

Euler angle: Rotation of coordinate axes and rotation of molecular axes

Masahiro Yamamoto

例えば分子内に固定された座標系 $\{x', y', z'\}$ (例えば, 量子化学計算で求められたある分子内の原子の xyz 座標) を空間に固定された実験室系の座標系 $\{x, y, z\}$ で表すことを考える。この場合は, 実験室系からみて分子は自由に並進・回転しており, 座標系 $\{x', y', z'\}$ はその運動とともに並進・回転している。分子が剛体であるとすれば, 分子に乗っかって並進・回転運動している観測者からは, 分子は静止している。お互いの原点が一致するように並進移動させると, 後は座標系の回転の問題となる。

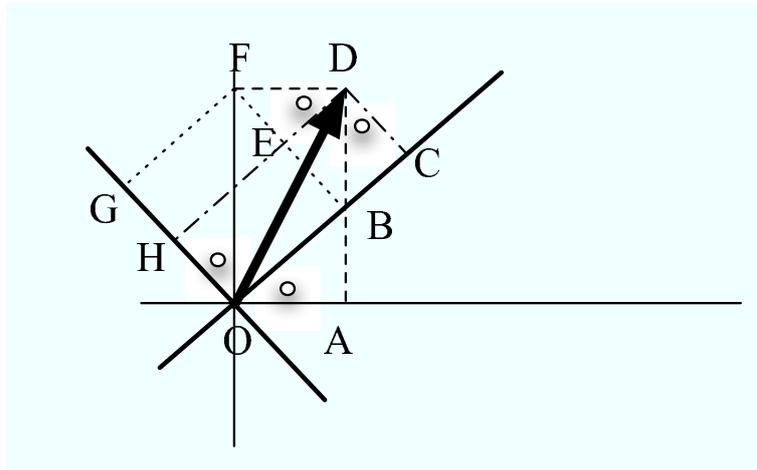


Figure 1:

2次元の場合の座標系の回転を Fig.1 に示した。実線の座標系 $\{x, y\}$ は太線の座標系 $\{x', y'\}$ に回転角 ϕ で移動する。ベクトル \vec{OD} を考えその座標 (x, y) が (x', y') とどのように関係にあるのか調べる。

$$x = |\text{OA}| = |\text{FD}|, \quad y = |\text{OF}| = |\text{AD}|, \quad \phi = \angle \text{AOB} = \angle \text{FOG} = \angle \text{CDB} = \angle \text{EDF} \quad (1)$$

$$x' = |\text{OC}| = |\text{OB}| + |\text{BC}| = |\text{GF}| + |\text{DE}| = y \sin \phi + x \cos \phi \quad (2)$$

$$y' = |\text{OH}| = |\text{OG}| - |\text{GH}| = |\text{OG}| - |\text{FE}| = y \cos \phi - x \sin \phi \quad (3)$$

z 軸まで含めて考えると

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4)$$

一般には, ベクトルと行列で

$$\mathbf{r}' = \mathbf{A}\mathbf{r}, \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (5)$$

と書かれる。また, 変換前後でベクトルの長さ (ノルム) は変わらないので

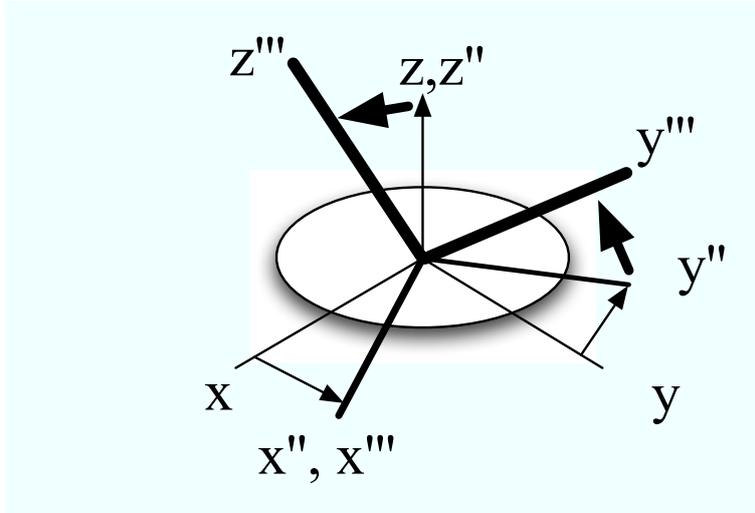
$$\begin{aligned} (r')^2 &= (x')^2 + (y')^2 + (z')^2 = (x', y', z') \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} [= (\mathbf{r}')^T \mathbf{r}'] \\ &= (x, y, z) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{r}^T \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{r} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで, T は, 行列要素 a_{ij} の i と j を入れ替える, すなわち転置することを意味する。定義より $(\mathbf{r}')^T = (A\mathbf{r})^T = \mathbf{r}^T A^T$ となることは明白である。最後の項が, $\mathbf{r}^T \mathbf{r}$ になるためには,

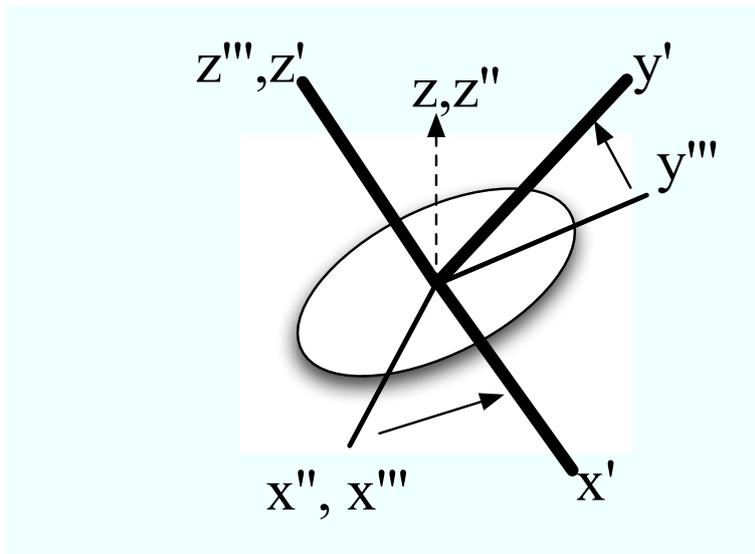
$$A^T A = 1 \quad (7)$$

$$A^T = A^{-1} \quad (8)$$

である。



次に, 実験室系であらわされている座標系 (x, y, z) を分子系で表されている座標系 (x', y', z') に変換する。(I) z 軸回りに $\phi (= \angle xOx'' = \angle yOy'')$ 回転させ ($\mathbf{r}'' = A(\phi)\mathbf{r}$), さらに (II) x'' 軸の回りに $\theta (= \angle z''Oz''' = \angle y''Oy''')$ 回転させる ($\mathbf{r}''' = B(\theta)\mathbf{r}''$)。最後に, (III) z''' 軸の回りで $\psi = \angle x'''Ox' = \angle y'''Oy'$ 回転させて ($\mathbf{r}' = C(\psi)\mathbf{r}'''$), x', y', z' 軸系にする。



従って,

$$\mathbf{r}' = C(\psi)B(\theta)A(\phi)\mathbf{r} = D(\psi, \theta, \phi)\mathbf{r} \quad (9)$$

$$C(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad B(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$D(\psi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\cos \theta \sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \cos \theta \sin \phi & \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \cos \theta \cos \phi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \psi \cos \theta \sin \phi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (11)
\end{aligned}$$

また，分子座標系から実験室系への座標変換は

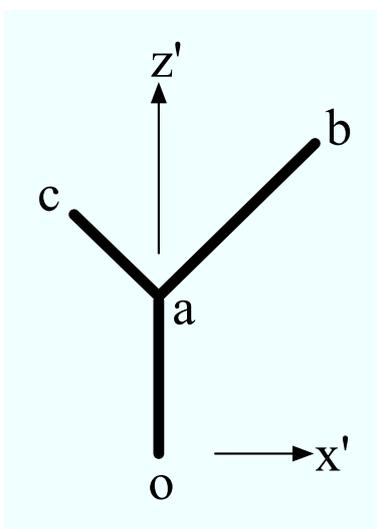
$$\mathbf{r} = D^{-1}\mathbf{r}' = D^T\mathbf{r}' \quad (12)$$

$$D^T = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \cos \theta \sin \phi & -\sin \psi \cos \phi - \cos \psi \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \cos \theta \cos \phi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi & -\sin \theta \cos \phi \\ \sin \psi \sin \theta & \cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$D^T = (CBA)^T = A^T B^T C^T \quad (14)$$

1 Example1

以下の図のような Y 型の分子を考える。分子座標系から実験室系への座標変換について求める。



分子に固定した座標系 (x', y', z') は， $o = (0,0,0)$ ， $a = (0,0,2a)$ ， $b = (2a,0,4a)$ ， $c = (-a,0,3a)$ となる。今， $a = 1$ で， $\phi = 0^\circ$ ， $\theta = 30^\circ$ ， $\psi = 50^\circ$ の場合を考える。 x', y', z' 軸を x, y, z 軸に一致させてこの操作を行うと，
 2) $[0(-1)0]$ 方向に 30° oa 軸は傾き，その傾いた oa 軸回りに 50° $c-a-b$ は回転する。Fig.2 にその様子を示す。

```

fm.ehcc.kyoto-u.ac.jp> cat eulerangle.f
c234567890
  implicit real*8 (a-h,o-z)
  dimension d(3,3) ! D^T
  dimension r(10,3) !r'

  pi=acos(-1.0d0)
  a=1.0d0
  p=0.0d0/180.0d0*pi
  t=30.0d0/180.0d0*pi
  s=50.0d0/180.0d0*pi

  d(1,1)=cos(s)*cos(p)-sin(s)*cos(t)*sin(p)
  d(1,2)=-sin(s)*cos(p)-cos(s)*cos(t)*sin(p)
  d(1,3)=sin(t)*sin(p)

```

```

d(2,1)=cos(s)*sin(p)+sin(s)*cos(t)*cos(p)
d(2,2)=-sin(s)*sin(p)+cos(s)*cos(t)*cos(p)
d(2,3)=-sin(t)*cos(p)

d(3,1)=sin(s)*sin(t)
d(3,2)=cos(s)*sin(t)
d(3,3)=cos(t)

r(1,1)=0.0d0
r(1,2)=0.0d0
r(1,3)=0.0d0

r(2,1)=0.0d0
r(2,2)=0.0d0
r(2,3)=2.0d0

r(3,1)=2.0d0
r(3,2)=0.0d0
r(3,3)=4.0d0

r(4,1)=-1.0d0
r(4,2)=0.0d0
r(4,3)=3.0d0

do i=1,4
  x=d(1,1)*r(i,1)+d(1,2)*r(i,2)+d(1,3)*r(i,3)
  y=d(2,1)*r(i,1)+d(2,2)*r(i,2)+d(2,3)*r(i,3)
  z=d(3,1)*r(i,1)+d(3,2)*r(i,2)+d(3,3)*r(i,3)
  write (6,'(5f15.7)') x,y,z
enddo

end

```

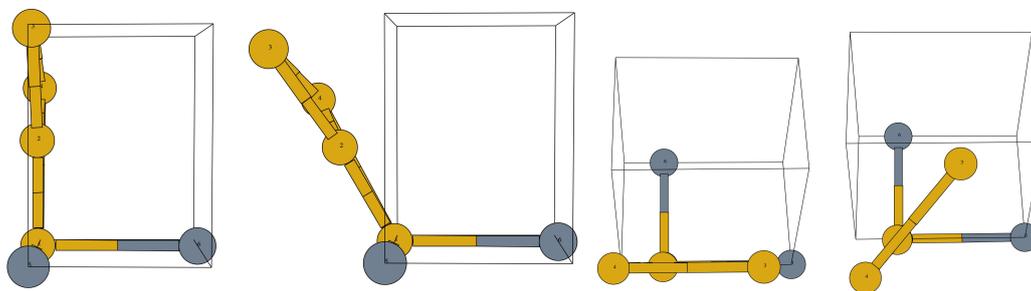


Figure 2: z軸方向から眺めた図。底面で右側へ伸びる軸がx軸で、上側にのびる軸がy軸である。

2 Example2

以下の図のような末端にカルボキシル基をもったチオール分子を考える。分子座標系から実験室系への座標変換について求める。Au-S-(CH₂)₇-COOHの分子構造をGaussain03で計算すると、左下図にあるように分子座標系はS-C-C-C..面がz=0として与えられる。SからC6に向かうベクトルをz軸([001]方向)に一致させ、

S-C の xy 面への射影を y 軸に平行な $[010]$ 方向へ χ (従って, C=O を y 軸に平行な $[010]$ 方向, COH を $[0\bar{1}0]$ 方向) に配向させる。

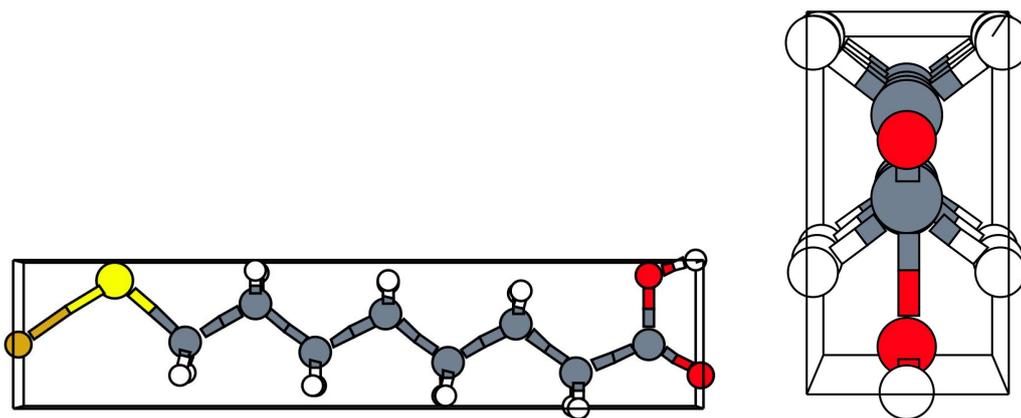


Figure 3: Gaussain03 で計算された Au-S-(CH₂)₇-COOH の分子構造 (左図)。C6-C7-C8-O のひねり角は, 180°回転した分子構造が 55 meV 真空中の計算では安定であるが, R. G. Nuzzo ら (JACS, 1990, 112, 558-569) の結果より左下図の構造を Au(111) 面上での分子構造として採用した。右図において, 底面で右側へ伸びる軸が x 軸, 上側にのびる軸が y 軸, 手前側に伸びる軸が z 軸である。

$\mathbf{r} = D^T \mathbf{r}'$ において, R. G. Nuzzo ら (JACS, 1990, 112, 558-569) の結果より, $\phi = 0, \theta = -32^\circ, \psi = 55^\circ$ とした。 θ の回転およびその後の ψ の回転を行った結果を下図に示す。

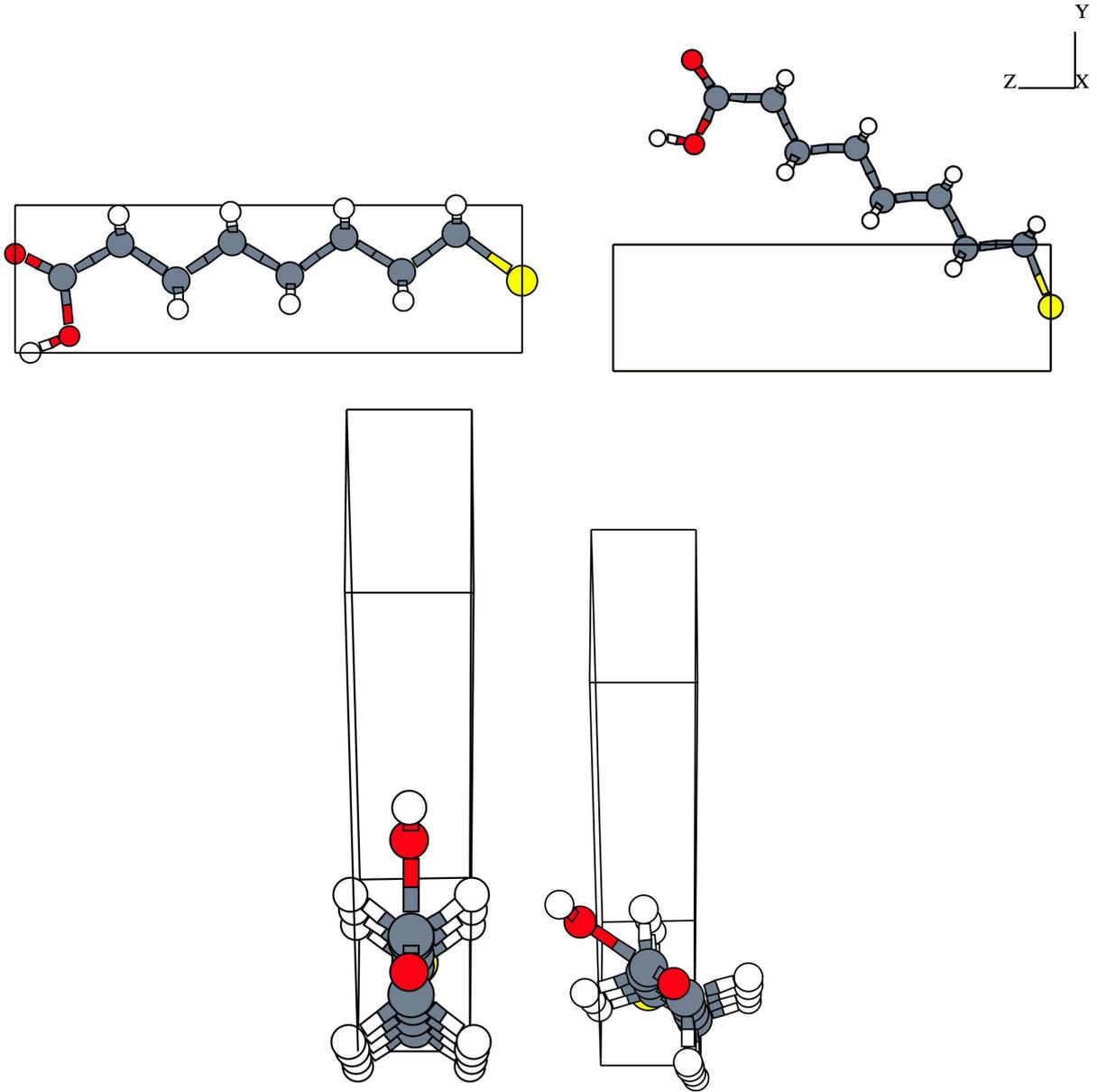


Figure 4: 上図の2つの図において、底面で左へ伸びる軸が z 軸，上に伸びる軸が y 軸，手前側にのびる軸が x 軸である。 x 軸回りに -32° 回転させた。また，2つの下図では，回転する分子軸方向から見たもので，底面 (Sがある面) 手前に伸びる軸が y 軸，左側が x 軸である。