

Nom d'usage : .....LE BAIL..... Prénom : .....Armel.....  
Nom de naissance (si différent) : ..... Date de naissance : .....16 juin 1950.....  
Section du Comité national : .....15.....  
Affectation (code et intitulé de l'unité de recherche) : .....UMR6010... / ...Laboratoire des Oxydes et Fluorures  
Ville : .....LE MANS..... Nom du directeur : .....Marc LEBLANC.....

\*\*\*\*\*

### 1 – Contributions scientifiques

Les travaux effectués ont conduit à 140 publications (dont 27 comme auteur unique) en caractérisation et modélisation du solide, en diffraction des rayons X ou neutrons ou par EXAFS, sur poudre ou monocristal, de composés cristallisés ou d'amorphes, de fluorures ou d'oxydes.

L'originalité réside dans le fait que ces caractérisations structurales ou microstructurales en chimie du solide ont été permises par des développements personnels spécifiques de nouveaux algorithmes et logiciels, utilisés pour l'interprétation des données de diffraction de poudre de composés cristallisés ou amorphes, le traitement des problèmes de maclages (etc) ou encore dernièrement, la prédiction des structures cristallines. Douze logiciels sont encore distribués en mode « Open Source »: SIZEDIST (estimation de distribution de taille des domaines homogènes de diffraction cohérente), ARIT (méthode de Rietveld, anisotropie des élargissements des raies de diffraction, extraction des intensités par "méthode Le Bail"), ARITVE (modélisation de la structure des amorphes), HKLGEN (calcul de listes d'indices de Miller), OVERLAP (traitement du chevauchement des réflexions d'un diagramme de poudre), TMALE (affinement de structure sur monocristal en dépit d'un maillage), STRUVIR (représentation graphique VRML), NOCHAOS (construction de modèles de structure pour amorphes), GLASSVIR (représentation graphique VRML pour amorphes), ESPOIR (détermination de structure sur poudre dans l'espace direct), McMaille (indexation des diagrammes de poudre), GRINSP (prédiction de structures inorganiques).

Les travaux au plus fort impact scientifique concernent les méthodes de détermination de structure *ab initio* par diffractométrie des poudres. Environ 600 structures (plus de 50% du total) ont été déterminées d'après des intensités extraites de diagrammes de diffraction de poudre par la "méthode Le Bail" (dont une soixantaine au Mans), incorporée dans la plupart des codes de type Rietveld (GSAS, Fullprof, WinMPROF, RIETAN, TOPAS, etc). L'article le plus cité (>600 fois dans la Science Citation Index) s'intitule "Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-Ray powder diffraction" (A. Le Bail, H. Duroy & J.L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 447-452). C'est aussi l'article le plus cité jamais publié à l'Université du Maine, de très loin, les rares suivants plafonnent à 300 citations.

Le rayonnement international se mesure par 36 invitations à donner des conférences; par le fait que la liste de discussion SDPD (Structure Determination by Powder Diffractometry) créée en 1999 atteint les 650 abonnés (<http://www.egroups.com/list/sdpd/>). En outre, plus de 50 étudiants de niveau PhD (en grande majorité étrangers) se sont inscrits au « SDPD Internet Course » créé en 1999 (<http://sdpd.univ-lemans.fr/course/>). Plus de 4000 fichiers en rapport avec la cristallographie sont téléchargés chaque jour sur le site Web <http://www.cristal.org/> et ses miroirs. La "méthode Le Bail" est maintenant la plupart du temps exploitée sans que cela conduise à une référence bibliographique, simplement citée dans le texte et le résumé des articles scientifiques par "Le Bail fitting" ou "Le Bail method", elle est passée dans le domaine courant. Le nombre réel des articles scientifiques y faisant appel pour diverses raisons est donc très supérieur aux >600 citations du Web of Knowledge (Thomson - ISI). Des articles utilisant des logiciels ayant incorporé la "Le Bail method" se contentent de citer ces logiciels. On ne cite plus non plus les articles originaux de la méthode de Rietveld.

## Choix de 5 de vos publications les plus significatives (références complètes)

- 1) "Inorganic structure prediction with GRINSP." A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 389-395.
- 2) "Trends in structure determination by powder diffractometry." A. Le Bail, *Advances in Structure Analysis*, Ed. : R. Kuzel & J. Hasek, 166-189 (2001).
- 3) "Modelling the Silica Glass Structure by the Rietveld Method." A. Le Bail, *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 39-42 (1995).
- 4) "Accounting for size and microstrain in whole-powder pattern fitting." A. Le Bail, in : *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, R. Snyder, J. Fiala & H. Bunge Editors, Oxford Science Publications, **Chapter 22**, 535-555 (1999).
- 5) "*t*-AlF<sub>3</sub>: Crystal structure determination from X-ray powder diffraction data. A new MX<sub>3</sub> corner-sharing octahedra 3D network." A. Le Bail, J.L. Fourquet and U. Bentrup, *J. Solid State Chem.* **100**, 151-159 (1992).

Production scientifique	depuis le début de votre carrière	dont ces 10 dernières années	dont ces 4 dernières années
Nombre de publications dans des revues avec comité de lecture	100	26	13
Nombre de publications dans des actes de colloque avec comité de lecture	36	16	8
Nombre de logiciels	13	3	2
Nombre de conférences invitées dans des congrès internationaux	36	26	19
Nombre d'ouvrages ou de participations importantes à des ouvrages	4	3	1

## Programme de recherche (titre et résumé)

### Projet SCIV (Structures Cristallines Inorganiques Virtuelles)

Dans un futur encore lointain, le chimiste choisira les composés à synthétiser dans des bases de données de structures cristallines prédites, sur critères de propriétés intéressantes, elles-mêmes prédites. Une connaissance parfaite des lois de la nature devrait nous conduire à cet idéal. La puissance des calculateurs continuant de croître, il devient possible de commencer à concrétiser cette ambition.

Les objectifs et résultats attendus du projet **SCIV** (Structures Cristallines Inorganiques Virtuelles) sont principalement de prédire et répertorier dans une base de données (en accès ouvert) quelques milliers de structures cristallines inorganiques hypothétiques sur 3 ans.

La méthodologie est celle du logiciel Monte Carlo GRINSP (Geometrically Restrained INorganic Structure Prediction - A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 389-395 - <http://sdpd.univ-lemans.fr/grinsp/>). Ce logiciel permet actuellement de proposer des modèles de structures cristallines pour des réseaux N-connectés (N = 3, 4, 5, 6) simples (réseaux de polyèdres à sommets communs, comme dans les zéolithes pour N = 4) ou mixtes (N/N') respectivement pour des composés binaires (types B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlF<sub>3</sub>) ou ternaires (M<sub>x</sub>M'<sub>y</sub>X<sub>z</sub>). Les résultats partiels (>2600 structures virtuelles) de cette première approche sont rassemblés sous forme de fichiers CIF dans la base de données PCOD (Predicted Crystallography Open Database : <http://www.crystallography.net/pcod/>) installée sur un serveur du Laboratoire des Oxydes et Fluorures depuis mars 2004.

Dans le cadre du projet **SCIV**, les capacités du logiciel GRINSP seront étendues aux réseaux de polyèdres connectés par faces et/ou arêtes et/ou sommets, et aux composés quaternaires. Le logiciel sera complété par un algorithme de détection de cavités assurant leur éventuel remplissage automatique par des cations appropriés afin de vérifier une neutralité des charges. La fonction de coût actuelle, basée sur des critères de géométrie idéale, sera doublée de calculs de lien de valence. La prédiction des propriétés physiques des structures hypothétiques et les calculs énergétiques seront abordés au moyen des logiciels *ab-initio* du type WIEN2K, phénoménologiques du type GULP, ou équivalents (SIESTA...). Des tentatives de confirmation d'existence réelle de structures hypothétiques sélectionnées seront effectuées.

Ce projet, déposé à l'ANR (option « projet blanc ») en juin 2005 n'a pas été retenu. Il sera néanmoins mené à son terme, un peu moins vite que prévu, cependant. La banque de données PCOD pourrait afficher >10.000 prédictions avant fin 2006/

## 2 - Enseignement, formation et diffusion de la culture scientifique

### **Enseignement**

- de 15 à 20 heures de cours par an depuis 1992 au niveau Master 2 (méthodes avancées en diffraction de poudre).
- 40 heures équivalent TD par an depuis 1999 calculées pour la prise en charge annuelle de 8 étudiants (niveau PhD) à distance du Diplôme d'Université SDPD (Structure Determination by Powder Diffractometry) (<http://sdpd.univ-lemans.fr/course/>) dont je suis le créateur.

### **Organisation de Workshop**

- 1999 : Ecole thématique : IUCr Kunming Workshop (Chine) – Méthode de Rietveld et détermination de structure par diffractométrie des poudres - seul intervenant avec R.A. Young
- 2000-2006 : Membre des comités de programmes de diverses écoles et workshops de cristallographie en Egypte, au Maroc, en Algérie.

### **Encadrement**

- 1985-1992 : Co-encadrement de 8 thésards au Laboratoire des Fluorures. Contexte : candidatures se limitant à 2-3 thésards par an dans une petite université de province où il est difficile de s'imposer comme directeur de thèse face aux professeurs d'université.
- 1988-1993 : Divers stagiaires espagnols (P. Amoros, R. Ibanez) ou autres pour initiations aux méthodes de détermination de structure sur poudre
- 1994-1995 : Post-doc européen (Bourse "Capital Humain et Mobilité", maintenant renommée bourse Marie Curie) Thomas Hansen, actuellement permanent à l'ILL.
- 1999-2006 : 49 étudiants suivis à distance dans le cadre du diplôme d'université SDPD (Structure Determination by Powder Diffractometry).
- 2001 : Accueil de Xiaolong Chen (Académie des Sciences de Beijing) pendant 3 mois pour une collaboration dans le domaine des déterminations de structure par la méthode des poudres. Grave accident de voiture 15 jours après son arrivée.

### **Diffusion de culture scientifique**

- 1995 : Création d'un site Web spécialisé en cristallographie (<http://www.cristal.org/>)
- 1998 : Organisation du SDPD Round Robin : test en aveugle pour évaluer l'efficacité des méthodes de détermination de structure par diffractométrie des poudres.
- 1998 : Hébergement Web des archives de la liste de discussion sur la méthode de Rietveld, avec moteur de recherche.
- 1999 : Co-fondation avec Lachlan Cranswick de la liste de discussion SDPD (> 450 inscrits à ce jour).
- 2002 : Organisation du SMRR (Search-Match Round Robin) et du SDPDRR-2 (Structure Determination by Powder Diffractometry Round Robin 2).
- 2003/4 : Organisation des UPPWs (Unindexed Powder Pattern of the Week) et proposition des "indexing benchmarks".
- 2005 : Organisation de la "Petition for Open Data in Crystallography" en Mai 2005. Plus de 1500 signatures, dont celle de Richard J. Roberts, prix Nobel.

## 3 - Transfert technologique, relations industrielles et valorisation

### **Contrats**

- 1995 : Contrat de 5000 US\$ avec la société Procter & Gamble (New York) pour une détermination de structure sur poudre.
- 1997 : Contrat de 5000 US\$ avec la société Hydro-Aluminum (Hollande) pour la détermination de structure de  $\alpha$ -NaCaAlF<sub>6</sub>.
- 1999-2006 : Contrats pour recherches sur des composés pharmaceutiques divers, en particulier, analyses quantitatives de mélanges de variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de thalidomide par la méthode de Rietveld
- 2000 : Contrat de 20000 US\$ avec la Compagnie Dupont de Nemours (Richard Harlow, USA) pour améliorer le logiciel ESPOIR de détermination de structure par diffractométrie des poudres (Monte Carlo, recuit simulé, localisation de molécules).

### **Banques de données (disponibles sur un serveur dans mon bureau)**

- 1992 : Création de SDPD-D (Structure Determination by Powder Diffractometry-Database)
- 2003 : Organisation de la "Crystallography Open Database" (COD) : <http://www.crystallography.net/> Prise de risque : lettre de menace reçue de l'ICDD, attaques diverses provenant des monopoles des banques de données CSD, ICSD.
- 2004 : Organisation de la "Predicted Crystallography Open Database" (PCOD) : <http://www.crystallography.net/pcod/>

### **Logiciels (derniers développés)**

- 1999-2001 : programme ESPOIR (détermination de structure dans l'espace direct)
- 2002-2003 : programme McMaille (indexation de diagramme de poudre par méthode Monte Carlo).
- 2004-2006 : logiciel GRINSP (prédiction de structure cristalline)

- sans annexe -

## 4 - Responsabilités collectives et management de la recherche

### **Comités de lecture**

Journal of Applied Crystallography; Acta Crystallographica A, B, C, E; Zeitschrift für Kristallographie; Powder diffraction; Journal of Solid State Chemistry; Solid State Sciences

### **Communauté scientifique internationale**

A diverses reprises, membre de commissions de l'Union Internationale de Crystallographie (Crystallographic Computing Commission, etc).

### **Instances d'évaluation**

Section 33 - Université du Maine (membre suppléant)

### **Management**

**-1990-1995:** Créateur et responsable d'un thème de recherche reconnu au Laboratoire des fluorures. Ce thème n'a été présenté que dans un seul des rapports scientifiques du laboratoire : dissolution autoritaire, conséquence des restructurations forcées, passage obligé du nombre de thèmes de 6 à 3, élimination des thèmes horizontaux (multidisciplinaires) survivance des seuls thèmes verticaux (fluorures cristallins, verres fluorés, oxydes). Prise de risque ? Décapitation sur la place publique.

**-2003-2005:** Principal coordinateur du conseil d'administration de la COD (Crystallography Open Database: <http://www.crystallography.net/>) dont les membres actuels sont Daniel Chateigner, Xiaolong Chen, Marco Ciriotti, Lachlan M.D. Cranswick, Robert T. Downs, Armel Le Bail, Luca Lutterotti, Yoshitaka Matsushita, Peter Moeck, Miguel Quirós Olozábal, Hareesh Rajan, Alexandre F.T. Yokochi. Cette banque de données s'inscrit dans le courant "Open Data" visant à rendre accessibles les données cristallographique de petites molécules et composés inorganiques gratuitement sur le Web (ainsi qu'il est possible pour les protéines avec la base de données PDB). Les membres de la COD échangent des courriers sur une liste de discussion (CRYOD: <http://fr.groups.yahoo.com/group/cryod/>). Dernière action décidée : une pétition lancée en faveur de l'accès ouvert pour les coordonnées atomiques (<http://www.crystallography.net/petition/>).

## 5 - Mobilité

### **Interne**

1974-1976 - Thèse de 3ème Cycle, Rennes. Prise de risque : DEA et thèse de cristallographie après une formation de géologue.

1977-1981 : Séjour professionnel prolongé à l'étranger : maître assistant à l'Université d'Oran, Algérie. Prise de risque : retour de coopération incertain (départ comme non-titulaire).

1981 : Recrutement CNRS (chargé de recherche) au Mans. Prise de risque : il faut être fou pour accepter un poste dans un trou perdu comme Le Mans. Si les évaluateurs prennent en compte le contexte, parvenir à des résultats honorables dans une petite université de province est compliqué par la rareté des opportunités à saisir.

### **Externe**

Pratiquée via l'Internet depuis 1993. A ce propos, l'Internet est un excellent moyen d'irrigation pour certains sujets de recherche méthodologiques (création et suivi de listes de discussion - "faire école" - ou de sites Web spécialisés).

### **Thématique**

1976 : Elargissement des raies de diagrammes de diffraction (thèse de 3ème Cycle). Prise de risque : le sujet est bien loin de la paléontologie, de la sédimentologie, de la pétrologie, etc, etc, étudiées en licence et maîtrise de géologie.

1981 : Verres fluorés : approche de la structure par EXAFS et méthodes de diffraction (R.X., neutrons) (Thèse d'Etat). Prise de risque : à nouveau l'inconnu - synchrotron au Lure, neutrons à l'ILL.

1987 : Méthodes de détermination de structure *ab initio* par diffractométrie des poudres. Prise de risque : moins de 30 structures déterminées *ab initio* sur poudre à ce moment-là (entre 1948 et 1987), plus de 1000 aujourd'hui, la "méthode Le Bail", publiée en 1988 (sans ce nom évidemment, donné ultérieurement par des utilisateurs) n'y est pas pour rien.

2000-2006 : Méthodes Monte Carlo (logiciels ESPOIR, McMaille, GRINSP). Prise de risque : aucune garantie de succès pour un investissement en temps extrêmement considérable. Les articles sont signés d'un unique auteur.

2004-2006 : Prédiction de structures et propriétés cristallines – C'est clairement l'avenir de la chimie du solide : être capable de prévision globale des structures et propriétés de tout ce qui est physiquement et chimiquement possible, afin de choisir les synthèses à réaliser en toute connaissance de cause (pour une application précise). La pertinence de l'objectif me paraît totale: ce sera la fin des méthodes d'investigation qualifiées de "pêche à la ligne". Ce n'est pas pour tout de suite, naturellement, mais il faut s'y atteler dès maintenant. D'après moi, c'est LE grand défi pour la chimie du 21<sup>ème</sup> siècle, nécessitant une approche pluridisciplinaire (appel aux spécialistes des calculs *ab initio* pour classer les modèles structuraux par énergie et prédire les propriétés).