

## Nouvelles Données Structurales sur la Variété Ferroélectrique du Métaniobate de Plomb $\text{PbNb}_2\text{O}_6$

PAR PH. LABBE, M. FREY ET G. ALLAIS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide E.R.A. n° 305,  
Université Esplanade de la Paix, 14000 Caen, France

(Reçu le 25 avril 1973, accepté le 29 mai 1973)

Crystals of the ferroelectric variety of  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  have been studied by X-ray diffraction techniques. They consist of an imbrication of small ferroelectric domains which are related by twinning planes  $\{110\}$  ( $90^\circ$  domains) or by an inversion of their ferroelectric axes ( $180^\circ$  domains). The crystals have a tungsten-bronze type structure and crystallize in the orthorhombic system: the subcell parameters are  $a = 17.65$ ,  $b = 17.92$ ,  $c = 3.870$  Å and the corresponding possible polar space groups are  $C2mm$  and  $Cm2m$ . The true cell parameters are  $a' = 2a$ ,  $b' = b$ ,  $c' = 2c$  and the only possible polar space group is  $Bb2_1m$ , corresponding to an unambiguously determined ferroelectric axis  $b$ . The average structure was solved from  $328$   $hk0$  and  $hkl$  reflexions, collected with a sample free of  $90^\circ$  domains. The Pb and Nb atoms positions were determined from the Patterson function and the oxygen atoms from subsequent Fourier series. All the atomic coordinates and the isotropic temperature factors for the metallic atoms were refined by least-squares techniques to a conventional  $R = 0.111$ . The  $\text{NbO}_6$  octahedron framework is very similar to those of previously determined tungsten-bronze structures. The Pb atoms fill all the pentagonal and half the tetragonal sites. Comparison between the subcell and the true cell symmetry, in accordance with the thermal parameter analysis, has shown that the real structure can be related to the average structure by an ordering phenomenon involving lead atoms. Identical results were obtained from the X-ray diffraction study of a twinned crystal.

### Introduction

Les niobates et les tantalates des éléments bivalents de type bronze oxygéné de tungstène quadratique (Magnéli, 1949) ont été beaucoup étudiés pour leurs propriétés ferroélectriques et leurs applications en optique non linéaire (Jamieson, Abrahams & Bernstein, 1968, 1969). Ces composés sont caractérisés par un 'réseau hôte' d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  joints par les sommets de façon à former des tunnels de section pentagonale et tétragonale dans lesquels sont insérés les atomes bivalents.

Les structures de plusieurs d'entre eux sont connues. Les résultats les plus précis ont permis d'établir une relation entre la répartition atomique d'une part, la température de Curie et la polarisation spontanée d'autre part (Abrahams, Kurtz & Jamieson, 1968).

Parmi ces composés, la phase orthorhombique du métaniobate de plomb  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ferroélectrique (Fig. 1) a fait l'objet de nombreux travaux depuis sa mise en évidence par Goodman (1953) en raison de sa température de Curie élevée ( $570^\circ\text{C}$ ). Francombe & Lewis (1958) ont par la suite proposé un modèle de l'arrangement atomique du métaniobate de plomb lié à son comportement électrique. Cependant, la structure de cette phase n'a pas été déterminée, probablement parce que les monocristaux convenables sont difficiles à obtenir et que le rapport élevé du numéro atomique des atomes lourds (plomb et niobium) à celui des atomes d'oxygène rend délicate la localisation de ces derniers.

Le travail que nous exposons a été entrepris afin d'établir les caractéristiques structurales du 'réseau hôte' de formulation  $\text{NbO}_3$  et la répartition des ions

plomb dans les sites disponibles. Nous avons cherché en outre à déterminer la direction de l'axe ferroélectrique.

### Préparation et caractéristiques cristallographiques des cristaux.

Les cristaux ont été préparés par réaction en phase solide d'un mélange équimolaire de poudres de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{PbO}$  porté à  $1340^\circ\text{C}$ , dans un creuset de platine fermé. Les pertes de masse subies par l'ensemble de la préparation, qui peuvent provenir de la sublimation de  $\text{PbO}$ , sont alors négligeables.

Les cristaux obtenus sont incolores, allongés suivant  $c$ , et limités par les formes  $\{100\}$  et  $\{010\}$ . Le plan (001) est un plan de clivage parfait. Comme l'avaient observé Francombe & Lewis (1958), la plupart des cristaux sont constitués de petits domaines ferroélectriques imbriqués les uns dans les autres et qui se déduisent soit par des plans de macles  $\{110\}$  (domaines à  $90^\circ$ ) soit par une inversion de leur axe polaire (domaine à  $180^\circ$ ).

Nous avons pu cependant isoler un cristal qui ne renfermait pas de domaines à  $90^\circ$  et dont les dimensions étaient  $0,150 \times 0,080 \times 0,065$  mm. Les clichés de rayons X mettent en évidence un réseau de réflexions intenses correspondant à une sous-maille orthorhombique dont les paramètres ont été déterminés à l'aide d'une chambre de précession étalonnée et la longueur d'onde  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418$  Å:  $a = 17,65$  (2),  $b = 17,92$  (2),  $c = 3,870$  (5) Å. Ces valeurs sont en accord, dans la limite des erreurs, avec celles de Roth (1957), Francombe & Lewis (1958).

Aucune variation significative de ces paramètres n'a été constatée sur l'ensemble des 21 autres échantillons que nous avons testés avant d'entreprendre cette étude.

### Surstructure et axe ferroélectrique.

Sur les clichés de cristal tournant autour de  $c$ , on observe des strates supplémentaires d'intensité faible: le paramètre  $c'$  de la maille vraie est le double du paramètre  $c$  de la sous-maille, comme l'avait mentionné Francombe (1956). Un enregistrement de ces strates supplémentaires a été effectué avec une chambre de Weissenberg. Les clichés obtenus, après un temps d'exposition prolongé, révèlent que le paramètre  $a'$  de

la maille vraie est le double du paramètre  $a$  de la sous-maille. Les paramètres de la maille vraie de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  orthorhombique sont donc:

$$a' = 2a \quad b' = b \quad c' = 2c$$

et non  $a, b, 2c$  comme l'indiquaient les travaux antérieurs. Les conditions d'existence de l'ensemble des réflexions rapportées à cette maille, qui tiennent compte aussi de l'existence des réflexions de surstructure observées sur les strates intenses sont:

$$\begin{aligned} h'k'l' & \quad h' + l' = 2n \\ Ok'l' & \quad k' = 2n \quad (l' = 2n) . \end{aligned}$$

Le seul groupe polaire compatible est  $Bb2_1m$ . Ce résultat permet d'établir sans ambiguïté que la direction de l'axe ferroélectrique est parallèle à  $\mathbf{b}$ . Les caractéristiques réticulaires de la surstructure ont été confirmées par des clichés de microscopie électronique. Elles figurent dans le Tableau 1 ainsi que celles de la sous-maille.

### Cristaux maclés

Dans ce type de composés, dérivés de structures tétraogonales, l'obtention de cristaux non maclés se révèle le plus souvent difficile. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'établir les caractéristiques cristallographiques des échantillons maclés du métaniobate de plomb.

Les cristaux renferment généralement des domaines ferroélectriques à  $90^\circ$  limités par les plans de macle  $\{110\}$  de la sous-maille. Chaque individu de la macle est alors constitué par l'ensemble des domaines de même orientation.

Lors de l'étude préliminaire, des enregistrements ont été réalisés avec 21 cristaux sélectionnés après examen au microscope polarisant. Les clichés obtenus montrent, dans un petit nombre de cas, la présence de deux individus. Dans la plupart des cas, il en existe trois, deux d'entre eux se déduisant du troisième respectivement par les plans de macle  $(110)$  et  $(1\bar{1}0)$ . On retrouve ici un phénomène de macle multiple qui est lié au caractère pseudo quadratique de la structure (Herbstein &

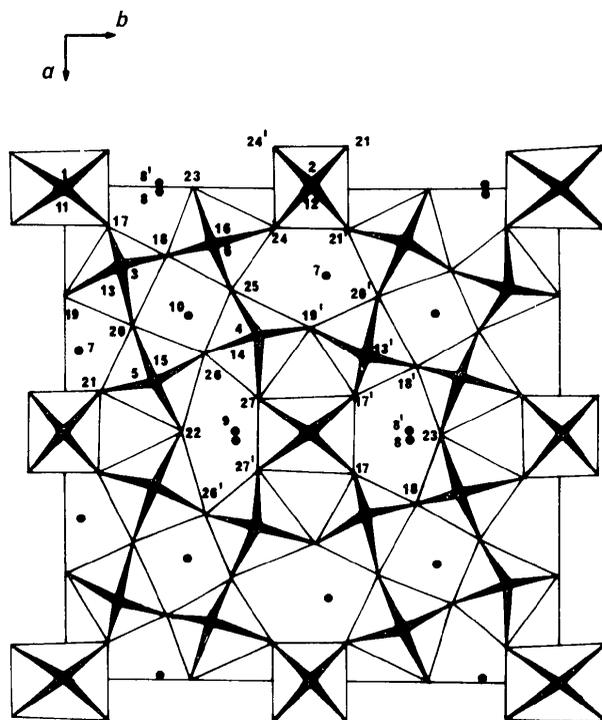


Fig. 1.  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  orthorhombique. Projection de la structure parallèle à  $c$ . Les notations sont celles du Tableau 2. Les sites tels que 8, 8' et 10 sont occupés à 50%.

Tableau 1. Caractéristiques cristallographiques de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  orthorhombiques

	Sous-maille	Maille vraie
Paramètres	$a = 17,65$ (2) Å $b = 17,92$ (2) $c = 3,870$ (5) $Z = 10$	$a' = 2a = 35,30$ Å $b' = b = 17,92$ $c' = 2c = 7,74$ $Z = 40$
Nombre de motifs par maille		
Conditions d'existence des réflexions	$hkl \quad h + k = 2n$	$h'k'l' \quad h' + l' = 2n$ $Ok'l' \quad k' = 2n \quad (l' = 2n)$
Groupes polaires compatibles	$C2mm$ et $Cm2m$	$Bb2_1m$
Positions générales équivalentes	$Cm2m \quad (0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + 8f \quad (xyz, \bar{x}yz, xy\bar{z}, \bar{x}y\bar{z})$	$Bb2_1m \quad (0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) + 8f \quad (xyz, \frac{1}{2} - x\frac{1}{2} + yz, xy\bar{z}, \frac{1}{2} - x\frac{1}{2} + y\bar{z})$
Densité calculée: $6,60 \text{ g cm}^{-3}$		
Coefficient d'absorption linéaire: $\mu_L(\text{Cu } K\alpha) = 1047 \text{ cm}^{-1}$		

Kapon, 1971). Enfin, les observations faites sur quelques clichés suggèrent qu'il existe probablement des édifices complexes comportant un plus grand nombre d'individus. Cependant, au delà de trois individus, il n'a pas été possible de mettre en évidence la façon dont ils se déduisaient les uns des autres.

La détermination des caractéristiques réticulaires de la surstructure à partir des clichés réalisés avec des échantillons maclés est délicate. En effet, le repérage des réflexions de surstructure de l'un ou l'autre des individus est malaisé en raison de leurs très faibles intensités.

Dans le cas où le cristal maclé ne comporte que deux individus, les noeuds correspondant à la sous-maille, seuls représentés sur la Fig. 2(a), sont toujours groupés par paire:  $hk0$  d'un individu et  $kh0$  de l'autre individu. Il devrait en être de même des réflexions de surstructure qui existent sur cette strate. Or celles-ci n'apparaissent jamais par paires. La même remarque s'applique à toutes les réflexions  $h'k'1$  [Fig. 2(b)].

Nous avons d'abord pensé que toutes les taches de surstructure devaient se présenter par groupes de deux, mais qu'il y en avait toujours au moins une trop faible pour être observée. Dans ces conditions, les réflexions de la strate  $h'k'1$  [cercles et points de la Fig. 2(b)] seraient issues de façon aléatoire de l'un ou l'autre des deux individus de la macle et la maille vraie aurait pour paramètres  $2a$ ,  $2b$  et  $2c$ .

En fait, une analyse approfondie de la position et de la forme des taches de surstructure  $h'k'1$  nous a permis de montrer qu'elles se divisent de manière systématique en deux groupes [représentés par les points et les cercles sur la Fig. 2(b)] correspondant chacun à l'un des individus de la macle. Les paramètres de la maille sont donc  $2a$ ,  $b$  et  $2c$ . Les taches de surstructure de la strate zéro devraient de toute façon être groupées par deux. Une étude analogue à la précédente nous a permis de montrer que dans tous les cas, l'une des deux réflexions  $h'k'0$  n'était pas visible. Les réflexions observables sont peu nombreuses et sont localisées au voisinage de la rangée  $[100]^*$ .

Ces observations ont été confirmées par l'étude du cristal non maclé.

### Résolution de la structure.

Les réflexions de surstructure sont très peu intenses. Nous nous sommes placés dans le cadre de la sous-maille: nous avons utilisé les réflexions fondamentales et la fonction densité électronique ainsi déterminée est en fait une moyenne entre les fonctions qui se déduisent de la densité électronique réelle par des translations  $\mathbf{o}$ ,  $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ ,  $\mathbf{c}$ ,  $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2 + \mathbf{c}$ . Le groupe spatial utilisé est donc le groupe polaire  $Cm2m$ . De plus, la distribution des intensités des strates où  $l$  a même parité est presque identique. Aussi avons nous utilisé pour ce travail les seules intensités  $hk0$  et  $hk1$ .

Les enregistrements des intensités ont été réalisés selon la technique des films superposés avec une

chambre de Weissenberg et la radiation  $K\alpha$  du cuivre filtrée par une feuille de nickel ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les intensités intégrées des réflexions intenses ont été mesurées avec un microphotomètre; celles des réflexions faibles comparées visuellement à une échelle réalisée avec le même cristal. Sur 200 réflexions indépendantes observables dans chaque cas,  $170I_{hk0}$  et  $158I_{hk1}$  avaient une intensité mesurable. Pour chaque strate leurs valeurs ont été mises à une échelle commune et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption; le cristal était assimilé à un cylindre ( $\mu R = 3,7$ ).

La projection de la fonction de Patterson (001) montre que le réseau des atomes de niobium a une symétrie pseudo tétragonale et que les atomes de plomb s'en écartent sensiblement. L'examen de la hauteur des pics des projections de densité électronique a permis de fixer la position des dix atomes de plomb et de les ré-

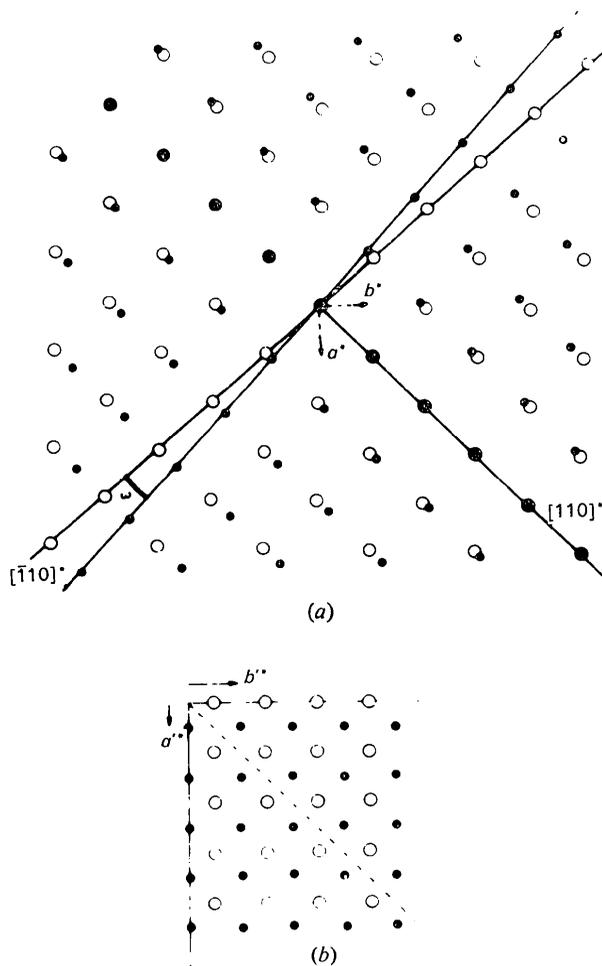


Fig. 2. Disposition relative des réseaux réciproques des 2 individus de la macle (110) dans  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  orthorhombique. (a) Plan  $hk0$ . Pour montrer plus clairement la loi de macle, le rapport  $a^*/b^*$  a été amplifié; en réalité l'angle entre les deux rangées  $[110]^*$  vaut  $1^\circ 40'$ . (b) Plan  $h'k'1$ . L'élément de macle est indiqué en pointillé.

partir dans les douze cavités disponibles: huit d'entre eux occupent tous les sites pentagonaux, les deux autres sont distribués statistiquement dans les quatre sites tétragonaux (Fig. 1). En attribuant aux atomes métalliques ainsi localisés un facteur de température  $B=0,5$  on a obtenu, à partir de cette hypothèse,  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,42$ .

Les facteurs de diffusion atomique de  $Pb^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$  et O ont été calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale; les valeurs  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont celles de Cromer (1965). La pondération utilisée dans les calculs d'affinement ultérieurs a été  $w=0,25$  si  $|F_o| < 1$  et  $w=0,10$  si  $|F_o| > 850$ ;  $w=1$  si  $200 < |F_o| < 490$  avec une interpolation linéaire entre ces bornes. La fonction minimisée lors des affinements est  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ .

La projection de la série différence montre alors des résidus importants de la densité électronique dans les sites pentagonaux au voisinage des atomes de plomb Pb(8) et Pb(9) (Fig. 1) situés dans les miroirs  $m$  (100). Pour expliquer ces résidus, nous sommes amenés à admettre soit une agitation thermique fortement anisotrope de ces atomes de plomb dont la composante la plus importante serait perpendiculaire au miroir  $m$ , soit une occupation statistique par ces atomes de deux sites localisés de part et d'autre du miroir  $m$ . Nous avons affiné ces deux hypothèses par la méthode des moindres carrés (programme *SFLS5* de Prewitt, 1966): les facteurs d'agitation thermique de ces atomes de plomb étaient anisotropes dans la première hypothèse, isotropes dans la seconde.

Les facteurs  $R(hk0)$  en fin d'affinement étaient égaux et se sont abaissés à la valeur  $R(hk0)=0,116$ . Les coordonnées  $y$  des atomes de plomb situés dans les cavités pentagonales étaient identiques, ainsi que les paramètres des autres atomes. Cependant, dans le cas où les atomes de plomb Pb(8) et Pb(9) sont fixés dans les miroirs  $m$ , la valeur de la composante  $u_{11}$  de l'agitation thermique anisotrope est très élevée:  $\sqrt{u_{11}}=0,36$  Å. Ceci nous a conduit à choisir l'hypothèse d'une répartition de ces atomes entre deux sites occupés à 50% et situés de part et d'autre du miroir  $m$ .

Des calculs analogues ont été réalisés avec un affinement simultané des coordonnées, des facteurs de température isotropes  $B_i$  et du degré d'occupation  $A_i$  des sites occupés par les atomes de plomb. Quelle que soit la répartition initiale de ces atomes, les coordonnées atomiques varient très peu, les facteurs de température oscillent entre 1 et 5 et les degrés d'occupation  $A_i$  tendent toujours vers 1 dans les cavités pentagonales et vers 0,5 dans les cavités tétragonales. En particulier, on retrouve ce résultat lorsque, dans l'hypothèse de départ, les 10 atomes de plomb sont répartis statistiquement dans les 12 cavités disponibles.

En introduisant alors dans les calculs les réflexions  $hk1$ , nous avons pu déterminer par des calculs de série différence les positions de tous les atomes d'oxygène. L'affinement des coordonnées de tous les atomes et des facteurs d'agitation thermique isotrope des ato-

mes de niobium et de plomb a donné les valeurs suivantes du facteur  $R$  (les cotes  $z$  des atomes étaient fixées à 0 ou  $\frac{1}{2}$  et, le facteur d'agitation thermique des atomes d'oxygène à 3):

$$R(hk0)=0,095; R(hk1)=0,128; R \text{ global}=0,111;$$

$R$  pondéré global:

$$R_w = \frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} = 0,131.$$

Les résultats de ce calcul sont consignés dans le Tableau 2. Aucune violation de la loi de Friedel n'a pu

Tableau 2.  $PbNb_2O_6$  orthorhombique, coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique et degré d'occupation des sites

Pour chaque atome, la deuxième ligne indique la valeur du paramètre obtenue à partir de l'échantillon maclé suivant (110). Les écarts types  $\sigma$  de tous les paramètres ont dans ce cas une valeur double de celles qui sont indiquées pour l'échantillon non maclé.

	$x$	$y$	$z$	$B$	$A$
Nb(1)	0 0	0 0	0	0,88 (34) 1,05	1
Nb(2)	0 0	0,5004 (17) 0,5	0	1,38 (38) 1,61	1
Nb(3)	0,1807 (10) 0,1808	0,1095 (13) 0,1114	0	1,23 (36) 1,50	1
Nb(4)	0,3180 (10) 0,3170	0,3935 (13) 0,3951	0	1,10 (35) 1,60	1
Nb(5)	0,3942 (12) 0,3933	0,1802 (14) 0,1835	0	2,18 (47) 1,76	1
Nb(6)	0,1100 (10) 0,1086	0,3198 (13) 0,3197	0	0,80 (33) 1,92	1
Pb(7)	0,3278 (6) 0,3277	0,0282 (11) 0,0286	$\frac{1}{2}$	4,01 (24) 2,94	1
Pb(8)	0,0062 (25) 0,0128	0,1970 (12) 0,1972	$\frac{1}{2}$	2,67 (48) 1,67	$\frac{1}{2}$
Pb(9)	0,4832 (10) 0,4876	0,3452 (13) 0,3455	$\frac{1}{2}$	2,67 (47) 2,05	$\frac{1}{2}$
Pb(10)	0,2549 (11) 0,2532	0,2504 (14) 0,2503	$\frac{1}{2}$	1,47 (27) 1,98	$\frac{1}{2}$
O(11)	0	0	$\frac{1}{2}$	3	1
O(12)	0	0,5	$\frac{1}{2}$	3	1
O(13)	0,151 (9)	0,110 (8)	$\frac{1}{2}$	3	1
O(14)	0,299 (8)	0,395 (9)	$\frac{1}{2}$	3	1
O(15)	0,402 (8)	0,182 (8)	$\frac{1}{2}$	3	1
O(16)	0,119 (8)	0,297 (8)	$\frac{1}{2}$	3	1
O(17)	0,083 (9) 0,075	0,092 (9) 0,064	0	3	1
O(18)	0,139 (9) 0,145	0,213 (8) 0,200	0	3	1
O(19)	0,221 (7) 0,220	0,001 (9) 0	0	3	1
O(20)	0,279 (9) 0,276	0,135 (9) 0,144	0	3	1
O(21)	0,417 (9) 0,432	0,073 (8) 0,066	0	3	1
O(22)	0,5 0,5	0,235 (12) 0,221	0	3	1
O(23)	0 0	0,252 (12) 0,242	0	3	1
O(24)	0,081 (9) 0,066	0,427 (8) 0,423	0	3	1
O(25)	0,209 (8) 0,214	0,334 (8) 0,339	0	3	1
O(26)	0,331 (8) 0,357	0,281 (8) 0,278	0	3	1
O(27)	0,433 (8) 0,428	0,390 (9) 0,415	0	3	1

être détectée lors des expériences et nous n'avons pas tenu compte dans les calculs de l'existence des domaines à 180°. Dans le Tableau 3 figurent les facteurs de structure observés et calculés correspondant aux positions des atomes du Tableau 2.

Lors des affinements, Nb(1) a été choisi à l'origine; Nb(1) et Nb(2) sont fixés sur le miroir  $m$ . L'examen des cartes de Fourier et les valeurs des facteurs de température obtenues pour ces atomes montrent que cette hypothèse est raisonnable.

Les atomes d'oxygène O(11), O(12), O(22) et O(23) ont été aussi fixés dans les miroirs  $m$ . Si l'examen des cartes de Fourier n'exclut pas absolument une répartition de ces atomes au voisinage du miroir  $m$  de façon analogue à celles des atomes de plomb Pb(8) et Pb(9), nous n'avons pu cependant affiner cette hypothèse car les pics correspondant à ces atomes sont à la fois faiblement résolu et trop proches d'un élément de symétrie. Par ailleurs, on ne peut exclure un doublement des atomes d'oxygène de cote  $\frac{1}{2}$ .

La résolution de la structure a été effectuée parallèlement en projection à partir d'un échantillon modèle comportant deux individus [Fig. 2(a)]. Nous avons utilisé un ensemble de 141 intensités  $I(hk0)$  intégrées, enregistrées avec un rétrographe en raison du pouvoir séparateur de cet appareil. Les corrections sur les intensités ont été faites ( $\mu R = 0,8$ ), et le rapport des volumes des deux individus a été déterminé  $V/V' = 1,4 \pm 0,2$ .

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2. L'occupation des sites pentagonaux et tétraonaux par les atomes de plomb a été confirmée et tous les atomes d'oxygène de cote zéro localisés [ $R(hk0) = 0,133$ ].

Tableau 3.  $PbNb_2O_6$  orthorhombique, facteurs de structure observés et calculés ( $\times 10$ )

Les  $F_o$  sont mis à l'échelle des  $F_c$ .

$F_o$				$F_c$				$F_o$				$F_c$				$F_o$				$F_c$							
$h$	$k$	$l$	$F_o$	$h$	$k$	$l$	$F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$h$	$k$	$l$	$F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$h$	$k$	$l$	$F_c$
4	0	0	1327 1213	5	7	0	868 952	1	15	0	1451 1059	7	3	1	2172 2172	12	10	1	2069 1924	1	1	1	2069 1924	1	1	1	2069 1924
0	0	0	4933 4973	11	7	0	1129 1244	5	15	0	1042 901	11	3	1	2578 2532	16	10	1	1867 1424	1	1	1	1867 1424	1	1	1	1867 1424
10	0	0	1800 1878	11	7	0	1272 1244	5	15	0	1042 901	11	3	1	2578 2532	16	10	1	1867 1424	1	1	1	1867 1424	1	1	1	1867 1424
10	0	0	4540 4634	21	7	0	683 504	11	15	0	645 641	17	3	1	949 795	16	10	1	1824 1767	1	1	1	1824 1767	1	1	1	1824 1767
14	0	0	2970 2708	0	8	0	1240 1527	11	15	0	875 677	13	3	1	1621 1483	3	11	1	2807 2670	1	1	1	2807 2670	1	1	1	2807 2670
14	0	0	2714 2425	0	8	0	1054 1049	2	16	0	1523 1071	13	3	1	1752 1752	5	11	1	1752 1752	1	1	1	1752 1752	1	1	1	1752 1752
18	0	0	1905 1708	4	8	0	4098 3310	2	16	0	683 667	0	4	1	3643 4056	11	11	1	752 628	1	1	1	752 628	1	1	1	752 628
18	0	0	481 520	4	8	0	1654 1654	2	16	0	683 667	0	4	1	356 671	11	11	1	294 240	1	1	1	294 240	1	1	1	294 240
2	1	0	2204 2214	8	8	0	2275 2613	6	16	0	1819 1643	2	4	1	2006 1941	1	11	1	799 913	1	1	1	799 913	1	1	1	799 913
2	1	0	2366 2436	18	8	0	1519 1740	8	16	0	2222 2481	6	4	1	1685 1685	15	11	1	1064 830	1	1	1	1064 830	1	1	1	1064 830
7	1	0	1775 1762	12	8	0	1733 2090	10	16	0	642 936	8	4	1	3127 3042	17	11	1	529 397	1	1	1	529 397	1	1	1	529 397
11	1	0	569 283	16	8	0	1155 1274	11	17	0	1441 1261	10	4	1	1486 1447	19	11	1	1361 1314	1	1	1	1361 1314	1	1	1	1361 1314
15	1	0	1835 1824	16	8	0	1816 1896	5	17	0	1818 1896	12	4	1	1518 1438	10	11	1	2722 2973	1	1	1	2722 2973	1	1	1	2722 2973
19	1	0	1239 1387	18	8	0	698 900	5	17	0	1626 1650	14	4	1	3032 3498	2	12	1	1940 1974	1	1	1	1940 1974	1	1	1	1940 1974
2	2	0	1345 1384	3	9	0	1742 4040	11	17	0	657 705	20	4	1	1006 1179	4	12	1	1162 1063	1	1	1	1162 1063	1	1	1	1162 1063
2	2	0	2052 2188	1	9	0	1387 3580	4	17	0	2325 2238	18	4	1	766 606	6	12	1	2021 2100	1	1	1	2021 2100	1	1	1	2021 2100
6	2	0	1745 1784	3	9	0	1742 4040	11	17	0	657 705	20	4	1	1311 961	10	12	1	1766 2123	1	1	1	1766 2123	1	1	1	1766 2123
6	2	0	4107 4188	5	9	0	2225 2391	2	18	0	717 474	1	5	1	2713 2659	12	12	1	889 826	1	1	1	889 826	1	1	1	889 826
6	2	0	4146 4124	7	9	0	1507 1766	6	18	0	1277 1365	5	5	1	2366 2510	14	12	1	773 903	1	1	1	773 903	1	1	1	773 903
12	2	0	1640 1689	11	9	0	1580 2189	8	18	0	926 924	7	5	1	786 705	16	12	1	616 294	1	1	1	616 294	1	1	1	616 294
14	2	0	1098 1014	13	9	0	1524 1661	10	18	0	2032 2032	11	5	1	2075 2392	18	12	1	1556 1633	1	1	1	1556 1633	1	1	1	1556 1633
18	2	0	1125 1284	15	9	0	1045 954	1	19	0	2032 2032	11	5	1	2075 2392	18	12	1	1556 1633	1	1	1	1556 1633	1	1	1	1556 1633
20	2	0	1776 1736	17	9	0	1786 1801	3	19	0	1797 1870	13	5	1	1449 1540	3	13	1	2233 2146	1	1	1	2233 2146	1	1	1	2233 2146
20	2	0	1264 1264	2	10	0	3283 3674	5	19	0	681 665	15	2	1	949 769	5	13	1	2311 2100	1	1	1	2311 2100	1	1	1	2311 2100
1	3	0	2086 2086	2	10	0	1923 1719	9	19	0	367 207	17	5	1	2202 1640	9	13	1	2233 2146	1	1	1	2233 2146	1	1	1	2233 2146
3	3	0	6671 6756	6	10	0	1193 1064	11	20	0	1558 1665	21	7	1	1268 629	11	13	1	917 1076	1	1	1	917 1076	1	1	1	917 1076
7	3	0	2486 2133	6	10	0	2809 3315	0	20	0	1436 1178	0	6	1	3344 3441	17	13	1	656 769	1	1	1	656 769	1	1	1	656 769
9	3	0	3416 3500	6	10	0	1331 887	2	20	0	541 541	6	1	1	128 846	6	14	1	1893 1804	1	1	1	1893 1804	1	1	1	1893 1804
13	3	0	2542 2510	10	10	0	2336 2884	20	20	0	2579 2514	4	6	1	956 1038	14	14	1	2821 2937	1	1	1	2821 2937	1	1	1	2821 2937
13	3	0	1997 1609	12	10	0	699 747	0	20	0	1369 1491	6	6	1	3867 4773	8	14	1	1893 1804	1	1	1	1893 1804	1	1	1	1893 1804
13	3	0	771 875	10	10	0	911 803	0	20	0	3310 3735	0	6	1	3310 3735	10	14	1	1937 1840	1	1	1	1937 1840	1	1	1	1937 1840
19	3	0	1809 1954	16	10	0	1321 1256	3	21	0	601 576	12	6	1	1481 1579	12	14	1	1538 1291	1	1	1	1538 1291	1	1	1	1538 1291
0	4	0	1774 1411	15	10	0	1519 1519	2	21	0	679 587	8	6	1	1503 1171	6	14	1	1404 1760	1	1	1	1404 1760	1	1	1	1404 1760
2	4	0	1932 1741	1	11	0	1121 1264	0	22	0	608 562	20	6	1	1795 1864	11	14	1	1369 1070	1	1	1	1369 1070	1	1	1	1369 1070
2	4	0	2966 2926	8	12	0	2726 2656	2	22	0	1125 1293	8	1	1	1948 1948	6	14	1	1546 1301	1	1	1	1546 1301	1	1	1	1546 1301
8	4	0	676 1100	5	11	0	2967 3082	2	22	0	961 810	3	7	1	2146 2300	5	15	1	1804 1854	1	1	1	1804 1854	1	1	1	1804 1854
8	4	0	3022 3516	8	12	0	2726 2656	2	22	0	1125 1293	8	1	1	1948 1948	6	14	1	1546 1301	1	1	1	1546 1301	1	1	1	1546 1301
10	4	0	1584 1455	5	11	0	2304 2812	2	22	0	255 213	9	1	1	1477 1635	9	15	1	1533 1373	1	1	1	1533 1373	1	1	1	1533 1373
12	4	0	2089 2107	13	11	0	1683 1916	6	0	1	2150 1802	17	7	1	850 608	0	16	1	1481 1714	1	1	1	1481 1714	1	1	1	1481 1714
16	4	0	1453 1444	13	11	0	1683 1916	6	0	1	2150 1802	17	7	1	850 608	0	16	1	1481 1714	1	1	1	1481 1714	1	1	1	1481 1714
16	4	0	706 700	11	11	0	1033 916	8	0	1	2150 1802	17	7	1	850 608	0	16	1	1481 1714	1	1	1	1481 1714	1	1	1	1481 1714
18	4	0	456 768	18	11	0	1765 2178	18	0	1	3399 3178	3	8	1	318 262	6	16	1	1162 946	1	1	1	1162 946	1	1	1	1162 946
20	4	0	1750 1593	2	12	0	1286 1270	12	0	1	2075 1471	2	8	1	1078 2967	6	16	1	1025 626	1	1	1	1025 626	1	1	1	1025 626
22	4	0	523 706	6	12	0	1862 1869	18	0	1	1570 1376	20	8	1	1570 1376	20	8	1	1570 1376	1	1	1	1570 1376	1	1	1	1570 1376
1	5	0	2946 2444	6	12	0	1767 2668	22	0	1	913 1056	6	8	1	3420 4414	12	16	1	672 984	1	1	1	672 984	1	1	1	672 984
1	5	0	7017 7017	8	12	0	2270 2153	0	22	0	2743 2743	11	7	1	1848 2000	12	16	1	854 1048	1	1	1	854 1048	1	1	1	854 1048
7	5	0	973 1078	10	12	0	693 746	5	1	1	2244 2744	10	8	1	921 1497	3	17	1	1937 1537	1	1	1	1937 1537	1	1	1	1937 1537
9	5	0	1993 2316	12	12	0	1016 1521	9	1	1	4349 4032	12	8	1	738 1118	5	17	1	2167 1777	1	1	1	2167 1777	1	1	1	2167 1777
11	5	0																									

Tableau 4 (suite)

O(17)-Nb(1)-O(17')	83 (4)	O(19')-Nb(4)-O(27)	112 (4)
O(17)-Nb(1)-O(27')	107 (4)	O(27)-Nb(4)-O(26)	82 (4)
O(27)-Nb(1)-O(27')	62 (4)	O(26)-Nb(4)-O(25)	68 (4)
O(24)-Nb(2)-O(21')	84 (4)	O(15)-Nb(5)-O(20)	94 (4)
O(24)-Nb(2)-O(24')	95 (4)	O(15)-Nb(5)-O(21)	90 (4)
O(21)-Nb(2)-O(21')	96 (4)	O(15)-Nb(5)-O(22)	86 (4)
O(13)-Nb(3)-O(17)	75 (5)	O(15)-Nb(5)-O(26)	91 (4)
O(13)-Nb(3)-O(18)	84 (4)	O(20)-Nb(5)-O(26)	80 (4)
O(13)-Nb(3)-O(19)	96 (4)	O(26)-Nb(5)-O(22)	94 (3)
O(13)-Nb(3)-O(20)	104 (5)	O(22)-Nb(5)-O(21)	106 (4)
O(17)-Nb(3)-O(18)	79 (4)	O(21)-Nb(5)-O(20)	80 (4)
O(18)-Nb(3)-O(20)	97 (5)	O(16)-Nb(6)-O(18)	77 (4)
O(20)-Nb(3)-O(19)	84 (4)	O(16)-Nb(6)-O(23)	88 (4)
O(17)-Nb(3)-O(19)	100 (4)	O(16)-Nb(6)-O(24)	103 (4)
O(14)-Nb(4)-O(25)	82 (4)	O(16)-Nb(6)-O(25)	87 (4)
O(14)-Nb(4)-O(26)	92 (4)	O(18)-Nb(6)-O(23)	73 (3)
O(14)-Nb(4)-O(27)	100 (4)	O(23)-Nb(6)-O(24)	107 (4)
O(14)-Nb(4)-O(19')	86 (4)	O(24)-Nb(6)-O(25)	96 (4)
O(25)-Nb(4)-O(19')	99 (4)	O(25)-Nb(6)-O(18)	83 (4)

L'importance des écarts types peut s'expliquer par l'approximation des corrections d'absorption et le facteur de diffusion de l'atome d'oxygène qui est très faible comparé à celui des atomes lourds. Cependant compte tenu de la valeur du facteur  $R$  et du nombre d'informations que nous avons utilisées pour ce travail, les erreurs restent supérieures à celles que l'on pouvait prévoir (Cruikshank, 1960). Pour les expliquer, il faut envisager aussi que la structure de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  orthorhombique que nous avons résolue est une structure moyenne puisque nous n'avons pas tenu compte des réflexions de surstructure.

La comparaison des symétries de la sous-maille et de

la maille vraie indique que toute position atomique de la structure moyenne dérive de quatre positions de la structure réelle. Ceci se manifeste sur une projection de la densité électronique par des pics dont la largeur est proportionnelle à l'écart entre ces quatre positions et la position moyenne.

Les atomes d'oxygène sont légers et à la limite de la résolution et nous n'avons pas essayé d'évaluer cette largeur. Cet effet explique par ailleurs l'importance du facteur d'agitation thermique calculé de l'atome Pb(7). Les écarts types et les facteurs de température calculés pour les atomes de niobium sont normaux. L'arrangement des atomes de niobium est donc très proche d'un arrangement périodique dont la maille est la sous-maille de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ .

Considérons maintenant le site Pb(8) et ses équivalents [Fig. 3(a)]: ils correspondent dans la maille vraie à quatre sites occupés à 100%: les sites Pb(8) et Pb(8') à la cote  $z'$  [Fig. 3(b)] et deux sites ayant approximativement les mêmes coordonnées  $x'$  et  $y'$  et situés à la cote  $z' + \frac{1}{2}$ . Le miroir  $b$  fait correspondre les sites équivalents Pb(8) et Pb(8') et le vecteur qui les joint est voisin de  $(a+b)/2$ . Il en est de même pour les sites en  $z' + \frac{1}{2}$ . La structure moyenne, comporte donc un voisinage de Pb(8), quatre positions occupées à 25% et deux à deux symétriques par rapport au miroir  $m(x=0)$ . Comme pour Pb(7), il n'a pas été possible de déterminer avec précision ces 4 positions. Mais pour obtenir des facteurs d'agitation thermique raisonnables, nous avons dû remplacer ces 4 positions par un ensemble de 2 positions occupées à 50% symétriques par rapport au miroir  $m$ . Les atomes de plomb correspondants sont dans des cavités pentagonales qui présentent en première approximation un plan de symétrie perpendiculaire à  $a$ : l'abscisse  $x$  du site Pb(8) dans la structure moyenne, est une mesure de la distance des atomes de plomb correspondants, au plan de symétrie de la cavité qu'ils occupent.

La même situation se retrouve avec le site Pb(9). Dans ce cas, la cavité pentagonale est plus aplatie et on

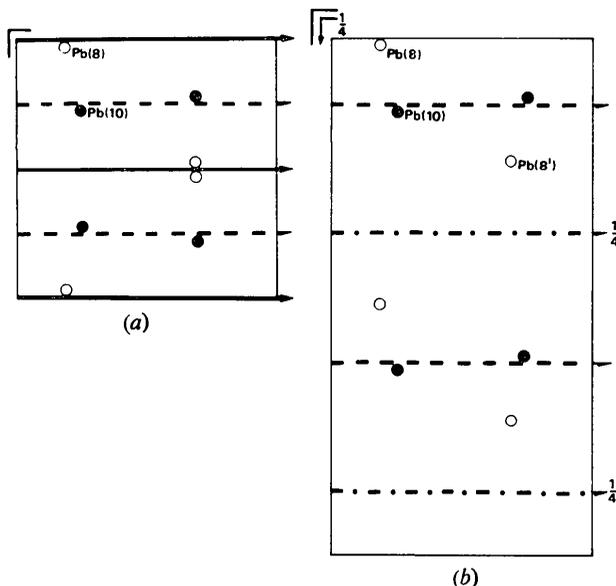


Fig. 3. Relations entre la structure moyenne et la structure réelle. (a) Sous maille  $abc$ . G.S.:  $Cm2m$ . Représentation des sites Pb(8), Pb(10) et des sites équivalents (occupés à 50%). (b) Maille vraie  $2a b 2c$ . G.S.:  $Bb2_1m$ . Représentation des sites Pb(8), Pb(10) et des sites équivalents (ces sites peuvent être occupés à 100%).

remarque que l'écart de l'atome de plomb par rapport au plan de symétrie de la cavité est trois fois plus important.

Le facteur d'agitation thermique calculé de l'atome Pb(10) est plus faible que celui des autres atomes de plomb. On peut en déduire que dans les cavités tétra-gonales, les atomes de plomb occupent toujours la même position par rapport aux atomes de niobium les plus proches, contrairement à ce que l'on observe dans les cavités pentagonales qui sont notablement plus grandes.

Dans la structure moyenne, une cavité tétra-gonale correspond à quatre cavités tétra-gonales indépendantes de la structure réelle. Dans l'ensemble, ces cavités sont occupées avec la probabilité  $\frac{1}{2}$ . Si dans la structure réelle, les cavités occupées sont ordonnées, une cavité tétra-gonale de la structure moyenne contiendra en fait 2 positions occupées avec la probabilité  $\frac{1}{4}$ . L'effet de moyenne aura alors moins d'influence sur le facteur d'agitation thermique calculé.

Les résultats obtenus avec le cristal maclé et l'échan-tillon dépourvu de domaine à  $90^\circ$  sont concordants. Ils permettent de résoudre la structure moyenne de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  orthorhombique en admettant que les atomes ont une cote  $z$  égale à 0 ou  $\frac{1}{2}$ . L'arrangement des atomes de niobium a été déterminé avec une bonne précision et semble être peu différent dans la structure moyenne et dans la structure réelle. Les cavités pentagonales sont toujours occupées par un atome de plomb décalé par rapport au centre dans la direction de l'axe ferro-électrique, alors que les cavités tétra-gonales sont occu-pées par un atome situé en leur centre.

Nous avons montré que la différence entre la densité électronique moyenne et la densité électronique réelle n'est importante que dans les cavités occupées par les atomes de plomb. Ces variations peuvent provenir

d'une mise en ordre des cavités tétra-gonales occupées ou des corrélations entre les déplacements réels des atomes à l'intérieur des cavités pentagonales. La déter-mination de la structure réelle de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  nécessite l'utilisation des réflexions de surstructure et est rendue délicate du fait de la très faible intensité de ces réflexions.

Nous remercions MM Desgardin & Raveau du Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide de Caen pour la préparation des cristaux et les fructueuses discussions relatives à cette étude.

#### Références

- ABRAHAMS, S. C., KURTZ, S. K. & JAMIESON, P. B. (1968). *Phys. Rev.* **172**, 551-553.  
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & MAHÉ, R. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 302-305.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 774-777.  
 FRANCOMBE, M. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 683-684.  
 FRANCOMBE, M. H. & LEWIS, B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 696-703.  
 GASPERIN, M. (1964). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **87**, 50-52.  
 GOODMAN, G. (1953). *J. Amer. Ceram. Soc.* **36**, 368-372.  
 HERBSTEIN, F. H. & KAPON, M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 244-245.  
 JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 5048-5057.  
 JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 4352-63.  
 MAGNÉLI, A. (1949). *Ark. Kem.* **1**, 213.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 ROTH, R. S. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 437.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 2210

## 9 $\alpha$ -Bromocortisol, a Weak Cortisol Derivative

BY CHARLES M. WEEKS AND WILLIAM L. DUAX

*Medical Foundation of Buffalo, 73 High Street, Buffalo, New York 14203, U.S.A.*

(Received 14 February 1973; accepted 3 April 1973)

9 $\alpha$ -Bromocortisol ( $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BrO}_3$ ) is hexagonal, space group  $P6_5$ ,  $a = 7.377$  (8),  $c = 61.23$  (6) Å,  $Z = 6$ ,  $M = 441.38$ ,  $D_c = 1.52$  g cm $^{-3}$  and  $D_m = 1.50$  g cm $^{-3}$  (by flotation). The A-ring orientation resembles that seen in cortisol and differs from the orientation observed in 9 $\alpha$ -fluorocortisol. This conformational feature may be correlated with glucocorticoid activity.

### Introduction

As part of a multidisciplinary investigation of steroid molecular structure and function involving synthesis, pharmacological testing (Zanati & Wolff,

1971), crystal structure determination (Weeks, Duax & Wolff, 1973), solution spectral analysis, and theoretical energy calculations (Kollman, Giannini, Duax, Rothenberg & Wolff, 1973), the crystal structure of 9 $\alpha$ -bromocortisol was solved from the three-