CH_3 基の配向と SFG テンソル

目次

（始めに）

本稿では、メチル基の SFG スペクトルからメチル基の配向に関する情報を引き出す際に必要となる事項を記す。なお、**4a** 節に記す全対称伸縮振動に対する表式は、CH 基にもそのまま当てはまるものである。

1．オイラー角

原点を共有する２つの直交座標系、(xyz) 系と (abc) 系の関係を指定する際には、回転操作を重ねることで一方の座標系を他方に重ねるときに必要な３つの角で定義する。この３つの角をオイラー角と言い、次のように定義する。（ここでは、(abc) 軸を (xyz) 軸に重ねる作業を想定し、回転軸のマイナス側からプラス方向を向いたときの回転が時計回りのときを正の回転角に取る。）

(1)　ab 面と xy 面の交線（原点を通る）を N 軸と名付け、この N 軸のまわりの回転で c 軸を z 軸に重ねるときの回転角が 180° 以下になる方向を、N 軸の正方向にする。

(2)　c 軸まわりの回転で b 軸を N 軸に重ねるための回転角を ϕ とする$(0 \le \phi < 2\pi)$。
N 軸は xy 面と ab 面の両方に乗っており、a’ 軸、c 軸、z 軸はどれも N 軸に垂直である。よって、a’、c、z 軸は同一平面上にある。そして、a’c 面は xy 面に垂直である。また、この回転操作によって z 軸の ab 面への射影に a 軸が重なる。（方向については 180° の任意性が残されるが・・・）

(3)　N 軸まわりの回転で c 軸を z 軸に重ねる角を θ とする$(0 \le \theta < \pi)$。
この操作によって、ab 面が xy 面に重なる。

(4)　z 軸まわりの回転で N 軸を y 軸に重ねる角を χ とする$(0 \le \chi < 2\pi)$。

この操作によって、xy 面への c 軸の射影が x 軸に重なる。また、a”z 面が zx 面に重なる。（やはり方向については 180° の任意性が残されるが・・・）

(abc) 系に対してまず **(2)** の操作を行い、次いで **(3)** を行ってから **(4)** を行うと、(abc) 系が (xyz) 系に重なる。

なお、**(2)** と **(4)** で採用した、b 軸を N 軸に重ねる操作と N 軸を y 軸に重ねる操作のかわりに、a 軸を N 軸に重ねる操作と N 軸を x 軸に重ねる操作を採用する定義もある。両者では座標成分の変換係数が違うので、注意しなければならない。また、本稿ではしばしば負の回転角を使うが、これは、回転が 2π の周期を持っていることにより、$2\pi - \alpha$ の回転が $-\alpha$ の回転と同じであることによっている。（上の定義につきあわせると、この議論は θ に対しては間違っている。オイラー角 $(\chi, -\theta, \phi)$ による回転は $(\pi + \chi, \theta, \pi + \phi)$ による回転に一致する。）

ベクトル及びテンソルの座標成分の間の変換係数は別ファイル「変換行列 (xyz)」に表として示した（*Appl. Spectrosc.* にも掲載してある）。SFG テンソルの座標成分については、表に与えた変換係数 $U_{\mathrm{ijk:abc}}$ を用いて下の変換式により (abc) 系で表した成分を (xyz) 系での成分に変換する。

$$\chi_{ijk} = \sum U_{ijk:abc}\chi_{abc}, \quad (i, j, k = a, b, c)$$

2. メチル基の配向とオイラー角

本稿の表面座標系は、基板内部に向けた法線方向を z 軸とし、面内に x 軸と y 軸に取る。（たとえば、SFG 光の「入射面」と表面の交線を光の進行方向に向けて x 軸とする。あるいは、LB 膜の作成時の引き上げ方向あるいは結晶面の長軸方向を x 軸にする。） Born & Wolf、Bloembergen、あるいは Shen による光学関係の表式では、基板の内部に向けて z 軸を取る。表面科学の世界では、z 軸の向きを逆に取ることが多いのだが、本稿でも、それらの表式に合わせるために光学の世界と同じ定義にする。表面の tilt 角を定義する場合には外向きの法線からの角を使うので注意したい。一方、メチル基に固定した座標系としては、C 原子から３個の H 原子に向けた C_3 対称軸を c 軸に取り、３個の CH 結合のうちの１つ、CH(1) が含まれる面を ac 面に取る。そして、メチル基の配向を次のように３つの角で定義しよう。

(1) 内部回転角 ϕ ：メチル基の（表面に対する）ねじれ角である。x 軸のマイナス側からプラス方向を向いたときに、ac 面（分子軸と CH(1) 結合を含む平面）が下向きで右側に傾いているときがプラス回転とする。「c 軸まわりの回転により」、**(a)** x 軸のプラス方向を向いて左側、y 軸のマイナス側で b 軸を表面と平行にする、**(b)** a 軸が基板の内側に入る方向で ac 面を xy 面に垂直にするための回転角、**(c)** あるいは -z 軸の ab 面への射影に a 軸を重ねるための回転角である。（a 軸に沿ったベクトルと x 軸に沿ったベクトルの内積がプラスになる方向で重ねる。）**(d)** XCH(1) 面が表面に垂直で、CH(1) 面が表面側にあるときには $\phi = 0$、CH(1) 面が真空側にあるときには $\phi = \pi$ である。**(e)** ３個の CH 結合が等価な場合には、内部回転角が ϕ のメチル基と $\phi \pm 2\pi/3$ のメチル基が同じウェイトで存在する。**(f)** ２個の CH 結合が等価な場合には、内部回転角が $\phi + 2\pi/3$ のメチル基と $\phi - 2\pi/3$ のメチル基が等価になると考え、内部回転角が ϕ のメチル基が別種であるとする。**(g)** 自由回転をしている場合には、ϕ は 0 から 2π の任意の値を等しいウェイトで取る。

(2) 傾き角・**tilt** 角 θ_{tilt} ：通常の定義に合わせて、c 軸（C_3 軸）と外向きの法線の間の角とし、N 軸まわりの回転で c 軸を外向き法線に重ねる方向をプラス回転とする。本稿で用いる表面座標系では、

z 軸が下向きの法線である。よって、オイラー角 θ は $\pi - \theta_{tilt}$ である。また、メチル基が３個の H 原子を真空側に向けているときには $\theta_{tilt} < \pi/2$ である。

(3) 面内配向角 $\chi_{in\text{-}plane}$ (χ_{ip} と略記する)：z 軸まわりの回転により、xy 面への c 軸の射影を x 軸に重ねるための回転角とする。x 軸のマイナス側からプラス方向を見て、この射影が左側にあるときがプラス回転になる。**(a)** 射影した C_3 軸が x 軸から角 α だけずれているときには、b 軸と y 軸がなす角も α である。射影した C_3 軸が八の字形に x 軸から左右交互にずれているときには χ_{ip} が $+\alpha$ のメチル基と $-\alpha$ のメチル基が同数ずつ存在する。**(b)** 面内配向がランダムなときには、χ_{ip} は 0 から 2π の任意の値を等しいウェイトで取る。

本稿の(x, y, z) 系は z 軸を基板の内部に受けて取っているので、対応するオイラー角 χ は $\pi + \chi_{ip}$ である。

なお、上で言うプラス回転に対するマイナス回転とは、オイラー角の定義で言えばその回転角を 2π から差し引いた分だけプラス方向に回転することを意味する。このようにメチル基の配向を定義するときに、これから示す表式に出てくるオイラー角との関係は、下式のようになることを確認しておこう。

$$\phi = \phi, \quad \theta = \pi - \theta_{tilt}, \quad \chi = \pi + \chi_{ip}$$

3. メチル基の β_{abc}（分子固定系）

ファイル「変換行列 (xyz) 」および *Appl. Spectrosc.* 掲載の論文に載っている変換表の使い方の練習をかねて、CH 結合あたりの SFG テンソル成分からメチル基のテンソル成分を求めよう。CH 結合に固定した座標系を ($\xi\eta\zeta$) 系とし、ζ 軸を C から H に向けた C_3 軸にとり、$\xi\zeta$ 面が ab 面に垂直になるように ξ 軸を取ると３個の CH 結合のいずれについても η 軸は ab 面に平行になる。そこで、η 軸まわり $\theta < \pi$ の回転で ζ 軸が z 軸に重なるように η 軸の正方向を定める。

３個の CH 結合のそれぞれに定義される ($\xi\eta\zeta$) 系をメチル基に固定の (abc) 系に重ねるためのオイラー角 (χ, θ, ϕ) は、下のようになる。（まず CH 軸すなわち ζ 軸を c 軸に重ね、次に η 軸を b 軸に重ねる。）

CH(1)：$(\pi, \pi - \tau, 0)$、　CH(2)：$(5\pi/3, \pi - \tau, 0)$、　CH(3)：$(\pi/3, \pi - \tau, 0)$

ここで、τ は HCX 結合角で、T_{dv} 角に取ると $\cos\tau = -1/3$、$\sin\tau = \sqrt{8}/3$ であるから、変換に際して必要な三角関数は次の通りになる。

	$\sin\phi = 0,$	$\sin2\phi = 0,$	$\sin3\phi = 0,$	$\cos\phi = 1,$	$\cos2\phi = 1,$	$\cos3\phi = 1$
	$\sin\theta = \sqrt{8}/3,$	$\sin2\theta = \sqrt{32}/9,$	$\sin3\theta = -\sqrt{200}/27,$	$\cos\theta = 1/3,$	$\cos2\theta = -7/9,$	$\cos3\theta = -23/27$
CH(1)	$\sin\chi = 0,$	$\sin2\chi = 0,$	$\sin3\chi = 0,$	$\cos\chi = -1,$	$\cos2\chi = 1,$	$\cos3\chi = -1$
CH(2)	$\sin\chi = -\sqrt{3}/2,$	$\sin2\chi = -\sqrt{3}/2,$	$\sin3\chi = 0,$	$\cos\chi = 1/2,$	$\cos2\chi = -1/2,$	$\cos3\chi = -1$
CH(3)	$\sin\chi = \sqrt{3}/2,$	$\sin2\chi = \sqrt{3}/2,$	$\sin3\chi = 0,$	$\cos\chi = 1/2,$	$\cos2\chi = -1/2,$	$\cos3\chi = -1$

CH 結合の伸縮振動は ζ 軸方向に沿っているから、振動 SFG テンソルの成分は $\beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$、$\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ であると考える。（CH 結合まわりの軸対称があるときには $\beta_{\xi\xi\zeta} = \beta_{\eta\eta\zeta}$ になる。）ファイル「変換行列 (xyz)」および *Appl. Spectrosc.* の論文に示してある表の (abc) と (xyz) をそれぞれ ($\xi\eta\zeta$) と (abc) に置き換え、３つの CH 結合の $\beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$、$\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ のそれぞれについて、上の関係式を使って β_{aaa}、β_{aab} 等への寄与を計算してから、３つの CH に関する和がゼロにならない成分を出してやると、下記の結果が得ら

れる。このやりかたは、３個の CH 結合の分極のベクトル和がメチル基としての分極になると考え、さらに、$\beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$、$\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ がすべての CH 結合で等しいと仮定することを意味する。

$$\beta_{aaa}= (\sqrt{2}/18)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{abb}= -(\sqrt{2}/18)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{bab}= -(\sqrt{2}/18)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{bba}= -(\sqrt{2}/18)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{caa}= -(4/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{cbb}= -(4/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{aca}= -(4/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{bcb}= -(4/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{aac}=(1/18)(\beta_{\xi\xi\zeta} + 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{bbc}=(1/18)(\beta_{\xi\xi\zeta} + 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})$$
$$\beta_{ccc}=(1/9)(8\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})$$

$\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}, \beta_{\eta\eta\zeta}$（$\beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta} \sim 0.1\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}$ と推定される。）のときには、$\beta_{aac} = \beta_{bbc} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{ccc} \sim (1/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$（全対称振動）、$\beta_{caa} = \beta_{aca} = \beta_{cbb} = \beta_{bcb} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{aaa} = -\beta_{bba} = -\beta_{abb} = -\beta_{bab} \sim (\sqrt{32}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ であることを覚えておく価値がある。特に CH 基では $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}, \beta_{\eta\eta\zeta}$ であるのにメチル基では $\beta_{aac} \sim 4\beta_{ccc}$ となって、分子軸方向成分と垂直方向成分の大小関係が逆転していることは注意すべきことである。

CH_3 基の伸縮振動のうち、全対称振動は c 軸方向の振動であり、縮重振動は a, b 軸方向の振動である。テンソル成分の下付きは、左から順に SFG 光、VIS 光、IR 光に対する遷移モーメントの方向又は射影成分を表す。よって、振動共鳴を与える SFG テンソルの成分は次のようになる。

全対称振動に対する SFG テンソルの成分は、$\beta_{aac} = \beta_{bbc}$,　β_{ccc}
縮重振動に対する SFG テンソルの成分は、$\beta_{aaa} = -\beta_{abb} = -\beta_{bab} = -\beta_{bba}$,　$\beta_{caa} = \beta_{cbb} = \beta_{aca} = \beta_{bcb}$
（この関係は、$\beta_{\xi\xi\zeta} = \beta_{\eta\eta\zeta}$ でなくても成り立つことに注意しよう。）

4. 配向メチル基の β_{xyz}（表面固定系）

表面固定 (xyz) 座標系に対するメチル基の配向をオイラー角 (χ, θ, ϕ) で表すときに、ファイル「変換行列 (xyz)」および *Appl. Spectrosc.* 論文に所収の表を使って、表面系でのテンソル成分が次のように求められる。（傾き角 θ に関しては表で使っている sinθ、sin2θ、sin3θ の形の三角関数ではなく、下記の関係式で変換した sinθ、cosθ のべき乗 sinθ、$\sin^2\theta$、$\sin^3\theta$ の形による表式にした。

$$\sin2\theta = 2\sin\theta\cos\theta, \qquad \cos2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta = 2\cos^2\theta - 1 = 1 - 2\sin^2\theta$$
$$\sin3\theta = 3\sin\theta - 4\sin^3\theta, \qquad \sin\theta + \sin3\theta = 4(\sin\theta - \sin^3\theta)$$
$$\cos3\theta = 4\cos^3\theta - 3\cos\theta, \qquad \cos\theta - \cos3\theta = 4(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

また、縮重振動については、CH 結合と表面の相互作用や立体障害などによって C_{3v} 対称が崩れるケースを考慮して、２つの振動モードを a 軸方向の振動と b 軸方向の振動で区別する形での表式を出した。メチル基が自由回転をする場合には、２つのテンソルを足し合わせればよい。全対称振動については、β_{aac}、β_{bbc}、β_{ccc} に対する変換を表から求め、β_{aac} と β_{bbc} については和をとってやる。縮重振動

に対しては、β_{aaa}、β_{bba}、β_{caa}、β_{aca} に対するセットと、β_{abb}、β_{bab}、β_{cbb}、β_{bcb} に対するセットを別個に変換し、上に示した関係により和を取ってある。

なお、ac 面と xz 面の間の角（内部回転角）を ϕ、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、以下に出てくる表式で使われているオイラー角は $\phi = \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。以下に、代表的な配向に対するテンソル成分を示す。

4a. 一般式

はじめに、ごく一般的な表式を示す。配向の条件によって簡単化する際のもとになるものであり、また、あらゆる条件に対応できるはずである。

［全対称振動］（CH 基に対する SFG テンソルの表式も下のものと同じである。）

$\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$ のときには $\beta_{aac} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{ccc} \sim (1/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ である。

(ppp)

$$\chi_{xxx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(3\cos\chi + \cos3\chi) - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi$$
$$\chi_{xzz} = (\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$$
$$\chi_{zxz} = (\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$$
$$\chi_{zzx} = (\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi$$
$$\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)$$
$$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)$$
$$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta$$
$$\chi_{zzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\cos^3\theta + \beta_{aac}\cos\theta$$

(spp)

$$\chi_{yxx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$$
$$\chi_{yzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$$
$$\chi_{yzx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$
$$\chi_{yxz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$

(ssp)

$$\chi_{yyx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi) - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi$$
$$\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta$$

(psp)

$$\chi_{xyx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$$
$$\chi_{zyz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$$
$$\chi_{xyz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$
$$\chi_{zyx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$

(sps)

$$\chi_{yxy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)$$
$$\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$$

(pps) $\chi_{xxy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$
$+ \beta_{aac}\sin\theta\sin\chi$

$\chi_{zzy} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$
$+ \beta_{aac}\sin\theta\sin\chi$

$\chi_{xzy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{zxy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(pss) $\chi_{xyy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)$

$\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$

(sss) $\chi_{yyy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(3\sin\chi - \sin3\chi)$
$+ \beta_{aac}\sin\theta\sin\chi$

［**縮重振動**］ (upper: (deg, a) mode, lower: (deg, b) mode)

下付きの最後が a **のもの（**β_{caa}、β_{aaa} **と** β_{bba}**）と** b **のもの（**β_{cbb}、β_{abb} **と** β_{bab}**）とを別個に扱った。**

$\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$ **のときには** $\beta_{caa} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{aaa} \sim (\sqrt{32}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ **である。**

(ppp) $\chi_{xxx} = \beta_{caa}\{(1/4)[-(4\sin\theta - 3\sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos3\chi]$
$\pm (1/4)\cos2\phi[-(2\sin\theta - 3\sin^3\theta)\cos\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos3\chi]$
$\pm (1/2)\sin2\phi\sin\theta\cos\theta(\sin\chi + \sin3\chi)\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos3\phi[-3(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$+ (1/8)\sin3\phi[3\sin^2\theta\sin\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi)$
$\pm (1/8)\cos\phi[(\cos\theta + 3\cos^3\theta)\cos\chi - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$\pm (1/8)\sin\phi[-(4 - \sin^2\theta)\sin\chi + \sin^2\theta\sin3\chi]\}$

$\chi_{xzz} = \beta_{caa}\{(1/2)[(1 \pm \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi \pm \sin2\phi(-\sin\theta\cos\theta\sin\chi)]\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/2)[(\cos3\phi \pm \cos\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi - (\sin3\phi \pm \sin\phi)\sin^2\theta\sin\chi]\}$

$\chi_{zxz} = \beta_{caa}\{(1/2)[(1 \pm \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi \pm \sin2\phi(-\sin\theta\cos\theta\sin\chi)]\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/2)[(\cos3\phi \pm \cos\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi - (\sin3\phi \pm \sin\phi)\sin^2\theta\sin\chi]\}$

$\chi_{zzx} = \beta_{caa}\{(1 \pm \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi \pm \sin2\phi(-\sin\theta\cos\theta\sin\chi)]\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/2)[(\cos3\phi \pm \cos\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (-\sin3\phi \pm \sin\phi)\sin^2\theta\sin\chi]\}$

$\chi_{zxx} = \beta_{caa}\{(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$
$\pm (1/2)\cos2\phi[-(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos^3\theta\cos2\chi] \pm (1/4)\sin2\phi\,(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi$
$\pm (1/4)\cos\phi[(2\sin\theta - \sin^3\theta) - \sin^3\theta\cos2\chi]\}$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}\{(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$
$\pm (1/2)\cos2\phi[-(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos^3\theta\cos2\chi] \pm (1/4)\sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi$
$\pm (1/4)\cos\phi[(2\sin\theta - \sin^3\theta) - \sin^3\theta\cos2\chi]\}$

$\chi_{xxz} = \beta_{caa}\{-(1/2)(1 \pm \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/4)(\cos3\phi \pm \cos\phi)[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi]$
$- (1/2)(\sin3\phi \pm \sin\phi)\sin\theta\cos\theta\sin2\chi\}$

$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(1 \pm \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$$+ \beta_{aaa}(1/2)(\cos 3\phi \pm \cos\phi)\sin^3\theta$$

(spp) $$\chi_{yxx} = \beta_{caa}\{(1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - \sin^3\theta\sin 3\chi] \pm (1/4)\cos 2\phi[-\sin^3\theta\sin\chi + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 3\chi] \pm (1/2)\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta\cos 3\chi\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin 3\chi] + (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\cos\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi] \pm (1/8)\cos\phi[-(3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 3\chi] \pm (1/8)\sin\phi[-(1 + 3\cos^2\theta)\cos\chi + \sin^2\theta\cos 3\chi]\}$$

$$\chi_{yzz} = \beta_{caa}\{(-1/2)(1 \pm \cos 2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi \pm (-1/2)\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/2)(\cos 3\phi \pm \cos\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (1/2)(\sin 3\phi \pm \sin\phi)\sin^2\theta\cos\chi\}$$

$$\chi_{yzx} = \beta_{caa}\{(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi \pm (-1/2)\cos 2\phi\cos^3\theta\sin 2\chi \pm (1/4)\sin 2\phi[-\sin^2\theta + (1 - 3\cos^2\theta)\cos 2\chi]\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi + (-1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi \pm (1/4)\cos\phi\sin^3\theta\sin 2\chi \pm (-1/2)\sin\phi\sin\theta\cos\theta\}$$

$$\chi_{yxz} = \beta_{caa}\{(1/2)(1 \pm \cos 2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi \pm (1/2)\sin 2\phi\sin^2\theta\cos 2\chi\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)(\cos 3\phi \pm \cos\phi)(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi + (-1/2)(\sin 3\phi \pm \sin\phi)\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

(ssp) $$\chi_{yyx} = \beta_{caa}\{(1/4)\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi) \pm (-1/4)\cos 2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi) \pm (1/2)\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta(\sin\chi - \sin 3\chi)\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos 3\chi] + (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\sin\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\sin 3\chi] \pm (1/8)\cos\phi[-(5\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 3\chi] \pm (1/8)\sin\phi[(4\cos^2\theta - \sin^2\theta)\sin\chi - \sin^2\theta\sin 3\chi]\}$$

$$\chi_{yyz} = \beta_{caa}\{(-1/2)(1 \pm \cos 2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)(\cos 3\phi \pm \cos\phi)[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\chi] + (1/2)(\sin 3\phi \pm \sin\phi)\sin\theta\cos\theta\sin 2\chi\}$$

(psp) $$\chi_{xyx} = \beta_{caa}\{(1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - \sin^3\theta\sin 3\chi] \pm (1/4)\cos 2\phi[-\sin^3\theta\sin\chi + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 3\chi] \pm (1/2)\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta\cos 3\chi\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin 3\chi] + (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\cos\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi] \pm (1/8)\cos\phi[-(3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 3\chi] \pm (1/8)\sin\phi[-(1 + 3\cos^2\theta)\cos\chi + \sin^2\theta\cos 3\chi]\}$$

$$\chi_{zyz} = \beta_{caa}\{(-1/2)(1 \pm \cos 2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi \pm (-1/2)\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/2)(\cos 3\phi \pm \cos\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (1/2)(\sin 3\phi \pm \sin\phi)\sin^2\theta\cos\chi\}$$

$$\chi_{xyz} = \beta_{caa}\{(1/2)(1 \pm \cos 2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi \pm (1/2)\sin 2\phi\sin^2\theta\cos 2\chi\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)(\cos 3\phi \pm \cos\phi)(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)(\sin 3\phi \pm \sin\phi)\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

$$\chi_{zyx} = \beta_{caa}\{(-1/2)[-(\cos\theta - \cos^3\theta) \pm \cos 2\phi\cos^3\theta]\sin 2\chi \pm (1/4)\sin 2\phi[-\sin^2\theta + (1 - 3\cos^2\theta)\cos 2\chi]\}$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi \pm (1/4)\cos\phi\sin^3\theta\sin 2\chi \pm (-1/2)\sin\phi\sin\theta\cos\theta\}$$

(sps) $\chi_{yxy} = \beta_{caa}\{(-1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos3\chi]$
$\pm (1/4)\cos2\phi[\sin^3\theta\cos\chi + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos3\chi] \pm (-1/2)\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin3\chi\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/8)\cos3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$+ (1/8)\sin3\phi[\sin^2\theta\sin\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi]$
$\pm (1/8)\cos\phi[(3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$\pm (-1/8)\sin\phi[(1 + 3\cos^2\theta)\sin\chi + \sin^2\theta\sin3\chi]\}$

$\chi_{yzy} = \beta_{caa}\{(1/2)[(\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$
$\pm (-1/2)\cos2\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos^3\theta\cos2\chi] \pm (-1/4)\sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] + (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi$
$\pm (1/4)\cos\phi[(2\sin\theta - \sin^3\theta) + \sin^3\theta\cos2\chi]\}$

(pps) $\chi_{xxy} = \beta_{caa}\{(-1/4)\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$
$\pm (1/4)\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi) \pm (1/2)\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\ (\cos\chi + \cos3\chi)\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi]$
$+ (1/8)\sin3\phi[\sin^2\theta\cos\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\cos3\chi]$
$\pm (1/8)\cos\phi[(5\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\sin3\chi]$
$\pm (1/8)\sin\phi[-(\sin^2\theta - 4\cos^2\theta)\cos\chi + \sin^2\theta\cos3\chi]\}$

$\chi_{zzy} = \beta_{caa}\{-(1 \pm \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi \pm \sin2\phi(-\sin\theta\cos\theta\cos\chi)\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/2)(\cos3\phi \pm \cos\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi + (1/2)(-\sin3\phi \pm \sin\phi)\sin^2\theta\cos\chi\}$

$\chi_{zxy} = \beta_{caa}\{(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$\pm (-1/2)\cos2\phi\cos^3\theta\sin2\chi \pm (1/4)\sin2\phi[\sin^2\theta + (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi$
$\pm (1/4)\cos\phi\sin^3\theta\sin2\chi \pm (1/2)\sin\phi\sin\theta\cos\theta\}$

$\chi_{xzy} = \beta_{caa}\{(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$\pm (-1/2)\cos2\phi\cos^3\theta\sin2\chi \pm (1/4)\sin2\phi[\sin^2\theta + (1-3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi$
$\pm (1/4)\cos\phi\sin^3\theta\sin2\chi \pm (1/2)\sin\phi\sin\theta\cos\theta\}$

(pss) $\chi_{xyy} = \beta_{caa}\{(-1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos3\chi]$
$\pm (1/4)\cos2\phi[\sin^3\theta\cos\chi + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos3\chi] \pm (-1/2)\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin3\chi\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/8)\cos3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$+ (1/8)\sin3\phi[\sin^2\theta\sin\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi]$
$\pm (1/8)\cos\phi[(3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$\pm (-1/8)\sin\phi[(1 + 3\cos^2\theta)\sin\chi + \sin^2\theta\sin3\chi]\}$

$\chi_{zyy} = \beta_{caa}\{(1/2)[\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$
$\pm (-1/2)\cos2\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos^3\theta\cos2\chi] \pm (-1/4)\sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$
$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] + (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi$
$\pm (1/4)\cos\phi[(2\sin\theta - \sin^3\theta) + \sin^3\theta\cos2\chi]\}$

(sss) $\chi_{yyy} = \beta_{caa}\{(1/4)[(4\sin\theta - 3\sin^3\theta)\sin\chi + \sin^3\theta\sin3\chi]$
$\pm (1/4)\cos2\phi[(2\sin\theta - 3\sin^3\theta)\sin\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin3\chi]$
$\pm (1/2)\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\ (\cos\chi - \cos3\chi)\}$
$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos3\phi[3(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi]$

$$+ (1/8)\sin 3\phi[3\sin^2\theta\cos\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi]$$
$$\pm (-1/8)\cos\phi[(\cos\theta + 3\cos^3\theta)\sin\chi + (\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 3\chi]$$
$$\pm (-1/8)\sin\phi[(4 - \sin^2\theta)\cos\chi + \sin^2\theta\cos 3\chi]\}$$

4b. 自由回転・ランダムなねじれ角

メチル基の内部回転（torsion）**が自由回転になっている場合には、内部回転角** ϕ **が** 0 **から** 2π **の間の任意の値を等しい確率で取り得る。** $\int_0^{2\pi}\cos(n\phi)d\phi = \int_0^{2\pi}\sin(n\phi)d\phi = 0$ $(n = 1, 2, 3)$ **であるから、縮重振動のテンソル成分は大幅に整理されて下記のようになる。（回転が凍結されて角** ϕ **が** 0 **あるいは** π **に固定されている状態とは違った表式になることに注意したい。）なお、**ac **面と** xz **面の間の角（内部回転角）を** ϕ、c **軸の外向き法線からの傾き角を** θ_{tilt}、c **軸の射影と** x **軸の間の角（面内配向角）を** χ_{ip} **とするとき、下で使われているオイラー角は、**$\phi = \phi$、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$ **である。**

［**全対称振動**］ **4.a 節と同じ表式である。**

［**縮重振動**］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$ **のときには** $\beta_{caa} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{aaa} \sim (\sqrt{32}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ **である。**

(ppp) $\chi_{xxx} = \beta_{caa}(1/4)[-(4\sin\theta - 3\sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos 3\chi]$

$\chi_{xzz} = \beta_{caa}(1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zxz} = \beta_{caa}(1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zzx} = \beta_{caa}(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zxx} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$

$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{xxz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$

(spp) $\chi_{yxx} = \beta_{caa}(1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - \sin^3\theta\sin 3\chi]$

$\chi_{yzz} = \beta_{caa}(-1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{yzx} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

$\chi_{yxz} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

(ssp) $\chi_{yyx} = \beta_{caa}(1/4)\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)$

$\chi_{yyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(psp) $\chi_{xyx} = \beta_{caa}(1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - \sin^3\theta\sin 3\chi]$

$\chi_{zyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{xyz} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

$\chi_{zyx} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

(sps) $\chi_{yxy} = \beta_{caa}(-1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos 3\chi]$

$\chi_{yzy} = \beta_{caa}(1/2)[(\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$

(pps) $\chi_{xxy} = \beta_{caa}(-1/4)\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$

$\chi_{zzy} = \beta_{caa}(-\sin\theta + \sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{zxy} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{xzy} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(pss) $\chi_{xyy} = \beta_{caa}(-1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos3\chi]$

$\chi_{zyy} = \beta_{caa}(1/2)[(\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$

(sss) $\chi_{yyy} = \beta_{caa}(1/4)[(4\sin\theta - 3\sin^3\theta)\sin\chi + \sin^3\theta\sin3\chi]$

4c. 3 個の H 原子が等価な時（内部回転は凍結されている）、
又は、C_{3v} 対称が崩れても振動数は分裂しない時

この場合には、内部回転角 ϕ **が３つの値、即ち、**ϕ、$\phi + 2\pi/3$、$\phi + 4\pi/3$ (= $\phi - 2\pi/3$) **のメチル基が同数ずつ存在する。三角関数の和の法則を使って、３つの配置のサイン、コサインを** ϕ **で表してから足し合わせると、**$\Sigma1 = 3$, $\Sigma\sin\phi = \Sigma\cos\phi = \Sigma\sin2\phi = \Sigma\cos2\phi = 0$、$\Sigma\sin3\phi = 3\sin3\phi$、$\Sigma\cos3\phi = 3\cos3\phi$ **となる。これを 4a 節の結果に代入し、メチル基１個当たりのテンソルに換算した。**

なお、ac **面と** xz **面の間の角（内部回転角）を** ϕ、c **軸の外向き法線からの傾き角を** θ_{tilt}、c **軸の射影と** x **軸の間の角（面内配向角）を** χ_{ip} **とするとき、下記のテンソル成分の表式で使われているオイラー角は、**$\phi = \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi + \chi_{ip}$ **である。**

［全対称振動］ **4.a 節と同じ表式である。**

［縮重振動］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$ **のときには** $\beta_{caa} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{aaa} \sim (\sqrt{32}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ **である。**

(ppp) $\chi_{xxx} = \beta_{caa}(1/4)[-(4\sin\theta - 3\sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos3\chi]$
$+ \beta_{aaa\{}(1/8)\{\cos3\phi[-3(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi]$
$+ \sin3\phi[3\sin^2\theta\sin\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi])$

$\chi_{xzz} = \beta_{caa}(1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$
$+ \beta_{aaa}(1/2)[\cos3\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi - \sin3\phi\sin^2\theta\sin\chi]$

$\chi_{zxz} = \beta_{caa}(1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$
$+ \beta_{aaa}(1/2)[\cos3\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi - \sin3\phi\sin^2\theta\sin\chi]$

$\chi_{zzx} = \beta_{caa}(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$
$+ \beta_{aaa}(1/2)[\cos3\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi - \sin3\phi\sin^2\theta\sin\chi]$

$\chi_{zxx} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$
$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi)\}$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$
$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi)\}$

$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$+ \beta_{aaa}(1/2)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{xxz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)]$
$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi\}$

(spp) $\chi_{yxx} = \beta_{caa}\{(1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - \sin^3\theta\sin3\chi]$
$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi]$

$$+ (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\cos\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi]\}$$

$$\chi_{yzz} = \beta_{caa}(-1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/2)\cos 3\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin^2\theta\cos\chi\}$$

$$\chi_{yzx} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

$$\chi_{yxz} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

(ssp)

$$\chi_{yyx} = \beta_{caa}(1/4)\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos 3\chi]$$
$$+ (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\sin\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\sin 3\chi]\}$$

$$\chi_{yyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\chi] + (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\sin 2\chi\}$$

(psp)

$$\chi_{xyx} = \beta_{caa}\{(1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - \sin^3\theta\sin 3\chi]$$
$$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin 3\chi]$$
$$+ (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\cos\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi]]\}$$

$$\chi_{zyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/2)\cos 3\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin^2\theta\cos\chi\}$$

$$\chi_{xyz} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

$$\chi_{zyx} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

(sps)

$$\chi_{yxy} = \beta_{caa}(-1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos 3\chi]$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos 3\chi]$$
$$+ (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\sin\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\sin 3\chi]\}$$

$$\chi_{yzy} = \beta_{caa}(1/2)[(\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\chi] + (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\sin 2\chi\}$$

(pps)

$$\chi_{xxy} = \beta_{caa}(-1/4)\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$$
$$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin 3\chi]$$
$$+ (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\cos\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi]\}$$

$$\chi_{zzy} = \beta_{caa}(-\sin\theta + \sin^3\theta)\sin\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/2)\cos 3\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin^2\theta\cos\chi\}$$

$$\chi_{zxy} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

$$\chi_{xzy} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin 2\chi - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\cos 2\chi\}$$

(pss)

$$\chi_{xyy} = \beta_{caa}(-1/4)[(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta\cos 3\chi]$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/8)\cos 3\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos\chi + (3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos 3\chi]$$
$$+ (1/8)\sin 3\phi[\sin^2\theta\sin\chi - (1 + 3\cos^2\theta)\sin 3\chi]\}$$

$$\chi_{zyy} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$$
$$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos 3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\chi] + (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\sin 2\chi\}$$

(sss) $$\chi_{yyy} = \beta_{caa}(1/4)[(4\sin\theta - 3\sin^3\theta)\sin\chi + \sin^3\theta\sin 3\chi]$$
$$+ \beta_{aaa}\{(1/8)\cos 3\phi[3(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin\chi - (3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin 3\chi]$$
$$+ (1/8)\sin 3\phi[3\sin^2\theta\cos\chi + (1 + 3\cos^2\theta)\cos 3\chi]\}$$

4d.　２個の H 原子が等価な時（内部回転は凍結されている）

この場合には、内部回転角が ϕ のメチル基が $\phi + 2\pi/3$ 及び $\phi + 4\pi/3$ ($= \phi - 2\pi/3$) のメチル基から区別され、テンソルも別物になる。（メチル基そのもののテンソルは同じであるとしてしまうと、4c 節で示したものと同じ表式になる。）三角関数の和の法則を使って、２つの配置のサイン、コサインを ϕ で表してから足し合わせると下の結果を得る。

$$\sum 1 = 2,\quad \sum\sin\phi = -\sin\phi,\quad \sum\cos\phi = -\cos\phi,\quad \sum\sin 2\phi = -\sin 2\phi,\quad \sum\cos 2\phi = -\cos 2\phi,$$
$$\sum\sin 3\phi = 2\sin 3\phi,\quad \sum\cos 3\phi = 2\cos 3\phi$$

内部回転角 ϕ のメチル基については 4a 節に記したものをそのままあてはめ、等価な２つのメチル基に対しては上を 4a 節の結果に代入した結果を使う。原理的には、振動モードについても線形結合がどうなるかを考察する必要がある。

２種類のメチル基の性質に大きな違いがない限り、トータルなテンソルは 4c 節に記した結果と同じになる。

5. 表面配向による SFG テンソルの違い

（以下の記述で使われる角 χ は、ac 面と xz 面の間の角（内部回転角）を ϕ、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするときの χ_{ip} にあたる。そして、テンソル成分の表式に使われているオイラー角とは、$\phi = \phi$,　$\theta = \pi - \theta_{tilt}$,　$\chi = \pi + \chi_{ip}$ の関係になる。）

メチル基の面内配向は角 χ で定義される。光の進行方向を正方向に取った入射面と表面の交線が表面に対するメチル基 C_3 軸の射影がなす角をこの配向角と定義することによって、測定データを解析するためのテンソルを導くことが出来、また、試料回転に対する SFG 信号の挙動を調べることが出来る。一方、表面に固定した軸 — 例えば LB 膜の引き上げ軸や結晶軸 — とメチル基の軸の射影がなす角を χ と定義すると、表面固有のテンソル成分を求めることになる。但し、5d 節で記す C_s 対称の場合には、２つの角、即ち、入射面と表面の交線が鏡映対称面と表面の交線（director）に対してなす角、及び、メチル基の軸の射影が鏡映面・表面交線に対してなす角の両方を定義した方が、データを解釈する上で分かりやすい。C_s 対称の表面の SFG 実験では、入射面が対称面に重なった場合に自由回転メチルの (spp)、(psp)、(pps)、 (sss)光は生成しない。また、メチル基の内部回転が凍結すると、縮重振動についてのみ (spp)、(psp)、(pps)、(sss)光が観測される。

以下では、代表的な配向形式におけるテンソル成分を考察してみよう。簡単のために、メチル基の内部回転は凍結しているが３個の H は等価であるとする。すなわち、4c 節で考えたケースを扱う。

5a 節で示すように、メチル基が内部回転を止めている場合には、三角錐の頂点が表面に向いているか、それとも、底辺が表面に平行になっているかによって、縮重振動バンドの SFG テンソルの値

がかなり違ってくることが重要なポイントであろう。

5a. ランダム（２次元）配向表面の SFG テンソル

メチル基の面内配向がランダムになっている場合には、面内配向角 χ **が** 0 **から** 2π **の間の任意の値を等しい確率で取り得る。** $\int_0^{2\pi}\cos(n\chi)d\chi = \int_0^{2\pi}\sin(n\chi)d\chi = 0$ $(n = 1, 2, 3)$ **であるから、テンソル成分は大幅に整理されて下記のようになる。**

なお、ac **面と** xz **面の間の角（内部回転角）を** ϕ**、**c **軸の外向き法線からの傾き角を** θ_{tilt}**、**c **軸の射影と** x **軸の間の角（面内配向角）を** χ_{ip} **とするとき、下のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、**$\phi = \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi + \chi_{ip}$ **である。**

［全対称振動］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}, \beta_{\eta\eta\zeta}$ **のときには** $\beta_{aac} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$, $\beta_{ccc} \sim (1/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ **である。**

(ppp) $\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$

$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

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

(spp) (none)

(ssp) $\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$

(psp) (none)

(sps) $\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps) (none)

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(sss) (none)

［縮重振動］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$ **のときには** $\beta_{caa} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{aaa} \sim (\sqrt{32}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ **である。**

(ppp) $\chi_{zxx} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{xxz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta) - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aaa}(1/2)\cos3\phi\sin^3\theta$

(spp) (none)

(ssp) $\chi_{yyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta) - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(psp) (none)

(sps) $\chi_{yzy} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(pps) (none)

(pss) $\chi_{zyy} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(sss) (none)

5b．C_{3v} 配向表面の SFG テンソル

この場合には、角 χ **について３つの値、即ち、**χ**、**$\chi + 2\pi/3$**、**$\chi + 4\pi/3$ ($= \chi - 2\pi/3$) **を取るメチル基が同じ確率で存在する。三角関数の和の法則を使って、３つの配向のサイン、コサインを** χ **で表してから足し合わせると下の結果を得る。**

$$\sum 1 = 3,\quad \sum\sin\chi = \sum\cos\chi = \sum\sin2\chi = \sum\cos2\chi = 0,\quad \sum\sin3\chi = 3\sin3\chi,\quad \sum\cos\chi = 3\cos3\chi$$

上を 4b 節の結果に代入すると、下記の結果が得られて、(a) 表面の回転に対してスペクトルは６回対称を示すこと、(b) メチル基が自由回転をしていても (spp)、(psp)、(psp)、(pss) **信号が得られること、(c)** tilt **角が** 90° **のときにも、基板の向きによっては、**(spp)、(psp)、(pps)、(sss) **信号が得られること、がわかる。**

なお、ac **面と** xz **面の間の角（内部回転角）を** ϕ、c **軸の外向き法線からの傾き角を** θ_{tilt}、c **軸の射影と** x **軸の間の角（面内配向角）を** χ_{ip} **とするとき、下のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、**$\phi = \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi + \chi_{ip}$ **である。**

傾き角がゼロのときには、全対称振動の (spp)、(psp)、(pps)、(sps)、(pss)、(sss) **信号が出ない。一方、縮重振動では、内部回転角によってはこれらの信号が出てくる。**

［全対称振動］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}, \beta_{\eta\eta\zeta}$ **のときには** $\beta_{aac} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$, $\beta_{ccc} \sim (1/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ **である。**

(ppp) $\chi_{xxx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

$\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$

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

(spp) $\chi_{yxx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

(ssp) $\chi_{yyx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

$\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$

(psp) $\chi_{xyx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

(sps) $\chi_{yxy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

$\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps) $\chi_{xxy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{xyy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

(sss) $\chi_{yyy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

［縮重振動］　$\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}, \beta_{\eta\eta\zeta}$のときには　$\beta_{caa} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$,　$\beta_{aaa} \sim (4\sqrt{2}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$　である。

(ppp)　$\chi_{xxx} = \beta_{caa}(1/4)\sin^3\theta\cos3\chi + \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi - \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi]$

$\chi_{zxx} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{xxz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta) - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(spp)　$\chi_{yxx} = \beta_{caa}\{(-1/4)\sin^3\theta\sin3\chi - \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi + \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\cos3\chi]$

(ssp)　$\chi_{yyx} = \beta_{caa}(-1/4)\sin^3\theta\cos3\chi - \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi - \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi]$

$\chi_{yyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta) - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(psp)　$\chi_{xyx} = \beta_{caa}\{(-1/4)\sin^3\theta\sin3\chi - \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi + \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\cos3\chi]$

(sps)　$\chi_{yxy} = \beta_{caa}(-1/4)\sin^3\theta\cos3\chi - \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi - \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi]$

$\chi_{yzy} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(pps)　$\chi_{xxy} = \beta_{caa}\{(-1/4)\sin^3\theta\sin3\chi - \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi + \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\cos3\chi]$

(pss)　$\chi_{xyy} = \beta_{caa}(-1/4)\sin^3\theta\cos3\chi - \beta_{aaa}(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\cos3\chi - \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\sin3\chi]$

$\chi_{zyy} = \beta_{caa}(1/2)\cos^3\theta - \beta_{aaa}(1/4)\cos3\phi\sin^3\theta$

(sss)　$\chi_{yyy} = \beta_{caa}(1/4)\sin^3\theta\sin3\chi + \beta_{aaa}\{(1/8)[\cos3\phi(3\cos\theta + \cos^3\theta)\sin3\chi + \sin3\phi(1 + 3\cos^2\theta)\cos3\chi]$

5c. C_{4v} 配向、C_{6v} 配向表面の SFG テンソル

この場合には、$\sum\sin\chi = \sum\cos\chi = \sum\sin2\chi = \sum\cos2\chi = \sum\sin3\chi = \sum\cos\chi = 0$ であるから、5a 節で示したものと同じ表式になる。

5d. C_s 配向表面の SFG テンソル

表面に垂直な面に関して鏡映対称がある場合である。引き上げ方向に関して配向する LB 膜のメチル基のように、引き上げ方向に関してメチル基が左右に V 字形に並ぶだ場合が当てはまる。鏡映対称面と表面の交線に対してメチル軸の表面への射影がなす角を $+\beta$ と $-\beta$ とし、交線が x 軸となす配向角を α とするとき、配向角 χ_{ip} が $\alpha + \beta$ のメチル基と $\alpha - \beta$ のメチル基が同数ずつ存在する。分子面と xy 面の間の角（内部回転角）を ϕ、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、下のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、$\phi = \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$,　$\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。すなわち、下の関係が成り立つ。

$\sin\chi = -\sin\chi_{ip}$,　　$\cos\chi = -\cos\chi_{ip}$

$\sin2\chi = \sin2\chi_{ip}$,　　$\cos2\chi = \cos2\chi_{ip}$

$\sin3\chi = -\sin3\chi_{ip}$,　　$\cos3\chi = -\cos3\chi_{ip}$

これに加えて、下に記す三角関数の和の法則を使って、２つの配置のサイン、コサインを χ で表してから足し合わせたものを 4a 節の結果に代入すると求める表式が得られる。

$\sum 1 = 2$,　　$\sum\sin\chi_{ip} = 2\sin\alpha\cos\beta$,　　$\sum\cos\chi_{ip} = 2\cos\alpha\cos\beta$,

$$\sum \sin 2\chi_{ip} = 2\sin 2\alpha \cos 2\beta, \qquad \sum \cos 2\chi_{ip} = 2\cos 2\alpha \cos 2\beta,$$
$$\sum \sin 3\chi_{ip} = 2\sin 3\alpha \cos 3\beta, \qquad \sum \cos 3\chi_{ip} = 2\cos 3\alpha \cos 3\beta$$

$\beta = 0$ とすれば表面固定系でのテンソル成分になり、同時に、SFG 実験で入射面が対称面に重なるようにした場合には全対称バンドの (spp)、(psp)、(pps)、(sss)光が生成しないことがわかる。また、メチル基が自由回転をしている場合には縮重バンドでも (spp)、(psp)、(pps)、(sss)光が生成しない。

5e. C_{2v} 配向表面の SFG テンソル

メチル基の対が、表面の法線に関して分子軸が V 字形になった形で並ぶ場合が当てはまる。この場合には、配向角が χ のメチル基と $\chi + \pi$ のメチル基が存在する。三角関数の和の法則を使って、2 つの配置のサイン、コサインを χ で表してから足し合わせると下の結果を得る。

なお、ac 面と xz 面の間の角（内部回転角）を ϕ、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、下のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、$\phi = \phi$、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。

$$\sum 1 = 2、\sum \sin\chi = 0、\sum \cos\chi = 0、\sum \sin 2\chi = 2\sin 2\chi、\sum \cos 2\chi = 2\cos 2\chi、\sum \sin 3\chi = 0、\sum \cos 3\chi = 0$$

［全対称振動］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}, \beta_{\eta\eta\zeta}$ のときには $\beta_{aac} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$, $\beta_{ccc} \sim (1/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ である。

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

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

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

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

(spp) $\chi_{yzx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

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

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

(psp) $\chi_{xyz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

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

(sps) $\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(pps) $\chi_{xzy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

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

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(sss) (none)

［縮重振動］ $\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$ のときには $\beta_{caa} \sim (4/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$、$\beta_{aaa} \sim (\sqrt{32}/9)\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ である。

(ppp) $\chi_{zxx} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$

$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos 3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\chi] - (1/2)\sin 3\phi\sin\theta\cos\theta\sin 2\chi)\}$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}(1/2)[\cos^3\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$

$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi)\}$

$\chi_{xxz} = \beta_{caa}(-1/2)[(\cos\theta - \cos^3\theta) + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$

$+ \beta_{aaa}\{(1/4)\cos3\phi[-\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi)\}$

$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$+ \beta_{aaa}(1/2)\cos3\phi\sin^3\theta$

(spp) $\chi_{yzx} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi)\}$

$\chi_{yxz} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi)\}$

(ssp) $\chi_{yyz} = \beta_{caa}(-1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1-\cos2\chi)$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] + (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi\}$

(psp) $\chi_{xyz} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi\}$

$\chi_{zyx} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi\}$

(sps) $\chi_{yzy} = \beta_{caa}(1/2)[(\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] + (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi\}$

(pps) $\chi_{zxy} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi\}$

$\chi_{xzy} = \beta_{caa}(1/2)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin2\chi - (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\cos2\chi\}$

(pss) $\chi_{zyy} = \beta_{caa}(1/2)[(\cos^3\theta + (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\chi]$

$+ \beta_{aaa}\{(-1/4)\cos3\phi[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos2\chi] + (1/2)\sin3\phi\sin\theta\cos\theta\sin2\chi\}$

(sss) (none)

6. 表面電場から SFG 分極へ

SFG 分極 $\boldsymbol{P}(\omega_{SF})$ は、下式によって入射光の表面電場（入射光の電場 $\boldsymbol{E}^{(i)}(\omega_{ir})$ および $\boldsymbol{E}^{(i)}(\omega_{vis})$ に反射光の電場 $\boldsymbol{E}^{(r)}(\omega_{ir})$ および $\boldsymbol{E}^{(r)}(\omega_{vis})$ を加えたベクトル和）と、下式で関係付けられる。

$$P_i(\omega_{SF}) = \sum_{j,k} \chi^{SF}{}_{ijk} E_j(\omega_{vis}) E_k(\omega_{IR}) \qquad (6.1)$$

式中、下付きの i、j、k は、左から順に SFG 光、vis 光、ir 光の電場に対する座標軸成分の方向を表す (i, j, k = x, y, z)。一般に、入射角 θ_I を持つ入射光の電場 $\boldsymbol{E}^{(i)}$ を p 偏光成分と s 偏光成分に分けて区別する（$\boldsymbol{E}^{(i)} = \boldsymbol{E}^{(i)}{}_p + \boldsymbol{E}^{(i)}{}_s$）。このとき、光電場の振幅の x、y、z 成分を偏光成分の電場振幅で表すと、下のようになる。

$$E_x{}^{(i)} = E^{(i)}{}_p\cos\theta_i, \quad E_y{}^{(i)} = E^{(i)}{}_s, \quad E_z{}^{(i)} = -E^{(i)}{}_p\sin\theta_i \qquad (6.2)$$

同様に、反射角 θ_r の反射光 $\boldsymbol{E}^{(r)}$ については下式になる。

$$E_x^{(r)} = -E^{(r)}_p\cos\theta_r,\quad E_y^{(r)} = E^{(r)}_s,\quad E_z^{(r)} = -E^{(r)}_p\sin\theta_r \tag{6.3}$$

また、$\boldsymbol{E}^{(r)}$ と $\boldsymbol{E}^{(i)}$ はフレネルの反射係数を通して次の関係にある。

$$E_s^{(r)} = \frac{n_1\cos\theta_i - n_2\cos\theta_t}{n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t}E_s^{(i)}、\quad E_p^{(r)} = \frac{n_2\cos\theta_i - n_1\cos\theta_t}{n_2\cos\theta_i + n_1\cos\theta_t}E_p^{(i)} \tag{6.4}$$

n_1 と n_2 は、入射側及び透過側にある媒質の屈折率 θ_t は屈折角である。よって、表面電場 $\boldsymbol{E}^{(surf)}$ の座標成分は下式で表される。

$$E_x^{(surf)} = \frac{2n_1\cos\theta_i\cos\theta_t}{n_2\cos\theta_i + n_1\cos\theta_t}E_p^{(i)} \tag{6.5a}$$

$$E_y^{(surf)} = \frac{2n_1\cos\theta_i}{n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t}E_s^{(i)} \tag{6.5b}$$

$$E_z^{(surf)} = -\frac{2n_1\cos\theta_i\sin\theta_t}{n_2\cos\theta_i + n_1\cos\theta_t}\left(\frac{n_1 n_2}{n'}\right)^2 E_p^{(i)} \tag{6.5c}$$

(6.5c) 式で、n' は SFG 信号を出す表面層の屈折率である。赤外光および可視光電場の座標成分を (6.5) 式により求め、その結果を (6.1) 式に代入すれば、分極ベクトルの大きさが求め得られる。

7. SFG 分極から SFG 電場へ

SFG 分極 $\boldsymbol{P}(\omega_{SF})$ がもとになって生成する SFG 電場 $\boldsymbol{E}(\omega_{SF})$ は、「反射方向」と「透過方向」の２方向に伝播する。そして、反射方向に出て行く SFG 光の電場 $\boldsymbol{E}^{(r)}(\omega_{SF})$ と透過方向に出て行く SFG 光の電場 $\boldsymbol{E}^{(t)}(\omega_{SF})$ の振幅に対しては、下式が成り立つ。

$$E_s^{(r)}(\omega_{SF}) = 4\pi i\frac{\omega_{SF}}{c}\frac{P_y(\omega_{SF})}{n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t} \tag{7.1a}$$

$$E_p^{(r)}(\omega_{SF}) = -4\pi i\frac{\omega_{SF}}{c}\frac{P_x(\omega_{SF})\cos\theta_t - \left(\frac{n_2}{n'}\right)^2 P_z(\omega_{SF})\sin\theta_t}{n_2\cos\theta_i + n_1\cos\theta_t} \tag{7.1b}$$

$$E_s^{(t)}(\omega_{SF}) = 4\pi i\frac{\omega_{SF}}{c}\frac{P_y(\omega_{SF})}{n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t} \tag{7.2a}$$

$$E_p^{(t)}(\omega_{SF}) = -4\pi i\frac{\omega_{SF}}{c}\frac{P_x(\omega_{SF})\cos\theta_i + \left(\frac{n_1}{n'}\right)^2 P_z(\omega_{SF})\sin\theta_i}{n_2\cos\theta_i + n_1\cos\theta_t} \tag{7.2b}$$

フレネルの L 係数を導入すると、式の表現が簡単化される。

$$E_s^{(r)}(\omega_{SF}) = L_{s,y}^{(r)}P_y(\omega_{SF}),\quad E_p^{(r)}(\omega_{SF}) = L_{p,x}^{(r)}P_x(\omega_{SF}) + L_{p,z}^{(r)}P_z(\omega_{SF}) \tag{7.3a}$$

$$E_s^{(t)}(\omega_{SF}) = L_{s,y}^{(t)}P_y(\omega_{SF}),\quad E_p^{(t)}(\omega_{SF}) = L_{p,x}^{(t)}P_x(\omega_{SF}) + L_{p,z}^{(t)}P_z(\omega_{SF}) \tag{7.3b}$$

$$L_{s,y}^{(r)} = -4\pi i\frac{\omega_{SF}}{c}\frac{1}{n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t} \tag{7.4a}$$

$$L_{p,x}^{(r)} = -4\pi i\frac{\omega_{SF}}{c}\frac{\cos\theta_t}{n_2\cos\theta_i + n_1\cos\theta_t} \tag{7.4b}$$

$$L_{p,z}^{(r)} = 4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{(\frac{n_2}{n'})^2 P_z(\omega_{SF}) \sin\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \tag{7.4c}$$

$$L_{s,y}^{(t)} = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{1}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \tag{7.5a}$$

$$L_{p,x}^{(t)} = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{\cos\theta_i}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \tag{7.5b}$$

$$L_{p,z}^{(t)} = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{(\frac{n_1}{n'})^2 P_z(\omega_{SF}) \sin\theta_i}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \tag{7.5c}$$

なお、(7.1b) **式および** (7.4b) **式の分極の成分にかかる係数の符号については、**z **軸の取り方で変わってしまうため、不明確なところが残っている。**

おわり