CH_2 基の配向と SFG テンソル

目次

（始めに）

本稿では、メチレン基の CH_2 あるいはビニル基の CH_2 の SFG スペクトルから、CH_2 基の配向に関する情報を得る際に必要となる事項を記す。1 節の内容は、CH_3 基に関するファイルの記述と重複する。

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。

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

2. メチレン基の配向とオイラー角

表面座標系は、基板内部に向けた法線方向を z 軸とし、表面の上に x 軸と y 軸を取る。（たとえば、SFG 光の「入射面」と表面の交線を x 軸とし、光の進行方向を x 軸の正方向に取る。また、LB 膜作成時の引き上げ方向や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 軸を取っている。表面科学の世界では、z 軸を表面から外向きに取るのが一般的である。しかし本稿では、光学の世界で用いられる表式に合わせることにする。表面の tilt 角を定義する場合には逆に外向きの法線からの角で表すことが多いので注意したい。

一方、メチレン基に固定した座標系として、C 原子から２個の H 原子に向け C_2 対称軸を c 軸を取り、２個の CH 結合が含まれる面（分子面）内に a 軸を取る。そして、メチレン基の配向を次のように３つの角で定義する。

(1) 内部回転角 ϕ： メチレン基の（表面に対する）ねじれ角である。c 軸まわりの回転で分子面を表面と垂直にするために必要な回転角、あるいは ab 面への -z 軸の射影に a 軸を重ねるための回転角でもある。**(a)** ここでの z 軸の向きでは、x 軸をみて b 軸が左側に来るようにするので、分子面が右上がりになっている場合がプラス（90° <）回転になる。（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。）分子面が表面に垂直なときには $\phi = 0$ or π、分子面が表面と向き合っているときには、$\phi = \pi/2$ or $3\pi/2$ である。**(b)** ２個の CH が等価な場合は、内部回転角が ϕ のメチレン基と部回転角が $-\phi$ のメチレン基が同数存在ずつする。**(c)** メチレン基が自由回転をしているかあるいはランダムな内部回転角を取っている場合には、ϕ が $0 \sim 2\pi$ の任意の値を同じウェイトで取る。

(2) 傾き角・tilt 角 θ_{tilt}： 通常の定義に合わせて、c 軸（C_2 軸）と外向きの法線の間の角とし、N 軸まわりの回転で c 軸を外向きの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 $\pi - \theta_{\mathrm{tilt}}$ である。また、メチレン基が２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 軸まわりの回転で c 軸の xy 面への射影を x 軸に重ねるための回転角とする。本稿では z 軸を基板の内部に受けて取っている。よって、本稿の表面座標系では、x 軸の方向に見て表面への z 軸の射影が左側にあるときが正の回転角になる。また、対応するオイラー角 χ は $\pi/2 + \chi_{ip}$ である。**(a)** 射影した C_2 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_2 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} は $+\alpha$ と $-\alpha$ である。**(b)** 面内配向がランダムなときには、χ_{ip} は $0 \sim 2\pi$ の任意の値を同じウェイトで取る。

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。

メチレン基の配向をこのように定義するときには、これから示す表式に出てくるオイラー角が下式のようになることを確認しておこう。

$$\phi = \phi, \quad \theta = \pi - \theta_{tilt}, \quad \chi = \pi/2 + \chi_{ip} \tag{2-1}$$

3. メチレン基の β_{abc}（分子固定系）

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レン基のテンソル成分を求めてみよう。CH 結合に固定した座標系を $(\xi\eta\zeta)$ 系と表し、ζ 軸を C 原子から H 原子に向けた結合軸に、$\eta\zeta$ 面が ab 面（分子面）に垂直になるように η 軸を取ると、２個の CH 結合のいずれについても η 軸は分子面に垂直になる。そこで、η 軸まわり $\theta < \pi$ の回転で ζ 軸を z 軸に重ねるように η 軸の正方向を定める。

我々は、c 軸として CH_2 基の C_2 軸を外向きに取り、２つの H 原子に平行な分子面内の軸を a 軸としているから２個の CH 結合のそれぞれに付随する $(\xi\eta\zeta)$ 系をメチレン基に固定の (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 軸に重ねてから η 軸を b 軸に重ねる。）

CH(1)： $(0, \alpha, 0)$、

CH(2)： $(\pi, \alpha, 0)$ (3-1)

ここで、α は HCH 結合角の 1/2 である。変換に際して必要な三角関数は、次の通りになる。

$\sin\phi = 0$, $\sin2\phi = 0$, $\sin3\phi = 0$, $\cos\phi = 1$, $\cos2\phi = 1$, $\cos3\phi = 1$

$\sin\chi = 0$, $\sin2\chi = 0$, $\sin3\chi = 0$, $\cos\chi = 1$, $\cos2\chi = 1$, $\cos3\chi = 1$: for CH(1)

$\sin\chi = 0$, $\sin2\chi = 0$, $\sin3\chi = 0$, $\cos\chi = -1$, $\cos2\chi = 1$, $\cos3\chi = -1$: for CH(2)

HCH 結合角を T_d 角に取ると $\cos\alpha = 1/\sqrt{3}$、$\sin\alpha = \sqrt{2}/\sqrt{3}$ であるから、下式が得られる。

$$\sin\theta = \sqrt{2}/\sqrt{3}、\sin2\theta = 2\sqrt{2}/\sqrt{3}、\sin3\theta = -\sqrt{2}/3\sqrt{3}、\cos\theta = 1/\sqrt{3}、\cos2\theta = -1/3、\cos3\theta = -5\sqrt{3}/3 \tag{3-2a}$$

一方、HCH 結合角を sp^2 軌道の結合角（エチレン、ビニル基）に取ると、$\cos\alpha = 1/2$、$\sin\alpha = \sqrt{3}/2$ であるから、下式が得られる。

$$\sin\theta = \sqrt{3}/2, \quad \sin2\theta = \sqrt{3}/2, \quad \sin3\theta = -0, \quad \cos\theta = 1/2, \quad \cos2\theta = -1/2, \quad \cos3\theta = -1 \tag{3-2b}$$

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 $\beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$、$\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ であると考えられる（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.* の論文に示されている表で、(abc) 系と (xyz) 系をそれぞれ ($\xi\eta\zeta$) 系と (abc) 系に置き換え、３つの CH 結合の $\beta_{\xi\xi\zeta}$、$\beta_{\eta\eta\zeta}$、$\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ について、上の関係式を使って β_{aaa}、β_{aab} 等を求めた上で、結果の和を取ったものがゼロにならない成分を出すと、下の結果が得られる。和を取るということは、３個の CH 結合の分極のベクトル和がメチレン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。

$\beta_{\xi\xi\zeta} = \beta_{\eta\eta\zeta}$ と仮定して、上に示した三角関数から以下が得られる。

$$\beta_{aac} = \beta_{\xi\xi\zeta}\cos^3\alpha + \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \tag{3-3a}$$

$$\beta_{bbc} = \beta_{\eta\eta\zeta}\cos\alpha \tag{3-3b}$$

$$\beta_{ccc} = \beta_{\xi\xi\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\cos^3\alpha \tag{3-3c}$$

$$\beta_{aca} = -(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \tag{3-4a}$$

$$\beta_{caa} = -(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \tag{3-4b}$$

もし、$\beta_{\zeta\zeta\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ とおけるときには、下式が得られる。

$$\beta_{aac} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha)\ , \quad \beta_{bbc} \sim 0, \quad \beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}\cos^3\alpha \tag{3-5a}$$

$$\beta_{aca} = \beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \tag{3-5b}$$

($\cos\alpha = 1/\sqrt{3}$, 1/2、and $(\cos\alpha - \cos^3\alpha) = 2\sqrt{3}/9$, 3/8 for Td and sp^2 angles, respectively.)

CH_2 基は２個の伸縮振動モードを持つ。対称 CH 伸縮振動は、c 軸に沿った振動で対称種は a_1 であり、逆対称 CH 伸縮振動は、a 軸に沿った振動で対称種は b_1 である。（面外振動が b 軸に沿った振動になり、対称種は b_2 である。）よって、次のような結果を得る。なお、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約束にする。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。

対称振動モードに対する SFG テンソルの成分は、β_{aac}, β_{bbc}, β_{ccc}

逆対称振動モードに対する SFG テンソルの成分は、$\beta_{aca} = \beta_{caa}$

面外振動モードに対する SFG テンソルの成分は、$\beta_{bcb} = \beta_{cbb}$

メチル基と違って、$\beta_{aac} \neq \beta_{bbc}$ である。

4. 配向メチレン基の β_{xyz}（表面固定系）

4a. 一般式

表面固定 (xyz) 系に対するメチレン基の配向をオイラー角 (χ, θ, ϕ) で表すときに、表面系でのテンソル成分は、ファイル「変換行列 (xyz)」または *Appl. Spectrosc.* に示されている表を使って次のように求められる。但し、傾き角 θ に関しては、表で使っている $\sin\theta$、$\sin2\theta$、$\sin3\theta$ の形の三角関数ではなく、下の関係式で変換した $\sin\theta$、$\cos\theta$ のべき乗による表式にした。

$$\sin2\theta = 2\sin\theta\cos\theta, \qquad \cos2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta = 2\cos^2\theta - 1 = 1 - 2\sin^2\theta$$

$$\sin3\theta = 3\sin\theta - 4\sin^3\theta, \qquad \sin\theta + \sin3\theta = 4(\sin\theta - \sin^3\theta)$$

$$\cos3\theta = 4\cos^3\theta - 3\cos\theta, \qquad \cos\theta - \cos3\theta = 4(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

CH 伸縮振動以外の振動モードさらには C_{2v} 対称を持つ分子一般にも当てはまるように、面外 (b_2) 振動に対する表式も示しておく。

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、以下に出てくる表式に使われているオイラー角は、
$\phi = \pi/2 + \phi$、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ である。

面内配向がランダムなときにも、逆対称振動バンドの SFG は (ppp)、(ssp)、(sps)、(pss) 信号しか出ないが、メチル基と違って、対称振動バンドの SFG は ϕ が 0 または $\pi/2$ でないかぎり、$\theta_{tilt} \neq 0$ なら、(spp)、sp)、pps)、sss) 信号も出ることに注意しよう。

一般式

変換表により β_{aac}、β_{bbc} 等に対する変換を各テンソル成分について求めてから、対称振動モードについては、$\beta_{aac} + \beta_{bbc}$、$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc}$ 及び $\beta_{aac} - \beta_{bbc}$ でまとめた式に書き換えた。

［対称 (a_1) 振動モード］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ とすると、

$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} = (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}),\quad 3/8\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$

$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - 3\cos^3\alpha) \qquad \sim 0\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}),\quad 1/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$

(ppp)

$$\begin{aligned}
\chi_{xxx} = &-(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi \\
&+ (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(3\cos\chi + \cos3\chi) \\
&+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{\cos2\phi[\sin\theta(\cos\chi - \cos3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(3\cos\chi + \cos3\chi)] \\
&\qquad + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\,(\sin\chi + \sin3\chi)\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{xzz} = &(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi \\
&+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin\chi]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{zxz} = &(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi \\
&+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin\chi]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{zzx} = &-(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi \\
&+ (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi \\
&- (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi\sin^3\theta\cos\chi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{xzx} = &-(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) \\
&- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) - \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{zxx} = &-(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) \\
&- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) - \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{xxz} = &(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta \\
&- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) \\
&- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{\cos2\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta) - (\cos\theta + \cos^3\theta)\cos2\chi] + 2\sin2\phi\cos^2\theta\sin2\chi)\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{zzz} = &(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta \\
&- (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\cos^3\theta \\
&+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)
\end{aligned}$$

(spp) $\chi_{yxx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$
$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi) + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\,(\cos\chi + \cos3\chi)]$
$\chi_{yzz} = -(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$
$- (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi + \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi]$
$\chi_{yzx} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$+ (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi + \sin2\phi\sin^2\theta\,(1 + \cos2\chi)]$
$\chi_{yxz} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta + \cos^3\theta)\sin2\chi + 2\sin2\phi\cos^2\theta\cos2\chi]$

(ssp) $\chi_{yyx} = -(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$
$+ (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\,(\cos\chi - \cos3\chi)$
$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{\cos2\phi[\sin\theta\,(3\cos\chi + \cos3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi)]$
$- 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\,(\sin\chi + \sin3\chi)\}$
$\chi_{yyz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$
$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{\cos2\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta) + (\cos\theta + \cos^3\theta)\cos2\chi]-2\sin2\phi\cos^2\theta\sin2\chi)\}$

(psp) $\chi_{xyx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$
$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi) + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\,(\cos\chi + \cos3\chi)]$
$\chi_{zyz} = -(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$
$- (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi + \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi]$
$\chi_{xyz} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta + \cos^3\theta)\sin2\chi + 2\sin2\phi\cos^2\theta\cos2\chi]$
$\chi_{zyx} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$+ (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi + \sin2\phi\sin^2\theta\,(1 + \cos2\chi)]$

(sps) $\chi_{yxy} = (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\,(\cos\chi - \cos3\chi)$
$- (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi) - 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta(\sin\chi - \sin3\chi)]$
$\chi_{yzy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi) + \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]$

(pps) $\chi_{xxy} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$
$- (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$
$- (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{\cos2\phi[\sin\theta(3\sin\chi - \sin3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi)]$
$+ 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\,(\cos\chi - \cos3\chi)\}$
$\chi_{zzy} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$
$- (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$
$+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi\sin^3\theta\sin\chi$
$\chi_{xzy} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$
$+ (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta(1 - \cos2\chi)]$

$$\chi_{zxy} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$
$$+ (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta(1 - \cos2\chi)]$$

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

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

$$\chi_{xxx} + \chi_{yyx} + \chi_{zzx} = -(\beta_{aac} + \beta_{bbc} + \beta_{ccc})\sin\theta\cos\chi$$
$$\chi_{xxy} + \chi_{yyy} + \chi_{zzy} = +(\beta_{aac} + \beta_{bbc} + \beta_{ccc})\sin\theta\sin\chi$$
$$\chi_{xxz} + \chi_{yyz} + \chi_{zzz} = +(\beta_{aac} + \beta_{bbc} + \beta_{ccc})\cos\theta$$

［**逆対称 (b_1) 振動モード**］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、** $\beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td)， $3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

(ppp)
$$\chi_{xxx} = -(1/4)\beta_{caa}\{[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(3\cos\chi + \cos3\chi) + (1 - \cos2\phi)\sin\theta(\cos\chi - \cos3\chi)]$$
$$- 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta(\sin\chi + \sin3\chi)\}$$
$$\chi_{xzz} = (1/2)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin\chi]$$
$$\chi_{zxz} = (1/2)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin\chi]$$
$$\chi_{zzx} = \beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin\chi]$$
$$\chi_{zxx} = (1/4)\beta_{caa}\{2[\cos\theta(1 + \cos2\phi\cos2\chi) - (1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)]$$
$$+ \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$$
$$\chi_{xzx} = (1/4)\beta_{caa}\{2[\cos\theta(1 + \cos2\phi\cos2\chi) - (1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)]$$
$$+ \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$$
$$\chi_{xxz} = (1/2)\beta_{caa}[-(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) + \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]$$
$$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

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

(ssp)
$$\chi_{yyx} = (1/4)\beta_{caa}\{[-(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta) + (1 - \cos2\phi)\sin\theta](\cos\chi - \cos3\chi)$$

$$+ 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta(\sin\chi - \sin3\chi)\}$$

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

(psp)

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

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

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

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

(sps)

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

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

(pps)

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

$$\chi_{zzy} = -\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi + \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi]$$

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

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

(pss)

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

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

(sss)

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

$$\chi_{xxx} + \chi_{yyx} + \chi_{zzx} = \chi_{xxy} + \chi_{yyy} + \chi_{zzy} = \chi_{xxz} + \chi_{yyz} + \chi_{zzz} = 0$$

［**面外 (b_2) 振動モード**］

(ppp)

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

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

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

$$\chi_{zzx} = \beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin\chi]$$

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

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

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

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

(spp)

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

$$\chi_{yzz} = -(1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi]$$

$$\chi_{yzx} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi + \sin2\phi[\sin^2\theta - (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$$

$$\chi_{yxz} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta\cos2\chi]$$

(ssp)

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

$$\chi_{yyz} = -(1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi) - \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]$$

(psp)

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

$$\chi_{zyz} = -(1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi - \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi]$$

$$\chi_{xyz} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta\cos2\chi]$$

$$\chi_{zyx} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi + \sin2\phi[\sin^2\theta - (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$$

(sps)

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

$$\chi_{yzy} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[\cos\theta(1 + \cos2\phi\cos2\chi) - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)] + \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$$

(pps)

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

$$\chi_{zzy} = \beta_{cbb}[-(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi + \sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos\chi]$$

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

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

(pss)

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

$$\chi_{zyy} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[\cos\theta(1 + \cos2\phi\cos2\chi) - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)] + \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$$

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

$\chi_{xxx} + \chi_{yyx} + \chi_{zzx} = \chi_{xxy} + \chi_{yyy} + \chi_{zzy} = \chi_{xxz} + \chi_{yyz} + \chi_{zzz} = 0$

4b. 自由回転・ランダムなねじれ角

メチレン基の内部回転 (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 **の間の任意の値を同じ確率で取り得る。** $\int_0^{2\pi}\cos(n\phi)d\phi = \int_0^{2\pi}\sin(n\phi)d\phi = 0$ (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のようになる。（回転が凍結されて** 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、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、**$\phi = \pi/2 + \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ **である。**

［対称 (a_1) **振動モード］**

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、**

$\beta_{aac} + \beta_{bbc} = (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td), $3/8\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - 3\cos^3\alpha) \sim 0\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td), $1/8\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

(ppp) $\chi_{xxx} = (-1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$
$+ (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(3\cos\chi + \cos 3\chi)$
$\chi_{xzz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$
$\chi_{zxz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$
$\chi_{zzx} = (-1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$
$+ (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$
$\chi_{xzx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$
$\chi_{zxx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$
$\chi_{xxz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$
$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$
$\chi_{zzz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$
$- (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\cos^3\theta$

(spp) $\chi_{yxx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$
$\chi_{yzz} = -(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$
$\chi_{yzx} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$
$\chi_{yxz} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

(ssp) $\chi_{yyx} = (-1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$
$+ (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)$

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

(psp) $\chi_{xyx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$

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

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

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

(sps) $\chi_{yxy} = (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)$

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

(pps) $\chi_{xxy} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$
$- (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$

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

$\chi_{xzy} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{zxy} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(pss) $\chi_{xyy} = (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)$

$\chi_{zyy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$

(sss) $\chi_{yyy} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$
$- (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(3\sin\chi - \sin3\chi)$

［逆対称 (b_1) 振動モード］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、** $\beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td), $3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

［面外 (b_2) 振動モード］

(ppp) $\chi_{xxx} = -(1/4)\beta_{cbb}[4\sin\theta\cos\chi - \sin^3\theta(3\cos\chi + \cos3\chi)]$

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

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

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

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

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

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

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

(spp) $\chi_{yxx} = (1/4)\beta_{cbb}[2\sin\theta\sin\chi - \sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)]$

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

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

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

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

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

(psp) $\chi_{xyx} = (1/4)\beta_{cbb}[2\sin\theta\sin\chi - \sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)]$

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

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

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

(sps) $\chi_{yxy} = -(1/4)\beta_{cbb}[2\sin\theta\cos\chi - \sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)]$

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

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

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

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

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

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

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

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

4c.　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 のメチレン基と $-\phi$ のメチレン基が区別され、テンソルも別物になる。２つの配置のテンソル成分を足し合わせると、4a 節の結果で $\sin(n\phi)$ $(n = 1, 2, 3)$ **が掛かる項を除いたものになる。**

［**対称 (a_1) 振動**］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、**

$\beta_{aac} + \beta_{bbc} = (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td),　$3/8\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - 3\cos^3\alpha)$ 　$\sim 0\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td),　$1/8\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

(ppp) $\chi_{xxx} = (-1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$
$+ (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(3\cos\chi + \cos 3\chi)$
$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi[\sin\theta(\cos\chi - \cos 3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(3\cos\chi + \cos 3\chi)]$

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

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

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

$\chi_{xzx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$

$\chi_{zxx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$

$\chi_{xxz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$
$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi[(\cos\theta - \cos^3\theta) - (\cos\theta - \cos^3\theta)\cos 2\chi]$

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

(spp) $\chi_{yxx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$
$+(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)$

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

$-(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$

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

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

(ssp) $\chi_{yyx} = (-1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$
$+ (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)$
$+(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi[\sin\theta(3\cos\chi + \cos 3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi)]$

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

(psp) $\chi_{xyx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$
$+(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)$

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

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

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

(sps) $\chi_{yxy} = (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)$
$-(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi)$

$\chi_{yzy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$
$-(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(pps) $\chi_{xxy} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$
$- (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$
$-(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2f[\sin\theta(3\sin\chi - \sin 3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)]$

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

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

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

(pss) $\chi_{xyy} = (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)$
$-(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi)$

$\chi_{zyy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$
$-(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(sss) $\chi_{yyy} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$

$- (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(3\sin\chi - \sin3\chi)$

$-(1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi[\sin\theta(\sin\chi + \sin3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(3\sin\chi - \sin3\chi)]$

［**逆対称 (b_1) 振動**］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、** $\beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3} / 9\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td)， 3/8 $\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

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

$\chi_{xzz} = (1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zxz} = (1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zzx} = \beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$

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

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

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

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

(spp) $\chi_{yxx} = (1/4)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi) + (1 - \cos2\phi)\sin\theta(\sin\chi - \sin3\chi)]$

$\chi_{yzz} = -(1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

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

$\chi_{yxz} = (1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi +$

(ssp) $\chi_{yyx} = (1/4)\beta_{caa}[-(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta) + (1 - \cos2\phi)\sin\theta](\cos\chi - \cos3\chi)$

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

(psp) $\chi_{xyx} = (1/4)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi) + 1 - \cos2\phi)\sin\theta(\sin\chi - \sin3\chi)]$

$\chi_{zyz} = -(1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{xyz} = (1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{zyx} = (1/2)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) - \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi$

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

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

(pps) $\chi_{xxy} = (1/4)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta) - (1-\cos2\phi)\sin\theta](\sin\chi + \sin3\chi)$

$\chi_{zzy} = -\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

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

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

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

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

(sss) $\chi_{yyy} = (1/4)\beta_{caa}[(1+\cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(3\sin\chi - \sin3\chi) + (1 - \cos2\phi)\sin\theta(\sin\chi + \sin3\chi)]$

［**面外 (b_2) 振動**］

(ppp) $\chi_{xxx} = -(1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta(\cos\chi - \cos3\chi) + (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(3\cos\chi + \cos3\chi)]$

$\chi_{xzz} = (1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zxz} = (1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi$

$\chi_{zzx} = \beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$

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

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

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

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

(spp) $\chi_{yxx} = (1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta(\sin\chi - \sin3\chi) + (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi)]$

$\chi_{yzz} = -(1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{yzx} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi$

$\chi_{yxz} = (1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(ssp) $\chi_{yyx} = (1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta - (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)](\cos\chi - \cos3\chi)$

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

(psp) $\chi_{xyx} = (1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta(\sin\chi - \sin3\chi) + (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi)]$

$\chi_{zyz} = -(1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{xyz} = (1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{zyx} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi$

(sps) $\chi_{yxy} = -(1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta(\cos\chi + \cos3\chi) - (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)](\cos\chi - \cos3\chi)]$

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

(pps) $\chi_{xxy} = (1/4)\beta_{cbb}[-(1 + \cos2\phi)\sin\theta + (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)](\sin\chi + \sin3\chi)$

$\chi_{zzy} = -\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{zxy} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi$

$\chi_{xzy} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi$

(pss) $\chi_{xyy} = -(1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta(\cos\chi + \cos3\chi) + (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi)]$

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

(sss) $\chi_{yyy} = (1/4)\beta_{cbb}[(1 + \cos2\phi)\sin\theta(\sin\chi + \sin3\chi) + (1 - \cos2\phi)(\sin\theta - \sin^3\theta)(3\sin\chi - \sin3\chi)]$

5. 表面配向による SFG テンソルの違い

（以下に記述で使われる角 χ は、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} とするときの χ_{ip} にあたる。そう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、$\phi = \pi/2 + \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ の関係になる。）

メチレン基の面内配向は角 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とメチレン基の C_2 軸の表面へ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、試料回転に対するシグナル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 — とメチレン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レン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は分かりやすい。

C_s 対称を持つ表面の SFG 実験を考えて、入射面が対称面に重なった場合には自由回転メチレンの (spp)、(psp)、(pps)、(sss) 光は生成しない。また、この回転が凍結すると縮重振動のみが現れて、(spp)、(psp)、pps)、(sss) 光を示す。

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。簡単のためにメチレン基の内部回転は凍結しているが２個の CH 結合が等価であるとする。

5a. ランダム（２次元）配向表面の SFG テンソル

メチレン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、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、$\phi = \pi/2 + \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ である。

面内配向がランダムなときにも、逆対称振動バンドの SFG には (ppp)、(ssp)、(sps)、(pss) 信号しか出ないが、メチル基と違って対称振動バンドの SFG には、ϕ が 0 または $\pi/2$ でないかぎり、$\theta_{tilt} \neq 0$ なら、(spp)、(psp)、(pps)、(sss) 信号も出る。

［対称 (a_1) 振動］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ とすると、

$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} = (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}),\quad 3/8\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$

$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - 3\cos^3\alpha) \qquad \sim 0\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}),\quad 1/8\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$

(ppp)

$$\chi_{xzx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

$$\chi_{zxx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

$$\chi_{xxz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta - (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

$$\chi_{zzz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta - (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\cos^3\theta + (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

(spp)

$$\chi_{yzx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$$

(ssp) $\chi_{yyz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$
$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(psp) $\chi_{zyx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$

(sps) $\chi_{yzy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps) $\chi_{xzy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$
$\chi_{zxy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(sss) (none)

［**逆対称 (b_1) 振動**］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、** $\beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td), $3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

(ppp) $\chi_{zxx} = (1/2)\beta_{caa}[\cos\theta - (1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)]$
$\chi_{xzx} = (1/2)\beta_{caa}[\cos\theta - (1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)]$
$\chi_{xxz} = -(1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$\chi_{zzz} = \beta_{caa}(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(spp) (none)

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

(psp) (none)

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

(pps) (none)

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

(sss) (none)

［**面外 (b_2) 振動**］

(ppp) $\chi_{zxx} = (1/2)\beta_{cbb}[\cos\theta - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)]$
$\chi_{xzx} = (1/2)\beta_{cbb}[\cos\theta - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)]$
$\chi_{xxz} = -(1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$\chi_{zzz} = \beta_{cbb}(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(spp) (none)

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

(psp)　(none)

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

(pps)　(none)

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

(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、$\chi + 2\pi/3$、$\chi + 4\pi/3$ ($= \chi - 2\pi/3$) を取るメチレン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。

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

上を 4a 節の表式に代入すると下の結果が得られ、(a) 表面の回転に対して SFG **スペクトルが６回対称を示すこと、(b) メチレン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** (spp)、(psp)、(pps)、(sss) **信号が得られることがわかる。**

なお、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、**$\phi = \pi/2 + \phi$, $\theta = \pi - \theta_{tilt}$, $\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ **である。**

［**対称 (a_1) 振動**］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、**

$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} = (\beta_{aac} - \beta_{bbc}) = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}),\quad 3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$
$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - 3\cos^3\alpha) \quad \sim 0\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}),\quad 1/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$

(ppp)
$$\chi_{xxx} = (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi - (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos3\chi - 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin3\chi]$$
$$\chi_{xzx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$
$$\chi_{zxx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$
$$\chi_{xxz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta - (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$
$$\chi_{zzz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta - (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\cos^3\theta$$

$$+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

(spp) $$\chi_{yxx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$$
$$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin3\chi + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos3\chi]$$
$$\chi_{yzx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$$

(ssp) $$\chi_{yyx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$$
$$- (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos3\chi + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\sin3\chi]$$
$$\chi_{yyz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$$
$$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$$
$$- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

(psp) $$\chi_{xyx} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$$
$$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin3\chi + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos3\chi]$$
$$\chi_{zyx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$$

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

(pps) $$\chi_{xxy} = -(1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$$
$$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(2\sin\theta - \sin^3\theta)\sin3\chi + 2\sin2\phi\sin\theta\cos\theta\cos3\chi]$$
$$\chi_{xzy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$$
$$\chi_{zxy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\phi\sin^2\theta$$

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

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

［逆対称 (b$_1$) 振動］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、** $\beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td), $3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

［**面外 (b_2) 振動**］

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

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

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

$\chi_{xxz} = -(1/2)\beta_{cbb}(1 - \cos 2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{zzz} = \beta_{cbb}(1 - \cos 2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(spp) $c_{yxx} = -(1/4)\beta_{cbb}\{[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\phi]\sin 3\chi + 2\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta\cos 3\chi\}$

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

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

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

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

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

(pps) $c_{xxy} = -(1/4)\beta_{cbb}\{[\sin^3\theta + (2\sin\theta - \sin^3\theta)\cos 2\phi]\sin 3\chi + 2\sin 2\phi\sin\theta\cos\theta\cos 3\chi\}$

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

$\chi_{zyy} = (1/2)\beta_{cbb}[\cos\theta - (1 - \cos 2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)]$

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

5c. C_{4v} 配向、C_{6v} 配向表面の SFG テンソル

この場合には、$\sum\sin\chi = \sum\cos\chi = \sum\sin 2\chi = \sum\cos 2\chi = \sum\sin 3\chi = \sum\cos\chi = 0$ 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 膜のメチレン基のように、引き上げ方向に関してメチレン基が V 字形に並ぶ場合が当てはまる。鏡映対称面と表面の交線がメチレン軸の表面への射影に対してなす角を $+\beta$ 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** $\alpha + \beta$ **のメチレン基と** $\alpha - \beta$ **のメチレン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、**$\phi = \pi/2 + \phi$、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ **である。すなわち、下の関係が成り立つ。**

$$\sin\chi = \cos\chi_{ip}, \qquad \cos\chi = -\sin\chi_{ip}$$
$$\sin2\chi = -\sin2\chi_{ip}, \qquad \cos2\chi = -\cos2\chi_{ip}$$
$$\sin3\chi = -\cos3\chi_{ip}, \qquad \cos3\chi = +\sin3\chi_{ip}$$

これに加えて、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、下式が得られる。**

$$\Sigma 1 = 2, \quad \Sigma\sin\chi_{ip} = 2\sin\alpha\cos\beta, \quad \Sigma\cos\chi_{ip} = 2\cos\alpha\cos\beta,$$
$$\Sigma\sin2\chi_{ip} = 2\sin2\alpha\cos2\beta, \quad \Sigma\cos2\chi_{ip} = 2\cos2\alpha\cos2\beta,$$
$$\Sigma\sin3\chi_{ip} = 2\sin3\alpha\cos3\beta, \quad \Sigma\cos3\chi_{ip} = 2\cos3\alpha\cos3\beta$$

上式を 4a 節の結果に代入すると、求める表式が得られる。なお、$\beta = 0$ **とすると表面固定系でのテンソル成分になる。また、**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。メチレン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

この場合には、配向角が χ **のメチレン基と** $\chi + \pi$ **のメチレン基が同数ずつ存在する。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記の結果を得る。**

なお、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、**$\phi = \pi/2 + \phi$、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi/2 + \chi_{ip}$ **である。**

$$\Sigma 1 = 2、\Sigma\sin\chi = 0、\Sigma\cos\chi = 0、\Sigma\sin2\chi = 2\sin2\chi、\Sigma\cos2\chi = 2\cos2\chi、\Sigma\sin3\chi = 0、\Sigma\cos3\chi = 0$$

［対称 (a_1) 振動］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、**

$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} = \beta_{aac} - \beta_{bbc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}), \quad 3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{sp}^2)$$
$$\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - 3\cos^3\alpha) \qquad \sim 0\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}\ (\mathrm{Td}), \quad 1/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\mathrm{sp}^2)$$

(ppp)
$$\chi_{xzx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)$$
$$\quad - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) - \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]$$
$$\chi_{zxx} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)$$
$$\quad - (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[\cos2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) - \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]$$
$$\chi_{xxz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$$

$$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$$

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

$$\chi_{zzz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$$

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

$$+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\cos 2\phi(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

(spp) $$\chi_{yzx} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$

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

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

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

(ssp) $$\chi_{yyz} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\cos\theta$$

$$- (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$$

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

(psp) $$\chi_{xyz} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$

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

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

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

(sps) $$\chi_{yzy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$$

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

(pps) $$\chi_{xzy} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$

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

$$\chi_{zxy} = (1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$$

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

(pss) $$\chi_{zyy} = -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$$

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

(sss) (none)

［逆対称 (b_1) 振動］

$\beta_{\xi\xi\zeta} >> \beta_{\xi\xi\zeta} \sim \beta_{\eta\eta\zeta}$ **とすると、** $\beta_{caa} = \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\cos\alpha - \cos^3\alpha) \approx 2\sqrt{3}/9\,\beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (Td), $3/8\ \beta_{\zeta\zeta\zeta}$ (sp^2)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(ssp) $\chi_{yyz} = -(1/2)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi) + \sin2\phi\sin^2\theta\sin2\chi]$

(psp) $\chi_{xyz} = (1/2)\beta_{caa}[(1 + \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi + \sin2\phi\sin^2\theta\cos2\chi]$

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

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

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

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

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

(sss) (none)

［**面外 (b_2) 振動**］

(ppp) $\chi_{zxx} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[\cos\theta(1 - \cos2\phi\cos2\chi) - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)] - \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$

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

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

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

(spp) $\chi_{yzx} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi + \sin2\phi[\sin^2\theta - (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$

$\chi_{yxz} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta\cos2\chi]$

(ssp) $\chi_{yyz} = -(1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta\cos2\chi]$

(psp) $\chi_{xyz} = (1/2)\beta_{cbb}[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi - \sin2\phi\sin^2\theta\cos2\chi]$

$\chi_{zyx} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi + \sin2\phi[\sin^2\theta - (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$

(sps) $\chi_{yzy} = (1/4)\beta_{cbb}(1/4)\beta_{caa}\{2[\cos\theta(1 + \cos2\phi\cos2\chi) - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)] + \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$

(pps) $\chi_{zxy} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[(1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta) + \cos2\phi\cos\theta]\sin2\chi + \sin2\phi[\sin^2\theta - (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\chi]\}$

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

(pss) $\chi_{zyy} = (1/4)\beta_{cbb}\{2[\cos\theta(1 + \cos2\phi\cos2\chi) - (1 - \cos2\phi)(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)] + \sin2\phi(1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\}$

(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。

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

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。

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

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ような関係にある。

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

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) 式によって求め、それを (6.1) 式に代入すれば、分極ベクトルの大きさが得られる。

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。

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

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

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

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

フレネルの L 係数を次のように導入すると、式の表現が簡単化される。

$$E_\mathrm{s}^{(\mathrm{r})}(\omega_\mathrm{SF}) = L_\mathrm{s,y}^{(\mathrm{r})} P_\mathrm{y}(\omega_\mathrm{SF}), \quad E_\mathrm{p}^{(\mathrm{r})}(\omega_\mathrm{SF}) = L_\mathrm{p,x}^{(\mathrm{r})} P_\mathrm{x}(\omega_\mathrm{SF}) + L_\mathrm{p,z}^{(\mathrm{r})} P_\mathrm{z}(\omega_\mathrm{SF}) \tag{7.3a}$$

$$E_\mathrm{s}^{(\mathrm{t})}(\omega_\mathrm{SF}) = L_\mathrm{s,y}^{(\mathrm{t})} P_\mathrm{y}(\omega_\mathrm{SF}), \quad E_\mathrm{p}^{(\mathrm{t})}(\omega_\mathrm{SF}) = L_\mathrm{p,x}^{(\mathrm{t})} P_\mathrm{x}(\omega_\mathrm{SF}) + L_\mathrm{p,z}^{(\mathrm{t})} P_\mathrm{z}(\omega_\mathrm{SF}) \tag{7.3b}$$

L 係数の表式は下の通りである。

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

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

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

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

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

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

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、不確定性が残っている。

おわり