

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

Masahiro Yamamoto

modified on June 7, 2014 4:27 pm

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。実験室系からみて分子が自由に並進・回転している場合、分子系で固定された座標系 $\{x', y', z'\}$ 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。お互いの座標系は、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。

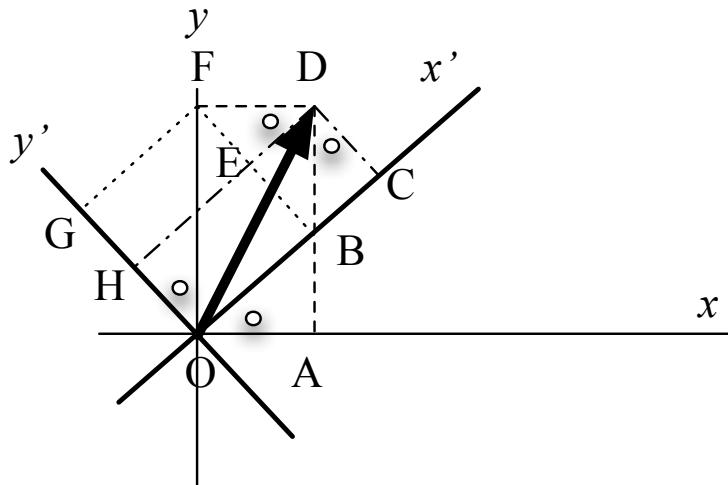


Figure 1: 2次元平面内での座標系の回転 $\{x, y\} \rightarrow \{x', y'\}$

1 回転

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。

$$x = |OA| = |FD|, \quad y = |OF| = |AD|, \quad (1)$$

$$\phi = \angle AOB = \angle FOG = \angle CDB = \angle EDF \quad (2)$$

$$x' = |OC| = |OB| + |BC| = |GF| + |DE| = |OF| \sin \angle FOG + |DF| \cos \angle EDF = y \sin \phi + x \cos \phi \quad (3)$$

$$y' = |OH| = |OG| - |GH| = |OG| - |FE| = |OF| \cos \angle FOG - |FD| \sin \angle EDF = y \cos \phi - x \sin \phi \quad (4)$$

z 軸まで含めて考えると

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (5)$$

一般には、ベクトルと行列で

$$\mathbf{r}' = A\mathbf{r}, \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$x' = a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \quad (7)$$

$$y' = a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \quad (8)$$

$$z' = a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \quad (9)$$

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

$$\begin{aligned} (r')^2 &= (x')^2 + (y')^2 + (z')^2 = (x', y', z') \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} [= (\mathbf{r}')^T \mathbf{r}'] \\ &= (x, y, z) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{r}^T A^T A \mathbf{r} \end{aligned} \quad (10)$$

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、

$$A^T A = 1 \quad (11)$$

$$A^T = A^{-1} \quad (12)$$

である。

2 Euler angle

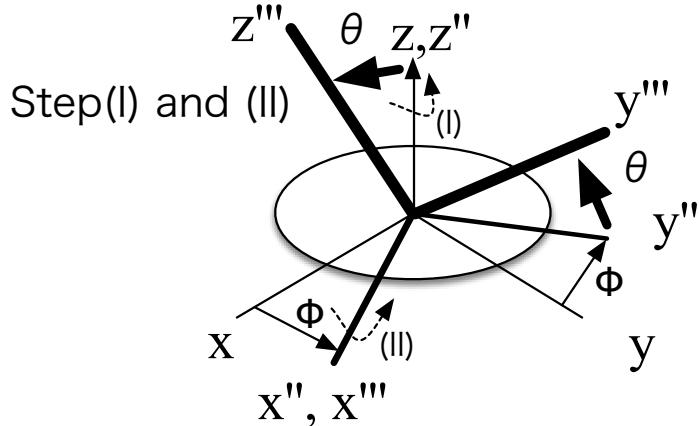


Figure 2: Step(I) は細い矢印、Step(II) は太い矢印で座標系が回転している。回転の軸を、破線の矢印で示している。 ϕ, θ は、 $0 \leq \phi \leq 2\pi, 0 \leq \theta \leq \pi$ である。

次に、実験室系であらわしている座標系 (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。Step (I): \mathbf{r} 軸回りに $\phi (= \angle xOx'' = \angle yOy'')$ 回転させ $(\mathbf{r}'' = A(\phi)\mathbf{r})$ 、さらに Step (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、Step (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、

$$\mathbf{r}' = C(\psi)B(\theta)A(\phi)\mathbf{r} = D(\psi, \theta, \phi)\mathbf{r} \quad (13)$$

$$C(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad B(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (14)$$

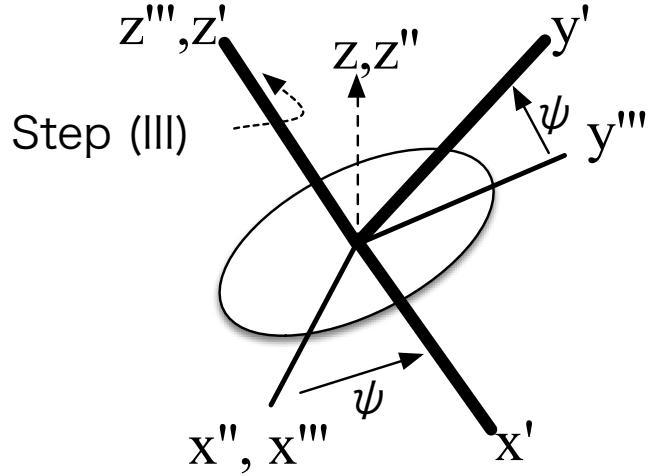


Figure 3: Step(III) の回転で, z''' 軸のまわりに ψ 回転させている。 z, z'' 軸は見やすくするために書いてものであり, Step(III) の回転には関係ない。 ψ は, $0 \leq \psi \leq 2\pi$ である

$$\begin{aligned}
 D(\psi, \theta, \phi) &= \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\cos \theta \sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \cos \theta \sin \phi & \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \cos \theta \cos \phi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \psi \cos \theta \sin \phi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (15)
 \end{aligned}$$

また, 分子座標系から実験室系への座標変換は逆変換であり, 以下のようにあらわすことができる。

$$\mathbf{r} = D^{-1} \mathbf{r}' = D^T \mathbf{r}' \quad (16)$$

$$D^T = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \cos \theta \sin \phi & -\sin \psi \cos \phi - \cos \psi \cos \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi \\ \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \cos \theta \cos \phi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi & -\sin \theta \cos \phi \\ \sin \psi \sin \theta & \cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$D^T = (CBA)^T = A^T B^T C^T \quad (18)$$

3 Example1

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

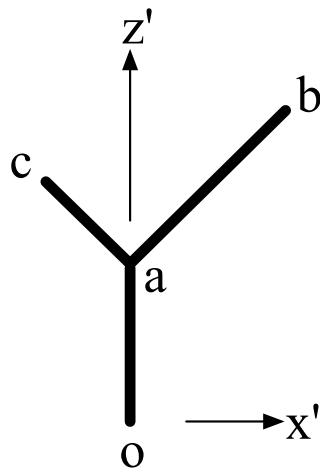
分子に固定した座標系 (x', y', z') は, $\mathbf{O} = (0, 0, 0)$, $\mathbf{a} = (0, 0, 2a)$, $\mathbf{b} = (2a, 0, 4a)$, $\mathbf{c} = (-a, 0, 3a)$ とおく。今, $a = 1$ で, $\phi = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$, $\psi = 50^\circ$ の場合を考える。Eq.(16)-Eq.(18) を用いると, $[0(-1)0]$ 方向に 30° Oa 軸は傾き, その傾いた Oa 軸回りに 50° c-a-b は回転する。Fig.4 にその様子を示す。また, 計算に用いた Fortran プログラムも示す。

```

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      ! p = phi,  0 <= phi <= 2 pi
t=30.0d0/180.0d0*pi      ! t = theta,  0 <= theta <= pi
s=50.0d0/180.0d0*pi      ! s = psi,    0 <= psi <= 2 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

```

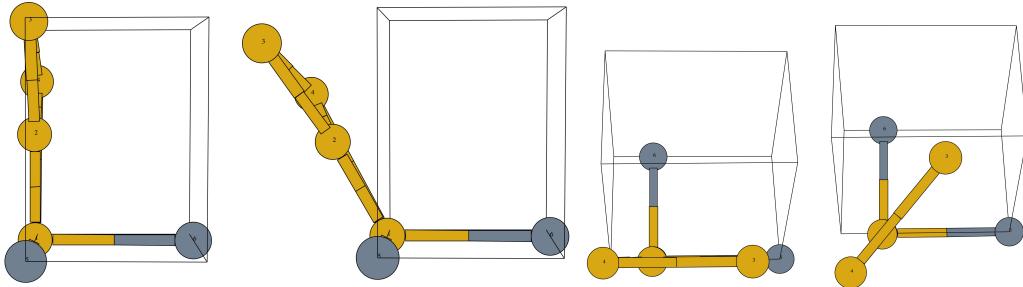


Figure 4: 左の2つの図は x 軸方向から眺めた図。底面で右側へ伸びる軸が y 軸で、上側にのびる軸が z 軸である。右側の2つの図は 30 度傾いた oa 軸からみた図で、50 度反時計回りに cab 面が twist されている。

4 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。 $\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$ の分子構造を Gaussian03 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.. 面がほぼ $z' = 0$ として与えられる。S から C6 に向かうベクトルを z' 軸に一致させ、 S-C-C-C.. 面を $y'z'$ 面内に、 S-CO および C=O ベクトルの $x'y'$ 面への射影を y' 軸に平行な [010] 方向へ、 C-CO(H) ベクトルの $x'y'$ 面への射影を $[0\bar{1}0]$ 方向に配向させる。

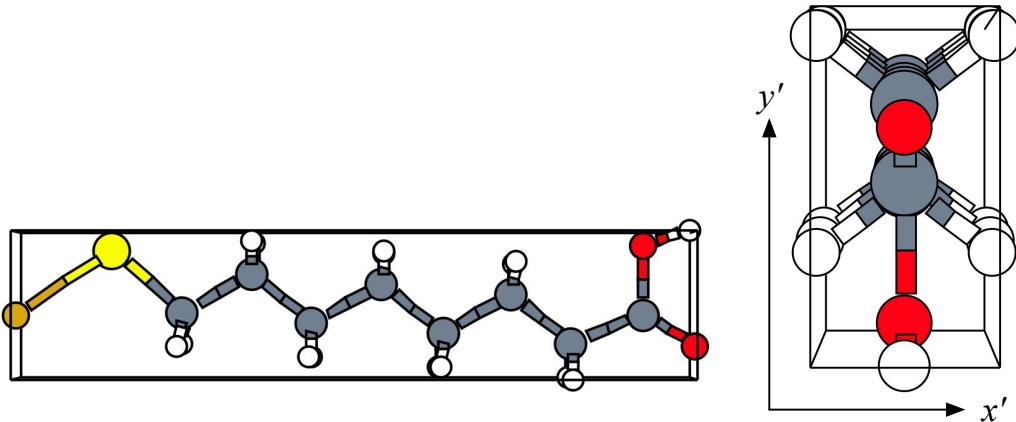


Figure 5: Gaussian03 で計算された $\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$ の分子構造（左図）。 $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-C}_8\text{=O}$ のひねり角が 180° 回転した分子構造が 55 meV 真空中の計算では安定であるが、R. G. Nuzzo ら (JACS, 1990, 112, 558-569) の結果より、ひねり角 0° の左下図の構造を Au(111) 面面上での分子構造として採用した。右図において、底面で右側へ伸びる軸が x' 軸、上側にのびる軸が y' 軸、手前側に伸びる軸が 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。

5 Example3: Octadecane-thiol(ODT) self-assembled monolayer on Au(111)

2007-2008 年ぐらいから吸着構造は金原子が (111) 面から持ち上がった構造になることが実験・理論から提唱されている。("X-ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold(111)", A Cossaro et al. Science, 321, pp. 943-946, 2008) ここでは、その最安定構造にエネルギー的に近い bridge site に S が吸着した ODT-SAM- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R30}$ を作成する。

まず、(0) S-C(16) の軸が z 軸に平行でかつ S-C-C-C 面が yz 面にある（すなわち x 軸に垂直）構造を用意する。(I) 傾きの方位角 ϕ は、S の NNN (next nearest neighbor) から 10 度 NN (nearest neighbor) 側へ向かい、(II) 傾き角 θ は 30 度、(III) ひねり角 ψ は 50 度とする。(P. Fenter et al. JCP, 106, 1600, 1997) Au(111) 面面上の (I), (II), (III) の構造をそれぞれ図に示す。

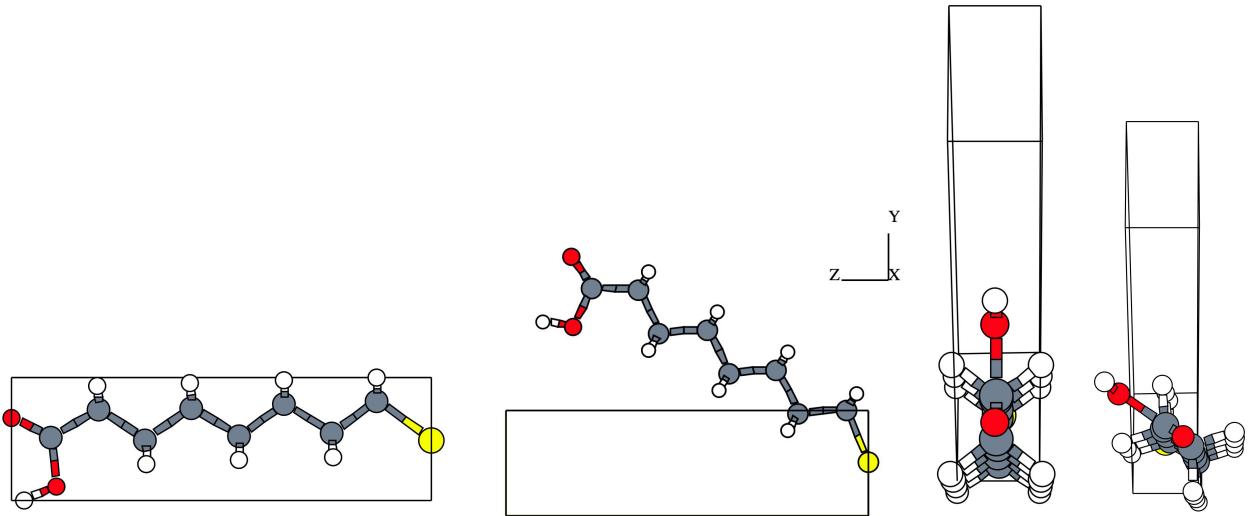


Figure 6: 上図の2つの図において、底面で左へ伸びる軸が z 軸、上に伸びる軸が y 軸、手前側にのびる軸が x 軸である。 x 軸回りに -32° 回転させた。また、2つの下図では、回転する分子軸方向から見たもので、底面(Sがある面)手前に伸びる軸が y 軸、左側が x 軸である。

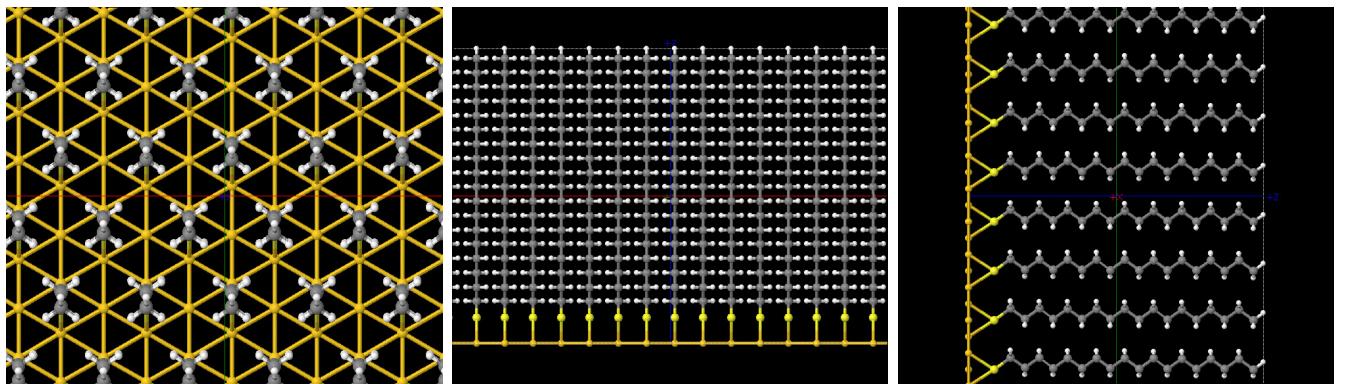


Figure 7: ODT SAM on Au(111): Step (0) $\phi = 0, \theta = 0, \psi = 0^\circ$ top, bottom, and left view.

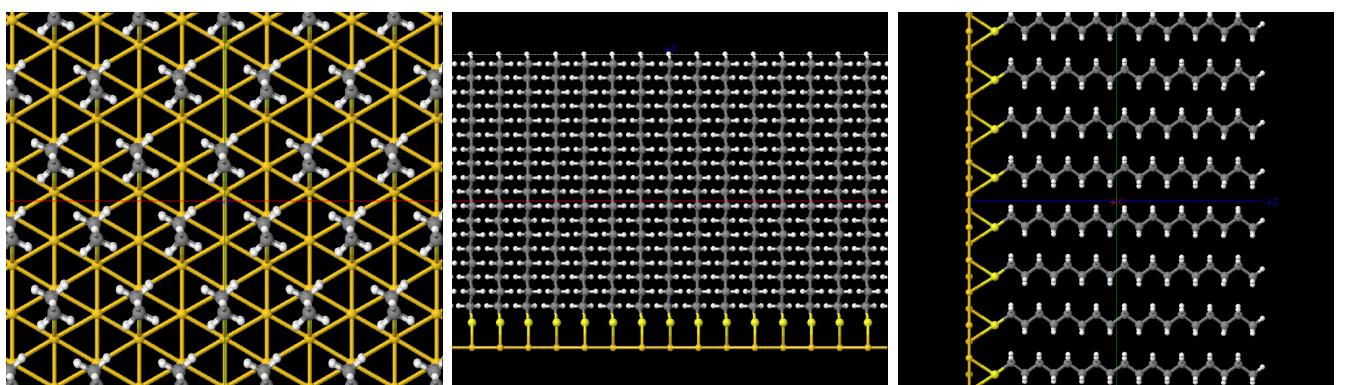


Figure 8: ODT SAM on Au(111): Step (I) $\phi = 10, \theta = 0, \psi = 0^\circ$ top, bottom, and left view.

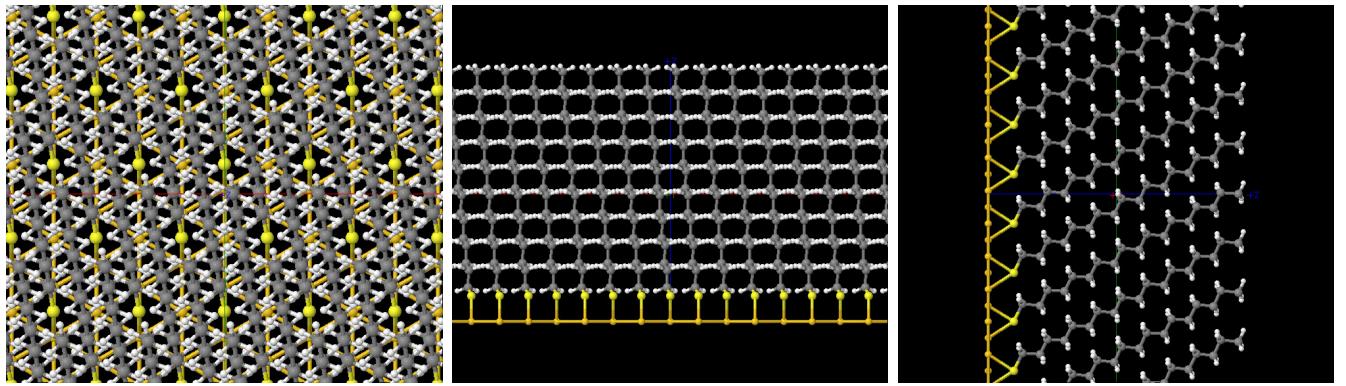


Figure 9: ODT SAM on Au(111): Step (II) $\phi = 10, \theta = -30, \psi = 0^\circ$ top, bottom, and left view.

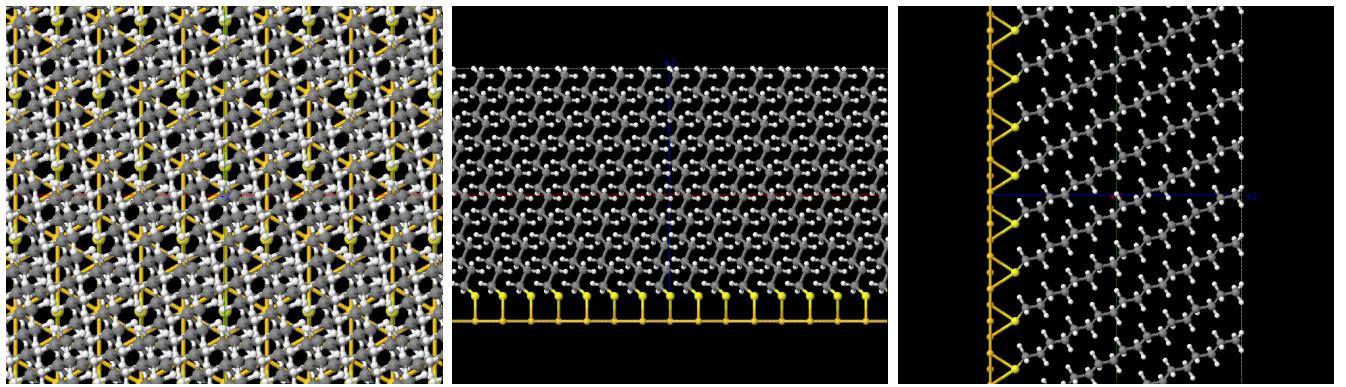


Figure 10: ODT SAM on Au(111): Step (III) $\phi = 10, \theta = -30, \psi = 50^\circ$ top, bottom, and left view.

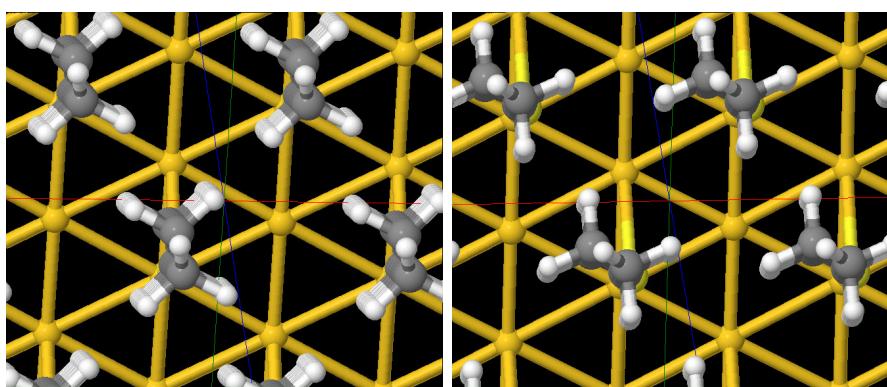


Figure 11: ODT SAM on Au(111): Step (III) twist $\psi = 50^\circ$ molecular axis view.

6 Example 4: initial molecular configuration for molecular dynamics simulation

MD simulation の初期入力の際, 分子の配向はランダムであることが望ましい。例えば, 分子数が 4 万あるとして, 4 万分子のそれぞれに一様乱数を発生させて, $0 \leq \phi \leq 2\pi$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \psi \leq 2\pi$ の Euler 角を与えて分子軸を回転させ, それぞれの分子を周期的に配置する。

N 原子をもつ分子の分子座標を \mathbf{r}' とすると, 分子を回転させるための原点は, 分子の位置中心すなわち $\langle \mathbf{r}' \rangle = (1/N) \sum_{i=1}^N \mathbf{r}'_i$ にとる。

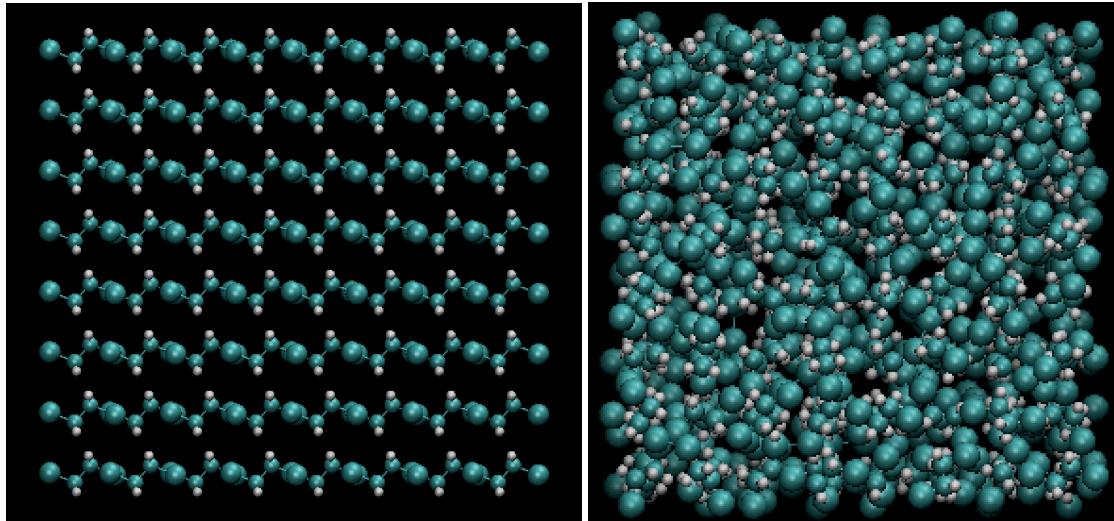


Figure 12: DCE fcc solid with oriented molecular axis (left) and with random orientation (right).

```

...
c ----- random orientation
c do j=1, natom_mol
c   write (6,*) bx(j),by(j),bz(j)
c enddo
c call eulerangle(bx,by,bz,bbx,bby,bbz,natom_mol)
c do j=1, natom_mol
c   write (6,*) bbx(j),bby(j),bbz(j)
c enddo

do j=1, natommol
  ict=ict+1
  xx(ict)=x(i)+bbx(j)
  yy(ict)=y(i)+bby(j)
  zz(ict)=z(i)+bbz(j)
  iatomnum(ict)=j
enddo
if (x(i) < -axh .or. x(i) >= axh) then
  write (6,*) i,x(i),-axh,axh
  stop 1249
endif
if (y(i) < -ayh .or. y(i) >= ayh) stop 1250
if (z(i) < -azh .or. z(i) >= azh) stop 1251

c   write (6,'(3f15.7)') x(i),y(i),z(i)
c   write (6,*) 'Ar',x(i),y(i),z(i)
enddo
...

```

```

c-----
c      subroutine Euler rotation angle
c-----
c234567890
      implicit real*8 (a-h,o-z)
      parameter (nma=20)          !# of atoms in molecules
      dimension bx(nma),by(nma),bz(nma) !xyz coordinate of basis vector of molecule
      dimension bbx(nma),bby(nma),bbz(nma) !xyz coordinate of basis vector of molecule

      dimension d(3,3) ! D^T
      dimension r(nma,3) !r'
      integer idum,v(8)

      pi=acos(-1.0d0)
c      call date_and_time(values=v)
c      idum=-abs(v(1)*v(2)*v(3)*v(4)*v(5)*v(6)*v(7)*v(8))

      p=ran2(idum)*2.0d0*pi ! p: phi 0 <= phi <= 2 * pi
      t=ran2(idum)*pi        ! t: theta 0 <= theta < * pi
      s=ran2(idum)*2.0d0*pi    ! s: psi 0 <= psi <= 2 * pi

c      write (6,*) p,t,s

      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)

c      -----
      do i= 1, natom_mol
         r(i,1)=bx(i)
         r(i,2)=by(i)
         r(i,3)=bz(i)
      enddo

      do i=1,natom_mol
         bbx(i)=d(1,1)*r(i,1)+d(1,2)*r(i,2)+d(1,3)*r(i,3)
         bby(i)=d(2,1)*r(i,1)+d(2,2)*r(i,2)+d(2,3)*r(i,3)
         bbz(i)=d(3,1)*r(i,1)+d(3,2)*r(i,2)+d(3,3)*r(i,3)
c         write (6,'(5f15.7)') x,y,z
c         write (6,'(6f15.7)') bbx(i),bx(i),bby(i),by(i),bbz(i),bz(i)
      enddo
      return
end

```