

◎プログラム REFLEX の実行例

Microsoft Windows [Version 6.0.6000]

Copyright (c) 2006 Microsoft Corporation. All rights reserved.

c:\¥xbin> reflex ←プログラム **reflex.exe** を実行する。

```
*****
*
*          Computer Program REFLEX (ver. 2.00) for
*          Preparing Initial Parameters Used
*          in WPPF (ver. 3.00) and PFLS (ver. 5.00)
*
*          By H. Toraya
*
*****
```

Select:

- 0: generate a new dataset of l.s. parameters
- 1: change l.s. parameters in old dataset
- 2: calculation of scattering angles
- 3: terminate job

0 ←最小二乗法 (l.s.) で最適化するパラメータの新しいデータセットを作成するの 0 を選択する。

Enter job title (memorandum in max. 70 characters)

←Job のタイトルを適当に入力します (入力しなくても可)。

----- Input the information about the radiation -----

Select:

- 0: input the information from key board
- 1: get the information from intensity data file
(mode 1 is permitted when you have the file)

0 ←キーボードからデータを入力するを選択します。

Select a type of radiation used:

0: Ka1 + Ka2 doublet

1: Ka1 singlet

2: monochromatized synchrotron radiation

0 ←入射X線の種類を選択します。ここでは、一般的な装置である $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の2重線を選択しています。(入射側にモノクロメーターが付属している装置は1を選択します。)

Select a wavelength(s)

0:Cu, 1:Cr, 2:Fe, 3:Co, 4:Mo, 5:Ag, 6: arbitrary wavelength.

0 ←X線の波長を選択します。ここでは、Cuを選択しています

----- Set a 2-theta range of reflection data -----

Input low- and high-angle limits of the 2theta range.

10

130 ←Rietveld法で解析する 2θ 範囲を入力します。まず開始角度を入力し、次に終了角度を入力します。ここでは、 $2\theta = 10 \sim 130^\circ$ を解析範囲として設定しています。(皆さんの測定したX線回折データの範囲に依存します。)

----- Input crystal data -----

Input the number of components in the sample

(the maximum number of components = 5)

4 ←解析するデータに含まれる成分数を入力します。今回は非晶質を入れて5成分ですが、非晶質は当然ながら結晶構造がありませんので、それを除いた4を入力します。

Table. Laue Groups

1: Triclinic (-1)

2: Monoclinic 1st (2/m)

3: Monoclinic 2nd (2/m)

4: Orthorhombic (mmm)

- 5: Tetragonal (4/m)
- 6: Tetragonal (4/mmm)
- 7: Trigonal (-3)
- 8: Trigonal (-3m1)
- 9: Trigonal (-31m)
- 10: Rhombohedral (-3)
- 11: Rhombohedral (-3m)
- 12: Hexagonal (6/m)
- 13: Hexagonal (6/mmm)
- 14: Cubic (m-3)
- 15: Cubic (m-3m)

16: Search in database

Input number of Laue group for 1th component.

14 ←ここでは、ラウエ群を入力します。ここでは、第1成分をYttriaとするとCubic($m\bar{3}$)なので、14を選択します。

Extinction rules (input number for each type of reflection)

For hkl reflectins:

- 0: non
- 1: $h+k+l = 2n$
- 2: $k+l = 2n$
- 3: $h+l = 2n$
- 4: $h+k = 2n$
- 5: $h+k, k+l, l+h = 2n$
- 6: $-h+k+l = 3n$
- 7: $h-k+l = 3n$
- 8: $h-k = 3n$

1 ←ここから、消滅則を入力します。「International Tables for Crystallography Vol. A Space-Group Symmetry」に載っている回折条件(Reflection conditions)をここから入力します。ここで、Yttriaの場合、上記デブール (Third, revised Ed.) の p. 623 の右上に掲載されています。

For 0kl reflectins:

0: non

1: $k+l = 2n$

2: $k+l = 4n$

3: $k = 2n$

4: $l = 2n$

5: $k, l = 2n$

5

For h0l reflectins:

0: non

1: $h+l = 2n$

2: $h+l = 4n$

3: $h = 2n$

4: $l = 2n$

5: $h, l = 2n$

0 ←該当する条件がないので、0を入力します。

For hk0 reflectins:

0: non

1: $h+k = 2n$

2: $h+k = 4n$

3: $h = 2n$

4: $k = 2n$

5: $h, k = 2n$

0

For h00 reflectins:

0: non

1: $h = 2n$

2: $h = 4n$

1

For $0k0$ reflectins:

- 0: non
- 1: $k = 2n$
- 2: $k = 4n$

0

For $00l$ reflectins:

- 0: non
- 1: $l = 2n$
- 2: $l = 4n$
- 3: $l = 3n$
- 4: $l = 6n$

0

For hhl reflectins:

- 0: non
- 1: $2h+l = 2n$
- 2: $2h+l = 4n$
- 3: $l = 3n$
- 4: $l = 2n$
- 5: $h, l = 2n$
- 6: $h+l = 2n$

4

For $h-hl$ reflectins:

- 0: non
- 1: $h-h+l = 2n$
- 2: $2h+l = 6n$
- 3: $2h+l = 3n$
- 4: $l = 2n$

0

Input unit cell parameters, a.

10.604 ←格子定数を入力します。この値は、最小二乗法で最適化するパラメータの初期値ですから、正確な値である必要はなく、ICDD (旧JCPDS) のカードデータ等をÅ単位で入力してください。Yttriaの格子定数は $a=10.604(\text{\AA})$ です。

Table. Laue Groups

- 1: Triclinic ($\bar{1}$)
- 2: Monoclinic 1st ($2/m$)
- 3: Monoclinic 2nd ($2/m$)
- 4: Orthorhombic (mmm)
- 5: Tetragonal ($4/m$)
- 6: Tetragonal ($4/mmm$)
- 7: Trigonal ($\bar{3}$)
- 8: Trigonal ($\bar{3}m1$)
- 9: Trigonal ($\bar{3}1m$)
- 10: Rhombohedral ($\bar{3}$)
- 11: Rhombohedral ($\bar{3}m$)
- 12: Hexagonal ($6/m$)
- 13: Hexagonal ($6/mmm$)
- 14: Cubic ($m\bar{3}$)
- 15: Cubic ($m\bar{3}m$)

16: Search in database

Input number of Laue group for 2th component.

13 ←第2成分をZinciteとしています。

Extinction rules (input number for each type of reflection)

For hkl reflectins:

- 0: non
- 1: $h+k+l = 2n$
- 2: $k+l = 2n$

- 3: $h+l = 2n$
- 4: $h+k = 2n$
- 5: $h+k, k+l, l+h = 2n$
- 6: $-h+k+l = 3n$
- 7: $h-k+l = 3n$
- 8: $h-k = 3n$

0

For 0kl reflectins:

- 0: non
- 1: $k+l = 2n$
- 2: $k+l = 4n$
- 3: $k = 2n$
- 4: $l = 2n$
- 5: $k, l = 2n$

0

For h0l reflectins:

- 0: non
- 1: $h+l = 2n$
- 2: $h+l = 4n$
- 3: $h = 2n$
- 4: $l = 2n$
- 5: $h, l = 2n$

0

For hk0 reflectins:

- 0: non
- 1: $h+k = 2n$
- 2: $h+k = 4n$
- 3: $h = 2n$
- 4: $k = 2n$
- 5: $h, k = 2n$

0

For h00 reflectins:

- 0: non
- 1: $h = 2n$
- 2: $h = 4n$

0

For 0k0 reflectins:

- 0: non
- 1: $k = 2n$
- 2: $k = 4n$

0

For 00l reflectins:

- 0: non
- 1: $l = 2n$
- 2: $l = 4n$
- 3: $l = 3n$
- 4: $l = 6n$

1

For hhl reflectins:

- 0: non
- 1: $2h+l = 2n$
- 2: $2h+l = 4n$
- 3: $l = 3n$
- 4: $l = 2n$
- 5: $h, l = 2n$
- 6: $h+l = 2n$

4

For h-hl reflectins:

- 0: non
- 1: $h-h+1 = 2n$
- 2: $2h+1 = 6n$
- 3: $2h+1 = 3n$
- 4: $1 = 2n$

0

Input unit cell parameters, a and c.

3.243 ←格子定数aを入力します。

5.195 ←格子定数cを入力します。

Table. Laue Groups

- 1: Triclinic (-1)
- 2: Monoclinic 1st (2/m)
- 3: Monoclinic 2nd (2/m)
- 4: Orthorhombic (mmm)
- 5: Tetragonal (4/m)
- 6: Tetragonal (4/mmm)
- 7: Trigonal (-3)
- 8: Trigonal (-3m1)
- 9: Trigonal (-31m)
- 10: Rhombohedral (-3)
- 11: Rhombohedral (-3m)
- 12: Hexagonal (6/m)
- 13: Hexagonal (6/mmm)
- 14: Cubic (m-3)
- 15: Cubic (m-3m)

16: Search in database

Input number of Laue group for 3th component.

6 ←第3成分を Anatase としています。

Extinction rules (input number for each type of reflection)

For hkl reflectins:

- 0: non
- 1: $h+k+l = 2n$
- 2: $k+l = 2n$
- 3: $h+l = 2n$
- 4: $h+k = 2n$
- 5: $h+k, k+l, l+h = 2n$
- 6: $-h+k+l = 3n$
- 7: $h-k+l = 3n$
- 8: $h-k = 3n$

1

For 0kl reflectins:

- 0: non
- 1: $k+l = 2n$
- 2: $k+l = 4n$
- 3: $k = 2n$
- 4: $l = 2n$
- 5: $k, l = 2n$

1

For h0l reflectins:

- 0: non
- 1: $h+l = 2n$
- 2: $h+l = 4n$
- 3: $h = 2n$
- 4: $l = 2n$
- 5: $h, l = 2n$

0

For hk0 reflectins:

- 0: non
- 1: $h+k = 2n$
- 2: $h+k = 4n$
- 3: $h = 2n$
- 4: $k = 2n$
- 5: $h, k = 2n$

5

For h00 reflectins:

- 0: non
- 1: $h = 2n$
- 2: $h = 4n$

1

For 0k0 reflectins:

- 0: non
- 1: $k = 2n$
- 2: $k = 4n$

0

For 00l reflectins:

- 0: non
- 1: $l = 2n$
- 2: $l = 4n$
- 3: $l = 3n$
- 4: $l = 6n$

2

For hhl reflectins:

- 0: non
- 1: $2h+l = 2n$

$$2: 2h+1 = 4n$$

$$3: l = 3n$$

$$4: l = 2n$$

$$5: h, l = 2n$$

$$6: h+1 = 2n$$

2

For h-hl reflections:

$$0: \text{non}$$

$$1: h-h+1 = 2n$$

$$2: 2h+1 = 6n$$

$$3: 2h+1 = 3n$$

$$4: l = 2n$$

0

Input unit cell parameters, a and c.

3.784

9.515

Table. Laue Groups

- 1: Triclinic (-1)
- 2: Monoclinic 1st (2/m)
- 3: Monoclinic 2nd (2/m)
- 4: Orthorhombic (mmm)
- 5: Tetragonal (4/m)
- 6: Tetragonal (4/mmm)
- 7: Trigonal (-3)
- 8: Trigonal (-3m1)
- 9: Trigonal (-31m)
- 10: Rhombohedral (-3)
- 11: Rhombohedral (-3m)
- 12: Hexagonal (6/m)

13: Hexagonal (6/mmm)

14: Cubic (m-3)

15: Cubic (m-3m)

16: Search in database

Input number of Laue group for 4th component.

8 ← 第4成分を内部標準物質の Corundum としています。

Extinction rules (input number for each type of reflection)

For hkl reflectins:

0: non

1: $h+k+l = 2n$

2: $k+l = 2n$

3: $h+l = 2n$

4: $h+k = 2n$

5: $h+k, k+l, l+h = 2n$

6: $-h+k+l = 3n$

7: $h-k+l = 3n$

8: $h-k = 3n$

6

For 0kl reflectins:

0: non

1: $k+l = 2n$

2: $k+l = 4n$

3: $k = 2n$

4: $l = 2n$

5: $k, l = 2n$

0

For h0l reflectins:

0: non

1: $h+l = 2n$
 2: $h+l = 4n$
 3: $h = 2n$
 4: $l = 2n$
 5: $h, l = 2n$

0

For $hk0$ reflectins:

0: non
 1: $h+k = 2n$
 2: $h+k = 4n$
 3: $h = 2n$
 4: $k = 2n$
 5: $h, k = 2n$

0

For $h00$ reflectins:

0: non
 1: $h = 2n$
 2: $h = 4n$

0

For $0k0$ reflectins:

0: non
 1: $k = 2n$
 2: $k = 4n$

0

For $00l$ reflectins:

0: non
 1: $l = 2n$
 2: $l = 4n$

3: $l = 3n$

4: $l = 6n$

4

For hhl reflectins:

0: non

1: $2h+l = 2n$

2: $2h+l = 4n$

3: $l = 3n$

4: $l = 2n$

5: $h, l = 2n$

6: $h+l = 2n$

3

For h-hl reflectins:

0: non

1: $h-h+l = 2n$

2: $2h+l = 6n$

3: $2h+l = 3n$

4: $l = 2n$

4

Input unit cell parameters, a and c.

4.759

12.991

Input 0 or n:

0: sample contains no SRM for angle calibration

n: the nth component is the SRM

0 ←シリコン等を内部標準(SRM)として格子定数を WPPD 法で精密化する場合は、SRM が第何成分かを指定しますが、今回は定量分析が目的ですので、0 を入力します。

For 1th component:

Select angular resolution of intensity data.

-1: ultra-sharp (FWHM-minimum = 0.05 deg)
0: sharp (" = 0.10 deg)
1: medium (" = 0.20 deg)
2: broad (" = 0.30 deg)

0 ←第1成分の回折データの角度分解能を入力します。回折ピークの形状がシャープであれば、0を入力します。Ultra-sharp は放射光データの場合です。ピーク形状が幅広の場合は、medium や broad を選択してください。この選択にてピーク形状の各種パラメータの初期値が変わります。(リートベルト法では非線形最小二乗法にて各種パラメータを最適化しますが、初期パラメータ値が真の値から大きく外れていると最小二乗サイクルが発散して解が求まりません。初期値をなるべく真の値に近く設定することが必要です。ただし、多種のパラメータの初期値を設定するのは困難ですから、プログラム PFLS では、ピーク形状により4種類の初期値のセットが準備されています。)

For 2th component:

Select angular resolution of intensity data.

-1: ultra-sharp (FWHM-minimum = 0.05 deg)
0: sharp (" = 0.10 deg)
1: medium (" = 0.20 deg)
2: broad (" = 0.30 deg)

0

For 3th component:

Select angular resolution of intensity data.

-1: ultra-sharp (FWHM-minimum = 0.05 deg)
0: sharp (" = 0.10 deg)
1: medium (" = 0.20 deg)
2: broad (" = 0.30 deg)

0

For 4th component:

Select angular resolution of intensity data.

-1: ultra-sharp (FWHM-minimum = 0.05 deg)
0: sharp (" = 0.10 deg)
1: medium (" = 0.20 deg)
2: broad (" = 0.30 deg)

0

1) Title line

2) Wavelength(s) and two-theta range for generating indices

Lambda1 = 1.540562, Lambda2 = 1.544390, I(Ka2)/I(Ka1) = .497
2-th(start) = 10.000, 2-th(end) = 130.000

3) Crystallographic information

The number of components in the sample = 4

Laue group : Cubic (m-3) and Extinction rules:

※プログラムのバグで、下記の3行の情報は誤って表示されます。

hkl : $h+k+l = 2n$	0kl : non	h0l : $h, l = 2n$
hk0 : non	h00 : non	0k0 : $k = 2n$
00l : non	hhl : non	h-hl: $l = 2n$

Laue group : Hexagonal (6/mmm) and Extinction rules:

hkl : non	0kl : non	h0l : non
hk0 : non	h00 : non	0k0 : non
00l : $l = 2n$	hhl : non	h-hl: $l = 2n$

Laue group : Tetragonal (4/mmm) and Extinction rules:

hkl : $h+k+l = 2n$	0kl : non	h0l : $h+l = 2n$
hk0 : $h, k = 2n$	h00 : non	0k0 : $k = 2n$
00l : $l = 4n$	hhl : non	h-hl: $2h+l = 6n$

Laue group : Trigonal ($-3m1$) and Extinction rules:

$hkl : -h+k+l = 3n$	$0kl : \text{non}$	$h0l : \text{non}$
$hk0 : \text{non}$	$h00 : \text{non}$	$0k0 : \text{non}$
$00l : l = 6n$	$hhl : l = 2n$	$h-hl : 2h+l = 3n$

4) Global and Profile modelings

※以下の情報の解説を簡単に示します。詳細はマニュアル「改訂版 PRO-FIT, WPPF および
関連プログラムの使用法」の p. 17 を参照ください。

Background Function : 5th order polynomial function ←バックグラウンド関数に 5
次の多項式を設定

Peak-Shift Correct. : only for 2theta-zero ←ピーク位置の補正

Std. Ref. Mat. (SRM) : no SRM ←格子定数精密化のための内部標準(SRM)の指定

Radiation : $K\alpha_1 + K\alpha_2$ doublet ← $K\alpha_2$ 重線

$I(K\alpha_2)/I(K\alpha_1)$: fix in the l.s. ← $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比を固定

Profile Function : the pseudo-Voigt function ←ピークプロファイルの形状を近
似するプロファイル関数として
擬ヴォイド関数を設定

Constraint on FWHM : the same FWHM for all compo. ←全ての成分においてプロファ
イル形状のパラメータの一つ
である半値幅 (FWHM) の値に関
する拘束条件。初期値は全ての
成分で同じ FWHM 値とする拘束
条件となる。

Profile Asymmetry : asymmetric width & tail ←ピークプロファイルの非対称性の
モデル化 (ピーク幅と裾)。

Asymmetry of Width : 2theta-dependent ←ピーク幅の非対称性は角度 (2θ) 依存

Asymmetry of Tail : 2theta-dependent ←ピーク裾の非対称性は角度 (2θ) 依存

5) Parameter valuse

6) Reflection table

----- Change of the present model -----

Input number on the left shoulder

if you like to change the present model.

Input 0 (zero) when you do not change.

Warning ! Integrated intensity data will be set to zero

if you chose number 2 or 3.

4 ←入力ミスの修正や初期値を変更したい場合は、上記表の番号(1~6)を入力して訂正します。ここでは、半値幅(FWHM)の拘束条件を外すために4を入力します。(4成分とも異なる化学組成の化合物であり、全ての成分のピーク形状も異なることから半値幅(FWHM)を同じ値に拘束することに意味がないので拘束条件を外します。ただし、非線形最小二乗法における常套手段として、解の発散を防ぐことを目的に精密化するパラメータの数を減らし、半値幅(FWHM)を解析の初期段階には拘束することがあります。パラメータの値が真の解に近づいた時点で、拘束を解き、最終的には個々独立に精密化を行います。)

----- Changes of global and profile model -----

Background Function : 5th order polynomial function

Peak-Shift Correct. : only for 2theta-zero

Std. Ref. Mat. (SRM) : no SRM

Radiation : Ka1 + Ka2 doublet

I(Ka2)/I(Ka1) : fix in the l.s.

Profile Function : the pseudo-Voigt function

Constraint on FWHM : the same FWHM for all compo. ←これを変更します。

Profile Asymmetry : asymmetric width & tail

Asymmetry of Width : 2theta-dependent

Asymmetry of Tail : 2theta-dependent

Enter number (> 0) of the model to be changed.

0:OK, 1:BgF, 2:PSC, 3:SRM, 4:RDA, 5:I2/I1,

6:PrF, 7:CFW, 8:PA, 9:AsW, 10:AsT.

7 ←半値幅の拘束(このプログラムではCFWと略しています)を入力します。

Enter number for Constraint on FWHM

0 : the same FWHM for all compo.

1 : the same FWHM for the first 4 component(s)

2 : different FWHM for all compo.

2 ←全ての成分で異なる半値幅とする を選択します。

----- Changes of global and profile model -----

Background Function : 5th order polynomial function

Peak-Shift Correct. : only for 2theta-zero

Std. Ref. Mat. (SRM) : no SRM

Radiation : Ka1 + Ka2 doublet

I(Ka2)/I(Ka1) : fix in the 1.s.

Profile Function : the pseudo-Voigt function

Constraint on FWHM : different FWHM for all compo. ←半値幅の拘束条件が変更されました。

Profile Asymmetry : asymmetric width & tail

Asymmetry of Width : 2theta-dependent

Asymmetry of Tail : 2theta-dependent

Enter number (> 0) of the model to be changed.

0:OK, 1:BgF, 2:PSC, 3:SRM, 4:RDA, 5:I2/I1,

6:PrF, 7:CFW, 8:PA, 9:AsW, 10:AsT.

0 ←変更がなければ0を入力します。

1) Title line

2) Wavelength(s) and two-theta range for generating indices

Lambda1 = 1.540562, Lambda2 = 1.544390, I(Ka2)/I(Ka1) = .497

2-th(start) = 10.000, 2-th(end) = 130.000

3) Crystallographic information

The number of components in the sample = 4

Laue group : Cubic (m-3) and Extinction rules:

hkl : $h+k+l = 2n$	0kl : non	h0l : $h, l = 2n$
hk0 : non	h00 : non	0k0 : $k = 2n$
00l : non	hhl : non	$h-hl: l = 2n$

Laue group : Hexagonal (6/mmm) and Extinction rules:

hkl : non	0kl : non	h0l : non
hk0 : non	h00 : non	0k0 : non
00l : $l = 2n$	hhl : non	$h-hl: l = 2n$

Laue group : Tetragonal (4/mmm) and Extinction rules:

hkl : $h+k+l = 2n$	0kl : non	h0l : $h+l = 2n$
hk0 : $h, k = 2n$	h00 : non	0k0 : $k = 2n$
00l : $l = 4n$	hhl : non	$h-hl: 2h+l = 6n$

Laue group : Trigonal (-3m1) and Extinction rules:

hkl : $-h+k+l = 3n$	0kl : non	h0l : non
hk0 : non	h00 : non	0k0 : non
00l : $l = 6n$	$hhl: l = 2n$	$h-hl: 2h+l = 3n$

4) Global and Profile modelings

Background Function : 5th order polynomial function
Peak-Shift Correct. : only for 2theta-zero
Std. Ref. Mat. (SRM) : no SRM
Radiation : Ka1 + Ka2 doublet
 $I(Ka2)/I(Ka1)$: fix in the 1.s.
Profile Function : the pseudo-Voigt function
Constraint on FWHM : different FWHM for all compo.
Profile Asymmetry : asymmetric width & tail
Asymmetry of Width : 2theta-dependent
Asymmetry of Tail : 2theta-dependent

5) Parameter valuse

6) Reflection table

----- Change of the present model -----

Input number on the left shoulder
if you like to change the present model.

Input 0 (zero) when you do not change.

Warning ! Integrated intensity data will be set to zero
if you chose number 2 or 3.

0 ←入力ミスをした場合は、上記表の番号 (1~6) を入力して訂正してください。

----- Output profile parameters -----

Select a file name:

-1:no output, 0:file A, 1:file B, 2:file C, 3:your option.

0 ←入力したデータをデータファイルとして書き出す際のファイル名を指定します。
ファイル名を指定したい場合は、3を選びます。この例では reflexa.dat というファイル名となります。

Profile parameters were written on a file: reflexa.dat

Select:

0: generate a new dataset of l.s. parameters
1: change l.s. parameters in old dataset
2: calculation of scattering angles
3: terminate job

3←プログラムの終了を選択します。

File name for printed output is /tmp/reflex.txt
Stop - Program terminated.

c:\xbin>