latitude pour s'en emparer »*. Cette confrontation à la réalité du minéral est importante : « Les

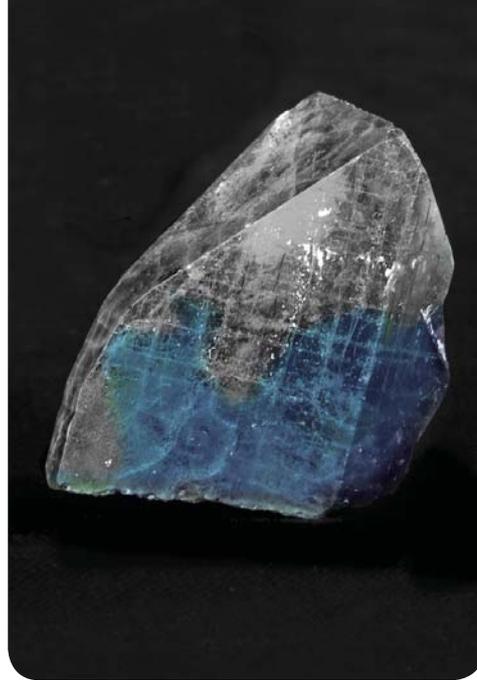




© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau

étudiants ont beau posséder de bonnes notions de cristallographie, et avoir compris en cours le principe de l'empilement à l'échelle atomique, quand ils voient une pyrite, ils n'en croient pas leurs yeux ! » La collection constitue également un important fonds de matériau d'étude. Les laboratoires sont informés que de nombreux minéraux sont mis à leur disposition pour réaliser des expériences. *« On offre l'accès à ces matériaux, d'autant que certains sont devenus difficilement disponibles : aujourd'hui, par exemple, nous avons une importante demande de minéraux radioactifs pour les recherches sur les méthodes de dépollution, car ils se raréfient. »*

L'IMPMC, qui héberge la collection, est une évolution directe de la Chaire de minéralogie de la Sorbonne, et ses chercheurs restent très inspirés par les minéraux. *« À la différence des cristallographes, nous sommes moins intéressés par la perfection d'un cristal que par ses défauts et ses impuretés, et par les propriétés - comme la supraconductivité ou les couleurs - qu'ils lui confèrent. »*

Ultra équipé, le laboratoire développe ainsi une activité importante pour comprendre le phénomène de la couleur

dans les minéraux : la pierre naturelle constitue une référence - c'est le cas du spinelle, notamment - pour des études sur la couleur dans les verres. *« Une thèse vient d'ailleurs d'être soutenue par une de nos étudiantes sur la place du chrome, son ordre local et ses états d'oxydation dans les vitraux des cathédrales médiévales. »* Autre exemple de recherche menée au laboratoire : les matériaux bidimensionnels, comme la molybdénite, les graphènes - l'électronique de demain ? - ou les supraconducteurs fabriqués au laboratoire à haute pression et haute température. *« Dans les graphènes,*



© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau

les électrons sont quasi libres, puisqu'ils ne sont pas gênés par un nombre trop important de couches d'atomes. Ainsi, ils peuvent vibrer avec peu d'excitation, d'où leur propriété de supraconducteurs. »

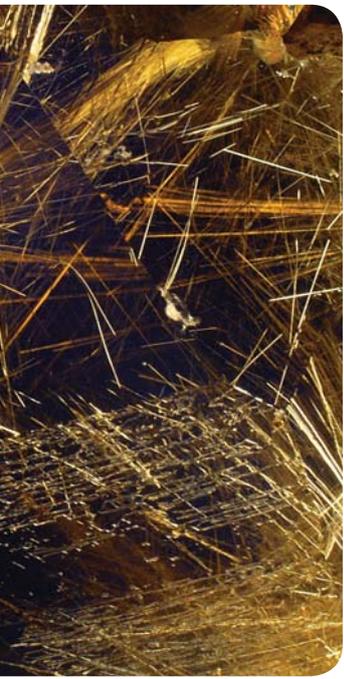
Le laboratoire est très impliqué dans les grands instruments : « *Nous avons été de grands promoteurs du synchrotron : à l'époque où le collisionneur de positrons/électrons d'Orsay devait partir à la casse, l'IMPMC a proposé d'utiliser son rayonnement de freinage synchrotron pour étudier l'ordre local des minéraux. Les électrons excités par le rayonnement X agissent comme des sondes pour étudier l'environnement immédiat des atomes. Au laboratoire, où nous sommes spécialistes du verre, nous regardons comment les atomes d'oxygène s'organisent autour de l'atome de silicium, et quelles modifications de l'ordre local apparaissent quand l'on chauffe ou comprime le verre, par exemple. L'accès à cet ordre atomique local nous fait alors entrevoir la notion de site cristallographique, cher au cristallographe. Ce dernier a une démarche différente de celle du cristallographe : il voit le cristal comme une immense molécule exposant de multiples liaisons et des arrangements locaux variés. Débute alors une véritable déambulation dans les cristaux, qui dévoile un monde extraordinaire. »*

Les chercheurs sont unanimes : le minéral naturel a des avantages essentiels sur les matériaux synthétiques. La nature a eu le temps de le façonner, des millions d'années parfois. En laboratoire, fabriquer un cristal prend aussi beaucoup de temps : « *La croissance cristalline est une discipline ingrate : ses spécialistes n'auront jamais le prix Nobel, et pourtant ils font un travail de longue haleine indispensable à la découverte !* » À quelques exceptions près, si l'on a besoin d'un cristal de grande taille, il vaut donc mieux le choisir dans la nature. Au contraire, la poudre de diamant utilisée dans le domaine des abrasifs est fabriquée de manière synthétique, à partir de carbone que l'on transforme en diamant à haute pression et haute température. Deuxième avantage du minéral naturel, et pas des moindres : il raconte son cheminement sur notre planète depuis son état primaire.



© Collection des minéraux de l'IMPMC - J.-P. Boisseau





© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau

Explorer l'histoire de la Terre

L'intérêt des scientifiques pour les minéraux reste donc intact : « *Ils sont de véritables pistes d'enregistrement du passé de la Terre.* » De fait, les minéraux regorgent d'informations qui peuvent aussi bien nous parler de la genèse de la vie que des modifications apportées au cours de « l'anthropocène ». « *Il faut se souvenir que la datation des roches fait appel à l'analyse des zircons qu'elles contiennent, des minéraux très résistants qui peuvent être âgés de plusieurs milliards d'années.* »

Des découvertes fondamentales, « *pour une grande partie non intuitives* », ont été obtenues grâce à la minéralogie. Ainsi, l'analyse des gisements de fers enrubannés a permis d'établir l'évolution du niveau d'oxygénation de la Terre au cours des âges : « *Au départ en présence des seuls CH₄ et CO₂, l'augmentation de la concentration de l'oxygène disponible dans l'océan, par suite de la photosynthèse cyanobactérienne, en a progressivement fait un milieu oxydant.*

L'oxygène disponible a oxydé les énormes couches d'oxydes de fer, les BIFs (banded iron formation). Une fois que tout a été oxydé, l'oxygène libre a servi à créer l'atmosphère terrestre. »

Il y aussi, désormais, l'exploration des origines de la vie. De quoi se nourrissaient les premiers organismes vivants ? Difficile à croire, mais certains minéraux, comme l'olivine, sont des substrats pour les bactéries. « *La biominéralisation est un sujet en pleine expansion, notamment ici, à l'IMPMC, qui possède un laboratoire de microbiologie intégré. Les bactéries sont capables de pousser à la surface de minéraux, mais aussi de les précipiter, et même de les fractionner. Physiciens et biologistes ont une approche complémentaire des interactions minéral/organisme vivant : les premiers parlent en termes d'échanges électroniques, tandis que les seconds s'interrogent sur ce qui*



© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau

peut pousser ou pas et, grâce au séquençage, sur la nature des sites impliqués dans ces interactions. »

Dans la nature, les exemples de biominéralisation sont foison : ainsi, les tourbières sont des pièges à uranium car elles contiennent des bactéries qui le précipitent. Autre exemple : les stromatolithes, qui sont les roches les plus anciennes ayant potentiellement hébergé les premières traces de vie, ont aujourd'hui leur équivalent dans des patates de corail qui hébergent des cortèges de bactéries capables de fabriquer des minéraux. Ces observations donnent définitivement l'idée d'un minéral moins inerte qu'on le pensait.

C comme cosmochimie

Historiquement très impliqué dans la pétrologie des météorites, l'IMPMC continue aujourd'hui l'aventure. *« Même si les météorites sont des agrégats hétérogènes et très complexes, les techniques permettant d'aller voir à l'échelle du minéral sont essentielles pour retracer ce qu'elles ont subi, la façon dont elles ont été formées. Aujourd'hui, on recherche aussi les grains présolaires, datant d'avant 4,54 Mds d'années. On peut visualiser des grains qui ne se sont pas formés dans la nébuleuse protosolaire, mais sont peut-être le fruit de l'explosion d'une étoile proche de notre système solaire peu avant sa formation. L'analyse de ces minéraux et de ces objets uniques a donné une nouvelle orientation au laboratoire, d'où l'ajout de la mention « cosmochimie » début 2014... »* Certains instruments du laboratoire ont également analysé des poussières d'une comète et des particules interstellaires collectées lors de la mission *Stardust*. Il y a également beaucoup d'attente autour de l'analyse des informations transmises par le robot *Philae*, qui s'est posé sur la comète Tchouri le 13 novembre dernier, les comètes ayant pu apporter une grande partie de l'eau sur Terre... *« Une chercheuse du laboratoire collabore également à la mission Curiosity, et l'IMPMC a été sélectionné pour participer, au travers de l'instrument Supercam, à l'opération Mars 2020, à laquelle il apportera son savoir-faire en matière de spectroscopie Raman. »*

Une chose est sûre, la fascination des chercheurs pour les minéraux reste intacte. *« La minéralogie renaît toujours de ses cendres : à chaque fois qu'elle s'intéresse à quelque chose de nouveau, elle crée une nouvelle discipline. »* Et les scientifiques ne sont pas les seuls à succomber : les minéraux sont une

formidable source d'inspiration pour les artistes et les architectes, mais aussi pour les adeptes de la lithothérapie ! À leur décharge, l'observation de certains minéraux a de quoi étonner, comme cette macle de staurolite, un aluminosilicate de fer et de magnésium, présentant à sa surface une forme de croix grecque... quasi parfaite.



© Collection des minéraux de l'IMPMC - J.-P. Boisseau

**Entretien réalisé par
Emmanuelle Chollet**

En route vers un *open access* institutionnel ?



© DR



© DR

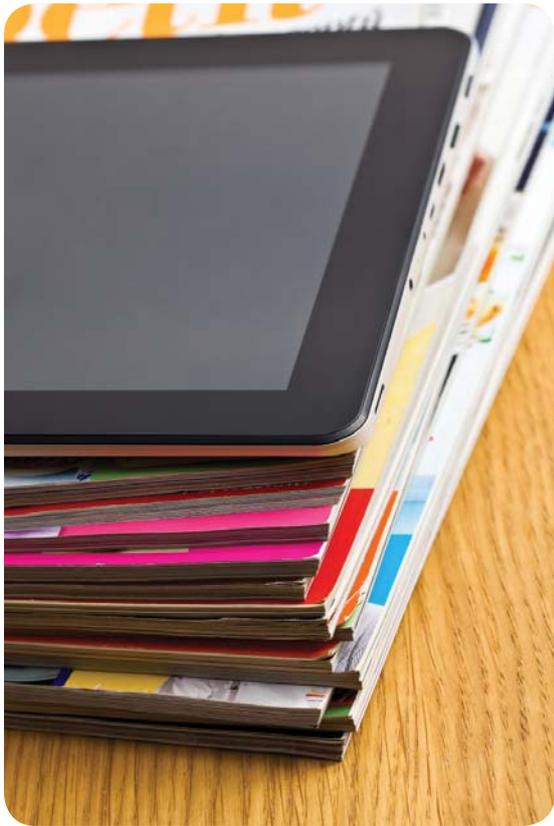
La recherche se construit sur le dialogue scientifique et progresse en s'appuyant sur les travaux antérieurs. En ce sens, Internet a considérablement facilité le partage des connaissances en favorisant un accès plus large et plus rapide aux publications. Toutefois, cet accès ne s'est pas totalement démocratisé, car les publications scientifiques ont un coût de consultation non né-

gligeable. C'est dans ce contexte que l'Académie des sciences a installé un groupe de travail dont la réflexion s'est achevée par la parution, le 27 octobre dernier, des *Nouveaux enjeux de l'édition scientifique*. Jean-François Bach et Denis Jérôme, animateurs du groupe de travail, commentent les points les plus importants de ce rapport pour *La Lettre*.

Qu'en est-il, aujourd'hui, des modalités de publication/consultation en France ?

Le modèle actuel est celui du lecteur/payeur. Dans notre pays, il existe une centralisation des abonnements assurée par le consortium Couperin, un organisme qui collecte l'ensemble des demandes des organismes et universités, négocie les prix avec les éditeurs et rediffuse les journaux. Globalement, le budget de la recherche publique consacré au paiement des abonnements est de l'ordre de 100 millions d'euros. Or cette situation interroge à deux titres : d'une part, la communauté scientifique paie pour consulter des articles qu'elle produit elle-même, en majeure partie avec des fonds publics et qu'elle fait évaluer gratuitement par les pairs. D'autre part, à l'ère d'Internet, les gens considèrent de plus en plus que tout doit être en accès libre et gratuit : ce principe doit-il prévaloir pour la connaissance scientifique ?

Cet accès libre, ou *open access*, existe en fait déjà, mais sous des formes peu satisfaisantes. De plus, une certaine ambiguïté s'est développée autour du terme *open access*. Les « archives ouvertes », dont l'Académie reste un fervent défenseur, permettent la mise en ligne de prépublications avant la soumission des articles (seule la revue *Science* y met un embargo) ; cependant, il s'agit, par définition, de publications qui n'ont pas été évaluées par un comité de lecture, elles ne sont pas citables, et sont difficilement traçables



© Jiri Hera-Fotolia

par les moteurs de recherche. De plus, bien que très utilisée par les sciences dures, cette procédure n'a pas les faveurs de la recherche biomédicale. La Commission européenne, quant à elle, encourage ce type d'*open access* en imposant aux chercheurs le dépôt des travaux réalisés grâce à des financements européens : « *La Commission européenne souhaite [...] que les informations scientifiques financées par des fonds publics soient mises en ligne, sans frais supplémentaires, à la disposition des chercheurs européens, des entreprises innovantes et des citoyens, tout en assurant une conservation à long terme de ces informations.* »

Autre solution, l'*open access* vert : il s'agit de rendre un article, une fois édité, disponible en accès libre après une période d'embargo - au moins 6 mois - imposée par la revue dans laquelle il est paru. Cette formule n'est pas non

plus entièrement satisfaisante, car elle donne accès à l'information évaluée avec retard. De plus, une généralisation de ce modèle pourrait susciter le désabonnement des équipes de recherche les moins dotées, qui préféreraient attendre la fin de l'embargo pour consulter gratuitement les articles.

On le voit, aucun de ces modèles d'accès aux publications ne remplit les critères que l'Académie des sciences juge indispensables à la construction d'une recherche de qualité : l'immédiateté et la gratuité, pour tous, de l'accès à une connaissance évaluée et certifiée.

L'Académie des sciences propose un « *open access* institutionnel » : de quoi s'agit-il ?

Les éditeurs ont proposé une formule ultralibérale, l'*open access* gold, qui prévoit un accès libre et immédiat aux publications à condition que le chercheur auteur de l'article, et non plus le lecteur, paie les frais d'édition, les APC (*Author Processing Charges*). Comment évaluer les coûts réels de ces APC, pour ne pas laisser la porte ouverte à la seule loi du marché ?

En France, avec 105 millions d'euros consacrés annuellement aux publications et une production d'environ 100 000 articles par an, le prix de la publication d'un article reviendrait à 1 000 euros en moyenne. Ce coût semble raisonnable, mais ne concerne pas les revues « de prestige » (type *Nature* et sa famille), dont la politique



est de n'accepter que 5 % des articles soumis, soit 10 fois moins que les autres (50 % d'acceptation pour *PLOS*). Pour que les éditeurs de ces revues de prestige rentrent dans leurs frais, on estime que les APC devraient passer de 1 000 euros à 10 000 euros, ce qui pose un problème : mis à part les laboratoires riches, qui pourra publier ?

L'Académie des sciences estime que l'on ne peut pas laisser le chercheur seul face aux exigences de l'éditeur. Elle propose donc un contrôle du coût de la publication avec la création d'un *open access* institutionnel, dans lequel le payeur est bien l'auteur, mais où les APC sont négociées au niveau national. Ce modèle prévoit le transfert intégral du budget d'abonnement des laboratoires aux revues scientifiques vers un budget d'aide à la publication. Un organisme tel que Couperin deviendrait une « centrale d'achat de droits à publication ouverte », responsable des négociations des frais de publication avec chacune des revues homologuées, c'est-à-dire présentant des garanties, notamment en termes de qualité du *peer reviewing*. Des initiatives d'accès libre allant dans le même sens ont débuté entre les instituts Max-Planck en Allemagne et l'éditeur Springer.

Ce modèle devrait contenter toutes les parties. Les éditeurs conserveraient leur marché, les articles continuant à bénéficier du travail éditorial

*De l'importance, ou non,
du facteur d'impact...*

Aujourd'hui, la portée d'un travail semble moins liée à sa valeur intrinsèque qu'au facteur d'impact - nombre moyen de citation des articles - de la revue dans laquelle il a été publié. On assiste ainsi à une course effrénée pour publier dans les revues « de prestige » à fort impact, notamment dans les pays où l'évaluation des chercheurs conditionne le maintien de leur poste ou le montant de leur salaire. De son côté, la presse a tendance à survaloriser les résultats des études publiées dans ces revues.

Or ce phénomène a des effets pervers, notamment celui de privilégier la recherche dans des domaines « à la mode » - plus vendeurs ? -, voire d'inciter à la commission de fraudes aux résultats. Des voix se sont élevées contre cette toute-puissance du facteur d'impact : les jurys des bourses de l'*European Research Council*, par exemple, ont l'interdiction de le prendre en compte dans leur évaluation.

Si les articles sont en accès libre, disponibles immédiatement et correctement indexés par les moteurs de recherche, ils devraient gagner en visibilité au niveau mondial - l'échelle d'Internet. Effet collatéral positif de l'*open access* institutionnel proposé par l'Académie des sciences : visible et donc consulté, un article serait alors cité selon sa qualité, et non plus selon la seule réputation de la revue qui le publie...





© iQoncept - Fotolia

nécessaire à la mise en valeur des résultats de recherche ; quant à l'accès libre, il deviendrait une réalité, y compris dans les pays les moins riches. Il est important de rappeler qu'au niveau mondial, on estime que 80 % à 85 % de la publication scientifique est assurée par une dizaine de pays seulement. Si tous ces états adoptaient simultanément ce modèle auteur/payeur, la grande majorité des publications serait donc disponible en *open access*. Cela suppose bien sûr qu'ils se concertent à ce sujet (pourquoi pas lors d'un « G8 des sciences » ?)

et adoptent une position commune. Et moyennant une négociation commerciale, au niveau supranational, entre états et éditeurs, on pourrait même parvenir à ce que la totalité des publications soit en accès gratuit et immédiat pour tous. Au plus grand bénéfice des pays émergents ou en développement, mais aussi, et cela devrait constituer une incitation forte à adopter ce modèle, des chercheurs auteurs eux-mêmes, qui verront croître de façon exponentielle la visibilité de leurs travaux !

Mais comment passer au système prôné par l'Académie ?

Une solution assez simple consisterait à calculer le total des APC payées par un laboratoire pour publier l'année N, et à déduire ce montant de la facture d'abonnement de ce même laboratoire l'année N+1. La transition du modèle lecteur/payeur au modèle auteur/payeur s'effectuerait ainsi de façon progressive.

Toutefois, ce dispositif ne règle pas le problème du manque à gagner, pour les éditeurs, du désabonnement inéluctable de la recherche privée si un vrai *open access* est instauré. Car si les industriels lisent beaucoup la littérature scientifique - on estime que 20 % des revenus des éditeurs proviennent des abonnements du secteur privé -, ils y contribuent peu : de fait, ils publient essentiellement des brevets. Peut-être la solution est-elle de compenser cette perte sèche - estimée à 10-15 millions d'euros - par un prélèvement d'un montant égal sur le crédit impôt recherche, reversé aux éditeurs après négociation ?

Entretien réalisé
par Emmanuelle Chollet

Pour en savoir plus

- Les nouveaux enjeux de l'édition scientifique. Académie des sciences, octobre 2014. Disponible sur http://www.academie-sciences.fr/presse/communique/rads_241014.pdf.

Quand les scientifiques et les parlementaires dialoguent



© B. Eymann - Académie des sciences

Dominique Meyer

Dominique Meyer, membre de l'Académie des sciences, et **Anne Bernard**, chargée de mission

Politique et science interagissent constamment. Les acquis scientifiques changent, de manière parfois imperceptible, la vision du législateur, et, réciproquement, les scientifiques sont marqués par les choix politiques. Cependant, les politiques et les scientifiques conviennent qu'ils ne se connaissent pas assez, alors qu'ils auraient beaucoup à apprendre de leurs échanges. Dans ce but, l'Académie des sciences et l'Office parlementaire des choix scientifiques et technologiques (Opecst) ont mis en place, en 2005, le programme « Jumelages », qui permet à des parlementaires, des membres de l'Académie des sciences et des jeunes chercheurs de se rencontrer et de dialoguer, dans des conditions privilégiées.

Le trinôme : un parlementaire (député ou sénateur), un membre de l'Académie des sciences et un jeune chercheur

Douze à quinze trinômes, véritables clés de voûte du programme, sont constitués à chaque session sur la base du volontariat. Le président de chacune des deux assemblées législatives lance un appel aux élus, l'Académie fait de même vis-à-vis de ses membres. L'académicien demande sa participation à un jeune chercheur de son laboratoire. L'un d'eux nous a confié : « Ces jumelages sont une initiative remarquable qui va bien au-delà de la connaissance ou reconnaissance mutuelle. J'avoue être un citoyen chanceux d'avoir pu y participer. »



Le programme de jumelages jette des passerelles entre les mondes scientifique et politique. En ce sens, il est exemplaire de la volonté de l'Académie de favoriser le décroisement de la science. Ici le trinôme Jacques Lucas, membre de l'Académie des sciences et professeur émérite à l'université de Rennes, Marcel Rogemont, député de l'Ille-et-Vilaine, et Johann Troles, jeune chercheur et professeur à l'université de Rennes 1 (2013)

Quelques jours dans une année

Ce programme de jumelages permet aux parlementaires et aux scientifiques de découvrir leurs univers réciproques, en trois étapes :

- les scientifiques sont reçus pendant deux jours au Sénat et à l'Assemblée nationale, où ils sont initiés à de nombreux aspects du fonctionnement du parlement. Lors de cette première étape, les jumelés commencent à se connaître. Selon un sénateur, « *ce qui est merveilleux lors de ces premières journées au parlement, c'est de découvrir les personnalités scientifiques avec lesquelles on est jumelé* » ;
- chaque membre de l'Académie accompagné d'un jeune chercheur organise un programme d'une journée pour recevoir, dans son laboratoire, le parlementaire avec lequel il est jumelé. Pour un membre de l'Académie des sciences, il s'agit là « *d'une occasion exceptionnelle pour les académiciens d'établir des liens avec les parlementaires pour leur montrer combien la science, ses progrès et ses enjeux pour la société les concernent au plus haut point* » ;
- l'académicien et son jeune chercheur sont accueillis par leur parlementaire dans sa circonscription électorale et découvrent ainsi la vie de cet élu à l'échelle locale.

Un succès

De 2005 à 2013, six sessions de jumelages ont eu lieu, reposant sur la constitution et le dynamisme de 74 trinômes. Ces jumelages permettent des contacts personnels informels durables, qui à l'occasion se concrétisent de diverses façons : rédaction de rapports parlementaires, auditions d'experts scientifiques devant les assemblées législatives, mise en commun d'efforts en faveur de l'enseignement des sciences de la sensibilisation de collégiens et lycéens aux métiers de la recherche.

La septième série de jumelages sera lancée le 31 mars 2015 au Sénat et le 1^{er} avril 2015 à l'Assemblée nationale.



Parlementaires, membres de l'Académie des sciences et jeunes chercheurs reçus par Claude Bartolone, président de l'Assemblée nationale (au centre) à l'Assemblée nationale le 30 janvier 2013

Les élections à l'Académie des sciences : comment ça marche ?

Le 18 novembre dernier, dix scientifiques ont été élus à l'Académie des sciences. Ils seront reçus sous la coupole de l'Institut de France le 16 juin 2015. Mais comment devient-on académicien ? Retour sur un processus d'élection qui dure presque une année, et mobilise l'ensemble des académiciens autour d'un objectif unique : renforcer les capacités de l'Académie à assurer ses missions au service de la promotion des sciences.

Un processus multiétape

Les propositions de candidatures émanent exclusivement de membres de l'Académie : il n'y a pas de candidatures spontanées. Commence alors le processus d'élection proprement dit, avec :

- l'établissement de la liste des candidats, la définition de la *commission de mise en lignes* chargée de les classer et la répartition des candidats entre ces commissions ;
- la constitution des commissions composées de membres des sections relevant du domaine de chaque poste. Afin de garantir l'impartialité des travaux, le président de chaque commission est issu d'une section étrangère à la thématique du poste ouvert ;
- la constitution d'un dossier pour chaque candidat et son exposé, devant la commission, par son *présentateur* - qui le défend - et un *rapporteur* - qui donne un éclairage plus distancié sur le candidat, et n'est pas nécessairement spécialiste du sujet. Ces deux académiciens sont différents du *nominateur*, qui a proposé le candidat ;
- le classement des candidats par chacune des commissions, soit en 1^{re} ligne - pour ceux ayant obtenu la majorité des suffrages -, soit en 2^e ligne - avec éventuellement des *ex aequo* ;
- le vote en *Comité secret* : pour chaque poste, le membre élu est celui qui a obtenu la majorité absolue des votes au cours de cette séance plénière.

Dernière étape, incontournable, avant la réception officielle des nouveaux élus : l'approbation des élections par le président de la République, et la publication du décret officiel.

Une déontologie réaffirmée

Au cours des trois dernières années, le *Comité Science, éthique et société* de l'Académie s'est penché sur la question des règles déontologiques prévalant pour l'élection de ses nouveaux membres. Sa réflexion a abouti à des préconisations auxquelles ont adhéré l'ensemble des académiciens, et qui rythment désormais les sessions d'élections à l'Académie.

Il s'agit, notamment, d'améliorer encore le repérage des candidats, en veillant à élargir le cercle de recherche et à augmenter la représentation des disciplines encore en sous-effectif. Autre étape décisive : l'exposé des dossiers des candidats devant la commission *ad hoc*. Les membres de la commission ne peuvent être spécialistes de tous les sujets : c'est bien des présentations qu'en feront le présentateur et le rapporteur que dépendra leur opinion sur le bien-fondé du choix d'un candidat à rejoindre l'Académie. Dans ce sens, les recommandations du comité d'éthique sont très claires : l'indépendance du rapporteur, notamment, doit être exemplaire ; il est désigné par le délégué de section, et ne peut avoir cosigné d'article avec le candidat dans les 5 ans précédant la session d'élection.

Quant à la mise en lignes elle-même, il paraît souhaitable que les académiciens ayant des intérêts directs avec les candidats s'absentent pendant les interventions du présentateur et du rapporteur, ainsi que pendant la discussion qui leur succède. En revanche, ils participent à la discussion générale et au vote. Inversement, il semble indispensable que le présentateur et le rapporteur participent aux discussions et au vote, afin de ne pas priver le débat des avis les plus compétents sur le sujet.

E.C.



© Institut de France

Dix nouveaux élus en 2014

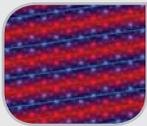
Le Comité secret du 18 mars 2014, après discussion et sur proposition du Bureau et de la Commission électorale, réunie les 18 mars et 10 juin 2014, a décidé la création de 10 postes dans des disciplines qu'il convenait de renforcer. Le 18 novembre 2014, ces postes ont été pourvus par 10 scientifiques de renom :



© Gérard Biot - Institut de France

- Sciences de l'information et médecine (poste *senior*) : Nicholas Ayache, Institut national de la recherche en informatique et automatique, Nice, professeur au Collège de France ;
- Chimie et physique des polymères (poste *senior*) : Ludwik Leibler, Centre national de la recherche scientifique, École supérieure de physique et de chimie industrielles de Paris ;
- Chimie, physique, biologie (poste *junior*) : Thomas Lecuit, Centre national de la recherche scientifique, Institut de biologie du développement, Marseille ;
- Automatique et contrôle (poste *senior*) : Jean-Michel Coron, professeur à l'université Pierre-et-Marie-Curie, Paris ;
- Statistiques, datamasse (poste *junior*) : Stéphane Mallat, professeur à l'École normale supérieure, Paris ;
- Paléontologie (poste *senior*) : Philippe Janvier, Centre national de la recherche scientifique, Muséum national d'histoire naturelle, Paris ;
- Nanomédecine, nanomédicaments (poste *senior*) : Patrick Couvreur, professeur à l'université Paris-Sud, Chatenay-Malabry ;
- Évolution (poste *junior*) : Olivier Voinnet, Centre national de la recherche scientifique, professeur à l'*Institute of Agricultural Sciences*, ETH-Zurich ;
- Intersection (2 postes *junior*) : Antoine Georges, professeur au Collège de France et à l'École polytechnique, Paris et Saclay - Thomas Bourgeron, Centre national de la recherche scientifique, Institut Pasteur, professeur à l'université Paris-Diderot.

À l'issue de leur élection, les nouveaux membres choisissent l'une des 8 sections de l'Académie à laquelle ils souhaitent être rattachés. Une présentation détaillée des élus de 2014 fera l'objet d'un article dans le prochain numéro de *La Lettre*, à paraître en juin 2015.



p 23

Structure aperiodique, résultant d'une mise en ordre à 4 dimensions, dans un cristal de molécules bistables

© Inserm - Éric Collet



p 27

Structure tridimensionnelle d'un fragment d'ADN

© Inserm - Bruno Villoutreix



p 28

Observation en lumière polarisée de cristaux de rénine humaine

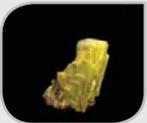
© Inserm - Jean-Paul Mornon



p 30

Cristal d'un inhibiteur du transport de la dopamine

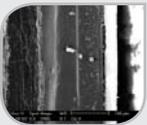
© CNRS Photothèque - Noël Pinaud



p 32

Novacekite

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 35

Section d'une cellule lithium/électrolyte polymère/cuivre.

© CNRS Photothèque



p 36

Microscope électronique en transmission haute résolution équipé d'une microanalyse X et d'une caméra CCD

© CNRS Photothèque - Hubert Raguét



p 39

Spinnelle

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 39

Olivine

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 40

Rutile dans quartz

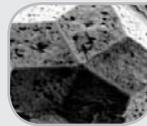
© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 41

Sphalérite sur quartz

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 23

Image de microscopie ionique à balayage d'un grain de quasi-cristal aluminium-lithium-cuivre

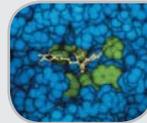
© CNRS Photothèque - Kang Wang



p 28

Phase cristalline liquide d'ADN

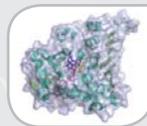
© CNRS Photothèque - Françoise Livolant



p 28

α -amylase pancréatique du porc. Localisation du site actif marqué par l'acarbose

© CNRS Photothèque - Richard Haser



p 32

Structure moléculaire de l' α -N-acétylgalactosaminidase d'Elizabethkingia meningosepticum

© CNRS Photothèque/AFMB - Gerlind Sulzenbacher



p 34

Batteries au lithium maintenues pendant leur utilisation à température contrôlée dans une armoire thermostatée

© CNRS Photothèque - François Jannin



p 35

Molybdénite

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 38

Pyrite

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 39

Béryl aigue-marine

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 39

Topaze

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 40

Zircon

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



p 42

Staurolite (macle)

© Collection des minéraux de l'UPMC - J.-P. Boisseau



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

Directrice de la publication

Catherine Bréchnac

Directoire

Jean-François Bach
Catherine Bréchnac
Alain-Jacques Valleron

Comité éditorial

Jean-François Bach
Catherine Bréchnac
Vincent Courtillot
Bernard Dujon
Christian Dumas
Marc Fontecave
Uriel Frisch
Étienne Ghys
Denis Jérôme
Michel Le Moal
Bernard Meunier
Daniel Ricquier
Didier Roux
Christophe Soulé
Philippe Taquet
Alain-Jacques Valleron

Rédactrice en chef

Emmanuelle Chollet

Direction artistique

Natacha Oliveira

Impression

Boudard Imprimeur

ISSN 2102-5398

Académie des sciences

23 quai de Conti - 75006 Paris
Tél.: 01 44 41 44 60
www.academie-sciences.fr

