

## Programme non thématique 2005

### APPEL A PROJETS DE RECHERCHE

#### I - FICHE D'IDENTITE DU PROJET

**N°dossier :** :NT05-3\_41490:Le Bail:Armel:

(reprendre la référence qui vous sera attribuée automatiquement par le logiciel de soumission)

Secteur disciplinaire principal (*cf. liste en dernière page de ce dossier*) : Chimie

Autre secteur disciplinaire facultatif (*cf. liste en dernière page de ce dossier*) : Physique

**Titre du projet** (*maximum 120 caractères*)

**Structures Cristallines Inorganiques Virtuelles (Virtual Inorganic Crystal Structures)**

**Acronyme ou titre court** (*12 caractères*)      **SCIV (VICS)**

**Mots-clés** (*la liste des mots-clés sera donnée sur le logiciel de soumission*)

**CSD 3 - Chimie : Chimie théorique**

**CSD 4 - Physique : Théorie - Physique mathématique - Calcul ab initio**

#### **Coordinateur du projet ( Partenaire 1)**

| Civilité | Nom     | Prénom | Laboratoire (nom complet)                           | Type (établissement public, fondation, association, entreprise) |
|----------|---------|--------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| M.       | Le Bail | Armel  | Laboratoire des Oxydes et Fluorures - CNRS UMR 6010 | établissement public                                            |

#### **Autres partenaires<sup>1</sup>**

|    |           |           |                                                            |                      |
|----|-----------|-----------|------------------------------------------------------------|----------------------|
| M. | Calvayrac | Florent   | Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé - CNRS UMR 6087 | établissement public |
| M  | Le Meins  | Jean-Marc | Laboratoire de Matériaux Minéraux UMR CNRS 7016            | établissement public |

#### **Nombre de personnes impliquées dans ce projet (en équivalent temps plein : ETP) :**

Chercheurs et enseignants-chercheurs permanents   1,5  

Post-doctorants déjà recrutés   0   Etudiants   0   Ingénieurs et techniciens   0  

Post-doctorants à recruter   3   Etudiants prévus   1  

**Durée du projet :**      36 mois

**Montant total de l'aide demandée :**   423478 €

(reporter ici le total du tableau D-a)

**Estimation (pour information) du coût complet de la demande :** 809472 €

(reporter ici le total du tableau D-b)

<sup>1</sup> Insérer autant de lignes que nécessaire

## **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  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $AlF_3$ ) ou ternaires ( $M_xM'_yX_z$ ). Les résultats partiels (>1500 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.

## **VICS** **(Virtual Inorganic Crystal Structures)**

In a far future, the chemist will choose compounds to be synthesized in databases of predicted crystal structures, selected for some interesting properties, these properties being themselves predicted. A perfect knowledge of the Nature Laws would lead us to such an ideal situation. The power of computers continuing to grow, it becomes possible to substantiate a bit this ambition.

Goals and attended results of the **VICS** project are mainly to predict and list in a database (in open access) several thousands of hypothetical inorganic crystal structures in 3 years.

The methodology will be that of the Monte Carlo computer program GRINSP (Geometrically Restrained INorganic Structure Prediction - A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 389-395 - <http://sdpd.univ-lemans.fr/grinsp/>). This software allows currently to propose crystal structure models for 3D N-connected frameworks (N = 3, 4, 5, 6) (corner-sharing polyhedra like tetrahedra in zeolites for N = 4) simple or mixed (N/N') respectively for binary compounds (like B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlF<sub>3</sub>) or ternary (M<sub>x</sub>M'<sub>y</sub>X<sub>z</sub>). The very partial results (>1500 hypothetical structures) after one year using GRINSP are gathered as CIF files into the PCOD database (Predicted Crystallography Open Database : <http://www.crystallography.net/pcod/>) installed on a Web server at the Laboratoire des Oxydes et Fluorures since March 2004.

In the scope of the **VICS** project, the ability of the GRINSP computer program will be extended to frameworks of polyhedra sharing faces or/and edges or/and corners, and to quaternary compounds. The software will be completed by an algorithm for the detection of cavities, ensuring their automated packing with appropriate cations so as to provide electrical neutrality. The current cost function, based on ideal geometry criteria, will be improved by bond valence calculations. The physical properties predictions and energy calculations for these hypothetical structures will be approached with programs like WIEN2K (*ab-initio*), GULP (phenomenological), or equivalent ones (SIESTA...). Confirmation of the real existence of selected examples from these hypothetical compounds will be experimentally attempted.

Je déclare exactes toutes les  
informations contenues dans ce  
document

Lu et approuvé, date et signature du  
coordinateur du projet

Le Bail Armel  
30 mai 2005

Visa du Directeur du  
laboratoire

Nom, prénom, date et signature

Leblanc Marc  
30 mai 2005

# Programme non thématique 2005

## APPEL A PROJETS DE RECHERCHE

### II - PRESENTATION DETAILLEE DU PROJET

#### A - Identification du coordinateur et des autres partenaires du projet

Acronyme ou titre court du projet : SCIV

##### A-1 – Partenaire 1 = Coordinateur du Projet

Un coordinateur, responsable scientifique du projet, doit être désigné par les partenaires.

| Civilité <sup>2</sup> | Nom <sup>2</sup>                      | Prénom <sup>2</sup>             |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| ...Mr.....            | .....Le Bail.....                     | .....Armel.....                 |
| Grade <sup>2</sup>    | .....Directeur de Recherche CNRS..... |                                 |
| Mail <sup>2</sup>     | lebaill@univ-lemans.fr                |                                 |
| Tél <sup>2</sup>      | 02 43 83 33 47                        | Fax <sup>2</sup> 02 43 83 35 06 |

|                                                                                                                                                                 |                         |                          |       |                     |               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------|---------------------|---------------|
| Laboratoire <sup>2</sup> (nom complet)                                                                                                                          |                         |                          |       |                     |               |
| Laboratoire des Oxydes et Fluorures<br>Fédération de Recherche Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels                                                 |                         |                          |       |                     |               |
| N° Unité (s'il existe)                                                                                                                                          | .....CNRS UMR 6010..... |                          |       |                     |               |
| Adresse complète du laboratoire <sup>2</sup>                                                                                                                    |                         |                          |       |                     |               |
| Université du Maine, Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010, Avenue O. Messiaen,<br>72085 Le Mans Cedex 9                                           |                         |                          |       |                     |               |
| Ville <sup>2</sup>                                                                                                                                              | LE MANS                 | Code postal <sup>2</sup> | 72085 | Région <sup>2</sup> | Pays de Loire |
| Organismes de tutelle (indiquer le ou les établissements et organismes de rattachement, souligner l'établissement susceptible d'assurer la gestion du projet) : |                         |                          |       |                     |               |
| <u>CNRS</u> - Université du Maine                                                                                                                               |                         |                          |       |                     |               |

##### Principales publications :

Liste des principales publications ou brevets (max. 5) de l'équipe partenaire .

- A. Le Bail, 2005, Inorganic Structure Prediction with GRINSP, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 389-395.
- A. Le Bail, 2004, Geometrically restrained inorganic structure prediction, *IUCr Computing Commission Newsletter* 4, 37-45.
- A. Le Bail, 2004, Powder Pattern Prediction, *IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter* 31, 51-53.
- A. Le Bail, 2004, Monte Carlo indexing with McMaille, *Powder Diffraction*, 19, 249-254.
- D. Balzar, N. Audebrand, M.R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, N.C. Popa, P.W. Stephens, B. Toby, 2004, Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *J. Appl. Cryst.* **37**, 911-924.

<sup>2</sup> Champ obligatoire

## Coordinateur (Partenaire 1)

|                     | Nom     | Prénom | Emploi actuel    | % de temps consacré au projet | Rôle/Responsabilité dans le projet<br>4 lignes max                                                                                             |
|---------------------|---------|--------|------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Coordinateur        | LE BAIL | Armel  | DR CNRS          | 100%                          | Pilotage du projet, conception des algorithmes et programmation du logiciel GRINSP, conception et maintenance de la base de données PCOD       |
| Membres de l'équipe | X       | X      | Thésard<br>MENRT | 60%                           | Thèse demandée pour 2005-2008. Sujet: Structures cristallines inorganiques virtuelles, extension des capacités prédictives du logiciel GRINSP. |
|                     |         |        |                  |                               |                                                                                                                                                |
|                     |         |        |                  |                               |                                                                                                                                                |
|                     |         |        |                  |                               |                                                                                                                                                |

Pour chacun des membres de l'équipe dont l'implication dans le projet est supérieure à 25%, fournir une biographie **d'une page maximum** qui comportera :

A/ Nom, prénom, âge, doctorat, stage post-doctoral, situation actuelle

LE BAIL Armel, 55 ans

Doctorat de 3ème Cycle (1976, Rennes, Analyse des Profils de Raies de Diffraction), Doctorat D'Etat (1985, Le Mans, Structure des Verres Fluorés)

Directeur de Recherche CNRS depuis 10/1990 à l'Université du Maine (Chargé de Recherche CNRS entre 10/1981 et 9/1990)

B/ Autres expériences professionnelles

1977-1981, Maître-Assistant à l'Université d'ORAN, Algérie

1999-2005, Créateur et responsable du DU (Diplôme d'Université) SDPD (Structure Determination by Powder Diffractometry) en enseignement à distance sur l'Internet. 55 étudiants de niveau thèse ou professionnels inscrits en 6 ans.

C/ Liste des 5 publications (ou brevets) les plus significatives des cinq dernières années

- A. Le Bail, 2005, Inorganic Structure Prediction with GRINSP, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 389-395.

- J. Bergmann, A. Le Bail, R. Shirley and V. Zlokazov, 2004, Renewed interest in powder diffraction data indexing, *Z. Kristallogr.*, **219**, 783-790.

- A. Le Bail, P.W. Stephens & F. Hubert, 2003, A crystal structure for the souzalite/gormanite series from synchrotron powder diffraction data, *European Journal of Mineralogy*, **15**, 719-723.

- A. Le Bail, 2002, Methods for integrated intensities extraction in powder diffractometry - Out of prehistory, *Z. Kristallogr.* **217**, 338-340.

- A. Le Bail, 2001, ESPOIR : A Program for Solving Structures by Monte Carlo from Powder Diffraction Data, *Mat. Sci. Forum*, **378-381**, 65-70.

|                                          |             |
|------------------------------------------|-------------|
| <b>Acronyme ou titre court du projet</b> | <b>SCIV</b> |
|------------------------------------------|-------------|

## A-2 : Autres partenaires du projet <sup>3</sup>

Un responsable scientifique de l'équipe partenaire doit être désigné

### Partenaire 2

|                              |                                  |                                    |
|------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| <b>Civilité</b> <sup>4</sup> | <b>Nom</b> <sup>4</sup>          | <b>Prénom</b> <sup>4</sup>         |
| .....Mr.....                 | ...CALVAYRAC.....                | .....Florent.....                  |
| <b>Grade</b> <sup>4</sup>    | ...Maitre de Conférences.....    |                                    |
| <b>Mail</b> <sup>4</sup>     | Florent.calvayrac@univ-lemans.fr |                                    |
| <b>Tél</b> <sup>4</sup>      | 0243832626                       | <b>Fax</b> <sup>4</sup> 0243833518 |

|                                                                                                                                                                        |               |                                 |       |                            |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------|-------|----------------------------|------------------|
| <b>Laboratoire</b> <sup>4</sup> (nom complet)                                                                                                                          |               |                                 |       |                            |                  |
| Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé<br>Fédération de Recherche Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels                                                 |               |                                 |       |                            |                  |
| <b>N° Unité</b> (s'il existe)                                                                                                                                          |               | ...UMR CNRS 6087....            |       |                            |                  |
| <b>Adresse complète du laboratoire</b> <sup>4</sup>                                                                                                                    |               |                                 |       |                            |                  |
| Université du Maine, Faculté des Sciences, Av.Olivier Messiaen                                                                                                         |               |                                 |       |                            |                  |
| <b>Ville</b> <sup>4</sup>                                                                                                                                              | LE MANS Cedex | <b>Code postal</b> <sup>4</sup> | 72085 | <b>Région</b> <sup>4</sup> | Pays de la Loire |
| <b>Organismes de tutelle</b> (indiquer le ou les établissements et organismes de rattachement, souligner l'établissement susceptible d'assurer la gestion du projet) : |               |                                 |       |                            |                  |
| <u>CNRS</u> - Université du Maine                                                                                                                                      |               |                                 |       |                            |                  |

### Principales publications :

Liste des principales publications ou brevets (max. 5) de l'équipe partenaire (définie tableau ci-dessous) au cours des cinq dernières années, relevant du domaine de recherche couvert par la présente demande dans l'ordre suivant : Auteurs (faisant apparaître en souligné les auteurs faisant effectivement partie de la demande), Année, Titre, Revue, N°Vol, Pages. N'indiquez pas les publications soumises.

2002 N. Randrianantoandro, I. Labaye, L. Berger, O. Crisan, M. Grafoute, F. Calvayrac et J.-M. Greneche. "High temperature magnetic behaviour of iron-based nanocrystalline alloys." J.Optoacoustics and Advanced Materials 4 193  
2002 F. Calvayrac, Y. Labaye et J.-C. Gimel. "Un « Beowulf » par des physiciens : choix, problèmes, performances." Tech.Sci.Informatiques 21(10) 1371  
2003 G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Legein et F. Calvayrac. "Electric field gradients in fluoride crystalline powders : correlation of NMR measurements with ab initio calculations." Solid.State Nucl.Magn.Reson. 25/4 241  
2005 F. Calvayrac. "Random number generators and Metropolis algorithm : application to various problems in physics and mechanics as an introduction to computational physics." À paraître dans Eur.Journal of Phys.  
2005 M. Grafoute, Y. Labaye, F. Calvayrac et J. M. Grenèche. "Structure of grain boundaries in nanostructured powders : a Monte-Carlo/EAM numerical investigation." À paraître dans Eur.Journal of Phys.B

<sup>3</sup> Remplir une fiche par équipe partenaire

<sup>4</sup> Champ obligatoire

## Partenaire 2

|                     | Nom       | Prénom  | Emploi actuel    | % de temps consacré au projet | Rôle/Responsabilité dans le projet<br>4 lignes max                                                                                             |
|---------------------|-----------|---------|------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Responsable         | CALVAYRAC | Florent | MdC              | 25%                           | Evaluation des propriétés physiques hypothétiques des composés virtuels, mise au point d'une version du logiciel GRINSP pour calcul parallèle. |
| Membres de l'équipe | X         | X       | Thésard<br>MENRT | 40%                           | Thèse demandée pour 2005-2008. Sujet: Structures cristallines inorganiques virtuelles, extension des capacités prédictives du logiciel GRINSP. |

Pour chacun des membres de l'équipe dont l'implication dans le projet est supérieure à 25%, fournir une biographie **d'une page maximum** qui comportera :

A/ Nom, prénom, âge, doctorat, stage post-doctoral, situation actuelle

-CALVAYRAC-CASTAING Florent , 33 ans,  
 -Doctorat obtenu en 01/1998 à l'UPS Toulouse, spécialité Physique Théorique : « Dynamique non-linéaire des électrons de valence dans les agrégats métalliques »  
 -Stage post-doctoral en 1998 à l'Institut für theoretische Physik II FAI Universität Erlangen (RFA), sous la direction du Prof.Dr.P.-G.Reinhard (développements de la thèse)  
 -Depuis 09/1998 maître de conférences à l'Université du Maine (Le Mans)

B/ Autres expériences professionnelles

-Parallélisation du logiciel ESPOIR avec A.le Bail en 2000 (contrat du Pont de Nemours)  
 -Demande de fonds puis mise en place, exploitation et entretien matériel et logiciel d'un ordinateur parallèle 94 processeurs à la faculté des Sciences du Mans (projet mi-lourd MENRT, région, PPF Surfaces et Interfaces)  
 -Demande d'habilitation puis mise en place d'un DESS (désormais parcours de master pro) « Modélisation Numérique en Physique et Mécanique » (plus de 60 étudiants depuis 2001) : gestion des stages et projets industriels, salle de calcul, logiciels de calculs en mécanique des fluides et éléments finis, interaction avec de nombreuses entreprises régionales et nationales (ACI-Renault VI, Essilor, ...)

C/Liste des 5 publications (ou brevets) les plus significatives des cinq dernières années

2000 F. Calvayrac, E. Suraud, P.-G. Reinhard et C.-A. Ullrich. "Nonlinear electronic dynamics in metal clusters." Phys.Rep. 337 493 (2000) (article cité plus de 60 fois au 01/05/2005)

2002 F. Calvayrac, Y. Labaye et J.-C. Gimel. "Un « Beowulf » par des physiciens : choix, problèmes, performances." Tech.Sci.Informatiques 21(10) 1371

2003 G. Silly, J.-Y. Buzaré, C. Legein et F. Calvayrac. "Electric field gradients in fluoride crystalline powders : correlation of NMR measurements with ab initio calculations." Solid.State Nucl.Magn.Reson. 25/4 241

2005 F. Calvayrac. "Random number generators and Metropolis algorithm : application to various problems in physics and mechanics as an introduction to computational physics." À paraître dans Eur.Journal of Phys.

2005 M. Grafoute, Y. Labaye, F. Calvayrac et J. M. Grenèche. "Structure of grain boundaries in nanostructured powders : a Monte-Carlo/EAM numerical investigation." À paraître dans Eur.Journal of Phys.B

D/ Prix, distinctions

Prix du CNRS aux Olympiades Nationales de la Chimie 1989

|                                          |             |
|------------------------------------------|-------------|
| <b>Acronyme ou titre court du projet</b> | <b>SCIV</b> |
|------------------------------------------|-------------|

## A-2 : Autres partenaires du projet <sup>5</sup>

Un responsable scientifique de l'équipe partenaire doit être désigné

### Partenaire 3

| Civilité <sup>6</sup> | Nom <sup>4</sup>                    | Prénom <sup>4</sup>             |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| .....Mr.....          | ...LE MEINS.....                    | .....Jean-Marc.....             |
| Grade <sup>4</sup>    | ...Maître de Conférences.....       |                                 |
| Mail <sup>4</sup>     | Jean-Marc.Le-Meins@univ-mulhouse.fr |                                 |
| Tél <sup>4</sup>      | 03 89 33 68 82                      | Fax <sup>4</sup> 03 89 33 68 85 |

| Laboratoire <sup>4</sup> (nom complet)                                                                                                                          |          |                          |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------------------------|-------|
| Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée.                                                                                                                  |          |                          |       |
| N° Unité (s'il existe)                                                                                                                                          |          | UMR CNRS 7016.           |       |
| Adresse complète du laboratoire <sup>4</sup>                                                                                                                    |          |                          |       |
| Ecole Nationale Supérieure de Chimie<br>Laboratoire de Matériaux à Porosités Contrôlée UMR CNRS 7016<br>3, rue Alfred Werner<br>68093 MULHOUSE CEDEX            |          |                          |       |
| Ville <sup>4</sup>                                                                                                                                              | MULHOUSE | Code postal <sup>4</sup> | 68093 |
| Région <sup>4</sup>                                                                                                                                             | Alsace   |                          |       |
| Organismes de tutelle (indiquer le ou les établissements et organismes de rattachement, souligner l'établissement susceptible d'assurer la gestion du projet) : |          |                          |       |
| CNRS – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse                                                                                                         |          |                          |       |

### Principales publications :

Liste des principales publications ou brevets (max. 5) de l'équipe partenaire (définie tableau ci-dessous) au cours des cinq dernières années, relevant du domaine de recherche couvert par la présente demande dans l'ordre suivant : Auteurs (faisant apparaître en souligné les auteurs faisant effectivement partie de la demande), Année, Titre, Revue, N°Vol, Pages. N'indiquez pas les publications soumises.

- \* "A Search-Match Round Robin", J.-M. LE MEINS, L.M.D. CRANSWICK, A. LE BAIL, Commission On Powder Diffraction Newsletter, **27**, 32-33 (2002).
- \* "Results and conclusions of the internet based Search/match round robin 2002", J.-M. LE MEINS, L.M.D. CRANSWICK, A. LE BAIL, Powder Diffraction **18** (2), 106-113 (2003).
- \* "Solid-state NMR and X-ray diffraction study of the microporous aluminophosphate AIPO4-ZON", M. ROUX, C. MARICHAL, J.-M. LE MEINS, C. BEARLOCHER, J.-M. CHÉZEAU, Journal of Microporous and Mesoporous Materials, **63 (1-3)**, 163-176 (2003).
- \* "Synthesis of polymer nanocomposite by UV-curing of organoclay-acrylic resins", L. KELLER, C. DECKER, K. ZAHOUILY, S. BENFARHI, J.-M. LE MEINS, J. MIEHE-BRENDLE, Polymer, **45**, 7437-7447 (2004).

<sup>5</sup> Remplir une fiche par équipe partenaire

<sup>6</sup> Champ obligatoire

### Partenaire 3

|                     | Nom      | Prénom    | Emploi actuel | % de temps consacré au projet | Rôle/Responsabilité dans le projet<br>4 lignes max                               |
|---------------------|----------|-----------|---------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Responsable         | LE MEINS | Jean-Marc | MdC           | 25%                           | Prédiction des arrangements ordonnés dans les perovskites lacunaires en oxygène. |
| Membres de l'équipe |          |           |               |                               |                                                                                  |
|                     |          |           |               |                               |                                                                                  |
|                     |          |           |               |                               |                                                                                  |

Pour chacun des membres de l'équipe dont l'implication dans le projet est supérieure à 25%, fournir une biographie **d'une page maximum** qui comportera :

A/ Nom, prénom, âge, doctorat, stage post-doctoral, situation actuelle

- Le Meins, Jean-Marc, 33 ans.

- Doctorat obtenu en janvier 1998, thèse spécialité chimie du solide, « Synthèse, études magnétiques et structurales de fluorophosphates binaires ». Université du Maine (Le Mans).

- 98-99 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche – Université du Maine.

- Depuis 09/99: Maître de Conférences à L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse

B/ Autres expériences professionnelles

C/ Liste des 5 publications (ou brevets) les plus significatives des cinq dernières années

\* "A Search-Match Round Robin", J.-M. LE MEINS, L.M.D. CRANSWICK, A. LE BAIL, Commission On Powder Diffraction Newsletter, **27**, 32-33 (2002).

\* "Results and conclusions of the internet based Search/match round robin 2002", J.-M. LE MEINS, L.M.D. CRANSWICK, A. LE BAIL, Powder Diffraction **18** (2), 106-113 (2003).

\* "Solid-state NMR and X-ray diffraction study of the microporous aluminophosphate  $AlPO_4$ -ZON", M. ROUX, C. MARICHAL, J.-M. LE MEINS, C. BEARLOCHER, J.-M. CHÉZEAU, Journal of Microporous and Mesoporous Materials, **63 (1-3)**, 163-176 (2003).

\* "Synthesis of polymer nanocomposite by UV-curing of organoclay-acrylic resins", L. KELLER, C. DECKER, K. ZAHOUILY, S. BENFARHI, J.-M. LE MEINS, J. MIEHE-BRENDLE, Polymer, **45**, 7437-7447 (2004).

D/ Prix, distinctions

# Programme non thématique 2005

## B - Description du projet

|                                     |                                             |
|-------------------------------------|---------------------------------------------|
| Acronyme ou titre court du projet : | Virtual Inorganic Crystal Structures (VICS) |
|-------------------------------------|---------------------------------------------|

### B-1 – Objectifs et contexte : (2 pages maximum en arial 11, simple interligne)

**General scope** - The final aim of structure prediction should be to announce a crystal structure before any confirmation by chemical synthesis or discovery in nature. The target is to direct chemists work towards the synthesis of compounds with interesting properties, supposing that these physical properties are also predictable. Additionally, an accurate structure prediction allows the calculation of the corresponding powder diffraction data, which can help in novel phases identification, confirming the predictions. Furthermore, if the prediction software is able to use indexed powder diffraction data, a space group, the chemical information, then it is also a tool for structure determination in direct space (but, knowing the cell and the chemical content, this is not really prediction, this is instead structure solution).

**International context** - In a lead article entitled "Structural aspects of oxide and oxysalt crystals", Frank C. Hawthorne [1] wrote, ten years ago: "The goals of theoretical crystallography may be summarized as follow: (1) predict the stoichiometry of the stable compounds; (2) predict the bond topology (i.e. the approximate atomic arrangement) of the stable compounds; (3) given the bond topology, calculate accurate bond lengths and angles (i.e. accurate atomic coordinates and cell dimensions); (4) given accurate atomic coordinates, calculate accurate static and dynamic properties of a crystal. For oxides and oxysalts, we are now quite successful at (3) and (4), but fail miserably at (1) and (2)". Contradictorily, 4 years earlier, one could read the following (C.R.A. Catlow *et al.*): "computational methods can now make detailed and accurate predictions of the structures of inorganic materials" [2]. Who to believe concerning inorganic structure prediction? The fact is that the list of inorganic structure predictions gathered into a book on computer modelling in inorganic crystallography, edited by C.R.A. Catlow in 1997 [3], is quite short, if zeolites are excluded (note: concerning organic molecules, their prediction is at the very beginning as well, as can be observed from the results of recent international blind tests [4]).

If the state of the art had dramatically improved during the 10 past years, we should have established huge databases full of hypothetical structures, and no new real crystal structure would surprise us, since it would correspond to an entry in those databases. Of course, we are far from this expected future stage. Nevertheless, two databases specialized in hypothetical inorganic compounds were proposed in 2004. One is exclusively devoted to zeolites [5], the other includes zeolites and other binary as well as ternary compounds (oxides and fluorides) [6].

A list of structure prediction software, in the inorganic world, is short enough. CASTEP uses the density functional theory (DFT) for *ab-initio* modelling, applying pseudopotentials optimized for plane waves [7]. CRYSTAL uses the Hartree-Fock [8] approach, but it is more a software for electronic structure calculations for periodical systems, which could be applied to the characterization and optimization of (real or) hypothetical structures coming from elsewhere. The structures displayed in the hypothetical zeolites database [5] are produced from a 64 processors machine, calculating non-stop since more than 2 years, generating raw models, annealing them by Monte Carlo method, the selected frameworks being then optimized by means of the GULP computer program (General Utility Lattice Program), written by Julian Gale [9]), using atomic potentials. GULP itself is able to make predictions (the user's manual proposes data for predicting the polymorphs of TiO<sub>2</sub>). Recently, a genetic algorithm was added into GULP so as to generate structure models from the only knowledge of cell parameters and constituting atoms [10] (this being structure solution, not prediction *sensu stricto*), the best models are then relaxed by lattice energy minimization (Born model). With another computer program named G42, a concept of "energy landscape" of chemical systems is developed by Schön et Jansen [11] for structure prediction. SPuDS, is especially dedicated to the structure prediction of the details in perovskites [12]. The AASBU (Automated Assembly of Secondary Building Units) method is developed by Mellot-Draznieks *et al.* [13], applying the commercial package Cerius2 [14] and GULP in a sequence of simulated annealing and energy minimization for the aggregation of more or less large basic structural moieties. Finally, GRINSP [15] is the last born (2005) of these computer programs, produced by the coordinator of the present project. GRINSP applies the knowledge of the common geometrical characteristics of a defined group of crystalline structures (3D frameworks, N-connected, with N = 3, 4, 5, 6, and binary combinations N/N' such as 3/4, 3/6, 4/6, etc), in a Monte Carlo algorithm, allowing to explore a large range of possible models, finding those already known (a proof of efficiency, see the table below), and proposing hypothetical models inside of a given range of cell parameters. With GRINSP, a model selection is made by using a cost function depending on the weighted differences between the ideal and observed interatomic distances for first neighbours M-X, X-X et M-M in compounds with general formulation M<sub>h</sub>M'<sub>v</sub>X<sub>w</sub>. These models may need for further optimization according to the valence bond rules, or energy calculations, but in most

cases, the hypothetical and known cell parameters are close each other to less than 2% when regular polyhedra connected by corners are concerned (tetrahedra, octahedra).

### Comparison of predicted (GRINSP) and observed cell parameters for a few structures:

|                                                                 | Predicted parameters (Å) |        |        |        | Observed parameters (Å) |        |        |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|
|                                                                 | a                        | b      | c      | R(DLS) | a                       | b      | c      |
| Quartz                                                          | 4.958                    | 4.958  | 5.364  | 0.0006 | 4.912                   | 4.912  | 5.404  |
| Cristobalite                                                    | 5.010                    | 5.010  | 6.855  | 0.0010 | 4.969                   | 4.969  | 6.926  |
| Tridymite                                                       | 5.048                    | 5.048  | 8.382  | 0.0043 | 5.052                   | 5.052  | 8.270  |
| Keatite                                                         | 7.525                    | 7.525  | 9.066  | 0.0046 | 7.456                   | 7.456  | 8.604  |
| AHT (zeolite)                                                   | 15.722                   | 9.372  | 8.430  | 0.0088 | 15.8                    | 9.2    | 8.6    |
| EDI (zeolite)                                                   | 6.921                    | 6.921  | 6.410  | 0.0044 | 6.926                   | 6.926  | 6.410  |
| PHI (zeolite)                                                   | 9.993                    | 13.897 | 13.877 | 0.0034 | 9.9                     | 14.1   | 14.0   |
| $\tau$ -AlF <sub>3</sub>                                        | 10.210                   | 10.210 | 7.241  | 0.0159 | 10.184                  | 10.184 | 7.174  |
| Na <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Al <sub>7</sub> F <sub>33</sub> | 10.876                   | 10.876 | 10.876 | 0.0127 | 10.781                  | 10.781 | 10.781 |
| AlF <sub>3</sub> -pyrochlore                                    | 9.667                    | 9.667  | 9.667  | 0.0046 | 9.749                   | 9.749  | 9.749  |

The main problem with these predictions is the CPU time they need. Software proceeding by trial and error (Monte Carlo) are able to profit from parallel calculations using multiprocessors or grid computing on the Internet. On a single processor PC running at 2GHz, GRINSP examines in 24 hours only one chosen combination of chemical elements for only one space group, for random compositions and random cell parameters (< 16 Å), so that a complete search necessitates 230 days !

**Expected outcome** - The prediction of the synthesis conditions would be necessary to the chemist wanting to verify the existence of these hypothetical structures. At least, if the predicted composition corresponds to a ternary or quaternary system, the classical synthesis routes in the solid state may apply. Considering an hypothetical structure predicted by GRINSP and having the formulation [Ca<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>F<sub>21</sub>]<sup>3-</sup>, this suggests to try to synthesize M<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>F<sub>21</sub> (M = Li, Na, K, Rb, Cs). In that case, the tests were not successful, up to now. We can be sure that most of the predictions will be vain, never confirmed, either because they will be unrealistic or because the synthesis of a metastable phase could depend on a precursor (organometallic, hydrate, amorphous) itself not yet existing. The framework with formula [Ca<sub>4</sub>Al<sub>7</sub>F<sub>33</sub>]<sup>4-</sup> proposed by GRINSP, in the above table, really exists with the complete formula Na<sub>4</sub>Ca<sub>4</sub>Al<sub>7</sub>F<sub>33</sub>. Even if we have to wait for decades or centuries for seeing confirmed some hypothetical structures, we believe that structure prediction will represent inevitably an important and increasing part of the future of crystallography and chemistry. Mastering the subject (not really for today) gives a crucial advantage in several directions of research and development in the area of materials science.

### Références

- [1] F. C. Hawthorne, *Acta Cryst.* **B50**, 481-510 (1994).
- [2] C.R.A Catlow & G.D. Price, *Nature* **347**, 243-248 (1990).
- [3] Computer Modelling in Inorganic Crystallography, C.R.A Catlow (ed), Academic Press, (1997).
- [4] W.D.S. Motherwell et al., *Acta Cryst.* **B58**, 647-661 (2002).
- [5] M.D. Foster & M.M.J. Treacy - Hypothetical Zeolites - <http://www.hypotheticalzeolites.net/>
- [6] A. Le Bail - Predicted Crystallography Open Database - <http://www.crystallography.net/pcod/>
- [7] M.C Payne et al., *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [8] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, M. Causa and V. Saunders, CRYSTAL 88. Technical Report Program 577, Quantum chemistry program exchange, Bloomington, Indiana (1988).
- [9] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 629-637 (1997). <http://gulp.curtin.edu.au/>
- [10] S.M. Woodley, in: Application of Evolutionary Computation in Chemistry, R. L. Johnston (ed), Structure and bonding series, Springer-Verlag **110**, 95-102 (2004).
- [11] J.C. Schön & M. Jansen, *Z. Krist.* **216**, 307-325; 361-383 (2001).
- [12] M.W. Lufaso & P.M. Woodward, *Acta Cryst.* **B57**, 725-738 (2001).
- [13] C. Mellot-Drazniek, J.M. Newsam, A.M. Gorman, C.M. Freeman & G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2270-2275 (2000).
- [14] Cerius2, Version 4.2, Molecular Simulations Inc., Cambridge, UK, (2000).
- [15] A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38**, 389-395 (2005). <http://www.cristal.org/grinsp/>

## **B-2 – Description du projet et résultats attendus : (8 pages maximum en arial 11, simple interligne)**

*On décrira le déroulement prévisionnel et les diverses phases intermédiaires ainsi que les méthodologies employées. L'originalité et le caractère ambitieux du projet devront être explicités. L'interdisciplinarité et l'ouverture à diverses collaborations seront à justifier en accord avec l'orientation du projet. La capacité de ou des équipes « porteuse(s) » devra être attestée par la qualification et les productions scientifiques antérieures de leurs membres. Leur rôle dans les différentes phases du projet devront être précisés et la valeur ajoutée des collaborations entre les différentes équipes sera argumentée. Les moyens demandés devront être en accord avec les objectifs scientifiques du projet.*

### **Schedule:**

**The 3 partners are in charged (respectively, simultaneously or sequentially, with synergy) of:**

#### **Partner 1 - Development of the GRINSP algorithm (years 1-3)**

The main job corresponds to the development and improvement of the computer program GRINSP (Geometrically Restrained INorganic Structure Prediction) and of satellite software for the automatization of the processes for models identification before addition in the PCOD database (Predicted Crystallography Open Database). We cannot yet pretend to be sure to generalize the current procedures in GRINSP for generating candidate structures. To succeed in generalizing an algorithm efficient only for building frameworks with corner sharing polyhedra to the building of frameworks with either face-, or/and edge- or/and corner-sharing, in free proportions (random search by Monte Carlo method), is not at all ensured (this is research). The team main forces in equivalent full time (EFT) will have to solve this problem and others (see below) : 8 EFT years, one thesis on 3 years, one post-doc for 2 years, one senior (A. Le Bail). This needs for a careful selection of the candidates to the post-doc and thesis. Succeeding in such a project is brain-dependent, we need crystallographers trained in algorithm conception and development. The task distribution will depend on the individual capacities of the staff members to solve the identified problems, some of them being listed below.

Some special studies to undertake and identified problems to solve:

**a** - Studies of the possibilities for automatic recognition of a structure-type, by means of some finger-print independent of cell parameters, space group, atom-types. The current GRINSP version uses "coordination sequences" (CS) as defined for zeolites (numbers of cations in cationic shells around a given cationic site). This kind of finger-print can be extended to frameworks based on other polyhedra than the tetrahedron, as well as to combinations of two types of different polyhedra (octahedra/tetrahedra, etc). But a new approach has to be defined for polyhedra connections other than by edges. Moreover, coordination sequences are not completely satisfying because some different zeolites were found to show identical CS up to the 10th shell. Investigations are necessary on that question of structure descriptors.

**b** - Once chosen a method for automatic recognition of structure types, it has to be applied to the whole ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). This is a colossal work already undertaken by Bergerhoff et al. having revisited the ICSD and transformed into a new database named SICS (Standardized Inorganic Crystal Structures). In the scope of the VICS project, we have to be able to say if a predicted structure corresponds to a structure-type already known or new.

**c** - Extension of the GRINSP abilities to the connection of polyhedra by faces or/and edges or/and corners.

**d** - Search for holes or tunnels for the insertion of cations in order to produce electrically neutral models. Optimization of these candidate structure according to the valence bond rules and by energy minimization.

**e** - Extension of the prediction abilities to quaternary compounds, and to combinations of up to 3 different types of polyhedra, possibly not regular, and with more than 6 corners, etc.

**f** - The GRINSP principles can be adapted to special researches like the prediction of the forms of ice (with distorted  $\text{HO}_4$  tetrahedra), the prediction of some intermetallic compounds (binary  $\text{M}_x\text{M}'_y$  with each metal M inside of a tetrahedron of M' atoms), any series of compounds that may have common geometrical features which can be described by a specific algorithm.

#### **Partner 2 - Properties prediction (years 2-3), code parallelization (années 1-2)**

Florent Calvayrac, expert physicist in density functional theory applications to various systems (about twenty publications on this subject) and in parallel programming (four publications) is associated to the project in order to exploit predicted structures to predict physical properties, as well as for the optimization of the GRINSP program on multi-CPU or networked workstations. It is necessary to hire a post-doc student during the years 2 and 3 of the project on this properties prediction problem, which is planned to use phenomenological software as GULP or ab-initio programs such as WIEN2K, allowing for the prediction of :

-Mechanical properties (Young's modulus)

- Structure factors in Xray diffraction allowing for a better prediction of diffraction spectra for the predicted structures
- optical properties (IR, visible and close UV optical absorption spectra : about fifteen published papers on this subject, using TD-DFT : time-dependent density functional theory, in non-linear or linear regimes)
- band structure
- conductivity (work in progress)
- magnetic properties (MCMAG program with P.Lacorre)
- ferroelectric and ferroelastic properties (with S.C.Abrahams)
- NMR parameters (recent publication on the subject), EPR, Mössbauer parameters if relevant...

*Properties prediction* : the first task is to develop an automatic interface between the outputs of the GRINSP progra and the input of the prediction software, either phenomenological or ab-initio such as GULP or WIEN2K, SIESTA, etc, or the locally developed programs at our disposal. The setup has to be installed on the "Beowulf" parallel computer of the science faculty in le Mans, and the regional or national supercomputing centers.

All those programs need a certain number of choices to be made and parameters to be entered by the user in order to optimize the structure then predict the properties of a given structure (about fifty choices or parameters in the case of WIEN2K, which, despite extremely intuitive interfaces, makes this work rather tedious if repetitive, and necessitates a lot of attention and a good training). Those choices will therefore be made automatic as a function of GRINSP predictions and outputs. This part of the work can benefit to a large part of the prediction software community.

*Code parallelization* : The programs, exploring a configuration space by generating random transitions between states, in order to find a global optimum with the Monte-Carlo/Metropolis method, will be parallelized in two main ways : first by a "poor's man parallelism" where several searches are simultaneously launched with uncorrelated random number generators such as SPRNG (Scalable Parallel Random Number Generator), then selecting from time to time the optimum state. The other parallelization aspect concerns the computation of the penalty function to be optimized. This latter aspect obviously necessitates more work, and a high-performance interprocessor communication network, but it will give more flexibility and performance to the program. We will also try an optimization algorithm from the "parallel Monte-Carlo" type, where configurations at various fictitious temperatures evolve simultaneously, and are exchanged from time to time in between processors according to a Maxwellian probability, with a Metropolis-like method. One can thus escape from local minima much faster than with the standard, one configuration standard Metropolis method.

First applications for properties predictions will be to virtual  $\text{MX}_3$  (publication submitted) already explored with GRINSP, or of hypothetical nanotubes with  $\text{B}_2\text{O}_3$  formula, or to the hypothetical perovskite derivatives  $\text{MX}_{3-\delta}$  as described in the third partner paragraph below. A way to describe shortly the predicted properties will have to be found for insertions into the CIF files.

It is to be noted that the thesis student co-directed by partners 1 and 2 will be immersed into the cooperative association of two laboratories in a same federative structure at the Le Mans University (Institut de Recherche en Ingénierie Moléculaire et Matériaux Fonctionnels - CNRS FR 2575).

### **Partner 3 - Exploration of promising structures, perovskite derivatives (years 1-3)**

The perovskite type structure  $\text{ABO}_3$  is quite a basic one, in which the connection between octahedra  $[\text{MX}_6]$  is one of the most simple, with a corner sharing of all vertices (3D network, N connected with N = 6). Among the numerous properties of these compounds, one is the capability to accommodate with sub-stoichiometry which is characterised by vacancies on the anionic site, leading to  $\text{ABO}_{3-\delta}$  formula.

The research for new oxygen ion conductors at low temperatures is of actual interest as these materials have numerous important applications in the area of solid state ionics (fuel cells, battery electrodes, sensors, catalysts etc.). For the tailoring and optimization of new materials showing significant oxygen ion conduction at sufficiently low temperature, suitable information on how the mechanism of fast oxygen ion transport proceeds in solids is necessary. In this aim, studies were carried out on oxides with the brownmillerite type. The structure of these compounds can be described starting from a perovskite deficient structure with  $\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3m-1}$  formula ( $m = 2$  for brownmillerite). The presence of oxygen ordered vacancies leads to the formation of 1D channels. Such compounds are the only systems known so far showing transport rates for oxygen ion conduction in stoichiometric quantities operating at room temperature. The electrochemical intercalation of oxygen inside the  $\text{SrMO}_{2.5}$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}$ ) was studied *in-situ* by neutron diffraction [1, 2]. The results show the existence of intermediate phases inside which the vacancies are ordered, leading (for  $M=\text{Fe}$ ) to  $\text{Sr}_m\text{Fe}_m\text{O}_{3m-1}$  stoichiometric phases with  $m = 4$  and  $8$  ( $\text{SrFeO}_{2.75}$ ,  $\text{SrFeO}_{2.875}$  [3]).

The organisation of the vacancies inside such phases takes place between two octahedra planes. The ordering of the oxygen atoms (thus of the vacancies) leads to minor structural modifications against a deficient perovskite structure. These modifications are characterised by weak superstructure reflections which are rather difficult to evidence without neutrons diffraction. In the aim to list the possibilities of vacancies organization according to the stoichiometry of the studied compound, the help of the computer program GRINSP is invaluable. Indeed, several coordinations can be considered for the atoms M in the lacunar plane according to the inserted oxygen rate: tetrahedral (brownmillerite type), square planar ( $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}$  type) and square base pyramid ( $\text{CaMnO}_{2.5+\delta}$  type). *A priori*, the connections are ensured by the sharing of every corner of the polyhedron. The prediction of these connections is probably one of the most relevant tools at the present time to correctly apprehend the inherent structural difficulties in such compounds. It is a key stage in the comprehension of the mechanisms of the conduction by oxygen. First calculations carried out on these phases with GRINSP show very encouraging results with regard to  $m = 2$ . The brownmillerite structure is predicted in the  $\text{Pnma}$  space group. The cell parameters are rather different from those of the phase present in the ICSD database (up to 8% smaller), but calculations support the perfect polyhedrons and this version of GRINSP does not manage interstitial cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) to ensure electrical neutrality and does not take into account yet of the occupation of the available cavities inside of the structure.

Thus it seems that this tool is completely relevant for studies of octahedral and square base pyramids or square planar connections, which are expected in the intermediate phases of oxidation from brownmillerite towards perovskite.

[1] R. Le Toquin, thesis work, University of Rennes (2003).

[2] R. Le Toquin, W. Paulus *et al*, JACS, in preparation.

[3] J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, C. W. Kimball, J. Solid State Chem. **151**, 190-209 (2000).

### Other collaborations or contacts on this subject

Lubomir Smrcok (Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences) has undertaken energy calculations (computer program SIESTA) on the hypothetical zeolites predicted by GRINSP.

Ali Boulif (Laboratoire de cristallographie, Université Mentouri, Constantine, Algérie), experienced conceiver of crystallography computer programs (DICVOL) is interested by contributing to the generalization of the GRINSP software.

Thierry Bataille (LCSIM UMR CNRS 6511, Cristallographie des Poudres et Réactivité des Solides, Institut de Chimie de Rennes) is using GRINSP for the prediction of sulfates, and is interested in being beta-tester for the subsequent versions.

### Originality and ambitious character of the project

It could be objected that the VICS project is too ambitious ! Indeed, the computer program GRINSP in its current version is already able to generate thousands of hypothetical structures, by extending the search systematically to isostructural compounds by cationic/anionic substitution. There is already a satellite computer program (named GRINS) which takes a GRINSP-predicted structure and extrapolates the new cell parameters and atomic position after a chemical element substitution. So that, extending the possibilities up to quaternary hypothetical compounds with various connection modes between polyhedra opens a huge domain with millions of possible structures... Then, it becomes obvious that in fact the project lacks of ambition on the point of view of the staff. We would need hundred of people in order to explore all the chemical combinations. The CSD database is maintained by a 50 or so people team for the insertion of 40.000 new entries per year, that is to say, close to 200 new entries per workable day. The PCOD database is currently fed at low speed : 5 minutes are necessary to the decision process, because no entry is added without a visual inspection. The current 1500 entries in PCOD (including 1000 zeolites) are corresponding to 125 hours of work. Such a job would be quite boring without the interest, for a crystallographer, of a visual discovery of a new nice model, times to times. It is thus understandable that the computer program developments have to be oriented towards a reliable automated decision process for the recognition of a structure-type and its addition into the database.

**Justification of multi-disciplinary and openness to various collaborations**, Capacity and specific parts of the partners, value added by the collaborations:

Crystallography is hardly existing by its own as a recognized isolated science. It is conceived as being multi-disciplinary with parts more inside of physics and other more inside chemistry. We need thus solid state chemists, solid state physicists, quantum theory physicists, experts in high performance calculations and code parallelization.

### **Agreement between the scientific goals and the means requested**

The proposal concerns theoretical fundamental research having obvious practical consequences. However, not much experimental work is necessary for the moment, apart from the confirmations of the most interesting predictions. The requested means are essentially human resources (we need the best brains in this definite topic: crystallography computing) and hardware (high performance computers, servers, compilers).

### **Expected results**

At long term, the PCOD (Predicted Crystallography Open Database) must propose to inorganic chemists two kinds of help:

- help to decision : what to synthesize and why ?

- help to structure solution : phase identification by search/match process using a database of calculated powder patterns or by using other specifications calculated and stored into the database (IR spectra, optical properties, for instance).

At short term, we expect that the observation of the difficulties in the physical properties prediction from only the atomic coordinates of hypothetical compound structures will stimulate fundamental research to progress in that direction which we believe to be essential. An International discussion mailing list on the subject of structure and properties prediction will be opened at the beginning of the project.

### **Propositions d'experts et confidentialité**

- Chaque porteur de projet devra fournir une liste de 3 à 5 noms d'experts français ou étrangers (avec coordonnées complètes : adresse postale et adresse électronique) susceptibles d'évaluer le projet avec lesquels il n'a ni conflit d'intérêt, ni collaborations en cours.
- Les membres du Comité d'évaluation et du Comité stratégique sont astreints à la confidentialité.

With such a topic having very few competitors on an international or national scale, absence of conflict of interest is hard to find. Below is a list of competitors, not always considering the same problems in the same way as in this project.

J. C. Schön,  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstr. 1  
D-70569 Stuttgart,  
Germany  
Email : C.Schoen@fkf.mpg.de

Michael O'Keeffe  
Arizona State University  
Tempe, AZ 85287-1504  
USA  
Email:mokeeffe@asu.edu

M. M. J. Treacy  
Department of Physics and Astronomy  
Arizona State University  
Tempe, AZ 85287-1504  
USA  
Email: Mike.Treacy@asu.edu

J. D. Gale  
Nanochemistry Research Institute,  
Department of Applied Chemistry,  
Curtin University of Technology,  
GPO Box U1987  
Perth WA 6845  
Australie  
Email : J.Gale@curtin.edu.au

M. W. Deem  
Rice University  
6100 Main Street - MS 142  
Houston, TX 77005-1892  
USA  
Email: mwdeem@rice.edu

#### **French team identified working on the structure prediction topic :**

There could be a conflict of interest with a French team at the Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines (UVSQ), Institut Lavoisier, CNRS UMR 8637 (G. Férey, C. Mellot-Drazniek) which could submit a similar project. The conflicts comes from the fact that this team is using mainly a commercial package (Cerius - Accelrys) contrarily to the VICS project (GRINSP is Open Source software, and the PCOD is an Open Data database having no commercial competitor).

## **Programme non thématique 2005**

### **C - Moyens financiers et humains demandés par chaque équipe partenaire du projet**

Chaque équipe partenaire remplira une fiche de demande d'aide selon les modèles proposés ci-dessous (laboratoire public ou fondation ; entreprise ou association) en fonction de son appartenance.

|                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><i>On présentera une brève justification scientifique des moyens demandés pour chacune des équipes impliquées dans le projet.</i></p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Justifications scientifiques des principales dépenses (essentiellement salaires des post-doc qui doivent être suffisamment élevés pour attirer des personnes compétentes, et matériel informatique de pointe compte-tenu des objectifs de développement logiciels et calculs intensifs) :

#### **Equipe 1**

**Personnel** : un post-doc sur deux ans sur le développement du logiciel GRINSP

**Equipement** : 3 PC multi-processeurs (5000€ pièce) à disposition du thésard (co-direction avec équipe 2), du post-doc et du responsable, et 3 PC portables conventionnels (2000€ pièce).

#### **Equipe 2**

**Personnel** : un post-doc sur deux ans sur le développement de prédiction de propriétés

**Equipement** : 2 PC multi-processeurs (5000€ pièce) à disposition du post-doc et du responsable, et 2 PC portables conventionnels (2000€ pièce).

#### **Equipe 3**

**Personnel** : un post-doc sur deux ans sur les prédictions de structure des pérovskites déficitaires

**Equipement** : 2 PC multi-processeurs (5000€ pièce) à disposition du post-doc et du responsable, et 2 PC portables conventionnels (2000€ pièce).

# Programme non thématique 2005

## Fiche de demande d'aide – Laboratoire public / Fondation

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| Acronyme ou titre court du projet | SCIV |
|-----------------------------------|------|

|                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Responsable scientifique (coordinateur ou partenaire) (nom, prénom) : Le Bail Armel |
|-------------------------------------------------------------------------------------|

### Estimation du coût marginal du projet pour le laboratoire :

Les valeurs obtenues dans les cellules du tableau P à W serviront à renseigner le tableau « estimation du coût complet » ci-dessous

|                                                                                        | Année 1  |          |            | Année 2  |          |            | Année 3  |          |            | Total (Euros)     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|-------------------|
|                                                                                        | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total |                   |
| Dépenses de personnel <sup>(1)</sup><br>(catégorie 1) Post-doc<br>(catégorie 2)<br>... | 12       | 4150     | 49800      | 12       | 4150     | 49800      |          |          |            | (P) 99600         |
| <b>Equipements</b> <sup>(2),(4)</sup>                                                  | 15000    |          |            |          |          |            |          |          |            | (Q) 15000         |
| <b>Achats de petits matériels, de consommables etc</b> <sup>(2)</sup>                  | 8000     |          |            | 2000     |          |            | 2000     |          |            | (R) 12000         |
| <b>Prestations de service</b> <sup>(2),(3)</sup>                                       |          |          |            |          |          |            |          |          |            | (S)               |
| <b>Frais de missions</b> <sup>(2)</sup>                                                | 7500     |          |            | 7500     |          |            | 5000     |          |            | (T) 20000         |
| <b>Frais généraux (4 % des dépenses)</b>                                               | 3212     |          |            | 2372     |          |            | 280      |          |            | (U) 5864          |
| <b>Total (Euros)</b>                                                                   | 83512    |          |            | 61672    |          |            | 7286     |          |            | (V) 152470        |
| <b>Aide demandée (Euros)</b>                                                           | 83512    |          |            | 61672    |          |            | 7286     |          |            | <b>(W) 152470</b> |

- (1) Personnel non statutaire directement affecté au projet exprimé en hommes mois. Les dépenses éligibles se limitent aux salaires et aux charges sociales. Pour cet appel les doctorants ne doivent pas être pris en compte.
- (2) Y compris TVA non récupérable.
- (3) Le montant des prestations de service est limité à 50% du montant de l'aide demandée.
- (4) Matériel dont la valeur unitaire est supérieure à 4000 euros HT

### Evaluation (pour information) du coût complet du projet pour le laboratoire

| EQUIPEMENT <sup>(1) (2)</sup> | FONCTIONNEMENT        |                                       |                                                  |                       | TOTAL<br>Equipement +<br>fonctionnement |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
|                               | Dépenses de personnel | Prestations de service <sup>(1)</sup> | Autres dépenses de fonctionnement <sup>(1)</sup> | Total fonctionnement  |                                         |
| (a)                           | (b)                   | (c)                                   | (d)                                              | (e) = (b) + (c) + (d) | (f) = (a) + (e)                         |
| 15000                         | 373560                | 0                                     | 37864                                            | 411424                | <b>426424</b>                           |

- (1) Coût HT majoré le cas échéant de la TVA non récupérable
- (2) Équipement : matériel dont la valeur unitaire est supérieure à 4 000 euros HT
- (3) Dépense du personnel rémunéré par d'autres sources de financement (charges sociales comprises) affecté au projet, au prorata de leur implication dans le projet (y compris les doctorants)
- (4) Taux d'environnement de l'établissement

# Programme non thématique 2005

## Fiche de demande d'aide – Laboratoire public / Fondation

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| Acronyme ou titre court du projet | SCIV |
|-----------------------------------|------|

|                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Responsable scientifique (coordinateur ou partenaire) (nom, prénom) : Calvayrac Florent |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|

### Estimation du coût marginal du projet pour le laboratoire :

Les valeurs obtenues dans les cellules du tableau P à W serviront à renseigner le tableau « estimation du coût complet » ci-dessous

|                                                                                        | Année 1  |          |            | Année 2  |          |            | Année 3  |          |            | Total (Euros)         |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|-----------------------|
|                                                                                        | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total |                       |
| Dépenses de personnel <sup>(1)</sup><br>(catégorie 1) Post doc<br>(catégorie 2)<br>... |          |          |            | 12       | 4150     | 49800      | 12       | 4150     | 49800      | (P)99600              |
| <b>Equipements</b> <sup>(2),(4)</sup>                                                  | 5000     |          |            | 5000     |          |            |          |          |            | (Q) 10000             |
| <b>Achats de petits matériels, de consommables etc</b> <sup>(2)</sup>                  | 2000     |          |            | 4000     |          |            | 2000     |          |            | (R) 8000              |
| <b>Prestations de service</b> <sup>(2),(3)</sup>                                       |          |          |            |          |          |            |          |          |            | (S)                   |
| <b>Frais de missions</b> <sup>(2)</sup>                                                | 2500     |          |            | 5000     |          |            | 5000     |          |            | (T) 12500             |
| <b>Frais généraux (4 % des dépenses)</b>                                               | 380      |          |            | 2552     |          |            | 2272     |          |            | (U) 5204              |
| <b>Total (Euros)</b>                                                                   | 9880     |          |            | 66352    |          |            | 59072    |          |            | (V) 135504            |
| <b>Aide demandée (Euros)</b>                                                           | 9880     |          |            | 66352    |          |            | 59072    |          |            | <b>(W)<br/>135504</b> |

- (1) Personnel non statutaire directement affecté au projet exprimé en hommes mois. Les dépenses éligibles se limitent aux salaires et aux charges sociales. Pour cet appel les doctorants ne doivent pas être pris en compte.  
 (5) Y compris TVA non récupérable.  
 (6) Le montant des prestations de service est limité à 50% du montant de l'aide demandée.  
 (7) Matériel dont la valeur unitaire est supérieure à 4000 euros HT

### Evaluation (pour information) du coût complet du projet pour le laboratoire

| EQUIPEMENT <sup>(1) (2)</sup> | FONCTIONNEMENT        |                                       |                                                  |                       | TOTAL<br>Equipement +<br>fonctionnement |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
|                               | Dépenses de personnel | Prestations de service <sup>(1)</sup> | Autres dépenses de fonctionnement <sup>(1)</sup> | Total fonctionnement  |                                         |
| (a)                           | (b)                   | (c)                                   | (d)                                              | (e) = (b) + (c) + (d) | (f) = (a) + (e)                         |
| 10000                         | 171540                | 0                                     | 25704                                            | 197244                | <b>207244</b>                           |

- (1) Coût HT majoré le cas échéant de la TVA non récupérable  
 (2) Equipement : matériel dont la valeur unitaire est supérieure à 4 000 euros HT  
 (5) Dépense du personnel rémunéré par d'autres sources de financement (charges sociales comprises) affecté au projet, au prorata de leur implication dans le projet (y compris les doctorants)  
 (6) Taux d'environnement de l'établissement

# Programme non thématique 2005

## Fiche de demande d'aide – Laboratoire public / Fondation

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| Acronyme ou titre court du projet | SCIV |
|-----------------------------------|------|

|                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Responsable scientifique (coordinateur ou partenaire) (nom, prénom) : Le Meins Jean-Marc |
|------------------------------------------------------------------------------------------|

### Estimation du coût marginal du projet pour le laboratoire :

Les valeurs obtenues dans les cellules du tableau P à W serviront à renseigner le tableau « estimation du coût complet » ci-dessous

|                                                                                        | Année 1  |          |            | Année 2  |          |            | Année 3  |          |            | Total (Euros)        |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|----------------------|
|                                                                                        | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total | Nbre h/m | Coût h/m | Coût total |                      |
| Dépenses de personnel <sup>(1)</sup><br>(catégorie 1) Post doc<br>(catégorie 2)<br>... | 12       | 4150     | 49800      | 12       | 4150     | 49800      |          |          |            | (P) 99600            |
| Equipements <sup>(2),(4)</sup>                                                         | 10000    |          |            |          |          |            |          |          |            | (Q) 10000            |
| Achats de petits matériels, de consommables etc <sup>(2)</sup>                         | 4000     |          |            | 2000     |          |            | 2000     |          |            | (R) 8000             |
| Prestations de service <sup>(2),(3)</sup>                                              |          |          |            |          |          |            |          |          |            | (S)                  |
| Frais de missions <sup>(2)</sup>                                                       | 5000     |          |            | 5000     |          |            | 2500     |          |            | (T) 12500            |
| Frais généraux<br>(4 % des dépenses)                                                   | 2752     |          |            | 2272     |          |            | 180      |          |            | (U) 5204             |
| Total (Euros)                                                                          | 71552    |          |            | 59072    |          |            | 4680     |          |            | (V) 135504           |
| Aide demandée (Euros)                                                                  | 71552    |          |            | 59072    |          |            | 4680     |          |            | (W)<br><b>135504</b> |

- (1) Personnel non statutaire directement affecté au projet exprimé en hommes mois. Les dépenses éligibles se limitent aux salaires et aux charges sociales. Pour cet appel les doctorants ne doivent pas être pris en compte.  
 (8) Y compris TVA non récupérable.  
 (9) Le montant des prestations de service est limité à 50% du montant de l'aide demandée.  
 (10) Matériel dont la valeur unitaire est supérieure à 4000 euros HT

### Evaluation (pour information) du coût complet du projet pour le laboratoire

| EQUIPEMENT <sup>(1) (2)</sup> | FONCTIONNEMENT        |                                       |                                                  |                       | TOTAL<br>Equipement +<br>fonctionnement |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
|                               | Dépenses de personnel | Prestations de service <sup>(1)</sup> | Autres dépenses de fonctionnement <sup>(1)</sup> | Total fonctionnement  |                                         |
| (a)                           | (b)                   | (c)                                   | (d)                                              | (e) = (b) + (c) + (d) | (f) = (a) + (e)                         |
| 10000                         | 140100                | 0                                     | 25704                                            | 165804                | <b>175804</b>                           |

- (1) Coût HT majoré le cas échéant de la TVA non récupérable  
 (2) Equipement : matériel dont la valeur unitaire est supérieure à 4 000 euros HT  
 (7) Dépense du personnel rémunéré par d'autres sources de financement (charges sociales comprises) affecté au projet, au prorata de leur implication dans le projet (y compris les doctorants)  
 (8) Taux d'environnement de l'établissement

## Programme non thématique 2005

### D - Récapitulatif global de la demande financière pour le projet

Acronyme ou titre court du projet :

#### **a-Total de l'aide demandée**

*(reporter les valeurs (W) des fiches des différents partenaires)*

|                                                  | Aide demandée |
|--------------------------------------------------|---------------|
| Coordinateur (Partenaire 1)                      | 152470        |
| Partenaire 2                                     | 135504        |
| Partenaire 3                                     | 135504        |
| ...                                              |               |
| Total à reporter sur la première page du dossier | 423478        |

#### **b-Estimation (pour information) du coût complet de cette demande**

*(reporter les valeurs (X) des fiches des différents partenaires)*

|                                                  | Coût complet |
|--------------------------------------------------|--------------|
| Coordinateur (Partenaire 1)                      | 426424       |
| Partenaire 2                                     | 207244       |
| Partenaire 3                                     | 175804       |
| ...                                              |              |
| Total à reporter sur la première page du dossier | 809472       |

**Contrats sur les trois dernières années (effectués et en cours)**

| Nom du membre participant à cette demande | % d'implication | Intitulé de l'appel à projets<br>Source de financement<br>Montant attribué | Titre du projet | Nom du coordinateur | Date début -<br>Date fin |
|-------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------------|
|                                           |                 |                                                                            |                 |                     |                          |
|                                           |                 |                                                                            |                 |                     |                          |

**Demandes de contrats en cours d'évaluation <sup>7</sup>**

| Nom du membre participant à cette demande | % d'implication | Intitulé de l'appel à projets<br>Source de financement<br>Montant demandé | Titre du projet | Nom du coordinateur |
|-------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------|
|                                           |                 |                                                                           |                 |                     |
|                                           |                 |                                                                           |                 |                     |

---

<sup>7</sup> Veuillez mentionner ici les organismes auprès desquels vous avez déposé un autre projet, en particulier au GIP ANR, que ce soit comme coordinateur ou comme partenaire. Pour chacun donnez le nom de l'appel à projet, le titre du projet et le nom du coordinateur.

### **Secteurs disciplinaires**

- Sciences et technologies de l'information et de la communication (STIC),
- Sciences pour l'ingénieur,
- Chimie,
- Physique,
- Mathématiques et interactions,
- Sciences de l'univers et géo-environnement,
- Sciences agronomiques et écologiques,
- Biologie et santé,
- Sciences humaines et sociales