

# 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。

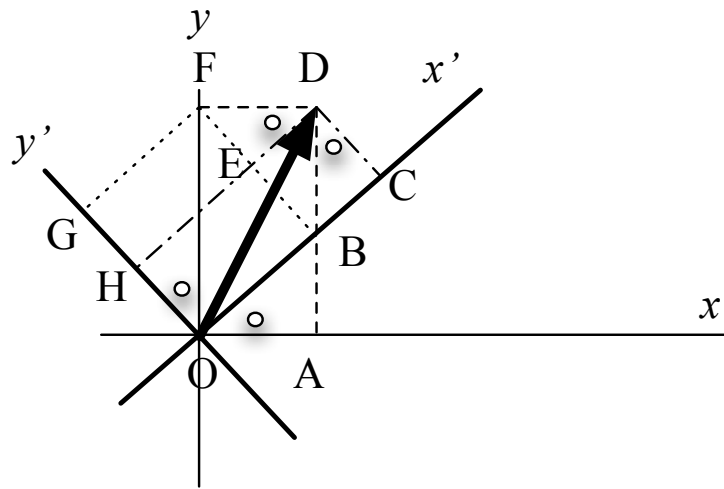


Figure 1: 2次元平面内での座標系の回転  $\{x, y\} \rightarrow \{x', y'\}$

## 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  $\phi$  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

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

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

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

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

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

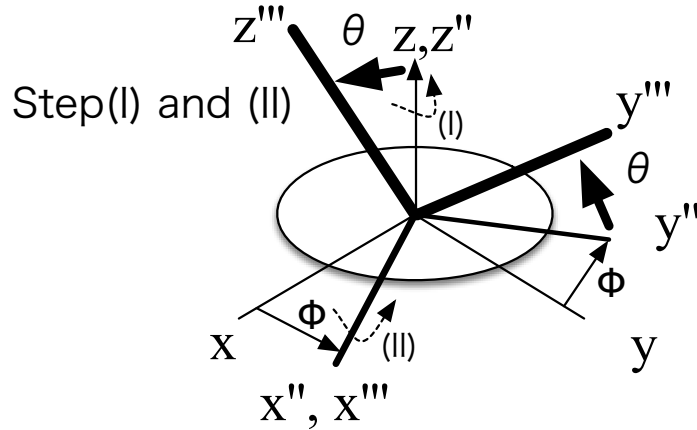


Figure 2: Step(I) は細い矢印、Step(II) は太い矢印で座標系が回転している。回転の軸を、破線の矢印で示している。 $\phi, \theta$  は、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \theta \leq \pi$  である。

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。Step (I):  $z$  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、

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

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

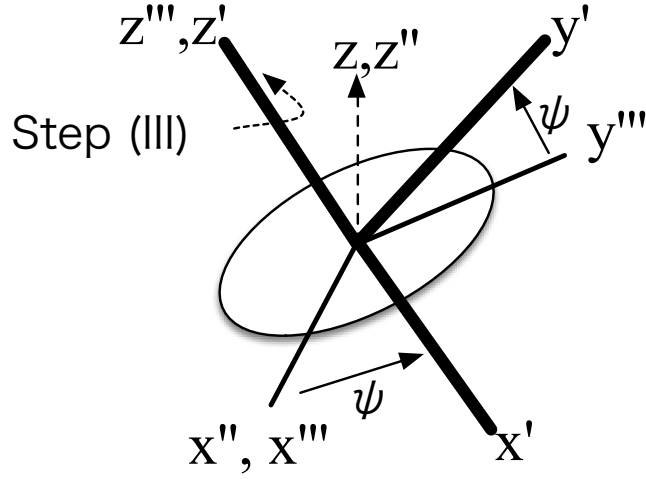


Figure 3: Step(III) の回転で、 $z'''$  軸のまわりに  $\psi$  回転させている。 $z, z''$  軸は見やすくするために書いてものであり、Step(III) の回転には関係ない。 $\psi$  は、 $0 \leq \psi \leq 2\pi$  である

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

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。

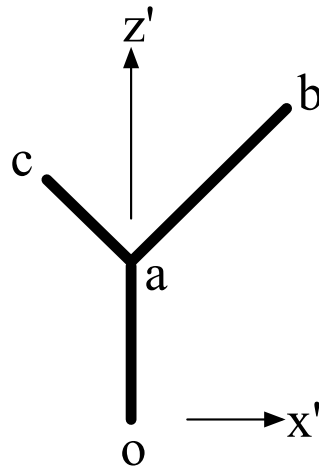
分子に固定した座標系  $(x', y', z')$  は、 $O = (0, 0, 0)$ ,  $a = (0, 0, 2a)$ ,  $b = (2a, 0, 4a)$ ,  $c = (-a, 0, 3a)$  とおく。今、 $a = 1$  で、 $\phi = 0^\circ$ ,  $\theta = 30^\circ$ ,  $\psi = 50^\circ$  の場合を考える。**Eq.(16)-Eq.(18)** を用いると、 $[0(-1)0]$  方向に  $30^\circ$  Oa 軸は傾き、その傾いた Oa 軸回りに  $50^\circ$  c-a-b は回転する。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

```



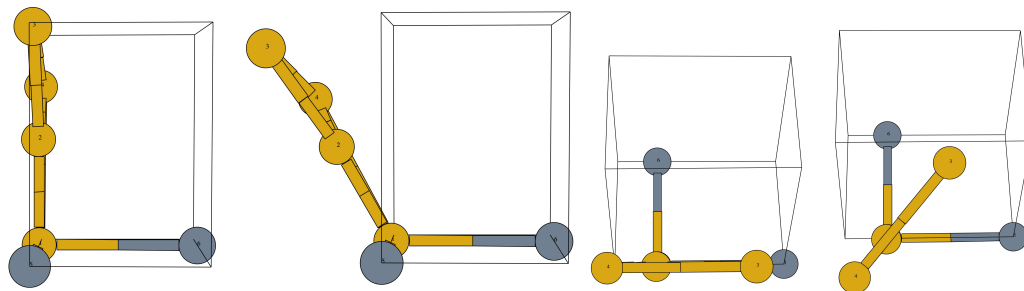


Figure 4: 左の2つの図は  $x$  軸方向から眺めた図。底面で右側へ伸びる軸が  $y$  軸で、上側にのびる軸が  $z$  軸である。右側の2つの図は 30 度傾いた  $oa$  軸からみた図で、50 度反時計回りに  $cab$  面が twist されている。

## 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。 $\text{Au-S-(CH}_2)_7\text{-COOH}$  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  $\text{S-C-C-C..}$  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、 $\text{S-C-C-C..}$  面を  $y'z'$  面内に、 $\text{S} \rightarrow \text{C}$  および  $\text{C}=\text{O}$  ベクトルの  $x'y'$  面への射影を  $y'$  軸に平行な  $[010]$  方向へ、 $\text{C} \rightarrow \text{O(H)}$  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。

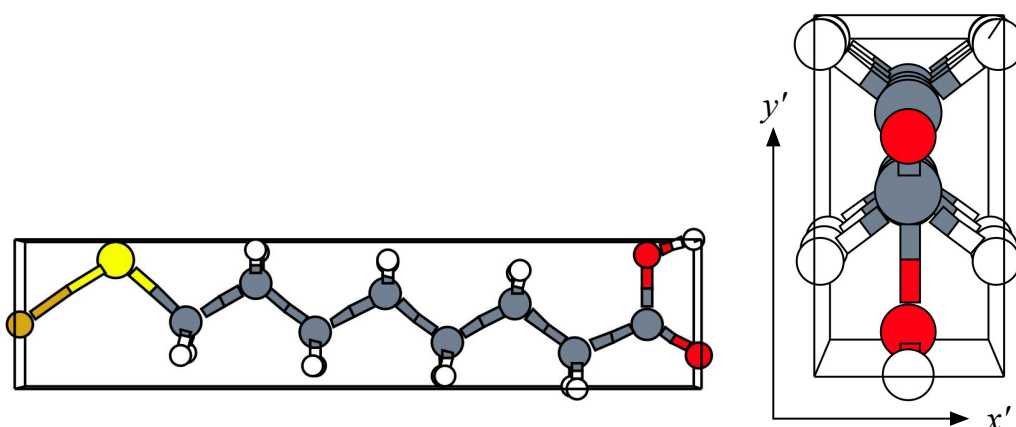


Figure 5: Gaussain03 で計算された  $\text{Au-S-(CH}_2)_7\text{-COOH}$  の分子構造 (左図)。C6-C7-C8=O のひねり角が  $180^\circ$  回転した分子構造が 55 meV 真空中の計算では安定であるが、R. G. Nuzzo ら (JACS, 1990, 112, 558-569) の結果より、ひねり角  $0^\circ$  の左下図の構造を  $\text{Au(111)}$  面上での分子構造として採用した。右図において、底面で右側へ伸びる軸が  $x'$  軸、上側にのびる軸が  $y'$  軸、手前側に伸びる軸が  $z'$  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。 $\theta$  の回転およびその後の  $\psi$  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- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30 を作成する。

まず、(I)  $\text{S-C(16)}$  の軸が  $z$  軸に平行でかつ  $\text{S-C-C-C}$  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  $\phi$  は、S の NNN (next nearest neighbor) から  $10^\circ$  NN (nearest neighbor) 側へ向かい、(II) 傾き角  $\theta$  は  $30^\circ$  度、(III) ひねり角  $\psi$  は  $50^\circ$  度とする。(P. Fenter et al. JCP, 106, 1600, 1997)  $\text{Au(111)}$  面上での (I), (II), (III) の構造をそれぞれ図に示す。

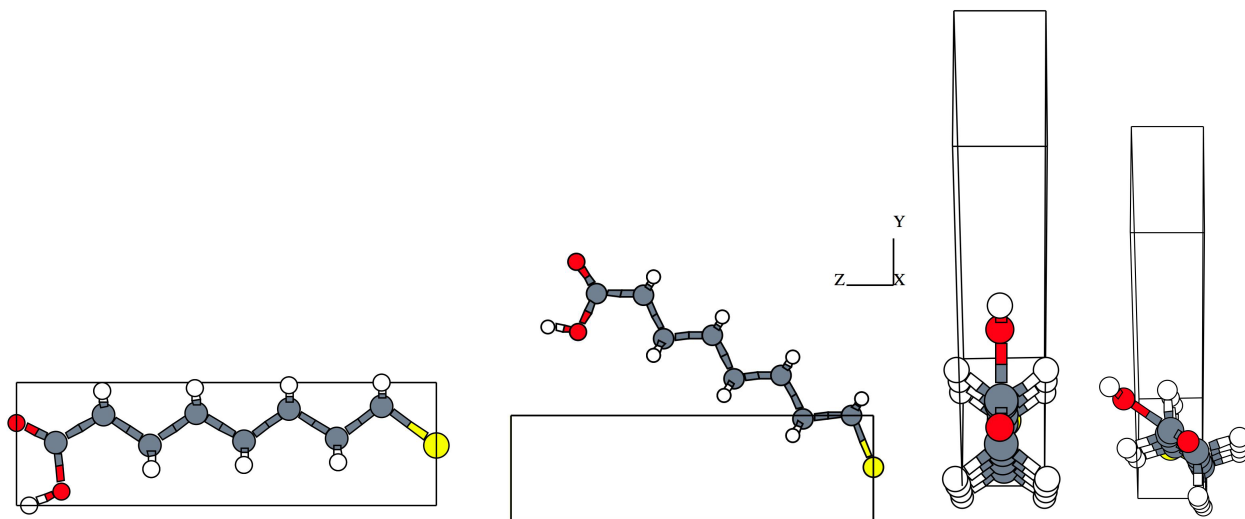


Figure 6: 上図の2つの図において、底面で左へ伸びる軸が $z$ 軸、上に伸びる軸が $y$ 軸、手前側に伸びる軸が $x$ 軸である。 $x$ 軸回りに $-32^\circ$ 回転させた。また、2つの下図では、回転する分子軸方向から見たもので、底面(Sがある面)手前に伸びる軸が $y$ 軸、左側が $x$ 軸である。

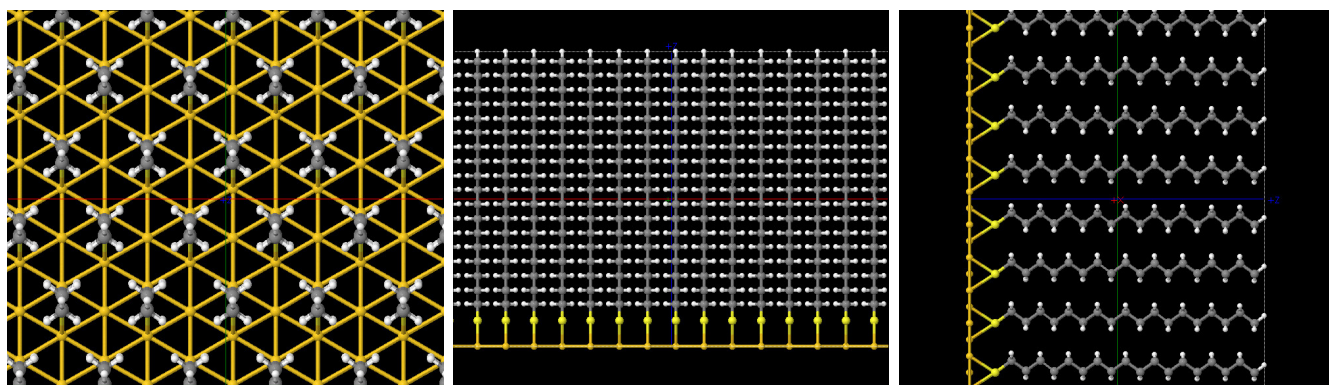


Figure 7: ODT SAM on Au(111): Step (0)  $\phi = 0, \theta = 0, \psi = 0^\circ$ . top, bottom, and left view.

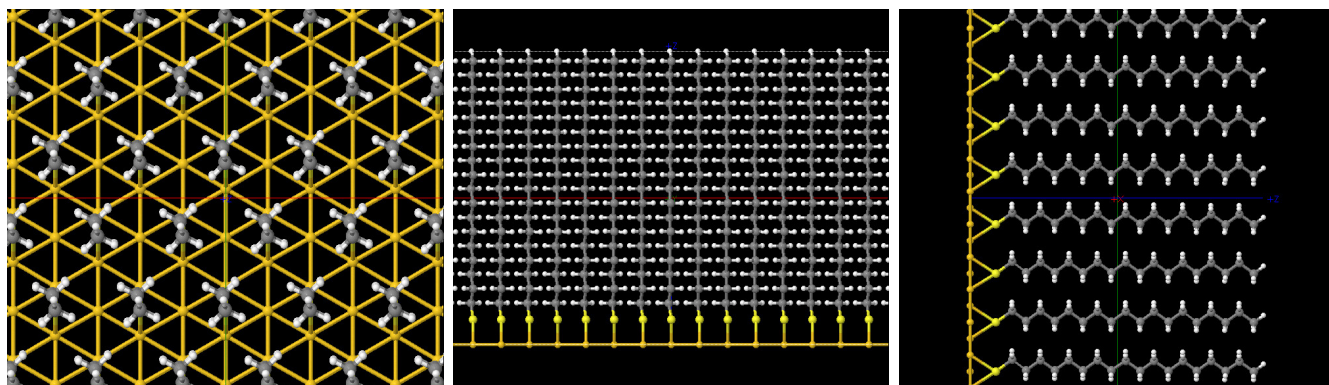


Figure 8: ODT SAM on Au(111): Step (I)  $\phi = 10, \theta = 0, \psi = 0^\circ$ . top, bottom, and left view.

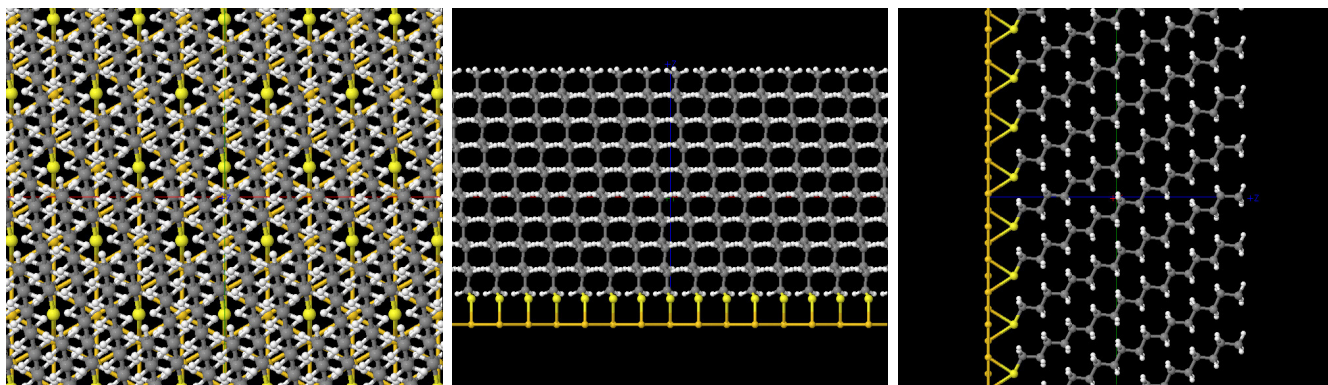


Figure 9: ODT SAM on Au(111): Step (II)  $\phi = 10, \theta = -30, \psi = 0^\circ$ : top, bottom, and left view.

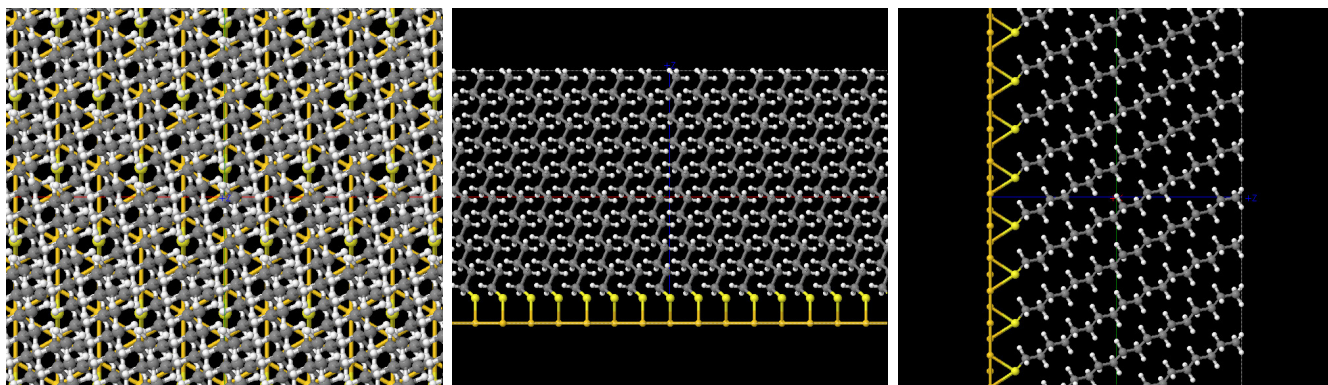


Figure 10: ODT SAM on Au(111): Step (III)  $\phi = 10, \theta = -30, \psi = 50^\circ$ : top, bottom, and left view.

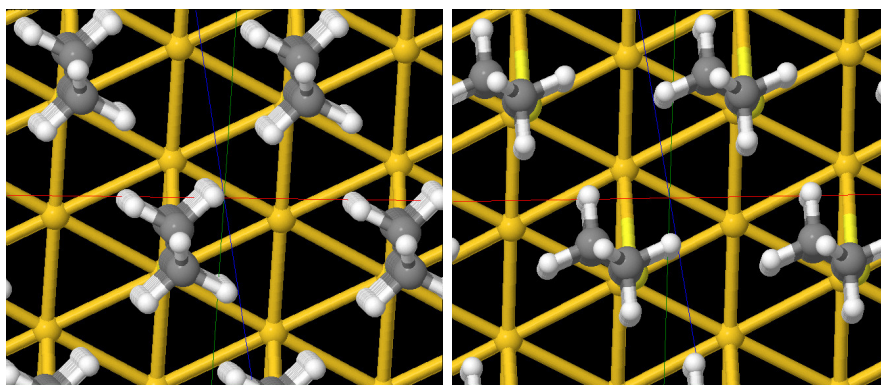


Figure 11: ODT SAM on Au(111): Step (III) twist  $\psi = 50^\circ$ : molecular axis view.



## 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。

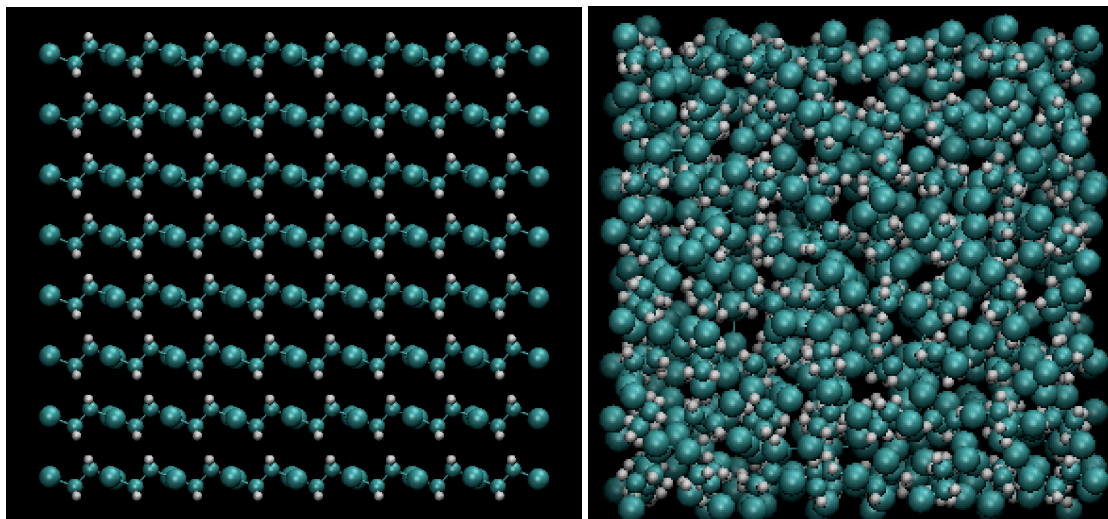


Figure 12: DCE fcc solid with oriented molecular axis (left) and with random orientation (right).

```
...  
  
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  
  icount=icount+1  
  xx(icount)=x(i)+bbx(j)  
  yy(icount)=y(i)+bby(j)  
  zz(icount)=z(i)+bbz(j)  
  iatomnum(icount)=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)  
c      enddo  
  
...
```

```

c-----
c      subroutine Euler rotation angle
c-----
      subroutine eulerangle(bx,by,bz,bbx,bby,bbz,natom_mol)
c234567890
      implicit real*8 (a-h,o-z)
      parameter (nma=20)          !# of atoms in molcules
      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

```