



Fig. 1. Bond lengths (Å) and valency angles (°) shown on a [010] projection of the copper complex.

the copper, oxygen and nitrogen atoms with respect to the a and b axes and an axis (c) perpendicular to these is $0.685x + 0.468y + 0.558z = 5.14$, all distances in Å). The deviations of the copper, oxygen and nitrogen atoms from the best plane are 0.02, 0.01, and 0.05 Å respectively.

The copper ion is surrounded by two nitrogen and two oxygen atoms at distances of approximately 2 Å and two double-bonded oxygen atoms of neighbouring complexes at an average distance of approximately 2.8 Å. These six atoms are at the corners of a distorted octahedron.

The differences in bond lengths and bond angles between the two halves of the copper complex are probably not significant.

The author is indebted to Dr C.G. Vonk for stimulating discussions and to Mr W. Keuning for writing the machine programs.

References

- DIJKGRAAF, C. (1964a). *Spectrochim. Acta*, **20**, 1227.
 DIJKGRAAF, C. (1964b). *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **2**, 422.

Acta Cryst. (1966). **20**, 590

Contribution à l'étude de la structure cristalline de LaAlO_3 . Par C. DE RANGO, G. TSOUCARIS et C. ZELWER, *Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (Seine et Oise), France*

(Reçu le 21 septembre 1965)

La structure cristalline de LaAlO_3 a récemment fait l'objet de plusieurs études au moyen de techniques différentes:

Spectroscopie optique (Couture, Brunetière, Forrat & Trévoux, 1963; Poole, 1964).

Résonance magnétique nucléaire et résonance paramagnétique électronique (Derighetti, Drumheller, Laves, Müller & Waldner, 1964).

Tous ces auteurs s'accordent pour conclure à la nécessité d'une connaissance précise de la structure afin d'expliquer de manière satisfaisante les propriétés optiques et magnétiques du cristal.

Geller & Bala (1956) ont déjà établi que ce cristal est rhomboédrique et ils ont constaté que le groupe le plus symétrique $R\bar{3}m$ était compatible avec leurs diagrammes de rayons X .

Dans une publication antérieure (de Rango, Tsoucaris & Zelwer, 1964) nous avons montré que l'ensemble de nos diagrammes de diffraction de rayons X et de diffraction des neutrons était compatible avec les groupes $R\bar{3}c$ et $R\bar{3}c$. Dans cette première étude, nous avons supposé que le groupe était $R\bar{3}c$ et cherché la valeur du seul paramètre variable dans ce cas: la coordonnée de l'oxygène x_0 . Nous avons trouvé $x_0 = 0,475$, valeur en bon accord avec les résultats publiés indépendamment par Derighetti *et al.* Les coordonnées relatives à cette hypothèse sont:

	x	y	z
Al	0	0	0
La	0	0	$\frac{1}{4}$
O	0,475	0	$\frac{1}{4}$

Dans la présente note, nous exposons les résultats des calculs conduits en prenant pour hypothèse le groupe le moins symétrique $R3c$. Les coordonnées atomiques variables sont les suivantes: $x_0, y_0, z_0; z_{La}$.

Compte tenu du petit nombre de réflexions indépendantes obtenues par le diagramme de diffraction des neutrons, et de la variation lente de leurs facteurs de structure en fonction des divers paramètres, nous n'avons pas pu appliquer la méthode des moindres carrés. Nous avons en conséquence mis au point un programme pour ordinateur IBM 7040 qui permet l'exploration systématique et automatique d'un grand nombre de structures, par le calcul simultané des intensités des raies du diagramme de diffraction neutronique et des réflexions indépendantes des diagrammes de rayons X.

L'étude complète à quatre dimensions à raison de dix valeurs par coordonnée aurait demandé 12 heures de calcul et l'analyse de 10^4 modèles structuraux. Un certain nombre de constatations a permis de subdiviser l'espace de dimension 4 en sous-espaces de dimension inférieure:

1°. En raison du groupe spatial choisi, l'oxygène est le seul atome qui contribue aux intensités des réflexions d'indices $l=2n+1$. Ces intensités sont donc indépendantes de z_{La} .

2°. L'oxygène étant le seul atome en position générale, l'examen de la formule du facteur de structure montre que les intensités de ces mêmes réflexions sont indépendantes de z_0 .

Dans une première étape nous avons cherché à déterminer les coordonnées x_0 et y_0 par l'étude des intensités des réflexions d'indices $l=2n+1$. Etant donné que deux positions atomiques symétriques par rapport à l'axe des x

ou par rapport au miroir c représentent des structures équivalentes, nous avons fait varier x_0 de 0,50 à 0,46 et y_0 de 0 à 0,30 avec un pas de 0,005.

Nous avons constitué des tableaux analogues au Tableau 1 qui représentent pour chaque groupe de réflexions la variation de la somme des intensités en fonction des deux coordonnées. L'ensemble de ces tableaux montre que pour toutes les réflexions d'indices $l=2n+1$ introduites dans le calcul les valeurs des coordonnées x_0 et y_0 qui conduisent à un accord satisfaisant entre les intensités observées F_o^2 et les intensités calculées F_c^2 , sont liées avec une bonne approximation par la relation:

$$2x - y = 0,95.$$

Cette équation correspond à une droite parallèle au miroir c d'indice $2\bar{1}0$. Nous remarquons la variation très rapide des facteurs de structure lorsqu'on s'éloigne de cette droite.

En tenant compte de cette relation, nous avons dans une deuxième étape, calculé les intensités des autres raies du diagramme de poudre en faisant varier systématiquement les deux autres paramètres z_{La} et z_0 . Nous avons fait varier z_{La} de 0,27 à 0,20 et z_0 de 0,26 à 0,20 en prenant pour x_0 et y_0 les couples de valeurs indiqués dans le Tableau 2. Pour chaque réflexion les résultats ont été consignés dans des tableaux analogues au Tableau 1. Le Tableau 2 indique les résultats trouvés pour chaque couple de valeurs de x_0 et y_0 .

La raie correspondant aux réflexions 12.2 et 11.6 est particulièrement sensible aux variations des paramètres z_{La} et z_0 ; son intensité est très faible et nous avons cherché à la déterminer avec un soin particulier. Un diagramme de

Tableau 1. Variation des intensités calculées en fonction des coordonnées x_0 et y_0 pour la réflexion 12,5 du diagramme de neutrons ($F_o^2=2,70$)

x	y	0,000	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
0,470		3,86	4,45	5,10	5,82	6,70		
0,475		2,79	3,31	3,85	4,50	5,24	6,05	
0,480		1,81	2,26	2,77	3,35	4,07	4,74	
0,485		1,03	1,42	1,84	2,32	2,88	3,52	
0,490		0,49	0,75	1,07	1,46	1,95	2,43	
0,495		0,12	0,29	0,50	0,77	1,11	1,52	
0,500		0,00	0,03	0,13	0,28	0,52	0,81	

Tableau 2. Relations délimitant les domaines de variation des quatre paramètres à l'intérieur desquels l'accord entre $(F_o^2)_{hkl}$ et $(F_c^2)_{hkl}$ est satisfaisant. Pour $y_0 > 0,005$ et $y_0 < -0,005$, cet accord n'est plus possible

x_0, y_0	Domaine de variations de z_{La} et de z_0
$x_0 = 0,4725$ $y_0 = -0,005$	$0,225 \leq z_{La} \leq 0,240$ et $0,005 \leq z_{La} - z_0 \leq 0,010$
$x_0 = 0,475$ $y_0 = 0,000$	$0,225 \leq z_{La} \leq 0,230$ et $0,010 \leq z_{La} - z_0 \leq 0,015$ ou $0,235 \leq z_{La} \leq 0,245$ et $0,005 \leq z_{La} - z_0 \leq 0,010$ ou $z_{La} = 0,25$ $z_0 = 0,25$
$x_0 = 0,4775$ $y_0 = 0,005$	$0,230 \leq z_{La} \leq 0,245$ et $0,005 \leq z_{La} - z_0 \leq 0,010$

diffraction neutronique (Centre d'Études Nucléaires de Saclay, P. Mériel) a été spécialement réalisé avec une fente antidivergente $\alpha=2/400$. Mais il ne nous a pas été possible d'évaluer la contribution d'harmonique $\lambda/2$ avec une bonne précision car la région correspondant aux réflexions 24.4, 22.12 comporte un grand nombre de raies dont les pics se superposent. Nous avons pu toutefois limiter la valeur de cette intensité de la manière suivante:

$$0,20 \leq (F_0^2)_{12,2} + (F_0^2)_{11,6} \leq 0,40 .$$

Il résulte de cette étude que les données expérimentales dont nous disposons actuellement ne sont pas suffisantes pour déterminer sans ambiguïté toutes les coordonnées. Néanmoins, notre étude permet d'exclure d'une façon cer-

taine un grand nombre de modèles structuraux. Nous constatons aussi, que si l'on admet le groupe $R\bar{3}c$, les valeurs que nous avons données en 1964 vérifient les relations décrites dans la présente note.

Références

- COUTURE, L., BRUNETIÈRE, F., FORRAT, F. & TRÉVOUX, F. (1963). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **252**, 3046.
 DERIGHETTI, B., DRUMHELLER, J. E., LAVES, F., MÜLLER, K. A. & WALDNER, F. (1964). *Acta Cryst.* **18**, 557.
 GELLER, S. & BALA, V. B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1019.
 POOLE, C. P. (1964). *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1169.
 RANGO, C. DE, TSOUCARIS, G. & ZELWER, C. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **259**, 1537.

Acta Cryst. (1966). **20**, 592

Weighting factors in image-seeking methods*. By ROBERT A. JACOBSON and LLOYD J. GUGGENBERGER, *Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, Iowa, U.S.A.*

(Received 4 July 1965 and in revised form 19 October 1965)

One of the more popular methods of extracting information from a Patterson function involves using an image-seeking or Patterson superposition technique in conjunction with the minimum function. The purpose of this technique is to reduce the number of peaks in the Patterson function leaving, in the limit, a single image of the structure. More specifically, the minimum function, $M(\mathbf{u})$, is given by

$$M_1(\mathbf{u}) = \text{Min}[P(\mathbf{u}), w_1 P(\mathbf{u} - \mathbf{s}_1)] \quad (1)$$

where $P(\mathbf{u})$ is the three-dimensional Patterson function and $P(\mathbf{u} - \mathbf{s}_1)$ is the Patterson function shifted by the vector \mathbf{s}_1 , which for a rational superposition is an interatomic vector; w_1 is a weighting factor. Weighting factors have been included by other investigators (Buerger, 1959; Simpson, Dobrott & Lipscomb, 1965) in their image-seeking functions, but it is our feeling that the full usefulness of these weighting factors has not been realized, and some further comments in this regard are in order.

Consider an acentric structure of n atoms with atom i at \mathbf{r}_i having scattering power f_i . The corresponding Patterson function will consist of $n^2 - n$ peaks at $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ with strengths $f_i f_j$. If some single vector \mathbf{s}_1 is chosen as the shift vector and the minimum taken of the Patterson values at $P(\mathbf{u})$ and $P(\mathbf{u} - \mathbf{s}_1)$, it is well known that the resulting minimum function ideally has $2n - 2$ peaks describing the structure and its inverse related by the center of symmetry at the midpoint of \mathbf{s}_1 . If the weighting factor is not included in equation (1) and one minimization is done with $\mathbf{s}_1 = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$, and if $M(f_a, f_b)$ means take the minimum of f_a and f_b , then each point in the structure image is weighted as $f_i M(f_a, f_b)$ where $i=0, \dots, n$ except when $i=a$ or b in which case the weight is $f_a f_b$. In the inverse image for $i \neq a$ or b , each point is weighted as $f_i M(f_b, f_a)$. Clearly the structure and its inverse are now weighted equally, and in a structure of any complexity there would be no way of distinguishing between the two images.

Suppose the scattering power of atom a is somewhat greater than atoms b, c, \dots, n ; now the structure contains one heavy atom (H) and many light atoms (L) such that $f_a = f_H$ and $f_b, f_c, \dots, f_n = f_L$ (Fig. 1). In this case the structure image and its inverse would be weighted according to the smallest scattering power giving, in the general case, $f_i f_L$ as illustrated in Fig. 2(a); also, a poor peak to background ratio would result as pointed out by Buerger (1959). If the weighting factor is included in equation (1) the structure image would be weighted as $f_i M(f_H, w_1 f_L)$ for all i . The inverse is now weighted as $f_i M(f_L, w_1 f_H)$ for $i=0, \dots, n$ except for $i=a$ or b ; the points for $i=a$ or b belong to the structure image and are weighted accordingly. Since the scattering power of atom a is greater than that of atom b , the weighting factor can be set equal to f_a/f_b (f_H/f_L) so that the structure image is weighted by the largest weight giving $f_i f_H$, and its inverse by the smallest weight giving $f_i f_L$. The result of including such a weighting factor in the superposition function is shown in Fig. 2(b). It is evident that the center of symmetry along the shift vector has now been destroyed since the peak heights of the structure image are higher than those of the related inverse image. Also in general the peak to background contrast has been improved.

Because of overlap and multiple vectors in complex problems, it is usually necessary to do several superpositions. In particular, if there is one heavy atom in a structure in a symmetry group of order p , initially $p-1$ superpositions would be done with the shift vectors being the $p-1$ HH vectors. Any further superpositions, p at a time, would most logically involve shift vectors of the HL type where the weighting factors should be included. Generally, this procedure can be expressed as

$$M_n(\mathbf{u}) = \text{Min}[P(\mathbf{u}), w_1 P(\mathbf{u} - \mathbf{s}_1), \dots, w_n P(\mathbf{u} - \mathbf{s}_n)] . \quad (2)$$

For a given structure the best choice of \mathbf{s} may depend on many factors, but let it suffice to say that the shift vectors would be chosen here as in the ordinary superposition

* Work was performed at the Ames Laboratory of the U.S. Atomic Energy Commission. Contribution No. 1751.