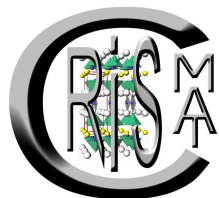


UNIVERSITÉ DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. SCIENCES

ÉCOLE DOCTORALE S.I.M.E.M.



THÈSE

présentée par

Mr Julien LESAGE

et soutenue publiquement le 4 décembre 2006



en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

Spécialité Chimie des Matériaux

(Arrêté du 7 août 2006)



NOUVEAUX PHOSPHATES D'ÉLÉMENT TRIVALENT

SYNTHÈSES, DÉTERMINATIONS STRUCTURALES ET

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

ANNEXES

Membres du Jury :

Mr Daniel AVIGNANT,	Professeur à l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	(<i>Rapporteur</i>)
Mr Christian MASQUELIER,	Professeur à l'Université de Picardie Jules Vernes, Amiens	(<i>Rapporteur</i>)
Mr Gérard FÉREY,	Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Versailles	(<i>Examineur</i>)
Mr Bernard RAVEAU,	Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à l'UCBN, Caen	(<i>Examineur</i>)
Mme Maryvonne HERVIEU,	Professeur à l'ENSICAEN, Caen	(<i>Examineur</i>)
Melle Anne GUESDON,	Maître de Conférences HDR à l'UCBN, Caen	(<i>Directrice de thèse</i>)

Table des Matières

A –	Liste des précurseurs utilisés	195
B –	Valeurs utilisées pour les calculs de valence électrostatique.....	196
C –	Données supplémentaires.....	197
C – 1.	$\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	198
C – 1. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	198
C – 1. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	198
C – 1. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	199
C – 1. (iv)	Résolution et affinement structural.....	199
C – 1. (v)	Paramètres atomiques	200
C – 1. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes	200
C – 1. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	201
C – 1. (viii)	Calculs de valence électrostatique	202
C – 1. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	202
C – 2.	$\text{Cs}_{0,222}(\text{H}_3\text{O})_{0,888}\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	203
C – 2. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	203
C – 2. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	203
C – 2. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	204
C – 2. (iv)	Résolution et affinement structural.....	204
C – 2. (v)	Paramètres atomiques	205
C – 2. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes	206
C – 2. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	206
C – 2. (viii)	Calculs de valence électrostatique	207
C – 2. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	208
C – 3.	$\text{RbAl}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	209
C – 3. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	209
C – 3. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	209
C – 3. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	210
C – 3. (iv)	Résolution et affinement structural.....	210
C – 3. (v)	Paramètres atomiques	211
C – 3. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes	211
C – 3. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	212
C – 3. (viii)	Calculs de valence électrostatique	213
C – 3. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	213
C – 4.	$\text{CsGa}_2(\text{OH})_2[(\text{PO}_4)\text{H}(\text{PO}_4)]$	214
C – 4. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	214
C – 4. (ii)	Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé	215
C – 4. (iii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	215
C – 4. (iv)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	216
C – 4. (v)	Résolution et affinement structural.....	216
C – 4. (vi)	Paramètres atomiques	217
C – 4. (vii)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes	217
C – 4. (viii)	Distances et angles (Å, °).....	217
C – 4. (ix)	Calculs de valence électrostatique	219
C – 4. (x)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	219
C – 5.	$(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$	220
C – 5. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	220
C – 5. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	220
C – 5. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	221
C – 5. (iv)	Résolution et affinement structural.....	221
C – 5. (v)	Paramètres atomiques	222
C – 5. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes	222
C – 5. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	222
C – 5. (viii)	Calculs de valence électrostatique	223
C – 5. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	224

C – 6.	CsIn(PO ₃ (OH)) ₂	225
C – 6. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	225
C – 6. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	225
C – 6. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	226
C – 6. (iv)	Résolution et affinement structural.....	226
C – 6. (v)	Paramètres atomiques.....	227
C – 6. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	228
C – 6. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	228
C – 6. (viii)	Calculs de valence électrostatique.....	230
C – 6. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre.....	231
C – 7.	RbGa(PO ₃ (OH)) ₂	232
C – 7. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	232
C – 7. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	233
C – 7. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	233
C – 7. (iv)	Résolution et affinement structural.....	234
C – 7. (v)	Paramètres atomiques.....	234
C – 7. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	235
C – 7. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	235
C – 7. (viii)	Calculs de valence électrostatique.....	237
C – 7. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre.....	238
C – 8.	RbAl(PO ₃ (OH)) ₂	239
C – 8. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	239
C – 8. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	239
C – 8. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	240
C – 8. (iv)	Résolution et affinement structural.....	240
C – 8. (v)	Paramètres atomiques.....	241
C – 8. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	241
C – 8. (vii)	Distances et angles (Å, °).....	241
C – 8. (viii)	Calculs de valence électrostatique.....	243
C – 8. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre.....	244
C – 9.	(NH ₄) _{2,46} Cs _{0,54} Ga ₂ (PO ₄) ₃	245
C – 9. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	245
C – 9. (ii)	Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé.....	246
C – 9. (iii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	246
C – 9. (iv)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	247
C – 9. (v)	Résolution et affinement structural.....	247
C – 9. (vi)	Paramètres atomiques.....	248
C – 9. (vii)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	248
C – 9. (viii)	Distances et angles (Å, °).....	249
C – 9. (ix)	Calculs de valence électrostatique.....	250
C – 9. (x)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre.....	251
C – 10.	(NH ₄) _{2,77} Rb _{0,23} Ga ₂ (PO ₄) ₃	252
C – 10. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	252
C – 10. (ii)	Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé.....	253
C – 10. (iii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	253
C – 10. (iv)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	254
C – 10. (v)	Résolution et affinement structural.....	254
C – 10. (vi)	Paramètres atomiques.....	255
C – 10. (vii)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	255
C – 10. (viii)	Distances et angles (Å, °).....	256
C – 10. (ix)	Calculs de valence électrostatique.....	257
C – 10. (x)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre.....	258
C – 11.	(NH ₄) ₃ Ga ₂ (PO ₄) ₃	259
C – 11. (i)	Condition d'obtention du cristal étudié par DRX.....	259
C – 11. (ii)	Conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de (NH ₄) ₃ Ga ₂ (PO ₄) ₃	260
C – 11. (iii)	Conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de (NH ₄)[Co(H ₂ O) ₂] ₂ Ga ₂ (PO ₄) ₃	261
C – 11. (iv)	Conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de (NH ₄)[Mn(H ₂ O) ₂] ₂ Ga ₂ (PO ₄) ₃	262
C – 11. (v)	Caractéristiques du cristal étudié.....	262
C – 11. (vi)	Conditions d'enregistrement du monocristal.....	263
C – 11. (vii)	Résolution et affinement structural.....	263

C – 11. (viii)	Paramètres atomiques	264
C – 11. (ix)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	264
C – 11. (x)	Distances et angles (Å, °)	265
C – 11. (xi)	Calculs de valence électrostatique	266
C – 11. (xii)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	267
C – 12.	Cs₂Ga₆(OH)₂(PO₄)₆·1,55H₂O	268
C – 12. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	268
C – 12. (ii)	Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé	269
C – 12. (iii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	269
C – 12. (iv)	Conditions d'enregistrement du monocristal	270
C – 12. (v)	Résolution et affinement structural	270
C – 12. (vi)	Paramètres atomiques	271
C – 12. (vii)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	273
C – 12. (viii)	Distances et angles (Å, °)	274
C – 12. (ix)	Calculs de valence électrostatique	277
C – 12. (x)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	278
C – 13.	Cs₂Ga₆(OH)₂(PO₄)₆	279
C – 13. (i)	Affinements structuraux par DRX sur poudre	279
C – 13. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	280
C – 13. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal	280
C – 13. (iv)	Résolution et affinement structural	281
C – 13. (v)	Paramètres atomiques	281
C – 13. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	282
C – 13. (vii)	Distances et angles (Å, °)	282
C – 13. (viii)	Calculs de valence électrostatique	284
C – 13. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	284
C – 14.	BaIn₂(P₂O₇)₂.....	285
C – 14. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	285
C – 14. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	285
C – 14. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal	286
C – 14. (iv)	Résolution et affinement structural	286
C – 14. (v)	Paramètres atomiques	287
C – 14. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	287
C – 14. (vii)	Distances et angles (Å, °)	288
C – 14. (viii)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	289
C – 15.	RbGa₃(P₃O₁₀)₂.....	290
C – 15. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	290
C – 15. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	290
C – 15. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal	291
C – 15. (iv)	Résolution et affinement structural	291
C – 15. (v)	Paramètres atomiques	292
C – 15. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	293
C – 15. (vii)	Distances et angles (Å, °)	293
C – 15. (viii)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	295
C – 16.	RbAl₃(P₃O₁₀)₂.....	296
C – 16. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	296
C – 16. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	296
C – 16. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal	297
C – 16. (iv)	Résolution et affinement structural	297
C – 16. (v)	Paramètres atomiques	298
C – 16. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	299
C – 16. (vii)	Distances et angles (Å, °)	299
C – 16. (viii)	Études par DRX sur poudre.....	301
C – 16. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	301
C – 17.	CsAl₃(P₃O₁₀)₂.....	302
C – 17. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	302
C – 17. (ii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	302
C – 17. (iii)	Conditions d'enregistrement du monocristal	303
C – 17. (iv)	Résolution et affinement structural	303
C – 17. (v)	Paramètres atomiques	304

C – 17. (vi)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	304
C – 17. (vii)	Distances et angles.....	305
C – 17. (viii)	Études par DRX sur poudre.....	306
C – 17. (ix)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	307
C – 18.	RbGa₂P₅O₁₆.....	308
C – 18. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	308
C – 18. (ii)	Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé	308
C – 18. (iii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	309
C – 18. (iv)	Conditions d'enregistrement du monocristal	309
C – 18. (v)	Résolution et affinement structural.....	310
C – 18. (vi)	Paramètres atomiques	310
C – 18. (vii)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	311
C – 18. (viii)	Distances et angles (Å, °).....	311
C – 18. (ix)	Études par DRX sur poudre.....	313
C – 18. (x)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	314
C – 19.	CsGa₂P₅O₁₆.....	314
C – 19. (i)	Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX.....	314
C – 19. (ii)	Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé	315
C – 19. (iii)	Caractéristiques du cristal étudié.....	315
C – 19. (iv)	Conditions d'enregistrement du monocristal	316
C – 19. (v)	Résolution et affinement structural.....	316
C – 19. (vi)	Paramètres atomiques	317
C – 19. (vii)	Paramètres de déplacements atomiques anisotropes.....	318
C – 19. (viii)	Distances et angles (Å, °).....	318
C – 19. (ix)	Études par DRX sur poudre.....	320
C – 19. (x)	Simulation du diffractogramme RX sur poudre	321

A – Liste des précurseurs utilisés

Précurseur	Fabricant	Pureté	Solubilité g·L ⁻¹	Densité
RbNO ₃	Chempur	99,8%	4,43 ¹⁶	3,11
RbOH (50% w/w)	Alfa Aesar	99,6%	1,80 ¹⁵	3,203 1,74 (50%)
Rb ₂ CO ₃	Cerac	99,9%	4,50 ²⁰	/
RbCl	Alfa Aesar	99%	7,70 ⁰	2,80
CsNO ₃	Chempur	99,9%	0,916 ⁰	3,685
CsOH (50% w/w)	Alfa Aesar Stem Chemicals	99,6%	39,55 ¹⁵	3,675 1,72 (50%)
CsCl	Alfa Aesar	99%	10,22 ⁰	3,998
Cs ₂ CO ₃	Alfa Aesar	99,9%	26,05 ¹⁵	/
Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	Prolabo	99%	0,09 ⁰	1,90
Sr(NO ₃) ₂	Prolabo	99%	17,09 ¹⁸	2,99
SrCl ₂ ·6H ₂ O	Merck	99%	10,62 ⁰	1,93
SrCO ₃	Alfa Aesar	99%	0 ¹⁰⁰	3,70
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Prolabo	99%	0,56 ¹⁵	2,18
Ba(NO ₃) ₂	Prolabo	99,5%	0,87 ²⁰	3,24
Ga ₂ O ₃	Chempur Alfa Aesar	99,99%	i	5,88
In ₂ O ₃	Chempur	99,99%	i	7,18
Al ₂ O ₃	/	/	i	3,97
H ₃ PO ₄ (75% ou 85% w/w)	Prolabo RectaPur	75%	s	1,579 (75%) 1,689 (85%)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Prolabo RectaPur	99%	5,75 ¹⁰	1,619

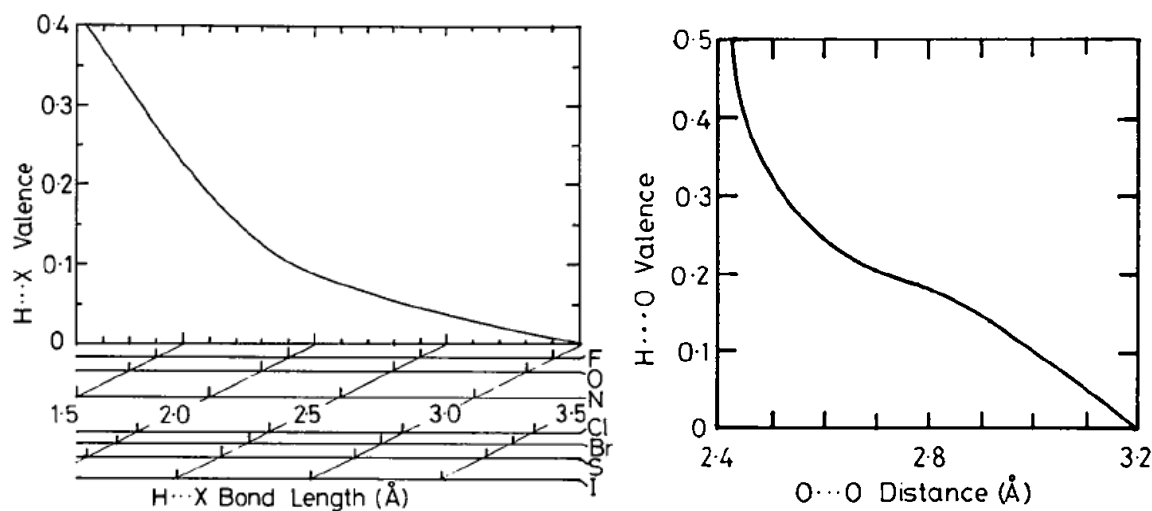
Légende : i : insoluble ; s : soluble ; les chiffres en exposant dans la colonne solubilité indique la température à laquelle a été effectuée la mesure ; pour les liquides, les chiffres en gras dans la dernière colonne indiquent la densité de la solution pour le pourcentage en poids considéré

Source : D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition (1991-1992)*, Ed. CRC Press, Inc, Boston

B – Valeurs utilisées pour les calculs de valence électrostatique

Élément	r_j	B
Cs ⁺	2,42	0,37
Ba ²⁺	2,285	0,37
Rb ⁺	2,26	0,37
NH ₄ ⁺	2,226	0,37
In ³⁺	1,902	0,37
Ga ³⁺	1,73	0,37
Al ³⁺	1,62	0,37
P ⁵⁺	1,604	0,37

Source : I. D. Brown, http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown (2006)



Légende : Le schéma de gauche montre la corrélation entre la longueur d'une liaison H...X et sa valence (par exemple une liaison H...N de 2,5 Å a une valence de 0,08). Le schéma de droite montre la valence d'une liaison H...O en fonction de la distance O...O, en supposant que l'angle O-H...O est normal.

Source : I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41 (1985) 244-247

C – Données supplémentaires

Les tableaux suivants détaillent, pour les phases décrites dans le cadre de cette thèse, les informations sur leurs synthèses, leurs études structurales par DRX sur monocristaux, et sur poudre le cas échéant, ainsi que leurs paramètres atomiques et de déplacements atomiques (ADP), avec les erreurs calculées. Les tableaux des distances et des angles associés se lisent de la manière suivante : les distances $M-O$ ou $P-O$ sont indiquées sur la diagonale du tableau et les angles $O(i)-M-O(j)$ ou $O(i)-P-O(j)$ sont indiqués au dessous d'elle. Les distances correspondant aux liaisons $O(i)---O(j)$ sont indiquées au dessus de cette diagonale.

Les tableaux des calculs de valence électrostatique sont présentés en tenant compte des taux d'occupation des différentes entités de la structure, le cas échéant.

Les simulations des diffractogrammes RX sur poudre ont été réalisées à partir du modèle structural établi lors de l'étude par DRX sur monocristal à l'aide du logiciel FullProf, et mis à l'échelle des clichés Guinier.

Pour plus de détails sur les différentes procédures, se reporter au protocole expérimental décrit dans la *Partie I*.

C – 1. CsGa₂(OH)(OH₂)(PO₄)₂·H₂O

C – 1. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal CsGa ₂ (OH)(OH ₂)(PO ₄) ₂ ·H ₂ O
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga ₂ O ₃
Précurseur phosphate <i>P</i>	H ₃ PO ₄ (75%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 2
Ajout eau distillée	1 ml
Cycle thermique	
pH initial	2
pH final	/
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 1. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	CsGa ₂ (OH)(OH ₂)(PO ₄) ₂ ·H ₂ O
Analyse EDS (MEB)	18 : 42 : 40 pour Cs : Ga : P
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	515,3
Densité calculée ρ (g·cm ⁻³)	3,756
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	10,30
Dimension (mm ³)	0,05 × 0,05 × 0,025
Paramètres de maille	a = 9,7431(11) Å b = 9,7479(7) Å c = 9,8198(8) Å β = 102,376(7) °
Volume	910,96(14) Å ³
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	h0l : h+k = 2n+1 0k0 : k = 2n+1
Groupe d'espace	P2 ₁ /n (n°14)

C – 1. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
λ (MoK α)	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	5,97° ≤ θ ≤ 35°
Indices limitants	-10 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 12
Nombre de réflexions mesurées	11342
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	3995
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	1916
R_{sym} , R_{mes} , χ^2	0,094 ; 0,114 ; 1,616
Correction de l'absorption (T_{min} , T_{max} , R_{sym})	Aucune
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 1. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	/
Nombre de paramètres affinés	145
Facteurs d'accord	R = 0,0343 et $R_w = 0,0298$ $R_{\text{all}} = 0,1121$ et $R_{w\text{all}} = 0,0355$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,12 ; 0,91
Δ/σ max ; moyen	$6 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,47 ; - 1,57

C – 1. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso(eq)}} (\text{Å}^2)$	occ.
Cs(1)	0,48434(3)	-0,18640(3)	0,10481(4)	0,01380(10)	1
Ga(1)	0,11344(5)	0,03714(5)	0,12901(6)	0,00532(15)	1
Ga(2)	0,39933(5)	-0,22949(5)	-0,31877(6)	0,00537(15)	1
P(1)	0,20834(12)	-0,19157(11)	0,36272(13)	0,0050(3)	1
P(2)	0,19888(12)	-0,02650(11)	-0,15477(13)	0,0048(3)	1
O(1)	0,2596(3)	-0,1754(3)	-0,4806(3)	0,0072(10)	1
O(2)	0,5542(3)	-0,2648(3)	-0,1658(3)	0,0094(10)	1
O(3)	0,2024(3)	0,2056(3)	0,1978(3)	0,0092(10)	1
O(4)	0,2234(3)	-0,0509(3)	0,2934(3)	0,0076(10)	1
O(5)	0,3089(3)	-0,1192(3)	-0,1950(3)	0,0072(10)	1
O(6)	-0,0491(3)	0,0840(3)	0,2021(3)	0,0067(10)	1
O(7)	0,2943(3)	-0,3849(3)	-0,2777(3)	0,0069(10)	1
O(8)	0,2353(3)	-0,0103(3)	0,0058(3)	0,0070(10)	1
O(9)	0,0024(3)	-0,1431(3)	0,0552(3)	0,0062(10)	1
O(10)	0,5052(3)	-0,0595(3)	-0,3575(4)	0,0114(11)	1
O(11)	0,3114(4)	0,1396(3)	-0,4599(4)	0,0189(13)	1

Les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent

$$U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

C – 1. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs(1)	0,01167(16)	0,01783(15)	0,01135(17)	0,00217(13)	0,00123(12)	0,00322(14)
Ga(1)	0,0048(2)	0,0063(2)	0,0045(3)	-0,00036(18)	0,0003(2)	-0,0001(2)
Ga(2)	0,0053(3)	0,0054(2)	0,0048(3)	0,00037(18)	-0,0002(2)	-0,0003(2)
P(1)	0,0053(5)	0,0050(5)	0,0037(6)	0,0002(4)	-0,0012(5)	0,0000(5)
P(2)	0,0053(6)	0,0049(5)	0,0047(6)	0,0007(4)	0,0018(5)	0,0002(5)
O(1)	0,0083(16)	0,0094(15)	0,0033(17)	0,0018(12)	-0,0005(13)	-0,0012(14)
O(2)	0,0064(17)	0,0171(16)	0,0035(17)	0,0042(13)	-0,0021(14)	-0,0003(14)
O(3)	0,0184(19)	0,0042(15)	0,0061(18)	-0,0064(12)	0,0056(15)	-0,0031(13)
O(4)	0,0077(17)	0,0049(14)	0,0081(18)	0,0007(12)	-0,0034(14)	0,0016(13)
O(5)	0,0081(17)	0,0078(14)	0,0063(18)	0,0044(12)	0,0022(14)	-0,0004(13)
O(6)	0,0036(16)	0,0109(15)	0,0060(18)	0,0005(12)	0,0015(14)	-0,0002(14)
O(7)	0,0098(17)	0,0034(14)	0,0088(19)	-0,0015(12)	0,0055(15)	-0,0018(13)
O(8)	0,0069(16)	0,0097(15)	0,0038(17)	0,0009(12)	-0,0008(14)	-0,0011(13)
O(9)	0,0056(16)	0,0077(14)	0,0054(18)	-0,0028(12)	0,0006(14)	0,0008(13)
O(10)	0,0110(18)	0,0094(15)	0,013(2)	-0,0025(13)	0,0001(15)	0,0047(14)
O(11)	0,026(2)	0,0145(17)	0,017(2)	0,0006(15)	0,0064(19)	-0,0008(16)

C – 1. (vii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(3)	O(4)	O(6)	O(8)	O(9)	O(9 ^j)
O(3)	1,912(3)	2,663(4)	2,731(5)	2,888(5)	4,027(4)	2,899(4)
O(4)	87,55(12)	1,936(3)	2,927(4)	2,878(5)	2,959(4)	4,103(4)
O(6)	90,67(14)	98,43(14)	1,928(3)	3,812(5)	2,747(4)	2,723(5)
O(8)	97,71(14)	96,41(14)	163,25(13)	1,924(4)	2,744(5)	2,713(4)
O(9)	176,16(14)	93,93(12)	85,62(13)	85,65(13)	2,108(3)	2,990(4)
O(9 ^j)	90,11(12)	177,33(12)	82,88(13)	82,62(13)	88,48(11)	2,177(3)

Ga(2)	O(1)	O(2)	O(5)	O(7)	O(9 ⁱⁱ)	O(10)
O(1)	1,931(3)	3,841(4)	2,796(5)	2,822(4)	2,896(4)	2,688(4)
O(2)	172,21(14)	1,919(3)	2,741(4)	2,792(4)	2,824(5)	2,718(5)
O(5)	91,70(13)	89,73(14)	1,967(4)	2,709(4)	4,100(4)	2,801(5)
O(7)	94,31(13)	93,39(13)	88,41(14)	1,918(3)	2,881(5)	3,948(4)
O(9 ⁱⁱ)	91,04(13)	87,74(13)	176,96(12)	90,06(13)	2,148(3)	3,021(4)
O(10)	85,38(13)	86,99(13)	88,99(13)	177,36(14)	92,57(13)	2,030(3)

P(1)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(2 ^{iv})	O(3 ^v)	O(4)
O(1 ⁱⁱⁱ)	1,521(3)	2,468(4)	2,524(5)	2,487(5)
O(2 ^{iv})	108,1(2)	1,527(3)	2,524(5)	2,528(5)
O(3 ^v)	111,79(18)	111,36(18)	1,528(4)	2,477(4)
O(4)	108,11(17)	110,33(17)	107,07(19)	1,552(3)

P(2)	O(5)	O(6 ^j)	O(7 ^{vi})	O(8)
O(5)	1,518(4)	2,540(5)	2,487(4)	2,477(5)
O(6 ^j)	112,46(17)	1,539(3)	2,503(4)	2,528(4)
O(7 ^{vi})	108,89(19)	108,77(17)	1,540(3)	2,514(5)
O(8)	107,76(18)	109,90(19)	109,00(17)	1,549(4)

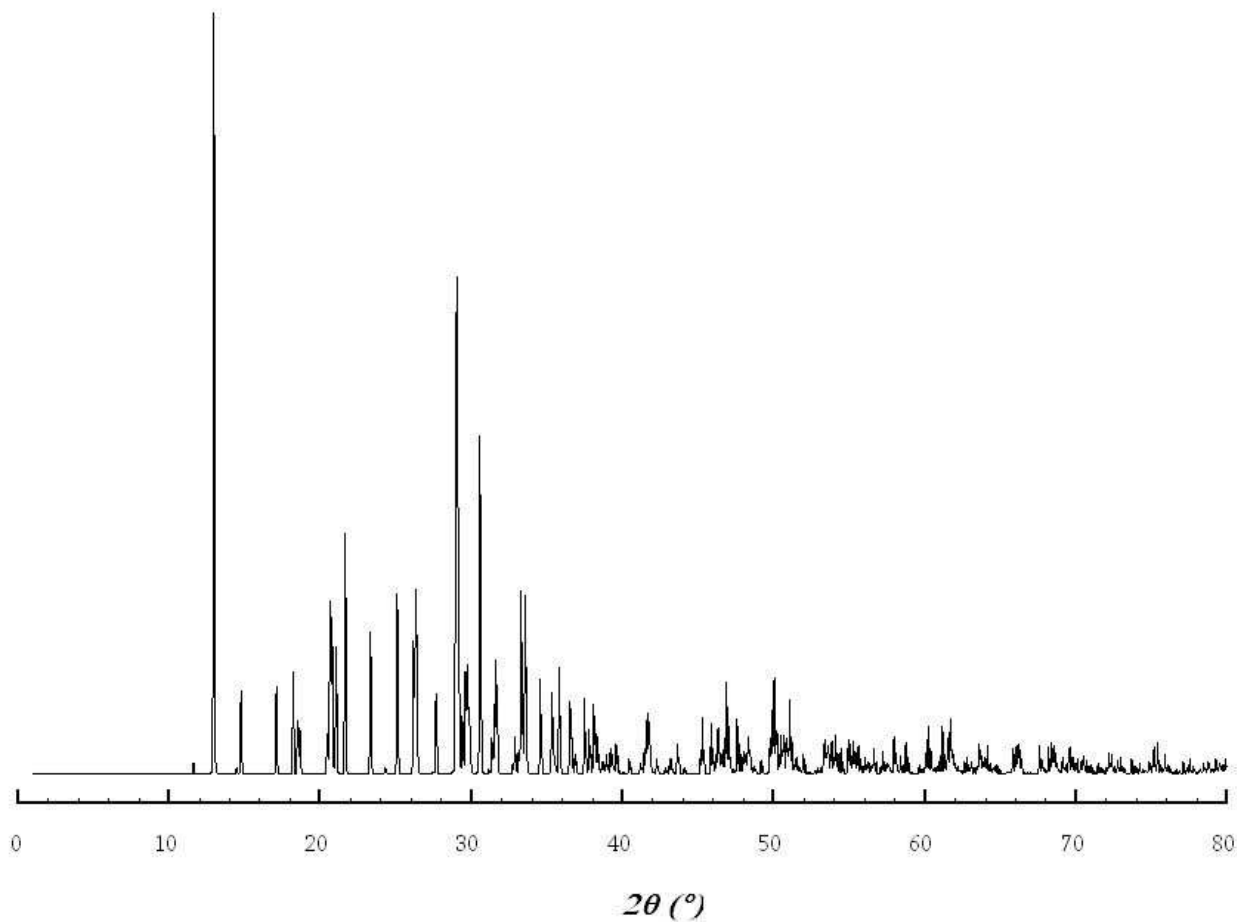
Cs(1)-O(1 ^{vii})	3,267(3)
Cs(1)-O(2)	2,981(4)
Cs(1)-O(3 ^v)	3,113(4)
Cs(1)-O(5)	3,141(3)
Cs(1)-O(5 ^{viii})	3,599(3)
Cs(1)-O(6 ^v)	2,913(3)
Cs(1)-O(7 ^{vii})	3,073(3)
Cs(1)-O(8)	2,961(3)
Cs(1)-O(10 ^{viii})	3,436(3)
Cs(1)-O(11 ^{ix})	3,384(4)

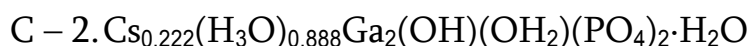
Codes de symétrie : (i) $-x, -y, -z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$; (vii) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; (viii) $1-x, -y, -z$; (ix) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$.

C – 1. (viii) Calculs de valence électrostatique

s_{ij}	Cs(1)	Ga(1)	Ga(2)	P(1)	P(2)	V_{anion}
O(1)	0,101		0,581	1,251		1,933
O(2)	0,220		0,600	1,231		2,051
O(3)	0,154	0,611		1,228		1,994
O(4)		0,573		1,151		1,724
O(5)	0,144 0,041	0,298	0,53		1,262	1,973
O(6)	0,263	0,586			1,192	2,041
O(7)	0,170		0,602		1,189	1,960
O(8)	0,232	0,592			1,160	1,985
O(9)		0,360 0,299	0,323			0,982
O(10)	0,064		0,444			0,508
O(11)	0,075					0,075
V_{cation}	1,460	3,021	3,077	4,862	4,803	

C – 1. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre





C - 2. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $Cs_x(H_3O)_{1-x}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	$CsNO_3$
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	$(NH_4)_2HPO_4$
Perte de masse (creuset Pt)	$CsNO_3 : Ga_2O_3 : (NH_4)_2HPO_4$ (1 : 1 : 6) ; ~12 h ; 400°C
Masse totale des précurseurs	0,63 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	1 : 2 : 6
Ajout eau distillée	2 ml
Cycle thermique	
pH initial	5
pH final	/
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	Ga_2O_3 , $GaPO_4$, $Cs_x(H_3O)_{1-x}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$

C - 2. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$Cs_{0,222}(H_3O)_{0,888}Ga_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$
Analyse EDS (MEB)	12 : 41 : 44 pour Cs : Ga : P (autre individu)
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	428,8
Densité calculée ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	3,175
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	7,317
Dimension (mm^3)	$0,075 \times 0,05 \times 0,05$
Paramètres de maille	$a = 9,7107(6) \text{ \AA}$ $b = 9,6796(6) \text{ \AA}$ $c = 9,7822(4) \text{ \AA}$ $\beta = 102,769(5)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$986,74(9) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$h0l : h+k = 2n+1$ $0k0 : k = 2n+1$
Groupe d'espace	$P2_1/n$ ($n^\circ 14$)

C – 2. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 2°/image ; 60 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$6,00^\circ \leq \theta \leq 39,99^\circ$
Indices limitants	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 17$
Nombre de réflexions mesurées	16058
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	5530
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	3406
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,053 ; 0,064 ; 2,282
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	SADABS (0,610 ; 0,694 ; 0,0375)
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 2. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	A partir du modèle de $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Contrainte	$\text{occ}[\text{Cs}(1)] + \text{occ}[\text{O}(12)] = 1$
Localisation des atomes d'hydrogène	/
Nombre de paramètres affinés	146
Facteurs d'accord	$R = 0,0418$ et $R_w = 0,0524$ $R_{\text{all}} = 0,0873$ et $R_{w\text{all}} = 0,0563$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	2,06 ; 1,72
Δ/σ max ; moyen	$5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,27 - 1,27

C – 2. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ
Cs(1)	0,48584(9)	-0,18546(10)	0,10556(8)	0,0168(3)	0,2215(14)
O(12)	0,485837	-0,185461	0,105557	0,0168(3)	0,7785(14)
Ga(1)	0,11332(4)	0,04096(4)	0,12915(4)	0,00683(10)	1
Ga(2)	0,39855(4)	-0,23118(4)	-0,31650(4)	0,00674(10)	1
P(1)	0,20745(9)	-0,18701(10)	0,36570(8)	0,0062(2)	1
P(2)	0,20158(9)	-0,03163(10)	-0,15099(8)	0,0067(2)	1
O(1)	0,2597(3)	-0,1712(3)	-0,4758(2)	0,0092(6)	1
O(2)	0,5519(3)	-0,2691(3)	-0,1621(2)	0,0118(7)	1
O(3)	0,2050(3)	0,2097(3)	0,1961(2)	0,0104(7)	1
O(4)	0,2209(3)	-0,0454(3)	0,2977(2)	0,0095(6)	1
O(5)	0,3121(3)	-0,1247(3)	-0,1889(2)	0,0111(7)	1
O(6)	-0,0507(2)	0,0892(3)	0,2011(2)	0,0089(6)	1
O(7)	0,2884(3)	-0,3883(3)	-0,2819(2)	0,0101(7)	1
O(8)	0,2383(3)	-0,0145(3)	0,0102(2)	0,0105(7)	1
O(9)	0,0007(2)	-0,1426(3)	0,0570(2)	0,0085(6)	1
O(10)	0,5039(3)	-0,0571(3)	-0,3505(3)	0,0187(8)	1
O(11)	0,3154(3)	0,1441(3)	-0,4630(3)	0,0209(9)	1

La somme des occupations des des deux entités Cs(1) et O(12) ont été contraintes à 1. Les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent

$$U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \mathbf{a}^i \mathbf{a}^j \bar{\mathbf{a}}_i \bar{\mathbf{a}}_j.$$

C – 2. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,0142(4)	0,0221(5)	0,0143(4)	0,0022(3)	0,0035(3)	0,0039(3)
O(12)	0,0142(4)	0,0221(5)	0,0143(4)	0,0022(3)	0,0035(3)	0,0039(3)
Ga(1)	0,00624(15)	0,00831(18)	0,00601(14)	-0,00045(14)	0,00152(11)	-0,00079(13)
Ga(2)	0,00667(16)	0,00725(17)	0,00616(14)	0,00054(14)	0,00110(11)	-0,00023(13)
P(1)	0,0062(3)	0,0067(4)	0,0055(3)	-0,0003(3)	0,0005(2)	0,0005(3)
P(2)	0,0061(3)	0,0069(4)	0,0076(3)	0,0003(3)	0,0024(3)	-0,0008(3)
O(1)	0,0097(11)	0,0104(12)	0,0067(9)	0,0029(9)	0,0000(8)	0,0001(9)
O(2)	0,0059(10)	0,0168(13)	0,0110(10)	0,0037(10)	-0,0016(8)	-0,0004(10)
O(3)	0,0145(12)	0,0064(12)	0,0102(10)	-0,0053(9)	0,0028(8)	-0,0009(9)
O(4)	0,0102(11)	0,0064(11)	0,0107(10)	-0,0009(9)	-0,0006(8)	0,0026(9)
O(5)	0,0118(11)	0,0122(13)	0,0103(10)	0,0029(10)	0,0046(8)	-0,0012(9)
O(6)	0,0062(10)	0,0127(12)	0,0082(9)	-0,0019(9)	0,0020(8)	-0,0021(9)
O(7)	0,0112(11)	0,0068(11)	0,0137(10)	-0,0006(9)	0,0058(9)	0,0000(9)
O(8)	0,0089(11)	0,0152(14)	0,0076(9)	0,0021(9)	0,0023(8)	-0,0026(9)
O(9)	0,0076(10)	0,0112(12)	0,0066(9)	-0,0001(9)	0,0014(8)	-0,0005(8)
O(10)	0,0114(12)	0,0184(16)	0,0252(14)	-0,0027(11)	0,0021(10)	0,0037(12)
O(11)	0,0243(15)	0,0191(16)	0,0219(13)	-0,0005(13)	0,0104(11)	-0,0041(12)

C – 2. (vii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(3)	O(4)	O(6)	O(8)	O(9)	O(9 ⁱ)
O(3)	1,906(3)	2,654(4)	2,753(4)	2,895(4)	4,031(4)	2,891(3)
O(4)	87,38(10)	1,936(3)	2,906(3)	2,869(3)	2,962(3)	4,082(3)
O(6)	91,57(11)	97,32(10)	1,935(3)	3,832(4)	2,753(4)	2,724(3)
O(8)	97,90(12)	95,73(10)	164,21(9)	1,934(3)	2,745(4)	2,731(4)
O(9)	176,82(11)	93,61(10)	85,31(10)	85,02(11)	2,124(3)	2,976(4)
O(9 ⁱ)	90,74(10)	177,98(10)	83,47(10)	83,79(10)	88,31(9)	2,149(2)

Ga(2)	O(1)	O(2)	O(5)	O(7)	O(9 ⁱⁱ)	O(10)
O(1)	1,912(2)	3,810(3)	2,777(3)	2,804(4)	2,915(4)	2,657(4)
O(2)	171,99(12)	1,908(2)	2,678(4)	2,816(3)	2,815(3)	2,728(4)
O(5)	92,05(10)	88,04(11)	1,946(3)	2,702(4)	4,073(4)	2,774(4)
O(7)	93,67(10)	94,34(11)	88,32(12)	1,932(3)	2,874(4)	3,945(4)
O(9 ⁱⁱ)	92,05(10)	88,12(10)	175,61(9)	89,84(11)	2,133(3)	3,043(4)
O(10)	84,54(11)	87,46(11)	88,26(12)	176,08(12)	93,70(11)	2,036(3)

P(1)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(2 ^{iv})	O(3 ^v)	O(4)
O(1 ⁱⁱⁱ)	1,528(2)	2,470(3)	2,533(4)	2,483(3)
O(2 ^{iv})	107,51(14)	1,534(3)	2,522(4)	2,522(4)
O(3 ^v)	112,31(14)	111,23(15)	1,522(3)	2,474(4)
O(4)	107,93(14)	110,12(14)	107,70(15)	1,542(3)

P(2)	O(5)	O(6 ⁱ)	O(7 ^{vi})	O(8)
O(5)	1,509(3)	2,539(4)	2,479(4)	2,462(4)
O(6 ⁱ)	112,55(15)	1,543(3)	2,523(4)	2,540(3)
O(7 ^{vi})	108,42(16)	109,50(14)	1,547(3)	2,509(3)
O(8)	107,34(14)	110,56(14)	108,35(15)	1,547(2)

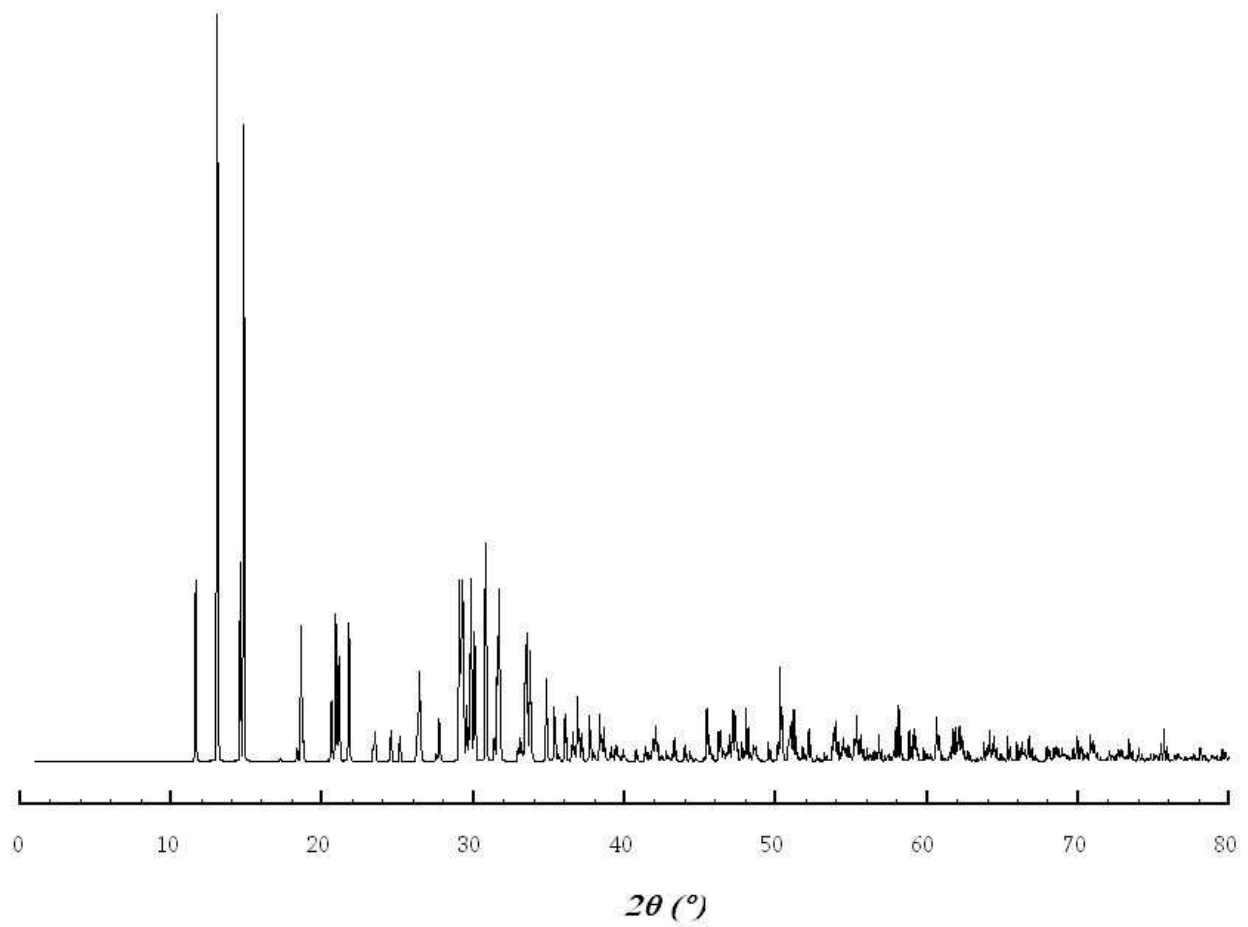
Cs(1)/O(12)-O(1 ^{vii})	3,251(3)
Cs(1)/O(12)-O(2)	2,944(3)
Cs(1)/O(12)-O(3 ^v)	3,133(3)
Cs(1)/O(12)-O(5)	3,056(2)
Cs(1)/O(12)-O(5 ^{viii})	3,580(3)
Cs(1)/O(12)-O(6 ^v)	2,864(3)
Cs(1)/O(12)-O(7 ^{vii})	2,987(3)
Cs(1)/O(12)-O(8)	2,897(3)
Cs(1)/O(12)-O(10 ^{viii})	3,340(3)
Cs(1)/O(12)-O(11 ^{ix})	3,380(3)

Codes de symétrie : (i) $-x, -y, -z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$; (vii) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; (viii) $1-x, -y, -z$; (ix) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$.

C – 2. (viii) Calculs de valence électrostatique

s _{ij}	Cs(1)	Ga(1)	Ga(2)	P(1)	P(2)	V _{anion}
O(1)	0,023		0,611	1,228		1,863
O(2)	0,054		0,618	1,208		1,880
O(3)	0,032	0,621		1,248		1,902
O(4)		0,573		1,182		1,755
O(5)	0,040 0,010		0,558		1,293	1,900
O(6)	0,067	0,575			1,179	1,821
O(7)	0,048		0,579		1,167	1,794
O(8)	0,004	0,576			1,167	1,747
O(9)		0,345 0,322	0,336			1,004
O(10)	0,018		0,437			0,456
O(11)	0,017					0,017
V _{cation}	0,312	3,012	3,140	4,867	4,805	

C - 2. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 3. $RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$

C – 3. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Al_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	H_3PO_4 (85%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 2
Ajout eau distillée	2 ml
Cycle thermique	
pH initial	2
pH final	5
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 1D, 3D
Poudre	Blanche

C – 3. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$RbAl_2(OH)(OH_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$
Analyse EDS (MEB)	21 : 37 : 42 pour Rb : Al : P
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	382,4
Densité calculée ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	3,000
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	6,49
Dimension (mm^3)	$0,11 \times 0,11 \times 0,09$
Paramètres de maille	$a = 9,5273(6) \text{ \AA}$ $b = 9,413(6) \text{ \AA}$ $c = 9,682(5) \text{ \AA}$ $\beta = 103,271(5)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$846,5(9) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$h0l : h+k = 2n+1$ $0k0 : k = 2n+1$
Groupe d'espace	$P2_1/n$ ($n^\circ 14$)

C – 3. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s° ; 2 iterations
Domaine angulaire θ	5,85° $\leq \theta \leq$ 40,00
Indices limitants	-11 $\leq h \leq$ 17 -13 $\leq k \leq$ 17 -17 $\leq l \leq$ 16
Nombre de réflexions mesurées	15646
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	5204
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	3897
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,094 ; / ; 1,5
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	SADABS (0,410 ; 0,558 ; 0,0333)
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 3. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	A partir du modèle $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	/
Nombre de paramètres affinés	145
Facteurs d'accord	R = 0,0272 et $R_w = 0,0303$ $R_{\text{all}} = 0,0459$ et $R_{w\text{all}} = 0,0326$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,42 ; 1,31
Δ/σ max ; moyen	$8 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,82 ; - 0,64

C – 3. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{iso(eq)} (\text{Å}^2)$	occ.
Rb(1)	0,482938(17)	-0,191106(19)	0,104599(17)	0,01519(4)	1
Al(1)	0,11066(5)	0,04122(5)	0,12793(4)	0,00507(9)	1
Al(2)	0,39645(5)	-0,22431(5)	-0,31291(5)	0,00551(9)	1
P(1)	0,20799(4)	-0,18924(4)	0,36405(4)	0,00430(7)	1
P(2)	0,20117(4)	-0,02492(4)	-0,15070(4)	0,00461(7)	1
O(1)	0,26256(12)	-0,17185(11)	-0,47447(11)	0,0081(2)	1
O(2)	0,55129(11)	-0,26422(12)	-0,16601(11)	0,0085(2)	1
O(3)	0,19883(12)	0,20714(11)	0,19598(11)	0,0079(2)	1
O(4)	0,21890(11)	-0,04552(11)	0,29199(11)	0,0071(2)	1
O(5)	0,31502(11)	-0,11742(11)	-0,19106(11)	0,0081(2)	1
O(6)	-0,04899(11)	0,08494(11)	0,20293(11)	0,0070(2)	1
O(7)	0,29195(11)	-0,37903(11)	-0,28191(11)	0,0070(2)	1
O(8)	0,23804(11)	-0,00990(11)	0,01426(11)	0,0073(2)	1
O(9)	0,00095(11)	-0,13631(11)	0,05484(11)	0,0076(2)	1
O(10)	0,50448(12)	-0,06263(13)	-0,35406(14)	0,0131(3)	1
O(11)	0,30977(17)	0,14481(14)	-0,46267(15)	0,0184(3)	1

Les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent

$$U_{iso(eq)} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

C – 3. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb(1)	0,01278(6)	0,01924(7)	0,01309(6)	0,00266(5)	0,00205(4)	0,00474(5)
Al(1)	0,00449(15)	0,00611(16)	0,00440(15)	-0,00031(12)	0,00060(11)	-0,00031(12)
Al(2)	0,00490(15)	0,00605(16)	0,00502(15)	0,00000(12)	0,00000(12)	0,00053(12)
P(1)	0,00412(11)	0,00421(12)	0,00402(11)	-0,00010(10)	-0,00020(8)	0,00025(9)
P(2)	0,00423(11)	0,00484(12)	0,00487(12)	0,00028(10)	0,00122(9)	-0,00043(10)
O(1)	0,0096(4)	0,0096(4)	0,0037(3)	0,0017(3)	-0,0013(3)	-0,0003(3)
O(2)	0,0047(3)	0,0115(4)	0,0082(4)	0,0029(3)	-0,0008(3)	-0,0010(3)
O(3)	0,0105(4)	0,0063(4)	0,0071(4)	-0,0040(3)	0,0027(3)	-0,0003(3)
O(4)	0,0075(4)	0,0056(4)	0,0071(4)	-0,0003(3)	-0,0009(3)	0,0024(3)
O(5)	0,0077(4)	0,0083(4)	0,0089(4)	0,0038(3)	0,0030(3)	-0,0015(3)
O(6)	0,0049(3)	0,0084(4)	0,0075(4)	-0,0012(3)	0,0012(3)	-0,0018(3)
O(7)	0,0084(4)	0,0048(4)	0,0087(4)	-0,0011(3)	0,0038(3)	-0,0015(3)
O(8)	0,0071(3)	0,0099(4)	0,0047(3)	0,0010(3)	0,0012(3)	-0,0012(3)
O(9)	0,0071(3)	0,0084(4)	0,0070(4)	0,0015(3)	0,0009(3)	-0,0014(3)
O(10)	0,0080(4)	0,0127(5)	0,0182(5)	-0,0026(4)	0,0018(3)	0,0052(4)
O(11)	0,0271(6)	0,0147(5)	0,0159(5)	-0,0013(5)	0,0100(5)	-0,0029(4)

C – 3. (vii) Distances et angles (Å, °)

Al(1)	O(3)	O(4)	O(6)	O(8)	O(9)	O(9 ^j)
O(3)	1,8398(11)	2,5712(15)	2,6477(15)	2,7839(15)	3,8699(15)	2,7824(13)
O(4)	87,97(5)	1,8626(10)	2,7912(14)	2,7263(15)	2,8368(13)	3,8980(14)
O(6)	91,02(5)	96,74(5)	1,8717(12)	3,7178(16)	2,6457(15)	2,6554(16)
O(8)	97,22(5)	93,82(5)	166,83(5)	1,8708(12)	2,6666(16)	2,6223(15)
O(9)	176,19(5)	93,51(5)	85,33(5)	86,19(5)	2,0286(11)	2,8034(15)
O(9 ⁱ)	91,52(5)	177,80(6)	85,41(5)	84,12(5)	87,13(4)	2,0392(10)

Al(2)	O(1)	O(2)	O(5)	O(7)	O(9 ⁱⁱ)	O(10)
O(1)	1,8336(10)	3,6506(13)	2,6928(15)	2,6729(15)	2,8801(15)	2,5508(15)
O(2)	170,78(6)	1,8289(10)	2,6151(15)	2,6975(14)	2,7707(15)	2,6015(17)
O(5)	94,00(5)	90,65(5)	1,8484(12)	2,6356(15)	4,0627(16)	2,6938(18)
O(7)	93,29(5)	94,58(5)	91,14(5)	1,8423(12)	2,8026(16)	3,7629(17)
O(9 ⁱⁱ)	89,95(5)	85,71(5)	175,58(5)	86,65(5)	2,2229(15)	2,9998(16)
O(10)	84,88(5)	87,12(5)	90,48(6)	177,64(6)	91,85(5)	1,9443(14)

P(1)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(2 ^{iv})	O(3 ^v)	O(4)
O(1 ⁱⁱⁱ)	1,5219(10)	2,4675(13)	2,5136(15)	2,4885(14)
O(2 ^{iv})	108,40(6)	1,5204(11)	2,5220(16)	2,5103(16)
O(3 ^v)	111,10(6)	111,74(6)	1,5263(12)	2,4811(15)
O(4)	108,25(6)	109,73(6)	107,56(6)	1,5491(11)

P(2)	O(5)	O(6 ^j)	O(7 ^{vi})	O(8)
O(5)	1,5155(12)	2,5300(15)	2,4816(15)	2,4720(16)
O(6 ^j)	112,23(6)	1,5320(10)	2,5056(15)	2,5213(13)
O(7 ^{vi})	108,51(6)	109,20(6)	1,5418(11)	2,5083(15)
O(8)	107,85(6)	110,16(6)	108,81(6)	1,5429(10)

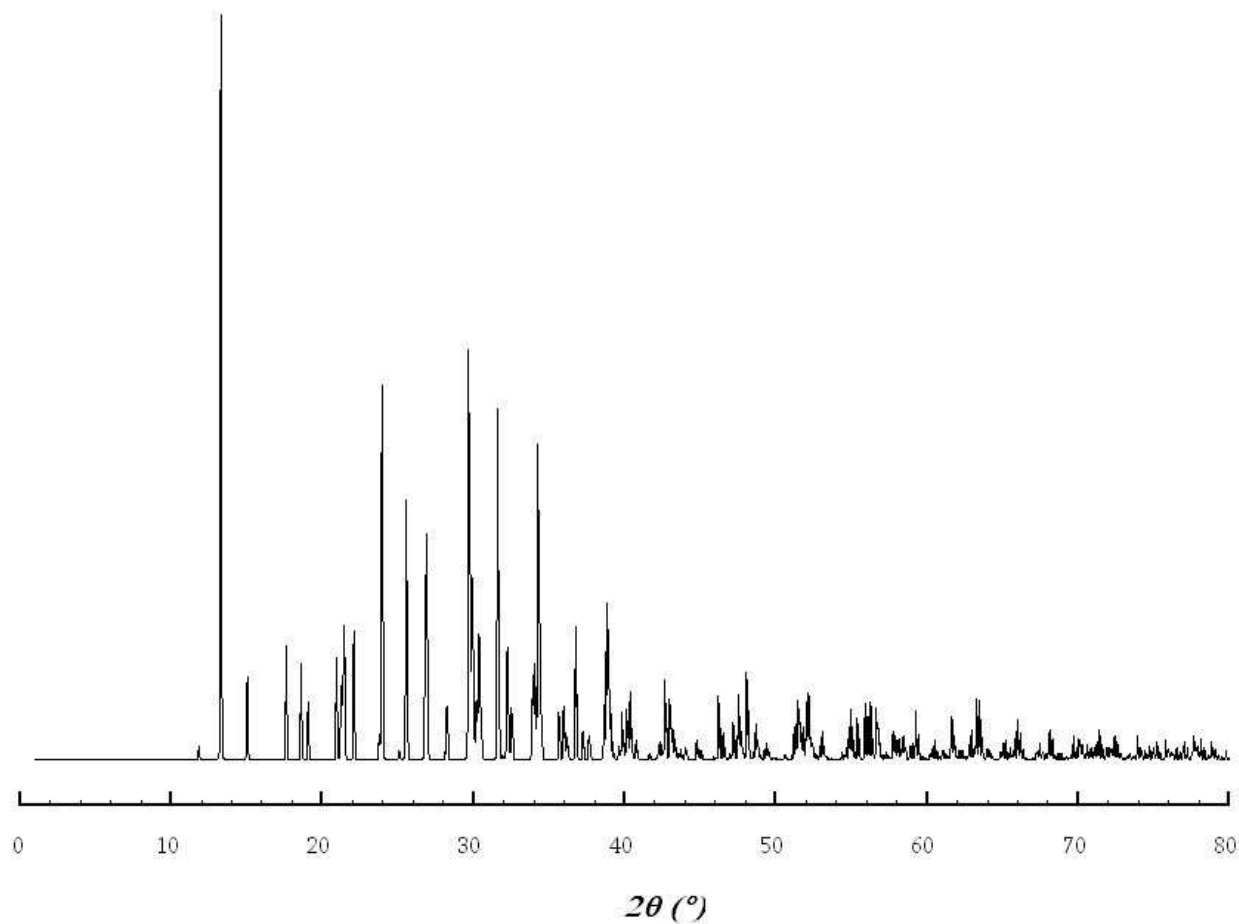
Rb(1)-O(1 ^{vii})	3,2101(12)
Rb(1)-O(2)	2,8964(11)
Rb(1)-O(3 ^v)	3,0165(12)
Rb(1)-O(5)	2,9964(10)
Rb(1)-O(5 ^{viii})	3,5106(11)
Rb(1)-O(6 ^v)	2,7967(10)
Rb(1)-O(7 ^{vii})	2,9710(10)
Rb(1)-O(8)	2,8730(10)
Rb(1)-O(10 ^{viii})	3,3825(13)
Rb(1)-O(11 ^{ix})	3,2145(15)

Codes de symétrie : (i) $-x, -y, -z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (iii) $x-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$; (vii) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; (viii) $1-x, -y, -z$; (ix) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}-z$.

C – 3. (viii) Calculs de valence électrostatique

s_{ij}	Rb(1)	Al(1)	Al(2)	P(1)	P(2)	V_{anion}
O(1)	0,077		0,561	1,248		1,887
O(2)	0,179		0,569	1,254		2,001
O(3)	0,129	0,552		1,234		1,915
O(4)		0,519		1,160		1,679
O(5)	0,137 0,034		0,539		1,270	1,980
O(6)	0,016	0,506			1,215	1,737
O(7)	0,146		0,548		1,183	1,878
O(8)	0,191	0,508			1,180	1,878
O(9)		0,331 0,322	0,196			0,850
O(10)	0,048		0,416			0,464
O(11)	0,076					0,076
V_{cation}	1,033	2,739	2,830	4,896	4,848	

C – 3. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 4. CsGa₂(OH)₂[(PO₄)H(PO₄)]

C – 4. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal CsGa ₂ (OH) ₂ [(PO ₄)H(PO ₄)]
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga ₂ O ₃
Précurseur phosphate <i>P</i>	H ₃ PO ₄ (85%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 2
Ajout eau distillée	1 ml
Cycle thermique	<p>The diagram shows a thermal cycle with three stages: a heating phase of 3 hours, a constant temperature phase at 200°C for 75 hours, and a cooling phase of 18 hours. The temperature starts at an initial level, rises to 200°C, remains constant for 75 hours, and then decreases.</p>
pH initial	1
pH final	3
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 2D
Poudre	Blanche

C – 4. (ii) Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé

Synthèse	Échantillon monophasé $CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	H_3PO_4 (75%)
Masse totale des précurseurs	0,67 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	1 : 2 : 1
Ajout eau distillée	0,65 ml
Cycle thermique	
pH initial	6
pH final	Non mesuré
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 2D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	Ga_2O_3 , $CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$

C – 4. (iii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$CsGa_2(OH)_2[(PO_4)H(PO_4)]$
Analyse EDS (MEB)	21 : 37 : 42 pour Cs : Ga : P
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	497,3
Densité calculée ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	3,815
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	10,78
Dimension (mm^3)	$0,150 \times 0,036 \times 0,015$
Paramètres de maille	$a = 16,079(6) \text{ \AA}$ $b = 5,9873(12) \text{ \AA}$ $c = 4,5033(15) \text{ \AA}$ $\beta = 93,36(4)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$432,8(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$h0l : h = 2n+1$ $0k0 : k = 2n+1$
Groupe d'espace	$P2_1/a$ ($n^\circ 14$)

C – 4. (iv) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 36 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 150 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,87^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$
Indices limitants	$-28 \leq h \leq 28$ $-10 \leq k \leq 10$ $-8 \leq l \leq 2$
Nombre de réflexions mesurées	5792
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	2677
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	1362
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,072 ; 0,092 ; 4,543
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	Gaussienne (0,551 ; 0,878 ; 0,0687)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Gaussienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,09(2) \cdot 10^{-4}$

C – 4. (v) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Contraintes	Somme de l'occupation de Cs(1) + Cs(2) = 1
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Positions affinées, U_{iso} fixés à $\sim 1,3 \times U_{\text{iso}}(\text{O}_{\text{lié}})$
Nombre de paramètres affinés	84
Facteurs d'accord	R = 0,0344 et $R_w = 0,0319$ $R_{\text{all}} = 0,0998$ et $R_{w_{\text{all}}} = 0,0354$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(\text{F}) + 1 \cdot 10^{-4} \text{F}^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,41 ; 1,10
Δ/σ max ; moyen	$6 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,13 ; - 1,13

C – 4. (vi) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ.
Cs(1)	0,5	0,5	0	0,02415(11)	0,9252(18)
Cs(2)	0,5016(5)	0,2634(15)	1,003(2)	0,047(3)	0,0374(9)
Ga(1)	0,25277(2)	0,13426(6)	-0,00206(8)	0,00738(9)	1
P(1)	0,35625(5)	-0,11959(13)	0,54469(17)	0,00776(19)	1
O(1)	0,30054(14)	-0,1164(3)	0,2467(5)	0,0106(6)	1
O(2)	0,33996(13)	0,0968(3)	0,7116(5)	0,0103(6)	1
O(3)	0,44718(14)	-0,1403(4)	0,4689(6)	0,0189(7)	1
O(4)	0,31286(13)	0,3882(3)	0,1732(5)	0,0092(6)	1
O(5)	0,33359(13)	-0,3299(3)	0,7147(5)	0,0117(6)	1
H(3)	0,5	0	0,5	0,024	1
H(4)	0,322(2)	0,360(6)	0,382(9)	0,012	1

Les occupations des deux sites Cs(1) et Cs(2) ont été contraintes pour obtenir un césium par unité asymétrique de la maille. Les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés avec des ADP anisotropes

exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{iso(eq)} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 4. (vii) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,01873(16)	0,0354(2)	0,01838(18)	0,01323(15)	0,00152(12)	0,00324(16)
Cs(2)	0,039(4)	0,054(6)	0,046(5)	-0,021(4)	-0,006(4)	0,004(4)
Ga(1)	0,01039(16)	0,00533(15)	0,00649(14)	0,00002(12)	0,00115(10)	-0,00029(12)
P(1)	0,0086(3)	0,0068(3)	0,0080(3)	0,0000(3)	0,0016(3)	-0,0009(3)
O(1)	0,0174(10)	0,0049(9)	0,0091(10)	-0,0007(8)	-0,0032(8)	0,0019(8)
O(2)	0,0121(10)	0,0107(10)	0,0086(10)	-0,0014(8)	0,0042(8)	-0,0007(8)
O(3)	0,0103(10)	0,0184(12)	0,0285(14)	-0,0009(9)	0,0057(9)	-0,0041(10)
O(4)	0,0097(9)	0,0093(10)	0,0084(10)	0,0007(8)	-0,0016(7)	-0,0005(8)
O(5)	0,0138(10)	0,0115(11)	0,0100(11)	0,0009(8)	0,0014(8)	0,0022(8)

C – 4. (viii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(2 ⁱⁱ)	O(4)	O(4 ⁱⁱⁱ)	O(5 ^{iv})
O(1)	1,999(2)	4,015(3)	2,831(3)	3,047(3)	2,549(3)	2,769(3)
O(1 ⁱ)	177,41(9)	2,016(2)	2,853(3)	2,549(3)	2,992(3)	2,794(3)
O(2 ⁱⁱ)	90,94(9)	91,30(9)	1,972(2)	2,768(3)	2,831(3)	3,937(3)
O(4)	101,19(9)	80,10(9)	89,94(9)	1,944(2)	3,887(3)	2,765(3)
O(4 ⁱⁱⁱ)	80,50(9)	98,10(9)	92,56(9)	176,96(9)	1,945(2)	2,702(3)
O(5 ^{iv})	88,63(9)	89,13(9)	179,56(9)	90,05(9)	87,46(9)	1,964(2)

P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(5)
O(1)	1,569(2)	2,502(3)	2,511(3)	2,495(3)
O(2)	107,74(12)	1,528(2)	2,530(3)	2,557(3)
O(3)	108,43(14)	111,91(13)	1,526(2)	2,467(3)
O(5)	107,30(12)	113,52(13)	107,74(13)	1,529(2)

Cs(1)-O(3 ^v)	3,293(2)
Cs(1)-O(3 ^{vi})	3,167(3)
Cs(1)-O(3 ^{vii})	3,167(3)
Cs(1)-O(3 ^{viii})	3,293(2)
Cs(1)-O(4)	3,223(2)
Cs(1)-O(4 ^{ix})	3,223(2)
Cs(1)-O(5 ^v)	3,073(2)
Cs(1)-O(5 ^{viii})	3,073(2)

Cs(2)-O(1 ^{vii})	3,547(9)
Cs(2)-O(2 ⁱⁱ)	3,012(9)
Cs(2)-O(2 ^{viii})	3,522(9)
Cs(2)-O(3 ⁱⁱ)	3,486(9)
Cs(2)-O(3)	3,349(10)
Cs(2)-O(3 ^{vii})	2,439(10)
Cs(2)-O(3 ^{viii})	2,577(10)
Cs(2)-O(4)	3,259(9)
Cs(2)-O(5 ^{viii})	2,898(9)

			O-H	O-H...O	H...O	O---O
O(4)	H(4)	O(2)	0,96(4)	144(3)	2,17(4)	2,998(3)
O(3)	H(3)	O(3 ^{viii})	1,197(2)	180	1,197(2)	2,394(3)

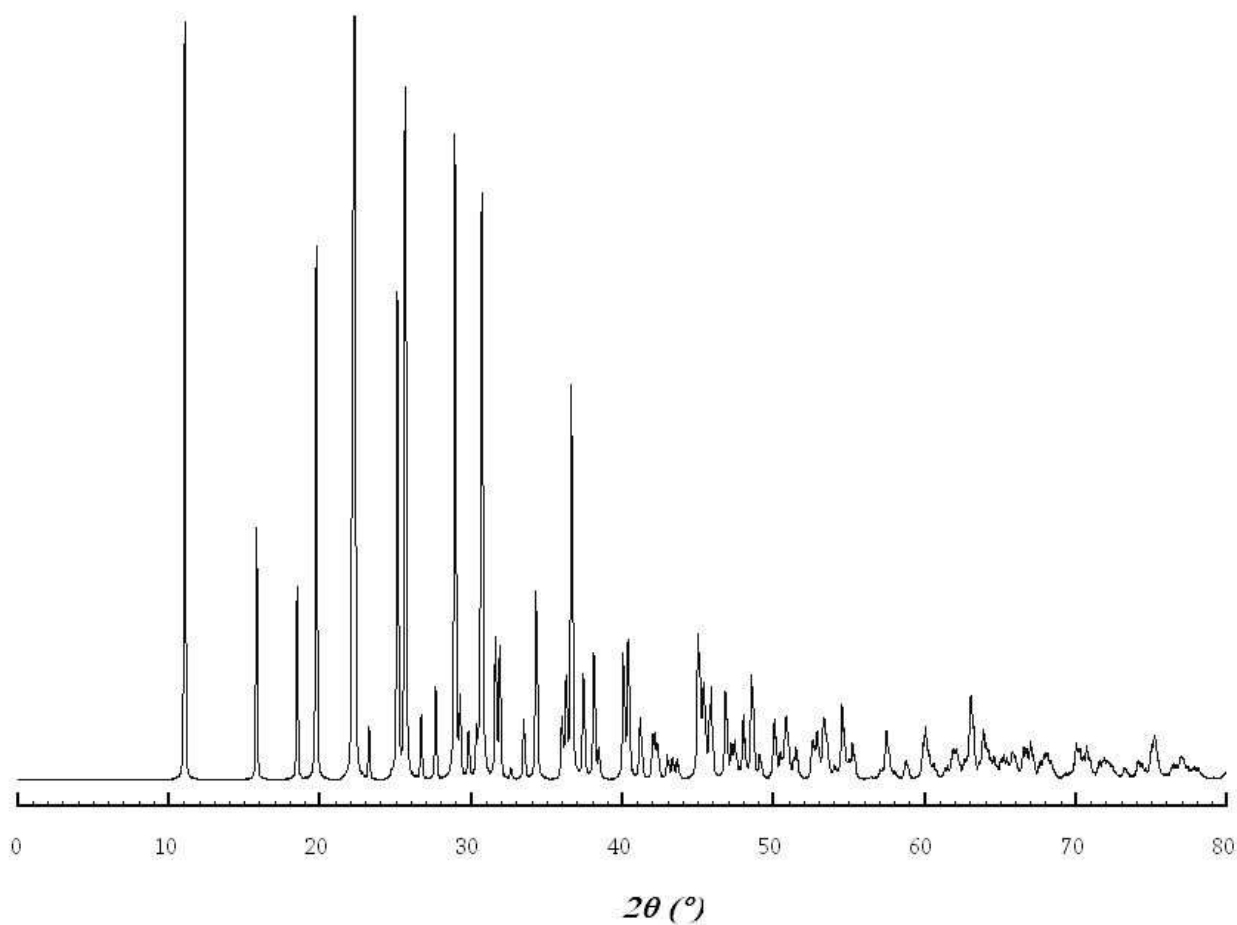
Codes de symétrie : (i) $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}+y, -z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -z$; (iv) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$; (v) $x, 1+y, -1+z$; (vi) $x, 1+y, z$; (vii) $1-x, -y, -z$; (viii) $1-x, -y, 1-z$; (ix) $1-x, 1-y, -z$.

C – 4. (ix) Calculs de valence électrostatique

s _{ij}	Cs(1)	Cs(2)	Ga(1)	P(1)	V _{anion}
O(1)		0,00	0,48	1,10	2,05
			0,46		
O(2)		0,02	0,52	1,23	1,76
		0,00			
O(3)	0,09	0,00		1,23	1,58
	0,12	0,01			
	0,12	0,07			
	0,09	0,05			
O(4)	0,11	0,01	0,56		1,23
	0,11		0,56		
O(5)	0,16	0,02	0,53	1,22	1,93
	0,16				
V _{cation}	0,95	0,18	3,12	4,79	

Pour les atomes de césium, la valeur de l'occupation des sites a été introduite dans le calcul.

C – 4. (x) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 5. $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$

C – 5. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	/
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	In_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (85%) 2 : 1
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	0 : 1 : 1
Ajout eau distillée	2 ml
Cycle thermique	
pH initial	7
pH final	10,5
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 2D et 1D
Poudre	Jaune pâle

C – 5. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$
Analyse EDS (MEB)	48 : 52 pour In : P
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	244,8
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,173
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	4,86
Dimension (mm^3)	$0,10 \times 0,10 \times 0,03$
Paramètres de maille	$a = 8,5371(5) \text{ \AA}$ $b = 6,5810(4) \text{ \AA}$ $c = 4,648(8) \text{ \AA}$ $\beta = 101,203(9)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$256,2(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$0k0 : k = 2n+1$
Groupe d'espace	$P2_1/m$ (n°11)

C – 5. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
λ (MoK α)	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	5,94° ≤ θ ≤ 41,91°
Indices limitants	-8 ≤ h ≤ 7 -12 ≤ k ≤ 7 -16 ≤ l ≤ 15
Nombre de réflexions mesurées	5656
Nombre de réflexions avec I > 3 σ	1871
Nombre de réflexions indépendantes (I > 3 σ)	1360
R _{sym} , R _{mes} , χ^2	0,055 ; 0,062 ; 7,617
Correction de l'absorption (T _{min} , T _{max} , R _{sym})	Gaussienne (0,683 ; 0,888 ; 0,0482)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	0,07(2)·10 ⁻⁴

C – 5. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Positions affinées ; U _{iso} fixés à $\sim 1,3 \times U_{iso}(O_{lié})$
Nombre de paramètres affinés	56
Facteurs d'accord	R = 0,0241 et R _w = 0,0270 R _{all} = 0,0397 et R _{w,all} = 0,0288
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,41 ; 1,28
Δ/σ max ; moyen	5·10 ⁻⁴ ; <10 ⁻⁴
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,82 ; - 1,21

C – 5. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso(eq)}} (\text{Å}^2)$	occ.
In(1)	0	0	0	0,00926(4)	1
P(1)	0,21594(9)	-0,25	0,58914(14)	0,00840(13)	1
O(1)	0,0973(3)	-0,25	0,2863(4)	0,0123(4)	1
O(2)	0,17887(19)	-0,0562(2)	0,7500(3)	0,0133(3)	1
O(3)	0,3873(3)	-0,25	0,5561(5)	0,0175(5)	1
O(4)	0,1374(3)	0,25	0,2009(5)	0,0127(4)	1
N(1)	0,4257(4)	0,25	0,8685(7)	0,0185(6)	1
H(O4)	0,167(6)	0,25	0,366(11)	0,0165	1
H(N1a)	0,493(7)	0,25	0,765(12)	0,024	1
H(N1b)	0,374(5)	0,162(4)	0,834(9)	0,024	1
H(N1c)	0,478(7)	0,25	1,053(12)	0,024	1

Les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme

$$d'un ADP isotrope équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.$$

C – 5. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In(1)	0,01206(7)	0,00643(6)	0,00982(6)	0,00006(6)	0,00347(4)	0,00014(5)
P(1)	0,0087(2)	0,0097(2)	0,0073(2)	0	0,00251(18)	0
O(1)	0,0169(9)	0,0087(6)	0,0089(7)	0	-0,0035(6)	0
O(2)	0,0159(6)	0,0117(4)	0,0140(5)	-0,0020(4)	0,0071(5)	-0,0048(4)
O(3)	0,0096(8)	0,0248(9)	0,0193(9)	0	0,0058(7)	0
O(4)	0,0154(8)	0,0093(6)	0,0128(7)	0	0,0014(6)	0
N(1)	0,0152(10)	0,0196(10)	0,0206(11)	0	0,0037(9)	0

C – 5. (vii) Distances et angles (Å, °)

In(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(2 ⁱⁱ)	O(2 ⁱⁱⁱ)	O(4)	O(4 ⁱ)
O(1)	2,1768(12)	4,3537(17)	3,000(2)	3,081(2)	3,3399(6)	2,716(3)
O(1 ⁱ)	180	2,1768(12)	3,081(2)	3,000(2)	2,716(3)	3,3399(6)
O(2 ⁱⁱ)	88,48(7)	91,52(7)	2,1234(17)	4,247(2)	2,978(2)	3,034(3)
O(2 ⁱⁱⁱ)	91,52(7)	88,48(7)	180	2,1234(17)	3,034(3)	2,978(2)
O(4)	101,76(6)	78,24(6)	88,92(7)	91,08(7)	2,1280(13)	4,2560(18)
O(4 ⁱ)	78,24(6)	101,76(6)	91,08(7)	88,92(7)	180	2,1280(13)

P(1)	O(1)	O(2)	O(2 ^{iv})	O(3)
O(1)	1,5661(19)	2,484(2)	2,484(2)	2,548(3)
O(2)	106,13(7)	1,5419(15)	2,5507(19)	2,496(3)
O(2 ^{iv})	106,13(7)	111,61(9)	1,5419(15)	2,496(3)
O(3)	112,40(13)	110,23(8)	110,23(8)	1,500(3)

			O-H	O-H...X	H...X	O---X
O(4)	H(O4)	O(2)	0,76(5)	129,4(12)	2,68(3)	3,217(2)
O(4)	H(O4)	N(1)	0,76(5)	150(5)	2,89(5)	3,150(4)

N(1)	H(N1a)	H(N1b)	H(N1b ^v)	H(N1c)
H(N1a)	0,82(7)	1,27(7)	1,27(7)	1,37(8)
H(N1b)	110(4)	0,73(3)	1,16(4)	1,34(6)
H(N1b ^v)	110(4)	106(4)	0,73(3)	1,34(6)
H(N1c)	107(5)	113(4)	113(4)	0,89(5)

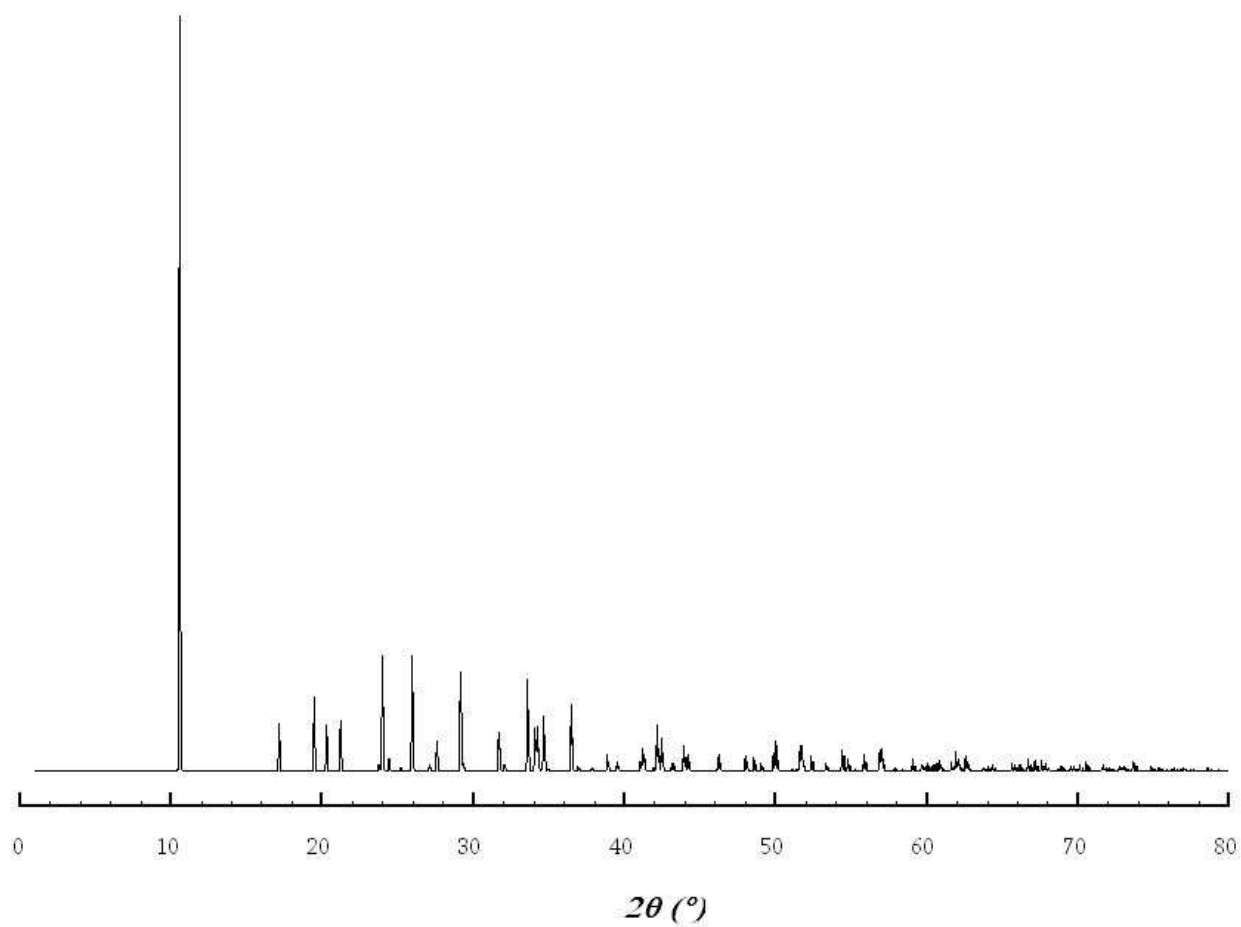
			N-H	N-H...O	H...O	N---O
N(1)	H(N1a)	O(3 ^{vi})	0,82(7)	167(5)	1,96(6)	2,769(4)
N(1)	H(N1b)	O(2)	0,73(3)	167(4)	2,18(3)	2,890(3)
N(1)	H(N1b ^v)	O(2 ^v)	0,73(3)	167(4)	2,18(3)	2,890(3)
N(1)	H(N1c)	O(3 ^{vii})	0,89(5)	174(6)	1,95(5)	2,836(4)

Codes de symétrie : (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $-x, -y, 1-z$; (iv) $x, -\frac{1}{2}-y, z$; (v) $x, \frac{1}{2}-y, z$; (vi) $1-x, -y, 1-z$; (vii) $1-x, -y, 2-z$.

C – 5. (viii) Calculs de valence électrostatique

s _{ij}	N(1)	In(2)	P(1)	V _{anion}
O(1)		0,476	1,108	2,060
		0,476		
O(2)		0,166	1,183	1,899
		0,166		
O(3)		0,230	1,325	1,747
		0,192		
O(4)		0,543		1,086
		0,543		
V _{cation}	0,755	3,137	4,798	

C - 5. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 6. $CsIn(PO_3(OH))_2$

C – 6. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $CsIn(PO_3(OH))_2$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	In_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	H_3PO_4 (85%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 2
Ajout eau distillée	2 ml
Ordre du mélange	CsOH + H_3PO_4 (85%), puis H_2O puis Ga_2O_3
Cycle thermique	
pH initial	1,5
pH final	/
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 1D et 3D
Poudre	Jaune

C – 6. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$CsIn(PO_3(OH))_2$
Analyse EDS (MEB)	23 : 24 : 53 pour Cs :In : P
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	439,7
Densité calculée ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	3,997
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	8,594
Dimension (mm^3)	$0,059 \times 0,033 \times 0,015$
Paramètres de maille	$a = 7,4146(3) \text{ \AA}$ $b = 9,0915(3) \text{ \AA}$ $c = 9,7849(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 65,525(3)^\circ$ $\beta = 70,201(3)^\circ$ $\gamma = 69,556(3)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$547,77(4) \text{ \AA}^3$
Z	3
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	/
Groupe d'espace	$P\bar{1}$ ($n^\circ 2$)

C – 6. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,94^\circ \leq \theta \leq 39,99^\circ$
Indices limitants	$-13 \leq h \leq 13$ $-16 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 16$
Nombre de réflexions mesurées	17510
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	6766
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	4471
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,058 ; 0,067 ; 6,068
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	Gaussienne (0,490 ; 0,793 ; 0,0553)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,067(12) \cdot 10^{-4}$

C – 6. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Positions et U_{iso} affinés
Nombre de paramètres affinés	179
Facteurs d'accord	$R = 0,0309$ et $R_w = 0,0335$ $R_{\text{all}} = 0,0609$ et $R_{w\text{all}} = 0,0385$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	0,98 ; 0,91
Δ/σ max ; moyen	$11 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,95 ; - 1,08

C – 6. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ.
Cs(1)	1	1	0	0,02513(13)	1
Cs(2)	0,86458(4)	0,83452(3)	0,47178(2)	0,02386(9)	1
In(1)	0,5	0,5	0,5	0,00740(8)	1
In(2)	0,70231(3)	0,71589(2)	-0,049760(19)	0,00754(6)	1
P(1)	0,59077(11)	0,34474(9)	0,21648(8)	0,0079(2)	1
P(2)	0,40787(11)	0,87928(9)	0,23393(8)	0,0078(2)	1
P(3)	0,95329(11)	0,55245(9)	0,22480(7)	0,0075(2)	1
O(1)	0,4488(3)	0,4174(3)	0,3414(2)	0,0132(8)	1
O(2)	0,3446(3)	0,7479(3)	0,3856(2)	0,0136(7)	1
O(3)	0,7793(4)	0,5412(3)	0,3619(2)	0,0174(8)	1
O(4)	0,6636(4)	0,4734(3)	0,0699(2)	0,0144(8)	1
O(5)	0,4625(3)	0,8202(3)	0,0982(2)	0,0136(8)	1
O(6)	0,9028(3)	0,6806(3)	0,0751(2)	0,0123(7)	1
O(7)	0,5088(3)	0,7615(3)	-0,1924(2)	0,0122(7)	1
O(8)	0,7550(3)	0,9577(3)	-0,2107(2)	0,0102(7)	1
O(9)	0,9439(3)	0,6224(3)	-0,2147(2)	0,0107(7)	1
O(10)	0,7771(4)	0,2125(3)	0,2790(3)	0,0152(8)	1
O(11)	0,5927(4)	0,9201(3)	0,2453(3)	0,0171(9)	1
O(12)	1,0992(4)	0,6200(3)	0,2574(3)	0,0173(9)	1
H(10)	0,856(7)	0,259(6)	0,267(5)	0,016(11) ^(*)	1
H(11)	0,565(7)	1,018(6)	0,236(5)	0,019(11) ^(*)	1
H(12)	1,203(7)	0,570(6)	0,272(5)	0,026(13) ^(*)	1

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 6. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,03471(19)	0,02226(14)	0,02204(13)	-0,01791(13)	-0,00495(12)	-0,00308(11)
Cs(2)	0,02787(12)	0,02356(11)	0,01525(8)	-0,00270(9)	-0,00740(8)	-0,00286(7)
In(1)	0,00801(11)	0,00765(10)	0,00618(9)	-0,00148(8)	-0,00125(8)	-0,00263(8)
In(2)	0,00794(8)	0,00743(7)	0,00687(7)	-0,00132(6)	-0,00152(6)	-0,00263(5)
P(1)	0,0084(3)	0,0074(3)	0,0087(2)	-0,0021(2)	-0,0024(2)	-0,0031(2)
P(2)	0,0082(3)	0,0060(3)	0,0078(2)	-0,0007(2)	-0,0018(2)	-0,0019(2)
P(3)	0,0063(3)	0,0081(3)	0,0073(2)	-0,0013(2)	-0,0010(2)	-0,0027(2)
O(1)	0,0122(10)	0,0182(10)	0,0135(8)	-0,0020(8)	-0,0023(7)	-0,0114(8)
O(2)	0,0148(10)	0,0086(8)	0,0111(8)	-0,0015(7)	-0,0018(7)	0,0008(7)
O(3)	0,0141(11)	0,0155(10)	0,0161(9)	-0,0050(8)	0,0065(8)	-0,0059(8)
O(4)	0,0155(11)	0,0112(9)	0,0132(8)	-0,0043(8)	-0,0029(7)	-0,0002(7)
O(5)	0,0117(10)	0,0166(10)	0,0136(8)	-0,0012(8)	0,0003(7)	-0,0103(8)
O(6)	0,0142(10)	0,0112(9)	0,0130(8)	-0,0027(7)	-0,0079(7)	-0,0022(7)
O(7)	0,0158(10)	0,0090(8)	0,0154(8)	-0,0029(7)	-0,0084(7)	-0,0039(7)
O(8)	0,0091(9)	0,0072(8)	0,0119(8)	0,0002(6)	-0,0025(7)	-0,0027(6)
O(9)	0,0112(9)	0,0085(8)	0,0104(7)	-0,0002(7)	-0,0008(7)	-0,0044(6)
O(10)	0,0105(10)	0,0129(9)	0,0204(10)	-0,0021(8)	-0,0074(8)	-0,0014(8)
O(11)	0,0143(11)	0,0104(9)	0,0292(11)	-0,0016(8)	-0,0106(9)	-0,0058(9)
O(12)	0,0149(11)	0,0173(10)	0,0275(11)	-0,0015(9)	-0,0130(9)	-0,0103(9)

C – 6. (vii) Distances et angles (Å, °)

In(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(2)	O(2 ⁱ)	O(3)	O(3 ⁱ)
O(1)	2,163(3)	4,326(4)	3,006(4)	3,095(3)	3,124(4)	2,926(3)
O(1 ⁱ)	180	2,163(3)	3,095(3)	3,006(4)	2,926(3)	3,124(4)
O(2)	88,33(10)	91,67(10)	2,1517(19)	4,303(3)	3,098(3)	2,937(3)
O(2 ⁱ)	91,67(10)	88,33(10)	180	2,1517(19)	2,937(3)	3,098(3)
O(3)	93,75(10)	86,25(10)	93,06(8)	86,94(8)	2,117(2)	4,234(4)
O(3 ⁱ)	86,25(10)	93,75(10)	86,94(8)	93,06(8)	180	2,117(2)

In(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)
O(4)	2,095(2)	3,066(3)	3,028(4)	3,015(3)	4,265(3)	2,971(3)
O(5)	94,18(9)	2,091(2)	3,027(3)	2,993(4)	3,118(3)	4,246(3)
O(6)	92,65(10)	92,70(10)	2,092(3)	4,244(4)	3,110(3)	2,993(4)
O(7)	90,39(10)	89,65(10)	176,02(8)	2,155(3)	2,887(4)	2,993(3)
O(8)	170,01(10)	93,58(8)	93,26(9)	83,38(9)	2,186(2)	2,887(3)
O(9)	88,67(8)	176,28(7)	89,56(9)	87,94(9)	83,33(7)	2,1567(19)

P(1)	O(1)	O(4)	O(7 ⁱⁱ)	O(10)
O(1)	1,533(2)	2,537(3)	2,483(4)	2,557(3)
O(4)	113,61(13)	1,498(2)	2,526(4)	2,504(3)
O(7 ⁱⁱ)	108,40(14)	113,13(15)	1,529(3)	2,443(4)
O(10)	109,80(14)	108,29(13)	103,06(15)	1,591(2)

P(2)	O(2)	O(5)	O(8 ⁱⁱⁱ)	O(11)
O(2)	1,5166(19)	2,511(3)	2,514(3)	2,498(4)
O(5)	111,95(15)	1,514(3)	2,501(3)	2,543(5)
O(8 ⁱⁱⁱ)	110,80(11)	110,11(13)	1,537(2)	2,505(4)
O(11)	107,15(15)	110,11(15)	106,54(15)	1,588(4)

P(3)	O(3)	O(6)	O(9 ^{iv})	O(12)
O(3)	1,510(2)	2,539(3)	2,478(3)	2,474(4)
O(6)	114,08(12)	1,516(2)	2,548(3)	2,448(4)
O(9 ^{iv})	109,01(13)	113,41(13)	1,533(2)	2,545(5)
O(12)	106,15(16)	104,31(15)	109,46(14)	1,584(4)

Cs(1)-O(5 ^v)	3,517(2)
Cs(1)-O(5 ⁱⁱⁱ)	3,517(2)
Cs(1)-O(6)	2,971(3)
Cs(1)-O(6 ^{vi})	2,971(3)
Cs(1)-O(8)	3,374(3)
Cs(1)-O(8 ^{vi})	3,374(3)
Cs(1)-O(10 ^{iv})	3,606(3)
Cs(1)-O(10 ^{vii})	3,606(3)
Cs(1)-O(11)	3,254(2)
Cs(1)-O(11 ^{vi})	3,254(2)
Cs(1)-O(12)	3,330(2)
Cs(1)-O(12 ^{vi})	3,330(2)

Cs(2)-O(1 ⁱ)	3,370(3)
Cs(2)-O(2 ^v)	3,249(2)
Cs(2)-O(3)	3,561(3)
Cs(2)-O(7 ^{viii})	3,4261(19)
Cs(2)-O(8 ^{viii})	3,479(3)
Cs(2)-O(8 ^{vi})	3,591(2)
Cs(2)-O(9 ^{viii})	3,0006(19)
Cs(2)-O(10 ^{ix})	3,113(2)
Cs(2)-O(11)	3,175(3)
Cs(2)-O(12)	3,127(3)

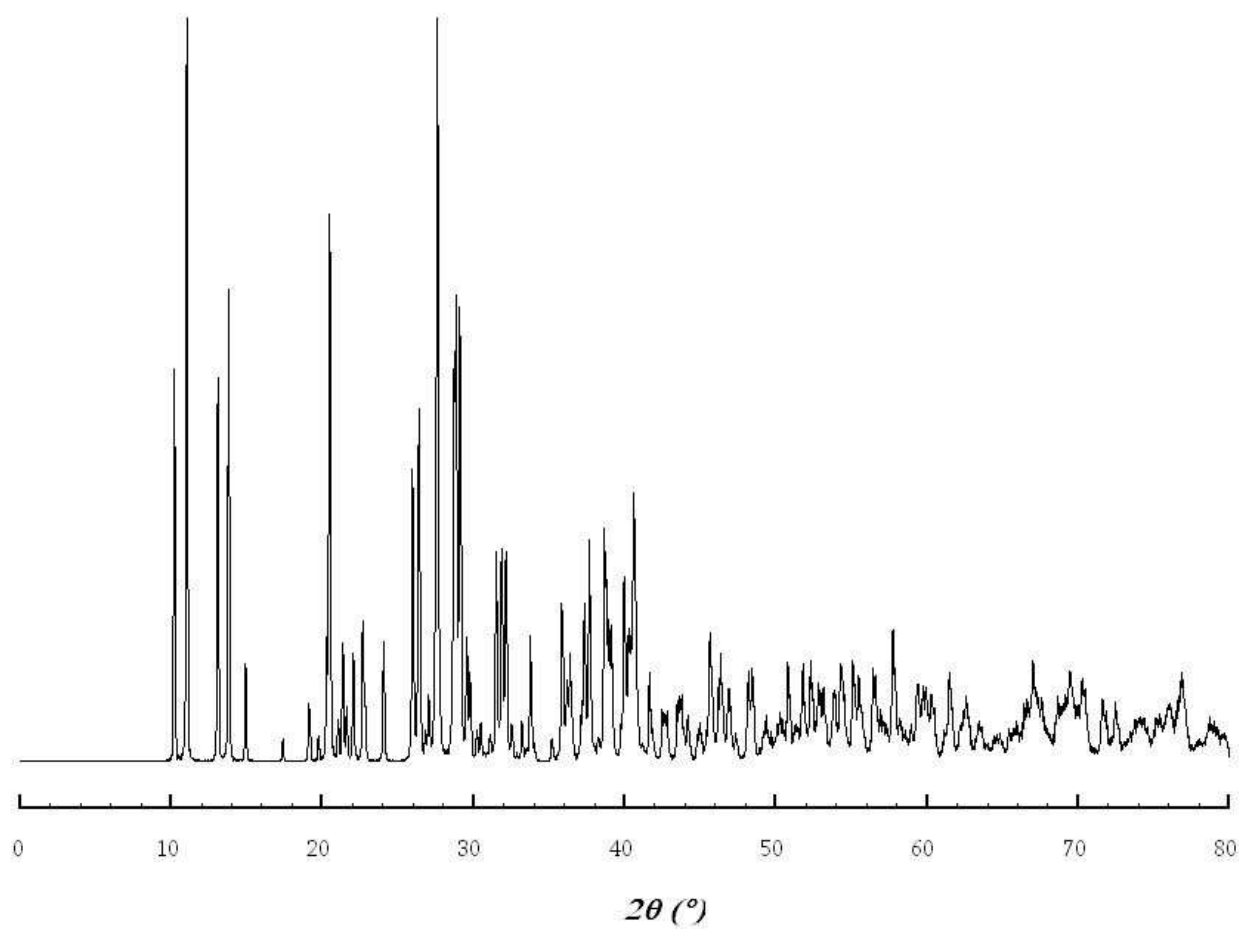
			O-H	O-H...O	H...O	O---O
O(10)	H(10)	O(9 ^{iv})	0,79(6)	174(5)	1,94(6)	2,726(4)
O(11)	H(11)	O(7 ⁱⁱⁱ)	0,81(5)	172(6)	1,79(5)	2,591(3)
O(12)	H(12)	O(1 ^v)	0,77(5)	170(4)	2,00(5)	2,764(3)

Codes de symétrie : (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, -z; (iii) 1-x, 2-y, -z; (iv) 2-x, 1-y, -z; (v) 1-x, -y, -z; (vi) 2-x, 2-y, -z; (vii) -x, 1-y, -z; (viii) -x, -y, 1-z; (ix) -x, 1-y, -z.

C – 6. (viii) Calculs de valence électrostatique

s _{ij}	Cs(1)	Cs(2)	In(1)	In(2)	P(1)	P(2)	P(3)	V _{anion}
O(1)		0,08	0,49 0,49		1,21			1,79
O(2)		0,11	0,51 0,51			1,27		1,89
O(3)		0,04 0,04	0,56 0,56				1,29	1,93
O(4)				0,60	1,33			1,92
O(5)	0,05 0,05			0,60		1,28		1,93
O(6)	0,22 0,22			0,60			1,27	2,10
O(7)		0,07		0,50	1,23			1,80
O(8)	0,08 0,08	0,06 0,04		0,46		1,20		1,84
O(9)		0,21		0,50			1,21	1,92
O(10)	0,04 0,04	0,15			1,03			1,23
O(11)	0,11 0,11	0,13				1,04		1,27
O(12)	0,09 0,09	0,15					1,05	1,28
V _{cation}	1,17	1,07	3,13	3,27	4,80	4,79	4,82	

C – 6. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 7. $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$

C – 7. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	H_3PO_4 (85%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	5 : 6 : 9
Ajout eau distillée	2 ml
Ordre du mélange	RbOH + H_3PO_4 (85%), puis H_2O puis Ga_2O_3
Cycle thermique	<p style="text-align: center;">200°C</p> <p style="text-align: center;">3 h 24 h 18 h</p>
pH initial	1
pH final	/
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 2D et 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	$\text{Rb}[\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, phase inconnue

C – 7. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$RbGa(PO_3(OH))_2$
Analyse EDS (MEB)	25 : 21 : 54 pour Rb : Ga : P
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	347,1
Densité calculée ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	3,498
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	12,008
Dimension (mm^3)	$0,097 \times 0,087 \times 0,071$
Paramètres de maille	$a = 8,1188(15) \text{ \AA}$ $c = 51,943(4) \text{ \AA}$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$2965,1(8) \text{ \AA}^3$
Z	18
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$(h,k,l) : h-k-l=3n$ $(h,-h,l) : l=2n$ $(h,-h,l) : 2h-l=6n$ $(h,0,l) : 2h+l=6n$ $(h,0,l) : l=2n$ $(0,k,l) : l=2n$ $(0,k,l) : 2k-l=6n$ $(0,0,l) : l=3n$
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$ (n°167)

C – 7. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
λ (MoK α)	$0,71069 \text{ \AA}$
Stratégie de la collecte de données	$D_x = 34 \text{ mm}$ Scans en φ et ω $0,5^\circ/\text{image}$; 240 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,85^\circ \leq \theta \leq 39,99^\circ$
Indices limitants	$-14 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 14$ $-77 \leq l \leq 93$
Nombre de réflexions mesurées	8333
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	2053
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	1246
R_{sym} , R_{mes} , χ^2	0,071 ; 0,085 ; 1,627
Correction de l'absorption (T_{min} , T_{max} , R_{sym})	SADABS (0,301 ; 0,426 ; 0,0221)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,00105(14) \cdot 10^{-4}$

C – 7. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	JANA2000
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Positions et U_{iso} affinés
Nombre de paramètres affinés	61
Facteurs d'accord	R = 0,0280 et $R_w = 0,0294$ $R_{all} = 0,0676$ et $R_{w,all} = 0,0336$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,32 ; 1,17
Δ/σ max ; moyen	$6,7 \cdot 10^{-3}$; $6 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,87 ; - 0,79

C – 7. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{iso(eq)} (\text{Å}^2)$	occ.
Rb(1)	0	0	0,75	0,02134(13)	1
Rb(2)	0	0	0,666412(6)	0,02518(11)	1
Ga(1)	0,3333	0,6667	0,6667	0,00791(10)	1
Ga(2)	0,3333	0,6667	0,752785(5)	0,00715(7)	1
P(1)	0,02978(7)	0,41520(7)	0,712715(7)	0,00734(15)	1
O(1)	0,1044(2)	0,5147(2)	0,68730(2)	0,0140(5)	1
O(2)	0,18101(19)	0,44065(19)	0,73214(2)	0,0100(5)	1
O(3)	-0,11373(19)	0,46841(19)	0,72335(2)	0,0091(4)	1
O(4)	-0,0868(2)	0,1936(2)	0,70675(3)	0,0139(5)	1
H(4)	-0,190(4)	0,157(4)	0,7110(5)	0,030(8) ^(*)	1

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des

ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{iso(eq)} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 7. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb(1)	0,02465(17)	0,02465(17)	0,01472(17)	0,01233(9)	0	0
Rb(2)	0,03037(15)	0,03037(15)	0,01479(13)	0,01519(7)	0	0
Ga(1)	0,00895(13)	0,00895(13)	0,00582(14)	0,00447(7)	0	0
Ga(2)	0,00768(9)	0,00768(9)	0,00608(11)	0,00384(5)	0	0
P(1)	0,00637(19)	0,0089(2)	0,00623(14)	0,00344(16)	0,00035(13)	-0,00044(14)
O(1)	0,0101(6)	0,0199(7)	0,0082(4)	0,0047(6)	0,0034(4)	0,0039(4)
O(2)	0,0097(6)	0,0107(6)	0,0103(4)	0,0057(5)	-0,0024(4)	-0,0020(4)
O(3)	0,0080(6)	0,0097(6)	0,0107(4)	0,0054(5)	0,0027(4)	0,0020(4)
O(4)	0,0095(6)	0,0096(6)	0,0197(5)	0,0026(5)	0,0009(5)	-0,0046(5)

C – 7. (vii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(1 ⁱⁱ)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(1 ^{iv})	O(1 ^v)
O(1)	1,9576(12)	3,9153(17)	2,837(3)	2,698(2)	2,83743(18)	2,698(2)
O(1 ⁱ)	180	1,9576(12)	2,698(2)	2,83743	2,698(2)	2,83743
O(1 ⁱⁱ)	92,88(6)	87,12(6)	1,958(2)	3,9153(17)	2,83743	2,698(2)
O(1 ⁱⁱⁱ)	87,12(6)	92,88(6)	180	1,958(2)	2,698(2)	2,83743
O(1 ^{iv})	92,88(7)	87,12(7)	92,88(9)	87,12(9)	1,9576(15)	3,9153(17)
O(1 ^v)	87,12(7)	92,88(7)	87,12(9)	92,88(9)	180	1,9576(15)

Ga(2)	O(2)	O(2 ⁱⁱ)	O(2 ^{iv})	O(3 ^{vi})	O(3 ^{vii})	O(3 ^{viii})
O(2)	1,9436(12)	2,8074(17)	2,807(2)	3,9292(17)	2,755(2)	2,8583(19)
O(2 ⁱⁱ)	92,48(6)	1,9436(14)	2,80745	2,85803	3,92901	2,75512
O(2 ^{iv})	92,48(6)	92,48(6)	1,9436(19)	2,75512	2,85803	3,92901
O(3 ^{vi})	174,11(5)	92,48(8)	88,90(6)	1,9908(12)	2,69789	2,69789
O(3 ^{vii})	88,90(6)	174,11(8)	93,18(8)	85,31(6)	1,9908(13)	2,69789
O(3 ^{viii})	93,18(6)	88,90(8)	174,11(5)	85,31(6)	85,31(8)	1,9908(19)

P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,5075(12)	2,5583(18)	2,4735(19)	2,485(2)
O(2)	115,27(8)	1,5212(15)	2,554(3)	2,4754(17)
O(3)	108,84(10)	113,46(8)	1,5338(19)	2,501(3)
O(4)	106,74(8)	105,46(9)	106,43(8)	1,5890(16)

Rb(1)-O(2)	3,2499(14)
Rb(1)-O(2 ^{ix})	3,2499(13)
Rb(1)-O(2 ^x)	3,2499(14)
Rb(1)-O(2 ^{xi})	3,250(2)
Rb(1)-O(2 ^{vii})	3,250(2)
Rb(1)-O(2 ^{xii})	3,2499(13)
Rb(1)-O(4)	3,0204(17)
Rb(1)-O(4 ^{ix})	3,0204(16)
Rb(1)-O(4 ^x)	3,0204(17)
Rb(1)-O(4 ^{xi})	3,0204(19)
Rb(1)-O(4 ^{vii})	3,0204(19)
Rb(1)-O(4 ^{xii})	3,0204(16)

Rb(2)-O(1 ^{xiii})	3,2691(15)
Rb(2)-O(1 ^{xiv})	3,269(3)
Rb(2)-O(1 ^v)	3,2691(13)
Rb(2)-O(3 ^{xiii})	3,3190(12)
Rb(2)-O(3 ^{xiv})	3,3190(14)
Rb(2)-O(3 ^v)	3,3190(12)
Rb(2)-O(4)	2,9095(18)
Rb(2)-O(4 ^{xiii})	3,4414(19)
Rb(2)-O(4 ^{ix})	2,9095(16)
Rb(2)-O(4 ^{xiv})	3,441(2)
Rb(2)-O(4 ^{xi})	2,9095(19)
Rb(2)-O(4 ^v)	3,4414(18)

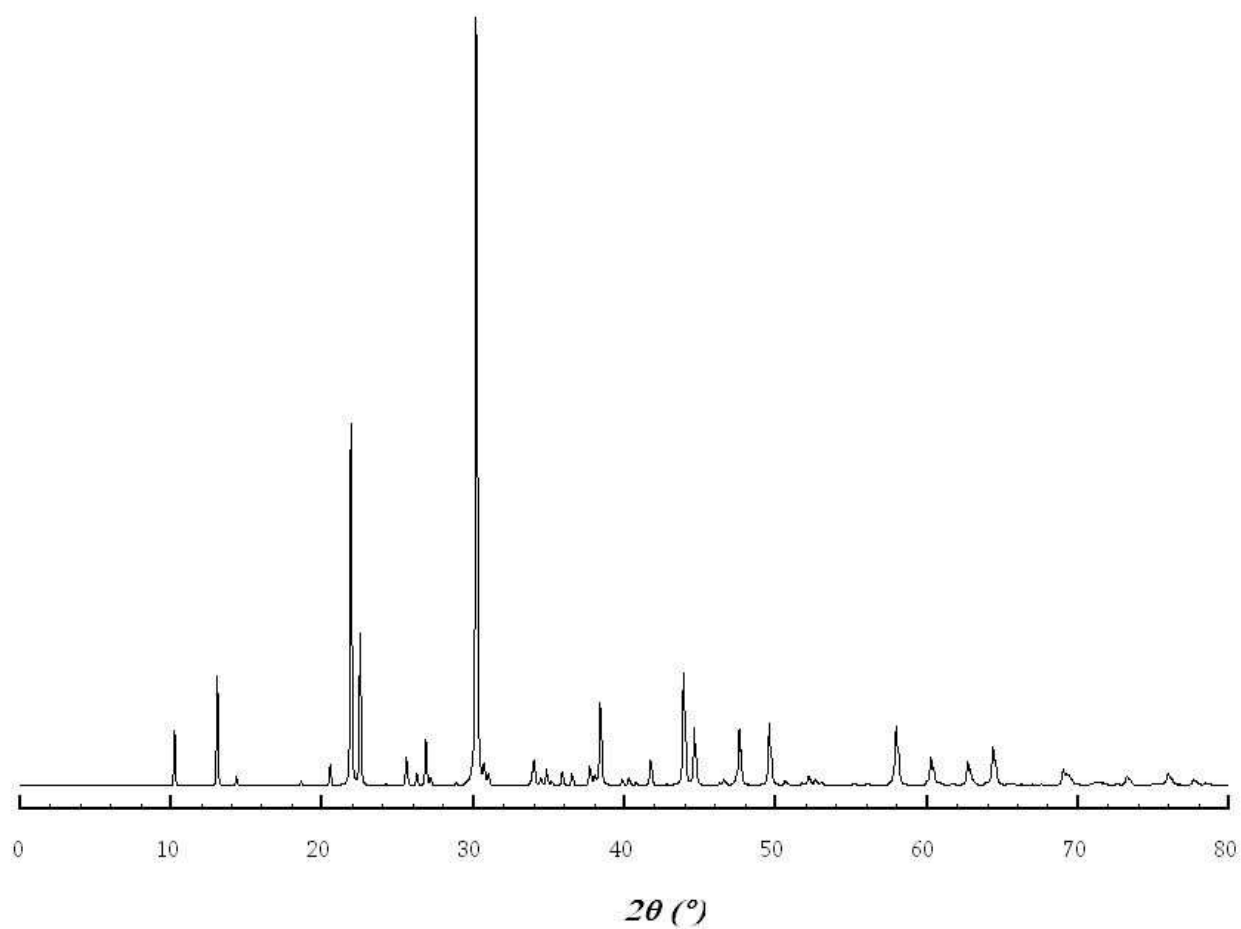
			O-H	O-H...O	H...O	O---O
O(4)	H(4)	O(3 ^{xv})	0,77(3)	169(3)	1,82(5)	2,578(3)

Codes de symétrie: **(i)** $2/3-x, 4/3-y, 4/3-z$; **(ii)** $1-y, 1+x-y, z$; **(iii)** $-1/3+y, 1/3-x+y, 4/3-z$; **(iv)** $-x+y, 1-x, z$; **(v)** $2/3+x-y, 1/3+x, 4/3-z$; **(vi)** $y, 1+x, 3/2-z$; **(vii)** $-x, -x+y, 3/2-z$; **(viii)** $1+x-y, 1-y, 3/2-z$; **(ix)** $-y, x-y, z$; **(x)** $y, x, 3/2-z$; **(xi)** $-x+y, -x, z$; **(xii)** $x-y, -y, 3/2-z$; **(xiii)** $-1/3-x, 1/3-y, 4/3-z$; **(xiv)** $-1/3+y, -2/3-x+y, 4/3-z$; **(xv)** $-1-x+y, -x, z$.

C – 7. (viii) Calculs de valence électrostatique

s_{ij}	Rb(1)	Rb(2)	Ga(1)	Ga(2)	P(1)	V_{anion}
O(1)		0,07	0,54		1,30	1,90
			0,54			
		0,07	0,54			
			0,54			
		0,07	0,54			
O(2)	0,07			0,56	1,25	1,88
	0,07					
	0,07			0,56		
	0,07					
	0,07			0,56		
	0,07					
O(3)		0,06		0,49	1,21	1,76
		0,06		0,49		
		0,06		0,49		
O(4)	0,13	0,04			1,04	1,38
	0,13	0,17				
	0,13	0,04				
	0,13	0,17				
	0,13	0,04				
	0,13	0,17				
V_{cation}	1,18	1,01	3,24	3,17	4,80	

C - 7. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 8. $RbAl(PO_3(OH))_2$

C – 8. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $RbAl(PO_3(OH))_2$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Al_2O_3
Précurseur phosphate P	H_3PO_4 (85%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	2 : 1 : 4
Ajout eau distillée	0,5 ml
Ordre du mélange	RbOH + H_3PO_4 (85%), puis H_2O puis Al_2O_3
Cycle thermique	<p>3 h 200°C 24 h 18 h</p>
pH initial	1
pH final	2
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 1D et 3D
Poudre	Blanche

C – 8. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$RbAl(PO_3(OH))_2$
Analyse EDS (MEB)	22 : 22 : 56 pour Rb : Al : P
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	347,1
Densité calculée ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	3,1655
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	8,403
Dimension (mm^3)	$0,101 \times 0,084 \times 0,044$
Paramètres de maille	$a = 8,0581(18) \text{ \AA}$ $c = 51,081(12) \text{ \AA}$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$2872,5(11) \text{ \AA}^3$
Z	18
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$(h, k, l) : h - k - l = 3n$ $(h, -h, l) : l = 2n$ $(h, -h, l) : 2h - l = 6n$ $(h, 0, l) : 2h + l = 6n$ $(h, 0, l) : l = 2n$ $(0, k, l) : l = 2n$ $(0, k, l) : 2k - l = 6n$ $(0, 0, l) : l = 3n$
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$ (n°167)

C – 8. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 180 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,90^\circ \leq \theta \leq 39,99^\circ$
Indices limitants	$-14 \leq h \leq 11$ $-8 \leq k \leq 13$ $-59 \leq l \leq 90$
Nombre de réflexions mesurées	9073
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	1977
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	1274
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,058 ; 0,066 ; 3,144
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	SADABS (0,560 ; 0,691 ; 0,0313)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,0006(2) \cdot 10^{-4}$

C – 8. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	A partir du modèle de $\text{RbGa}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre) sauf Rb(1) (3 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Positions et U_{iso} affinés
Nombre de paramètres affinés	62
Facteurs d'accord	$R = 0,0289$ et $R_w = 0,0321$ $R_{\text{all}} = 0,0639$ et $R_{w\text{all}} = 0,0355$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,54 ; 1,36
Δ/σ max ; moyen	$4,1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,77 ; - 0,63

C – 8. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{iso(eq)} (\text{Å}^2)$	occ.
Rb(1)	0	0	0,75	0,02053(11)	1
Rb(2)	0	0	0,665993(6)	0,02172(9)	1
Al(1)	0,3333	0,6667	0,6667	0,0056(2)	1
Al(2)	0,3333	0,6667	0,753647(15)	0,00544(17)	1
P(1)	0,03306(6)	0,42167(6)	0,712882(8)	0,00569(13)	1
O(1)	0,11090(16)	0,52533(17)	0,68744(2)	0,0102(4)	1
O(2)	0,18290(15)	0,44881(15)	0,73306(2)	0,0074(4)	1
O(3)	-0,11780(15)	0,46838(16)	0,72339(2)	0,0073(4)	1
O(4)	-0,08058(18)	0,19884(18)	0,70641(3)	0,0119(4)	1
H(4)	-0,188(5)	0,166(5)	0,7102(6)	0,054(10)	1

Les atomes suivis par ^(*j*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes, sauf Rb(1) qui a été affiné avec des ADP du 3^{ème} ordre, ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP

$$\text{isotrope équivalent } U_{iso(eq)} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

C – 8. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb(1)	0,02393(14)	0,02393(14)	0,01373(18)	0,01196(7)	0	0
Rb(2)	0,02623(12)	0,02623(12)	0,01270(14)	0,01311(6)	0	0
Al(1)	0,0067(3)	0,0067(3)	0,0036(4)	0,00333(14)	0	0
Al(2)	0,00574(19)	0,00574(19)	0,0048(3)	0,00287(10)	0	0
P(1)	0,00491(15)	0,00685(17)	0,00507(15)	0,00275(13)	0,00041(13)	-0,00035(13)
O(1)	0,0081(5)	0,0145(5)	0,0060(4)	0,0041(4)	0,0023(4)	0,0026(4)
O(2)	0,0076(5)	0,0075(5)	0,0072(4)	0,0038(4)	-0,0019(4)	-0,0012(4)
O(3)	0,0065(5)	0,0081(5)	0,0081(4)	0,0044(4)	0,0015(4)	0,0011(4)
O(4)	0,0080(5)	0,0085(5)	0,0176(6)	0,0028(5)	0,0012(4)	-0,0037(4)

C – 8. (vii) Distances et angles (Å, °)

Al(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(1 ⁱⁱ)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(1 ^{iv})	O(1 ^v)
O(1)	1,8958(10)	3,79177	2,72125	2,64052	2,72125	2,64052
O(1 ⁱ)	180	1,8958(10)	2,64052	2,72125	2,64052	2,72125
O(1 ⁱⁱ)	91,73(6)	88,27(6)	1,8958(17)	3,79177	2,72125	2,64052
O(1 ⁱⁱⁱ)	88,27(6)	91,73(6)	180	1,8958(17)	2,64052	2,72125
O(1 ^{iv})	91,73(6)	88,27(6)	91,73(7)	88,27(7)	1,8958(12)	3,79177
O(1 ^v)	88,27(6)	91,73(6)	88,27(7)	91,73(7)	180	1,8958(12)

Al(2)	O(2)	O(2 ⁱⁱ)	O(2 ^{iv})	O(3 ^{vi})	O(3 ^{vii})	O(3 ^{viii})
O(2)	1,8787(11)	2,69623	2,69623	3,79514	2,65140	2,75950
O(2 ⁱⁱ)	91,71(6)	1,8787(13)	2,69623	2,75950	3,79514	2,65140
O(2 ^{iv})	91,71(6)	91,71(7)	1,8787(16)	2,65140	2,7595	3,79514
O(3 ^{vi})	175,10(6)	93,17(5)	88,52(5)	1,9200(11)	2,63286	2,63286
O(3 ^{vii})	88,52(5)	175,10(8)	93,17(7)	86,57(6)	1,9200(12)	2,63286
O(3 ^{viii})	93,17(5)	88,52(7)	175,10(5)	86,57(6)	86,57(7)	1,9200(16)

P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,5021(11)	2,55048	2,48635	2,48635
O(2)	115,24(6)	1,5178(13)	2,55387	2,47823
O(3)	109,11(8)	113,39(7)	1,5379(15)	2,49222
O(4)	107,03(7)	105,74(8)	105,64(7)	1,5899(13)

Rb(1)-O(2)	3,2666(11)
Rb(1)-O(2 ^{ix})	3,2666(10)
Rb(1)-O(2 ^x)	3,2666(11)
Rb(1)-O(2 ^{xi})	3,2666(18)
Rb(1)-O(2 ^{vii})	3,2666(18)
Rb(1)-O(2 ^{xii})	3,2666(10)
Rb(1)-O(4)	2,9977(15)
Rb(1)-O(4 ^{ix})	2,9977(14)
Rb(1)-O(4 ^x)	2,9977(15)
Rb(1)-O(4 ^{xi})	2,9977(16)
Rb(1)-O(4 ^{vii})	2,9977(16)
Rb(1)-O(4 ^{xii})	2,9977(14)

Rb(2)-O(1 ^{xiii})	3,2747(12)
Rb(2)-O(1 ^{xiv})	3,275(2)
Rb(2)-O(1 ^v)	3,2747(11)
Rb(2)-O(3 ^{xiii})	3,2417(11)
Rb(2)-O(3 ^{xiv})	3,2417(13)
Rb(2)-O(3 ^v)	3,2417(11)
Rb(2)-O(4)	2,8796(15)
Rb(2)-O(4 ^{xiii})	3,3932(16)
Rb(2)-O(4 ^{ix})	2,8796(14)
Rb(2)-O(4 ^{xiv})	3,3932(17)
Rb(2)-O(4 ^{xi})	2,8796(17)
Rb(2)-O(4 ^v)	3,3932(15)

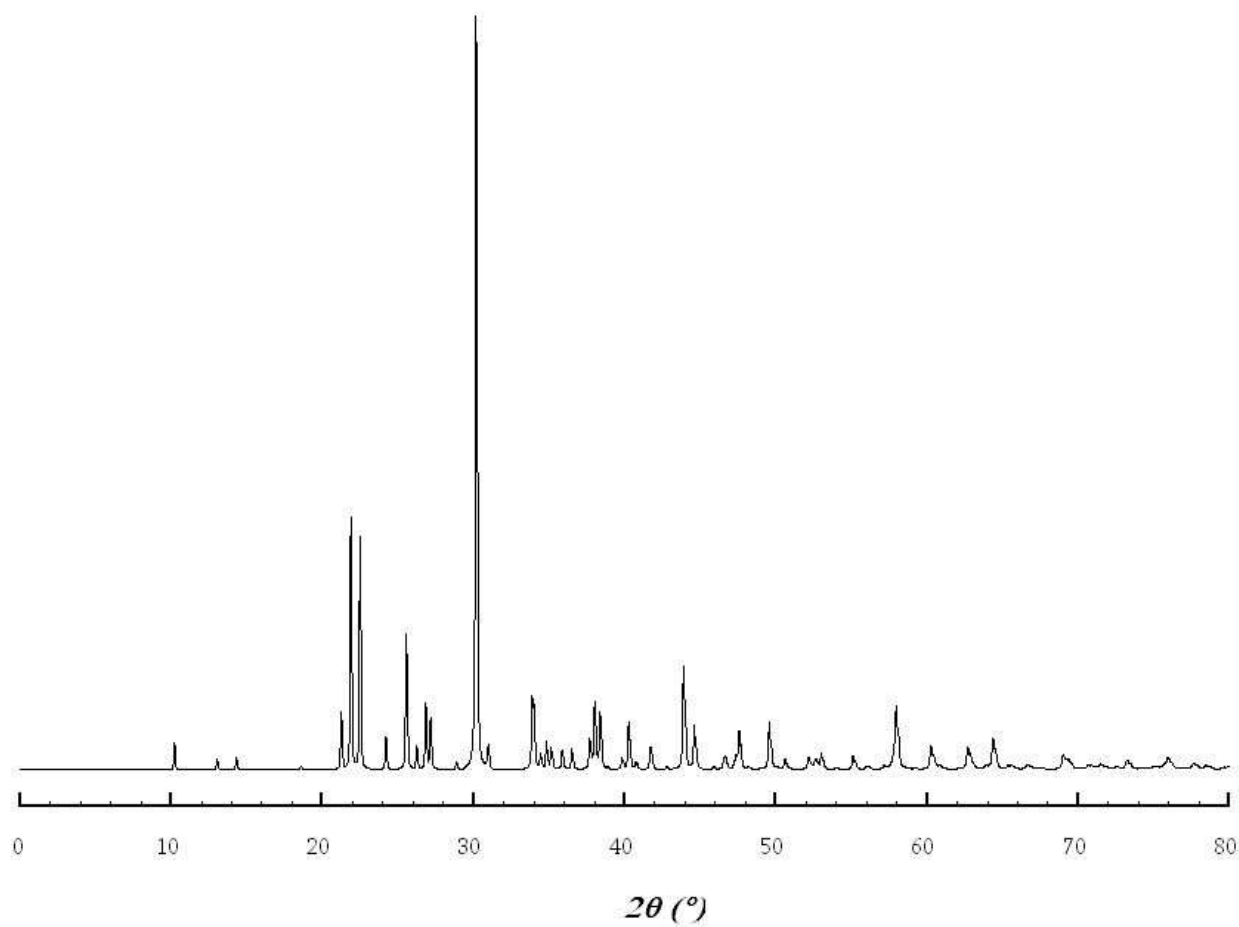
			O-H	O-H...O	H...O	O---O
O(4)	H(4)	O(3 ^{xv})	0,79(4)	170(3)	1,79(4)	2,576(2)

Codes de symétrie : (i) $2/3-x, 4/3-y, 4/3-z$; (ii) $1-y, 1+x-y, z$; (iii) $-1/3+y, 1/3-x+y, 4/3-z$; (iv) $-x+y, 1-x, z$; (v) $2/3+x-y, 1/3+x, 4/3-z$; (vi) $y, 1+x, 3/2-z$; (vii) $-x, -x+y, 3/2-z$; (viii) $1+x-y, 1-y, 3/2-z$; (ix) $-y, x-y, z$; (x) $y, x, 3/2-z$; (xi) $-x+y, -x, z$; (xii) $x-y, -y, 3/2-z$; (xiii) $-1/3-x, 1/3-y, 4/3-z$; (xiv) $-1/3+y, -2/3-x+y, 4/3-z$; (xv) $-1-x+y, -x, z$.

C – 8. (viii) Calculs de valence électrostatique

s_{ij}	Rb(1)	Rb(2)	Al(1)	Al(2)	P(1)	V_{anion}
O(1)		0,06	0,47		1,32	1,86
			0,47			
			0,47			
			0,47			
			0,47			
O(2)	0,07			0,50	1,26	1,83
	0,07			0,50		
	0,07			0,50		
	0,07			0,50		
	0,07			0,50		
O(3)		0,07		0,44	1,20	1,71
				0,44		
				0,44		
O(4)	0,14	0,19			1,04	1,41
	0,14	0,05				
	0,14	0,19				
	0,14	0,05				
	0,14	0,19				
	0,14	0,05				
V_{cation}	1,21	1,11	2,85	2,82	4,81	

C – 8. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 9. $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

C – 9. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	5 : 2 : 3
Ajout eau distillée	2 ml
Cycle thermique	<p>3 h 200°C 25 h 18 h</p>
pH initial	7
pH final	/
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	Ga_2O_3 , CsNO_3 , $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$, $\epsilon (\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)$

C – 9. (ii) Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé

Synthèse	Échantillon monophasé $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	3 : 2 : 3
Ajout eau distillée	0,4 ml
Cycle thermique	<p>3 h 180°C 25 h 18 h</p>
pH initial	8
pH final	11
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	$(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Cs}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$ (80 %, $x \approx 0,3$), Ga_2O_3 (20 %), CsNO_3 (non quantifié)

C – 9. (iii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Cs}_{0,54}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Analyse EDS (MEB)	10 : 34 : 56 pour Cs : Ga : P
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	540,5
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,0731(6)
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	6,756
Dimension (mm^3)	$0,075 \times 0,075 \times 0,050$
Paramètres de maille	$a = 13,392(2) \text{ \AA}$ $b = 10,3579(9) \text{ \AA}$ $c = 9,0436(8) \text{ \AA}$ $\beta = 111,412(9)^\circ$
Volume	$1167,8(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $h0l : h, l = 2n+1$
Groupe d'espace	$C2/c$ ($n^\circ 15$)

C – 9. (iv) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
λ (MoK α)	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 15 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	5,84° ≤ θ ≤ 42°
Indices limitants	-25 ≤ h ≤ 24 -19 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 17
Nombre de réflexions mesurées	9587
Nombre de réflexions avec I > 3 σ	4060
Nombre de réflexions indépendantes (I > 3 σ)	2339
R _{sym} , R _{mes} , χ^2	0,067 ; 0,083 ; 1,656
Correction de l'absorption (T _{min} , T _{max} , R _{sym})	SADABS (0,558 ; 0,713 ; 0,0553)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzien, isotrope
Coefficient d'extinction g	0,05·10 ⁻⁴

C – 9. (v) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Contraintes	Somme de l'occupation de Cs + N(1) = 1 ADP de Cs et N(1) identiques
Localisation des atomes d'hydrogène	Partielle (seulement sur site N(2) non substitué par Cs), par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Affinement des positions et U _{iso} (tous identiques)
Nombre de paramètres affinés	107
Facteurs d'accord	R = 0,0363 et R _w = 0,0366 R _{all} = 0,0937 et R _{w,all} = 0,0428
Schéma de pondération	w = 1 / ($\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2$)
Gof ; Gof _{all}	1,22 ; 1,07
Δ/σ max ; moyen	2,93·10 ⁻² ; 5,5·10 ⁻³
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,14 ; - 1,03

C – 9. (vi) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso(eq)}} (\text{\AA}^2)$	occ.
Cs(1)	0	0,12672(4)	0,25	0,01862(13)	0,5382(13)
N(1)	0	0,12672(4)	0,25	0,01862(13)	0,4618(13)
Ga(1)	0,331402(18)	0,07678(3)	0,41892(3)	0,00661(7)	1
P(1)	0,5	0,00449(8)	0,25	0,0071(2)	1
P(2)	0,20666(4)	0,87290(6)	0,16066(6)	0,00786(15)	1
O(1)	0,26144(13)	0,22917(16)	0,33698(18)	0,0114(5)	1
O(2)	0,28230(13)	-0,08313(16)	0,32864(18)	0,0122(5)	1
O(3)	0,44869(12)	0,08668(17)	0,60803(17)	0,0112(4)	1
O(4)	0,22984(13)	0,05169(17)	0,53083(18)	0,0108(5)	1
O(5)	0,41873(12)	0,09400(16)	0,28341(18)	0,0107(5)	1
O(6)	0,09015(13)	0,8915(2)	0,1389(2)	0,0190(6)	1
N(2)	0,38597(18)	0,2958(3)	0,0412(3)	0,0178(7)	1
H(2a)	0,449(3)	0,319(4)	0,058(4)	0,040(5) ^(*)	1
H(2b)	0,347(3)	0,373(4)	0,014(4)	0,040(5) ^(*)	1
H(2c)	0,379(3)	0,246(4)	0,127(4)	0,040(5) ^(*)	1
H(2d)	0,356(3)	0,260(4)	-0,043(5)	0,040(5) ^(*)	1

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des

ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 9. (vii) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs(1)/N(1)	0,02050(19)	0,0196(2)	0,01458(17)	0	0,00494(13)	0
Ga(1)	0,00726(10)	0,00651(12)	0,00565(9)	0,00044(9)	0,00187(7)	0,00005(8)
P(1)	0,0064(3)	0,0101(4)	0,0047(3)	0	0,0019(2)	0
P(2)	0,0082(2)	0,0087(3)	0,0076(2)	-0,0012(2)	0,00388(16)	-0,00118(19)
O(1)	0,0141(7)	0,0066(7)	0,0140(6)	0,0027(6)	0,0058(5)	0,0025(6)
O(2)	0,0195(7)	0,0083(8)	0,0088(6)	-0,0042(7)	0,0052(5)	-0,0040(6)
O(3)	0,0104(6)	0,0138(8)	0,0064(6)	-0,0010(6)	-0,0005(5)	0,0021(6)
O(4)	0,0136(7)	0,0102(8)	0,0112(6)	-0,0007(6)	0,0074(5)	-0,0035(6)
O(5)	0,0109(6)	0,0106(8)	0,0135(6)	0,0019(6)	0,0078(5)	0,0007(6)
O(6)	0,0084(6)	0,0252(10)	0,0249(8)	0,0010(7)	0,0079(6)	0,0037(8)
N(2)	0,0167(9)	0,0205(12)	0,0161(9)	0,0000(9)	0,0058(7)	-0,0033(9)

C – 9. (viii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
O(1)	1,8470(16)	3,250(2)	3,160(2)	2,678(3)	2,716(3)
O(2)	122,64(6)	1,8575(16)	3,214(2)	2,593(3)	2,723(3)
O(3)	117,22(7)	119,95(7)	1,8550(13)	2,778(2)	2,815(2)
O(4)	88,56(8)	84,77(8)	92,54(7)	1,987(2)	3,966(3)
O(5)	90,14(8)	90,15(8)	94,17(7)	173,00(6)	1,9869(19)

P(1)	O(3 ⁱ)	O(3 ⁱⁱ)	O(5)	O(5 ⁱⁱⁱ)
O(3 ⁱ)	1,5389(16)	2,4302(19)	2,519(2)	2,578(2)
O(3 ⁱⁱ)	104,29(10)	1,5389(16)	2,578(2)	2,519(2)
O(5)	109,74(9)	113,61(8)	1,5413(18)	2,462(3)
O(5 ⁱⁱⁱ)	113,61(8)	109,74(9)	106,04(10)	1,5413(18)

P(2)	O(1 ^{iv})	O(2 ^v)	O(4 ^{vi})	O(6)
O(1 ^{iv})	1,5468(18)	2,393(2)	2,548(2)	2,551(3)
O(2 ^v)	100,97(8)	1,5549(15)	2,544(2)	2,532(2)
O(4 ^{vi})	111,64(11)	110,92(9)	1,5334(19)	2,477(3)
O(6)	113,02(11)	111,29(10)	108,86(10)	1,5120(19)

N(2)	H(2a)	H(2b)	H(2c)	H(2d)
H(2a)	0,84(4)	1,39(6)	1,51(7)	1,39(5)
H(2b)	103(4)	0,93(4)	1,62(6)	1,30(6)
H(2c)	113(3)	118(4)	0,96(4)	1,46(6)
H(2d)	115(4)	96(4)	111(4)	0,81(4)

	N-H	N-H...O	H...O	N---O
N(2)-H(2a)...O(6 ^{xiii})	0,84(4)	166(4)	1,91(4)	2,734(3)
N(2)-H(2b)...O(4 ^{iv})	0,93(4)	175(3)	2,08(4)	3,020(3)
N(2)-H(2c)...O(5)	0,96(4)	153(4)	2,05(4)	2,942(3)
N(2)-H(2d)...O(2 ⁱⁱ)	0,81(4)	149(4)	2,20(4)	2,920(3)

Cs(1)/N(1)-O(3 ^{viii})	3,2076(17)
Cs(1)/N(1)-O(3 ^{ix})	3,2076(17)
Cs(1)/N(1)-O(4)	3,2895(14)
Cs(1)/N(1)-O(4 ^{vii})	3,2895(14)
Cs(1)/N(1)-O(6 ^x)	3,048(2)
Cs(1)/N(1)-O(6 ^{xi})	3,048(2)
Cs(1)/N(1)-O(6 ^v)	3,2806(17)
Cs(1)/N(1)-O(6 ^{xii})	3,2806(17)

N(2)-O(1 ^{xii})	3,276(3)
N(2)-O(2 ^{iv})	3,158(3)
N(2)-O(2 ⁱⁱ)	2,920(3)
N(2)-O(4 ^{iv})	3,019(3)
N(2)-O(5)	2,942(3)
N(2)-O(5 ⁱⁱⁱ)	3,271(3)
N(2)-O(6 ^{xiii})	2,734(3)
N(2)-O(6 ^{xiv})	2,963(3)

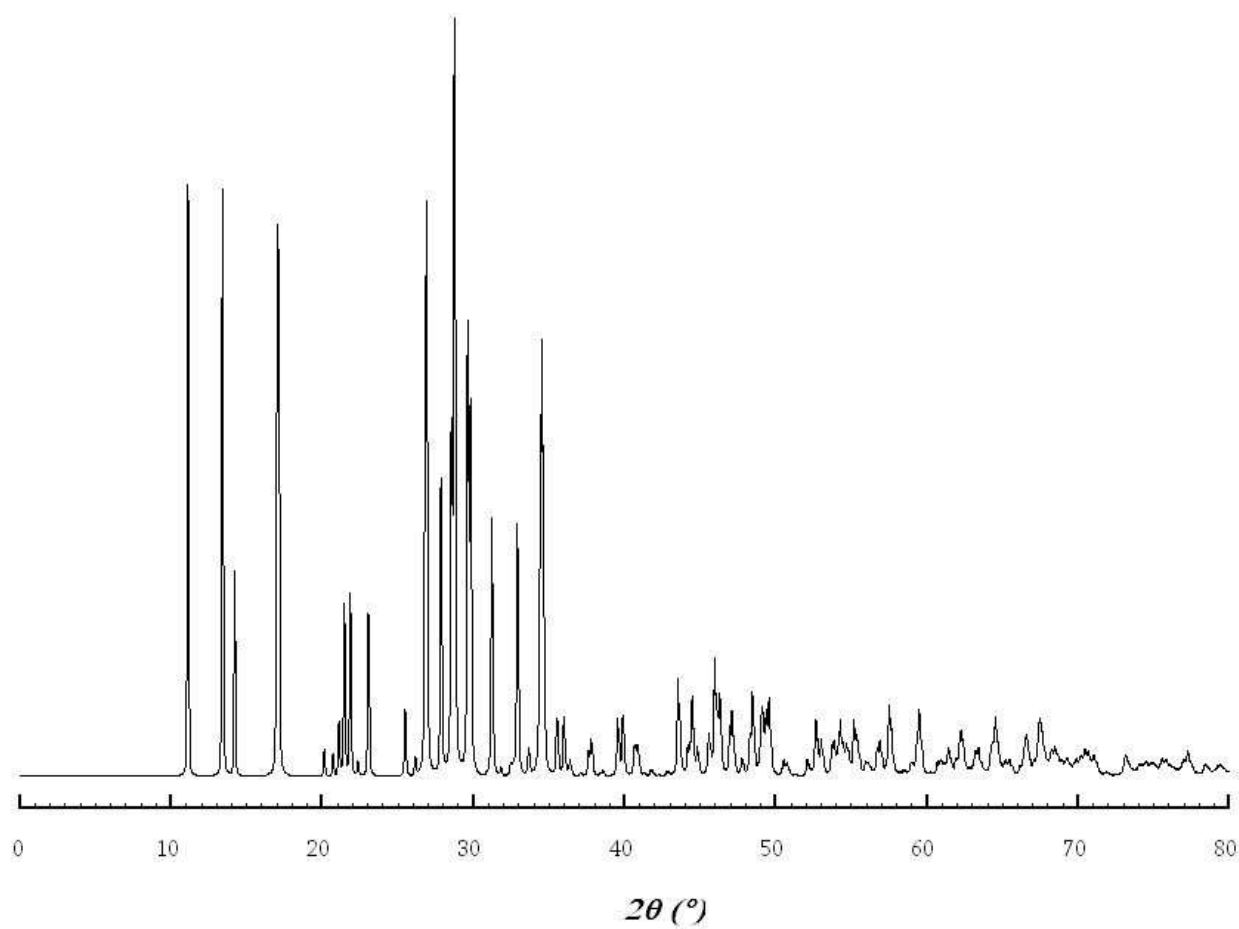
Codes de symétrie : (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $1+x, -y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (v) $-x, 1-y, -z$; (vi) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (vii) $x, -y, \frac{1}{2}+z$; (viii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; (ix) $-1+x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (x) $-x, -1-y, -z$; (xi) $x, -1-y, \frac{1}{2}+z$; (xii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (xiii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, -z$; (xiv) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

C – 9. (ix) Calculs de valence électrostatique

S _{ij}	Cs(1)/N(1)	N(2)	Ga(1)	P(1)	P(2)	V _{anion}
O(1)	0,032 0,016 0,032 0,016	0,059	0,744		1,174	2,025
O(2)		0,081 0,153	0,724		1,155	2,112
O(3)	0,064 0,033 0,064 0,033		0,721	1,181 1,181		1,998
O(4)	0,051 0,026 0,051 0,026	0,117	0,501		1,214	1,909
O(5)		0,144 0,059	0,500	1,216 1,216		1,920
O(6)	0,099 0,050 0,099 0,050 0,053 0,027 0,053 0,027	0,253 0,136			1,282	1,969
V _{cation}	0,901	1,140	3,190	4,795	4,825	

Pour le site Cs(1)/N(1), la proportion relative de chaque entité a été prise en compte dans le calcul.

C - 9. (x) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 10. $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

C – 10. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Masse totale des précurseurs	1,5 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	1 : 2 : 3
Ajout eau distillée	2 ml
Cycle thermique	<p>The diagram shows a thermal cycle starting with a ramp up to 180°C over 3 hours, followed by a 20-hour hold at 180°C, and then a ramp down.</p>
pH initial	7
pH final	10
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	Ga_2O_3 , $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)$, $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Rb}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

C – 10. (ii) Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé

Synthèse	Échantillon Monophasé $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Rb}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	3 : 2 : 3
Ajout eau distillée	0,4 ml
Cycle thermique	<p>3 h 180°C 25 h 18 h</p>
pH initial	8
pH final	11
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	$(\text{NH}_4)_{3-x}\text{Rb}_x\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3, \text{Ga}_2\text{O}_3$

C – 10. (iii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$(\text{NH}_4)_{2,77}\text{Rb}_{0,23}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Analyse EDS (MEB)	10 : 33 : 57 pour Rb : Ga : P
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	492,0
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,8149(4)
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	5,983
Dimension (mm^3)	$0,180 \times 0,130 \times 0,130$
Paramètres de maille	$a = 13,3782(13) \text{ \AA}$ $b = 10,3260(6) \text{ \AA}$ $c = 9,0204(7) \text{ \AA}$ $\beta = 111,366(7)^\circ$
Volume	$1160,46(17) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $h0l : h, l = 2n+1$
Groupe d'espace	$\text{C2/c} (n^\circ 15)$

C – 10. (iv) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	CAD4 de ENRAF-NONIUS
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Scans $\omega - 2/3 \theta$ Largeur de scan : $1,20 + 0,35 \tan\theta$ Ouverture de la fente : $1,20 + \tan\theta$ 3 réflexions mesurées toutes les 3600 s
Domaine angulaire θ	$2,56^\circ \leq \theta \leq 44,90^\circ$
Indices limitants	$-26 \leq h \leq 26$ $0 \leq k \leq 20$ $-17 \leq l \leq 17$
Nombre de réflexions mesurées	9506
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	4758
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	2741
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	/
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	Sphérique (0,237 ; 0,281 ; 0,0546)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzien, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,10 \cdot 10^{-4}$

C – 10. (v) Résolution et affinement structural

Logiciel	JANA2000
Méthode de résolution	Fourier Différence à partir du modèle de $\text{Cs}_{0,54}(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Contraintes	Somme de l'occupation de Rb + N(1) = 1 ADP de Rb et N(1) identiques
Localisation des atomes d'hydrogène	Partielle (seulement sur site N(2) non substitué par Rb), par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Affinement des positions et U_{iso} (tous identiques)
Nombre de paramètres affinés	107
Facteurs d'accord	$R = 0,0249$ et $R_w = 0,0275$ $R_{\text{all}} = 0,0791$ et $R_{w\text{all}} = 0,0310$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,26 ; 1,49
Δ/σ max ; moyen	$4,08 \cdot 10^{-2}$; $2,9 \cdot 10^{-3}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,84 ; - 1,28

C – 10. (vi) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ.
Rb(1)/N(1)	0	0,11822(10)	0,25	0,0324(3)	0,2261(17)
N(1)	0	0,11822(10)	0,25	0,0324(3)	0,7739(17)
Ga(1)	0,331661(11)	0,077109(14)	0,419019(16)	0,00763(3)	1
P(1)	0,5	0,00318(5)	0,25	0,00816(11)	1
P(2)	0,20591(3)	0,87414(3)	0,16012(4)	0,00902(8)	1
O(1)	0,26302(9)	0,22983(10)	0,33687(13)	0,0133(3)	1
O(2)	0,28203(9)	-0,08202(10)	0,32766(12)	0,0141(3)	1
O(3)	0,44854(8)	0,08916(10)	0,60810(11)	0,0129(2)	1
O(4)	0,22899(9)	0,05119(10)	0,52928(12)	0,0131(3)	1
O(5)	0,41915(8)	0,09258(10)	0,28302(12)	0,0126(3)	1
O(6)	0,08973(9)	0,89490(13)	0,13958(16)	0,0208(4)	1
N(2)	0,38651(12)	0,29471(15)	0,03968(17)	0,0177(4)	1
H(2a)	0,460(2)	0,314(3)	0,057(4)	0,051(5) ^(*)	1
H(2b)	0,352(3)	0,345(3)	0,038(4)	0,051(5) ^(*)	1
H(2c)	0,384(2)	0,239(3)	0,139(4)	0,051(5) ^(*)	1
H(2d)	0,362(3)	0,241(3)	-0,038(4)	0,051(5) ^(*)	1

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des

ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 10. (vii) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb(1)/N(1)	0,0345(5)	0,0369(5)	0,0260(4)	0	0,0114(4)	0
Ga(1)	0,00811(5)	0,00739(5)	0,00679(5)	0,00047(5)	0,00199(4)	0,00010(5)
P(1)	0,00742(16)	0,01066(18)	0,00631(16)	0	0,00241(13)	0
P(2)	0,00926(12)	0,00957(13)	0,00932(12)	-0,00133(10)	0,00467(10)	-0,00106(10)
O(1)	0,0160(4)	0,0087(4)	0,0148(4)	0,0029(3)	0,0052(3)	0,0031(3)
O(2)	0,0208(5)	0,0105(4)	0,0100(3)	-0,0036(4)	0,0045(3)	-0,0036(3)
O(3)	0,0117(4)	0,0160(4)	0,0077(3)	-0,0009(3)	-0,0004(3)	0,0027(3)
O(4)	0,0156(4)	0,0139(4)	0,0124(4)	-0,0016(3)	0,0082(3)	-0,0024(3)
O(5)	0,0134(4)	0,0133(4)	0,0140(4)	0,0019(3)	0,0086(3)	0,0002(3)
O(6)	0,0112(4)	0,0254(6)	0,0286(6)	0,0013(4)	0,0106(4)	0,0040(5)
N(2)	0,0166(5)	0,0181(6)	0,0174(5)	-0,0006(4)	0,0050(4)	-0,0035(4)

C – 10. (viii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
O(1)	1,8394(10)	3,2336(15)	3,1355(13)	2,6829(17)	2,7105(17)
O(2)	122,46(4)	1,8497(10)	3,2218(13)	2,5775(17)	2,7048(16)
O(3)	116,34(4)	121,06(4)	1,8510(8)	2,7865(16)	2,8133(15)
O(4)	88,99(5)	84,37(5)	93,08(5)	1,9857(13)	3,9632(18)
O(5)	90,13(5)	89,59(5)	94,22(5)	172,23(4)	1,9866(13)

P(1)	O(3 ⁱ)	O(3 ⁱⁱ)	O(5)	O(5 ⁱⁱⁱ)
O(3 ⁱ)	1,5425(10)	2,4251(12)	2,5205(14)	2,5726(16)
O(3 ⁱⁱ)	103,64(6)	1,5425(10)	2,5726(16)	2,5205(14)
O(5)	110,15(6)	113,62(6)	1,5315(12)	2,4441(17)
O(5 ⁱⁱⁱ)	113,62(5)	110,15(6)	105,86(7)	1,5315(12)

P(2)	O(1 ^{iv})	O(2 ^v)	O(4 ^{vi})	O(6)
O(1 ^{iv})	1,5446(11)	2,3851(15)	2,5472(15)	2,5546(17)
O(2 ^v)	100,81(6)	1,5507(10)	2,5412(15)	2,5245(14)
O(4 ^{vi})	111,75(7)	111,02(6)	1,5324(13)	2,474(2)
O(6)	113,39(7)	111,03(8)	108,71(7)	1,5120(13)

N(2)	H(2a)	H(2b)	H(2c)	H(2d)
H(2a)	0,95(3)	1,42(5)	1,65(5)	1,48(4)
H(2b)	119(3)	0,69(3)	1,39(4)	1,30(5)
H(2c)	109(2)	101(4)	1,08(3)	1,52(5)
H(2d)	109(3)	114(3)	103(3)	0,86(3)

	N-H	N-H...O	H...O	N---O
N(2)-H(2a)...O(6 ^{xiii})	0,95(3)	158(3)	1,82(3)	2,7365(19)
N(2)-H(2b)...O(4 ^{iv})	0,69(3)	157(4)	2,37(3)	3,0147(18)
N(2)-H(2c)...O(5)	1,08(3)	154(3)	1,94(3)	2,9440(19)
N(2)-H(2d)...O(2 ⁱⁱ)	0,86(3)	161(4)	2,09(3)	3,178(2)

Rb(1)/N(1)-O(3 ^{viii})	3,2558(14)
Rb(1)/N(1)-O(3 ^{ix})	3,2558(14)
Rb(1)/N(1)-O(4)	3,2537(9)
Rb(1)/N(1)-O(4 ^{vii})	3,2537(9)
Rb(1)/N(1)-O(6 ^x)	2,9364(16)
Rb(1)/N(1)-O(6 ^{xi})	2,9364(16)
Rb(1)/N(1)-O(6 ^v)	3,2764(13)
Rb(1)/N(1)-O(6 ^{xii})	3,2764(13)

N(2)-O(1 ^{xii})	3,2638(16)
N(2)-O(2 ^{iv})	3,178(2)
N(2)-O(2 ⁱⁱ)	2,9133(17)
N(2)-O(4 ^{iv})	3,0147(18)
N(2)-O(5)	2,9440(19)
N(2)-O(5 ⁱⁱⁱ)	3,2625(17)
N(2)-O(6 ^{xiii})	2,7365(19)
N(2)-O(6 ^{xiv})	2,979(2)

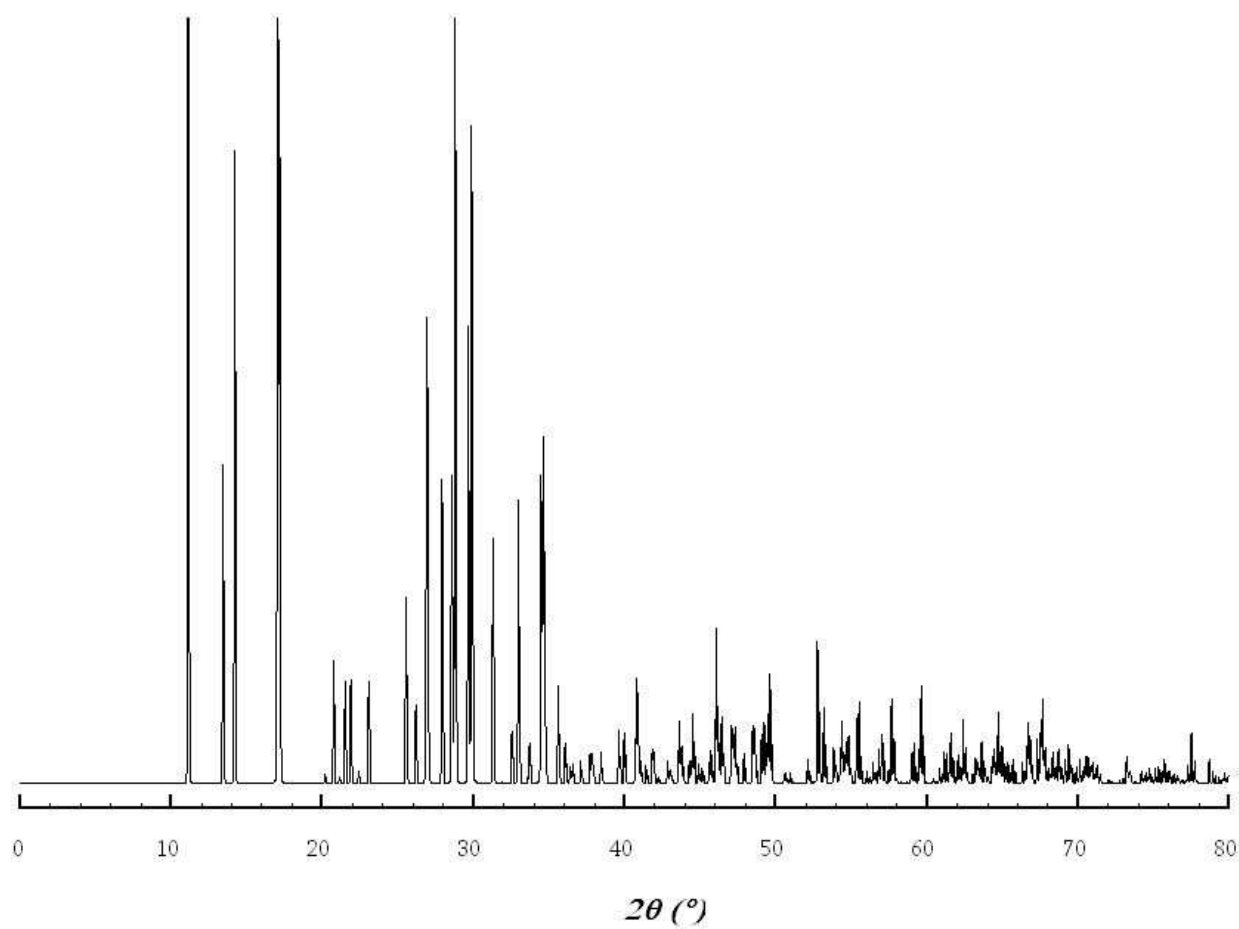
Codes de symétrie : (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $1+x, -y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (v) $-x, 1-y, -z$; (vi) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (vii) $x, -y, \frac{1}{2}+z$; (viii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; (ix) $-1+x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (x) $-x, -1-y, -z$; (xi) $x, -1-y, \frac{1}{2}+z$; (xii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (xiii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, -z$; (xiv) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

C – 10. (ix) Calculs de valence électrostatique

S _{ij}	Rb(1)/N(1)	N(2)	Ga(1)	P(1)	P(2)	V _{anion}
O(1)	0,008 0,024	0,061	0,737		1,153	1,983
	0,008 0,024					
O(2)		0,076	0,718		1,127	2,077
		0,156				
O(3)	0,015 0,048	0,022	0,716	1,177		1,978
	0,015 0,048			1,177		
O(4)	0,015 0,048	0,119	0,498		1,212	1,892
	0,015 0,048					
O(5)		0,144	0,499	1,192		1,895
		0,061		1,192		
O(6)	0,036 0,113	0,252			1,266	1,727
	0,014 0,045					
	0,036 0,113					
	0,014 0,045					
V _{cation}	0,736	1,020	3,168	4,738	4,758	

Pour le site Rb(1)/N(1), la proportion relative de chaque entité a été prise en compte dans le calcul.

C – 10. (x) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 11. $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

C – 11. (i) Condition d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	/
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Masse totale des précurseurs	1,2 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	0 : 2 : 3
Ajout eau distillée	1 ml
Cycle thermique	<p>The diagram shows a thermal cycle with three stages: a heating ramp of 3 hours to reach 180°C, a constant temperature hold of 25 hours at 180°C, and a cooling ramp of 18 hours.</p>
pH initial	7
pH final	9
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	Ga_2O_3 , $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

C – 11. (ii) Conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

Synthèse	Échantillon monophasé $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	/
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (85%) 11 : 9
Masse totale des précurseurs	2 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	0 : 2 : 5
Ajout eau distillée	1 ml
Cycle thermique	<p>The diagram shows a thermal cycle with three stages: a heating phase of 3 hours, a plateau at 200°C for 25 hours, and a cooling phase of 18 hours. The temperature starts at an initial level, rises linearly to 200°C, remains constant at 200°C for 25 hours, and then decreases linearly to a final level.</p>
pH initial	6
pH final	6
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	Ga_2O_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

C – 11. (iii) Conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

Synthèse	Échantillon monophasé $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal divalent M'	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Précurseur métal trivalent M	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (85%) (1 : 2)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition $M' : M : P$	1 : 2 : 15
Ajout eau distillée	1,1 ml
Cycle thermique	<p>Le diagramme illustre un cycle thermique en trois phases : une phase de chauffage de 3 heures jusqu'à 180°C, une phase de maintien à 180°C pendant 25 heures, et une phase de refroidissement de 18 heures.</p>
pH initial	2
pH final	2
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Violet, Translucide, 3D
Poudre	Blanche (phase secondaire)
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	$(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$; phase(s) au Ga de type leucophosphate (tri des cristaux pour études φ)

C – 11. (iv) Conditions d'obtention d'un échantillon quasi monophasé de
 $(\text{NH}_4)[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$

Synthèse	Échantillon monophasé $(\text{NH}_4)[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal divalent M'	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Précurseur métal trivalent M	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (85%) (1 : 2)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition $M' : M : P$	1 : 2 : 15
Ajout eau distillée	1 ml
Cycle thermique	<p>3 h 180°C 25 h 18 h</p>
pH initial	2
pH final	2
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Bleu pâle, Translucide, 3D
Poudre	Blanche (phase secondaire)
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	$(\text{NH}_4)[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$; phase(s) au Ga de type leucophosphite (tri des cristaux pour études φ)

C – 11. (v) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$(\text{NH}_4)_3\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Analyse EDS (MEB)	38 : 62 pour Ga : P
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	478,5
Densité calculée ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,7320(5)
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	5,114
Dimension (mm^3)	$0,100 \times 0,065 \times 0,050$
Paramètres de maille	$a = 13,3948(16) \text{ \AA}$ $b = 10,3138(9) \text{ \AA}$ $c = 9,0361(9) \text{ \AA}$ $\beta = 111,323(7)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$1162,9(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $h0l : h, l = 2n+1$
Groupe d'espace	$C2/c$ ($n^\circ 15$)

C – 11. (vi) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 36 mm Scans en φ et ω 0,8 °/image ; 25 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,84^\circ \leq \theta \leq 44,32^\circ$
Indices limitants	$-26 \leq h \leq 26$ $-20 \leq k \leq 19$ $-17 \leq l \leq 16$
Nombre de réflexions mesurées	18122
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	4589
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	2573
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,055 ; / ; /
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	Gaussienne (0,687 ; 0,766 ; 0,0715)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Lorentzien, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,30 \cdot 10^{-4}$

C – 11. (vii) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Fourier Différence à partir du modèle de $\text{Cs}_{0,54}(\text{NH}_4)_{2,46}\text{Ga}_2(\text{PO}_4)_3$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Affinement des positions et U_{iso} (tous identiques)
Nombre de paramètres affinés	112
Facteurs d'accord	$R = 0,0291$ et $R_w = 0,0260$ $R_{\text{all}} = 0,0865$ et $R_{w\text{all}} = 0,0295$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,13 ; 0,96
Δ/σ max ; moyen	$4,67 \cdot 10^{-2}$; $3,7 \cdot 10^{-3}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,91 ; - 0,85

C – 11. (viii) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso(eq)}} (\text{Å}^2)$
Ga(1)	0,332048(12)	0,077043(14)	0,419431(16)	0,00649(4)
P(1)	0,5	0,00313(5)	0,25	0,00696(13)
P(2)	0,20626(3)	0,87454(3)	0,16039(4)	0,00798(10)
O(1)	0,26364(9)	0,22990(10)	0,33761(12)	0,0124(3)
O(2)	0,28247(9)	-0,08222(10)	0,32789(12)	0,0130(3)
O(3)	0,44845(8)	0,08910(10)	0,60804(12)	0,0118(3)
O(4)	0,22955(9)	0,05075(10)	0,52989(12)	0,0116(3)
O(5)	0,41935(9)	0,09276(10)	0,28373(12)	0,0113(3)
O(6)	0,09030(9)	0,89636(11)	0,13954(15)	0,0199(4)
N(1)	0	0,1050(3)	0,25	0,0301(9)
N(2)	0,38717(13)	0,29546(15)	0,03893(18)	0,0183(5)
H(2a)	0,457(2)	0,322(3)	0,062(3)	0,052(3) ^(*)
H(2b)	0,347(2)	0,358(3)	0,026(3)	0,052(3) ^(*)
H(2c)	0,382(2)	0,252(3)	0,096(3)	0,052(3) ^(*)
H(2d)	0,365(2)	0,245(3)	-0,044(4)	0,052(3) ^(*)
H(1a)	0,036(2)	0,048(3)	0,205(3)	0,052(3) ^(*)
H(1b)	-0,040(2)	0,152(3)	0,219(4)	0,052(3) ^(*)

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 11. (ix) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ga(1)	0,00751(6)	0,00616(6)	0,00545(6)	0,00036(5)	0,00194(5)	0,00010(5)
P(1)	0,0067(2)	0,0094(2)	0,00500(19)	0	0,00236(16)	0
P(2)	0,00888(15)	0,00828(15)	0,00808(14)	-0,00122(12)	0,00465(12)	-0,00101(12)
O(1)	0,0149(5)	0,0081(4)	0,0142(5)	0,0038(4)	0,0052(4)	0,0041(4)
O(2)	0,0210(5)	0,0090(4)	0,0090(4)	-0,0039(4)	0,0054(4)	-0,0029(4)
O(3)	0,0106(4)	0,0148(5)	0,0073(4)	-0,0006(4)	0,0000(3)	0,0024(4)
O(4)	0,0143(5)	0,0118(4)	0,0117(4)	-0,0016(4)	0,0082(4)	-0,0026(3)
O(5)	0,0121(4)	0,0116(5)	0,0131(4)	0,0014(3)	0,0082(4)	-0,0002(4)
O(6)	0,0113(5)	0,0235(6)	0,0276(6)	0,0010(4)	0,0103(5)	0,0037(5)
N(1)	0,0341(15)	0,0305(14)	0,0275(12)	0	0,0133(11)	0
N(2)	0,0192(7)	0,0185(7)	0,0174(6)	-0,0002(5)	0,0069(6)	-0,0026(5)

C – 11. (x) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
O(1)	1,8382(10)	3,2327(15)	3,1319(13)	2,6867(16)	2,7067(18)
O(2)	122,24(4)	1,8504(10)	3,2219(13)	2,5799(17)	2,7037(17)
O(3)	116,30(4)	121,13(4)	1,8489(9)	2,7833(16)	2,8126(16)
O(4)	89,12(5)	84,39(5)	92,94(5)	1,9878(14)	3,9638(19)
O(5)	90,06(5)	89,58(5)	94,31(5)	172,28(4)	1,9850(13)

P(1)	O(3 ⁱ)	O(3 ⁱⁱ)	O(5)	O(5 ⁱⁱⁱ)
O(3 ⁱ)	1,5437(10)	2,4316(13)	2,5201(14)	2,5769(16)
O(3 ⁱⁱ)	103,92(6)	1,5437(10)	2,5769(16)	2,5201(14)
O(5)	109,92(6)	113,69(5)	1,5343(13)	2,4490(19)
O(5 ⁱⁱⁱ)	113,69(5)	109,92(6)	105,90(7)	1,5343(13)

P(2)	O(1 ^{iv})	O(2 ^v)	O(4 ^{vi})	O(6)
O(1 ^{iv})	1,5437(11)	2,3877(14)	2,5457(15)	2,5542(17)
O(2 ^v)	100,95(5)	1,5518(10)	2,5437(15)	2,5269(14)
O(4 ^{vi})	111,68(7)	111,11(6)	1,5327(13)	2,470(2)
O(6)	113,42(7)	111,13(7)	108,46(7)	1,5119(13)

N(1)	H(1a)	H(1a ^{vii})	H(1b)	H(1b ^{vii})
H(1a)	0,94(3)	1,48(5)	1,51(4)	1,26(4)
H(1a ^{vii})	103(3)	0,94(3)	1,26(4)	1,51(4)
H(1b)	134(3)	99(3)	0,70(3)	1,01(3)
H(1b ^{vii})	99(3)	134(3)	93(3)	0,70(3)

N(2)	H(2a)	H(2b)	H(2c)	H(2d)
H(2a)	0,92(3)	1,43(4)	1,36(5)	1,49(4)
H(2b)	111(3)	0,82(3)	1,27(4)	1,39(4)
H(2c)	113(3)	112(4)	0,70(3)	1,21(4)
H(2d)	112(3)	110(2)	99(3)	0,88(3)

	N-H	N-H...O	H...O	N---O
N(1)-H(1a)...O(6 ^x)	0,94(3)	163(3)	1,91(3)	2,822(3)
N(1)-H(1a ^{vii})...O(6 ^{xi})	0,94(3)	163(3)	1,91(3)	2,822(3)
N(2)-H(2a)...O(6 ^{xiii})	0,92(3)	168(3)	1,83(3)	2,741(2)
N(2)-H(2b)...O(4 ^{iv})	0,82(3)	165(3)	2,21(3)	3,0094(19)
N(2)-H(2c)...O(5)	0,70(3)	161(3)	2,28(3)	2,9591(19)
N(2)-H(2d)...O(2 ⁱⁱ)	0,88(3)	154(3)	2,11(3)	2,9147(18)

N(1)-O(3 ^{viii})	3,382(9)
N(1)-O(3 ^{ix})	3,382(9)
N(1)-O(4)	3,2416(10)
N(1)-O(4 ^{vii})	3,2416(10)
N(1)-O(6 ^x)	2,822(3)
N(1)-O(6 ^{xi})	2,822(3)
N(1)-O(6 ^v)	3,2797(12)
N(1)-O(6 ^{xii})	3,2797(12)

N(2)-O(1 ^{xii})	3,2753(17)
N(2)-O(2 ^{iv})	3,193(2)
N(2)-O(2 ⁱⁱ)	2,9147(18)
N(2)-O(4 ^{iv})	3,0094(19)
N(2)-O(5)	2,9591(19)
N(2)-O(5 ⁱⁱⁱ)	3,2611(18)
N(2)-O(6 ^{xiii})	2,741(2)
N(2)-O(6 ^{xiv})	2,996(2)

Codes de symétrie : (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $1+x, -y, \frac{1}{2}+z$; (iv) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (v) $-x, 1-y, -z$; (vi) $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (vii) $x, -y, \frac{1}{2}+z$; (viii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; (ix) $-1+x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (x) $-x, -1-y, -z$; (xi) $x, -1-y, \frac{1}{2}+z$; (xii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (xiii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, -z$; (xiv) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

C – 11. (xi) Calculs de valence électrostatique

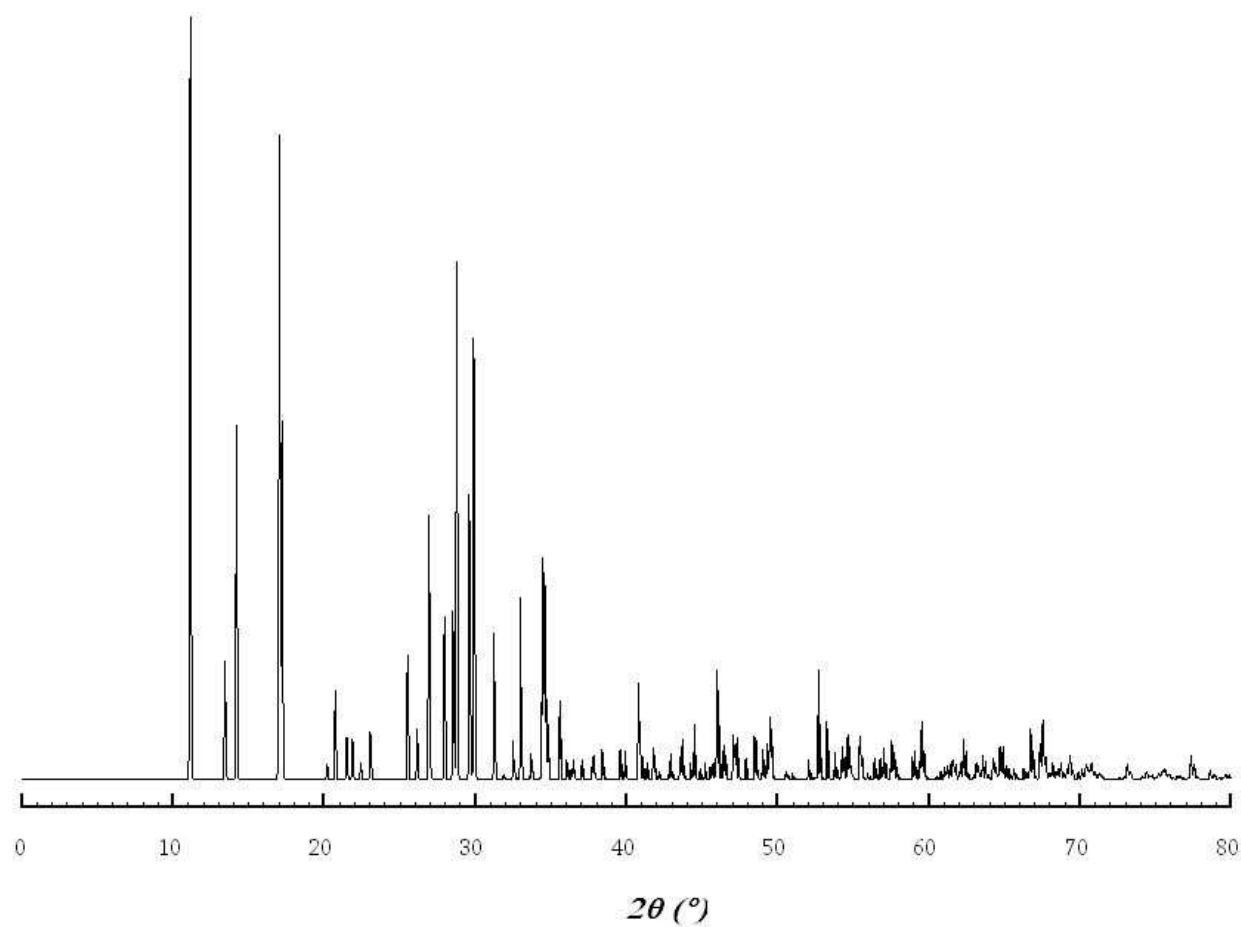
S _{ij}	Ga(1)	P(1)	P(2)	V _{anion}
O(1)	0,746		1,177	1,923
O(2)	0,722		1,152	1,874
O(3)	0,725	1,177 1,177		1,902
O(4)	0,498		1,213	1,711
O(5)	0,502	1,207 1,207		1,709
O(6)			1,283	1,283
V _{cation}	3,194	4,769	4,824	

Table de calcul effectuée sans prendre en compte la contribution des ions ammoniums.

s_{ij}	N(1)	N(2)	Ga(1)	P(1)	P(2)	V_{anion}
O(1)		0,059	0,746		1,177	1,982
O(2)		0,073	0,722		1,152	2,102
		0,155				
O(3)	0,044		0,725	1,177		1,946
	0,044			1,177		
O(4)	0,064	0,120	0,498		1,213	1,895
	0,064					
O(5)		0,138	0,502	1,207		1,908
		0,061		1,207		
O(6)	0,200	0,249			1,283	2,055
	0,200					
	0,058					
	0,058					
V_{cation}	0,732	0,980	3,194	4,769	4,824	

Table de calcul complète

C – 11. (xii) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 12. $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$

C – 12. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1,55$)
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	H_3PO_4 (85%)
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 2
Ajout eau distillée	2 ml
Cycle thermique	<p>The diagram shows a thermal cycle with three stages: a heating ramp of 3 hours to reach 180°C, a constant temperature plateau of 48 hours at 180°C, and a cooling ramp of 18 hours.</p>
pH initial	1,5
pH final	6
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 2D & 3D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	$\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1,55$) (minoritaire), $\text{CsGa}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cs}_2[\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4] \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O})$

C – 12. (ii) Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé

Synthèse	Échantillon monophasé Cs ₂ Ga ₆ (OH) ₂ (PO ₄) ₆ ·xH ₂ O (x ≈ 1,55)
Mode de synthèse	Hydrothermale
Volume de l'enceinte	21 ml
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsOH (50%)
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga ₂ O ₃
Précurseur phosphate P	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Perte de masse (creuset Pt)	Ga ₂ O ₃ : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 1) ; ~12 h ; 400°C
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	1 : 3 : 3
Ajout eau distillée	5 ml
Cycle thermique	<p>3 h 180°C 10 h 25 h 130°C</p>
pH initial	9
pH final	4
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 2D
Poudre	Blanche
Analyse du diffractogramme RX sur poudre	CsGa ₂ (OH)(OH ₂)(PO ₄) ₂ ·(H ₂ O) Cs ₂ Ga ₆ (OH) ₂ (PO ₄) ₆ ·xH ₂ O (x ≈ 1,55), tri des cristaux pour études complémentaires

C – 12. (iii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	Cs ₂ Ga ₆ (OH) ₂ (PO ₄) ₆ ·xH ₂ O (x ≈ 1,55)
Analyse EDS (MEB et TEM)	13 : 43 : 44 pour Cs : Ga : P
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1315,0
Densité calculée ρ (g·cm ⁻³)	3,547
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	9,899
Dimension (mm ³)	0,321 × 0,039 × 0,034
Paramètres de maille	a = 10,2190(4) Å b = 13,9565(15) Å c = 17,260(2) Å β = 90,193(5) ° <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	2461,6(4) Å ³
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	h0l : h = 2n+1 0k0 : k = 2n+1
Groupe d'espace	P2 ₁ /a (n°14)

C – 12. (iv) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 1,4°/image ; 120 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,85^\circ \leq \theta \leq 37,50^\circ$
Indices limitants	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 23$ $-25 \leq l \leq 29$
Nombre de réflexions mesurées	39034
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	12372
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	7681
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,088 ; 0,100 ; 8,707
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	<i>SADABS</i> (0,316 ; 0,714 ; 0,0661)
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 12. (v) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre) sauf Cs(1) (3 ^{ème} ordre)
Loi de macle ; taux de macle α	miroir perpendiculaire à \bar{c} ; $\alpha = 0,3285(7)$
Localisation des atomes d'hydrogène	Partielle (seulement H de O(28)), par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Affinement des positions et U_{iso} (tous identiques)
Nombre de paramètres affinés	398
Facteurs d'accord	$R = 0,0419$ et $R_w = 0,0396$ $R_{\text{all}} = 0,0911$ et $R_{w_{\text{all}}} = 0,0443$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,33 ; 1,17
Δ/σ max ; moyen	$5 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,45 ; - 1,16

C – 12. (vi) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ.
Cs(1)	0,45294(9)	0,32130(7)	0,48291(5)	0,03639(15)	1
Cs(2)	0,70123(4)	0,30188(3)	-0,00271(2)	0,02239(10)	1
Ga(1)	0,16542(5)	0,51388(4)	0,19739(3)	0,00815(14)	1
Ga(2)	0,11788(6)	0,43536(4)	0,39560(3)	0,00816(14)	1
Ga(3)	0,38062(6)	0,75561(4)	0,30301(3)	0,00971(13)	1
Ga(4)	0,66794(5)	0,48331(4)	0,30275(3)	0,00802(13)	1
Ga(5)	0,62055(6)	0,56612(4)	0,10542(3)	0,00757(13)	1
Ga(6)	0,93267(5)	0,23943(4)	0,20020(3)	0,00948(14)	1
P(1)	0,37396(13)	0,53773(10)	0,34143(7)	0,0095(3)	1
P(2)	0,37531(13)	0,42964(10)	0,08273(7)	0,0075(3)	1
P(3)	0,13160(13)	0,74079(10)	0,19970(7)	0,0089(3)	1
P(4)	0,86522(13)	0,45444(10)	0,15991(7)	0,0086(3)	1
P(5)	0,87149(13)	0,57389(10)	0,41807(7)	0,0077(3)	1
P(6)	0,68656(12)	0,25124(10)	0,30022(7)	0,0093(3)	1
O(1)	-0,0012(4)	0,4953(3)	0,1401(2)	0,0157(11)	1
O(2)	0,3281(4)	0,5242(3)	0,2576(2)	0,0146(11)	1
O(3)	0,2400(4)	0,4417(3)	0,1192(2)	0,0139(10)	1
O(4)	0,1723(4)	0,6426(3)	0,1704(2)	0,0154(11)	1
O(5)	0,0839(3)	0,4773(3)	0,2884(2)	0,0131(10)	1
O(6)	0,1421(3)	0,3882(3)	0,5000(2)	0,0120(9)	1
O(7)	-0,0483(3)	0,4815(3)	0,4169(2)	0,0121(10)	1
O(8)	0,2727(3)	0,5046(3)	0,4006(2)	0,0139(11)	1
O(9)	0,1330(4)	0,3066(3)	0,3671(2)	0,0154(10)	1
O(10)	0,4399(4)	0,8483(3)	0,3688(2)	0,0143(10)	1
O(11)	0,3985(4)	0,6454(3)	0,3578(2)	0,0186(12)	1
O(12)	0,2098(4)	0,7692(3)	0,2731(2)	0,0160(11)	1
O(13)	0,4853(3)	0,7561(3)	0,21878(19)	0,0150(11)	1
O(14)	0,5002(4)	0,4827(3)	0,3561(2)	0,0148(11)	1
O(15)	0,8307(4)	0,4851(3)	0,2425(2)	0,0139(11)	1
O(16)	0,7349(3)	0,5547(3)	0,3840(2)	0,0133(10)	1
O(17)	0,6911(4)	0,3542(3)	0,3265(2)	0,0214(12)	1
O(18)	0,5844(3)	0,5291(3)	0,2133(2)	0,0124(10)	1
O(19)	0,6408(3)	0,6088(3)	-0,0012(2)	0,0122(9)	1
O(20)	0,4486(3)	0,5256(3)	0,08297(19)	0,0092(9)	1
O(21)	0,7646(4)	0,4876(3)	0,0992(2)	0,0127(10)	1
O(22)	0,6596(4)	0,6912(3)	0,1332(2)	0,0152(11)	1
O(23)	0,8654(4)	0,3435(3)	0,1522(2)	0,0192(12)	1
O(24)	0,9544(4)	0,1457(3)	0,1291(2)	0,0164(11)	1
O(25)	1,1019(4)	0,2603(4)	0,2273(2)	0,0201(12)	1
O(26)	0,8253(3)	0,2129(3)	0,2821(2)	0,0149(11)	1
O(27)	0,2675(12)	0,1643(8)	0,4941(6)	0,054(4)	0,549(19)

O(28)	0,5086(6)	0,1297(5)	-0,0092(3)	0,0350(19)	1
H(28a)	0,539(9)	0,117(8)	0,019(5)	0,04(2) ^(*)	1
H(28b)	0,503(8)	0,095(7)	-0,044(5)	0,04(2) ^(*)	1

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des

ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 12. (vii) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,0356(2)	0,0484(3)	0,0252(2)	0,0138(2)	-0,00143(17)	0,0037(2)
Cs(2)	0,02853(18)	0,01837(18)	0,02026(16)	0,00667(15)	-0,00067(15)	-0,00305(14)
Ga(1)	0,0101(2)	0,0074(3)	0,0069(2)	0,00003(20)	0,00082(19)	0,0003(2)
Ga(2)	0,0098(2)	0,0077(3)	0,0070(2)	0,0004(2)	0,0004(2)	-0,00044(19)
Ga(3)	0,0118(2)	0,0091(3)	0,0082(2)	-0,0013(2)	0,0003(2)	-0,0012(2)
Ga(4)	0,0102(2)	0,0071(3)	0,0068(2)	0,0000(2)	-0,00034(20)	0,0000(2)
Ga(5)	0,0097(2)	0,0064(3)	0,0066(2)	0,0004(2)	-0,0005(2)	-0,00030(19)
Ga(6)	0,0113(2)	0,0083(3)	0,0088(2)	0,0016(2)	-0,0011(2)	-0,0015(2)
P(1)	0,0085(5)	0,0111(6)	0,0088(5)	-0,0018(5)	-0,0004(4)	0,0021(4)
P(2)	0,0095(5)	0,0068(6)	0,0062(5)	0,0003(5)	0,0009(4)	0,0004(4)
P(3)	0,0119(5)	0,0077(6)	0,0073(5)	0,0005(5)	0,0009(5)	0,0014(4)
P(4)	0,0087(5)	0,0096(6)	0,0075(5)	0,0008(5)	0,0005(4)	0,0006(4)
P(5)	0,0103(5)	0,0068(6)	0,0060(5)	0,0007(5)	0,0001(4)	0,0003(4)
P(6)	0,0117(5)	0,0076(6)	0,0085(5)	0,0009(5)	0,0013(5)	0,0028(4)
O(1)	0,0145(16)	0,020(2)	0,0123(17)	-0,0038(15)	-0,0005(13)	0,0017(15)
O(2)	0,0101(17)	0,024(2)	0,0095(16)	-0,0012(16)	0,0002(12)	0,0010(15)
O(3)	0,0129(17)	0,0101(19)	0,0186(18)	-0,0030(15)	0,0039(14)	-0,0067(15)
O(4)	0,0228(19)	0,0043(18)	0,0190(18)	0,0019(15)	0,0010(15)	0,0025(14)
O(5)	0,0129(16)	0,019(2)	0,0076(16)	-0,0001(15)	0,0000(12)	0,0045(14)
O(6)	0,0156(16)	0,0159(19)	0,0045(14)	0,0019(14)	-0,0013(12)	-0,0018(13)
O(7)	0,0110(17)	0,0088(18)	0,0166(17)	0,0016(15)	0,0029(13)	-0,0005(14)
O(8)	0,0103(16)	0,019(2)	0,0124(16)	-0,0050(15)	0,0032(13)	0,0003(15)
O(9)	0,025(2)	0,0102(19)	0,0111(16)	0,0015(17)	0,0070(14)	-0,0034(14)
O(10)	0,0174(18)	0,0115(19)	0,0140(17)	0,0005(16)	-0,0012(14)	-0,0070(14)
O(11)	0,028(2)	0,0085(19)	0,0197(19)	-0,0047(16)	-0,0036(15)	0,0023(15)
O(12)	0,0146(17)	0,022(2)	0,0108(15)	-0,0004(16)	-0,0004(13)	-0,0047(14)
O(13)	0,0106(16)	0,022(2)	0,0122(16)	-0,0011(16)	0,0036(12)	-0,0013(15)
O(14)	0,0079(15)	0,021(2)	0,0153(17)	0,0038(15)	0,0019(13)	0,0072(15)
O(15)	0,0085(16)	0,024(2)	0,0093(16)	0,0015(15)	0,0013(12)	-0,0004(15)
O(16)	0,0095(15)	0,020(2)	0,0108(16)	0,0024(15)	-0,0025(12)	-0,0036(15)
O(17)	0,033(2)	0,009(2)	0,022(2)	0,0014(18)	0,0013(17)	0,0026(16)
O(18)	0,0125(16)	0,018(2)	0,0069(16)	0,0034(14)	-0,0012(12)	0,0029(14)
O(19)	0,0205(17)	0,0092(16)	0,0068(14)	-0,0008(14)	0,0013(13)	0,0007(13)
O(20)	0,0110(16)	0,0060(17)	0,0105(15)	-0,0002(14)	-0,0021(12)	0,0024(12)
O(21)	0,0155(17)	0,013(2)	0,0095(16)	0,0107(15)	-0,0007(13)	-0,0023(14)
O(22)	0,027(2)	0,0085(18)	0,0099(15)	-0,0036(16)	0,0070(14)	-0,0038(13)
O(23)	0,024(2)	0,012(2)	0,0215(19)	0,0027(17)	-0,0027(16)	0,0026(15)
O(24)	0,023(2)	0,012(2)	0,0137(17)	-0,0034(17)	-0,0013(15)	-0,0066(14)
O(25)	0,0153(19)	0,031(3)	0,0140(17)	-0,0038(18)	-0,0035(13)	-0,0065(17)
O(26)	0,0114(16)	0,020(2)	0,0133(16)	0,0074(16)	0,0008(13)	0,0043(14)
O(27)	0,090(9)	0,030(6)	0,041(7)	0,005(6)	0,020(6)	0,004(5)

O(28)	0,048(3)	0,031(3)	0,026(3)	-0,003(3)	0,000(2)	-0,009(2)
-------	----------	----------	----------	-----------	----------	-----------

C – 12. (viii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
O(1)	1,983(4)	3,943(5)	2,602(5)	2,763(6)	2,712(5)
O(2)	176,18(18)	1,962(4)	2,797(5)	2,741(6)	2,635(5)
O(3)	85,42(16)	94,35(16)	1,850(4)	3,020(6)	3,369(5)
O(4)	92,00(18)	91,67(18)	109,12(17)	1,857(4)	3,209(6)
O(5)	89,93(16)	87,35(15)	130,99(18)	119,80(18)	1,852(4)

Ga(2)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)
O(5)	1,970(4)	3,901(5)	2,602(5)	2,756(5)	2,786(6)
O(6)	176,26(16)	1,933(4)	2,741(5)	2,715(5)	2,562(5)
O(7)	85,70(15)	92,73(15)	1,854(4)	3,309(5)	3,184(5)
O(8)	92,11(16)	91,55(16)	126,24(18)	1,856(4)	3,163(6)
O(9)	92,99(17)	84,71(16)	117,55(17)	116,21(18)	1,870(4)

Ga(3)	O(10)	O(11)	O(12)	O(13)
O(10)	1,824(4)	2,869(6)	3,074(5)	2,930(5)
O(11)	104,12(18)	1,814(4)	2,971(6)	2,991(5)
O(12)	114,63(18)	109,25(19)	1,829(4)	2,976(5)
O(13)	107,57(18)	111,32(19)	109,84(16)	1,808(3)

Ga(4)	O(14)	O(15)	O(16)	O(17)	O(18)
O(14)	1,948(4)	3,911(5)	2,644(5)	2,700(6)	2,691(5)
O(15)	176,19(15)	1,965(4)	2,808(5)	2,737(6)	2,637(5)
O(16)	88,17(16)	94,76(16)	1,850(4)	3,003(6)	3,338(5)
O(17)	90,16(19)	91,26(19)	107,91(18)	1,864(4)	3,309(6)
O(18)	89,52(15)	86,77(15)	127,41(18)	124,63(18)	1,873(4)

Ga(5)	O(18)	O(19)	O(20)	O(21)	O(22)
O(18)	1,969(4)	3,911(5)	2,641(5)	2,762(5)	2,763(6)
O(19)	174,74(15)	1,946(4)	2,709(5)	2,729(5)	2,595(5)
O(20)	86,45(15)	89,97(15)	1,885(3)	3,284(5)	3,276(5)
O(21)	92,93(16)	92,27(16)	123,73(17)	1,839(4)	3,094(6)
O(22)	92,51(16)	86,14(15)	122,37(17)	113,88(17)	1,853(4)

Ga(6)	O(23)	O(24)	O(25)	O(26)
O(23)	1,807(4)	2,935(6)	2,974(6)	2,920(6)
O(24)	108,52(18)	1,808(4)	2,772(6)	3,102(5)
O(25)	110,5(2)	99,90(19)	1,813(4)	3,056(5)
O(26)	106,80(18)	116,97(18)	114,02(16)	1,831(4)

P(1)	O(2)	O(8)	O(11)	O(14)
O(2)	1,532(4)	2,550(5)	2,523(6)	2,510(5)
O(8)	112,9(2)	1,528(4)	2,464(6)	2,470(5)
O(11)	109,9(2)	106,3(2)	1,550(4)	2,498(6)
O(14)	110,6(2)	108,1(2)	108,8(2)	1,522(4)

P(2)	O(3)	O(19 ⁱ)	O(20)	O(24 ⁱⁱ)
O(3)	1,531(4)	2,479(5)	2,512(5)	2,513(5)
O(19 ⁱ)	109,0(2)	1,514(4)	2,517(5)	2,464(5)
O(20)	110,1(2)	111,3(2)	1,534(4)	2,520(5)
O(24 ⁱⁱ)	109,5(2)	107,2(2)	109,7(2)	1,547(4)

P(3)	O(4)	O(12)	O(13 ⁱⁱⁱ)	O(22 ⁱⁱⁱ)
O(4)	1,519(4)	2,531(6)	2,522(5)	2,411(6)
O(12)	111,3(2)	1,547(4)	2,500(5)	2,528(5)
O(13 ⁱⁱⁱ)	111,4(2)	108,6(2)	1,532(4)	2,489(5)
O(22 ⁱⁱⁱ)	105,1(2)	111,2(2)	109,3(2)	1,518(4)

P(4)	O(1 ^{iv})	O(15)	O(21)	O(23)
O(1 ^{iv})	1,519(4)	2,472(5)	2,495(5)	2,527(6)
O(15)	108,3(2)	1,530(4)	2,561(5)	2,543(6)
O(21)	109,5(2)	113,2(2)	1,536(4)	2,436(6)
O(23)	110,7(2)	111,1(2)	104,0(2)	1,554(5)

P(5)	O(6 ^v)	O(7 ^{iv})	O(10 ^{vi})	O(16)
O(6 ^v)	1,517(4)	2,509(5)	2,481(5)	2,491(5)
O(7 ^{iv})	110,9(2)	1,528(4)	2,519(6)	2,503(5)
O(10 ^{vi})	108,1(2)	110,0(2)	1,547(4)	2,508(5)
O(16)	109,4(2)	109,6(2)	108,9(2)	1,536(4)

P(6)	O(9 ^{vii})	O(17)	O(25 ⁱⁱ)	O(26)
O(9 ^{vii})	1,512(4)	2,425(6)	2,517(5)	2,471(5)
O(17)	106,9(2)	1,507(5)	2,512(6)	2,522(6)
O(25 ⁱⁱ)	111,4(2)	111,4(3)	1,534(4)	2,497(5)
O(26)	107,7(2)	111,3(2)	108,2(2)	1,548(4)

Cs(1)-O(6)	3,325(4)
Cs(1)-O(6 ^{vii})	3,517(4)
Cs(1)-O(8)	3,455(4)
Cs(1)-O(9 ^{vii})	3,255(4)
Cs(1)-O(11 ^v)	3,170(4)
Cs(1)-O(14)	3,179(4)
Cs(1)-O(16 ^v)	3,462(4)
Cs(1)-O(27)	2,903(11)
Cs(1)-O(27 ^{vii})	3,226(12)

Cs(2)-O(4 ⁱ)	3,268(4)
Cs(2)-O(19 ^{viii})	3,142(4)
Cs(2)-O(20 ⁱ)	3,169(4)
Cs(2)-O(21)	3,198(4)
Cs(2)-O(22 ^{viii})	3,082(4)
Cs(2)-O(23)	3,204(4)
Cs(2)-O(24 ⁱⁱ)	3,480(4)
Cs(2)-O(28)	3,108(6)
Cs(2)-O(28 ^{vii})	3,285(6)

O(28)-H(28a)	0,61(9)
O(28)-H(28b)	0,77(9)
H(28a)-O(28)-O(28b)	118(12)

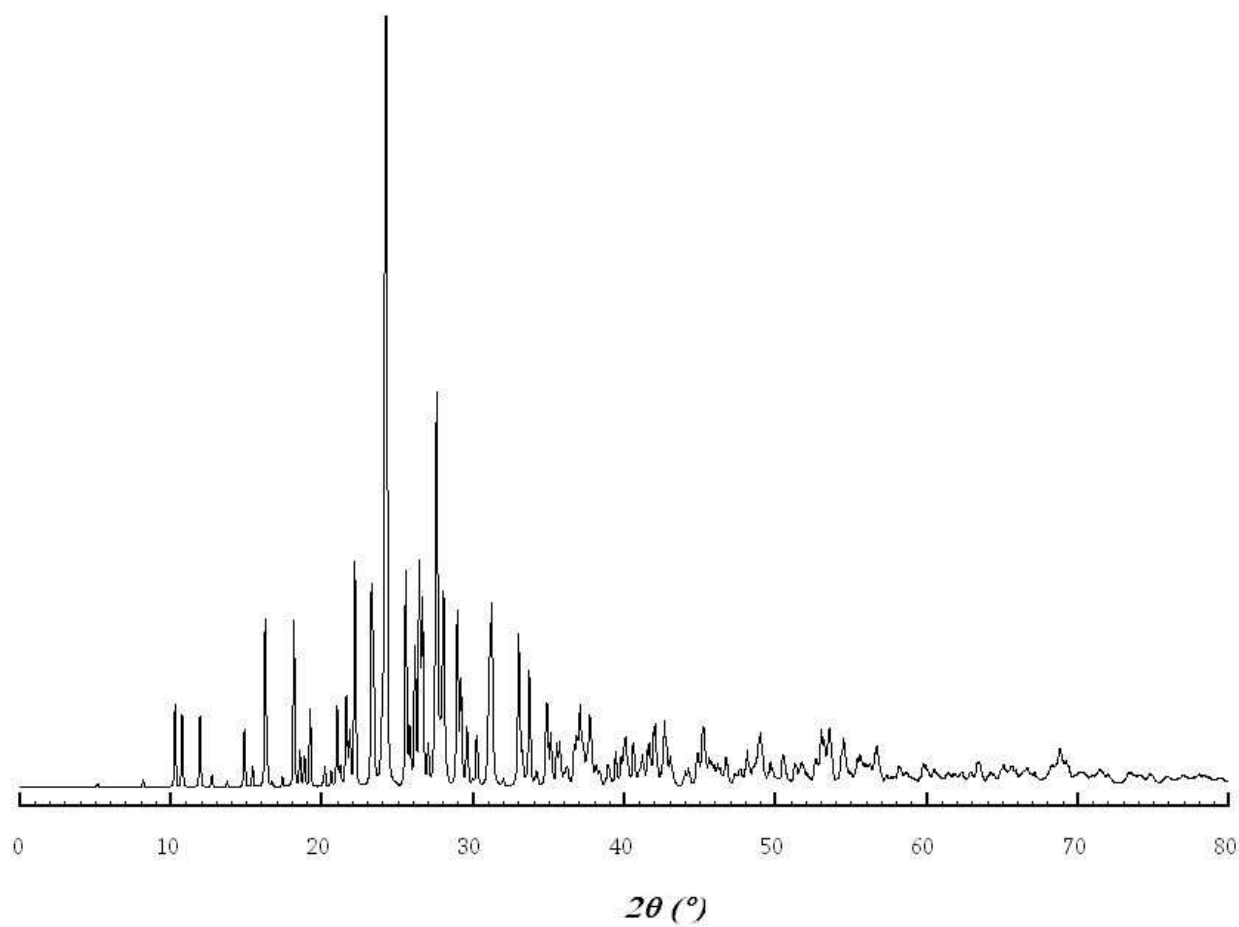
			O-H	H...O	O-H...O	O---O
O(28)	H(28a)	O(1 ^{ix})	0,61(9)	2,64(10)	137(11)	2,938(7)
O(28)	H(28b)	O(1 ^{vii})	0,77(9)	2,17(9)	150(8)	3,115(7)

Codes de symétrie : **(i)** $1-x, 1-y, -z$; **(ii)** $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z$; **(iii)** $x-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, z$; **(iv)** $1+x, y, z$; **(v)** $1-x, 1-y, 1-z$; **(vi)** $x+\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, z$; **(vii)** $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; **(viii)** $\frac{3}{2}-x, y-\frac{1}{2}, -z$; **(ix)** $\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, -z$.

C – 12. (ix) Calculs de valence électrostatique

s _{ij}	Cs(1)	Cs(2)	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	Ga(4)	Ga(5)	Ga(6)	P(1)	P(2)	P(3)	P(4)	P(5)	P(6)	V _{anion}
O(1)			0,50									1,26			1,76
O(2)			0,53						1,21						1,75
O(3)			0,72							1,22					1,94
O(4)		0,10	0,71								1,26				2,07
O(5)			0,72	0,52											1,24
O(6)	0,09 0,05			0,58									1,27		1,98
O(7)				0,72									1,23		1,94
O(8)	0,06			0,71					1,23						2,00
O(9)	0,10			0,68										1,28	2,07
O(10)					0,78								1,17		1,94
O(11)	0,13				0,80				1,16						2,09
O(12)					0,77						1,17				1,93
O(13)					0,81						1,21				2,02
O(14)	0,13					0,55			1,25						1,93
O(15)						0,53						1,22			1,75
O(16)	0,06					0,72							1,20		1,98
O(17)						0,70								1,30	2,00
O(18)						0,68	0,52								1,20
O(19)		0,14					0,56			1,28					1,98
O(20)		0,13					0,66			1,21					2,00
O(21)		0,12					0,74					1,20			2,07
O(22)		0,17					0,72				1,26				2,15
O(23)		0,12						0,81				1,14			2,08
O(24)		0,06						0,81		1,17					2,03
O(25)								0,80						1,21	2,01
O(26)								0,76						1,16	1,92
O(27)	0,27 0,11														0,21
O(28)		0,16 0,10													0,25
V _{cation}	0,83	1,09	3,19	3,21	3,15	3,18	3,20	3,18	4,85	4,87	4,90	4,83	4,86	4,95	

C - 12. (x) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 13. Cs₂Ga₆(OH)₂(PO₄)₆

C – 13. (i) Affinements structuraux par DRX sur poudre

T (°C)	28	100	160	
Groupe d'espace	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	Pcab
a (Å)	10,2220(6)	10,2260(8)	10,2290(12)	10,1994(14)
b (Å)	13,9565(7)	13,9519(9)	13,9536(14)	13,9714(18)
c (Å)	17,2629(8)	17,2631(11)	17,2687(16)	17,0440(19)
β (°)	90,452(2)	90,406(2)	90,351(4)	90
V (Å ³)	2462,2(2)	2462,9(3)	2464,7(4)	2428,8(5)
Ratio des phases (%)	/	/	62,9(1,4)	37,1(1,2)
R _{Bragg} (%)	11,4	12,5	12,7	12,9
R _F (%)	8,7	7,09	9,41	8,98
χ ²	1,11	1,19	1,04	
T (°C)	225		350	28 ^(*)
Groupe d'espace	P2 ₁ /a	Pcab	Pcab	Pcab
a (Å)	10,2198(16)	10,2093(9)	10,2278(7)	10,1694(6)
b (Å)	13,9462(18)	13,9574(11)	13,9442(10)	13,9850(8)
c (Å)	17,2703(22)	17,0657(14)	17,1055(11)	16,9516(10)
β (°)	90,332(9)	90	90	90
V (Å ³)	2461,4(6)	2431,8(3)	2439,6(3)	2410,8 (2)
Ratio des phases (%)	29,3(1,2)	70,7(1,5)	/	/
R _{Bragg} (%)	12,7	12,0	13,7	9,12
R _F (%)	9,41	8,24	9,30	5,32
χ ²	1,10		1,28	1,04

Résultats des affinements structuraux par DRX sur poudre de Cs₂Ga₆(OH)₂(PO₄)₆·1,55H₂O et Cs₂Ga₆(OH)₂(PO₄)₆ en fonction de la température. Les résultats marqués (*) correspondent à l'affinement réalisé sur l'échantillon de poudre après son retour à température ambiante.

C – 13. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$\text{Cs}_2\text{Ga}_6(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$
Analyse EDS (MEB et TEM)	13 : 43 : 44 pour Cs : Ga : P
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1288,0
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,555
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	10,121
Dimension (mm^3)	$0,337 \times 0,063 \times 0,046$
Paramètres de maille	a = 10,1662(4) Å b = 13,9762(12) Å c = 16,931(2) Å POSTREF à partir de toutes les réflexions
Volume	$2405,6(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	hk0 : k = 2n 0kl : l = 2n h0l : h = 2n
Groupe d'espace	Pcab (n°61)

C – 13. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 100 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,84^\circ \leq \theta \leq 40,00^\circ$
Indices limitants	-17 \leq h \leq 18 -25 \leq k \leq 14 -30 \leq l \leq 30
Nombre de réflexions mesurées	46728
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	7435
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	5111
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,077 ; 0,083 ; 7,477
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	SADABS (0,372 ; 0,628 ; 0,0531)
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 13. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	JANA2000
Méthode de résolution	Patterson et Fourier Différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre) sauf Cs(1) (3 ^{ème} ordre)
Localisation des atomes d'hydrogène	Par synthèse de Fourier différence sur les réflexions à $\sin\theta/\lambda < 0,5$
Traitement des atomes d'hydrogène	Affinement des positions et U_{iso}
Nombre de paramètres affinés	195
Facteurs d'accord	R = 0,0272 et $R_w = 0,0274$ $R_{all} = 0,0555$ et $R_{w,all} = 0,0312$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,28 ; 1,20
Δ/σ max ; moyen	$9 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,84 ; - 0,83

C – 13. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{iso(eq)} (\text{Å}^2)$	occ.
Cs(1)	0,43435(4)	0,31088(4)	0,48204(3)	0,03661(6)	1
Ga(1)	0,16503(2)	0,520252(15)	0,195690(13)	0,00788(4)	1
Ga(2)	0,12180(2)	0,437821(15)	0,395918(13)	0,00733(4)	1
Ga(3)	0,39086(2)	0,756615(15)	0,302555(13)	0,00881(5)	1
P(1)	0,37269(5)	0,54354(4)	0,34592(3)	0,00857(10)	1
P(2)	0,37488(5)	0,42836(3)	0,08422(3)	0,00701(9)	1
P(3)	0,14368(5)	0,74471(3)	0,19854(3)	0,00771(9)	1
O(1)	-0,00499(14)	0,51620(11)	0,13887(10)	0,0136(3)	1
O(2)	0,32867(15)	0,53161(13)	0,26034(9)	0,0151(4)	1
O(3)	0,23736(14)	0,44411(11)	0,11804(9)	0,0123(3)	1
O(4)	0,18214(17)	0,64725(10)	0,16651(10)	0,0153(4)	1
O(5)	0,08546(15)	0,47128(12)	0,28562(9)	0,0126(3)	1
O(6)	0,13841(15)	0,38661(11)	0,50204(9)	0,0118(3)	1
O(7)	-0,04925(14)	0,47719(10)	0,41702(9)	0,0104(3)	1
O(8)	0,26627(14)	0,51591(11)	0,40581(9)	0,0131(3)	1
O(9)	0,17593(17)	0,31504(11)	0,36692(10)	0,0162(4)	1
O(10)	0,44881(15)	0,85438(11)	0,36393(10)	0,0133(3)	1
O(11)	0,40718(17)	0,64993(11)	0,36283(11)	0,0175(4)	1
O(12)	0,21810(15)	0,76830(13)	0,27486(10)	0,0158(4)	1
O(13)	0,49506(15)	0,75100(13)	0,21553(10)	0,0153(4)	1
H(5)	0,025(4)	0,474(3)	0,283(3)	0,038(12) ^(*)	1

Les atomes suivis par ^(*) ont été affinés avec des ADP isotropes. Les autres atomes ont été affinés avec des

ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope équivalent $U_{iso(eq)} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 13. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,02874(9)	0,05658(14)	0,02451(8)	0,01680(9)	-0,00316(7)	0,00071(9)
Ga(1)	0,00689(8)	0,00782(7)	0,00893(7)	0,00008(6)	0,00088(7)	0,00020(7)
Ga(2)	0,00615(8)	0,00740(7)	0,00843(7)	0,00047(6)	0,00001(7)	-0,00068(6)
Ga(3)	0,00795(8)	0,00845(8)	0,01003(8)	-0,00078(7)	-0,00039(7)	-0,00082(7)
P(1)	0,00602(17)	0,00962(17)	0,01007(18)	-0,00093(15)	-0,00061(16)	0,00131(14)
P(2)	0,00655(17)	0,00732(16)	0,00716(16)	-0,00104(14)	0,00054(15)	0,00028(13)
P(3)	0,00720(17)	0,00737(16)	0,00856(16)	0,00022(14)	0,00000(15)	0,00162(14)
O(1)	0,0077(5)	0,0174(6)	0,0158(6)	-0,0025(5)	-0,0009(5)	0,0056(5)
O(2)	0,0077(6)	0,0278(8)	0,0099(5)	-0,0020(6)	-0,0016(5)	-0,0006(5)
O(3)	0,0087(6)	0,0132(6)	0,0150(6)	-0,0015(5)	0,0034(5)	-0,0046(5)
O(4)	0,0188(7)	0,0062(5)	0,0210(7)	-0,0001(5)	0,0020(6)	-0,0006(5)
O(5)	0,0074(6)	0,0211(7)	0,0093(5)	-0,0008(5)	-0,0006(5)	0,0034(5)
O(6)	0,0143(6)	0,0125(5)	0,0085(5)	0,0029(5)	-0,0010(5)	-0,0011(4)
O(7)	0,0078(5)	0,0100(5)	0,0134(6)	0,0030(4)	0,0009(5)	0,0013(5)
O(8)	0,0089(5)	0,0189(6)	0,0115(6)	-0,0062(5)	0,0021(5)	-0,0025(5)
O(9)	0,0213(7)	0,0111(6)	0,0161(6)	0,0069(5)	-0,0082(6)	-0,0073(5)
O(10)	0,0115(6)	0,0116(6)	0,0169(6)	-0,0010(5)	0,0008(5)	-0,0073(5)
O(11)	0,0233(8)	0,0108(6)	0,0184(7)	-0,0035(5)	-0,0042(6)	0,0039(5)
O(12)	0,0095(6)	0,0256(8)	0,0122(6)	0,0002(6)	-0,0021(5)	-0,0040(6)
O(13)	0,0063(6)	0,0259(8)	0,0136(6)	0,0004(5)	0,0011(5)	-0,0032(6)
H(5)	0,02874(9)	0,05658(14)	0,02451(8)	0,01680(9)	-0,00316(7)	0,00071(9)

C – 13. (vii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
O(1)	1,9789(15)	3,973(2)	2,685(2)	2,682(2)	2,723(2)
O(2)	174,85(7)	1,9978(15)	2,857(2)	2,712(2)	2,647(2)
O(3)	89,15(7)	95,99(7)	1,8444(15)	3,008(2)	3,253(2)
O(4)	88,84(7)	89,53(7)	109,00(7)	1,8506(15)	3,329(2)
O(5)	90,43(7)	86,72(7)	123,10(7)	127,88(8)	1,8549(16)

Ga(2)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)
O(5)	1,9603(16)	3,888(2)	2,614(2)	2,812(2)	2,740(2)
O(6)	170,41(7)	1,9414(15)	2,705(2)	2,759(2)	2,526(2)
O(7)	86,34(7)	90,72(7)	1,8586(14)	3,259(2)	3,331(2)
O(8)	95,50(7)	93,73(7)	123,68(7)	1,8375(15)	3,026(2)
O(9)	91,39(7)	83,04(7)	126,74(7)	109,52(7)	1,8678(16)

Ga(3)	O(10)	O(11)	O(12)	O(13)
O(10)	1,8149(16)	2,889(2)	3,037(2)	2,936(2)
O(11)	105,49(7)	1,8144(17)	2,941(2)	3,002(2)
O(12)	113,08(7)	107,82(8)	1,8252(16)	2,999(2)
O(13)	107,92(7)	111,56(8)	110,90(7)	1,8164(16)

P(1)	O(1 ⁱ)	O(2)	O(8)	O(11)
O(1 ⁱ)	1,5198(16)	2,493(2)	2,486(2)	2,488(2)
O(2)	109,93(9)	1,5255(16)	2,553(2)	2,526(2)
O(8)	109,10(9)	113,19(9)	1,5323(16)	2,468(2)
O(11)	108,05(9)	110,22(10)	106,17(9)	1,5542(17)

P(2)	O(3)	O(6 ⁱⁱ)	O(7 ⁱ)	O(10 ⁱⁱⁱ)
O(3)	1,5267(15)	2,469(2)	2,504(2)	2,507(2)
O(6 ⁱⁱ)	108,56(9)	1,5148(15)	2,515(2)	2,478(2)
O(7 ⁱ)	110,03(9)	111,41(9)	1,5290(15)	2,520(2)
O(10 ⁱⁱⁱ)	109,13(9)	107,84(9)	109,81(8)	1,5506(16)

P(3)	O(4)	O(9 ^{iv})	O(12)	O(13 ^v)
O(4)	1,5173(16)	2,413(2)	2,522(2)	2,516(2)
O(9 ^{iv})	105,36(9)	1,5172(17)	2,524(2)	2,486(2)
O(12)	111,54(10)	111,70(9)	1,5333(17)	2,495(2)
O(13 ^v)	110,77(10)	108,87(9)	108,56(9)	1,5393(16)

			O-H	H...O	O-H...O	O---O
O(5)	H(5)	O(2 ^{ix})	0,62(4)	2,12(4)	164(5)	2,724(2)

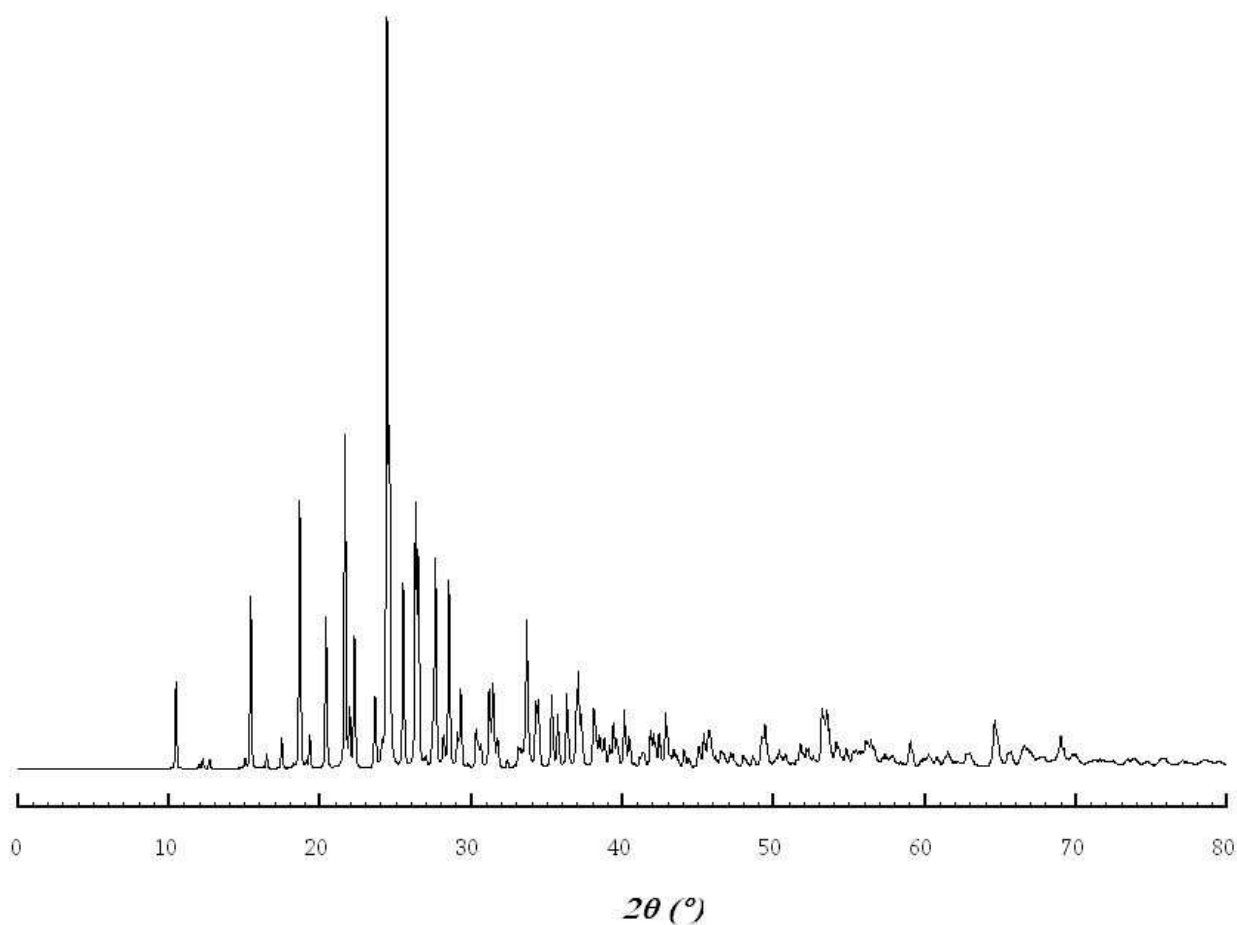
Cs(1)-O(1 ⁱ)	3,2268(17)
Cs(1)-O(3 ^{vi})	3,4376(16)
Cs(1)-O(4 ⁱ)	3,6074(18)
Cs(1)-O(6)	3,2072(16)
Cs(1)-O(6 ^{vii})	3,4694(16)
Cs(1)-O(8)	3,5773(16)
Cs(1)-O(9)	3,2717(17)
Cs(1)-O(9 ^{vii})	3,5954(17)
Cs(1)-O(11 ^{viii})	3,1296(18)
Cs(1)-O(13 ⁱⁱⁱ)	3,5029(17)

Codes de symétrie : (i) $\frac{1}{2}+x, 1-y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (iv) $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (v) $-\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z$; (vii) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; (viii) $1-x, 1-y, 1-z$; (ix) $-\frac{1}{2}+x, 1-y, \frac{1}{2}-z$.

C – 13. (viii) Calculs de valence électrostatique

s_{ij}	Cs(1)	Ga(1)	Ga(2)	Ga(3)	P(4)	P(5)	P(6)	V_{anion}
O(1)	0,11	0,51			1,26			1,88
O(2)		0,48			1,24			1,72
O(3)	0,06	0,73				1,23		2,03
O(4)	0,04	0,72					1,26	2,03
O(5)		0,71	0,54					1,25
O(6)	0,12 0,06		0,56			1,27		2,02
O(7)			0,71			1,22		1,93
O(8)	0,04		0,75		1,21			2,01
O(9)	0,10 0,04		0,69				1,26	2,09
O(10)				0,79		1,16		1,95
O(11)	0,15			0,80	1,14			2,09
O(12)				0,77			1,21	1,98
O(13)	0,05			0,79			1,19	2,04
V_{cation}	0,78	3,16	3,24	3,16	4,85	4,88	4,93	

C – 13. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 14. BaIn₂(P₂O₇)₂

C – 14. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal BaIn ₂ (P ₂ O ₇) ₂
Mode de synthèse	État solide ; Tube scellé
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	Ba(NO ₃) ₂
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	In ₂ O ₃
Précurseur phosphate <i>P</i>	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Perte de masse	quelques heures à 500°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 1 : 2
Cycle thermique	<p>6 h / 1100°C / 10 h / 100 h / 1000°C</p>
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 14. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	BaIn ₂ (P ₂ O ₇) ₂
Analyse EDS (MEB)	14 : 27 : 59 pour Ba : In : P
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	714,9
Densité calculée ρ (g·cm ⁻³)	4,256
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	8,25
Dimension (mm ³)	0,09 × 0,05 × 0,03
Paramètres de maille	$a = 10,9008(4) \text{ \AA}$ $b = 10,6517(4) \text{ \AA}$ $c = 9,8799(4) \text{ \AA}$ $\beta = 103,531(4)^\circ$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	1115,33(4) Å ³
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $h0l : l = 2n+1$
Groupe d'espace	C2/c (n°15)

C – 14. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 1°/image ; 110 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,98^\circ \leq \theta \leq 39,99^\circ$
Indices limitants	$-19 \leq h \leq 19$ $-16 \leq k \leq 19$ $-17 \leq l \leq 17$
Nombre de réflexions mesurées	10077
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	3444
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	2412
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,047 ; 0,056 ; 3,757
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	SADABS (0,660 ; 0,781 ; 0,0314)
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 14. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Nombre de paramètres affinés	99
Facteurs d'accord	R = 0,0264 et Rw = 0,0243 R _{all} = 0,0521 et Rw _{all} = 0,0277
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,08 ; 1,02
Δ/σ max ; moyen	$12 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,23 ; - 1,35

C – 14. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ.
Ba	0,25	0,25	0,5	0,01748(7)	1
In(1)	0	0,55330(2)	0,25	0,00607(6)	1
In(2)	0	0	0	0,00543(5)	1
P(1)	0,05670(5)	0,30865(7)	0,06050(6)	0,00608(14)	1
P(2)	0,27607(6)	0,45498(6)	0,20050(6)	0,00626(15)	1
O(1)	0,06744(18)	0,32032(19)	-0,08743(17)	0,0123(5)	1
O(2)	-0,03666(16)	0,40110(18)	0,09906(17)	0,0088(5)	1
O(3)	0,01791(17)	0,17798(18)	0,09363(17)	0,0099(5)	1
O(4)	0,19179(16)	0,32983(18)	0,16296(18)	0,0096(5)	1
O(5)	0,33841(18)	0,4865(2)	0,08471(19)	0,0135(5)	1
O(6)	0,18637(17)	0,56058(18)	0,21492(18)	0,0106(5)	1
O(7)	0,36478(17)	0,41373(19)	0,33502(17)	0,0112(5)	1

Tous les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope

$$\text{équivalent } U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

C – 14. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ba	0,00700(9)	0,01270(11)	0,03249(13)	0,00076(8)	0,00414(8)	0,00812(9)
In(1)	0,00613(9)	0,00654(10)	0,00581(9)	0	0,00193(7)	0
In(2)	0,00483(9)	0,00560(9)	0,00583(9)	0,00041(7)	0,00118(6)	-0,00027(7)
P(1)	0,0060(2)	0,0057(3)	0,0061(2)	-0,0004(2)	0,00059(18)	-0,0001(2)
P(2)	0,0049(2)	0,0082(3)	0,0057(2)	-0,0006(2)	0,00130(18)	-0,0004(2)
O(1)	0,0171(9)	0,0138(9)	0,0073(7)	0,0040(7)	0,0058(6)	0,0026(6)
O(2)	0,0073(7)	0,0086(8)	0,0106(7)	0,0002(6)	0,0021(6)	-0,0028(6)
O(3)	0,0134(8)	0,0062(8)	0,0105(7)	-0,0039(6)	0,0040(6)	-0,0018(6)
O(4)	0,0054(7)	0,0089(8)	0,0124(7)	-0,0014(6)	-0,0023(6)	-0,0011(6)
O(5)	0,0111(8)	0,0192(10)	0,0126(8)	-0,0026(7)	0,0073(6)	0,0012(7)
O(6)	0,0078(7)	0,0084(8)	0,0165(8)	0,0005(6)	0,0049(6)	-0,0028(7)
O(7)	0,0106(8)	0,0111(9)	0,0088(7)	-0,0010(6)	-0,0038(6)	-0,0007(6)

C – 14. (vii) Distances et angles (Å, °)

In(1)	O(1 ⁱ)	O(1 ⁱⁱ)	O(2)	O(2 ⁱⁱⁱ)	O(6)	O(6 ⁱⁱⁱ)
O(1 ⁱ)	2,0928(18)	3,205(2)	2,985(3)	4,248(3)	3,036(3)	2,879(3)
O(1 ⁱⁱ)	99,93(7)	2,0928(18)	4,248(3)	2,985(3)	2,879(3)	3,036(3)
O(2)	88,74(7)	168,70(7)	2,1756(18)	2,902(2)	2,967(2)	3,214(3)
O(2 ⁱⁱⁱ)	168,70(7)	88,74(7)	83,65(7)	2,1756(18)	3,214(3)	2,967(2)
O(6)	91,65(7)	85,68(7)	86,85(7)	96,25(7)	2,1408(19)	4,279(3)
O(6 ⁱⁱⁱ)	85,68(7)	91,65(7)	96,25(7)	86,85(7)	175,85(7)	2,1408(19)

In(2)	O(3)	O(3 ^{iv})	O(5 ^v)	O(5 ^{vi})	O(7 ^{vii})	O(7 ^{viii})
O(3)	2,0985(18)	4,197(3)	2,813(3)	3,149(3)	3,104(3)	2,876(2)
O(3 ^{iv})	180	2,0985(18)	3,149(3)	2,813(3)	2,876(2)	3,104(3)
O(5 ^v)	83,55(8)	96,45(8)	2,125(2)	4,249(3)	3,240(3)	2,762(3)
O(5 ^{vi})	96,45(8)	83,55(8)	180	2,125(2)	2,762(3)	3,240(3)
O(7 ^{vii})	94,36(7)	85,64(7)	99,11(7)	80,89(7)	2,1330(16)	4,266(2)
O(7 ^{viii})	85,64(7)	94,36(7)	80,89(7)	99,11(7)	180	2,1330(16)

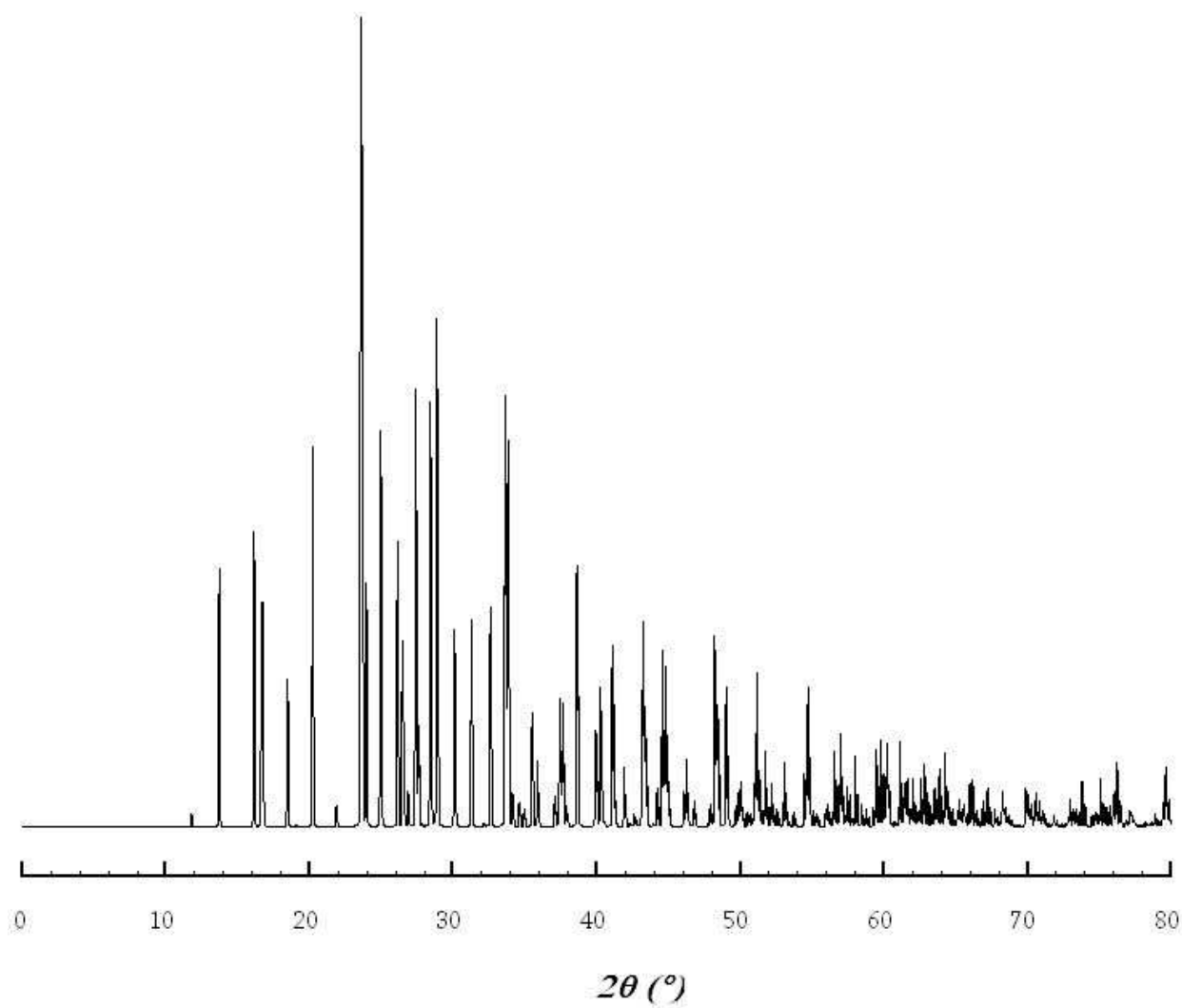
P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,4985(19)	2,530(3)	2,498(3)	2,529(2)
O(2)	113,49(11)	1,527(2)	2,454(3)	2,538(2)
O(3)	112,15(11)	107,64(11)	1,513(2)	2,464(3)
O(4)	109,63(11)	108,69(10)	104,84(10)	1,5958(16)

P(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(4)	1,6122(19)	2,553(3)	2,514(3)	2,397(2)
O(5)	110,21(11)	1,499(2)	2,454(3)	2,543(3)
O(6)	106,81(10)	108,80(12)	1,519(2)	2,561(3)
O(7)	100,05(10)	115,12(11)	115,18(11)	1,5143(16)

Ba-O(2 ⁱⁱⁱ)	2,8092(17)
Ba-O(2 ^{ix})	2,8092(17)
Ba-O(3 ⁱⁱⁱ)	2,9510(18)
Ba-O(3 ^{ix})	2,9510(18)
Ba-O(5 ⁱⁱ)	3,021(2)
Ba-O(5 ^{viii})	3,021(2)
Ba-O(6 ⁱⁱ)	3,122(2)
Ba-O(6 ^{viii})	3,122(2)
Ba-O(7)	2,867(2)
Ba-O(7 ^x)	2,867(2)

Codes de symétrie : (i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $x, 1-y, 1/2+z$; (iii) $-x, y, 1/2-z$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $-1/2+x, -1/2+y, z$; (vi) $1/2-x, 1/2-y, -z$; (vii) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; (viii) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (ix) $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; (x) $1/2-x, 1/2-y, 1-z$.

C – 14. (viii) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 15. $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$

C – 15. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Mode de synthèse	État solide ; Tube scellé
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Perte de masse	quelques heures à 500°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	3 : 5 : 12
Cycle thermique	
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 15. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$\text{RbGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Analyse EDS (MEB)	/
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	800,5
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,365
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	8,879
Dimension (mm^3)	$0,08 \times 0,06 \times 0,05$
Paramètres de maille	$a = 10,0017(8) \text{ \AA}$ $b = 13,0822(8) \text{ \AA}$ $c = 12,0710(4) \text{ \AA}$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$1579,42(17) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $00l : l = 2n+1$
Groupe d'espace	$\text{C}222_1$ ($n^\circ 20$)

C – 15. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
λ (MoK α)	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	5,95° \leq θ \leq 41,99°
Indices limitants	-18 \leq h \leq 18 -24 \leq k \leq 24 -22 \leq l \leq 19
Nombre de réflexions mesurées	14620
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	5415
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	2778
R_{sym} , R_{mes} , χ^2	0,073 ; / ; /
Correction de l'absorption (T_{min} , T_{max} , R_{sym})	Gaussienne (0,703 ; 0,849 ; 0,0878)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Gaussienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	0,15·10 ⁻⁴

C – 15. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Nombre de paramètres affinés	139
Facteurs d'accord	R = 0,0350 et Rw = 0,0290 R _{all} = 0,1075 et Rw _{all} = 0,0339
Schéma de pondération	w = 1 / ($\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2$)
Gof ; Gof _{all}	1,08 ; 0,90
Δ/σ max ; moyen	2·10 ⁻⁴ ; < 10 ⁻⁴
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,36 ; - 1,24
Paramètre de Flack	-0,009(7)

C – 15. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}(\text{eq})}$ (\AA^2)	occ.
Rb(1)	0,47254(5)	0	0,5	0,02601(15)	1
Ga(1)	0,13548(4)	0	0	0,00854(12)	1
Ga(2)	0,5	0,25501(3)	0,25	0,00550(11)	1
Ga(3)	0	0,29389(3)	0,25	0,00649(11)	1
P(1)	0,05518(7)	0,20469(6)	0,48826(7)	0,00646(18)	1
P(2)	0,23061(7)	0,13610(6)	0,31723(6)	0,00584(18)	1
P(3)	0,23825(7)	-0,06473(6)	0,22343(6)	0,00584(19)	1
O(1)	-0,0339(2)	0,11134(17)	0,47918(19)	0,0168(7)	1
O(2)	0,0796(2)	0,24184(18)	0,60341(17)	0,0105(6)	1
O(3)	0,0147(2)	0,29005(15)	0,41175(16)	0,0091(5)	1
O(4)	0,1994(2)	0,16421(17)	0,44281(17)	0,0098(6)	1
O(5)	0,3780(2)	0,14535(16)	0,30075(17)	0,0089(6)	1
O(6)	0,1408(2)	0,19230(15)	0,24000(18)	0,0094(5)	1
O(7)	0,19002(19)	0,01837(15)	0,31429(17)	0,0096(5)	1
O(8)	0,25546(19)	-0,00520(18)	0,11425(15)	0,0095(5)	1
O(9)	0,1292(2)	-0,14057(17)	0,20867(17)	0,0123(6)	1
O(10)	0,3701(2)	-0,09922(16)	0,2664(2)	0,0122(6)	1

Tous les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope

équivalent $U_{\text{iso}(\text{eq})} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 15. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb(1)	0,0228(2)	0,0222(2)	0,0329(3)	0	0	-0,0052(2)
Ga(1)	0,00916(19)	0,0086(2)	0,0079(2)	0	0	0,00030(17)
Ga(2)	0,00598(18)	0,00624(18)	0,00427(19)	0	-0,00015(17)	0
Ga(3)	0,00625(19)	0,00669(18)	0,0065(2)	0	-0,00102(18)	0
P(1)	0,0076(3)	0,0071(3)	0,0047(4)	-0,0007(2)	0,0007(3)	-0,0002(3)
P(2)	0,0062(3)	0,0056(3)	0,0057(3)	0,0005(3)	0,0008(3)	-0,0008(3)
P(3)	0,0062(3)	0,0044(3)	0,0069(4)	0,0001(2)	-0,0004(2)	0,0007(3)
O(1)	0,0210(11)	0,0167(11)	0,0127(13)	-0,0091(9)	0,0016(9)	-0,0008(9)
O(2)	0,0128(10)	0,0159(11)	0,0029(10)	-0,0022(8)	0,0010(7)	-0,0030(9)
O(3)	0,0107(10)	0,0099(8)	0,0066(9)	0,0038(9)	0,0005(8)	-0,0008(7)
O(4)	0,0116(10)	0,0130(10)	0,0047(10)	0,0036(8)	0,0008(8)	-0,0012(8)
O(5)	0,0067(9)	0,0089(10)	0,0113(11)	0,0001(8)	0,0008(8)	0,0004(8)
O(6)	0,0117(9)	0,0120(9)	0,0043(10)	0,0059(7)	-0,0009(8)	0,0001(9)
O(7)	0,0133(9)	0,0053(9)	0,0102(10)	-0,0021(7)	0,0045(7)	-0,0025(8)
O(8)	0,0100(8)	0,0116(10)	0,0069(9)	-0,0037(8)	-0,0004(7)	0,0037(8)
O(9)	0,0135(10)	0,0106(10)	0,0129(11)	-0,0071(8)	-0,0039(9)	0,0029(8)
O(10)	0,0098(9)	0,0123(9)	0,0147(13)	0,0032(7)	-0,0036(8)	-0,0024(8)

C – 15. (vii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(8 ⁱⁱ)	O(8 ⁱⁱⁱ)
O(1)	1,794(2)	2,955(4)	3,083(3)	2,918(3)
O(1 ⁱ)	110,92(10)	1,794(2)	2,918(3)	3,083(3)
O(8 ⁱⁱ)	116,57(11)	107,25(11)	1,830(2)	2,763(3)
O(8 ⁱⁱⁱ)	107,25(11)	116,57(11)	98,02(10)	1,830(2)

Ga(2)	O(2)	O(2 ^{iv})	O(5)	O(5 ^{iv})	O(9)	O(9 ^{iv})
O(2)	1,941(2)	3,881(3)	2,834(4)	2,754(3)	2,673(4)	2,780(3)
O(2 ^{iv})	177,54(11)	1,941(2)	2,754(3)	2,834(4)	2,780(3)	2,673(4)
O(5)	92,56(10)	89,23(10)	1,981(2)	2,730(3)	2,804(4)	3,923(3)
O(5 ^{iv})	89,23(10)	92,56(10)	87,13(10)	1,981(2)	3,923(3)	2,804(4)
O(9)	86,91(10)	91,36(10)	91,16(10)	175,71(9)	1,945(2)	2,770(3)
O(9 ^{iv})	91,36(10)	86,91(10)	175,71(9)	91,16(10)	90,81(10)	1,945(2)

Ga(3)	O(3)	O(3 ^v)	O(6)	O(6 ^v)	O(10)	O(10 ^v)
O(3)	1,958(2)	3,915(3)	2,743(3)	2,721(3)	2,839(3)	2,695(3)
O(3 ^v)	177,02(6)	1,958(2)	2,721(3)	2,743(3)	2,695(3)	2,839(3)
O(6)	89,43(9)	88,53(9)	1,9401(17)	2,827(3)	2,731(3)	3,856(3)
O(6 ^v)	88,53(9)	89,43(9)	93,52(7)	1,9401(17)	3,856(3)	2,731(3)
O(10)	94,12(9)	88,05(9)	90,08(8)	175,55(9)	1,919(2)	2,629(3)
O(10 ^v)	88,05(9)	94,12(9)	175,55(9)	90,08(8)	86,44(10)	1,919(2)

P(1)	O(1 ^v)	O(2 ^{vi})	O(3)	O(4)
O(1 ^v)	1,515(3)	2,539(3)	2,523(3)	2,472(3)
O(2 ^{vi})	115,19(14)	1,492(3)	2,485(3)	2,495(3)
O(3)	113,27(12)	112,01(13)	1,505(2)	2,503(3)
O(4)	103,48(13)	105,92(12)	105,83(13)	1,632(2)

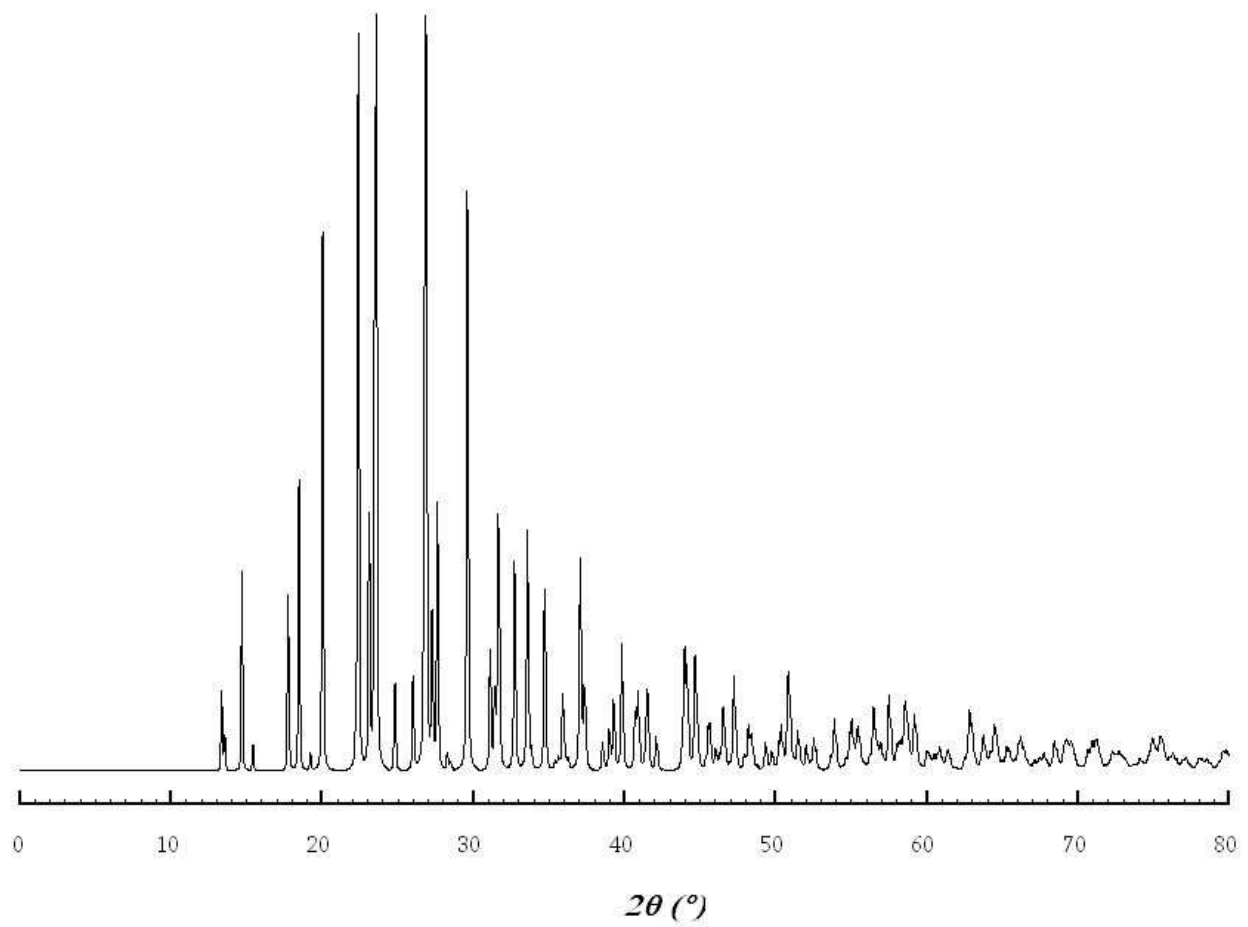
P(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(4)	1,591(3)	2,489(3)	2,544(3)	2,460(4)
O(5)	107,62(13)	1,492(2)	2,558(3)	2,514(3)
O(6)	111,35(13)	118,19(13)	1,489(2)	2,494(3)
O(7)	101,22(13)	109,09(13)	108,04(11)	1,593(3)

P(3)	O(7 ^{vii})	O(8)	O(9)	O(10)
O(7 ^{vii})	1,618(3)	2,520(3)	2,514(4)	2,438(3)
O(8)	105,87(14)	1,540(3)	2,456(3)	2,490(3)
O(9)	108,13(13)	108,54(13)	1,485(2)	2,566(3)
O(10)	103,36(13)	110,67(13)	119,35(14)	1,487(2)

Rb-O(3 ⁱⁱ)	2,9766(15)
Rb-O(3 ⁱⁱⁱ)	2,9766(15)
Rb-O(5 ^{viii})	3,209(3)
Rb-O(5 ^{iv})	3,209(3)
Rb-O(8 ⁱⁱ)	3,051(2)
Rb-O(8 ⁱⁱⁱ)	3,051(2)
Rb-O(10 ^{ix})	3,268(2)
Rb-O(10 ^x)	3,268(2)

Codes de symétrie : (i) $x, -y, -z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $-x, -1+y, \frac{1}{2}-z$; (iv) $\frac{3}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (v) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (vi) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (vii) $-x, y, \frac{1}{2}-z$; (viii) $1-x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (ix) $\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$; (x) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$.

C – 15. (viii) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 16. $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$

C – 16. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Mode de synthèse	État solide ; A l'air (creuset Pt)
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Al_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Perte de masse	quelques heures à 500°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	1,6 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 3 : 6
Cycle thermique	
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 16. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$\text{RbAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Analyse EDS (MEB)	9 : 29 : 62 pour Rb : Al : P
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	672,2
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,943
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	4,192
Dimension (mm^3)	$0,09 \times 0,05 \times 0,045$
Paramètres de maille	$a = 9,8757(7) \text{ \AA}$ $b = 12,8854(10) \text{ \AA}$ $c = 11,9192(7) \text{ \AA}$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$1516,75(18) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $00l : l = 2n+1$
Groupe d'espace	$\text{C}222_1$ ($n^\circ 20$)

C – 16. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 120 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$6,03^\circ \leq \theta \leq 34,95^\circ$
Indices limitants	$-15 \leq h \leq 12$ $-20 \leq k \leq 18$ $-18 \leq l \leq 19$
Nombre de réflexions mesurées	10808
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	3243
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	2197
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,078 ; 0,086 ; 3,46
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	Gaussienne (0,805 ; 0,889 ; 0,0799)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Gaussienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,32 \cdot 10^{-4}$

C – 16. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Affinement à partir du modèle de $RbGa_3(P_3O_{10})_2$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Nombre de paramètres affinés	139
Facteurs d'accord	$R = 0,0371$ et $R_w = 0,0324$ $R_{\text{all}} = 0,0689$ et $R_{w\text{all}} = 0,0360$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,08 ; 0,98
Δ/σ max ; moyen	$2 \cdot 10^{-4}$; $< 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,44 ; - 0,72
Paramètre de Flack	-0,004(9)

C – 16. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}(\text{eq})} (\text{\AA}^2)$	occ.
Rb(1)	-0,52329(5)	0	0	0,02464(17)	1
Al(1)	-0,13193(12)	0	0	0,0061(3)	1
Al(2)	-0,5	0,25240(11)	0,25	0,0045(3)	1
Al(3)	0	0,29253(11)	0,25	0,0049(3)	1
P(1)	-0,05324(7)	0,20594(7)	0,48905(7)	0,00509(18)	1
P(2)	-0,22990(8)	0,13540(6)	0,31786(7)	0,00450(18)	1
P(3)	-0,26395(8)	0,43193(7)	0,27694(7)	0,00445(18)	1
O(1)	-0,0344(2)	0,10908(18)	0,0163(2)	0,0105(6)	1
O(2)	-0,4267(2)	0,2522(2)	0,1043(2)	0,0082(6)	1
O(3)	-0,0109(2)	0,28865(18)	0,40741(18)	0,0070(5)	1
O(4)	-0,2010(2)	0,16449(19)	0,4452(2)	0,0074(6)	1
O(5)	-0,3788(2)	0,14527(18)	0,29718(19)	0,0072(6)	1
O(6)	-0,1359(2)	0,19081(18)	0,2423(2)	0,0078(6)	1
O(7)	-0,1912(2)	0,01525(18)	0,3169(2)	0,0080(6)	1
O(8)	-0,2549(2)	0,4923(2)	0,38780(19)	0,0087(6)	1
O(9)	-0,3730(2)	0,35317(19)	0,2858(2)	0,0085(6)	1
O(10)	-0,1278(2)	0,39658(18)	0,2386(2)	0,0093(6)	1

Tous les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope

équivalent $U_{\text{iso}(\text{eq})} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 16. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb(1)	0,0214(3)	0,0190(3)	0,0335(3)	0	0	0,0052(3)
Al(1)	0,0074(5)	0,0050(5)	0,0060(6)	0	0	0,0000(5)
Al(2)	0,0048(6)	0,0041(5)	0,0047(5)	0	-0,0010(4)	0
Al(3)	0,0049(6)	0,0047(6)	0,0051(5)	0	0,0012(4)	0
P(1)	0,0061(3)	0,0053(3)	0,0039(3)	-0,0003(3)	-0,0002(3)	-0,0005(3)
P(2)	0,0044(3)	0,0035(3)	0,0056(3)	-0,0005(3)	-0,0002(3)	0,0000(3)
P(3)	0,0042(3)	0,0037(3)	0,0054(3)	0,0002(3)	0,0003(3)	0,0006(3)
O(1)	0,0129(10)	0,0068(9)	0,0118(11)	-0,0068(8)	-0,0024(9)	0,0014(9)
O(2)	0,0093(10)	0,0093(11)	0,0060(10)	0,0015(8)	0,0004(8)	0,0006(9)
O(3)	0,0093(10)	0,0077(10)	0,0040(9)	-0,0011(9)	0,0014(7)	0,0016(8)
O(4)	0,0068(10)	0,0100(10)	0,0053(10)	-0,0010(8)	0,0002(7)	-0,0016(8)
O(5)	0,0069(10)	0,0062(10)	0,0084(11)	-0,0003(8)	-0,0024(8)	0,0006(8)
O(6)	0,0073(11)	0,0096(10)	0,0065(10)	-0,0038(8)	0,0017(7)	-0,0015(9)
O(7)	0,0100(9)	0,0058(10)	0,0083(9)	0,0009(8)	-0,0036(8)	-0,0024(8)
O(8)	0,0105(10)	0,0088(10)	0,0067(9)	-0,0013(9)	0,0022(7)	-0,0025(9)
O(9)	0,0071(10)	0,0084(11)	0,0101(10)	-0,0048(8)	0,0009(8)	-0,0006(8)
O(10)	0,0050(10)	0,0087(10)	0,0141(12)	0,0028(8)	0,0018(8)	0,0015(9)

C – 16. (vii) Distances et angles (Å, °)

Al(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(8 ⁱⁱ)	O(8 ⁱⁱⁱ)
O(1)	1,715(2)	2,838(4)	2,895(3)	2,811(3)
O(1 ⁱ)	111,69(12)	1,715(2)	2,811(3)	2,895(3)
O(8 ⁱⁱ)	113,56(11)	108,62(11)	1,746(2)	2,682(3)
O(8 ⁱⁱⁱ)	108,62(11)	113,56(11)	100,37(11)	1,746(2)

Al(2)	O(2)	O(2 ^{iv})	O(5)	O(5 ^{iv})	O(9)	O(9 ^{iv})
O(2)	1,882(2)	3,763(3)	2,722(3)	2,639(5)	2,580(3)	2,706(3)
O(2 ^{iv})	179,84(14)	1,882(2)	2,639(5)	2,722(3)	2,706(3)	2,580(3)
O(5)	91,70(10)	88,18(10)	1,911(3)	2,645(3)	2,683(4)	3,763(3)
O(5 ^{iv})	88,18(10)	91,70(10)	87,56(11)	1,911(3)	3,763(3)	2,683(4)
O(9)	87,31(10)	92,80(11)	90,83(10)	175,17(10)	1,855(3)	2,650(3)
O(9 ^{iv})	92,80(11)	87,31(10)	175,17(10)	90,83(10)	91,13(12)	1,855(3)

Al(3)	O(3)	O(3 ^v)	O(6)	O(6 ^v)	O(10)	O(10 ^v)
O(3)	1,880(2)	3,758(3)	2,643(3)	2,622(3)	2,705(3)	2,616(3)
O(3 ^v)	176,94(14)	1,880(2)	2,622(3)	2,643(3)	2,616(3)	2,705(3)
O(6)	89,38(10)	88,48(10)	1,878(3)	2,691(3)	2,653(4)	3,724(3)
O(6 ^v)	88,48(10)	89,38(10)	91,50(11)	1,878(3)	3,724(3)	2,653(4)
O(10)	93,08(11)	89,15(11)	90,85(10)	177,19(11)	1,847(3)	2,539(3)
O(10 ^v)	89,15(11)	93,08(11)	177,19(11)	90,85(10)	86,84(11)	1,847(3)

P(1)	O(1 ^v)	O(2 ^{vi})	O(3)	O(4)
O(1 ^v)	1,520(3)	2,528(3)	2,525(4)	2,476(3)
O(2 ^{vi})	114,32(14)	1,489(3)	2,483(3)	2,518(3)
O(3)	113,35(13)	112,20(15)	1,502(3)	2,508(3)
O(4)	103,08(13)	107,06(12)	105,79(13)	1,640(2)

P(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(4)	1,589(3)	2,501(3)	2,526(3)	2,458(4)
O(5)	108,24(13)	1,496(2)	2,555(3)	2,509(3)
O(6)	110,84(13)	118,43(14)	1,477(2)	2,490(4)
O(7)	101,13(13)	108,50(13)	108,30(13)	1,594(3)

P(3)	O(7 ^{vii})	O(8)	O(9)	O(10)
O(7 ^{vii})	1,613(3)	2,515(3)	2,503(4)	2,444(3)
O(8)	105,98(14)	1,536(3)	2,460(3)	2,502(3)
O(9)	107,79(13)	109,11(13)	1,483(2)	2,458(3)
O(10)	103,79(13)	111,45(13)	117,88(14)	1,491(2)

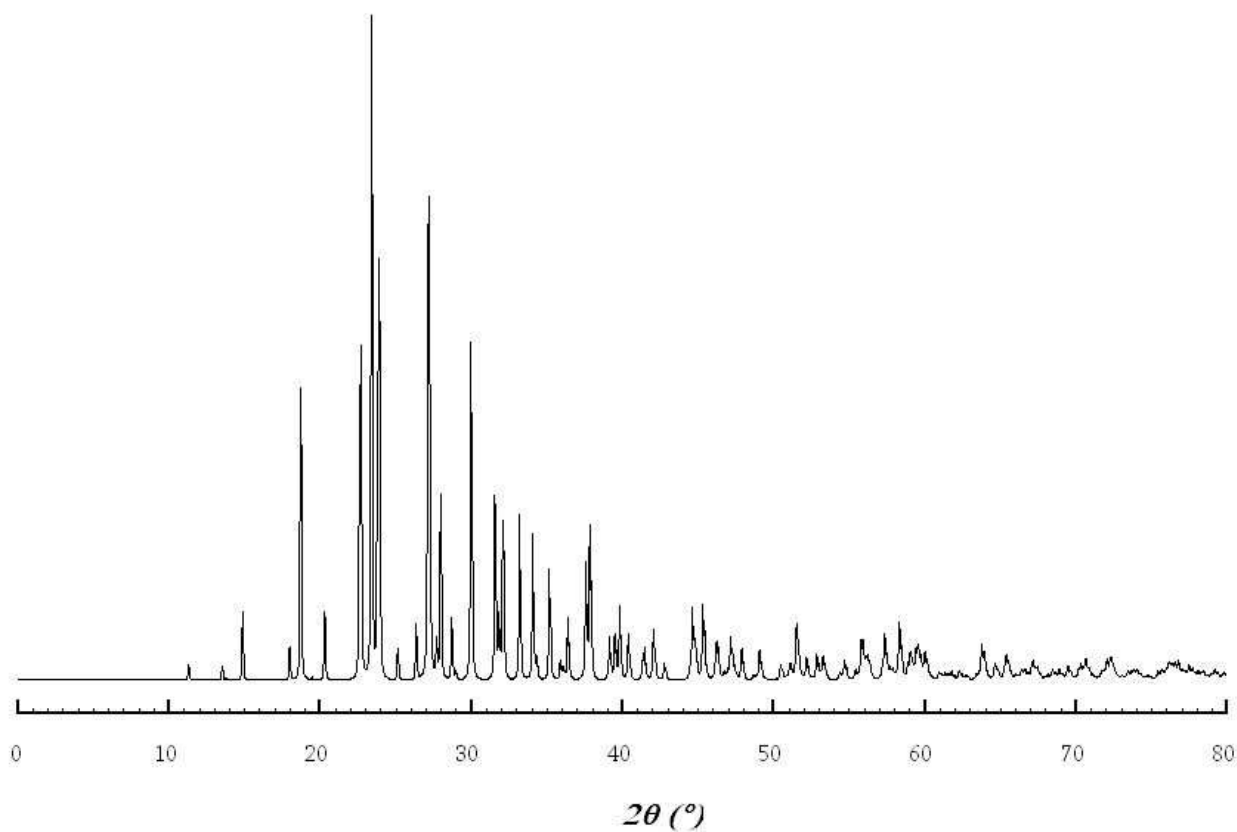
Rb-O(3 ⁱⁱ)	2,958(3)
Rb-O(3 ⁱⁱⁱ)	2,958(3)
Rb-O(5 ^{viii})	3,207(2)
Rb-O(5 ^{iv})	3,207(2)
Rb-O(8 ⁱⁱ)	3,057(2)
Rb-O(8 ⁱⁱⁱ)	3,057(2)
Rb-O(10 ^{ix})	3,306(2)
Rb-O(10 ^x)	3,306(2)

Codes de symétrie : (i) $x, -y, -z$; (ii) $-\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, -\frac{1}{2}z$; (iii) $-1-x, -1+y, \frac{1}{2}z$; (iv) $-\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$; (v) $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$; (vi) $-\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$; (vii) $-1-x, y, \frac{1}{2}z$; (viii) $-1-x, -y, -\frac{1}{2}z$; (ix) $-\frac{1}{2}x, -\frac{1}{2}y, z$; (x) $-\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, -z$.

C – 16. (viii) Études par DRX sur poudre

Diffractomètre	<i>Philips PW 1830</i>
Domaine angulaire 2θ	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Pas	$0,02^\circ$
Temps de mesure (s/pas)	9,8
Logiciel	FULLPROF en « Pattern Matching »
Paramètres de maille	$a = 9,8849(3) \text{ \AA}$ $b = 12,9032(4) \text{ \AA}$ $c = 11,9279(4) \text{ \AA}$
Groupe d'espace	$C222_1$
Phases détectées	$RbAl_3(P_3O_{10})_2$

C – 16. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 17. $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$

C – 17. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX

Synthèse	Cristal $\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Mode de synthèse	État solide ; A l'air (creuset Pt)
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Al_2O_3
Précurseur phosphate P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Perte de masse	quelques heures à 500°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	1 2 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	1 : 3 : 6
Cycle thermique	<p>Le diagramme illustre un cycle thermique en trois phases : une phase de chauffage de 4 heures jusqu'à 900°C, une phase de maintien à 900°C pendant 24 heures, et une phase de refroidissement de 48 heures jusqu'à 820°C.</p>
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 17. (ii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	$\text{CsAl}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
Analyse EDS (MEB)	15 : 26 : 59 pour Cs : Al : P
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	719,7
Densité calculée ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,951
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	3,156
Dimension (mm^3)	$0,06 \times 0,09 \times 0,20$
Paramètres de maille	$a = 10,0048(7) \text{ \AA}$ $b = 13,3008(10) \text{ \AA}$ $c = 12,1698(7) \text{ \AA}$ <i>POSTREF</i> à partir de toutes les réflexions
Volume	$1619,46(19) \text{ \AA}^3$
Z	4
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	$hkl : h+k = 2n+1$ $hk0 : h = 2n+1, k = 2n+1$ $h0l : l = 2n+1$
Groupe d'espace	C2ce ($n^\circ 41$)

C – 17. (iii) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s/° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,89^\circ \leq \theta \leq 39,94^\circ$
Indices limitants	$-18 \leq h \leq 16$ $-23 \leq k \leq 24$ $-21 \leq l \leq 17$
Nombre de réflexions mesurées	15758
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	4177
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	3212
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,064 ; 0,069 ; 2,44
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	Gaussienne (0,747 ; 0,873 ; 0,0503)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Gaussienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	$0,11 \cdot 10^{-4}$

C – 17. (iv) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Patterson et Fourier différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Nombre de paramètres affinés	137
Facteurs d'accord	R = 0,0314 et Rw = 0,0318 R _{all} = 0,0482 et Rw _{all} = 0,0332
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,32 ; 1,20
Δ/σ max ; moyen	$3 \cdot 10^{-4}$; $< 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	0,84 ; - 2,06

C – 17. (v) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso(eq)}} (\text{Å}^2)$	occ.
Cs(1)	0	0	0	0,04132(12)	1
Al(1)	0,38030(10)	0	0	0,0078(2)	1
Al(2)	0,04897(8)	0,27177(5)	0,22074(5)	0,00594(13)	1
P(1)	0,06637(7)	0,18662(4)	0,45755(4)	0,00696(11)	1
P(2)	0,27095(7)	0,13268(4)	0,30481(4)	0,00610(10)	1
P(3)	0,30196(7)	0,42303(4)	0,28026(4)	0,00578(10)	1
O(1)	0,4779(2)	0,09478(10)	0,05100(10)	0,0178(5)	1
O(2)	0,0754(2)	0,27257(10)	0,07056(10)	0,0129(4)	1
O(3)	0,0289(2)	0,26411(10)	0,37393(10)	0,0115(4)	1
O(4)	0,2149(2)	0,14669(10)	0,42647(10)	0,0124(4)	1
O(5)	0,4015(2)	0,18446(10)	0,3000(2)	0,0137(4)	1
O(6)	0,1638(2)	0,15673(10)	0,22457(10)	0,0084(3)	1
O(7)	0,2982(2)	0,01604(10)	0,30423(10)	0,0133(4)	1
O(8)	0,2702(2)	0,46579(10)	0,39448(10)	0,0113(4)	1
O(9)	0,1989(2)	0,35296(10)	0,24079(10)	0,0128(4)	1
O(10)	0,4430(2)	0,38607(10)	0,27795(10)	0,0112(4)	1

Tous les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope

$$\text{équivalent } U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

C – 17. (vi) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs(1)	0,01189(9)	0,0908(3)	0,02131(11)	0	0	-0,00353(16)
Al(1)	0,0079(4)	0,0091(3)	0,0063(3)	0	0	0,0000(3)
Al(2)	0,0058(3)	0,0069(2)	0,0051(2)	0,00014(20)	-0,0003(2)	0,00013(19)
P(1)	0,0077(2)	0,00843(17)	0,00473(18)	-0,00022(18)	0,00093(17)	-0,00005(16)
P(2)	0,00559(18)	0,00580(16)	0,00689(19)	0,00030(16)	0,00015(16)	-0,00048(15)
P(3)	0,00534(19)	0,00540(15)	0,00661(18)	-0,00038(15)	-0,00060(16)	0,00001(15)
O(1)	0,0227(10)	0,0156(7)	0,0152(7)	-0,0125(7)	-0,0030(7)	0,0006(6)
O(2)	0,0162(8)	0,0165(7)	0,0059(6)	0,0014(6)	0,0012(6)	0,0012(5)
O(3)	0,0160(7)	0,0120(6)	0,0065(6)	0,0051(6)	0,0018(5)	0,0015(5)
O(4)	0,0097(7)	0,0202(8)	0,0074(6)	0,0059(6)	0,0007(5)	-0,0003(6)
O(5)	0,0076(6)	0,0148(7)	0,0187(8)	-0,0046(6)	0,0003(6)	0,0016(6)
O(6)	0,0089(6)	0,0081(5)	0,0082(6)	0,0025(5)	-0,0017(5)	-0,0008(5)
O(7)	0,0215(9)	0,0058(5)	0,0125(6)	0,0039(5)	-0,0055(7)	-0,0028(5)
O(8)	0,0110(7)	0,0153(6)	0,0075(6)	-0,0007(6)	0,0004(5)	-0,0040(5)
O(9)	0,0089(7)	0,0119(6)	0,0176(7)	-0,0030(6)	-0,0023(6)	-0,0031(5)
O(10)	0,0064(6)	0,0097(6)	0,0175(7)	0,0026(5)	-0,0008(6)	-0,0018(5)

C – 17. (vii) Distances et angles

Al(1)	O(1)	O(1 ⁱ)	O(8 ⁱⁱ)	O(8 ⁱⁱⁱ)
O(1)	1,7113(17)	2,8108(19)	2,775(3)	2,932(2)
O(1 ⁱ)	110,42(10)	1,7113(17)	2,932(2)	2,775(3)
O(8 ⁱⁱ)	106,52(7)	115,68(7)	1,7518(17)	2,7242(17)
O(8 ⁱⁱⁱ)	115,68(7)	106,52(7)	102,08(10)	1,7518(17)

Al(2)	O(2)	O(3)	O(5 ^{iv})	O(6)	O(9)	O(10 ^{iv})
O(2)	1,8462(14)	3,7220(17)	2,623(3)	2,5828(19)	2,638(2)	2,726(2)
O(2 ^{iv})	176,54(8)	1,8775(14)	2,688(3)	2,677(2)	2,630(2)	2,6056(19)
O(5)	89,04(10)	90,90(10)	1,8943(19)	2,667(3)	3,758(3)	2,7266(19)
O(5 ^{iv})	86,74(7)	89,79(7)	88,90(8)	1,9142(18)	2,6418(19)	3,767(2)
O(9)	90,63(7)	89,29(7)	177,59(8)	88,70(8)	1,8646(19)	2,608(3)
O(9 ^{iv})	94,89(7)	88,58(7)	93,34(8)	177,25(8)	89,07(8)	1,8539(17)

P(1)	O(1 ^{iv})	O(2 ^v)	O(3)	O(4)
O(1 ^{iv})	1,5119(17)	2,500(2)	2,4832(19)	2,485(3)
O(2 ^v)	113,29(9)	1,4816(13)	2,4870(18)	2,485(2)
O(3)	111,28(9)	113,26(8)	1,4963(14)	2,512(2)
O(4)	104,82(9)	106,27(10)	107,24(9)	1,623(2)

P(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(4)	1,5945(14)	2,471(3)	2,5132(18)	2,435(2)
O(5)	107,04(12)	1,478(2)	2,576(3)	2,468(2)
O(6)	109,36(10)	120,78(11)	1,4846(18)	2,500(2)
O(7)	100,39(7)	107,83(10)	109,50(9)	1,5757(15)

P(3)	O(7)	O(8)	O(9)	O(10)
O(7)	1,6084(14)	2,5242(18)	2,447(2)	2,467(2)
O(8)	106,79(7)	1,5354(14)	2,5017(19)	2,747(2)
O(9)	105,18(9)	112,66(10)	1,4702(18)	2,523(3)
O(10)	105,25(9)	109,51(9)	116,62(9)	1,494(2)

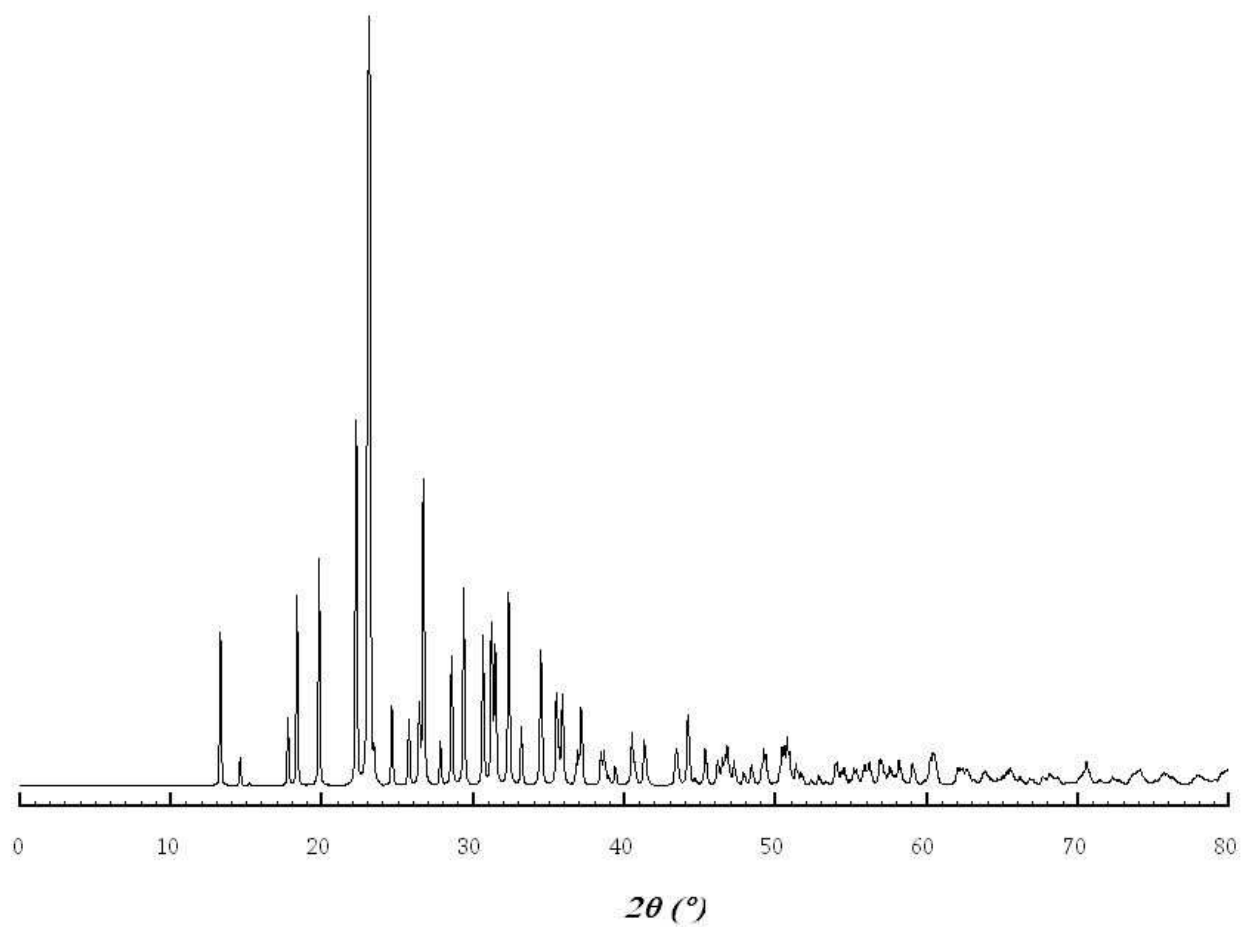
Cs-O(3 ⁱⁱ)	3,5048(13)
Cs-O(3 ⁱⁱⁱ)	3,5048(13)
Cs-O(4 ^{iv})	3,5698(18)
Cs-O(4 ^{vii})	3,5698(18)
Cs-O(5 ^{iv})	3,594(2)
Cs-O(5 ^{vii})	3,594(2)
Cs-O(7 ^{iv})	3,1304(16)
Cs-O(7 ^{vii})	3,1304(16)
Cs-O(8 ⁱⁱ)	3,0271(19)
Cs-O(8 ⁱⁱⁱ)	3,0271(19)

Codes de symétrie : (i) $x, -y, -z$; (ii) $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $\frac{1}{2}+x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (iv) $-\frac{1}{2}+x, -1+y, \frac{1}{2}-z$; (v) $\frac{1}{2}+x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; (vi) $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (vii) $-1+x, -\frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$.

C – 17. (viii) Études par DRX sur poudre

Diffractomètre	<i>Philips PW 1830</i>
Domaine angulaire 2θ	$5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$
Pas	0,02°
Temps de mesure (s/pas)	12
Logiciel	FULLPROF en « Pattern Matching »
Paramètres de maille	a = 10,0214(5) Å b = 13,3292(7) Å c = 12,1873(6) Å
Groupe d'espace	C2cb
Phases détectées	CsAl ₃ (P ₃ O ₁₀) ₂

C – 17. (ix) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



C – 18. $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$

C – 18. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX,

Synthèse	Cristal $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$
Mode de synthèse	État solide ; Tube scellé
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	RbNO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Perte de masse	quelques heures à 500°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	0,8 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	3 : 5 : 12
Cycle thermique	
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 18. (ii) Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé

Synthèse	Échantillon monophasé $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$
Mode de synthèse	État solide ; Tube Scellé
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	Rb_2CO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate <i>P</i>	H_3PO_4 (85%)
Perte de masse	quelques heures à 400°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	1,66 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 5
Cycle thermique	
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	/
Poudre	Blanche

C – 18. (iii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	RbGa ₂ P ₅ O ₁₆
Analyse EDS (MEB)	/
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	635,8
Densité calculée ρ (g·cm ⁻³)	3,2779(6)
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	8,656
Dimension (mm ³)	0,077 × 0,051 × 0,026
Paramètres de maille	a = 7,4058(3) Å b = 9,2151(12) Å c = 10,091(11) Å β = 110,768(8)°
Volume	643,93(12) Å ³
Z	2
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	h0l : h+l = 2n+1
Groupe d'espace	Pn (n°7)

C – 18. (iv) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
λ (MoK α)	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 34 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 60 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	5,89° ≤ θ ≤ 40,99°
Indices limitants	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18
Nombre de réflexions mesurées	10735
Nombre de réflexions avec I > 3 σ	6061
Nombre de réflexions indépendantes (I>3 σ)	2657
R _{sym} , R _{mes} , χ^2	0,109 ; 0,137 ; 1,217
Correction de l'absorption (T _{min} , T _{max} , R _{sym})	Gaussienne (0,592 ; 0,749 ; 0,0852)
Correction de l'extinction secondaire	B-C Type I, Gaussienne, isotrope
Coefficient d'extinction g	0,08(2)·10 ⁻⁴

C – 18. (v) Résolution et affinement structural

Logiciel	JANA2000
Méthode de résolution	Patterson et Fourier différence
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Nombre de paramètres affinés	216
Facteurs d'accord	R = 0,0366 et Rw = 0,0310 R _{all} = 0,1373 et Rw _{all} = 0,0381
Schéma de pondération	w = 1 / (σ ² (F) + 1·10 ⁻⁴ F ²)
Gof ; Gof _{all}	1,03 ; 0,82
Δ/σ max ; moyen	4·10 ⁻⁴ ; <1·10 ⁻⁴
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,27 ; - 1,30
Paramètre de Flack	0

C – 18. (vi) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	U _{iso(eq)} (Å ²)	occ.
Rb(1)	-0,03884(12)	0,70183(7)	-0,10080(12)	0,0358(3)	1
Ga(1)	0	0,13098(6)	0	0,00579(17)	1
Ga(2)	-0,45115(9)	0,63832(6)	-0,89115(8)	0,00620(17)	1
P(1)	-0,21265(17)	0,62668(13)	-0,56066(15)	0,0060(4)	1
P(2)	-0,30319(18)	0,36296(13)	-0,98941(15)	0,0059(3)	1
P(3)	-0,09418(18)	0,20569(13)	-0,73205(16)	0,0068(4)	1
P(4)	-0,28750(17)	0,95680(14)	-0,87211(15)	0,0062(4)	1
P(5)	-0,14805(18)	0,08480(13)	-0,33324(15)	0,0056(4)	1
O(1)	-0,1487(5)	0,5121(4)	-0,4455(4)	0,0093(11)	1
O(2)	-0,2866(5)	0,7612(4)	-0,5140(4)	0,0110(12)	1
O(3)	-0,3392(5)	0,5635(4)	-0,7007(4)	0,0094(12)	1
O(4)	-0,0136(4)	0,6774(4)	-0,5836(4)	0,0082(11)	1
O(5)	-0,1685(5)	0,3028(4)	-0,0551(4)	0,0076(11)	1
O(6)	-0,2821(5)	0,5234(4)	-0,9620(4)	0,0102(12)	1
O(7)	-0,2796(5)	0,2844(4)	-0,8427(4)	0,0082(11)	1
O(8)	-0,0522(6)	0,2706(4)	-0,5918(5)	0,0122(12)	1
O(9)	-0,3497(5)	0,7962(4)	-0,2958(4)	0,0090(11)	1
O(10)	-0,1750(5)	0,0448(4)	-0,7286(4)	0,0091(11)	1
O(11)	-0,2568(5)	0,7981(4)	-0,8438(5)	0,0107(12)	1
O(12)	-0,2313(5)	0,0206(4)	0,0128(4)	0,0095(11)	1
O(13)	-0,0063(5)	0,0054(4)	-0,4028(4)	0,0079(11)	1
O(14)	-0,1368(5)	0,2456(4)	-0,3526(4)	0,0092(12)	1
O(15)	-0,0722(5)	0,0376(4)	-0,1803(4)	0,0093(12)	1
O(16)	-0,3474(4)	0,0336(4)	-0,4180(4)	0,0101(12)	1

Tous les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope

$$\text{équivalent } U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j.$$

C – 18. (vii) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb(1)	0,0233(3)	0,0265(3)	0,0522(5)	-0,0011(3)	0,0070(3)	0,0020(3)
Ga(1)	0,0055(2)	0,0056(2)	0,0063(3)	0,0003(2)	0,0022(2)	0,0001(2)
Ga(2)	0,0064(2)	0,0047(2)	0,0072(3)	0,0008(2)	0,0021(2)	-0,0006(2)
P(1)	0,0046(5)	0,0060(5)	0,0067(6)	0,0003(4)	0,0013(4)	0,0005(5)
P(2)	0,0059(5)	0,0045(5)	0,0069(6)	0,0014(4)	0,0018(4)	0,0009(5)
P(3)	0,0069(5)	0,0071(5)	0,0057(6)	-0,0002(4)	0,0014(5)	0,0010(5)
P(4)	0,0062(5)	0,0056(5)	0,0067(6)	-0,0002(4)	0,0021(5)	-0,0001(5)
P(5)	0,0063(5)	0,0041(5)	0,0070(6)	-0,0007(4)	0,0030(5)	-0,0005(5)
O(1)	0,0109(15)	0,0097(17)	0,0093(19)	0,0024(13)	0,0061(14)	0,0009(15)
O(2)	0,0047(15)	0,0096(17)	0,018(2)	0,0027(13)	0,0035(15)	-0,0018(16)
O(3)	0,0083(15)	0,0093(17)	0,009(2)	-0,0022(13)	0,0018(14)	0,0004(14)
O(4)	0,0012(14)	0,0115(15)	0,0098(18)	-0,0004(11)	-0,0008(13)	0,0045(14)
O(5)	0,0093(15)	0,0066(16)	0,010(2)	0,0031(13)	0,0079(14)	-0,0010(14)
O(6)	0,0089(15)	0,0085(16)	0,016(2)	0,0012(13)	0,0079(15)	-0,0007(15)
O(7)	0,0105(15)	0,0090(16)	0,0059(17)	0,0021(12)	0,0040(14)	0,0015(14)
O(8)	0,0190(18)	0,0102(17)	0,0065(18)	-0,0004(15)	0,0034(15)	-0,0016(15)
O(9)	0,0057(14)	0,0131(17)	0,0082(18)	-0,0002(13)	0,0023(13)	-0,0013(15)
O(10)	0,0139(16)	0,0048(15)	0,0063(17)	-0,0028(12)	0,0006(13)	0,0007(13)
O(11)	0,0062(15)	0,0093(17)	0,016(2)	0,0012(13)	0,0039(15)	-0,0041(16)
O(12)	0,0085(15)	0,0092(17)	0,0104(19)	-0,0030(12)	0,0028(14)	-0,0002(14)
O(13)	0,0097(15)	0,0069(16)	0,0101(18)	-0,0013(12)	0,0072(14)	-0,0003(14)
O(14)	0,0100(16)	0,0038(15)	0,015(2)	-0,0017(12)	0,0066(15)	-0,0013(15)
O(15)	0,0134(16)	0,0096(17)	0,0070(19)	0,0037(13)	0,0063(15)	0,0007(15)
O(16)	0,0070(16)	0,0060(16)	0,016(2)	-0,0012(12)	0,0033(15)	-0,0044(14)

C – 18. (viii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(2) ⁱ	O(5)	O(9) ^j	O(12)	O(15)	O(16) ⁱⁱ
O(2) ⁱ	1,914(4)	2,772(5)	2,830(7)	3,949(6)	2,866(5)	2,785(5)
O(5)	91,07(16)	1,970(4)	2,721(5)	2,770(5)	2,952(6)	3,853(5)
O(9) ^j	90,73(17)	84,91(15)	2,060(4)	2,878(5)	3,958(6)	2,716(6)
O(12)	178,56(14)	87,51(15)	89,31(16)	2,035(4)	2,615(7)	2,723(5)
O(15)	97,08(18)	99,08(15)	171,13(16)	82,98(17)	1,910(4)	2,662(5)
O(16) ⁱⁱ	93,87(15)	170,20(19)	86,57(16)	87,56(15)	88,71(16)	1,897(3)

Ga(2)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(3)	O(6)	O(8 ⁱⁱⁱ)	O(11)	O(14 ⁱⁱⁱ)
O(1 ⁱⁱⁱ)	1,948(4)	2,798(5)	2,798(6)	2,897(6)	3,941(5)	2,619(5)
O(3)	92,32(16)	1,931(4)	2,839(6)	3,999(6)	2,785(6)	2,812(5)
O(6)	91,49(16)	93,77(16)	1,959(4)	2,732(5)	2,776(5)	3,835(6)
O(8 ⁱⁱⁱ)	92,19(15)	175,43(15)	85,33(17)	2,071(4)	2,751(5)	2,710(7)
O(11)	177,17(15)	90,37(16)	89,22(16)	85,14(16)	1,995(4)	2,813(6)
O(14 ⁱⁱⁱ)	86,09(16)	94,84(18)	171,14(16)	86,25(18)	92,80(16)	1,888(4)

P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,516(4)	2,507(5)	2,504(5)	2,501(6)
O(2)	112,6(3)	1,497(4)	2,549(6)	2,487(6)
O(3)	111,7(2)	116,1(2)	1,508(4)	2,508(4)
O(4)	104,8(2)	104,8(2)	105,6(2)	1,639(4)

P(2)	O(4 ⁱⁱⁱ)	O(5 ^{iv})	O(6)	O(7)
O(4 ⁱⁱⁱ)	1,556(3)	2,476(5)	2,525(5)	2,460(5)
O(5 ^{iv})	108,9(2)	1,487(5)	2,506(6)	2,560(6)
O(6)	111,36(19)	114,0(2)	1,502(4)	2,507(5)
O(7)	102,3(2)	111,9(2)	107,7(2)	1,602(4)

P(3)	O(7)	O(8)	O(9 ^v)	O(10)
O(7)	1,603(3)	2,497(5)	2,503(5)	2,484(5)
O(8)	108,9(2)	1,465(5)	2,555(7)	2,485(5)
O(9 ^v)	107,6(2)	119,1(2)	1,498(5)	2,546(6)
O(10)	101,49(18)	108,0(2)	110,3(2)	1,604(4)

P(4)	O(10 ^{vi})	O(11)	O(12 ^{vii})	O(13 ⁱⁱⁱ)
O(10 ^{vi})	1,610(4)	2,527(5)	2,502(6)	2,503(4)
O(11)	109,0(2)	1,492(4)	2,556(6)	2,503(5)
O(12 ^{vii})	107,7(2)	118,1(3)	1,487(5)	2,482(6)
O(13 ⁱⁱⁱ)	103,5(2)	109,3(2)	108,2(2)	1,577(4)

P(5)	O(13)	O(14)	O(15)	O(16)
O(13)	1,629(4)	2,538(5)	2,479(6)	2,490(5)
O(14)	108,3(2)	1,501(4)	2,517(5)	2,440(5)
O(15)	104,4(2)	113,6(2)	1,507(4)	2,538(5)
O(16)	105,6(2)	109,00(19)	115,4(2)	1,496(3)

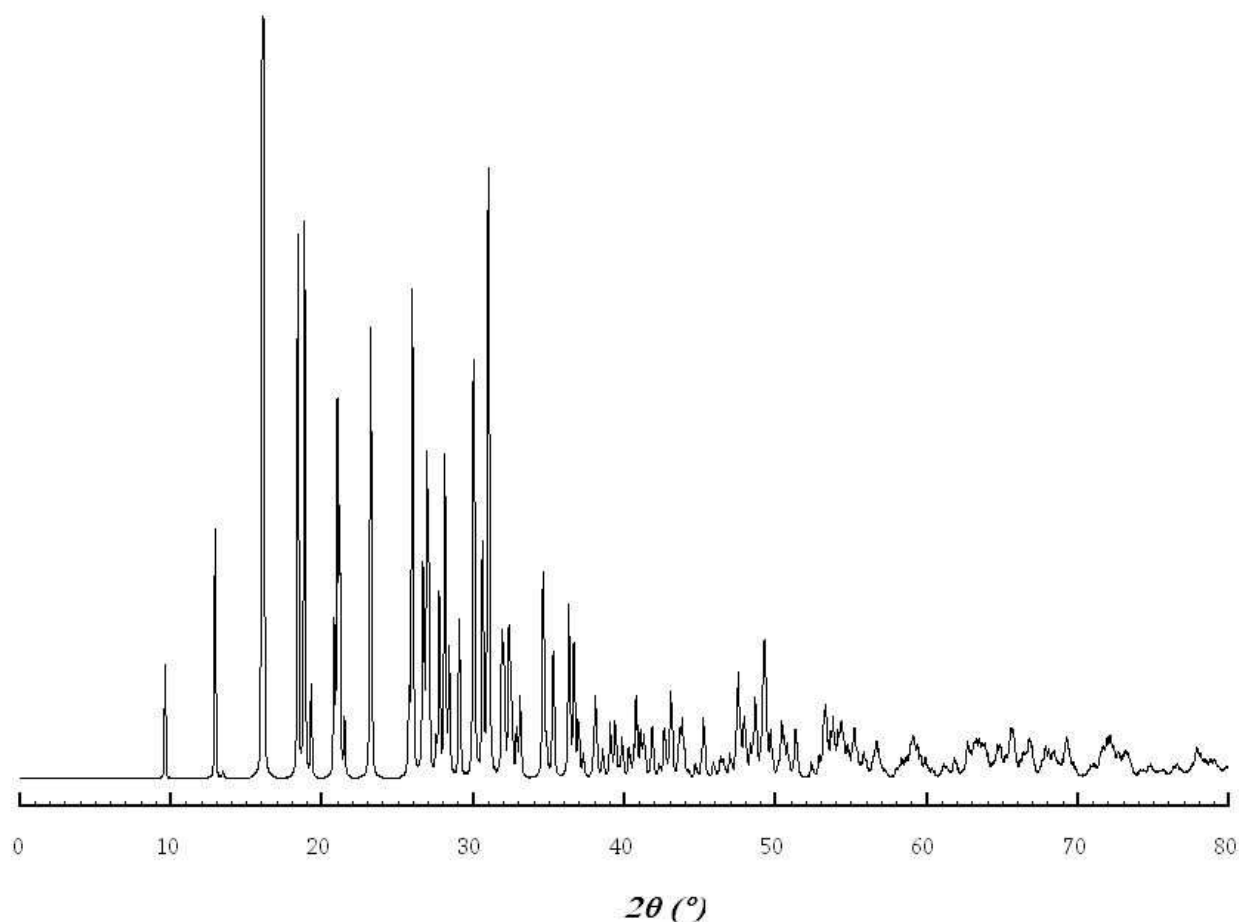
Rb-O(3 ⁱ)	3,199(4)
Rb-O(6 ^{viii})	3,115(4)
Rb-O(9)	3,049(3)
Rb-O(14 ⁱ)	3,175(3)
Rb-O(15 ^{vii})	3,184(4)
Rb-O(16 ⁱ)	3,082(4)

Codes de symétrie : (i) $-\frac{1}{2}+x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $-\frac{1}{2}+x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $x+\frac{1}{2}, 1-y, z+\frac{1}{2}$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $-\frac{1}{2}+x, 1-y, z+\frac{1}{2}$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x, y+1, z+1$; (viii) $x, y, -1+z$.

C – 18. (ix) Études par DRX sur poudre

Diffractomètre	<i>Philips PW 1830</i>
Domaine angulaire 2θ	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Pas	$0,02^\circ$
Temps de mesure (s/pas)	10
Logiciel	FULLPROF en « Pattern Matching »
Paramètres de maille	a = 7,4542(4) Å b = 9,2369(4) Å c = 10,0867(4) Å $\beta = 110,741(3)^\circ$
Groupe d'espace	Pn
Phases détectées	RbGa ₂ P ₅ O ₁₆ , ϵ GaPO ₄

C – 18. (x) Simulation du diffractogramme RX sur poudre

C – 19. $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$

C – 19. (i) Conditions d'obtention du cristal étudié par DRX,

Synthèse	Cristal $\text{CsGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$
Mode de synthèse	État solide ; A l'air
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	Cs_2CO_3
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga_2O_3
Précurseur phosphate P	H_3PO_4 (85%)
Perte de masse	4 heures à 400°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	1,77 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : P	1 : 2 : 5
Cycle thermique	
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 19. (ii) Conditions d'obtention de l'échantillon quasi-monophasé

Synthèse	Échantillon monophasé CsGa ₂ P ₅ O ₁₆
Mode de synthèse	État solide ; A l'air (creuset en Pt)
Précurseur métal alcalin <i>A</i>	CsNO ₃
Précurseur métal trivalent <i>M</i>	Ga ₂ O ₃
Précurseur phosphate <i>P</i>	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Perte de masse	quelques heures à 500°C dans un creuset en Pt
Masse totale des précurseurs	0,94 g
Composition <i>A</i> : <i>M</i> : <i>P</i>	1 : 2 : 5
Cycle thermique	
Observation	
Couleur, Opacité, Morphologie	Incolore, Translucide, 3D
Poudre	Blanche

C – 19. (iii) Caractéristiques du cristal étudié

Formule	CsGa ₂ P ₅ O ₁₆
Analyse EDS (MEB)	11 : 20 : 69 pour Cs : Ga : P
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	683,2
Densité calculée ρ (g·cm ⁻³)	3,4815(17)
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	7,598
Dimension (mm ³)	0,046 × 0,026 × 0,013
Paramètres de maille	a = 7,462(2) Å b = 9,241(3) Å c = 10,103(2) Å β = 110,731(16)°
Volume	651,5(3) Å ³
Z	2
Extinctions systématiques visibles sur les clichés de précession reconstitués	h0l : h+l = 2n+1
Groupe d'espace	Pn (n°7)

C – 19. (iv) Conditions d'enregistrement du monocristal

Diffractomètre	<i>Kappa CCD de BRUKER-NONIUS</i>
Température	Ambiante (293 K)
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0,71069 Å
Stratégie de la collecte de données	Dx = 37 mm Scans en φ et ω 0,5°/image ; 150 s° ; 2 itérations
Domaine angulaire θ	$5,90^\circ \leq \theta \leq 37,00^\circ$
Indices limitants	$-8 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 13$
Nombre de réflexions mesurées	8190
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma$	4054
Nombre de réflexions indépendantes ($I > 3\sigma$)	2367
$R_{\text{sym}}, R_{\text{mes}}, \chi^2$	0,063 ; / ; /
Correction de l'absorption ($T_{\text{min}}, T_{\text{max}}, R_{\text{sym}}$)	SADABS (/ ; / ; 0,0741)
Correction de l'extinction secondaire	Aucune
Coefficient d'extinction g	/

C – 19. (v) Résolution et affinement structural

Logiciel	<i>JANA2000</i>
Méthode de résolution	Modèle $\text{RbGa}_2\text{P}_5\text{O}_{16}$
Paramètres de déplacements atomiques (ADP)	Anisotrope (2 ^{ème} ordre)
Nombre de paramètres affinés	216
Facteurs d'accord	$R = 0,0382$ et $R_w = 0,0346$ $R_{\text{all}} = 0,0975$ et $R_{w\text{all}} = 0,0406$
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(F) + 1 \cdot 10^{-4} F^2)$
Gof ; Gof _{all}	1,03 ; 0,91
Δ/σ max ; moyen	$3 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$
Résidus Fourier différence (max ; min)	1,13 ; - 1,15
Paramètre de Flack	0,054(19)

C – 19. (vi) Paramètres atomiques

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso(eq)}} (\text{\AA}^2)$	occ.
Cs(1)	0,04211(13)	0,69651(6)	0,10864(9)	0,02131(16)	1
Ga(1)	0	0,13068(8)	0	0,0053(2)	1
Ga(2)	0,45071(13)	0,63851(8)	0,89214(9)	0,0056(2)	1
P(1)	0,2115(3)	0,62735(19)	0,56037(18)	0,0057(5)	1
P(2)	0,3054(3)	0,36051(19)	0,98945(18)	0,0050(5)	1
P(3)	0,0957(3)	0,20316(19)	0,73335(19)	0,0059(5)	1
P(4)	0,2872(3)	0,95501(19)	0,87249(18)	0,0056(5)	1
P(5)	0,1456(3)	0,08507(19)	0,33414(18)	0,0056(5)	1
O(1)	0,1471(7)	0,5125(6)	0,4464(5)	0,0091(15)	1
O(2)	0,2893(7)	0,7593(6)	0,5135(5)	0,0102(16)	1
O(3)	0,3366(7)	0,5660(5)	0,7006(5)	0,0075(14)	1
O(4)	0,0159(7)	0,6810(5)	0,5835(5)	0,0084(15)	1
O(5)	0,1728(7)	0,3012(5)	0,0565(5)	0,0061(14)	1
O(6)	0,2853(6)	0,5208(5)	0,9634(5)	0,0084(15)	1
O(7)	0,2810(7)	0,2827(5)	0,8423(5)	0,0093(15)	1
O(8)	0,0511(8)	0,2692(5)	0,5928(5)	0,0086(15)	1
O(9)	0,4439(7)	0,7986(5)	0,2989(5)	0,0085(15)	1
O(10)	0,1758(7)	0,0442(5)	0,7287(5)	0,0082(14)	1
O(11)	0,2572(7)	0,7973(6)	0,8443(5)	0,0097(15)	1
O(12)	0,2307(7)	0,0191(5)	-0,0124(5)	0,0078(15)	1
O(13)	0,0040(6)	0,0067(5)	0,4041(5)	0,0077(15)	1
O(14)	0,1349(7)	0,2466(5)	0,3536(5)	0,0084(15)	1
O(15)	0,0705(7)	0,0395(6)	0,1794(5)	0,0109(16)	1
O(16)	0,3438(7)	0,0333(6)	0,4191(5)	0,0093(15)	1

Tous les atomes ont été affinés avec des ADP anisotropes exprimés sous la forme d'un ADP isotrope

équivalent $U_{\text{iso(eq)}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a^i a^j \bar{a}_i \bar{a}_j$.

C – 19. (vii) Paramètres de déplacements atomiques anisotropes

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,0153(2)	0,0170(2)	0,0293(3)	-0,0010(2)	0,00506(19)	-0,0004(2)
Ga(1)	0,0064(3)	0,0050(3)	0,0050(3)	-0,0005(3)	0,0026(3)	-0,0003(3)
Ga(2)	0,0067(3)	0,0044(3)	0,0052(3)	-0,0007(3)	0,0016(3)	0,0006(3)
P(1)	0,0050(7)	0,0056(8)	0,0051(7)	0,0003(6)	0,0001(6)	-0,0006(6)
P(2)	0,0066(7)	0,0036(7)	0,0047(7)	-0,0006(6)	0,0019(6)	-0,0006(6)
P(3)	0,0074(7)	0,0054(8)	0,0049(7)	-0,0002(6)	0,0020(6)	-0,0005(6)
P(4)	0,0068(7)	0,0064(7)	0,0045(7)	0,0006(6)	0,0030(6)	-0,0001(6)
P(5)	0,0062(7)	0,0055(8)	0,0057(7)	0,0020(6)	0,0028(6)	0,0001(6)
O(1)	0,012(2)	0,007(2)	0,006(2)	-0,0037(18)	0,0001(19)	-0,0036(17)
O(2)	0,008(2)	0,006(2)	0,016(2)	-0,0041(18)	0,005(2)	0,0017(19)
O(3)	0,004(2)	0,008(2)	0,006(2)	-0,0020(17)	-0,0039(17)	0,0001(17)
O(4)	0,004(2)	0,011(2)	0,011(2)	0,0025(17)	0,0031(19)	-0,0035(17)
O(5)	0,005(2)	0,009(2)	0,005(2)	0,0002(17)	0,0040(17)	-0,0002(18)
O(6)	0,006(2)	0,010(2)	0,009(2)	0,0050(18)	0,0027(18)	0,0017(18)
O(7)	0,010(2)	0,012(3)	0,0050(19)	-0,0060(18)	0,0019(18)	-0,0064(18)
O(8)	0,012(2)	0,012(2)	0,004(2)	0,004(2)	0,0061(18)	0,0031(18)
O(9)	0,003(2)	0,010(2)	0,009(2)	0,0010(17)	-0,0015(18)	-0,0003(19)
O(10)	0,012(2)	0,004(2)	0,006(2)	0,0008(17)	0,0005(18)	0,0014(16)
O(11)	0,005(2)	0,011(2)	0,009(2)	-0,0001(18)	-0,0025(18)	-0,002(2)
O(12)	0,006(2)	0,009(2)	0,008(2)	0,0003(17)	0,0021(18)	-0,0048(17)
O(13)	0,004(2)	0,010(2)	0,010(2)	0,0014(17)	0,0056(19)	-0,0001(18)
O(14)	0,010(2)	0,001(2)	0,016(2)	0,0002(17)	0,007(2)	0,0020(18)
O(15)	0,018(3)	0,009(2)	0,006(2)	0,0018(19)	0,005(2)	0,0039(18)
O(16)	0,007(2)	0,008(2)	0,014(2)	0,0045(18)	0,0047(19)	0,0029(18)

C – 19. (viii) Distances et angles (Å, °)

Ga(1)	O(2 ⁱ)	O(5)	O(9 ^j)	O(12)	O(15)	O(16 ⁱⁱ)
O(2 ⁱ)	1,917(6)	2,795(7)	2,816(9)	3,965(8)	2,860(7)	2,785(7)
O(5)	91,4(2)	1,987(5)	2,719(6)	2,772(7)	2,939(8)	3,885(7)
O(9 ^j)	90,9(2)	85,15(15)	2,031(5)	2,857(6)	3,915(7)	2,716(8)
O(12)	178,1(2)	86,7(2)	88,9(2)	2,049(5)	2,619(8)	2,763(7)
O(15)	97,2(2)	98,3(2)	171,1(2)	83,1(2)	1,896(5)	2,661(6)
O(16 ⁱⁱ)	93,4(2)	170,9(2)	87,1(2)	88,5(2)	88,7(2)	1,910(5)

Ga(2)	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(3)	O(6)	O(8 ⁱⁱⁱ)	O(11)	O(14 ⁱⁱⁱ)
O(1 ⁱⁱⁱ)	1,956(5)	2,826(6)	2,782(8)	2,916(8)	3,949(7)	2,620(7)
O(3)	93,1(2)	1,937(4)	2,844(8)	3,407(7)	2,763(8)	2,812(6)
O(6)	90,4(2)	93,6(2)	1,963(6)	2,752(7)	2,800(7)	3,834(8)
O(8 ⁱⁱⁱ)	92,5(2)	174,4(2)	85,8(2)	2,079(3)	2,755(6)	2,710(8)
O(11)	177,51(19)	89,3(2)	90,1(2)	85,1(2)	1,994(5)	2,816(8)
O(14 ⁱⁱⁱ)	86,0(2)	94,8(2)	171,02(19)	86,1(2)	93,1(2)	1,883(6)

P(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,513(5)	2,506(7)	2,504(6)	2,502(8)
O(2)	112,6(3)	1,498(6)	2,534(7)	2,491(8)
O(3)	112,1(3)	115,1(3)	1,505(3)	2,500(6)
O(4)	105,2(3)	105,3(3)	105,5(3)	1,634(6)

P(2)	O(4 ⁱⁱⁱ)	O(5 ^{iv})	O(6)	O(7)
O(4 ⁱⁱⁱ)	1,569(5)	2,483(7)	2,536(6)	2,469(6)
O(5 ^{iv})	108,6(3)	1,488(6)	2,504(7)	2,570(8)
O(6)	111,3(3)	113,7(3)	1,503(5)	2,513(7)
O(7)	102,2(3)	112,4(3)	108,0(3)	1,603(5)

P(3)	O(7)	O(8)	O(9 ^v)	O(10)
O(7)	1,608(5)	2,500(6)	2,511(7)	2,480(7)
O(8)	108,5(3)	1,471(5)	2,559(8)	2,483(7)
O(9 ^v)	107,7(3)	118,8(3)	1,501(6)	2,545(8)
O(10)	101,6(3)	108,2(3)	110,7(3)	1,592(5)

P(4)	O(10 ^{vi})	O(11)	O(12 ^{vii})	O(13 ⁱⁱⁱ)
O(10 ^{vi})	1,621(5)	2,538(7)	2,511(7)	2,507(6)
O(11)	109,4(3)	1,487(5)	2,557(7)	2,500(7)
O(12 ^{vii})	107,4(3)	118,2(3)	1,492(6)	2,479(8)
O(13 ⁱⁱⁱ)	103,4(3)	109,5(3)	107,8(3)	1,574(5)

P(5)	O(13)	O(14)	O(15)	O(16)
O(13)	1,634(6)	2,546(7)	2,508(8)	2,498(7)
O(14)	108,0(3)	1,511(5)	2,528(7)	2,454(7)
O(15)	105,2(3)	112,6(3)	1,522(5)	2,555(6)
O(16)	105,6(3)	109,1(3)	115,4(3)	1,501(5)

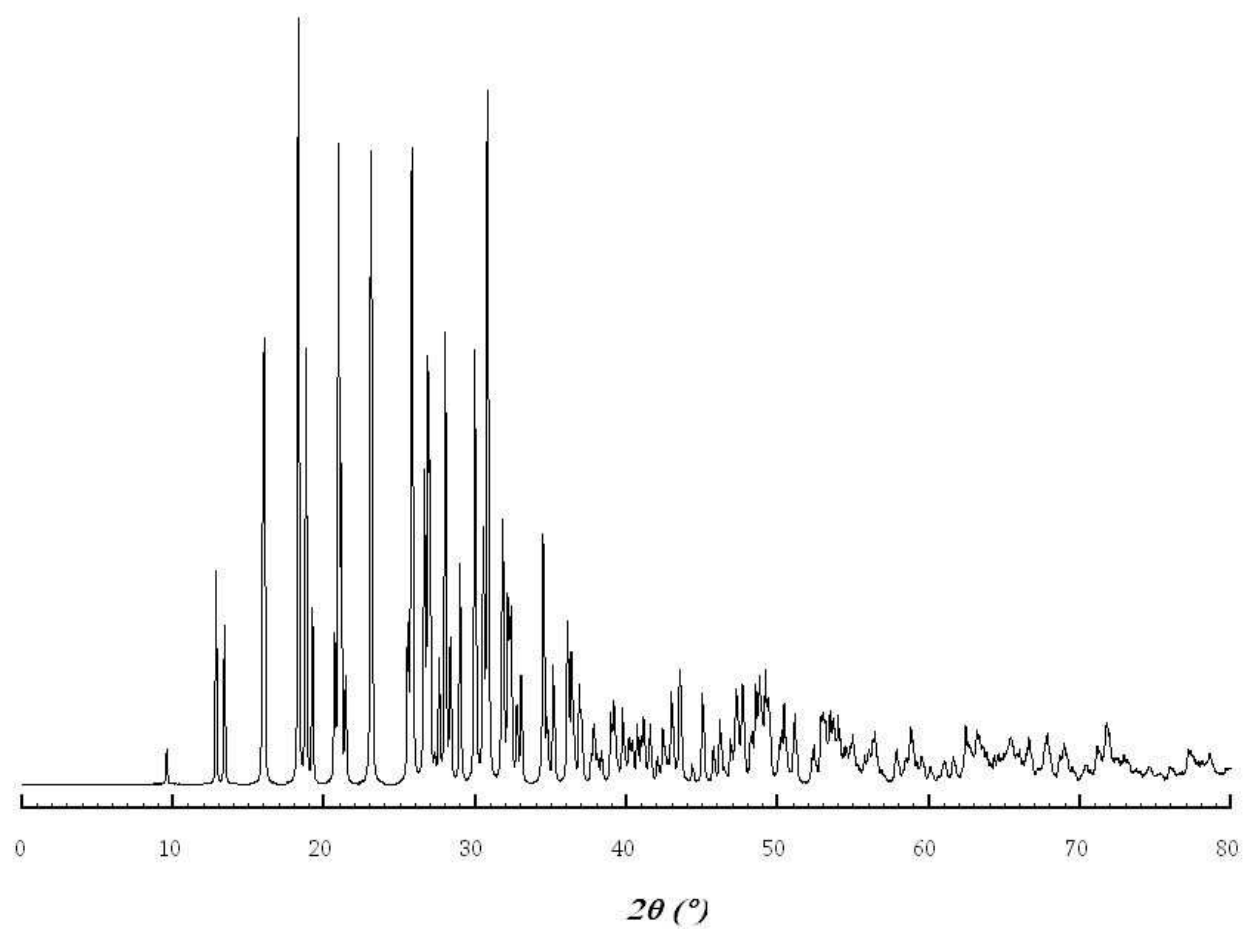
Cs-O(3 ⁱ)	3,180(5)
Cs-O(6 ^{viii})	3,157(6)
Cs-O(9)	3,081(4)
Cs-O(14 ⁱ)	3,257(4)
Cs-O(15 ^{vi})	3,240(5)
Cs-O(16 ⁱ)	3,176(5)

Codes de symétrie : (i) $-\frac{1}{2}+x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $-\frac{1}{2}+x, -y, -\frac{1}{2}+z$; (iii) $x+\frac{1}{2}, 1-y, z+\frac{1}{2}$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $-\frac{1}{2}+x, 1-y, z+\frac{1}{2}$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x, y+1, z+1$; (viii) $x, y, -1+z$.

C – 19. (ix) Études par DRX sur poudre

Diffractomètre	<i>Philips PW 1830</i>
Domaine angulaire 2θ	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Pas	$0,02^\circ$
Temps de mesure (s/pas)	10
Logiciel	FULLPROF en « Pattern Matching »
Paramètres de maille	$a = 7,401(1) \text{ \AA}$, $b = 9,209(1) \text{ \AA}$, $c = 10,092(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110,800(7)^\circ$
Groupe d'espace	Pn (n°7)
Phases détectées	CsGa ₂ P ₅ O ₁₆

C – 19. (x) Simulation du diffractogramme RX sur poudre



Nouveaux Phosphates d'Élément Trivalent : Synthèses, Déterminations Structurales et Caractérisations physico-chimiques

Cette thèse porte sur l'étude de phosphates à charpentes mixtes dont les structures comportent des cavités ou des feuillets susceptibles d'accueillir des cations en insertion. Ces matériaux trouvent des applications dans de nombreux domaines, notamment en catalyse. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux systèmes $A-M-P-O$ dans lesquels $A = NH_4, Rb, Cs, Ba$ ou Sr et $M = Ga, In$ ou Al . Nous avons isolé dix neuf nouvelles phases, par synthèse hydrothermale à basse température et par synthèse à l'état solide à haute température, à l'air et en tube scellé. Les déterminations structurales ont été effectuées par diffraction des rayons X sur monocristaux, systématiquement combinées par des études en diffraction des RX sur poudre et par des analyses EDS, parfois complétée par des investigations en diffraction et microscopie électronique, en spectroscopie infrarouge et par des analyses thermogravimétriques. Nous avons également caractérisé l'activité d'une de ces phases en réduction sélective des oxydes d'azote, par spectrométrie de masse et spectroscopie IR *in situ* et *operando*. La détermination précise des structures cristallines des nouvelles phases découvertes, dont deux sont originales, nous a permis de confirmer la grande diversité structurale de cette famille de composés. De plus, l'analyse de leurs caractéristiques et leur comparaison avec celles des phosphates de même nature ont permis de mettre en évidence les relations existantes entre le mode de synthèse utilisé, la composition chimique étudiée et la structure obtenue. L'ensemble de ces résultats nous a conduit à élaborer une méthode simple pour classer ces structures en fonction de leur degré d'ouverture.

New Trivalent Element Phosphates: Synthesis, Structural Determinations and physico-chemical Characterizations

This thesis deals with the study of mixed framework phosphates whose structures contain cavities or sheets, which are able to host cations in insertion. These materials can be used in numerous fields, in catalysis for example. We studied more particularly $A-M-P-O$ systems in which $A = NH_4, Rb, Cs, Ba$ or Sr and $M = Ga, In$ or Al . We have isolated nineteen new phases by low temperature hydrothermal synthesis and high temperature solid-state synthesis, in air or sealed tube. Structural determinations have been performed by single crystals X Ray diffraction, systematically combined with powder X Ray diffraction studies and EDX analysis, and sometimes completed by electron diffraction in a TEM, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. We have also tested the activity of one of these phases in selective catalytic reduction of nitrogen oxides, by mass spectroscopy and *in situ* and *operando* IR spectroscopy. The precise determination of the crystalline structures of these new phases (two of them are original) allowed us to confirm the great structural diversity of this class of compounds. Moreover, the analysis of their characteristics and their comparison with similar phosphates highlighted the relationships existing between the way of synthesis used, the chemical composition studied and the structures obtained. All this results led us to conceive a simple method to order those structures depending on their opening level.

Mots-clés : PHOSPHATES
STRUCTURE CRISTALLINE (SOLIDES)
COMPOSES INORGANIQUES, SYNTHÈSE
RAYONS X, DIFFRACTION
MONOCRISTAUX
GALLIUM
CATALYSE HETEROGENE

Discipline : CHIMIE DES MATÉRIAUX

Laboratoire d'accueil : Laboratoire CRISMAT, UMR6508
ENSICAEN
6, Boulevard du Maréchal Juin
14050 CAEN Cedex 4
