

Les lignes FAME et FAME-UHD au service de l'étude de la spéciation des nanoparticules présentes à l'état de trace dans des échantillons environnementaux naturels hétérogènes

Mélanie Auffan¹, Emmanuel Doelsch^{1,2}, Vladimir Vidal¹, Perrine Chaurand¹, Daniel Borschneck¹, Jérôme Rose¹

¹ CEREGE, CNRS, Aix Marseille Univ, IRD, INRAE, Coll France, Aix-en-Provence, France

² CIRAD UPR Recyclage et Risque, Aix-en-Provence, France

Courriel: auffan@cerege.fr

Les nanoparticules qu'elles soient d'origine naturelle, incidentelle ou manufacturée ont chacune une importance majeure dans l'environnement du fait de leurs grandes surfaces spécifiques et de leurs réactivités de surface. Alors que les nanoparticules naturelles jouent un rôle clé dans les processus biogéochimiques, les nanoparticules incidentelles, souvent issues de l'activité humaine, peuvent poser des risques pour l'environnement et les écosystèmes. Les nanoparticules manufacturées, bien que prometteuses pour de nombreuses applications, ont nécessité ces dernières années une évaluation fine de leurs risques environnementaux potentiels en raison de leurs réactivités au contact du vivant. Une meilleure compréhension des interactions de ces nanoparticules avec les écosystèmes (terrestres, aquatiques) et les organismes vivants (e.g. microorganismes, invertébrés, plantes) a donc été cruciale pour évaluer et minimiser les risques environnementaux tout en maximisant les bénéfices pour les technologies associées.

Dans ce contexte, les physico-chimistes, biologistes et écologues ont conçu ces dernières années des études expérimentales permettant de mieux comprendre les risques environnementaux des nanoparticules, expériences produisant des données mécanistiques couvrant plusieurs échelles spatiales et temporelles. Les mésocosmes, par exemple, sont des dispositifs expérimentaux bien adaptés pour simuler des écosystèmes et évaluer la (bio)dégradabilité, la (bio)distribution, la (bio)transformation et les impacts des nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques. Toutefois, l'application de scénarios d'exposition pertinents pose un défi analytique majeur, notamment en ce qui concerne l'identification et la spéciation des métaux à des doses faibles dans des matrices environnementales complexes. Ces 30 dernières années, les progrès réalisés en imagerie (2D et 3D) et spectroscopie d'absorption des rayons X ont considérablement amélioré les limites de détection et la résolution (spatiale et spectroscopique), permettant de déterminer avec précision la spéciation et la distribution des métaux composant les nanoparticules dans les matériaux, sols, sédiments, et diverses matrices biologiques. Les progrès réalisés grâce aux avancées techniques proposées par les lignes FAME et FAME UHD seront illustrés par des exemples concernant le comportement et le devenir de nanoparticules naturelles (e.g. imogolites), incidentelles (e.g. retrouvé dans des déchets organiques) ou encore manufacturées (à base de Ti, Ce, W et Ag).

Métaux dans les fluides hydrothermaux et gisements sur FAME et FAME-UHD

Gleb S. Pokrovski

Equipe GeoExp, Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET), CNRS-UPS-IRD-CNES, Observatoire Midi-Pyrénées, 14 av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France
Courriel: gleb.pokrovski@get.omp.eu

Notre société a besoin de plus en plus de métaux, mais le recyclage ne pourra pas, à lui seul, combler la demande de la transition énergétique pour la plupart d'entre eux. Il est urgent à la fois de mieux gérer les ressources minérales connues et d'en trouver de nouvelles dans la croûte terrestre. Pour cela, il faut appréhender leurs processus de formation contrôlés par les fluides hydrothermaux qui extraient les métaux des roches ou des magmas, les transportent et les déposent de façon concentrée au bon endroit et bon moment, en formant un dépôt économique. Dans ce phénomène complexe, deux points sont essentiels: 1) la solubilité et la spéciation chimique des métaux en phase fluide, et 2) leur statut redox et structural dans le minerai, ainsi que les mécanismes de leur incorporation. Cette connaissance ne peut être acquise en étudiant uniquement les produits finaux des réactions impliquant les fluides; elle requiert des approches expérimentales, théoriques et de spectroscopie in situ.

La spectroscopie d'absorption X (XAS) est au cœur du métier de l'équipe FAME. Depuis 30 ans, les expériences menées sur les lignes CRG FAME et FAME-UHD ont repoussé les limites de notre connaissance des fluides hydrothermaux. Le dispositif unique d'autoclave optique développé par cette équipe a permis des mesures inégalées, à la fois de la spéciation et de la solubilité des éléments chimiques en phase fluide hydrothermale (Fig. 1). Ces expériences ont couvert quasiment la moitié du Tableau Périodique, aboutissant à plus de 80 publications^{1,2}. En outre, le dispositif HERFD-XAS mis en œuvre sur FAME-UHD a permis de sonder les métaux traces dans les minerais. Dans cet exposé, je vous donnerai un 'snapshot' de ces recherches, en prenant pour exemple l'or dans les fluides hydrothermaux et les minéraux de pyrite et d'arsénopyrite. Les avancées de la recherche sur les georessources s'appuient sur une qualité spectrale hors normes offerte par FAME et FAME-UHD, combinées à des modélisations thermodynamiques et moléculaires.

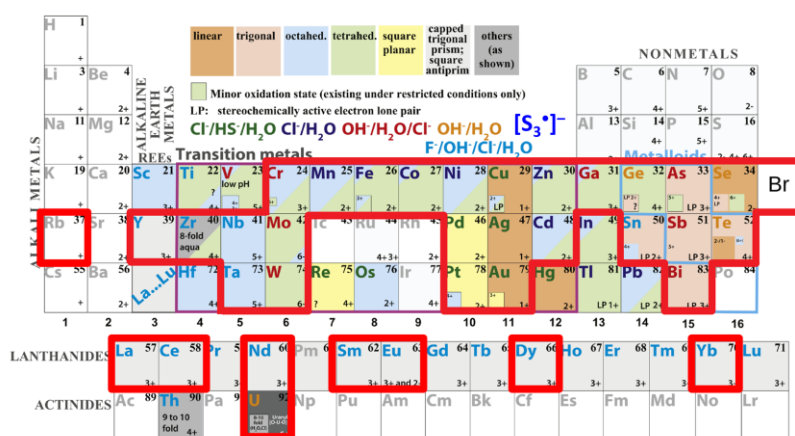


Figure 1: Eléments chimiques (entourés en rouge) dans les fluides hydrothermaux couverts par les expériences menées depuis 30 ans sur FAME et FAME-UHD.

¹ <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/Bibliographie/biblioSiteFame.html>

² <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM16/bibliography.html>



F-CRG
FRENCH COLLABORATING
RESEARCH GROUP



Grenoble, 16 & 17 janvier 2025

Diffraktion des rayons X sur la ligne D2AM, une ligne de lumière dédiée à la science des matériaux réels

René Guinebretière

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315), Université de Limoges

Depuis le milieu des années 90, la ligne de lumière « Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueur d'onde » (D2AM) occupe la sortie BM02 qui est donc sur un élément de courbure. La mise en place de l'EBS a conduit à un changement important de la source primaire disponible sans que ceci impose des modifications substantielles des optiques. Dans son usage classique, le faisceau primaire utilisé en diffraction a une section droite minimale de $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$.

Qu'il s'agisse de poudres, de matériaux massifs ou de couches minces, les matériaux étudiés en diffraction sur la ligne D2AM sont essentiellement des polycristaux et les mesures sont réalisées pour un large part en réflexion à l'aide d'un goniomètre 6 axes qui peut supporter plusieurs dizaines de kilogrammes et est équipé d'une tête goniométrique 2 axes motorisée. Outre la mise en place en 2012 de ce diffractomètre, l'évolution majeure en ce qui concerne la diffraction est l'usage dorénavant quasi-exclusif de détecteurs bidimensionnels. D'une manière générale, cette évolution est très importante pour l'ensemble du champ des mesures de diffraction sur des polycristaux, elle est particulièrement prégnante sur la ligne D2AM. Après une présentation formelle des possibilités offertes par cet instrument, nous illustrerons le propos au travers de quelques applications récentes.

Coupled physical analyses of Carbon-Black/EPDM elastomers

C. Beutier, P. Cassagnau, P. Heuillet, B. Cantaloube, N. Selles, I. Morfin, G. Sudre, L. David¹,
A. Serghei

¹Institut Lumière-Matière Lyon
Courriel : laurent.david@univ-lyon1.fr

We studied Carbon Black/EDPM elastomers with different physical methods, characterizing the mechanical, electrical and multi-scaled structural properties (SAXS/WAXS) simultaneously on D2AM beamline at ESRF.

In oligo-cyclic experiments, electrical measurements can be used to monitor the anisotropic reorganization of the percolating conducting CB network during tensile testing.

For longer term experiments, the evolution of the conductivity can also be considered as a probe to monitor the damage, under conditions of use, of such nanocomposite elastomers.

Thus, a fine characterization of electrical properties of CB/EPDM elastomers could be a valuable tool to evaluate the structural state of the CB network and provide guidelines for an optimal maintenance.

Complementarity of cryo-trapping and time-resolved protein X-ray crystallography

M. Weik¹, S. Schianchi¹, R. Rios Santacruz¹, L. Jeffreys², S. Engilberge^{1,3}, A. Royant^{1,3}, N. Coquelle¹, H. Poddar², J.-Ph. Colletier¹, D. Heyes², et G. Schirò¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Institut de Biologie Structurale, 38044 Grenoble, France

²Manchester Institute of Biotechnology, University of Manchester, United Kingdom

³ESRF - The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble, France

Email : weik@ibs.fr

Kinetic X-ray crystallography permits the structural characterization of macromolecular conformational changes along a reaction pathway at the atomic level of spatial resolution. After triggering the biological reaction within a macromolecular crystal, functionally relevant conformational changes are either arrested by flash-cooling the crystal, allowing characterization of the structure by conventional cryo macromolecular crystallography (MX; Weik & Colletier, 2010), or followed in real time by time-resolved crystallography at room temperature (Caramello & Royant, 2024). The temporal resolution of the latter is limited to 100 ps if carried out in the form of Laue crystallography at synchrotrons. The advent of X-ray free electron lasers (XFELs) has pushed the resolution to the sub-ps regime, allowing ultrafast changes to be studied by time-resolved serial femtosecond crystallography (TR-SFX).

Using the vitamin-B12 dependent photoreceptor CarH (Poddar *et al.*, 2023) as an example, we will illustrate the power of combining cryo-trapping MX and *in crystallo* UV-vis spectroscopy (von Stetten *et al.*, 2015) at the ESRF BM07-FIP2 beamline with TR-SFX at XFELs (unpublished).

1) Weik, M. and J.-P. Colletier (2010). "Temperature-dependent macromolecular X-ray crystallography." *Acta Crystallographica Section D* 66(4): 437-446.

2) Caramello, N. and A. Royant (2024). "From femtoseconds to minutes: time-resolved macromolecular crystallography at XFELs and synchrotrons." *Acta Crystallographica Section D* 80(2).

3) von Stetten, D., T. Giraud, P. Carpentier, F. Sever, M. Terrien, F. Dobias, D. H. Juers, D. Flot, C. Mueller-Dieckmann, G. A. Leonard, D. de Sanctis and A. Royant (2015). "In crystallo optical spectroscopy (icOS) as a complementary tool on the macromolecular crystallography beamlines of the ESRF." *Acta crystallographica. Section D, Biological crystallography* 71(Pt 1): 15-26.

4) Poddar, H., R. Rios-Santacruz, D. J. Heyes, M. Shanmugam, A. Brookfield, L. O. Johannissen, C. W. Levy, L. N. Jeffreys, S. Zhang, M. Sakuma, J.-P. Colletier, S. Hay, G. Schirò, M. Weik, N. S. Scrutton and D. Leys (2023). "Redox driven B12-ligand switch drives CarH photoresponse." *Nature Communications* 14(1): 5082.

How does FIP(2) shine a light on the chemistry of microbial metabolic enzymes

N. Maslać², P. Bolte², M. Törer², T. Watanabe³, G. Huang³, S. Shima³, T. Wagner^{1,2,3}

¹Microbial Metabolism, Institut de Biologie Structural, 38044, Grenoble, France

²Microbial Metabolism, MPI for Marine Microbiology, 28359, Bremen, Germany

³Microbial protein structure, MPI for Terrestrial Microbiology, 35043, Marburg, Germany

Courriel : tristan.wagner@ibs.fr

This presentation will be a story about scientific adventures and scientists that intertwined thanks to BM30A (past) and BM07 (present and future). After a first anecdote of initial contact with BM30A, I will introduce how the beamline contributed to understanding how the [Fe]-hydrogenase catalyzes an important step in methane generation from CO₂. Here, the enzyme-containing a light and O₂-sensitive metallocofactor was directly purified from the native organism and crystallized under strict exclusion of O₂. A first study explained how specialized methanogenic archaea modified the enzyme to protect the metallocofactor upon stress (Wagner, et al. 2018). A second investigation cracked the catalytic mechanism by trapping the enzyme and its substrate (Huang, et al. 2019, Figure 1). The third study explained how the paralog of this enzyme in bacteria evolved substrate specificities to fit metabolic needs (Watanabe, et al. 2019). Most of these structural data benefited from high-quality datasets obtained on BM30A at a time when a careful strategy before data collection mattered.

In 2021, BM07 transcended BM30A. The updated beamline, providing faster and more precise data collection, offered our recent project structures of outstanding quality. I will give a glimpse of the data quality of results obtained from another metallo-containing enzyme used by hyperthermophile methanogens involved in their core metabolism. The future exciting developments of the beamline, such as room temperature data collection, will give a new perspective in the field of the microbial metalloenzymes involved in catabolic reactions, sharpening the image of their active sites and reaction intermediates to transpose their chemistry towards biotechnological application.

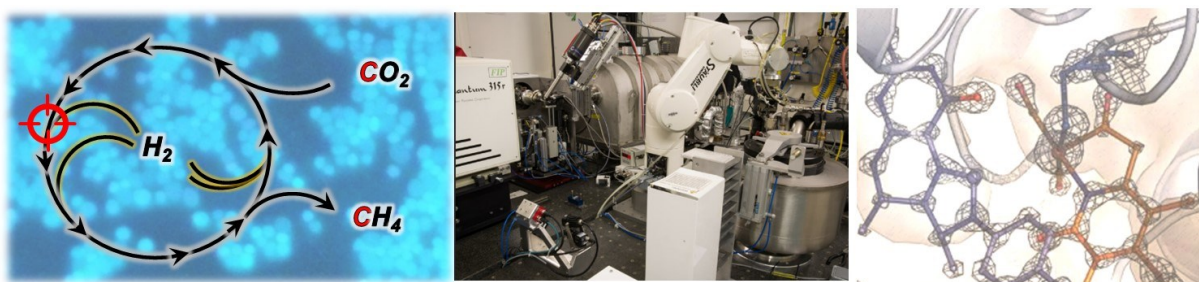


Figure 1: How BM30A helped us to solve the catalytic mechanism of the [Fe]-hydrogenase from a methanogen

- 1) Wagner T, Huang G, Ermler U, Shima S. *Angew Chem Int Ed Engl*, **2018**, 57:15056-15059.
- 2) Huang G, Wagner T, Wodrich MD, Ataka K, Bill E, Ermler U, Hu X & Shima S. *Nature Catalysis*, **2019**, 2:537–543.
- 3) Watanabe T, Wagner T, Huang G, Kahnt J, Ataka K, Ermler U, Shima S. *Angew Chem Int Ed Engl*. **2019**, 58:3506-3510.

GMT IF : a reverse roadmap

F. Rieutord¹

¹SOITEC, Innovation, Parc Technologique des Fontaines, 17 chemin des Franques, 38190
Bernin France

Courriel : francois.rieutord@soitec.com

I shall review the different evolutions around the multitechnic goniometer, a general purpose diffractometer set up on BM32 since the beginning of the CRG. I will shortly discuss the parallel evolution of the scientific themes and the instrument developments on the beamline along the 30 years of running of the CRG beamlines, from first surface scattering experiments to latest microLaue developments.

From nuclear materials to advanced ferroelectric thin films: towards in situ studies by x-ray diffraction and GISAXS at INS2

Frédéric Leroy¹

¹Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, UMR 7325, Marseille, France

Courriel : frederic.leroy.3@univ-amu.fr

Dans cette présentation j'aborderai l'apport de la diffusion des rayons X à l'étude des matériaux dans le cadre des recherches menées par l'équipe "structure et dynamique des surfaces" du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM). En particulier la diffusion des rayons X, disponible sur l'instrument ultravide INS2 de la ligne de lumière BM32, permet d'étudier in situ les propriétés structurale et morphologique des nanomatériaux pendant des processus physiques. J'aborderai deux cas d'études récentes sur des matériaux d'intérêt pour la fusion nucléaire et pour la spintronique.

Sur le volet nucléaire, le tungstène (W) a été choisi dans ITER comme le matériau face au plasma et doit donc résister à un bombardement intense d'hélium (He). L'irradiation à l'He génère des bulles de taille nanométrique qui modifient la microstructure du W et peuvent altérer ses propriétés physiques. La compréhension de la formation et de la croissance des bulles d'He est donc cruciale pour l'exploitation à l'échelle industrielle de la fusion nucléaire. Dans cette perspective, nous avons caractérisé en temps réel, pendant des bombardements d'He, la croissance des bulles d'He par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) en utilisant l'installation INS2 [1]. Des monocristaux de W ont été implantés avec des ions He de 400 eV et de 2 keV pour étudier l'effet des dommages causés par l'implantation sur la formation des bulles. En outre, la dépendance en température a été abordée entre TA et 1200°C pendant l'implantation et jusqu'à 1500°C par recuit post-implantation [2,3]. Nous avons ainsi pu caractériser in operando la cinétique de croissance des bulles d'He par migration coalescence et leur forme facettée.

Sur le volet spintronique, une nouvelle classe de matériaux à fort potentiel pour des applications utilisant la conversion spin-to-charge a récemment été introduite: les semi-conducteurs ferroélectriques à effet Rashba [4,5]. Etant donné la structure rhomboédrique du GeTe et l'existence d'un dipôle électrique dans la direction $\langle 111 \rangle$, des nanodomains ferroélectriques se forment. Ces nanodomains peuvent altérer les propriétés de swiching de la polarisation du matériau. Nous avons déterminé par diffraction des rayons X [6] la fraction volumique des nanodomains ferroélectriques et la taille des domaines dans une large gamme d'épaisseur de film (10-1800 nm) et de température (TA-270°C). L'apparition/disparition réversible des domaines ferroélectriques en température, démontrée par diffraction X in situ, est attribuée à la contrainte thermomécanique induite par le substrat de silicium sur la couche mince de GeTe [7]. Nous avons également mis en évidence de très importantes rotations du réseau atomique aux intersections de domaines ferroélectriques en étudiant la diffusion diffuse autour des pics des Bragg [8].

1) G. Renaud, R. Lazzari, et F. Leroy, Surf. Sci. Rep. 2009 64, 255.

2) L. Corso et al., J. Nucl. Mater. Energy 2023, 37, 101533.

3) L. Corso et al., submitted to J. Nucl. Mater. Energy.

4) C. Rinaldi et al., Nano Lett., 2018, 18, 2751

5) J. Krempasky et al., Phys. Rev. X, 2018 8, 021067

6) B. Croes et al. Phys. Rev. Mater. 2023 7, 014409

7) B. Croes et al., J. Appl. Phys., 2023, 134, 204103

8) B. Croes et al., Phys. Rev. B, 2024, 109, 024103

Study of solid-liquid interface for separative chemistry

D. Rébiscoul¹, S. Tardif², Z. Lu², M. Baum¹, H. Khoder¹, O. Walker¹, V. Larrey, F. Rieutord².

¹Institut de Chimie Séparative de Marcoule, CEA, UMR 5257 CEA-CNRS-UM-ENSCM, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG-MEM, F-38000 Grenoble, France

³Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble, France

Courriel : diane.rebiscoul@cea.fr

The study of processes occurring at solid-liquid interfaces requires the use of *in situ* surface characterization with hard X-rays essential to cross liquid or solid phase. Using two examples presented Figure 1 from the field of separative chemistry, we illustrate the interest to use hard X-ray reflectometry characterization on the CRG InterFace Beamline (BM32) to achieve characteristics that cannot be obtained by other techniques. The first example (Walker et al, 2023) relates to the recycling of rare earth element (REE) consists of *in situ* characterization of interactions between REE and extractive groups of functionalized surfaces by hard X-ray reflectometry and attenuated total reflection coupled to infrared spectroscopy. The second example (Rébiscoul et al, 2022) is focused on the study of ionic solution behavior in single-digit nanoconfinement for membrane filtration and effluent decontamination. Using new test vehicles consisting of silica nanochannels characterized by hard X-ray reflectivity during their filling with aqueous solutions, we directly probed the solution transport and the ion distributions in single-digit nanoconfinement. This is the first and only experimental method to provide first of a kind empirical data. This original method offers new perspectives on the CRG InterFace Beamline for studying various aqueous fluids and processes occurring in confined media.

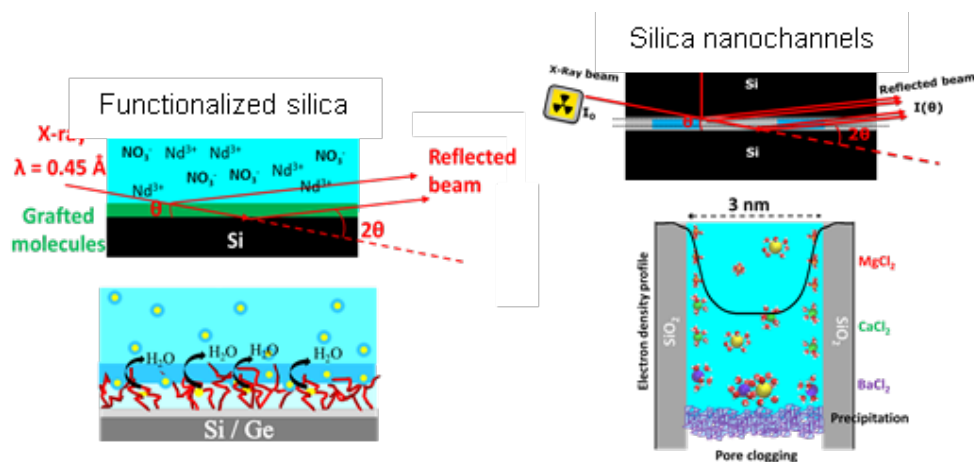


Figure 1: Illustration of the two systems studied on InterFace Beamline by hard X-ray reflectivity.

- 1) Walker, O.; Rébiscoul, D.; Odorico, M.; Tardif, S.; Pellet-Rostaing, S.; Arrachart, G.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 131049.
- 2) Rébiscoul, D.; Baum, M.; S., Tardif; Wang, K.; Siboulet, B.; Dufrêche, J-F.; Rieutord, F.; *Journal of Colloids and Interface Science*, **2022**, 614, 396.

Les instruments GMT et LAUEMAX de BM32 : exemples et nouvelles perspectives d'études d'interfaces et de déformations

S. Tardif¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA-IRIG, Grenoble, France
Courriel : samuel.tardif@cea.fr

Des résultats récents obtenus sur le Goniomètre MultiTechnique (GMT) et la station de micro-diffraction de Laue (LaueMax) seront présentés pour illustrer de façon non exhaustive différentes techniques développées et mises en œuvre sur la ligne de lumière BM32. Si les études menées sur la ligne contribuent à différents enjeux de société majeurs, on se restreindra ici aux domaines de la micro-électronique et aux énergies décarbonées, des problématiques à portée locale (en particulier au CEA Grenoble), mais bien entendu également nationale et internationale. Ces résultats, pour certains encore en cours de finalisation, montreront comment les développements récents de la ligne et des instruments les ont rendus possible, et offriront des perspectives pour les améliorations futures.

Du point de vue des instruments, GMT est un goniomètre versatile, servant à différentes techniques basées sur la diffusion du rayonnement synchrotron. Par exemple, la réflectométrie de rayons X (XRR) permet de mesurer le profil de densité électronique à travers une interface, tandis que la diffraction de rayons X *operando* permet de suivre l'évolution de la structure cristalline d'un matériau fonctionnel en cours d'opération. Les résultats choisis illustreront les études de la formation de la « couche d'interphase » dans les électrodes de batteries sans fluor (1), la rationalisation des interactions rayonnement-échantillon dans le cas des études synchrotrons des batteries Li-ion (2), ainsi que la compréhension fine des mécanismes de scellement d'interface dans les procédés de collage de wafers de silicium.

L'instrument LaueMax, quant à lui unique en Europe, est utilisé pour mesurer la structure cristalline locale, à l'échelle sub-micron, par micro-diffraction de Laue. Les résultats illustreront les premières réussites de mesures *operando* dans des matériaux de batteries monocristallins novateur (3), les études de contraintes résiduelles dans des substrats semiconducteurs innovant, ainsi que la mise en évidence de l'influence de la couche de protection sur les propriétés mécaniques des fourreaux de barres de combustible nucléaire de nouvelle génération.

A la lumière de ces différents travaux, les points forts de ces instruments seront soulignés et les développements futurs envisagés seront présentés.

1) Z. Lu, T. Patranika, A. J. Naylor, J. Mindemark, S. Tardif, G. Hernández, S. Lyonnard, *Small*, **2025**, 2410654

2) T. Jousseume, J.-F. Colin, M. Chandresris, S. Lyonnard, S. Tardif, *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 8, 3323–3329

3) S. Ngoun, Q. Jacquet, S. Lyonnard, S. Tardif, *in preparation*

BM07-FIP2 : une ligne flexible pour l'étude de phénomènes dynamiques en biocristallographie

S. Engilberge¹, E. Mathieu¹, P. Jacquet¹, L. Petit¹, F. Borel¹, E. Girard¹, N. Caramello¹, D. Madern¹, S. Coquille¹, P. Loubeyre², F. Occelli², P. Arnoux³, A. Royant¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, Institut de Biologie Structurale, Grenoble Cedex 9 38044, France

² CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon Cedex, France & Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, Bruyères-le-Châtel, France

³ BIAM, CEA, CNRS and Aix-Marseille University, UMR 7265 LBC, CEA Cadarache, 13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

Courriel : sylvain.engilberge@esrf.fr

Au cours des 40 dernières années, la cristallographie des protéines s'est transformée en une technique de haut débit. Cela a été rendu possible par diverses avancées méthodologiques et instrumentales décisives : le refroidissement des échantillons à température cryogénique, leur montage par des robots 6-axes (développement pour lequel la ligne BM30A-FIP a joué un rôle pionnier) et les détecteurs à pixels hybrides. Un changement de paradigme en cristallographie s'opère désormais avec l'utilisation de l'intelligence artificielle pour prédire la structure statique d'une protéine avec une précision remarquable en se basant uniquement sur sa séquence. Par ailleurs, l'évolution des synchrotrons en sources de 4^{ème} génération va permettre l'émergence de lignes de cristallographie dédiées à l'enregistrement de données de diffraction sérielles à température ambiante. La biocristallographie s'oriente ainsi vers l'étude dynamique de mécanismes biologiques à l'échelle atomique. Dans ce contexte, la nouvelle ligne BM07-FIP2 se réinvente pour faciliter divers types expériences combinant la spectroscopie d'absorption de lumière UV-Visible, l'excitation actinique, la cristallographie sous haute pression et l'injection de ligands afin d'obtenir une vision fonctionnelle des processus biologiques sur une échelle de temps couvrant de la centaine de millisecondes jusqu'à plusieurs minutes.

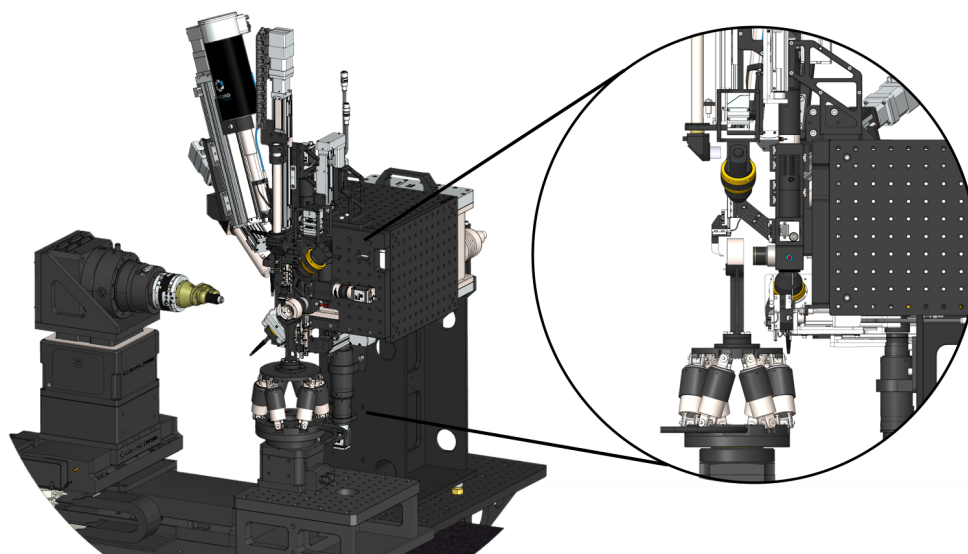


Figure 1 : Futur environnement échantillon de la ligne BM07-FIP2

From past to future: FIP's contribution to the use of lanthanide complexes and high pressure in macromolecular crystallography.

E. Girard¹, N. Colloc'h² et O. Maury³

¹IBS, Univ. Grenoble Alpes CEA CNRS, Grenoble, France

²ISTCT CNRS Univ. Caen-Normandie, Caen, France

³Univ. Lyon, ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Laboratoire de Chimie, France.

Courriel : eric.girard@ibs.fr

In this talk, I will first recall briefly BM30A/BM07's long-standing contribution to the development of the use of lanthanide complexes (Girard, Stelter, Vicat *et al.*, 2003; Girard, Stelter, Anelli *et al.*, 2003), both for the exploitation of anomalous scattering to solve the phase problem (before the advent of artificial intelligence-based tools) and for protein crystallization thanks to the crystallophore, a unique tool combining phasing, nucleating and imaging properties (Engilberge *et al.*, 2017, 2019; Sauter *et al.*, 2024).

Then I will show the interest to use pressure perturbation to derive structural information on biological molecules. Indeed, the effect of high hydrostatic pressure (HP) on a system is directly linked to volume changes of the considered system. In the case of proteins, changes in volume are associated with biological activity. As a consequence pressure is an ideal tool to explore the conformational landscape of proteins, since it allows to increase the population of high-energy states functionally relevant, but rare at ambient pressure. Combined to Macromolecular Crystallography (HPMX), pressure perturbation is an ideal tool to study with a high precision excited states of proteins (Fourme *et al.*, 2012; Dhaussy & Girard, 2015; Colloc'h *et al.*, 2023). I will illustrate this with the example of the Ras protein. Ras is an oncogenic protein involved in a large number of cancers. However, the development of efficient inhibitors of Ras is still challenging, since Ras proteins possess multiple conformational states. Using HPMX, we have been able to induce an in-crystallo phase transition, allowing a precise description of the different segments of Ras which adopt transient intermediates states corresponding to conformers interacting with different regulators or effectors (Girard *et al.*, 2022). Moreover, high pressure has driven Ras toward an excited state where an inhibitor targeted for this rare but functionally important state can bind, allowing for a precise description of its binding site (Girard *et al.*, 2024). Finally, I will present future developments planned on BM07 to democratize the use of HPMX.

References:

- Colloc'h, N., Dhaussy, A.-C. & Girard, E. (2023). *Methods in Enzymology*. **688**, 349-381.
- Dhaussy, A.-C. & Girard, E. (2015). *Subcell Biochem* **72**, 215–235.
- Engilberge, S., Riobé, F., Pietro, S. D., Lassalle, L., Coquelle, N., Arnaud, C.-A., Pitrat, D., Mulatier, J.-C., Madern, D., Breyton, C., Maury, O. & Girard, E. (2017). *Chem. Sci.* **8**, 5909–5917.
- Engilberge, S., Wagner, T., Santoni, G., Breyton, C., Shima, S., Franzetti, B., Riobé, F., Maury, O. & Girard, E. (2019). *J Appl Crystallogr* **52**, 722–731.
- Fourme, R., Girard, E. & Akasaka, K. (2012). *Curr Opin Struct Biol* **22**, 636–642.
- Girard, E., Lopes, P., Spoerner, M., Dhaussy, A.-C., Prangé, T., Kalbitzer, H. R. & Colloc'h, N. (2022). *Chem Sci* **13**, 2001–2010.
- Girard, E., Lopes, P., Spoerner, M., Dhaussy, A.-C., Prangé, T., Kalbitzer, H. R. & Colloc'h, N. (2024). *Chemistry – A European Journal* **30**, e202400304.
- Girard, E., Stelter, M., Anelli, P. L., Vicat, J. & Kahn, R. (2003). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **59**, 118–126.
- Girard, E., Stelter, M., Vicat, J. & Kahn, R. (2003). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **59**, 1914–1922.
- Sauter, C., Housset, D., Orleans, J., de Wijn, R., Rollet, K., Rose, S. L., Basu, S., Bénas, P., Perez, J., de Sanctis, D., Maury, O. & Girard, E. (2024). *Crystal Growth & Design* **24**, 6682–6690.

CM02 : une nouvelle ligne nationale de cryo-microscopie électronique

Grégory Effantin¹, Pauline Juyoux², Eleftherios Zarkadas², Félix Weis¹ et Guy Schoehn¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, IBS, 71 avenue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France.

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, EMBL, ISBG, 71 avenue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France.

Courriel : cm02.contact@ibs.fr

Dans le cadre du Plan Investissement Avenir 3, l'initiative nationale « *Equipex+ France Cryo-EM* » a permis l'acquisition de trois microscopes électroniques de pointe Titan Krios. Ces instruments de dernière génération, hautement automatisés, ont été acquis pour renforcer les capacités françaises en cryo-microscopie électronique.

Le premier microscope est installé à l'IGBMC à Illkirch-Graffenstaden, le second au synchrotron Soleil à Saint-Aubin, et le troisième, baptisé CM02, est situé sur le site de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Ce dernier est géré par l'Institut de Biologie Structurale (IBS) selon un modèle d'organisation de type CRG.

Le Titan Krios est un cryo-microscope électronique ultra-stable fonctionnant sous une tension accélératrice de 300 kV. Il est équipé d'un canon à émission de champ à froid (cold FEG), d'un autoloader et d'une caméra à détection directe d'électrons Falcon4i, couplée à un filtre d'énergie SelectrisX. Cet équipement est capable de réaliser des expériences en particules isolées, pour étudier notamment des complexes macromoléculaires (protéines, acides nucléiques,...) à des résolutions de l'ordre de l'Angström. Il permet également des analyses par tomographie de plus « gros » objets, comme des virus ou des cellules. Il sera particulièrement adapté à l'étude des grilles et lamelles cellulaires produites par le cryo-FIB/SEM, dont l'installation à l'IBS est prévue pour février 2025.

Cet instrument est accessible :

- Pour un tiers de son temps, aux chercheurs des pays membres de l'ESRF via les programmes BAG et « Rolling Access » classiques.
- Pour les deux autres tiers, aux chercheurs académiques français et européens, via un système de sélection en cours de mise en place.

Pour plus d'informations sur l'accès à cet équipement, veuillez consulter : <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/CRG/cm02.html>.

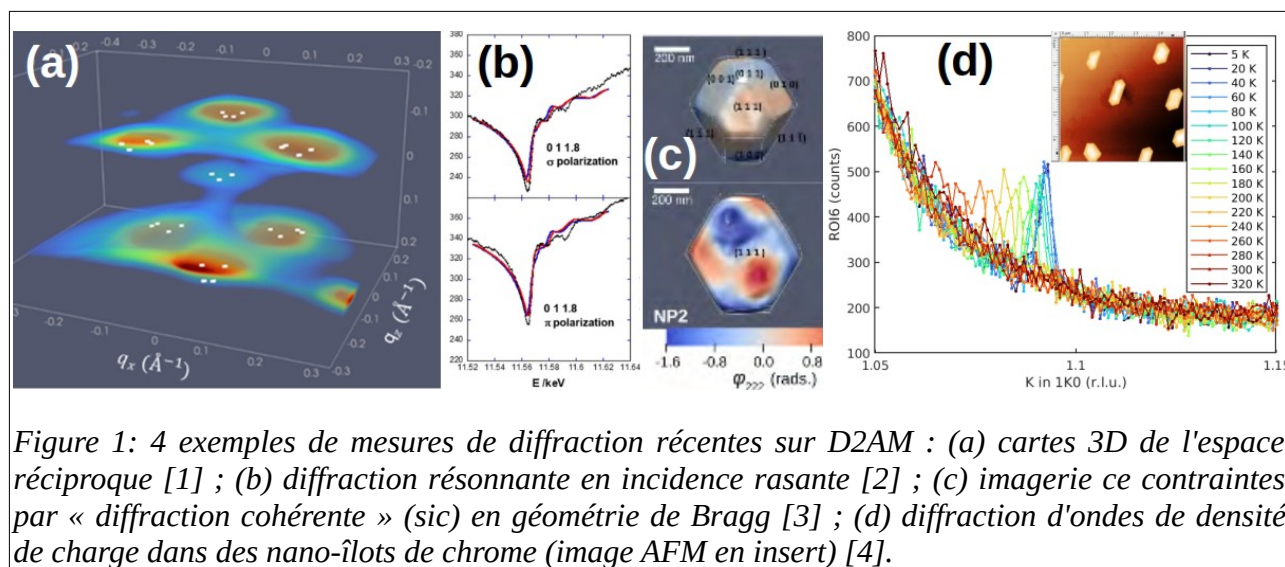
La gestion financière du microscope est assurée par l'ISBG (<https://www.isbg.fr/>). Son fonctionnement est pris en charge par une équipe dédiée de cinq personnes, et il est d'ores et déjà accessible aux utilisateurs. Pour toute demande de renseignement, vous pouvez nous contacter à l'adresse suivante : cm02.contact@ibs.fr.



Microscope Titan Krios (Photo A. Delos, CEA)

Le futur de la diffraction sur D2AM : la diffraction du futur

Guillaume Beutier, SIMaP



Avec son diffractomètre 6 cercles de géométrie Kappa, son analyseur, et son optique conçue pour les scans en énergie, la ligne D2AM permet une grande variété de mesures de diffraction de types différents, dans des géométries variées, avec des environnements échantillon également variés. L'upgrade de la source a permis d'obtenir un faisceau « standard » plus petit et plus intense, et de gagner en cohérence. Ces nouvelles caractéristiques du faisceau ont permis de réaliser de nouvelles mesures pionnières, qui seront très certainement poursuivies dans le futur.

[1] Purohit *et al*, Appl. Phys. Lett. **121**, 181901 (2022)

[2] Soldo *et al*, ACS Catal. **12**, 2375–2380 (2022)

[3] Dupraz *et al*, Acta Cryst. A **78**, e793 (2022)

[4] Beutier *et al*, unpublished.

Etudes de transformations de phases dans les métaux : exploration de l'espace de conception des alliages

A. Deschamps¹, F. De Geuser¹

¹SIMAP – INPG Grenoble
Courriel : Deschamps@grenoble-inp.fr

Cet exposé fera le bilan des principales avancées dans la compréhension des chemins cinétiques de transformations de phases dans les alliages métalliques obtenus grâce à la diffusion des rayons X sur la ligne D2AM : cinétiques on-site, évolution de la chimie de phases nanométriques, cartographie d'états de précipitation. Les derniers développements en particulier de couplage entre résolution spatiale et temporelle, permettant la cartographie des cinétiques de précipitation dans l'espace des compositions, seront également présentés.

Synchrotron Insights into Environmental Challenges: From Ecosystem Dynamics to Emerging Contaminants

Alejandro Fernandez-Martinez

ISTerre, CNRS & Univ. Grenoble Alpes

Courriel: Alex.Fernandez-Martinez@univ-grenoble-alpes.fr

This presentation celebrates 30 years of the CRG beamlines at ESRF, highlighting their pivotal role in advancing environmental science research. The talk will explore emerging perspectives in environmental studies, focusing on several key areas where synchrotron-based techniques have made significant contributions. We will delve into the study of matter transport within ecosystems, examining how synchrotron radiation can enable new views on mineral formation and weathering processes, helping to constraint carbon cycling and dynamics. Other examples will include the application of new proxies in environmental science, such as the use of bromine (Br) in lakes to trace ecological changes. Finally, the talk will tackle the challenges associated with researching emerging contaminants, including the growing concern of nanoplastics. Throughout the presentation, we will emphasize the role of advanced synchrotron techniques in overcoming these challenges, offering innovative solutions to complex environmental problems.

Quantitative and chemical nanoimaging of heterogeneous materials by ptychographic X-ray computed tomography

Julio Cesar da Silva^{1,2,3} & FAMEPIX collaboration

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

²French CRG beamline FAMEPIX, 38000 Grenoble, France

³Unité GDR2116 Coherex, 75060 Paris, France

Courriel : julio-cesar.da-silva@neel.cnrs.fr

Catalysts, batteries, ecological building materials, and recyclable composites are heterogeneous materials that address significant societal challenges. Biological materials like cells and tissues also fall into this category. The arrangement of material phases within their 3D structures greatly influences their properties. High sensitivity and nanometric resolution in visualizing these structures can enhance our understanding and improve engineering. Despite advancements in synchrotron techniques, characterizing these complex materials remains challenging. However, coherent X-rays at synchrotron facilities can aid in this process. Ptychography is an innovative holographic imaging technique using coherent X-rays for material characterization (*da Silva, et al. 2015a*). Ptychographic X-ray computed tomography (PXCT) allows for reconstructing quantitative three-dimensional images of heterogeneous materials, revealing the localization and composition of each material phase without supplementary measurements (*da Silva, et al. 2015b, Ihli et al. 2017, Cuesta et al. 2017*). When paired with spectroscopic techniques, it further investigates chemical element distribution and magnetic properties (*Kulow et al. 2024, Boudjehem et al. 2024*). This presentation will highlight various applications, including analyzing catalyst structures in the oil industry (*da Silva, et al. 2015b, Ihli et al. 2017*), the quantitative characterization of hydration products in ecological cement pastes (*Cuesta et al. 2017*), and examining metallic alloys for aerospace (*Gussone et al. 2020*). Additionally, we will introduce FAMEPIX, the new F-CRG beamline that will provide PXCT with spectral capabilities, opening up new opportunities for characterizing heterogeneous materials.

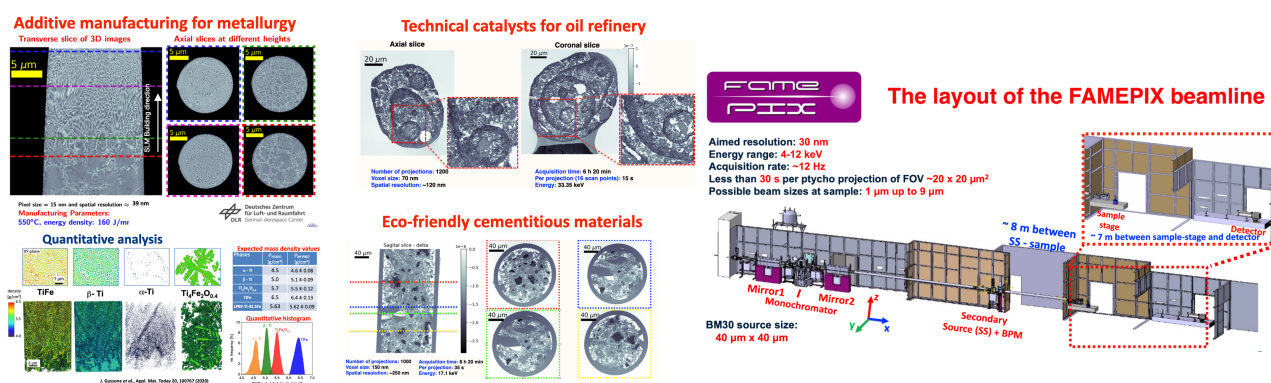


Figure 1: (Left) Some examples of applications of PXCT. (Right) The Layout of FAMEPIX beamline

- 1) J. da Silva et al., *Opt. Express*, **2015a**, 23, 33812-33821.
- 2) J. da Silva et al., *ChemCatChem*, **2015b**, 7, 413-416.
- 3) J. Ihli et al., *Nat. Communications*, **2017**, 8, 809.
- 4) J. da Silva et al., *Langmuir*, **2015c**, 31, 3779-3783.
- 5) A. Cuesta et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 3044-3054.
- 6) A. Kulow et al., *J. Synchrotron Rad.*, **2024**, 31(4), 867-876.
- 7) R. Boudjehem et al., *J. Synchrotron Rad.*, **2024**, 31(2), 399-408.
- 8) J. Gussone et al., *Appl. Mater. Today*, **2020**, 20, 100767.