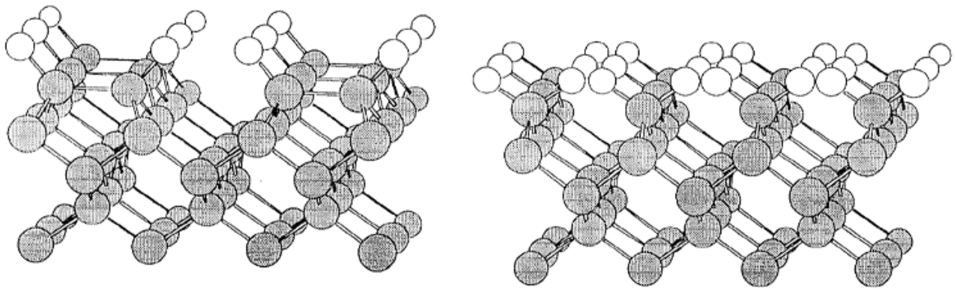
水素化ダイヤモンド表面 CH の SFG テンソル（要点）



(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。

6. 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。

6a. 傾いた平面形 HCCH 基

［対称伸縮振動］

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(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) $\chi_{YYY} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc}]\sin\tau\cos^3\chi - \beta_{aac}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$ (6a-1)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{XXX} = 0$

$\chi_{XZZ} = 0$

$\chi_{ZXZ} = 0$

$\chi_{ZZX} = 0$

$\chi_{ZXX} = \beta_{caa}\cos\tau\cos^2\chi$

$\chi_{XZX} = \beta_{caa}\cos\tau\cos^2\chi$

$\chi_{XXZ} = 0$

$\chi_{ZZZ} = 0$

(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) $\chi_{XYX} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$

$\chi_{ZYZ} = 0$

$\chi_{XYZ} = 0$

$\chi_{ZYX} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

(sps) $\chi_{YXY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$

$\chi_{YZY} = \beta_{caa}\cos\tau\sin^2\chi$

(pps) $\chi_{XXY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$

$\chi_{ZZY} = 0$

$\chi_{ZXY} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

$\chi_{XZY} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$

(pss) $\chi_{XYY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$

$\chi_{ZYY} = \beta_{caa}\cos\tau\sin^2\chi$

(sss) $\chi_{YYY} = -2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$ (6a-2)

6b. ねじれ形 HCCH 基

［**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 (6b-1)

［**逆対称伸縮振動**］

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

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

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

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

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

(sss) $\chi_{YYY} = 0$ (6b-2)

6c. のけぞった CH_2 基

分子固定座標で表したものは (6a-1) **式および** (6a-2) **式と同じ方式になる。**CH **固定テンソルで近似する段階で違いが出る。**

［**対称伸縮振動**］

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

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

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

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

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

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

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

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

(spp) $\chi_{YXX} = (1/4)[(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau + (\beta_{aac} - \beta_{bbc})]\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(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) $\chi_{YYY} = [(\beta_{bbc} - \beta_{ccc})\sin^2\tau - \beta_{bbc})]\sin\tau\cos^3\chi - \beta_{aac}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$ (6c-1)

［**逆対称伸縮振動**］

(ppp) $\chi_{XXX} = 0$

$\chi_{XZZ} = 0$

$\chi_{ZXZ} = 0$

$\chi_{ZZX} = 0$

$\chi_{ZXX} = \beta_{caa}\cos\tau\cos^2\chi$

$\chi_{XZX} = \beta_{caa}\cos\tau\cos^2\chi$

$\chi_{XXZ} = 0$

$\chi_{ZZZ} = 0$

(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) $\chi_{XYX} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$
$\chi_{ZYZ} = 0$
$\chi_{XYZ} = 0$
$\chi_{ZYX} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
(sps) $\chi_{YXY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$
$\chi_{YZY} = \beta_{caa}\cos\tau\sin^2\chi$
(pps) $\chi_{XXY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$
$\chi_{ZZY} = 0$
$\chi_{ZXY} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
$\chi_{XZY} = -\beta_{caa}\cos\tau\sin\chi\cos\chi$
(pss) $\chi_{XYY} = 2\beta_{caa}\sin\tau\sin\chi\cos^2\chi$
$\chi_{ZYY} = \beta_{caa}\cos\tau\sin^2\chi$
(sss) $\chi_{YYY} = -2\beta_{caa}\sin\tau\sin^2\chi\cos\chi$ (6c-2)

3. 分子固定 (abc) 系におけるテンソル成分

対称性の考察から、ゼロ以外の値を持つテンソル成分を摘出することが出来る。C_{2v} **分子（**CH_2 **基と平面形 HCCH 基）では、**β_{aac}、β_{bbc}、β_{ccc};、$\beta_{caa} = \beta_{aca}$、$\beta_{cbb} = \beta_{bcb}$ **であり、**C_2 **分子（ねじれ形 HCCH 基）では、**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。それぞれの値の目安として、CH 結合のテンソル成分がそのまま転用できると仮定したときの値は、ファイル「オイラー角」と「分子固定から空間固定へ」を参照して導くことができる。**

CH_2 基；

ファイル「オイラー角」の Eu-5 **式により、(1) ２個の** CH **結合では角** χ **が互いに** π **だけ違っているので、**$\sin\chi$、$\sin3\chi$、$\cos\chi$、$\cos3\chi$ **が掛っている項の和はゼロになる。また、**$\chi = 0$ **と** π **であるから、**$\sin2\chi = 0$、$\cos2\chi = +1$ **となり、**$\sin2\chi$ **と** $(1 - \cos2\chi)$ **が掛る項もゼロである。(2) 角** ϕ **は ゼロ であるから、**$\sin\phi = \sin2\phi = \sin3\phi = 0$、$\cos\phi = \cos2\phi = \cos3\phi = +1$ **となり、**$\sin\phi$、$\sin2\phi$、$\sin3\phi$、$(1 - \cos2\phi)$ **が掛かる項もゼロになる。これらのことを考慮して、ファイル「分子固定から空間固定へ」により２個の** CH **結合についてとったテンソル成分の和は、下のようになる。**

$$\beta_{aac} = 2\{\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^3(\alpha/2)+\beta_{\zeta\zeta\zeta}[\cos(\alpha/2) - \cos^3(\alpha/2)]\} \quad (3\text{-}1a)$$
$$\beta_{bbc} = 2\beta_{\eta\eta\zeta}\cos(\alpha/2) \quad (3\text{-}1b)$$
$$\beta_{ccc} = 2\{\beta_{\xi\xi\zeta}[\cos(\alpha/2) - \cos^3(\alpha/2)] + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\cos^3(\alpha/2)\} \quad (3\text{-}1c)$$
$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})[\cos(\alpha/2) - \cos^3(\alpha/2)] \quad (3\text{-}2)$$
$$\beta_{cbb} = \beta_{bcb} = 0 \quad (3\text{-}3)$$

(CH **伸縮振動は** b **軸方向の成分を持たないので、下付きの右端が** b **のテンソル成分はゼロになる。**)

HCH 角を 4 面体角にとると、$\cos\alpha = -1/3$、$\sin\alpha = 2\sqrt{2}/3$であるから、$\cos(\alpha/2) = \sqrt{1/3}$ となり、

$$\beta_{aac} = (2\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta}) \qquad (3\text{-}4a)$$
$$\beta_{bbc} = (2\sqrt{3}/9)(3\beta_{\eta\eta\zeta}) \qquad (3\text{-}4b)$$
$$\beta_{ccc} = (2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}) \qquad (3\text{-}4c)$$
$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta}) \qquad (3\text{-}5)$$

を得る。CH 基自体と違って、$\beta_{aac} \sim \beta_{ccc}$ であることに注意しよう。

HCCH 基（平面形）;

上と同様な筋道での導出になる。ファイル「オイラー角」の (Eu-6) 式と (Eu-5) 式の違いは、$(\alpha/2)$ の代りに $\alpha - \pi/2$ が入る、ということである。（ただし、ここの α は HCC 角である）よって、下式が得られる。

$$\beta_{aac} = 2[\beta_{\xi\xi\zeta}\sin^3\alpha + \beta_{\zeta\zeta\zeta}(\sin\alpha - \sin^3\alpha)] \qquad (3\text{-}6a)$$
$$\beta_{bbc} = 2\beta_{\eta\eta\zeta}\sin\alpha \qquad (3\text{-}6b)$$
$$\beta_{ccc} = 2[\beta_{\xi\xi\zeta}(\sin\alpha - \sin^3\alpha) + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^3\alpha] \qquad (3\text{-}6c)$$
$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\alpha - \sin^3\alpha) \qquad (3\text{-}7)$$

HCC 角を４面体角にとると、$\cos\alpha = -1/3$、$\sin\alpha = 2\sqrt{2}/3$ であるから、

$$\beta_{aac} = (4\sqrt{2}/37)(8\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}) \qquad (3\text{-}8a)$$
$$\beta_{bbc} = (4\sqrt{2}/37)(9\beta_{\eta\eta\zeta}) \qquad (3\text{-}8b)$$
$$\beta_{ccc} = (4\sqrt{2}/37)(\beta_{\xi\xi\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta}) \qquad (3\text{-}8c)$$
$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -(4\sqrt{2}/37)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta}) \qquad (3\text{-}9)$$

ここでは、$\beta_{aac} < \beta_{ccc}, \beta_{caa}$ であることに注意しよう。

HCCH 基（ねじれ形）;

ファイル「オイラー角」の (Eu-8) 式、(Eu-10) 式、(Eu-10) 式により、オイラー角を使った表式がまず得られる。次に、オイラー角を HCC 角および２面角と結び付ける、という面倒な手続きが必要である。

ファイル「分子固定から空間固定へ」により得られるオイラー角を使った表式は、下のようになる。

$$\begin{aligned}\beta_{aac} = {} & (\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta})\cos\theta \\ & - (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi) \\ & - (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})\{[\cos\theta(1 - \cos2\chi) - \cos^3\theta(1 + \cos2\chi)]\cos2\phi + 2\cos^2\theta\sin2\chi\sin2\phi\}\end{aligned} \qquad (3\text{-}10a)$$

$$\begin{aligned}\beta_{bbc} = {} & (\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta})\cos\theta \\ & - (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi) \\ & - (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})\{[\cos\theta(1 + \cos2\chi) - \cos^3\theta(1 - \cos2\chi)]\cos2\phi - 2\cos^2\theta\sin2\chi\sin2\phi\}\end{aligned} \qquad (3\text{-}10b)$$

$$\begin{aligned}\beta_{ccc} = {} & (\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta})\cos\theta \\ & - (\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^3\theta\end{aligned}$$

$$+ (\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\phi \qquad 1 \qquad (3\text{-}10c)$$

$$\beta_{abc} = \beta_{bac} = (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$

$$- (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})[(\cos\theta + \cos^3\theta)\sin2\chi\cos2\phi + 2\cos^2\theta\cos2\chi\sin2\phi] \qquad (3\text{-}10d)$$

$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -(1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)$$

$$- (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\chi)\cos2\phi - \sin^2\theta\sin2\chi\sin2\phi] \qquad (3\text{-}11a)$$

$$\beta_{bca} = \beta_{cba} = (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$

$$+ (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi\cos2\phi + \sin^2\theta\ (1 + \cos2\chi)\sin2\phi] \qquad (3\text{-}11b)$$

$$\beta_{cbb} = \beta_{bcb} = -(1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$$

$$- (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)\cos2\phi + \sin^2\theta\sin2\chi\sin2\phi] \qquad (3\text{-}12a)$$

$$\beta_{cab} = \beta_{acb} = (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta} - 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$$

$$+ (1/2)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\eta\eta\zeta})[(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi\cos2\phi - \sin^2\theta\ (1 - \cos2\chi)\sin2\phi] \qquad (3\text{-}12b)$$

これを α と τ による表式に変えるにあたり、単純な置き換えをしてから式を整理すると、下記のようになる。

$$\beta_{aac} = 2(\beta_{\xi\xi\zeta}\sin^2\alpha + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\cos^2\alpha)\sin\alpha\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}13a)$$

$$\beta_{bbc} = 2[\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha\sin^2(\tau/2) + \beta_{\eta\eta\zeta}\cos^2(\tau/2) + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha\sin^2(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}13b)$$

$$\beta_{ccc} = 2[\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha\cos^2(\tau/2) + \beta_{\eta\eta\zeta}\sin^2(\tau/2) + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha\cos^2(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}13c)$$

$$\beta_{abc} = \beta_{bac} = 2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})[\sin\alpha\cos\alpha\sin(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}13d)$$

$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\alpha\cos^2\alpha\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}14a)$$

$$\beta_{bca} = \beta_{cba} = -2[\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha - \beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha]\cos\alpha\sin(\tau/2)\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}14b)$$

$$\beta_{cbb} = \beta_{bcb} = +2[\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha - \beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha]\sin\alpha\sin^2(\tau/2)\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}15a)$$

$$\beta_{cab} = \beta_{acb} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2\alpha\cos\alpha\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}15b)$$

HCC 角を四面体角にとると、$\cos\alpha = -1/3$、$\sin\alpha = 2\sqrt{2}/3$ であるから、

$$\beta_{aac} = (4\sqrt{2}/27)(8\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}16a)$$

$$\beta_{bbc} = (4\sqrt{2}/27)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2(\tau/2) + 9\beta_{\eta\eta\zeta}]\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}16b)$$

$$\beta_{ccc} = (4\sqrt{2}/27)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2(\tau/2) + 9\beta_{\eta\eta\zeta}]\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}16c)$$

$$\beta_{abc} = \beta_{bac} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(2\sqrt{2})\sin(\tau/2)\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}16d)$$

$$\beta_{caa} = \beta_{aca} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}17a)$$

$$\beta_{bca} = \beta_{cba} = +(2/27)[\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta}]\sin(\tau/2)\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}17b)$$

$$\beta_{cbb} = \beta_{bcb} = +(4\sqrt{2}/27)[\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta}]\sin^2(\tau/2)\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}18a)$$

$$\beta_{cab} = \beta_{acb} = +(8/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2) \qquad (3\text{-}18b)$$

4. 表面固定 (xyz) 系における HCCH 基のテンソル成分

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。α は CCH 結合角である。

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

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

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

$\sin\theta = -(\pm)\sin\tau$、 $\cos\theta = \cos\tau$ (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) $\chi_{xxz} = \beta_{aac}\mathrm{cost}$

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

(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)

CH 基のテンソル成分による表式 (3-6) 式に Td 角を仮定した (3-8) 式を使用すると、下記の表式を得る。

［対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{xxz} = (4\sqrt{2}/27)(8\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau$

$\chi_{zzz} = (4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^3\tau$

(spp) $\chi_{yzz} = -(\pm)(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\tau - \sin^3\tau)$

(ssp) $\chi_{yyz} = (4\sqrt{2}/27)[-(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\tau - \cos^3\tau) + 9\beta_{\eta\eta\zeta}\cos\tau]$

(psp) $\chi_{zyz} = -(\pm)(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\tau - \sin^3\tau)$

(sps) $\chi_{yzy} = (4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\tau - \cos^3\tau)$

(pps) $\chi_{xxy} = -(\pm)(4\sqrt{2}/27)(9\beta_{\eta\eta\zeta})\sin\tau$

$\chi_{zzy} = -(\pm)(4\sqrt{2}/27)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\tau - \sin^3\tau) - 9\beta_{\eta\eta\zeta}\sin\tau]$

(pss) $\chi_{zyy} = (4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\tau - \cos^3\tau)$

(sss) $\chi_{yyy} = -(\pm)(4\sqrt{2}/27)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^3\tau + 9\beta_{\eta\eta\zeta}\sin\tau]$ (4a-4)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{zxx} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau$

$\chi_{xzx} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau$

(spp) $\chi_{yxx} = (\pm)(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\tau$

(ssp) none

(psp) $\chi_{xxx} = -(\pm)(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\tau$

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (4a-5)

4b. ねじれ形 HCCH 基

ねじれ形 HCCH **基の** ac **面は** xz **面と重なっていると見なせるから、上の** (3-10) **式** ~ (3-18) **式で左辺の下付き** (abc) **を** (xyz) **に読み替えたものがそのまま当てはまる。**α **は** CCH **結合角、**τ **は２個の** CCH **面の間の２面角である。**

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

により、下記の表式を得る。なお、CH **基のテンソル成分による表式** (3-13) **式を使って整理したものも示す。**

［対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{xxz} = \beta_{aac} = 2(\beta_{\xi\xi\zeta}\sin^2\alpha + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\cos^2\alpha)\sin\alpha\cos(\tau/2)$

$\chi_{zzz} = \beta_{ccc} = 2[\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha\cos^2(\tau/2) + \beta_{\eta\eta\zeta}\sin^2(\tau/2) + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha\cos^2(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2)$

(spp) $\chi_{yxz} = \beta_{abc} = 2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})[\sin\alpha\cos\alpha\sin(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2)$

(ssp) $\chi_{yyz} = \beta_{bbc} = 2[\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha\sin^2(\tau/2) + \beta_{\eta\eta\zeta}\cos^2(\tau/2) + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha\sin^2(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2)$

(psp) $\chi_{xyz} = \beta_{abc} = 2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})[\sin\alpha\cos\alpha\sin(\tau/2)]\sin\alpha\cos(\tau/2)$

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (4b-2)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{zxx} = \beta_{caa} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\alpha\cos^2\alpha\cos(\tau/2)$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\alpha\cos^2\alpha\cos(\tau/2)$

(spp) $\chi_{yzx} = \beta_{bca} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha - \beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha)\cos\alpha\sin(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(ssp) none

(psp) $\chi_{zyx} = \beta_{bca} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha - \beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha)\cos\alpha\sin(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(sps) $\chi_{yzy} = \beta_{cbb} = +2(\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha - \beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha)\sin\alpha\sin2(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(pps) $\chi_{zxy} = \beta_{cab} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2\alpha\cos\alpha\cos(\tau/2)$

$\chi_{xzy} = \beta_{cab} = -2(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2\alpha\cos\alpha\cos(\tau/2)$

(pss) $\chi_{zyy} = \beta_{cbb} = +2(\beta_{\xi\xi\zeta}\cos^2\alpha - \beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin^2\alpha)\sin\alpha\sin^2(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(sss) none (4b-3)

さらに、Td **角を仮定すると** $\cos\alpha = -1/3$, $\sin\alpha = 2\sqrt{2}/3$ **であるから、**

［**対称伸縮振動**］

(ppp) $\chi_{xxz} = \beta_{aac} = (4\sqrt{2}/27)(8\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\eta\eta\zeta})\cos(\tau/2)$

$\chi_{zzz} = \beta_{ccc} = (4\sqrt{2}/27)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2(\tau/2) + 9\beta_{\eta\eta\zeta}]\cos(\tau/2)$

(spp) $\chi_{yxz} = \beta_{abc} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(2\sqrt{2})\sin(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(ssp) $\chi_{yyz} = \beta_{bbc} = (4\sqrt{2}/27)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2(\tau/2) + 9\beta_{\eta\eta\zeta}]\cos(\tau/2)$

(psp) $\chi_{xyz} = \beta_{abc} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(2\sqrt{2})\sin(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (4b-4)

［**逆対称伸縮振動**］

(ppp) $\chi_{zxx} = \beta_{caa} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2)$

$\chi_{xzx} = \beta_{caa} = -(4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2)$

(spp) $\chi_{yzx} = \beta_{bca} = (2/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(ssp) none

(psp) $\chi_{zyx} = \beta_{bca} = (2/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(sps) $\chi_{yzy} = \beta_{cbb} = (4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(pps) $\chi_{zxy} = \beta_{cab} = (8/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2)$

$\chi_{xzy} = \beta_{cab} = (8/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos(\tau/2)$

(pss) $\chi_{zyy} = \beta_{cbb} = (4\sqrt{2}/27)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 9\beta_{\eta\eta\zeta} + 8\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2(\tau/2)\cos(\tau/2)$

(sss) none (4b-5)

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。**α **は** HCH **結合角である。**

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

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

$\sin\phi = 0$、$\sin2\phi = 0$、$\sin3\phi = 0$ $\cos\phi = 1$、$\cos2\phi = 1$、$\cos3\phi = 1$ (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** $+\gamma$ **または** $-\gamma$ **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) $\chi_{xxz} = (1/2)[\beta_{aac}(1 + \cos 2\chi) + \beta_{bbc}(1 - \cos 2\chi)]$

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

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

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

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

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (5a-2)

［逆対称伸縮振動］

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

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

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

(ssp) none

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

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

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

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

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

(sss) none (5a-3)

CH 基のテンソル成分による表式に Td 角を仮定すると、(3-4) 式と (3-5) 式によりさらに整理される。

［対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{xxz} = (\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} + 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta}) + (\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos 2\chi]$

$\chi_{zzz} = (2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})$

(spp) $\chi_{yxz} = -(\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin 2\chi$

(ssp) $\chi_{yyz} = (\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} + 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta}) - (\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos 2\chi]$

(psp) $\chi_{xyz} = -(\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin 2\chi$

(sps) none

(pps) none

(pss) none

(sss) none (5a-4)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{zxx} = -(\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(1 + \cos 2\chi)$

$\chi_{xzx} = -(\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(1 + \cos 2\chi)$

(spp) $\chi_{yzx} = (\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\beta_{caa}\sin 2\chi$

(ssp) none

(psp) $\chi_{zyx} = (\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin 2\chi$

(sps)　$\chi_{yzy} = -(\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(1 - \cos 2\chi)$

(pps)　$\chi_{zxy} = (\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin 2\chi$

$\chi_{xzy} = (\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin 2\chi$

(pss)　$\chi_{zyy} = -(\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(1 - \cos 2\chi)$

(sss)　none　(5a-5)

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。**α **は** HCH **結合角である。**

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

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

$\sin\phi = +1$、$\sin 2\phi = 0$、$\sin 3\phi = -1$　$\cos\phi = 0$、$\cos 2\phi = -1$、$\cos 3\phi = 0$

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

$(\sin\theta / -\sin\theta)$ pair（**隣り合う** CH_2 **基は交互に** $+\theta$ **と** $-\theta$ **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)

CH **基のテンソル成分による表式に** Td **角を仮定すると、** (3-4) **式と** (3-5) **式によりさらに整理される。**

［対称伸縮振動］

(ppp)　$\chi_{xxz} = (2\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\theta$

$\chi_{zzz} = (2\sqrt{3}/9)[(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^3\theta + 3\beta_{\eta\eta\zeta}\cos\theta]$

(spp)　$\chi_{yzz} = -(2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta - \sin^3\theta)$

(ssp)　$\chi_{yyz} = (2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta) + 3\beta_{\eta\eta\zeta}\cos\theta]$

(psp)　$\chi_{zyz} = -(2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta - \sin^3\theta)$

(sps)　$\chi_{yzy} = (2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps)　$\chi_{xxy} = -(2\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\theta$

$\chi_{zzy} = -(2\sqrt{3}/9)[(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta - \sin^3\theta) + 3\beta_{\eta\eta\zeta}\sin\theta]$

(pss)　$\chi_{zyy} = (2\sqrt{3}/9)(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(sss)　$\chi_{yyy} = -(2\sqrt{3}/9)[(2\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^3\theta + 3\beta_{\eta\eta\zeta}\sin\theta]$　(5b-4)

［逆対称伸縮振動］

(ppp)　$\chi_{zxx} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\theta$

$\chi_{xzx} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\theta$

(spp)　$\chi_{yxx} = (4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\theta$

(ssp)　none

(psp)　$\chi_{xyx} = (4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin\theta$

(sps)　none

(pps)　none

(pss)　none

(sss)　none　(5b-5)

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。**α **は** HCH **結合角である。**

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

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

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

$1 + \cos 2\phi = 1 - \cos 2\gamma = 2(\sin^2\theta - \cos^2\tau)/\sin^2\theta$、　$1 - \cos\phi = 1 + \cos 2\gamma = 2\cos^2\tau/\sin^2\theta$　(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** $+\gamma$ **または** $-\gamma$ **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)　$\chi_{xxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\sin\theta\cos\theta\sin 2\phi$

χ_{xzz} = (1/2)(β_{aac} - β_{bbc})sinθcosθsin2φ

χ_{zxz} = (1/2)(β_{aac} - β_{bbc})sinθcosθsin2φ

χ_{xxz} = (1/2)[β_{aac}(1 - cos2φ) + β_{bbc}(1 + cos2φ)]cosθ

χ_{zzz} = (1/2)[β_{aac}(1 - cos2φ) + β_{bbc}(1 + cos2φ)](cosθ - $\cos^3$θ) + $\beta_{ccc}\cos^3$θ

(spp) χ_{yxx} = (1/4)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)]$\sin^3$θ + (1/2)$\beta_{ccc}\sin^3$θ - (1/2)(β_{aac} - β_{bbc})sinθcos2φ

χ_{yzz} = (1/2)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)](sinθ - $\sin^3$θ) - β_{ccc}(sinθ - $\sin^3$θ)

χ_{yxz} = (1/2)(β_{aac} - β_{bbc})$\cos^2$θsin2θ

(ssp) χ_{yyx} = (1/2)(β_{aac} - β_{bbc})sinθcosθsin2φ

χ_{yyz} = (1/2)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)]$\cos^3$θ + β_{ccc}(cosθ - $\cos^3$θ)

(psp) χ_{xyx} = (1/4)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)]$\sin^3$θ + (1/2)$\beta_{ccc}\sin^3$θ - (1/2)(β_{aac} - β_{bbc})sinθcos2φ

χ_{zyz} = (1/2)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)] (sinθ - $\sin^3$θ) - β_{ccc}(sinθ - $\sin^3$θ)

(sps) χ_{yzy} = -(1/2)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)](cosθ - $\cos^3$θ) + β_{ccc}(cosθ - $\cos^3$θ)

(pps) χ_{xxy} = -(1/4)(β_{aac} - β_{bbc})(1 - cos2φ) - (1/2)(β_{aac} + β_{bbc})sinθ + (1/2)(β_{aac} - β_{ccc})$\sin^3$θ

χ_{zzy} = -(1/2)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)]$\sin^3$θ - β_{ccc}(sinθ - $\sin^3$θ)

(pss) χ_{zyy} = -(1/2)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)] (cosθ - $\cos^3$θ) + β_{ccc}(cosθ - $\cos^3$θ)

(sss) χ_{yyy} = (1/4)[β_{aac}(1 + cos2φ) + β_{bbc}(1 - cos2φ)]$\sin^3$θ - (1/2)(β_{aac} + β_{bbc})sinθ - (1/2)$\beta_{ccc}\sin^3$θ

(5d-2)

［逆対称伸縮振動］

(ppp) χ_{xxx} = -β_{caa}sinθcosθsin2φ

χ_{zxx} = β_{caa}cosθ

χ_{xzx} = β_{caa}cosθ

(spp) χ_{yzz} = (1/2)β_{caa}(sinθ - 2$\sin^3$θ)(1 + cos2φ)

(ssp) none

(psp) none

(sps) χ_{yxy} = (1/2)β_{caa}sinθcosθsin2φ

(pps) none

(pss) χ_{xyy} = (1/2)β_{caa}sinθcosθsin2φ

(sss) χ_{yyy} = -(1/2)β_{caa}[(sinθ - $\sin^3$θ)(1 + cos2φ) + sinθ (1 - cos2φ)] (5d-3)

CH 基のテンソル成分による表式に Td 角を仮定すると、(3-4) 式と (3-5) 式によりさらに整理される。

［対称伸縮振動］

(ppp) $\chi_{xxx} = -(2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}]\cos\theta$

$\chi_{xzz} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}]\cos\theta$

$\chi_{zxz} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}]\cos\theta$

$\chi_{xxz} = (2\sqrt{3}/9)[3\beta_{\eta\eta z} + (\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta]\cos\theta$

$\chi_{zzz} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta + 3\beta_{\eta\eta\zeta}](\cos\theta - \cos^3\theta)$

$+ (2\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^3\theta\}$

(spp) $\chi_{yxx} = (\sqrt{3}/9)[-(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(1 + \cos^2\tau - 2\cos^2\tau/\sin^2\theta)$
$+ 3(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2\theta]\sin\theta$

$\chi_{yzz} = (2\sqrt{3}/9)[-(\beta_{\xi\xi\xi} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta$
$- (\beta_{\xi\xi\xi} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})](\sin\theta - \sin^3\theta)]$

$\chi_{yxz} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}\,]\cos^2\theta/\sin\theta$

(ssp) $\chi_{yyx} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}\,]\cos\theta$

$\chi_{yyz} = -(2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta$
$- (\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})]\cos^3\theta$
$- (2\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\cos\theta - \cos^3\theta)\}$

(psp) $\chi_{xyx} = -(\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(1 + \cos^2\tau - 2\cos^2\tau/\sin^2\theta)$
$- 3(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^2\theta]\sin\theta$

$\chi_{zyz} = -(2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta$
$+ (\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})](\sin\theta - \sin^3\theta)$

(sps) $\chi_{yzy} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta$
$- 3(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})](\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps) $\chi_{xxy} = -(2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta - \sin^3\theta + \cos^2\tau/\sin^2\theta)$
$+ 6\beta_{\zeta\zeta\zeta}\sin\theta]$

$\chi_{zzy} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau\sin\theta$
$+ (\beta_{\xi\xi\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^3\theta$
$+ (2\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta - \sin^3\theta)]$

(pss) $\chi_{zyy} = (2\sqrt{3}/9)[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos^2\tau/\sin^2\theta$
$- 3(\beta_{\xi\xi\zeta} + \beta_{\zeta\zeta\zeta})](\cos\theta - \cos^3\theta)$

(sss) $\chi_{yyy} = -(\sqrt{3}/9)\,[(\beta_{\xi\xi\zeta} - 3\beta_{\eta\eta\zeta} + 2\beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta + \cos^2\tau\sin\theta)$
$+ (\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\sin^3\theta$
$+ 6\beta_{\eta\eta\zeta}\sin\theta]$ (5d-4)

［**逆対称伸縮振動**］

(ppp) $\chi_{xxx} = (8\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}\,\cos\theta$

$\chi_{zxx} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\theta$

$\chi_{xzx} = -(4\sqrt{3}/9\,9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\theta$

(spp) $\chi_{yzz} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})(\sin\theta - 2\sin^3\tau)(1 - \cos^2\tau/\sin^2\theta)$

(ssp) none

(psp) none

(sps) $\chi_{yxy} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}\,\cos\theta$

(pps) none

(pss) $\chi_{xyy} = -(4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})\cos\tau\sqrt{\sin^2\theta - \cos^2\tau}\,\cos\theta$

(sss) $\chi_{yyy} = (4\sqrt{3}/9)(\beta_{\xi\xi\zeta} - \beta_{\zeta\zeta\zeta})[(\sin\theta - \sin^3\theta) + \cos^2\tau\sin\theta]$ (5d-5)

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

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

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

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

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

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

(pss)

$$\begin{aligned}
\chi_{XYY} &= (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos 3\chi) \\
&- (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi)\cos 2\phi - 2\sin\theta\cos\theta(\sin\chi - \sin 3\chi)\sin 2\phi] \\
&- (1/4)\beta_{abc}[(2\sin\theta - \sin^3\theta)(\cos\chi - \cos 3\chi)\sin 2\phi + 2\sin\theta\cos\theta(\sin\chi - \sin 3\chi)\cos 2\phi] \\
\chi_{ZYY} &= -(1/4)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi) \\
&- (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)\cos 2\phi + \sin^2\theta\sin 2\chi\sin 2\phi] \\
&- (1/2)\beta_{abc}[(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)\sin 2\phi - \sin^2\theta\sin 2\chi\cos 2\phi]
\end{aligned}$$

(sss)

$$\begin{aligned}
\chi_{YYY} &= (1/2)(\beta_{aac} + \beta_{bbc})\sin\theta\sin\chi \\
&- (1/8)(\beta_{aac} + \beta_{bbc} - 2\beta_{ccc})\sin^3\theta(3\sin\chi - \sin 3\chi) \\
&- (1/8)(\beta_{aac} - \beta_{bbc})\{[\sin\theta(\sin\chi + \sin 3\chi) - (\sin\theta - \sin^3\theta)(3\sin\chi - \sin 3\chi)]\cos 2\phi \\
&\qquad - 2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)\sin 2\phi\} \\
&+ (1/4)\beta_{abc}\{[4(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi - (2\sin\theta - \sin^3\theta)(\sin\chi + \sin 3\chi)]\sin 2\phi \\
&\qquad - 2\sin\theta\cos\theta(\cos\chi - \cos 3\chi)\cos 2\phi\}
\end{aligned}$$

［**逆対称伸縮振動**］

(ppp)

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

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

$- (\beta_{bca} - \beta_{cab})\sin\theta\cos\theta\sin\chi\sin2\phi$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$+ (\beta_{caa} - \beta_{cbb})(\cos\theta - \cos^3\theta)\cos2\phi$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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