

振動共鳴・フェルミ共鳴・2原子分子

次の3項目について解説する。

- 1 . SFG 感受率の振動共鳴項とラマンテンソル
- 2 . フェルミ共鳴
- 3 . 2原子分子の SFG テンソル：分子固定系と表面固定系

1 . SFG 感受率の振動共鳴項とラマンテンソル

Y. R. Shen の教科書の 2.17 式 (p. 17) において SFG テンソルを想定し、状態 g を最低準位とした上で周波数 ω_2 の入射光と振動共鳴する項を拾い出すと、下のようになる。

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = -\left(\frac{e^3}{\hbar^2}\right) \sum_n \frac{(r_\gamma)_{ng}}{\omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \sum_{n'} \left[\frac{(r_\alpha)_{gn'}(r_\beta)_{n'n}}{\omega - \omega_{n'g} - i\Gamma_{n'g}} - \frac{(r_\alpha)_{n'n}(r_\beta)_{gn'}}{\omega + \omega_{n'n} - i\Gamma_{nn'}} \right] \quad (1-1)$$

これを Harris (*Chem. Phys. Lett.*, **141**, 350(1987)) にならって書き変えると、下式が得られる。

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \sum_v \frac{(-e r_\gamma)_{vg}}{\hbar(\omega_2 - \omega_{vg} + i\Gamma_{vib})} \sum_s \frac{1}{\hbar} \left[\frac{(e r_\alpha)_{gs}(e r_\beta)_{sv}}{\omega - \omega_{sg}} - \frac{(e r_\alpha)_{sv}(e r_\beta)_{gs}}{\omega + \omega_{sv}} \right] (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)}) \quad (1-2)$$

Harris の論文の (31) 式は右辺かぎカッコ内第 2 項の分母にタイプミスがある。また、式全体が上式の複素共役にとってある。全体の符号も以下で示す式と逆符号であるが、これは、 A_n を $(-e r_n)$ としないで $(e r_n)$ のままに取ったため、あるいは、密度行列とハミルトニアンを掛けたものの跡 (trace) を取る際のかけ算の順序が逆になっているためと思われる。

一方、Placzek の教科書 (正しくは博士論文の英訳版) 28 ページの (5.2) 式には、状態 v と状態 g の間のラマン遷移に対する散乱テンソルの成分を下式で与えている。

$$(\alpha_{\alpha\beta})_{vg} = \frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(e r_\beta)_{vs}(e r_\alpha)_{sg}}{\omega_{sv} - \omega} + \frac{(e r_\alpha)_{vs}(e r_\beta)_{sg}}{\omega_{sg} + \omega} \right] \quad (1-3)$$

よって、

$$(\alpha_{\alpha\beta})_{gv} = -\frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(e r_\alpha)_{sv}(e r_\beta)_{vg}}{\omega - \omega_{sg}} - \frac{(e r_\alpha)_{gs}(e r_\beta)_{sv}}{\omega + \omega_{sv}} \right] \quad (1-4)$$

上式からわかるように、ラマンテンソルと称されるものは振動状態に関して非対角である。すなわち、ラマンテンソルは量子力学的な意味での期待値ではない。即ち、エネルギーや分極率とは違って、分子の対称操作に対して不変ではない。

D. A. Long の教科書 ("*Raman Spectroscopy*", McGraw-Hill International, 1977, p. 114) では、ラマンテンソルの表式として下式が与えられている。

$$\begin{aligned} (\alpha_{\alpha\beta})_{vg} &= \frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(e r_\beta)_{vs}(e r_\alpha)_{sg}}{\omega_{sv} + \omega} + \frac{(e r_\alpha)_{vs}(e r_\beta)_{sg}}{\omega_{sg} - \omega} \right] \\ (\alpha_{\alpha\beta}^*)_{vg} &= \frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(e r_\alpha)_{gs}(e r_\beta)_{sv}}{\omega_{sv} + \omega} + \frac{(e r_\beta)_{gs}(e r_\alpha)_{sv}}{\omega_{sg} - \omega} \right] \end{aligned} \quad (1-5)$$

(1-2) ~ (1-5) 式により、SFG テンソルは下式のように表される。

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \sum_v \frac{(e r_\gamma)_{vg}}{\hbar(\omega_2 - \omega_{vg} - i\Gamma_{vib})} (\alpha_{\alpha\beta})_{gv} (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)}) \quad (1-6)$$

(密度行列項により反ストークスマン散乱では逆符号になるが、ダンピング項は符号が変わらない。) (6) 式を演算子を使った式に変えると、下式になる。

$$\begin{aligned}\beta_{\alpha\beta\gamma} &= \langle g | \hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma} | g \rangle \\ &= \sum_v \frac{(\hat{\alpha}_{\alpha\beta})_{gv} (\hat{\mu}_{\gamma})_{vg}}{h(\omega_2 - \omega_{vg} - i\Gamma_{vib})} (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)}) \\ &= \sum_v \frac{(\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma})_{gg}^R}{h(\omega_2 - \omega_{vg} - i\Gamma_{vib})} (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)})\end{aligned}\quad (1-7)$$

但し、下式のように定義する。

$$\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R = \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \hat{\mu}_{\gamma} \quad (1-8)$$

SFG に振動共鳴を示す項は、双極子演算子 $\hat{\mu}_{\gamma}$ とラマン演算子 $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ の両方が振動について非対角要素を持つものである。よって、この2つの演算子を下のように表す。

$$\hat{\mu}_{\gamma} = \sum_v (\partial\mu_{\gamma} / \partial q_v)_0 \hat{q}_v \equiv \sum_v \mu_{v\gamma}^0 \hat{q}_v \quad (1-9)$$

$$\hat{\alpha}_{\alpha\beta} = \sum_v (\partial\alpha_{\alpha\beta} / \partial q_v)_0 \hat{q}_v \equiv \sum_v \alpha_{v\alpha\beta}^0 \hat{q}_v \quad (1-10)$$

また、下の定義を導入する。

$$\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R \equiv \sum_{v,v'} \beta_{v,v'\alpha\beta\gamma}^0 \hat{q}_v \hat{q}_{v'} \quad (1-11)$$

(下で記すように、縮重振動では1つの振動モードに複数の振動演算子が当てはまる。上式はこのことを考慮した表式である。)

$\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R$ が基底状態 g に関して対角要素を持つときにのみ、すなわち、 $\hat{\mu}_{\gamma}$ と $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ が同じ振動モード間に行列要素をもつ時のみ、対応する振動共鳴が SFG スペクトルに観測される。このことは、赤外吸収とラマン散乱の両方に活性な振動モードだけが振動共鳴を示すことを意味する。振動ラマン散乱について知られている相互禁制則 (exclusion rule) により、分子または表面が対称中心 (反転対称) を持つ場合には、SFG スペクトルに振動共鳴が出ない。

群論の言葉を使った表現も記しておこう。同じ既約表現の積表現には、全対称表現が必ず含まれる。そして、 $\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R$ が分子の点群の全対称表現に属するときだけに、すなわち、 $\hat{\mu}_{\gamma}$ と $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ の積表現が全対称表現を含んでいるときにだけ、振動共鳴が現れる。対称性との関連については、「テンソル・対称性」フォルダの「SFG テンソルと対称性」ファイルおよび「基底とキャラクターテーブル」ファイルを参照されたい。

この問題を振動の縮重度によって分類すると、次のようになる。

縮重がない振動 q_{vs}

振動の対称性によらずその振動演算子の2乗 \hat{q}_{vs}^2 は全対称表現になる。しかし、線形吸収およびラマン散乱では、振動双極子およびラマンテンソルが振動モードと同じ既約表現に属するときだけに許容になる。

$$\hat{\beta}_{vs\alpha\beta\gamma}^R = \beta_{vs\alpha\beta\gamma}^0 \hat{q}_{vs}^2. \quad (1-12)$$

2重縮重振動 q_{vd}

同じ振動エネルギーを持ち互いに直交する振動座標を $q_{vd,a}$ と $q_{vd,b}$ とする。座標に関して2次の

演算子は、全対称の $q_{vd,a}^2 + q_{vd,b}^2$ と 2 重縮重かつ互いに直交する ($q_{vd,a}^2 - q_{vd,b}^2$, $q_{vd,a}q_{vd,b}$) に分けられる。よって、

$$\hat{\beta}_{vd\alpha\beta\gamma}^R = \beta_{vd\alpha\beta\gamma}^0 (\hat{q}_{vd,a}^2 + \hat{q}_{vd,b}^2) + \beta_{vd\alpha\beta\gamma}^1 \hat{q}_{vd,a} \hat{q}_{vd,b} . \quad (1-13)$$

後で記すように、右辺第 2 項は振動励起状態にある分子の SFG に寄与する。

3 重縮重振動 q_{vt}

互いに直交する振動座標を $q_{vt,1}$, $q_{vt,2}$, $q_{vt,3}$ とするとき、座標に関して 2 次の演算子は、全対称の $q_{vt,1}^2 + q_{vt,2}^2 + q_{vt,3}^2$ 、2 重縮重かつ直交する ($q_{vt,1}^2 + q_{vt,2}^2 - 2q_{vt,3}^2$, $q_{vt,1}^2 - q_{vt,2}^2$)、および 3 重縮重かつ直交する ($q_{vt,1}q_{vt,2}$, $q_{vt,1}q_{vt,3}$, $q_{vt,2}q_{vt,3}$) に分けられる。よって、

$$\hat{\beta}_{vt\alpha\beta\gamma}^R = \beta_{vt\alpha\beta\gamma}^0 (\hat{q}_{vt,1}^2 + \hat{q}_{vt,2}^2 + \hat{q}_{vt,3}^2) + \beta_{vt\alpha\beta\gamma}^1 (\hat{q}_{vt,1}\hat{q}_{vt,2} + \hat{q}_{vt,2}\hat{q}_{vt,3} + \hat{q}_{vt,1}\hat{q}_{vt,3}) . \quad (1-14)$$

SFG の振動共鳴に対する選択則により、T 対称では A、E、F 振動モード、 T_d 対称では A_1 、E、 F_2 振動モードがラマン活性であるが、このうち前者では F 振動モード、後者では F_2 振動モードだけが SFG 活性である。

無次元の振動座標を用いると、振動座標の行列要素は下式のように与えられる (H. H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 90(1951) 参照)。

(1 重縮重)

$$\langle v_s | q_s | v_s - 1 \rangle = \langle v_s - 1 | q_s | v_s \rangle = \sqrt{v_s / 2} ,$$

よって

$$\begin{aligned} \langle v_s | q_s | v_s + 1 \rangle \langle v_s + 1 | q_s | v_s \rangle &= (v_s + 1) / 2 \\ \langle v_s | q_s | v_s - 1 \rangle \langle v_s - 1 | q_s | v_s \rangle &= v_s / 2 \end{aligned} \quad (1-15)$$

(2 重縮重)

H. H. Nielsen は、円筒座標系により $q_d^\pm = (q_{da} \pm iq_{db}) = r \exp(\pm i\chi_d)$ とおいて、xy 面内で右回りと左回りの座標を使った定式を示した。振動量子数は動径に対する量子数 v_d と (振動に起因する) 回転の量子数、 l_d である。ここで、 $l_d = v_d, v_d - 2, \dots, 0$ or $1, \dots, -v_d$ 、トータルで $v_d + 1$ 個であり、 $l_d = 0$ は全対称種の基底に、それ以外は正負のペアで 2 重縮重種の基底になる。そして行列要素は下のようになる (オリジナルペーパーには $q_{da} = r \cos\chi_d$, $q_{db} = r \sin\chi_d$ とおいて $r \exp(\pm i\chi_d)$ の行列要素が記されている)。

$$\begin{aligned} \langle v_d, l_d | q_d^- | v_d - 1, l_d + 1 \rangle &= \langle v_d - 1, l_d + 1 | q_d^+ | v_d, l_d \rangle = \sqrt{(v_d - 1 - l_d) / 2} \\ \langle v_d, l_d | q_d^+ | v_d - 1, l_d - 1 \rangle &= \langle v_d - 1, l_d - 1 | q_d^- | v_d, l_d \rangle = \sqrt{(v_d + 1 - l_d) / 2} \end{aligned} \quad (1-16)$$

これより下の式を得る。

$$\begin{aligned} \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_d^- | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_d^+ | v_d + 1, l_d - 1 \rangle = \sqrt{(v_d - 1 - l_d + 2) / 2} \\ \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_d^+ | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_d^- | v_d + 1, l_d + 1 \rangle = \sqrt{(v_d + 1 - l_d + 2) / 2} \end{aligned} \quad (1-17)$$

$$\langle v_d, l_d | q_d^+ q^- | v_d, l_d \rangle = \langle v_d, l_d | q^- q^+ | v_d, l_d \rangle = v_d + 1 \quad (1-18)$$

$q_{da} = (q_d^+ + q_d^-)/\sqrt{2}$ 、 $q_{db} = -i(q_d^+ - q_d^-)/\sqrt{2}$ であるから、

$$\begin{aligned}
\langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle = (1/2) \sqrt{(v_d - l_d + 2)/2} \\
\langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle &= -\langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle = (i/2) \sqrt{(v_d - l_d + 2)/2} \\
\langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle = (-1/2) \sqrt{(v_d + l_d + 2)/2} \\
\langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle &= -\langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle = (i/2) \sqrt{(v_d + l_d + 2)/2} \\
\langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle &\langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
&+ \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
&= \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
&+ \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
&= (v_d + 2)/4
\end{aligned} \tag{1-19a}$$

$$\begin{aligned}
\langle v_d, l_d | q_{da} | v_d - 1, l_d + 1 \rangle &\langle v_d - 1, l_d + 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
&+ \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d - 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d - 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
&= \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d - 1, l_d + 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d + 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
&+ \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d - 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d - 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
&= v_d/4
\end{aligned} \tag{1-19b}$$

一般的に、 l_d によるエネルギー分裂 (l -type doubling) の幅は数十メガヘルツ (0.01 cm^{-1}) のオーダーである。よって我々が通常観測する SFG スペクトルや赤外スペクトルの分解能では、この分裂は観測されない。 l_d には $v_d + 1$ 個の値があるからこの重みを付けると、

$$\begin{aligned}
\langle v_d | q_{da} | v_d + 1 \rangle \langle v_d + 1 | q_{da} | v_d \rangle &= \langle v_d | q_{db} | v_d + 1 \rangle \langle v_d + 1 | q_{db} | v_d \rangle = (v_d + 1)(v_d + 2)/4 \\
\langle v_d | q_{da} | v_d - 1 \rangle \langle v_d - 1 | q_{da} | v_d \rangle &= \langle v_d | q_{db} | v_d - 1 \rangle \langle v_d - 1 | q_{db} | v_d \rangle = (v_d + 1)v_d/4
\end{aligned} \tag{1-20}$$

となる。重み $v_d + 1$ は振動波動関数を $r \exp(\pm i\chi_d)$ と表すときの χ_d に対する量子数の数と等しい。ちなみに、エネルギー固有値につながる $\langle v_d, l_d | q_{da}^2 + q_{db}^2 | v_d, l_d \rangle$ は $(v_d + 1)$ である。

(3 重縮重)

H. H. Nielsen は、球面座標系を用いて $q_{t1} = r_t \sin\theta_t \cos\chi_t$ 、 $q_{t2} = r_t \sin\theta_t \sin\chi_t$ 、 $q_{t3} = r_t \cos\theta_t$ とおき、さらにこれを $q_t^0 = r_t \cos\theta_t$ 、 $q_t^{\pm 1} = r_t \sin\theta_t \exp(\pm i\chi_t)$ と変形して行列要素が下のようになることを示した。量子数は、動径部に対する v_t 、全角運動量に対応する l_t 、磁気量子数とも言うべき m_t である ($l_t = v_t, v_t - 2, \dots, 1 \text{ or } 0$ 、 $m_t = l_t, l_t - 1, l_t - 2, \dots -l_t$)。

$$\begin{aligned}
\langle v_t, l_t, m_t | q_t^0 | v_t - 1, l_t - 1, m_t \rangle &= \langle v_t - 1, l_t - 1, m_t | q_t^0 | v_t, l_t, m_t \rangle \\
&= \sqrt{[(v_t + 1)/2][(l_t - m_t)(l_t + m_t)(2l_t - 1)(2l_t + 1)]} , \\
&(\Delta v_t = \pm 1, \Delta l_t = \pm 1, \Delta m_t = 0) \\
\langle v_t, l_t, m_t | q_t^0 | v_t - 1, l_t + 1, m_t \rangle &= \langle v_t - 1, l_t + 1, m_t | q_t^0 | v_t, l_t, m_t \rangle \\
&= + \sqrt{[(v_t - 1)/2][(l_t - m_t + 1)(l_t + m_t + 1)(2l_t + 1)(2l_t + 3)]}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\Delta V_l = \pm 1, -\Delta l_l = \pm 1, \Delta m_l = 0) \\
\langle v_l, l_l, m_l | q_l^{+1} = r_l \sin \theta_l \exp(+i\chi_l) | v_{l-1}, l_{l-1}, m_{l-1} \rangle &= \langle v_{l-1}, l_{l-1}, m_{l-1} | q_l^{-1} = r_l \sin \theta_l \exp(-i\chi_l) | v_l, l_l, m_l \rangle \\
&= + \sqrt{[(v_l + 1, l_l + 1) / 2][(l_l + m_l)(l_l + m_l - 1)(2l_l - 1)(2l_l + 1)]} , \\
& (\Delta V_l = \pm 1, \Delta l_l = \pm 1, \Delta m_l = \pm 1) \\
\langle v_l, l_l, m_l | q_l^{+1} = r_l \sin \theta_l \exp(+i\chi_l) | v_{l-1}, l_{l+1}, m_{l-1} \rangle &= \langle v_{l-1}, l_{l+1}, m_{l-1} | q_l^{-1} = r_l \sin \theta_l \exp(-i\chi_l) | v_l, l_l, m_l \rangle \\
&= + \sqrt{[(v_l - 1, l_l) / 2][(l_l - m_l + 1)(l_l - m_l + 2)(2l_l + 1)(2l_l + 3)]} , \\
& (\Delta V_l = \pm 1, -\Delta l_l = \pm 1, \Delta m_l = \pm 1) \\
\langle v_l, l_l, m_l | q_l^{-1} = r_l \sin \theta_l \exp(+i\chi_l) | v_{l-1}, l_{l-1}, m_{l+1} \rangle &= \langle v_{l-1}, l_{l-1}, m_{l+1} | q_l^{+1} = r_l \sin \theta_l \exp(-i\chi_l) | v_l, l_l, m_l \rangle \\
&= - \sqrt{[(v_l + 1, l_l + 1) / 2][(l_l - m_l)(l_l - m_l - 1)(2l_l - 1)(2l_l + 1)]} , \\
& (\Delta V_l = \pm 1, \Delta l_l = \pm 1, -\Delta m_l = \pm 1) \\
\langle v_l, l_l, m_l | q_l^{-1} = r_l \sin \theta_l \exp(+i\chi_l) | v_{l-1}, l_{l+1}, m_{l+1} \rangle &= \langle v_{l-1}, l_{l+1}, m_{l+1} | q_l^{+1} = r_l \sin \theta_l \exp(-i\chi_l) | v_l, l_l, m_l \rangle \\
&= - \sqrt{[(v_l - 1, l_l) / 2][(l_l + m_l + 1)(l_l + m_l + 2)(2l_l + 1)(2l_l + 3)]} \\
& (\Delta V_l = \pm 1, -\Delta l_l = \pm 1, -\Delta m_l = \pm 1)
\end{aligned}$$

関係式、 $q_{l1} = (q_l^{+1} + q_l^{-1})/\sqrt{2}$ 、 $q_{l2} = (q_l^{+1} - q_l^{-1})/\sqrt{2}$ 、 $q_{l3} = q_l^0$ により、分子固定 (abc) 座標系での行列要素を求めることが出来る (すなわち、 $q_{la} = (q_l^{+1} + q_l^{-1})/\sqrt{2}$ 、 $q_{lb} = (q_l^{+1} - q_l^{-1})/\sqrt{2}$ 、 $q_{lc} = q_l^0$ とするのだが、ここではこれ以上を示さない)。

なお、置換反転群では4重縮重 (内部回転を許したアセトンやジメチルアセチレン) 以上も生じるが、縮重度が偶数のときには円筒座標系、奇数のときには球面座標系を使って定式化できるものと思われる。

2. フェルミ共鳴について

分子分光で言うフェルミ共鳴とは、多原子分子の振動のモード間の相互作用をいう。多原子分子の振動モードは、調和振動子近似を取るときに互いに独立な基準振動のセットで表され、赤外吸収スペクトルおよびラマン散乱では、振動量子数の変化が1のもの (基本音) だけが強度を持つ。振動のポテンシャルが非調和性を持つとき (平衡位置から変位したときの復元力が変位の1次に比例するだけでなく2次以上にも比例するとき、変位に対するポテンシャルエネルギーが変位に対する3次以上の項を含むとき) に2倍音や結合音も観測されるが、その強度は極めて低い。しかし、2倍音・結合音のエネルギーが偶然あるひとつの基本音のエネルギーに近接しているときには、倍音・結合音がそれと近接して出る基本音と同程度の強度を示すことがある。これは、ポテンシャルエネルギーの非調和項を介して状態間の混合が生じ、波動関数に入り込む基本音の波動関数が遷移確率を与える (intensity borrowing) からである。

部分的に繰り返しになるが、フェルミ共鳴は、ある振動バンドの2倍音または結合音が別の振動バンドと近接していて、しかも対称性が同じときに生じる。この共鳴があると、本来は殆ど見えないはずの2倍音・結合音のスペクトルがかなりの強さで現れ、ピーク位置も予想される位置からシフトする。共鳴の強さは、振動モードの間の非調和カップリングの強さによって決まる。即ち、調和振動をする限りでは互いに直交するべき二つの振動モードの波動関数が非調和項による摂動で混じりあってしまい、基本音の強度の一部が2倍音・結合音に移ってしまうのである (intensity borrowing の一例)。

2倍音の既約表現には全対称種が必ず含まれるから、全対称振動ではフェルミ共鳴が起こりやすい。(2重縮重および3重縮重バンドの2倍音は、それぞれ全対称+2重縮重、および、全対称+2重縮重+3重縮重である)。

例として、振動モード q_s の第1励起状態 ($v_s = 1$) と振動モード q_s の第2励起状態 ($v_s = 2$) の間でフェルミ共鳴が生じるケースを考えよう。ポテンシャルエネルギーの非調和項に有意な大きさの項として $k_{ss}q_s^2$ があり、かつ振動数の間に $\omega_s \approx 2\omega_s$ の関係がある、というわけである。調和振動ポテンシャルと運動エネルギーからなるハミルトン演算子を0次ハミルトニアン H^0 、非調和ポテンシャル項による1次の摂動ハミルトニアンを V とし、摂動論の処方を用いる。 $v_s = 1$ 状態と $v_s = 2$ 状態の波動関数をそれぞれ ψ_1 、 ψ_2 とし、摂動を考慮しないときの物理量、波動関数等には上付きに0を付ける。即ち、

$$H^0\psi_1^0 = E_1^0\psi_1^0, \quad H^0\psi_2^0 = E_2^0\psi_2^0, \quad V_{12} = \langle \psi_1^0 | V | \psi_2^0 \rangle \quad \text{として、} \quad (2-1)$$

E_1^0 と E_2^0 は仮想的な量であるが、 E_2^0 については基本音の振動数から見積もることが出来る ($v_s = 1$ 状態は摂動を受けないと見なせるから、基本音の観測値を2倍したものが E_2^0 であるとするのである)。

フェルミ共鳴によって2つの波動関数が混じり合う結果、実際には下のようになるとする。

$$\psi_1 = a\psi_1^0 - b\psi_2^0, \quad \psi_2 = b\psi_1^0 + a\psi_2^0 \quad (2-2)$$

ψ_1 と ψ_2 に規格直交条件をあてはめるので、 $a^2 + b^2 = 1$ である。 a, b を実数にとると、摂動を受けたエネルギーは下式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = a^2 E_1^0 + b^2 E_2^0 - 2abV_{12} = (E_1^0 + E_2^0)/2 + (E_1^0 - E_2^0)(a^2 - b^2)/2 - 2abV_{12} \\ E_2 &= \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle = b^2 E_1^0 + a^2 E_2^0 + 2abV_{12} = (E_1^0 + E_2^0)/2 - (E_1^0 - E_2^0)(a^2 - b^2)/2 + 2abV_{12} \\ 0 &= \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = (E_1^0 - E_2^0)ab + (a^2 - b^2)V_{12} \end{aligned} \quad (2-3)$$

(各自証明せよ)

a, b を消去すると、下式が得られる。

$$E_1, E_2 = (1/2) \{ (E_1^0 + E_2^0) \pm \sqrt{(E_1^0 - E_2^0)^2 + 4V_{12}^2} \} \quad (2-4)$$

次にスペクトル強度について考えてみよう。(1-6)~(1-8)式により、フェルミ共鳴があるときのSFG感受率の振動共鳴項の中身では、構成因子であるラマンテンソル及び振動双極子の行列要素がともに変化する。SFGで観測する振動準位(上準位)を v_{gu} 、分子が置かれている準位(始状態)を v_{gl} とし、フェルミ共鳴は v_{gu} 準位に存在するとする。(ラマンテンソルにバーチャル準位として入ってくる電子励起状態の振動準位にフェルミ共鳴がある場合に何が起こるか考えてみるのも一興である。)また、振動に縮重は無く、始状態を振動基底状態 ($v_{gl} = 0$) とする。始状態の波動関数を ψ_{init} 、フェルミ共鳴で混ざり合っている2つの振動励起状態を ψ_1 と ψ_2 とし、振動モーメント $\mu_{vib} =$

$\partial\mu_{\text{vib}}/\partial q_{\text{vib}} \times q_{\text{vib}}$ の行列要素に対して下の関係式を得る。

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1 | \mu_{\text{vib}} | \Psi_{\text{ini}} \rangle &= a \langle \Psi_1^0 | \partial\mu_{\text{vib}}/\partial q_{\text{vib}} \times q_{\text{vib}} | \Psi_{\text{ini}} \rangle = a \mu_{\text{vib}} \\ \langle \Psi_2 | \mu_{\text{vib}} | \Psi_{\text{ini}} \rangle &= b \langle \Psi_1^0 | \partial\mu_{\text{vib}}/\partial q_{\text{vib}} \times q_{\text{vib}} | \Psi_{\text{ini}} \rangle = b \mu_{\text{vib}}\end{aligned}\quad (2-5)$$

但し、本来の SFG 強度を持つ状態を Ψ_1^0 とした。

赤外スペクトルの強度は、振動モーメントの 2 乗に比例する。従って、フェルミ共鳴が存在しないとしたときに、 Ψ_1^0 状態への遷移に対応する赤外スペクトルが示す強度は $|\mu_{\text{vib}}|^2$ に比例する。フェルミ共鳴があるときには、本来のものからシフトしたバンドが $|a\mu_{\text{vib}}|^2$ に比例する強度を持ち、フェルミ共鳴によって現れたバンドが $|b\mu_{\text{vib}}|^2$ に比例する強度を持つことになる。 $a^2 + b^2 = 1$ であるから、摂動が無いときに期待される強度が、2 つのバンドに分配されることになる（一般に $|a| \geq |b|$ の関係があること、 $|a| = |b|$ になるのは、無摂動状態のエネルギー差がゼロの時に限られることも覚えておこう）。

ラマンテンソルの行列要素を下のように表す。

$$\alpha_{\text{vib}} \equiv \langle g, \Psi_{\text{ini}} | \partial\alpha/\partial q_{\text{vib}} \times q_{\text{vib}} | g, \Psi_1^0 \rangle \propto \sum_e \langle g, \Psi_{\text{ini}} | \mu | e, \Psi' \rangle \langle e, \Psi' | \mu | g, \Psi_1^0 \rangle$$

（下付きの g 、 e はそれぞれ電子基底状態と電子励起状態を表し、 Ψ' は電子励起状態の振動波動関数である。より厳密かつ正確な表式 - 特に電子励起状態の性質によるテンソルの違いについて - は Placzek の博士論文及び A. C. Albrecht, JCP **33**, 156, 169 (1960), **34**, 1476(1961) を参照されたい。）
(2-5) 式に対応するラマンテンソルの表式は下のようになる。

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{\text{ini}} | \alpha | \Psi_1 \rangle &= a \langle \Psi_{\text{ini}} | \alpha | \Psi_1^0 \rangle = a \alpha_{\text{vib}} \\ \langle \Psi_{\text{ini}} | \alpha | \Psi_2 \rangle &= b \langle \Psi_{\text{ini}} | \alpha | \Psi_1^0 \rangle = b \alpha_{\text{vib}}\end{aligned}\quad (2-6)$$

ラマンバンドの相対強度は、ラマンテンソルの 2 乗に比例する。よって、(2-5) 式と (2-6) 式の比較から明らかなように、赤外強度における考察がそのままあてはまる。すなわち、フェルミ共鳴が存在しないとしたときに、 Ψ_1^0 状態への遷移に対応するラマンバンドの強度は $|\alpha_{\text{vib}}|^2$ に比例する。フェルミ共鳴があるときには、本来のものからシフトしたバンドが $|a\alpha_{\text{vib}}|^2$ に比例する強度を持ち、フェルミ共鳴によって現れたバンドが $|b\alpha_{\text{vib}}|^2$ に比例する強度を持つことになる。 $a^2 + b^2 = 1$ であるから、摂動が無いときに期待される強度が、2 つのバンドに分配されることになる。

(1-8) ~ (1-10) 式と(2-5)、(2-6) 式から、状態 1 と状態 2 がフェルミ共鳴をしているときの振動共鳴を示す SFG テンソルを $\chi^{\text{SFG}}(1)$ と $\chi^{\text{SFG}}(2)$ とし、これを共鳴が無いときのテンソル χ^{SFG} で表すと次のように表されることがわかる。

$$\begin{aligned}\chi^{\text{SFG}}(1) &= a^2 \chi^{\text{SFG}} \\ \chi^{\text{SFG}}(2) &= b^2 \chi^{\text{SFG}}\end{aligned}\quad (2-7)$$

赤外スペクトルおよびラマンスペクトルでは遷移確率に対する係数は、上記のように a 、 b であるが、SFG 感受率では、 a^2 、 b^2 になっていることに注意しよう。また、 $\chi^{\text{SFG}}(1) + \chi^{\text{SFG}}(2) = \chi^{\text{SFG}}$ であること、即ち振動バンドが本来持っていた強度が、2つのバンドのスペクトル強度では無く感受率テンソルに分配される (SFG スペクトルの強度は感受率の2乗に比例する)、という事実注意到しよう。

具体例として、吸着メトキシ基などの振動スペクトルの帰属に関してしばしば問題になる、メチル基の CH 伸縮振動と HCH 変角振動の高調波 (2倍音および結合音) の間のフェルミ共鳴について考えておこう。3個の等価な水素原子を H_1 、 H_2 、 H_3 とし、 $C-H_1$ 、 $C-H_2$ 、 $C-H_3$ の結合長の変化 (伸縮) を r_1 、 r_2 、 r_3 、 H_2-C-H_3 、 H_3-C-H_1 、 H_1-C-H_2 結合角の変化を ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 と表すとき、CH 伸縮振動と HCH 変角振動の間にフェルミ共鳴を作り出す非調和定数には次の4種類があり得る。

$$\begin{aligned} k_{r_1\phi_1\phi_1} &= k_{r_2\phi_2\phi_2} = k_{r_3\phi_3\phi_3}, \\ k_{r_1\phi_2\phi_3} &= k_{r_2\phi_1\phi_3} = k_{r_3\phi_1\phi_2}, \\ k_{r_1\phi_2\phi_2} &= k_{r_1\phi_3\phi_3} = k_{r_2\phi_1\phi_1} = k_{r_2\phi_3\phi_3} = k_{r_3\phi_1\phi_1} = k_{r_3\phi_2\phi_2}, \\ k_{r_1\phi_1\phi_2} &= k_{r_1\phi_1\phi_3} = k_{r_2\phi_2\phi_1} = k_{r_2\phi_2\phi_3} = k_{r_3\phi_3\phi_1} = k_{r_3\phi_3\phi_2}. \end{aligned}$$

対称化された内部座標は、全対称座標 R_1 、 Φ_1 と縮重座標 (R_a, R_b) 、 (Φ_a, Φ_b) に分けられる。

$$\begin{aligned} R_1 &= (r_1 + r_2 + r_3)/\sqrt{3}, & R_a &= (2r_1 - r_2 - r_3)/\sqrt{6}, & R_b &= (r_2 - r_3)/\sqrt{2} \\ \Phi_1 &= (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)/\sqrt{3}, & \Phi_a &= (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)/\sqrt{6}, & \Phi_b &= (\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{2} \end{aligned}$$

変角振動の2倍音を考えるから、変角座標の2乗を既約表現に分けて、 R_1 とカップルするのは全対称表現に属するもの、 (R_a, R_b) とカップルするのは縮重表現に属するものである、という条件を加えた結果から、次の結論が得られる。

(1) 全対称 CH 伸縮振動とフェルミ共鳴をするのは、全対称 HCH 変角振動の2倍音と、縮重 HCH 変角振動の2倍音で全対称表現の基底を作る $\Phi_a^2 + \Phi_b^2$ モードである。そして、このときに非調和ポテンシャル項として入ってくるのはそれぞれ $k_{r_1\phi_1\phi_1} + k_{r_1\phi_2\phi_3} + 2k_{r_1\phi_2\phi_2} + 2k_{r_1\phi_1\phi_2}$ と $\sqrt{2}(k_{r_1\phi_1\phi_1} - k_{r_1\phi_2\phi_3}/2 + 2k_{r_1\phi_2\phi_2} - k_{r_1\phi_1\phi_2})$ である。

(2) 縮重 CH 伸縮振動とフェルミ共鳴をするのは、全対称 HCH 変角振動と縮重 HCH 変角振動の結合音、および縮重 HCH 変角振動の2倍音のうちで縮重表現の基底を作る $(\Phi_a^2 - \Phi_b^2, 2\Phi_a\Phi_b)$ である。このときに非調和ポテンシャル項として入ってくるのは、それぞれ $k_{r_1\phi_1\phi_1} + k_{r_1\phi_2\phi_3} - 2k_{r_1\phi_2\phi_2} + k_{r_1\phi_1\phi_2}$ と $k_{r_1\phi_1\phi_1} + k_{r_1\phi_2\phi_3} - k_{r_1\phi_2\phi_2} - k_{r_1\phi_1\phi_2}$ である。

ポテンシャルを座標に関して微分したものは系に働く力である。伸縮座標について偏微分したものは、結合長の変化によって CH 基に働く力を表す。伸縮座標と変角座標の交叉項および非調和ポテンシャル項について考察するのは、興味深い練習課題である。

3.2 原子分子の SFG テンソル：分子固定系と表面固定系

SFG スペクトルの測定は、実験台上に固定した試料の表面に対して定義される偏光を用いて行われる。一方、分子の SFG テンソルの成分でゼロにならないものとそれらの間の関係は、分子に固定した

座標系で整理されている。分子にとっては、試料への吸着または配向の仕方によって感じる光電場の方向が違うので（分子固定系で見ているから）、それから生じる SFG スペクトルの様相も違う（実験室固定系で観測するから）。本稿では、最も簡単な 2 原子分子を例にとってこの問題を解説する。

2 原子分子は結合まわりの軸対称を持っている。結合の性質（シグマ結合である）から見て、フォルメートの CH 基やダイヤモンドの表面 CH 基も近似的に軸対称を持っているとみなせるであろう。但し、以下で考える取扱いが多原子分子に対して成立するためには、振動数（振動モードのエネルギー固有値）が他の振動モードの振動数に比べて十分大きいという条件（high-frequency isolation、これによって他のモードとの混合が小さくなる）が満足される必要がある。この条件が崩れると、振動モーメントの向きと大きさも含めて、振動バンドの性質が CH 結合に固有のものでは無くなってしまう。例えば、“CC 伸縮振動” “CO 伸縮振動” “CN 伸縮振動” ひいては “CD 伸縮振動” と「帰属」されているバンドは、要注意である。

結合軸を c 軸とし、それに垂直方向に a, b 軸があるとする。分子は $C_{\infty v}$ 対称を持つと仮定するので、ゼロ以外の値を持つ SFG テンソルの成分は 7 個で、相互の関係は $\beta_{aac} = \beta_{bbc}$, $\beta_{aca} = \beta_{bcb}$, $\beta_{caa} = \beta_{cbb}$, β_{ccc} である。下付きは、左側から順に SFG 光、可視光、赤外光の電場成分を表す。さて、赤外光との相互作用は、振動双極子ベクトルと赤外光の電場ベクトルの内積に比例するが、2 原子分子では振動が分子軸方向に沿っているので、下付きの右端は c に限られる。すなわち、下記の 3 成分だけがノンゼロである。

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc}, \quad \beta_{ccc} \tag{3-1}$$

$\beta_{aac} = \beta_{bbc}$ は、入射可視光の電場のうちで結合に垂直方向な成分と入射積光の電場のうちで結合軸に平行な成分の組み合わせから誘起される SFG 分極に対する係数で、この分極は分子軸に垂直方向になる。 β_{ccc} は、可視光電場と赤外光電場の両方で分子軸に平行な成分の組み合わせによって誘起される分極に対する係数で、分極の方向は分子軸に平行である。

測定に当たって調整するパラメータ（偏光方向、光路の設定）は、実験室又は試料表面に固定した座標系を参照している。よって、以下では表面固定系で見た SFG 分極が上に記したテンソル成分とどのように結びつけられるかを考える。別ファイル「変換行列」を使えば、話をかなり短く出来るが、ここではわかりやすさを優先して少し長ったらしい解説をしてみよう。

最初に表面固定座標系を次のように定義する。

(1) 入射光の進行方向を正方向として、進行方向の表面上への射影を X 軸に取る。

(2) 表面に垂直で入射光が入ってくる側を正方向として（金属表面でいえば空気側に向けて）Z 軸を定義する。

(3) 右手系を取ることにすれば Y 軸は自動的に決まる。

なお、入射光が同一平面にない場合の X 軸は、どちらか一方の入射光によって決めるか、あるいは SFG 光に対して定義すればよい。

入射光と反射光が作る面（入射面）に対して光の電場ベクトルが作る平面（偏光面）が垂直なとき

を s 偏光、平行なときを p 偏光という。(XYZ)系で見るときに、s 偏光の電場ベクトルは Y 成分だけを持ち、p 偏光の電場ベクトルは X 成分と Z 成分を持つ。

入射光の進行方向と Z 軸との角 (入射角、Y 軸まわりに正方向を持って行う回転で光の進行方向を Z 軸に重ねるために必要な角度 - 時計回りの回転を正回転とする) を α とする。この時に、p 偏光の電場ベクトルは X 成分、Z 成分としてそれぞれ $E\cos\alpha$ 、 $E\sin\alpha$ を持つ。 $0 < \alpha < \pi/2$ である。

2 原子分子は直線分子であるから、a 軸と b 軸の方向については、結合軸 (c 軸) に垂直で互いに直交すること以外の条件がない。よって、(a, b, c) で定義する分子固定座標と (X, Y, Z) 座標の関係即ち分子の配向は、2 つのオイラー角 θ, χ を使って定義することができる。表面固定系を分子固定系に重ねる作業を考え、まず Z 軸まわりに角度 χ の回転をして X 軸を c 軸を表面に射影した直線と重ね、次いで回転後の Y 軸まわりに角度 θ の回転をすると Z 軸が c 軸と重なる。この回転に際して、回転軸である Z 軸及び Y 軸をマイナス方向からプラス方向に見たときに、回転が時計回りになる場合を正回転とする。

θ : 結合軸 (c 軸) と Z 軸がなす角。

χ : 結合軸の射影が X 軸となす角。

表面固定系に対して成分 (E_X, E_Y, E_Z) を持つ入射光の電場を分子固定座標系で見たときの座標成分 (E_a, E_b, E_c) は、下のようになる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_a \\ E_b \\ E_c \end{pmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\chi & \sin\chi & 0 \\ -\sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos\chi\cos\theta & \sin\chi\cos\theta & -\sin\theta \\ -\sin\chi & \cos\chi & \sin\chi\sin\theta \\ \cos\chi\sin\theta & \sin\chi\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3-2)$$

従って、 ω_1 光が振幅 $E_{1,s}$ の s 偏光、 ω_2 光が振幅 $E_{2,p}$ の p 偏光のとき、すなわち、(sp) 偏光条件のときに分子が感じる電場は次のようになっている。

$$\begin{aligned} E_{1,a} &= E_{1Y}\sin\chi\cos\theta, & E_{1,b} &= E_{1Y}\cos\chi, & E_{1,c} &= E_{1Y}\sin\chi\sin\theta, \\ E_{1X} &= 0, & E_{1Y} &= E_{1,s}, & E_{1Z} &= 0, \end{aligned} \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} E_{2,a} &= E_{2X}\cos\chi\cos\theta - E_{2Z}\sin\theta, & E_{2,b} &= E_{2X}\sin\chi, & E_{2,c} &= E_{2X}\cos\chi\sin\theta + E_{2Z}\cos\theta, \\ E_{2X} &= E_{2,p}\cos\alpha, & E_{2Y} &= 0, & E_{2Z} &= E_{2,p}\sin\alpha. \end{aligned} \quad (3-4)$$

分子に誘起される SFG 分極は下式のようなになるので、上の結果をこれに代入することによって入射光の電場と分極の大きさが結びつけられる。

$$P_a = \beta_{aac}E_{1,a}E_{2,c}, \quad P_b = \beta_{bbc}E_{1,b}E_{2,c}, \quad P_c = \beta_{cc}E_{1,c}E_{2,c} \quad (3-5)$$

分子に誘起される分極は、上で見たように分子固定系で見の方が分かりやすい。しかし、これを測定量の立場から分かりやすくするためには、表面固定系で見の必要がある。この逆変換は、下式のようになる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} p_X \\ p_Y \\ p_Z \end{pmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos\chi & -\sin\chi & 0 \\ \sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p_a \\ p_b \\ p_c \end{pmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos\chi\cos\theta & -\sin\chi & \cos\chi\sin\theta \\ \sin\chi\cos\theta & \cos\chi & \sin\chi\sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} p_a \\ p_b \\ p_c \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3-6)$$

さて、下の関係式が広く用いられる。

$$p_X = \sum_{A,B} \beta_{XAB} E_{1,A} E_{2,B}, \quad (3-7a)$$

$$p_Y = \sum_{A,B} \beta_{YAB} E_{1,A} E_{2,B}, \quad (3-7b)$$

$$p_Z = \sum_{A,B} \beta_{ZAB} E_{1,A} E_{2,B}, \quad A, B = X, Y, Z. \quad (3-7c)$$

p_Y 、 p_Z についても同様な式になり、(3-3) ~ (3-7) 式を使えば、 β_{ABC} ($A, B, C = X, Y, Z$) と β_{aac} 、 β_{bbc} 、 β_{ccc} の関係が容易に導かれる。以下に、可視光の偏光方向と赤外光の偏光方向の組合せごとに結果を示す (SFG 光、可視光、赤外光の偏光方向を、カギ括弧でくくって左側から順に記す表記法が通常用いられる。また、可視光と赤外光の偏向の組み合わせだけを示す場合には、可視光と赤外光の偏光方向を左と右に記して括弧でくくる記法が使われる)。

[ppp] combination

$$\beta_{XXX} = -(1/4)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})\sin^3\theta(3\cos\chi + \cos 3\chi) - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi,$$

$$\beta_{ZXX} = \beta_{XXZ} = (1/2)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi),$$

$$\beta_{ZZX} = -(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi,$$

$$\beta_{XXZ} = (1/2)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta,$$

$$\beta_{ZZZ} = \beta_{ZZZ} = -(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi,$$

$$\beta_{ZZZ} = (\beta_{ccc} - \beta_{aac})\cos^3\theta + \beta_{aac}\cos\theta,$$

[spp] combination

$$\beta_{YXX} = (1/4)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi),$$

$$\beta_{YZX} = \beta_{XXZ} = -(1/2)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi,$$

$$\beta_{YZZ} = (\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi,$$

[ssp] combination

$$\beta_{YYX} = -(1/4)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi) - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi,$$

$$\beta_{YYZ} = (1/2)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta,$$

[ppp] combination

$$\beta_{XXY} = (1/4)(\beta_{ccc} - \beta_{aac})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi),$$

$$\beta_{XYZ} = \beta_{ZYX} = -(1/2)(\beta_{cc} - \beta_{aa})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi,$$

$$\beta_{ZYZ} = (\beta_{cc} - \beta_{aa})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi,$$

[sps] combination

$$\beta_{YYX} = -(1/4)(\beta_{cc} - \beta_{aa})\sin^3\theta (\cos\chi - \cos 3\chi),$$

$$\beta_{YYZ} = (1/2)(\beta_{cc} - \beta_{aa})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi),$$

[pps] combination

$$\beta_{XXY} = (1/4)(\beta_{cc} - \beta_{aa})\sin^3\theta (\sin\chi + \sin 3\chi) + \beta_{aa}\sin\theta\sin\chi,$$

$$\beta_{ZZY} = \beta_{ZXY} = -(1/2)(\beta_{cc} - \beta_{aa})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi,$$

$$\beta_{ZZY} = (\beta_{cc} - \beta_{aa})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi + \beta_{aa}\sin\theta\sin\chi,$$

[pss] combination

$$\beta_{XXY} = -(1/4)(\beta_{cc} - \beta_{aa})\sin^3\theta (\cos\chi - \cos 3\chi),$$

$$\beta_{YYZ} = (1/2)(\beta_{cc} - \beta_{aa})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi),$$

[sss] combination

$$\beta_{YYY} = (1/4)(\beta_{cc} - \beta_{aa})\sin^3\theta (3\sin\chi - \sin 3\chi) + \beta_{aa}\sin\theta\sin\chi,$$

上で、 χ を含む三角関数を 2 倍角および 3 倍角によって表してあるのは、試料表面の回転に対する挙動を見やすくするためである。 θ を含む三角関数はべき乗で記してあることに注意して欲しい。

分子の面内配向（分子軸の射影と X 軸の間の角）の分布が、ランダムあるいは C_3 以上の回転対称性を持つときには、オイラー角 χ を含む項はゼロになる。SFG 感受率テンソルの成分でゼロでない値をもつものは、 $\beta_{ZXX} = \beta_{XZX}$, β_{XXZ} , β_{YYZ} , β_{ZYZ} , β_{ZYY} だけである。よって、可視光と赤外光の偏光が (pp) combination 及び (ss) combination で生じる SFG 光は p 偏光であり、(sp) combination 及び (ps) combination で生じる SFG 光は s 偏光である。

表面配向がある方向に対して八の字形のときには、 $+\chi$ の分子と $-\chi$ の分子が同じ数ずつ存在するから、 $\sin\chi$, $\sin 2\chi$, $\sin 3\chi$ が付く項はゼロになる。