CH_3基の C_{3v} 対称が崩れた場合の取扱い

メチル基が持つ３個の CH 結合のうちどれか１つ（CH(1) 結合としよう）が表面と相互作用をすると、その CH(1) 結合と他の２個の CH 結合（CH(2) 結合と CH(3) 結合）とでは環境あるいは結合の強さが違うことになる。そのため、メチル基の C_{3v} 対称が崩れて、表面と垂直に立つ面を鏡映面とする C_s 対称に変わってしまう。このときには、２重縮重振動の縮重が解けて、代わりに２つの面内振動（CH(1) 振動と CH(2)H(3)の対称振動が強く混じり合って出来た２モード）と１つの面外振動（CH(2)H(3) の逆対称振動）になる。ただし、混じり合った２つの面内振動モードは、C_{3v} 対称があるときの Q_{sym} モードと $Q_{\mathrm{deg,a}}$ モードに近い振動数とモードパターンを示すはずである。

CH 結合の強さとそれを反映する CH 伸縮の力の定数に大きな違いが生じない限り、分子固定の SFG テンソル成分は殆ど変わらないとみなして良い。しかし、メチル基の配向（ねじれ角）が固定される結果、実験室固定系でのテンソル成分は自由回転のときとは違ったものになり、バンドどうしの相対強度はねじれ角によって大きく異なるであろう（別ファイル「CH_3 の配向とテンソル成分」も参照されたい）。

メチル基の内部回転が凍結している場合には、$Q_{\mathrm{deg,b}}$ に対応する CH(2)H(3) 逆対称振動が表面に平行になるので、Q_{sym} と $Q_{\mathrm{deg,a}}$ に対応する面内振動モードだけが IRAS 及び SFG に活性である。

分子内対称座標 $\boldsymbol{S}$ を下のように定義する。

$$\boldsymbol{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_{CH1} \\ \Delta r_{CH2} \\ \Delta r_{CH3} \end{bmatrix} \equiv \boldsymbol{L}_s \begin{bmatrix} \Delta r_{CH1} \\ \Delta r_{CH2} \\ \Delta r_{CH3} \end{bmatrix}$$

内部座標 $\boldsymbol{R}$ で表した $\boldsymbol{G}$ 行列と F 行列を下のようにとる。（水島・島内教科書、中川一朗教科書）

$$\boldsymbol{G}_R = \begin{bmatrix} \mu_c + \mu_H & \mu_c \cos\tau & \mu_c \cos\tau \\ \mu_c \cos\tau & \mu_c + \mu_H & \mu_c \cos\tau \\ \mu_c \cos\tau & \mu_c \cos\tau & \mu_c + \mu_H \end{bmatrix}$$

$\mu_C = 1/m_C$, $\mu_H = 1/m_H$,　τ： HCH angle

$$\boldsymbol{F}_R = \begin{bmatrix} K_1 + s^2F + t^2F' & s^2F - t^2F' & s^2F - t^2F' \\ s^2F - t^2F' & K_2 + s^2F + t^2F' & s^2F - t^2F' \\ s^2F - t^2F' & s^2F - t^2F' & K_2 + s^2F + t^2F' \end{bmatrix}$$

$s = r_{CH}(1 - \cos\tau)/q_{HH}$,　$t = r_{CH}\sin\tau/q_{HH}$,　$q_{HH}{}^2 = 2r_{CH}{}^2(1 - \cos\tau)$,　$F' = -0.1F$

K： C-H stretching force constant (= 4.6 md/Å),　F： H···H repulsion constant (< 0.3 md/Å)

これより、次の行列を得る。

$$\boldsymbol{G}_S = \tilde{\boldsymbol{L}}_s \boldsymbol{G}_R \boldsymbol{L}_s = \begin{bmatrix} \mu_c + \mu_H & \sqrt{2}\mu_c \cos\tau & 0 \\ \sqrt{2}\mu_c \cos\tau & \mu_c + \mu_H + \mu_c \cos\tau & 0 \\ 0 & 0 & \mu_c + \mu_H - \mu_c \cos\tau \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{F}_S = \tilde{\boldsymbol{L}}_s \boldsymbol{F}_R \boldsymbol{L}_s = \begin{bmatrix} K_1 + s^2F + t^2\mathrm{F'} & \sqrt{2}(s^2F - t^2\mathrm{F'}) & 0 \\ \sqrt{2}(s^2F - t^2\mathrm{F'}) & K_2 + 2s^2F & 0 \\ 0 & 0 & K_2 + 2t^2\mathrm{F'} \end{bmatrix}$$

よって、

$$(\boldsymbol{G}_S\boldsymbol{F}_S)_{1,1} = (\mu_C + \mu_H)(K_1 + s^2F + t^2\mathrm{F'}) + 2\mu_C \cos\tau (s^2F - t^2\mathrm{F'})$$
$$(\boldsymbol{G}_S\boldsymbol{F}_S)_{2,1} = \sqrt{2}\,[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2\mathrm{F'}) + \mu_C \cos\tau (K_1 + 2s^2F)]$$
$$(\boldsymbol{G}_S\boldsymbol{F}_S)_{1,2} = \sqrt{2}\,[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2\mathrm{F'}) + \mu_C \cos\tau (K_2 + 2s^2F)]$$
$$(\boldsymbol{G}_S\boldsymbol{F}_S)_{2,2} = (\mu_C + \mu_H)(K_2 + 2s^2F) + \mu_C \cos\tau (K_2 + 4s^2F - 2t^2\mathrm{F'})$$
$$(\boldsymbol{G}_S\boldsymbol{F}_S)_{3,3} = [(\mu_C + \mu_H) - \mu_C \cos\tau](K_2 + 2t^2\mathrm{F'})$$

２次元行列 $\boldsymbol{G}_s\boldsymbol{F}_s$ の固有値は、次のようになる。

$$\lambda_{1,2} = (1/2)\{[(G_sF_s)_{1,1} + (G_sF_s)_{2,2}] \pm D\}$$
$$D^2 = [(G_sF_s)_{1,1} - (G_sF_s)_{2,2}]^2 + 4(G_sF_s)_{1,2} \times (G_sF_s)_{2,1}$$

$K_1 = K_2 + \Delta K$ **と置いてやると、下式が得られる。**

$$\begin{aligned} D^2 &= 9[(\mu_C + \mu_H)(s^2\mathrm{F} - t^2F') + \mu_C\cos\tau(K_2 + 2s^2F)]^2 \\ &\quad - 2[(\mu_C + \mu_H)(s^2\mathrm{F} - t^2F') + \mu_C\cos\tau(K_2 + 2s^2F)][(\mu_C + \mu_H) - 4\mu_C\cos\tau]\Delta K \\ &\quad + (\mu_C + \mu_H)^2\Delta K^2 \\ &\approx \{3[(\mu_C + \mu_H)(s^2\mathrm{F} - t^2F') + \mu_C\cos\tau(K_2 + 2s^2F)] - (1/3)[(\mu_C + \mu_H) - 4\mu_C\cos\tau]\Delta K\}^2 \\ &\quad + (8/9)[(\mu_C + \mu_H)^2 + (\mu_C + \mu_H)\mu_C\cos\tau - 2(\mu_C\cos\tau)^2]\Delta K^2 \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} D &\approx 3[(\mu_C + \mu_H)(s^2F - t^2F') + \mu_C\cos\tau(K_2 + 2s^2F)] - (1/3)[(\mu_C + \mu_H) - 4\mu_C\cos\tau]\Delta K \\ &\quad + (4/27)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C\cos\tau](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \end{aligned}$$

となり、

$$\begin{aligned} \lambda_1(\mathrm{CH}) &= (\mu_C + \mu_H + 2\mu_C\cos\tau)[K_2 + (1/3)\Delta K + 3s^2F - t^2F'] \\ &\quad + (2/27)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C\cos\tau](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} \lambda_2(\mathrm{CH}_{2,s}) &= (\mu_C + \mu_H - \mu_C\cos\tau)[K_2 + (2/3)\Delta K + 2t^2F'] \\ &\quad - (2/27)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C\cos\tau](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K \end{aligned}$$
$$\lambda_3(\mathrm{CH}_{2,a}) = (\mu_C + \mu_H - \mu_C\cos\tau)[K_2 + 2t^2F']$$

となる。縮重振動バンドの分裂幅は $\sim (1/3)(\Delta K/K_2)\nu_{deg}$**、全対称バンドのシフトは** $\sim (1/6)(\Delta \mathrm{K}/K_2)\nu_{sym}$ **である。結合角を** $\mathrm{T_d}$ **角にとると、**$\cos\tau = -1/3$、$s = \sqrt{2/3}$、$t = \sqrt{1/3}$ **であるから、下の近似解が得られる。**

$$\lambda_1(\mathrm{CH}) \approx (\mu_H + (1/3)\mu_C)[K_2 + (1/3)\Delta K + 2F] - (2/9)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K$$
$$\lambda_2(\mathrm{CH}_{2,s}) \approx (\mu_H + (4/3)\mu_C)[K_2 + (2/3)\Delta K] + (2/9)[(\mu_C + \mu_H)/\mu_C](\Delta K/K_2)(\mu_C + \mu_H)\Delta K$$
$$\lambda_3(\mathrm{CH}_{2,a}) = (\mu_H + (4/3)\mu_C)K_2$$

L 行列

基準座標 $\boldsymbol{Q}$ と対称座標 $\boldsymbol{S}$ を結びつける $\boldsymbol{L}$ 行列は、下のような性質を持つ。（水島・島内の教科書参照）

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{LQ}$$

$$\boldsymbol{GFL} = \boldsymbol{L}\Lambda, \quad \boldsymbol{LL}^{\mathrm{t}} = \boldsymbol{G}$$ （上付きの t は転置行列を表す）

$\boldsymbol{GF}\mathrm{L} = \boldsymbol{L}\Lambda$ より、$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{GF}$ と置いて下の関係式を得る。

$$L_{12} = \frac{(E_1 - E_2)/2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}{E_{21}} L_{22}$$

$$L_{21} = \frac{-(E_1 - E_2)/2 + \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}{E_{12}} L_{11}$$

上式を、$\boldsymbol{LL}^{\mathrm{t}} = \boldsymbol{G}$ から得られる下の関係式に代入する。

$$L_{11}{}^2 + L_{12}{}^2 = G_1, \quad L_{21}{}^2 + L_{22}{}^2 = G_2, \quad L_{11}L_{21} + L_{12}L_{22} = G_{12}$$

$$L_{11}{}^2 = -(E_{12}E_{21})^2 \frac{\dfrac{G_1}{[(E_1 - E_2)/2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}\,]^2} - \dfrac{G_2}{E_{21}{}^2}}{2(E_1 - E_2)\sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}$$

$$L_{22}{}^2 = -(E_{12}E_{21})^2 \frac{-\dfrac{G_1}{E_{12}{}^2} + \dfrac{G_2}{[(E_1 - E_2)/2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}\,]^2}}{2(E_1 - E_2)\sqrt{(E_1 - E_2)^2/4 + E_{12}E_{21}}}$$

$K_1 = K_2 >> F$ としてやると、$L_{12} \approx -\sqrt{2}\, L_{22}$、$L_{21} \approx \sqrt{2}\, L_{11}$ を得、さらに、$L_{11}{}^2 \approx L_{22}{}^2 \approx 1/3$ が得られる。よって、$L_{11} \approx 1/\surd 3$、$L_{22} \approx -1/\surd 3$ となり、下式が得られる。

$$Q_1 \approx (1\surd 3)[\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3] = Q_{\mathrm{sym}}$$

$$Q_2 \approx (1\surd 6)[2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3] = Q_{\mathrm{deg,a}}$$

即ち、力の定数が大きく変わらない限り、振動モードも C_{3v} 対称を持つメチル基におけるものと殆ど変わらない、ということである。ただ、空間配向が固定されることにより、SFG テンソル成分には新たな項が入り込み、振動バンドの相対強度も違ってくるであろう。
（ファイル「CH_3 基の配向とテンソル成分」も参照されたい。）