

*Дзюбенко В. В., бакалавр, Новицька Ю. В., магістр, Лагода О. А., доцент
Київський національний університет технологій та дизайну*

ЗАСТОСУВАННЯ МАТРИЦЬ У ХІМІЇ

Анотація. Досліджено використання прямокутних матриць для складання схем можливого перебігу реакцій. Проаналізовано етапи складання Z-матриць, оцінено зручність їх використання.

Ключові слова: матриці, Z-матриці, електронний баланс, моделювання окисно-відновних реакцій, розв'язування хімічних рівнянь.

Dziubenko V. V., Novytska Yu. V., Lagoda O.

Kyiv National University of Technologies and Design

APPLICATION OF MATRICES IN CHEMISTRY

Abstract. The use of rectangular matrices for drawing up diagrams of possible reactions is investigated. The stages of Z-matrix construction are analyzed, the convenience of is evaluated.

Keywords: matrices, Z-matrices, electron balance, modeling of redox reactions, solving chemical equations.

Вступ. Матриці досить широко застосовуються в хімічних розрахунках. Наприклад, їх можна використовувати для представлення структури молекул та обчислення їхніх хімічних властивостей, таких як енергія, ентальпія, дипольний момент [1]. Ще матриці можуть обробляти та аналізувати спектральні дані, такі як ЯМР (ядерно-магнітний резонанс) та мас-спектрометрія, використовуватися для ідентифікації та кількісного аналізу речовин. [2] Відомою своїми застосуваннями є матриця Гамільтона, яка описує енергетичні рівні та характеристики молекул або систем атомів. [3] Один із прикладів використання матриці в хімічних розрахунках – це розрахунок енергії взаємодії атомів у молекулах. Наприклад, для обчислення електронних структур застосовуються молекулярні методи, такі як метод Хартрі-Фока або методи DFT (густино-функціональної теорії), де набір матриці для опису систем електронів та їх взаємодії [4]. При обробці кінетичних даних та при моделюванні кінетики хімічних реакцій також використовуються матричні методи [5, 6]. Вихідним пунктом для більшості кінетичних досліджень є складання схем можливого перебігу реакцій. При невеликій кількості задіяних у ній компонентів даний процес не викликає труднощів. Із зростанням числа елементарних стадій зростають і труднощі при їх складанні. Настає момент, коли необхідно відповісти на питання – чи можливо, крім наявних елементарних стадій, знайти інші, що відповідають сумарній стехіометрії реакції. Тому задача дослідження полягає у вивченні всіх можливих елементарних стадій, що відповідають певним наборам ідентифікованих компонентів. Також матриці широко використовують в фізичній хімії. За допомогою Z-матриць можна з легкістю будувати будь-які молекули та видозмінювати їх, а потім за допомогою комп'ютерних програм побачити, як вони будуть виглядати в просторі.

Постановка завдання. Навести приклади складання схем можливого перебігу реакцій за допомогою матриць. Розглянути поняття та вигляд Z-матриці, а також сайти або програми, де можна їх побудувати.

Результати дослідження. Матриця – математичний об'єкт, записаний у вигляді прямокутної таблиці чисел (чи елементів кільця), він допускає операції (додавання, віднімання, множення та множення на скаляр). Зазвичай, матриці представляються двовимірними (прямокутними) таблицями [7, 8]. Іноді розглядають багатовимірні матриці або матриці непрямокутної форми. У цій статті вони розглядатися не будуть.

Матриці є корисними для запису даних, що залежать від двох категорій, наприклад: для коефіцієнтів систем лінійних рівнянь та лінійних перетворень. Матрицею називається прямокутна таблиця чисел (1) $a_{ij} \in R, i = \overline{1, m}; j = \overline{1, n}$, що містить m рядків однакової довжини та n стовпців однакової довжини і записується у вигляді:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

В хімії Z-матрицею (англ. Z-matrix) [9] називають спосіб представлення координат атомів молекулярної системи. Крім того, таке подання називають також внутрішніми координатами (internal coordinates). Це подання визначає кожен атом системи через атомний номер, довжину зв'язку, валентний кут та двогранний кут. Під зв'язком у цьому випадку мається на увазі не хімічний зв'язок, а просто вектор, спрямований від одного атома до іншого, хоча вони можуть і збігатися. Тим не менше, прийнято записувати Z-матрицю через довжини і кути хімічних зв'язків, тому що такий запис дозволяє описати не тільки відносне розташування атомів один щодо одного, а й зв'язки цих атомів. Z-матриця називається так, тому що другий атом завжди розташовується уздовж осі аплікати (осі Z). Z-матриці використовуються для опису молекулярних систем і приймаються багатьма програмами моделювання молекулярної динаміки та обчислювальної хімії [10]. Крім того, багато програм візуалізації молекулярної структури мають також графічні редактори z-матриць [11].

Складання схем можливого перебігу реакцій.

Перше обмеження, яке необхідно виконати – закон Ломоносова-Лавуазьє (закон збереження маси). Закон збереження маси – закон, що постулює збереження сумарної маси всіх речовин у замкненій системі, не зважаючи на будь-які внутрішні процеси. Цей закон працює лише у класичній фізиці, коли релятивістські ефекти невеликі. З точки зору атомно-молекулярного вчення закон збереження маси речовин пояснюється тим, що під час хімічних реакцій загальна кількість атомів окремих елементів залишається незмінною, бо при хімічних перетвореннях речовин атоми не зникають безслідно і не утворюються з нічого, а тільки перегруповуються з молекул одних речовин у молекули інших речовин. Цей закон є основним для хімії і всього природознавства. Йому підлягають всі хімічні перетворення, що відбуваються в природі і техніці. На ньому ґрунтуються також усі розрахунки в хімії. Закон збереження маси справедливий для будь-яких хімічних перетворень у замкненій системі, але при ядерних перетвореннях він набирає специфічних рис. Математично закон збереження маси виражається рівнянням неперервності. Фактично, це є вимога розв'язати систему лінійних рівнянь. Для коректного складання системи лінійних рівнянь, що описують хімічну реакцію, необхідно представити систему у вигляді матричного добутку:

$$[A] \times [S] = 0. \quad (2)$$

У прямокутній матриці $[A]$ (2) кожний рядок описує атом, а кожний стовпчик – молекулу. У векторному стовпчику матриці $[S]$ (2) число елементів дорівнює числу стовпчиків у матриці $[A]$ і кожний елемент являє собою невідомий стехіометричний коефіцієнт відповідної молекули в рівнянні, що описує сумарне перетворення.

Наприклад (табл. 1), якщо в реакційній суміші встановлено наявність таких речовин як H_2, O_2, H_2O то можливі елементарні реакції між ними будуть представлені матрицею $[A]$.

Таблиця 1

атоми	молекули		
	H ₂	O ₂	H ₂ O
O	0	2	1
H	2	0	2

Тут

$$[A] = \begin{vmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \end{vmatrix} [S] = \begin{vmatrix} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \end{vmatrix}, \quad (3)$$

де G_1, G_2, G_3 – відповідні стехіометричні коефіцієнти, які необхідно знайти.

Далі перемножимо матриці та прирівнюємо елементи одержаного векторного стовпчика до нуля згідно (2):

$$0 \times G_1 + 2 \times G_2 + 1 \times G_3 = 2G_2 + G_3 \quad (4)$$

$$2 \times G_1 + 0 \times G_2 + 2 \times G_3 = 2G_1 + 2G_3$$

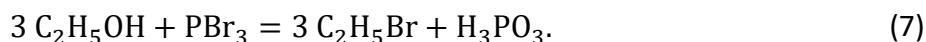
з (4):

$$\begin{cases} 2G_2 + G_3 = 0 \\ 2G_1 + 2G_3 = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Покладемо в (5) $G_1 = 1$, тоді $G_2 = \frac{1}{2}$, а $G_3 = -1$. Тоді



Приклад на рівнянні реакції етанолу з трихлоридом фосфору:



з (7):

$$[S] = \begin{vmatrix} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \end{vmatrix} \begin{matrix} \text{C} (2; 0; 2; 0) \\ \text{H} (6; 0; 5; 3) \\ \text{P} (0; 1; 0; 1) \\ \text{Br} (0; 1; 1; 0) \\ \text{O} (1; 0; 0; 3) \end{matrix} \Rightarrow \begin{vmatrix} 2 & 0 & 2 & 0 \\ 6 & 0 & 5 & 3 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 3 \end{vmatrix} = [A]. \quad (8)$$

Провівши розрахунок відповідно до формули (2), маємо: $G_1 = 3$; $G_2 = 1$; $G_3 = -3$; $G_4 = -1$.

Приклад на рівнянні реакції кальцій карбонату з хлоридною кислотою:



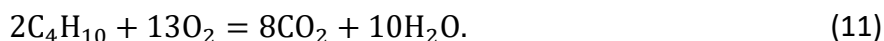
З (9):

$$[S] = \begin{matrix} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \\ G_5 \end{matrix} \begin{matrix} \text{Ca (1; 0; 1; 0; 0)} \\ \text{Cl (0; 1; 2; 0; 0)} \\ \text{C (1; 0; 0; 0; 1)} \\ \text{O (3; 0; 0; 1; 2)} \\ \text{H (0; 1; 0; 2; 0)} \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \end{matrix} = [A]. \quad (10)$$

Тоді $G_1 = 1$; $G_2 = 2$; $G_3 = -1$; $G_4 = -1$; $G_5 = -1$.

У матриці (8, 10) числа G будуть вказувати на коефіцієнти перед реагентами та продуктами у рівнянні реакції. Додатні значення G – це коефіцієнти перед вихідними речовинами, а від'ємні – коефіцієнти перед продуктами їх взаємодії.

Матриці в окисно-відновних реакціях:



Щоб збалансувати реакцію (9), використати матриці. Спочатку ви визначаєте кількість атомів певного елемента в кожній молекулі з обох сторін рівняння та створюєте матрицю:

$$\begin{matrix} \text{O (0; 2; 2; 1)} \\ \text{H (10; 0; 0; 2)} \\ \text{C (4; 0; 1; 0)} \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} 0 & 2 & 2 & 1 \\ 10 & 0 & 0 & 2 \\ 4 & 0 & 1 & 0 \end{matrix} = [A]. \quad (12)$$

Тепер ви можете використовувати матрицю (10), щоб збалансувати кількість атомів між вихідними речовинами та продуктами реакції. Цей процес спрощує аналіз складних окисно-відновних реакцій та допомагає визначити кількість окислених і відновлених атомів у реакціях.

Z-матриця. У квантовій хімії – формалізований запис розташування кожного атома в молекулі з вказуванням його атомного номера, довжин зв'язків, валентних кутів, дієдральних кутів, тобто внутрішніх координат. За цією матрицею розраховуються декартові координати атомів (X, Y, Z), необхідні для квантовохімічних розрахунків.

Вигляд Z-матриці H_2O_2 :



H_1 – прикріплене до початку координат, тому не потрібно вказувати програмі ще щось про цю молекулу або атом. Це просто перший атом, який буде в початку координат.

Наступний атом O_2 і ми маємо помістити його десь в просторі. Єдине, що є в просторі це перший водень. Тому визначаємо відстань від нього, але спочатку треба вказати, що O_2 зв'язані з цим атомом H_1 . Тобто зв'язаний з одиницею на певній відстані, округлимо її в меншу сторону, скажемо, що це 1 ангстрем (10^{-10}).

Для O_3 потрібно вказати кут відносно атома 1. Нехай буде дорівнювати 109.5.

Для H_4 потрібно визначити двогранний кут. Нехай буде 180. Тоді

H_1

O ₂	1	1.0				
O ₃	2	1.2	1	109.5		
H ₄	3	1.0	2	109.5	1	180.0

Побудова Z-матриці (рис. 1) [11].

H

O 1 A

O 2 B 1 K

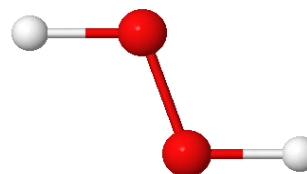
H 3 A 2 K 1 W

A = 1.0

B = 1.2

K = 109.5

W = 180.0



Джерело: [11].

Рис. 1. Побудова Z-матриці

Перевага Z-матриці полягає в тому, що ми можемо змінювати значення A, B, K, W незалежно. Тобто можна змінити двограний кут і це не вплине ні на які числа з Z-матриці.

Матриця густини. Матриця густини – математичний об'єкт, який використовується у квантовій механіці для опису ймовірності реалізації змішаних станів.

Формулювання основних законів квантової механіки за допомогою матриці густини має загальніший характер, ніж формулювання через вектор стану, і може застосовуватися у статистичній квантовій фізиці.

Матриця ($P_{\mu\nu}$), кожний з елементів якої є сумою по всіх зайнятих молекулярних орбіталях добутків трьох множників: числа зайнятості відповідної молекулярної i -тої орбіталі (n_i) та коефіцієнтів при атомних орбіталях (C), що відповідають індексів елемента матриці:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{j=1} n_j C_{\mu j} C_{\nu j}. \quad (14)$$

Діагональні елементи матриці з (14) є густинами зарядів на відповідних атомах, а недіагональні – порядками зв'язків між атомами, якщо вони сусідні, чи величинами, що формально визначаються аналогічно до порядку зв'язків. Слід (шпур) такої матриці є рівним числу електронів у системі.

Висновки. Переваги використання матриць у хімії:

1. Матриці дозволяють легко представити хімічні реакції, роблячи їх більш зрозумілими і візуально зручними .
2. Можна використовувати для обчислення кількості реагентів та продуктів, що беруть участь у реакціях.
3. За допомогою матриць можна вирішити системи лінійних рівнянь, що виникають при аналізі складних хімічних реакцій.
4. Дозволяють створювати моделі для дослідження різних аспектів хімічних процесів і реакцій.
5. Полегшення роботи з великою кількістю даних, адже громіздкі дані про реакції в хімічних лабораторіях можна зручно зберігати та обробляти за допомогою матриць.
6. Z-матриці використовуються для опису молекулярних систем і приймаються багатьма програмами моделювання молекулярної динаміки та обчислювальної хімії. Крім того, багато програм візуалізації молекулярної структури мають також графічні редактори z-матриць.

Список використаної літератури

1. Левітін Є. Я., А. М., Ключова Р. Г. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студентів вищ. навч. закл. За заг. ред. Є. Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків: НФаУ: Золоті сторінки, 2017. 512 с. URL: <https://nuph.edu.ua/zagalna-ta-neorganichna-ximiya-pidruch-dlya-studentiv-vishh-navch-zakl-ye-ya-levitin-a-m-brizicka-r-g-klyuyeva-za-zag-red-ye-ya-levitina-3-tye-vid-xarkiv-nfau-zoloti-storin/>
2. Деркач Ф. А. Хімія. Львів: Львівський університет, 1968. 312 с.
3. Brown T. L., LeMay H. E., Bursten B. E., Murphy C. Chemistry: The Central Science. Pearson Education, 2017. 1248 p.
4. Espenson, J. H. (2002). Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms. McGraw-Hill. URL: https://www.researchgate.net/publication/319524069_Chemical_Kinetics_-_James_H_Espenson.
5. Atkins, P., de Paula, J. (2006). Physical Chemistry. Oxford University Press. <https://handoutset.com/wp-content/uploads/2022/07/11TH-EDITION-ATKINS-PHYSICAL-CHEMISTRY-2018-peter-atkins.pdf>.
6. Leszczynski, J. (2019). Computational Chemistry: Reviews of Current Trends. World Scientific. <https://www.perlego.com/book/850016/computational-chemistry-reviews-of-current-trends-vol-7-pdf>.
7. Дубовик В. П., Юрик І. І. Вища математика: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. 6-тє вид. К.: Ігнатекс-Україна, 2018. 648 с. URL: http://issuu.com/normagee/docs/dubovik_visha_matematika_1?e=0.
8. Стороженко І. П., Жовтоніжко І. М. Вища математика і статистика. Практикум: навчально-методичний посібник для студентів вищих фармацевтичних навчальних закладів, які навчаються за спеціальністю "Фармація". Х., 2017. 131 с.
9. Побудова Z-матриць. URL: <https://pchem4all.com/about/>
10. Лекцій доктора Вільямса з фізичної хімії CHEM 4448 у Державному університеті Сема Х'юстона 2019 р. URL: <https://pchem4all.com/about/>
11. Побудова Z-матриць. URL: https://orgchem.kpi.ua/compchem/index.php?_USE=WEBGL.