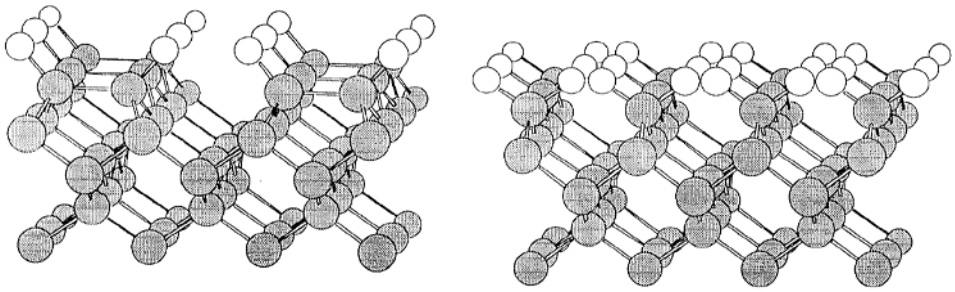
CH_2と平面 HCCH(C_{2v}対称) 及びねじれ HCCH(C_2対称) の SFG テンソル



(a) Diamond (100)-2x1　　(b) Diamond (100)-1x1

１．序論

水素化ダイヤモンド表面の CH 伸縮振動を例にとって、単結晶表面の化学結合からの SFG スペクトルの解析に有効な事項について記す。

最初に、水素化 C(100) 表面についてまとめておこう。一般に言われているのは、as cut 表面の C 原子から出ている２本のダングリングボンド（dangling bond）のうちの１本が隣の C 原子のダングリングボンドと単結合を形成して（再構成表面の形成）、残る１本が水素化する（上の図の (a)、以後、monohydride モデルと呼ぶ）、というものである。しかし、as cut 表面のままで、２本のダングリングボンドの両方が水素化することも（上の図の (b) 、以後、dihydride モデルと呼ぶ）考えとしては可能である。図から明らかなように、CH 結合に注目すると、前者では HCCH がユニットになり、後者では CH_2 がユニットになる。そして、これらのユニットが表面上での広がりを持つために、表面単位胞の対称性は裸の表面の対称性と異なる。本稿では、HCCH および CH_2 ユニットに付随する SFG テンソルについて考察する。

ダイヤモンド結晶の格子定数は 3.567 Å であるから、C—C 結合距離は 1.545 Å である。そして、表面に出ている C 原子間の距離は、as cut 表面で 2.51 Å である。再構成表面については、表面単位胞のサイズが 2.51 × 5.1 Å であるとの報告がある（R. E. Stallcup et al., *Appl. Phys. Lett.* 66, 2331(1995)）。再構成によって形成される C—C 結合の原子間隔を 2.0 Å と仮定すると、非結合炭素原子の間隔は 3.1 Å になる。

C—H 結合距離は 1.1 ~ 1.2 Å である。表面 CH_2 基が図 (b) の配向を取っているときには、隣りあう CH_2 基の H 原子の間隔が 0.7 Å 程度になる。また、表面 HCCH ユニットが図 (a) のような配向を取るときには、隣りあうユニットの H 原子間隔が 2 Å 程度になる（CH 結合が表面法線に対してなす角を 30° と仮定したときの値、これを 55° のままとするときにはもっと短い）。

ところで、水素原子の間には反発力働く。この反発力がが働きはじめる距離の目安が H 原子のファンデルワールス半径で、その値は 1.20 Å である。よって、水素原子の中心の間の距離が 2.4 Å 程度以下になると、立体障害が働くはずである。図 (b) の状況がこれに該当することは明らかであろう。また、図 (a) のケースでも、隣りあう HCCH ユニットの H 原子の間隔がかなり短いから、立体障害の存在が十分疑われる。従って、立体障害を解消するために、表面 CH 結合の配向に何らかの歪みが生じる可能性が高い。

立体障害を解消するには、角を突き合わせている H 原子が、表面から等距離を保ったまま前後にずれ

た状態と、どちらか一方の H 原子が表面側に潜り、他方の H 原子が上方にずれた状態が考えられる。CH_2 基で言えば、C_2 軸周りの回転または分子面の傾斜による方法と、分子面に垂直な軸の周りでの回転である。また、HCCH 基で言えば、表面法線の周りでの CH 結合の回転、HCC 結合角の増減、あるいは、分子面の傾斜（平面を保つ）またはねじれ（分子面がよじれる）が考えられる。いずれにせよ、立体障害の解消は隣りあうユニットに属する CH 結合の間で行われる。これによってユニットに生じる変化には、表面の上でのユニットの並び方も絡むはずである。

HCCH ユニットの対称性について考えると、C_{2v} 対称と C_2 対称が考えられる。C_{2v} 対称は、H 原子が立体障害を受けない場合、そして、立体障害による「逃げ」が分子面が平面のままで、表面に対する傾斜がユニットごとに互い違いになっているときのものである。これに対して C_2 対称は、「逃げ」に際して生じる左右の CH 結合のずれが、もともとの HCCH 面に関して反対方向になるときのものである。

CH_2 ユニットは、3 原子分子の特性として平面のままである。そして、2 個の H 原子は等価であるから、C_{2v} 対称が保たれる。

2.　分子固定座標系と空間固定座標系

1.　分子に固定した座標系：(abc) 系と表す。

CH_2 基では、C_2 対称軸に沿って外向きに c 軸を取り、分子面内に a 軸を取る。

HCCH 基では、C_2 対称軸に沿って外向きに c 軸をとり、平面形（C_{2v} 対称）では分子面内に a 軸を、ねじれ形（C_2 対称）では２つの CCH 面を２等分する平面（すなわち CCC 面）上に a 軸を取る。

2a.　表面に固定した座標系：(xyz) 系と表す。

2b.　空間に固定した座標系：(XYZ) 系と表す。

3.　分子の配向：オイラー角 (χ, θ, ϕ) の定義を、分子固定 (abc) 系を表面固定 (xyz) 系に重ねるときのものとする。

用いるオイラー角 (χ, θ, ϕ) は、次のように表現される。

(1) 内部回転角 ϕ：ac 面（ここで考えている CH_2 基及び HCCH 基では分子面）の（表面に対する）ねじれ角である。c 軸まわりの回転で ac 面を表面と垂直にするために必要な回転角、あるいは a 軸が z 軸の ab 面への射影に重なるまでの回転角でもある。（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。）ac 面が表面に垂直なときには $\phi = 0$ or π であり、ac 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。分子がランダムな内部回転角を取っている場合には ϕ は $0 \sim 2\pi$ 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 軸と外向きの法線 (-z) の間の角を傾き角と定義し、N 軸（z 軸と c 軸の両方に垂直な直線、ab 面と xy 面の交線）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。z 軸は下向きの法線であるから、オイラー角 θ は $\pi - \theta_{tilt}$ 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定義する。ここでの z 軸の向きでは、x 軸の方向に見て射影が左側にあるときがプラスになる。z 軸を基板の内部に向けて取っているので、対応するオイラー角 χ は $\pi/2 + \chi_{ip}$ である。分子の面内配向がランダムなときには、χ_{ip} は $0 \sim 2\pi$ の任意の値を等しいウェイトで取る。

3. 実験室固定 (XYZ) 系におけるテンソル成分

光の光路にあわせて定義される実験室固定 (XYZ) **座標系におけるテンソル成分を導く。**(XYZ) **座標系は表面固定** (xyz) **座標系を** z **軸のまわりに角** χ **だけ回転したものであるとして、ファイル「表面の回転」を参照している。対称性によってゼロとなる成分（分子固定系における）は除いて示す。**

$\chi = 0^\circ$、180°、90°、-90°

傾いた C_{2v} 分子（平面形 HCCH 基、CH_2 基）

［対称伸縮振動］		$\chi = 0^\circ/180^\circ$	$\chi = 90^\circ$	$\chi = -90^\circ$
(ppp)	χ_{XXX} =	0	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc}]\sin\tau$	$-[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc}]\sin\tau$
	χ_{XZZ} =	0	$(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$
	χ_{XZX} =	0	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
	χ_{XXZ} =	$\beta_{aac}\cos\tau$	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\cos\tau$	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\cos\tau$
	χ_{ZXZ} =	0	$(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$
	χ_{ZZX} =	0	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau + \beta_{ccc}\sin\tau]$	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau + \beta_{ccc}\sin\tau]$
	χ_{ZXX} =	0	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
	χ_{ZZZ} =	$-[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - \beta_{bbc}]\cos\tau$	$-[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - \beta_{bbc}]\cos\tau$	$-[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - \beta_{bbc}]\cos\tau$
(spp)	χ_{YXX} =	0	0	0
	χ_{YZZ} =	$\pm(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	0	0
	χ_{YZX} =	0	0	0
	χ_{YXZ} =	0	0	0
(ssp)	χ_{YYX} =	0	$-\beta_{aac}\sin\tau$	$\beta_{aac}\sin\tau$
	χ_{YYZ} =	$\beta_{aac}\cos\tau$	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\cos\tau$	$[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\cos\tau$
(psp)	χ_{XYX} =	0	0	0
	χ_{XYZ} =	0	0	0
	χ_{ZYZ} =	$\pm(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	0	0
	χ_{ZYX} =	0	0	0
(sps)	χ_{YXY} =	0	0	0
	χ_{YZY} =	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	0	0
(pps)	χ_{XXY} =	$-(\pm)\beta_{aac}\sin\tau$	0	0
	χ_{XZY} =	0	0	0
	χ_{ZZY} =	$-(\pm)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + \beta_{ccc}]\sin\tau$	0	0
	χ_{ZXY} =	0	0	0
(pss)	χ_{XYY} =	0	0	0
	χ_{ZYY} =	$-(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	0	0
(sss)	χ_{YYY} =	$\pm[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc}]\sin\tau$	0	0

(3a-1)

χ = 0°、180°、90°、-90°

傾いた C_{2v} 分子（平面形 HCCH 基、CH_2 基）

［逆対称伸縮振動］		χ = 0°/180°	χ = 90°	χ = -90°	
(ppp)	χ_{XXX} =	0	0	0	
	χ_{XZZ} =	0	0	0	
	χ_{XZX} =	$\beta_{caa}\cos\tau$	0	0	
	χ_{XXZ} =	0	0	0	
	χ_{ZXZ} =	0	0	0	
	χ_{ZZX} =	0	0	0	
	χ_{ZXX} =	$\beta_{caa}\cos\tau$	0	0	
	χ_{ZZZ} =	0	0	0	
(spp)	χ_{YXX} =	0	0	0	
	χ_{YZZ} =	0	0	0	
	χ_{YZX} =	0	0	0	
	χ_{YXZ} =	0	0	0	
(ssp)	χ_{YYX} =	0	0	0	
	χ_{YYZ} =	0	0	0	
(psp)	χ_{XYX} =	0	0	0	
	χ_{XYZ} =	0	0	0	
	χ_{ZYZ} =	0	0	0	
	χ_{ZYX} =	0	0	0	
(sps)	χ_{YXY} =	0	0	0	
	χ_{YZY} =	0	$\beta_{caa}\cos\tau$	$\beta_{caa}\cos\tau$	
(pps)	χ_{XXY} =	0	0	0	
	χ_{XZY} =	0	0	0	
	χ_{ZZY} =	0	0	0	
	χ_{ZXY} =	0	0	0	
(pss)	χ_{XYY} =	0	0	0	
	χ_{ZYY} =	0	$\beta_{caa}\cos\tau$	$\beta_{caa}\cos\tau$	
(sss)	χ_{YYY} =	0	0	0	(3a-2)

χ = 0°、180°、90°、-90°

C_2 分子（ねじれ形 HCCH 基）

［**対称伸縮振動**］

		χ = 0°/180°	χ = 90°	χ = -90°
(ppp)	χ_{XXZ} =	β_{aac}	β_{bbc}	β_{bbc}
	χ_{ZZZ} =	β_{ccc}	β_{ccc}	β_{ccc}
(spp)	χ_{YXZ} =	β_{abc}	$-\beta_{abc}$	$-\beta_{abc}$
(ssp)	χ_{YYZ} =	β_{bbc}	β_{aac}	β_{aac}
(psp)	χ_{XYZ} =	β_{abc}	$-\beta_{abc}$	$-\beta_{abc}$
(sps)	none			
(pps)	none			
(pss)	none			
(sss)	none			

(3b-1)

［**逆対称伸縮振動**］

		χ = 0°/180°	χ = 90°	χ = -90°
(ppp)	χ_{XZX} =	β_{caa}	β_{cbb}	β_{cbb}
	χ_{ZXX} =	β_{caa}	β_{cbb}	β_{cbb}
(spp)	χ_{YZX} =	β_{bca}	$-\beta_{cab}$	$-\beta_{cab}$
(ssp)	none			
(psp)	χ_{ZYX} =	β_{bca}	$-\beta_{cab}$	$-\beta_{cab}$
(sps)	χ_{YZY} =	β_{caa}	β_{cbb}	β_{cbb}
(pps)	χ_{XZY} =	β_{bca}	$-\beta_{cab}$	$-\beta_{cab}$
	χ_{ZXY} =	β_{bca}	$-\beta_{cab}$	$-\beta_{cab}$
(pss)	χ_{ZYY} =	β_{caa}	β_{cbb}	β_{cbb}
(sss)	χ_{YYY} =	0	0	0

(3b-2)

χ = 45°、-45°、135°、-135°

傾いた C_{2v} 分子（平面形 HCCH 基、CH_2 基）

［対称伸縮振動］		$\chi = \pm 45^\circ$	$\chi = \pm 135^\circ$
(ppp)	χ_{XXX} =	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{XZZ} =	$\pm(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	$\pm(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$
	χ_{XZX} =	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
	χ_{XXZ} =	$(1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + (\beta_{bbc} + \beta_{aac})]\sin\tau$	$(1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + (\beta_{aac} + \beta_{ccc})]\cos\tau$
	χ_{ZXZ} =	$\pm(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	$\pm(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$
	χ_{ZZX} =	$-(\pm)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\sin\tau$	$-(\pm)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\sin\tau$
	χ_{ZXX} =	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
	χ_{ZZZ} =	$-[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - \beta_{bbc}]\cos\tau$	$-[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - \beta_{bbc}]\cos\tau$
(spp)	χ_{YXX} =	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{YZZ} =	$(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	$(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$
	χ_{YZX} =	$\pm(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-\pm(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
	χ_{YXZ} =	$\pm(1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{ccc})]\cos\tau$	$-(\pm1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{ccc})]\cos\tau$
(ssp)	χ_{YYX} =	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{YYZ} =	$(1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + (\beta_{aac} + \beta_{ccc})]\cos\tau$	$(1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + (\beta_{aac} + \beta_{ccc})]\cos\tau$
(psp)	χ_{XYX} =	$(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{XYZ} =	$(\pm1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{ccc})]\cos\tau$	$-(\pm1/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{ccc})]\cos\tau$
	χ_{ZYZ} =	$(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$	$-(\sqrt{2}/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau$
	χ_{ZYX} =	$\pm(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(\pm1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
(sps)	χ_{YXY} =	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{YZY} =	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
(pps)	χ_{XXY} =	$(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{XZY} =	$-(\pm1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$(\pm1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
	χ_{ZZY} =	$-(\sqrt{2}/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + \beta_{ccc}]\sin\tau$	$(\sqrt{2}/2)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + \beta_{ccc}]\sin\tau$
	χ_{ZXY} =	$-(\pm1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$(\pm1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
(pss)	χ_{XYY} =	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$
	χ_{ZYY} =	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$	$-(1/2)(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau$
(sss)	χ_{YYY} =	$(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau$

(3a-3)

χ = 45°、-45°、135°、-135°

傾いた C_{2v} 分子（平面形 HCCH 基、CH_2 基）

［**逆対称伸縮振動**］

		$\chi = \pm 45°$	$\chi = \pm 135°$
(ppp)	χ_{XXX} =	0	0
	χ_{XZZ} =	0	0
	χ_{XZX} =	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
	χ_{XXZ} =	0	0
	χ_{ZXZ} =	0	0
	χ_{ZZX} =	0	0
	χ_{ZXX} =	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
	χ_{ZZZ} =	0	0
(spp)	χ_{YXX} =	$(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$
	χ_{YZZ} =	0	0
	χ_{YZX} =	$-(\pm 1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$\pm(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
	χ_{YXZ} =	0	0
(ssp)	χ_{YYX} =	$\pm(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$
	χ_{YYZ} =	0	0
(psp)	χ_{XYX} =	$(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$
	χ_{XYZ} =	0	0
	χ_{ZYZ} =	0	0
	χ_{ZYX} =	$-(\pm 1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$\pm(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
(sps)	χ_{YXY} =	$\pm(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$
	χ_{YZY} =	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
(pps)	χ_{XXY} =	$(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$
	χ_{XZY} =	$-(\pm 1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$\pm(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
	χ_{ZZY} =	0	0
	χ_{ZXY} =	$-(\pm 1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$\pm(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
(pss)	χ_{XYY} =	$\pm(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$\pm(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$
	χ_{ZYY} =	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$	$(1/2)\beta_{caa}\cos\tau$
(sss)	χ_{YYY} =	$(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$	$-(\sqrt{2}/2)\beta_{caa}\sin\tau$ (3a-4)

χ = 45°、-45°、135°、-135°

C_2 分子（ねじれ形 HCCH 基）

［**対称伸縮振動**］		$\chi = \pm 45°$	$\chi = \pm 135°$
(ppp)	χ_{XXZ} =	$(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} \pm 2\beta_{abc})$	$(1/2)[\beta_{aac} + \beta_{bbc} - (\pm)2\beta_{abc}]$
	χ_{ZZZ} =	β_{ccc}	β_{ccc}
(spp)	χ_{YXZ} =	$-(\pm)(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})$	$\pm(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})$
(ssp)	χ_{YYZ} =	$(1/2)[\beta_{aac} + \beta_{bbc} - (\pm)2\beta_{abc}]$	$(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} \pm 2\beta_{abc})$
(psp)	χ_{XYZ} =	$-(\pm)(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})$	$\pm(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})$
(sps)	none		
(pps)	none		
(pss)	none		
(sss)	none		(3b-3)

［**逆対称伸縮振動**］		$\chi = \pm 45°$	$\chi = \pm 135°$
(ppp)	χ_{XZX} =	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) \pm (\beta_{cab} + \beta_{bca})]$	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) - (\pm)(\beta_{cab} + \beta_{bca})]$
	χ_{ZXX} =	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) \pm (\beta_{cab} + \beta_{bca})]$	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) - (\pm)(\beta_{cab} + \beta_{bca})]$
(spp)	χ_{YZX} =	$-(\pm)(1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$	$\pm(1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$
(ssp)	none		
(psp)	$\chi\chi_{ZYX}$ =	$-(\pm)1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$	$\pm(1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$
(sps)	χ_{YZY} =	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) - (\pm)(\beta_{cab} + \beta_{bca})]$	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) \pm (\beta_{cab} + \beta_{bca})]$
(pps)	χ_{XZY} =	$-(\pm 1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$	$\pm(1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$
	χ_{ZXY} =	$-(\pm 1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$	$\pm(1/2)(\beta_{caa} - \beta_{cbb})$
(pss)	χ_{ZYY} =	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) - (\pm)(\beta_{cab} + \beta_{bca})]$	$(1/2)[(\beta_{caa} + \beta_{cbb}) \pm (\beta_{cab} + \beta_{bca})]$
(sss)	χ_{YYY} =	0	0 (3b-4)

傾いた C_{2v} 分子（平面形 HCCH 基、CH_2 基）-1

（一般式）

［**対称伸縮振動**］

(ppp) $\chi_{XXX} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc}]\sin\tau\sin^3\chi - \beta_{aac}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$

$\chi_{XZZ} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau\sin\chi$

$\chi_{XZX} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\sin^2\chi$

$\chi_{XXZ} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\cos\tau\sin^2\chi + \beta_{aac}\cos\tau\cos^2\chi$

$\chi_{ZXZ} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau\sin\chi$

$\chi_{ZZX} = -[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau + \beta_{ccc}\sin\tau]\sin\chi$

$\chi_{ZXX} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\sin^2\chi$

$\chi_{ZZZ} = -[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - \beta_{bbc}]\cos\tau$

(spp) $\chi_{YXX} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$

$\chi_{YZZ} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau\cos\chi$

$\chi_{YZX} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

$\chi_{YXZ} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{ccc})]\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

(ssp) $\chi_{YYX} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi - \beta_{aac}\sin\tau\sin\chi$

$\chi_{YYZ} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau + \beta_{ccc}]\cos\tau\sin^2\chi + \beta_{aac}\cos\tau\cos^2\chi$

(psp) $\chi_{XYX} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$

$\chi_{XYZ} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^2\tau - (\beta_{aac} - \beta_{ccc})]\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

$\chi_{ZYZ} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin\tau\cos^2\tau\cos\chi$

$\chi_{ZYX} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

(sps) $\chi_{YXY} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$

$\chi_{YZY} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\cos^2\chi$

(pps) $\chi_{XXY} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi - \beta_{aac}\sin\tau\cos\chi$

$\chi_{XZY} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

$\chi_{ZZY} = -[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + \beta_{ccc}]\sin\tau\cos\chi$

$\chi_{ZXY} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

(pss) $\chi_{XYY} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$

$\chi_{ZYY} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau\cos\tau\cos^2\chi$

(sss) $\chi_{YYY} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc}]\sin\tau\cos^3\chi - \beta_{aac}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$ (3a-5)

傾いた C_{2v} 分子（平面形 HCCH 基、CH_2 基）-2

（一般式）
［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{XXX} = 0$
$\chi_{XZZ} = 0$
$\chi_{XZX} = \beta_{caa}\cos\tau\cos^2\chi$
$\chi_{XXZ} = 0$
$\chi_{ZXZ} = 0$
$\chi_{ZZX} = 0$
$\chi_{ZXX} = \beta_{caa}\cos\tau\cos^2\chi$
$\chi_{ZZZ} = 0$
(spp) $\chi_{YXX} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$
$\chi_{YZZ} = 0$
$\chi_{YZX} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
$\chi_{YXZ} = 0$
(ssp) $\chi_{YYX} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$
$\chi_{YYZ} = 0$
(psp) $\chi_{XYX} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$
$\chi_{XYZ} = 0$
$\chi_{ZYZ} = 0$
$\chi_{ZYX} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
(sps) $\chi_{YXY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$
$\chi_{YZY} = \beta_{caa}\cos\tau\sin^2\chi$
(pps) $\chi_{XXY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$
$\chi_{XZY} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
$\chi_{ZZY} = 0$
$\chi_{ZXY} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
(pss) $\chi_{XYY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$
$\chi_{ZYY} = \beta_{caa}\cos\tau\sin^2\chi$
(sss) $\chi_{YYY} = -2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$ (3a-6)

C_2 分子（ねじれ形 HCCH 基）

（一般式）

［対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{XXZ} = \beta_{aac}\cos^2\chi + \beta_{bbc}\sin^2\chi + 2\beta_{abc}\sin\chi\cos\chi$

$\chi_{ZZZ} = \beta_{ccc}$

(spp) $\chi_{YXZ} = -(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin\chi\cos\chi + \beta_{abc}(\cos^2\chi - \sin^2\chi)$

(ssp) $\chi_{YYZ} = \beta_{aac}\sin^2\chi + \beta_{bbc}\cos^2\chi - 2\beta_{abc}\sin\chi\cos\chi$

(psp) $\chi_{XYZ} = -(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin\chi\cos\chi + \beta_{abc}(\cos^2\chi - \sin^2\chi)$

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (3b-5)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{XZX} = \beta_{caa}\cos^2\chi + \beta_{cbb}\sin^2\chi + (\beta_{cab} + \beta_{bca})\sin\chi\cos\chi$

$\chi_{ZXX} = \beta_{caa}\cos^2\chi + \beta_{cbb}\sin^2\chi + (\beta_{cab} + \beta_{bca})\sin\chi\cos\chi$

(spp) $\chi_{YZX} = -(\beta_{caa} - \beta_{cbb})\sin\chi\cos\chi + (\beta_{bca}\cos^2\chi - \beta_{cab}\sin^2\chi)$

(ssp) none

(psp) $\chi_{ZYX} = -(\beta_{caa} - \beta_{cbb})\sin\chi\cos\chi + (\beta_{bca}\cos^2\chi - \beta_{cab}\sin^2\chi)$

(sps) $\chi_{YZY} = \beta_{caa}\sin^2\chi + \beta_{cbb}\cos^2\chi - (\beta_{cab} + \beta_{bca})\sin\chi\cos\chi$

(pps) $\chi_{XZY} = -(\beta_{caa} - \beta_{cbb})\sin\chi\cos\chi + (\beta_{bca}\cos^2\chi - \beta_{cab}\sin^2\chi)$

$\chi_{ZXY} = -(\beta_{caa} - \beta_{cbb})\sin\chi\cos\chi + (\beta_{bca}\cos^2\chi - \beta_{cab}\sin^2\chi)$

(pss) $\chi_{ZYY} = \beta_{caa}\sin^2\chi + \beta_{cbb}\cos^2\chi - (\beta_{cab} + \beta_{bca})\sin\chi\cos\chi$

(sss) $\chi_{YYY} = 0$ (3b-6)

4. 分子固定 (abc) 系および表面固定 (xyz) 系におけるテンソル成分

対称性の考察から、C_{2v} 対称を持つ分子（CH_2 基と平面形 HCCH 基）で値を持つテンソル成分は、 β_{aac}、β_{bbc}、β_{ccc}、$\beta_{caa} = \beta_{aca}$、$\beta_{cbb} = \beta_{bcb}$ である。また、C_2 対称を持つ分子（ねじれ形 HCCH 基）で値を持つテンソル成分は、 β_{aac}, β_{bbc}、β_{ccc}、$\beta_{abc} = \beta_{bac}$、$\beta_{caa} = \beta_{aca}$、$\beta_{bca} = \beta_{cba}$、$\beta_{cbb} = \beta_{bcb}$、$\beta_{cab} = \beta_{acb}$ である。

典型的な配向について、表面固定系でのテンソル成分を求めておこう。なお、一般的な配向に対する表式を付録 A に記してあるので、個別のオイラー角を当てはめれば以下で示す表式が求まる。

なお、下で出てくる τ は、分子面（ac 面）と表面（xy 面）の間の２面角である。

4a. 傾いた平面形 HCCH 基

分子面 [ac 面] が表面から角 τ だけ傾いているとして、２つある傾き方に対するオイラー角は（ファイル「オイラー角」の (Eu-4) 式を参照して）次のようになる。

$R_z(\chi = -\pi/2)\ R_{b'}(\theta = -\tau)\ R_c(\phi = \pi/2)$、 $R_z(\chi = -\pi/2)\ R_{b'}(\theta = +\tau)\ R_c(\phi = \pi/2)$、$\tau = \pi/2 - \theta$

$\sin\chi = -1$、$\sin2\chi = 0$、$\sin3\chi = +1$ $\cos\chi = 0$、$\cos2v = -1$、$\cos3\chi = 0$

$\sin\phi = +1$、$\sin2\phi = 0$、$\sin3v = -1$ $\cos\phi = 0$、$\cos2\phi = -1$、$\cos3\phi = 0$

$\sin\theta = -(\pm)\sin\tau$、　　　　$\cos\theta = \cos\tau$　　(4a-1)

（隣り合う HCCH 基は交互に $-\tau$ と $+\tau$ を取る。）

により、

［対称伸縮振動］

(ppp)　$\chi_{xxz} = \beta_{aac}\cos t$

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

(spp)　$\chi_{yzz} = \pm(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\sin\tau - \sin^3\tau)$

(ssp)　$\chi_{yyz} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^3\tau + \beta_{ccc}\cos\tau$

(psp)　$\chi_{zyz} = \pm(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\sin\tau - \sin^3\tau)$

(sps)　$\chi_{yzy} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\cos\tau - \cos^3\tau)$

(pps)　$\chi_{xxy} = -(\pm)\beta_{aac}\sin\tau$

　　　$\chi_{zzy} = -(\pm)\beta_{bbc}\sin^3\tau - (\pm)\beta_{ccc}(\sin\tau - \sin^3\tau)$

(pss)　$\chi_{zyy} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\cos\tau - \cos^3\tau)$

(sss)　$\chi_{yyy} = -(\pm)\beta_{bbc}(\sin\tau - \sin^3\tau) - (\pm)\beta_{ccc}\sin^3\tau$　　(4a-2)

［逆対称伸縮振動］

(ppp)　$\chi_{zxx} = \beta_{caa}\cos\tau$

　　　$\chi_{xzx} = \beta_{caa}\cos\tau$

(spp)　$\chi_{yxx} = -(\pm)\beta_{caa}\sin\tau$

(ssp)　none

(psp)　$\chi_{xyx} = -(\pm)\beta_{caa}\sin\tau$

(sps)　none

(pps)　none

(pss)　none

(sss)　none　　(4a-3)

4b. ねじれ形 HCCH 基

ねじれ形 HCCH 基では、ac 面が xz 面と重なる。

$R_z(\chi = 0)R_{b'}(0)R_c(\phi = 0)$,　$\tau = 0$　　(4b-1)

により、下を得る。

［対称伸縮振動］

(ppp)　$\chi_{xxz} = \beta_{aac}$

　　　$\chi_{zzz} = \beta_{ccc}$

(spp)　$\chi_{yxz} = \beta_{abc}$

(ssp)　$\chi_{yyz} = \beta_{bbc}$

(psp)　$\chi_{xyz} = \beta_{abc}$

(sps)　none

(pps)　none

(pss) none

(sss) none (4b-2)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{zxx} = \beta_{caa}$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}$

(spp) $\chi_{yzx} = \beta_{bca}$

(ssp) none

(psp) $\chi_{zyx} = \beta_{bca}$

(sps) $\chi_{yzy} = \beta_{cbb}$

(pps) $\chi_{zxy} = \beta_{cab}$

$\chi_{xzy} = \beta_{cab}$

(pss) $\chi_{zyy} = \beta_{cbb}$

(sss) none (4b-3)

5. 表面固定 (xyz) 系における CH_2 基のテンソル成分

5a. ねじれた CH_2 基

立体障害を解消するために C_2 軸まわりで角 γ だけねじれるとき、ファイル「オイラー角」の (Eu-1) 式により下式が得られる。

$R_z(\chi = \gamma)\ R_{b'}(\theta = 0)\ R_c(\phi = 0)$、$R_z(\chi = -\gamma)\ R_{b'}(\theta = 0)\ R_c(\phi = 0)$、$\tau = \pi/2$

$\sin\chi = \sin\gamma$、$\sin2\chi = \sin2\gamma$、$\sin3\chi = \sin3\gamma$　　$\cos\chi = \cos\gamma$、$\cos2\chi = -\cos2\gamma$、$\cos3\chi = \cos3\gamma$

$\sin\phi = 0$、$\sin2\phi = 0$、$\sin3\phi = 0$　　$\cos\phi = 1$、$\cos2\phi = 1$、$\cos3\phi = 1$ (5a-1)

$(\sin\gamma/-\sin\gamma)$、$(\sin2\gamma/-\sin2\gamma)$、$(\sin3\gamma/-\sin3\gamma)$ pairs

（隣り合う CH_2 基はともに +γ または -γ のどちらかを取り、互い違いにはならない。）

により、

［対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{xxz} = (1/2)[\beta_{aac}(1 + \cos2\chi) + \beta_{bbc}(1 - \cos2\chi)]$

$\chi_{zzz} = \beta_{ccc}$

(spp) $\chi_{yxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\chi$

(ssp) $\chi_{yyz} = (1/2)[(\beta_{aac}(1 - \cos2\chi) + \beta_{bbc}(1 + \cos2\chi)]$

(psp) $\chi_{xyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin2\chi$

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (5a-2)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{zxx} = (1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\chi)$

$\chi_{xzx} = (1/2)\beta_{caa}(1 + \cos2\chi)$

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

(ssp) none

(psp) $\chi_{zyx} = -(1/2)\beta_{caa}\sin2\chi$

(sps) $\chi_{yzy} = (1/2)\beta_{caa}(1 - \cos2\chi)$

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

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

(pss) $\chi_{zyy} = (1/2)\beta_{caa}(1 - \cos2\chi)$

(sss) none (5a-3)

5b. のけぞった CH_2 基

分子面が xz **面から角** θ **だけ** ±y **軸方向にのけぞることで立体障害を解消しているときには、ファイル「オイラー角」の** (Eu-2a) **式により下しきが得られる。**

$R_z(\chi = -\pi/2)R_{b'}(-\theta)R_c(\phi = \pi/2)$, $R_z(\chi = -\pi/2)R_{b'}(\theta)R_c(\phi = \pi/2)$, $\tau = \pi/2 - \theta$

$\sin\chi = -1, \sin2\chi = 0, \sin3\chi = +1$ $\cos\chi = 0, \cos2\chi = -1, \cos3\chi = 0$

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

$\sin\theta = -(\pm)\cos\tau, \cos\theta = \sin\tau$ (5b-1)

($\sin\theta/-\sin\theta$) pair

(隣り合う CH_2 **基は交互に** +θ **と** -θ **をとる。)**

により、

[対称伸縮振動]

(ppp) $\chi_{xxz} = \beta_{aac}\cos\theta$

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

(spp) $\chi_{yzz} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)$

(ssp) $\chi_{yyz} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\cos^3\theta + \beta_{ccc}\cos\theta$

(psp) $\chi_{zyz} = (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)$

(sps) $\chi_{yzy} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps) $\chi_{xxy} = -\beta_{aac}\sin\theta$

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

(pss) $\chi_{zyy} = -(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(sss) $\chi_{yyy} = -\beta_{bbc}\sin\theta + (\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^3\theta$ (5b-2)

[逆対称伸縮振動]

(ppp) $\chi_{zxx} = \beta_{caa}\cos\theta$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}\cos\theta$

(spp) $\chi_{yxx} = -\beta_{caa}\sin\theta$

(ssp) none

(psp) $\chi_{xyx} = -\beta_{caa}\sin\theta$

(sps) none

(pps)　none

(pss)　none

(sss)　none　(5b-3)

5d.　z 軸まわりにねじれてからうしろにのけぞった CH_2 基

分子面が z 軸まわりに γ だけねじれると同時に xz 面から角 θ だけ ±y 軸方向にのけぞっているとき、ファイル「オイラー角」の (Eu-3a) 式により下式が得られる。

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

$\sin\phi = \cos\gamma = \cos\tau/\sin\theta$、　　$\sin 2\phi = \sin 2\gamma = 2\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}/\sin^2\theta$、

$\cos\phi = \sin\gamma = \sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}/\sin\theta$、　　$\cos 2\phi = -\cos 2\gamma = (\sin^2\theta - 2\cos^2\tau)/\sin^2\theta$、

$1 + \cos 2\phi = 1 - \cos 2\gamma = 2(\sin^2\theta - \cos^2\tau)/\sin^2\theta$、　　$1 - \cos\phi = 1 + \cos 2\gamma = 2\cos^2\tau/\sin^2\theta$　(5d-1)

either ($\sin\gamma$, $\sin 2\gamma$, $\sin 3\gamma$) set or ($-\sin 2\gamma$, $-\sin 2\gamma$, $-\sin 3\gamma$) set

($\sin\theta$ /$-\sin\theta$) pair

（隣り合う CH_2 基は同じく +γ または -γ のどちらかを取り、θ の符号が交互に交代する。）

により、

［**対称伸縮振動**］

(ppp)　$\chi_{xxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin\theta\cos\theta\sin 2\phi$

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

$\chi_{zxz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin\theta\cos\theta\sin 2\phi$

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

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

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

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

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

(ssp)　$\chi_{yyx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin\theta\cos\theta\sin 2\phi$

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

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

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

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

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

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

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

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

(5d-2)

［**逆対称伸縮振動**］

(ppp) $\chi_{xxx} = -\beta_{caa}\sin\theta\cos\theta\sin2\phi$

$\chi_{zxx} = \beta_{caa}\cos\theta$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa}\cos\theta$

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

(ssp) none

(psp) none

(sps) $\chi_{yxy} = (1/2)\beta_{caa}\sin\theta\cos\theta\sin2\phi$

(pps) none

(pss) $\chi_{xyy} = (1/2)\beta_{caa}\sin\theta\cos\theta\sin2\phi$

(sss) $\chi_{yyy} = -(1/2)\beta_{caa}[(\sin\theta - \sin^3\theta)(1 + \cos2\phi) + \sin\theta(1 - \cos2\phi)]$ (5d-3)

付録 A　C(100) 面の dihydride および monohydride pair の SFG テンソル

分子固定 (abc) **系がオイラー角** (χ,θ,ϕ) **によって空間固定** (XYZ) **系に重なるものとして、**(XYZ) **系でのテンソル成分を求めると下のようになる。**

CH_2 基および平面 HCCH 基 (C_{2v} 対称)

［**対称伸縮振動**］

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(ssp)

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

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

(psp)

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

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

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

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

(sps)

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

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

(pps)

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

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

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

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

(pss)

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

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

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

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

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

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

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

$- 2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi - \cos3\chi)\sin2\phi\}$

［**逆対称伸縮振動**］

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

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

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

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

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

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

$+ (1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\sin2\phi\}$

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

$+ (1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\sin2\phi\}$

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

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

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

$+ 2\sin\theta\cos\theta\cos3\chi\sin2\phi\}$

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

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

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

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

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

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

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

$+ 2\sin\theta\cos\theta\cos3\chi\sin2\phi\}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ねじれ HCCH 基（C_2 対称）

［対称伸縮振動］

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$+ \beta_{abc}(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\phi$

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

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

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

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

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

$- \beta_{abc}[(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi\sin2\phi - \sin\theta\cos\theta\cos\chi\cos2\phi]$

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

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

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

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

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

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

(ssp) $\chi_{YYX} = -(1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\cos\chi$

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

$+ (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{[\sin\theta(3\cos\chi + \cos3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi)]\cos2\phi$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$- \beta_{abc}[(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi\sin2\phi - \sin\theta\cos\theta\cos\chi\cos2\phi]$

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

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

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

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

(sps)

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

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

(pps)

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

$$\chi_{ZZY} = (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi$$
$$- (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$$
$$+ (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin^3\theta\sin\chi\cos2\phi$$
$$+ \beta_{abc}\sin^3\theta\sin\chi\sin2\phi$$

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

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

(pss)

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

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

(sss)

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

［逆対称伸縮振動］

(ppp)

$$\begin{aligned}
\chi_{XXX} = -(1/4)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[4(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi + \sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)] \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[4(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi)]\cos2\phi\} \\
&- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[\sin\theta(\cos\chi - \cos3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(3\cos\chi + \cos3\chi)]\sin2\phi \\
&\qquad - 2\sin\theta\cos\theta(\sin\chi + \sin3\chi)\cos2\phi\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{XZZ} = (1/2)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi] \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi\cos2\phi - \sin\theta\cos\theta\sin\chi\sin2\phi]\} \\
&+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi\sin2\phi + \sin\theta\cos\theta\sin\chi\cos2\phi] \\
&+ (\beta_{bca} - \beta_{cab}) \sin\theta\cos\theta\sin\chi\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ZXZ} = (1/2)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi] \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi\cos2\phi - \sin\theta\cos\theta\sin\chi\sin2\phi]\} \\
&+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos\chi\sin2\phi + \sin\theta\cos\theta\sin\chi\cos2\phi] \\
&+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin\theta\cos\theta\sin\chi\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ZZX} = &(\beta_{caa} + \beta_{cbb})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi\cos2\phi - \sin\theta\cos\theta\sin\chi\sin2\phi] \\
&+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi\sin2\phi + \sin\theta\cos\theta\sin\chi\cos2\phi] \\
&- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin\theta\cos\theta\sin\chi\sin2\phi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ZXX} = (1/4)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[2\cos\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)] \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[2\cos\theta\cos2\phi\cos2\chi - (\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)\cos2\phi + (1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\sin2\phi] \\
&- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[2(\cos\theta - \cos^3\theta) - \cos^3\theta\cos2\chi]\sin2\phi + (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\phi\sin2\chi] \\
&+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin^2\theta\sin2\chi\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{XZX} = (1/4)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[2\cos\theta - (\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)] \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[2\cos\theta\cos2\phi\cos2\chi - (\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)\cos2\phi + (1 - 3\cos^2\theta)\sin2\chi\sin2\phi] \\
&- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[2(\cos\theta - \cos^3\theta) - \cos^3\theta\cos2\chi]\sin2\phi + (1 - 3\cos^2\theta)\cos2\phi\sin2\chi] \\
&+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin^2\theta\sin2\chi\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{XXZ} = -(1/2)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)\cos2\phi - \sin^2\theta\sin2\chi\sin2\phi] \\
&+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)\sin2\phi + \sin^2\theta\sin2\chi\cos2\phi] \\
&+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin^2\theta\sin2\chi\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ZZZ} = &(\beta_{caa} + \beta_{cbb})(\cos\theta - \cos^3\theta) \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\phi \\
&+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\phi
\end{aligned}$$

(spp)

$$\begin{aligned}
\chi_{YXX} = (1/4)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[2\sin\theta\sin\chi - \sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)] \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(2\sin\theta\sin3\chi - \sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi))\cos2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\cos3\chi\sin2\phi] \\
&- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[\sin\theta(\sin\chi - \sin3\chi)\sin2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\cos3\chi\cos2\phi] \\
&- (\beta_{bca} - \beta_{cab})[(\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi)\sin2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\cos\chi\cos2\phi]\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{YZZ} = -(1/2)\{&(\beta_{caa} + \beta_{cbb})(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi \\
&+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\cos2\phi + \sin\theta\cos\theta\cos\chi\sin2\phi] \\
&+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin2\chi\sin2\phi - \sin\theta\cos\theta\cos\chi\cos2\phi]
\end{aligned}$$

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin\theta\cos\theta\cos\chi\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[2\cos^3\theta\ \cos2\phi in2\chi\cos2\phi - \sin^2\theta(1 - \cos2\chi) + 2\cos^2\theta]$

$+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})[\sin^2\theta(1 - \cos2\chi) + 2\cos^2\theta\cos2\chi]\cos2\phi\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi\sin2\phi - \sin^2\theta\cos2\chi\cos2\phi]$

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin^2\theta\cos2\chi\}$

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[-(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi)\cos2\phi + 2\sin\theta\cos\theta(\sin\chi - \sin3\chi)\sin2\phi]$

$- (\beta_{bca} + \beta_{cab})(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi)\sin2\phi$

$+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})[2\sin2\theta(\sin\chi + \sin3\chi)\cos2\phi]\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)\sin2\phi - \sin^2\theta\sin2\chi\cos2\phi]$

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin^2\theta\sin2\chi\}$

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(-2\sin\theta\sin3\chi + \sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi))\cos2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\cos3\chi\sin2\phi]$

$- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(2\sin\theta\sin\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin3\chi))\sin2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\cos3\chi\cos2\phi]$

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})[2\sin\theta\cos\theta\cos\chi]\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\sin\theta - 2\sin^3\theta)\sin\chi\sin2\phi - \sin\theta\cos\theta\cos\chi\cos2\phi]$

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin\theta\cos\theta\cos\chi\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi\sin2\phi - \sin^2\theta\cos2\chi\cos2\phi]$

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin^2\theta\cos2\chi\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[2\cos^3\theta\sin2\chi\sin2\phi - \sin^2\theta(1 - \cos2\chi) + 2\cos^2\theta]$

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(-2\sin\theta\cos3\chi - \sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi))\cos2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\sin3\chi\sin2\phi]$

$- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(2\sin\theta\cos\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos3\chi))\sin2\phi - 2\sin\theta\cos\theta\sin3\chi\cos2\phi$

$+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})[2\sin\theta\cos\theta\sin\chi]\}$

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

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

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

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})[-2\cos^3\theta\cos 2\chi\sin 2\phi + \sin^2\theta\sin 2\chi\cos 2\phi]\}$

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)\cos 2\phi + 2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi + \cos 3\chi)\sin 2\phi]$

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)\sin 2\phi]$

$+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})[2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)\cos 2\phi]\}$

$\chi_{ZZY} = \{(\beta_{caa} + \beta_{cbb})[-(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi]$

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[-(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi\cos 2\phi - \sin\theta\cos\theta\cos\chi\sin 2\phi]$

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[-(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi\sin 2\phi + \sin\theta\cos\theta\cos\chi\cos 2\phi]$

$+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin\theta\cos\theta\cos\chi\}$

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

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

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[-\sin^2\theta(1 + \cos 2\chi)\cos 2\phi + 2\cos^2\theta\cos 2\chi\cos 2\phi]$

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

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

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

$+(\beta_{bca} + \beta_{cab})[-\sin^2\theta(1 + \cos 2\chi)\cos 2\phi + 2\cos^2\theta\cos 2\chi\cos 2\phi]$

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

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[-2\sin\theta\cos 3\chi - \sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)\cos 2\phi + 2\sin\theta\cos\theta\sin 3\chi\sin 2\phi]$

$- (\beta_{bca} + \beta_{cab})[(2\sin\theta\cos\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi))\sin 2\phi - 2\sin\theta\cos\theta\sin 3\chi\cos 2\phi]$

$+ (\beta_{bca} - \beta_{cab})[2\sin\theta\cos\theta\sin\chi]\}$

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

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

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

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})[-2\cos^3\theta\cos 2\chi\sin 2\phi + \sin^2\theta\sin 2\chi\cos 2\phi]\}$

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})[(2\sin\theta(\sin\chi - \sin 3\chi) - \sin^3\theta(3\sin\chi - \sin 3\chi))\cos 2\phi$

$+ 2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)\sin 2\phi]$

$+ (\beta_{bca} + \beta_{cab})[4(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)]\sin 2\phi$

$- 2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)\cos 2\phi]\}$