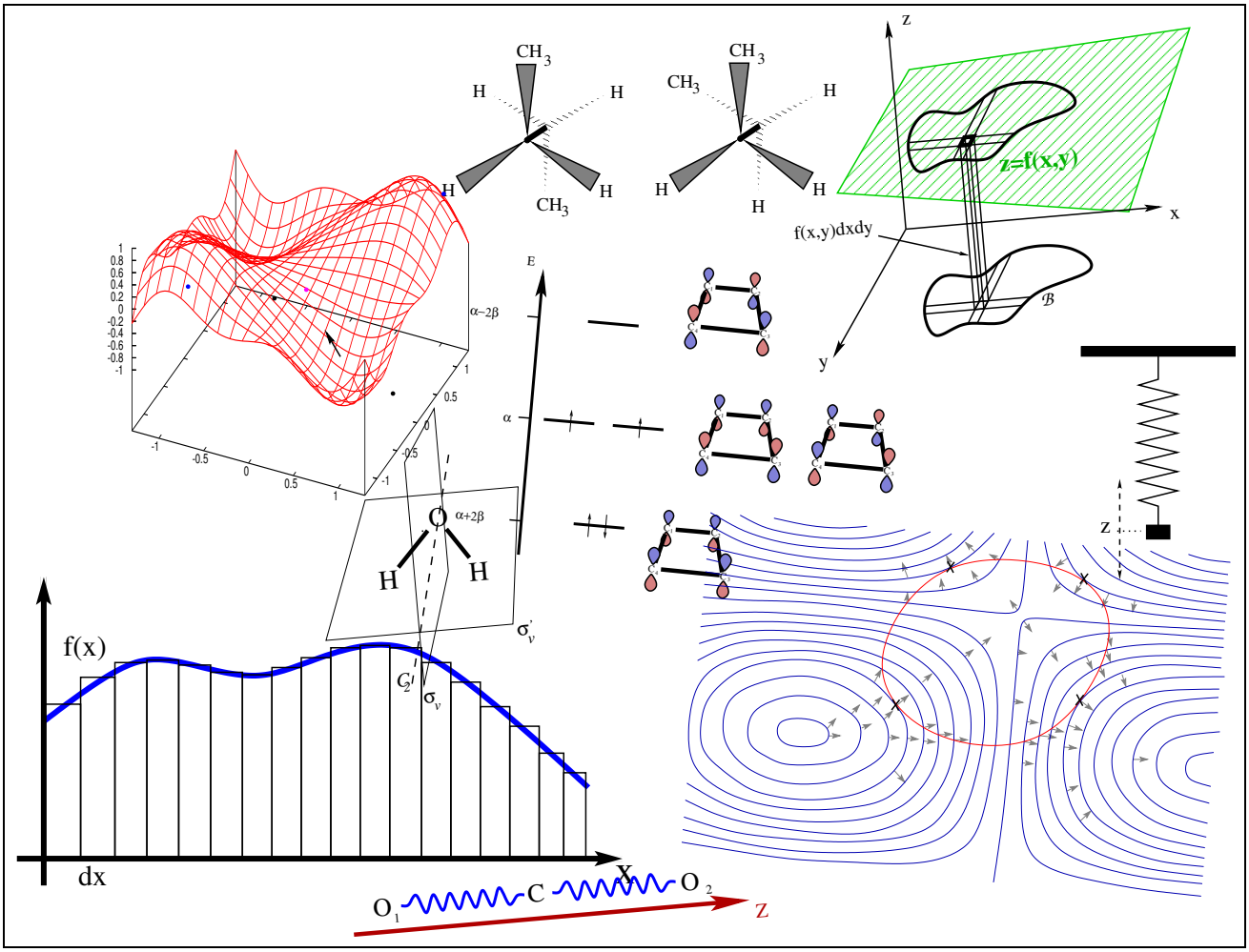
RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

ANWENDUNG MATHEMATISCHER VERFAHREN IN DER CHEMIE

Christof Hättig

AG Quantenchemie
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum



Die ganzen Zahlen hat der liebe Gott gemacht, alles andere ist Menschenwerk.

Leopold Kronecker (deutscher Mathematiker, 1823–1891)

"Obvious" is the most dangerous word in mathematics.

Eric Temple Bell (schottischer Mathematiker, 1883–1960)

Vorweg ...

Dieses Skript beruht auf der ersten Vorlesung “Anwendung mathematischer Verfahren in der Chemie” nachdem die Mathematikvorlesungen für die Bachelor Studiengänge Biochemie und Chemie vor dem WS 07/08 umstrukturiert wurden. Obwohl es verhältnismäßig ausführlich gehalten ist, damit der Tafelanschrieb und aufgelegte Overheadfolien nicht abgeschrieben werden müssen, ist es kein Ersatz für ein Lehrbuch und sollte nicht als alleinige Grundlage zur Vorbereitung auf die Abschlussklausur verwendet werden. Abweichungen der Vorlesung vom Skript sind möglich. Es wird unbedingt empfohlen den Vorlesungsinhalt mithilfe z.B. den auf Seite v angegebenen Lehrbüchern nachzuarbeiten und zu vertiefen. Besonders wichtige für den Erfolg in Abschlussklausur ist die *aktive* Teilnahme an den begleitenden Übungen, in denen die Anwendung des in der Vorlesung vermittelten Stoffes zur Lösung mathematischer Problemstellungen in der Chemie eingeübt wird.

Für ihr Engangement beim Korrekturlesen und vielen wichtigen Hinweisen zum Inhalt danke ich herzlichst Patrick Balzerowski, Nora Graf, Annika Korste und den Übungsleitern des SS 08: Harald Forbert, Sarah Grün, Matthias Heyden, Alexei Nefedov und Miriam Wollenhaupt. Trotz des Aufwandes enthält das Skript wahrscheinlich noch eine Reihe bislang unentdeckter Fehler. Hinweise werden gerne unter `christof.haettig@rub.de` entgegen genommen!

Bochum, 7. März 2011

Christof Hättig

Ergänzende Literatur:

Zur Nacharbeitung und Vertiefung des Vorlesungsinhaltes eignen sich die meisten Lehrbücher zum Thema „Mathematik für Chemiker“ von denen einige auch in der UB ausgeliehen werden können:

- N. Rösch, Mathematik für Chemiker, Springer
- H. G. Zachmann, Mathematik für Chemiker, Wiley-VCH
- E. A. Reinsch, Mathematik für Chemiker, Teubner
- M. Stockhausen, Mathematik für Chemiker, Steinkopff

Inhaltsverzeichnis

1 Anwendungen der Vektor- und Matrixrechnung **1**
1.1 Vektorrechnung 1
1.1.1 Vektorräume, Rechenregeln 4
1.1.2 Lineare (Un-)Abhängigkeit, Basisvektoren 7
1.1.3 Skalarprodukt und Norm 8
1.1.4 Exkurs: Vollständigkeit und Hilberträume 10
1.1.5 Orthogonalisierung von Vektoren 12
1.2 Matrixrechnung 14
1.2.1 Rechenregeln für Matrizen 15
1.2.2 Lineare Abbildungen von Vektoren 21
1.2.3 Wechsel der Basis: Transformationen 25
1.3 Exkurs: Gruppen und Symmetrieoperationen 27
1.3.1 Symmetriespezies, irreduzible Darstellungen 32

2 Anwendungen des Rechnens mit Funktionen **35**
2.1 Funktionenräume 35
2.2 Entwicklung von Funktionen in einer Basis 37
2.2.1 Fourierreihen und Fouriertransformation 41
2.3 Rechnen mit Operatoren 45
2.3.1 Abbildungen von Funktionen 45
2.3.2 Rechenregeln für Operatoren 47
2.3.3 Darstellung linearer Operatoren durch Matrizen 49

3 Determinanten und lineare Gleichungssysteme **52**
3.1 Determinanten 52
3.1.1 Definition und grundlegende Eigenschaften 54
3.1.2 Laplacescher Entwicklungssatz 57
3.1.3 Eigenschaften von Determinanten, Rechengesetze 59

3.1.4 Geometrische Bedeutung von Determinanten 62
3.2 Lineare Gleichungssysteme 64
3.2.1 Matrixform linearer Gleichungssysteme 64
3.2.2 Homogene und inhomogene Gleichungssysteme 65
3.2.3 Erweiterte Koeffizientenmatrix, elementare Zeilenumformungen 67
3.2.4 Das Gauß-Jordan-Verfahren 68

4 Integralrechnung mit mehreren Veränderlichen 73
4.1 Differentialformen und Stammfunktion 74
4.2 Kurvenintegrale 75
4.3 Integrale über mehrdimensionale Bereiche 83
4.3.1 Bereichsintegrale in Polar- und Kugelkoordinaten 86

5 Differentialgleichungen 93
5.1 Gewöhnliche Differentialgleichungen 1. Ordnung 96
5.1.1 Trennung der Variablen 96
5.1.2 Variation der Konstanten 97
5.1.3 Exakte Differentialgleichungen 1. Ordnung 98
5.1.4 Integrierender Faktor 100
5.2 Lösungsverfahren für gewöhnliche lineare Differentialgleichungen höherer Ordnung 103
5.2.1 Homogene lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten 104
5.2.2 Inhomogene lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten 106

6 Operator- und Matrix-Eigenwertprobleme 111
6.1 Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren 111
6.1.1 Das quantenmechanische Teilchen im Kasten 112
6.2 Eigenwerte und Eigenvektoren von Matrizen 115
6.2.1 Das Hückel-Modell für konjugierte π-Systeme 122
6.2.2 Molekülschwingungen als harmonische Oszillatoren . . . 127

7 Bestimmung von Extremstellen und Optimierung 135
7.1 Stationäre (kritische) Punkte und Extremstellen 135
7.1.1 Stationäre Punkte auf Potentialfächen 139
7.2 Ausgleichsrechnung: Fitten von Funktionen 141

7.3 Optimierungen mit Nebenbedingungen 144

A Ergänzungen **150**
A.1 Exkurs: Differentialgleichungen in der Kinetik 150
A.1.1 Reaktionen erster Ordnung ohne Rückreaktion 151
A.1.2 Reaktionen zweiter Ordnung ohne Rückreaktion 152
A.1.3 Folgereaktionen 156
A.1.4 Michaelis-Menten-Kinetik für Enzymreaktionen 159

B Symbole und Definitionen **161**

Index **165**

Kapitel 1

Anwendungen der Vektor- und Matrixrechnung

1.1 Vektorrechnung

Unter Vektoren verstehen wir Größen zu deren Beschreibung außer einer Zahl (und evtl. einer Einheit) eine Richtung im Raum angegeben werden muss. Im Unterschied dazu verstehen wir unter Skalaren Größen, die alleine durch eine Zahl (evtl. mit einer Einheit) beschrieben werden, aber keine Richtung haben. Beispiele für vektorielle Größen sind z.B. die Geschwindigkeit oder eine Kraft, die an einem Massenpunkt angreift. Ein weiteres einfaches Beispiel ist die Position eines Punktes A relativ zum Ursprung O, die wir mit $\overrightarrow{OA}$ bezeichnen wollen.

- Vektoren können addiert werden: Die Summe der Vektoren $\overrightarrow{OA}$ und $\overrightarrow{AB}$ ist der Vektor $\overrightarrow{OB}$.

- Vektoren können ausserdem mit Zahlen multipliziert werden.

In beiden Fällen sind die Ergebnisse wieder Vektoren. Nach Einführung eines orthogonalen (= rechtwinkligen) kartesischen Koordinatensystems kann man Vektoren als Summe von Vielfachen der Einheitsvektoren[1] entlang der Koordinatenachsen ausdrücken:

$$\overrightarrow{OB} = 4\vec{e}_x + 0.5\vec{e}_y \tag{1.1}$$

[1] Einheitsvektoren sind Vektoren der Länge 1.

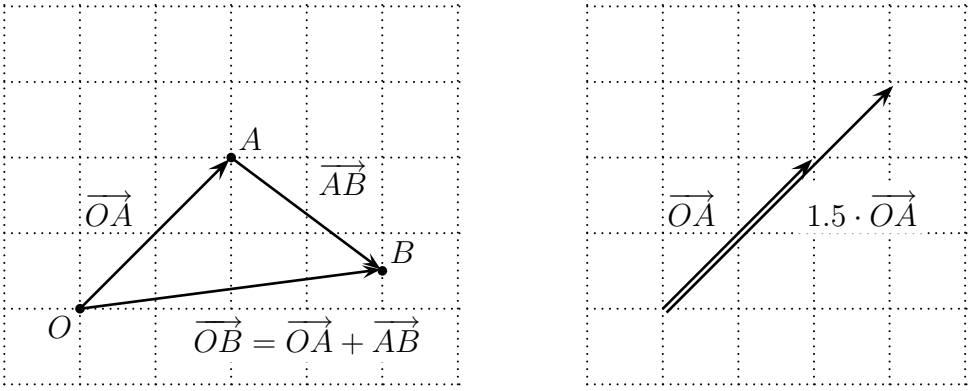


Abbildung 1.1: Links: Addition von Vektoren. Rechts: Multiplikation von Vektoren mit Skalaren.

Die einzelnen Beiträge $4\vec{e}_x$ und $0.5\vec{e}_y$ bezeichnet man als Komponenten, die Faktoren der Einheitsvektoren als Koordinaten des Vektors. Mit den Koordinaten können Vektoren als Zahlen-Tupel ausgedrückt werden:

$$\overrightarrow{OB} = 4\vec{e}_x + 0.5\vec{e}_y = \begin{pmatrix} 4 \\ 0.5 \end{pmatrix} \tag{1.2}$$

Für das Rechnen mit Vektoren gilt:

- Vektoren werden addiert, indem man die Koordinaten zeilenweise addiert:

$$\vec{a} + \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 + b_1 \\ a_2 + b_2 \\ \vdots \\ a_n + b_n \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

- Vektoren werden mit einer Zahl λ multipliziert, indem man alle Koordinaten mit λ multipliziert:

$$\lambda \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda a_1 \\ \lambda a_2 \\ \vdots \\ \lambda a_n \end{pmatrix} \tag{1.4}$$

- Zwei Vektoren sind genau dann gleich, wenn sie in allen Koordinaten übereinstimmen.

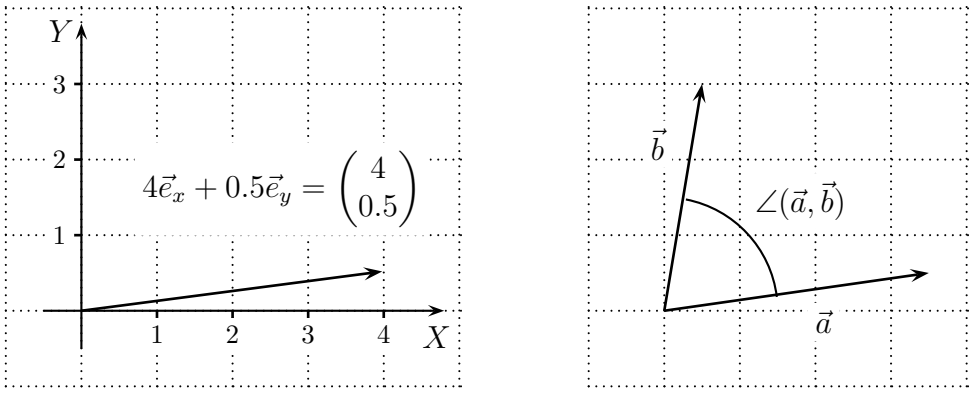


Abbildung 1.2: Links: Der Vektor $4\vec{e}_x + 0.5\vec{e}_y = \binom{4}{0.5}$ im Koordinatensystem. Rechts: Der eingeschlossene Winkel zweier Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$.

Neben dem Produkt mit Zahlen gibt es ein Skalar- oder Punktprodukt zweier Vektoren[2]:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots a_n b_n \ , \tag{1.5}$$

Das Skalarprodukt eines Vektors mit sich selbt ist nach dem Satz von Pythagoras gleich dem Quadrat der Länge eines Vektors:

$$\left\| \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix} \right\| = \sqrt{\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix}} = \sqrt{a_x^2 + a_y^2} \tag{1.6}$$

Die Länge eines Vektors wird auch als Betrag oder Norm des Vektors bezeichnet. Das Skalarprodukt zwischen zwei verschiedenen Vektoren hängt geometrisch mit dem von diesen Vektoren eingeschlossenen Winkel zusammen (s. Abb. 1.2, rechts):

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = ||\vec{a}|| \cdot ||\vec{b}|| \cdot \cos \angle(\vec{a}, \vec{b}) \tag{1.7}$$

[2]Das Skalarprodukt wird auch als inneres Produkt bezeichnet.

Im dreidimensionalen Raum ist für zwei Vektoren auch ein vektorielles Produkt, dass auch als Kreuz- oder Vektorprodukt bezeichnet wird[3], definiert:

$$\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} \tag{1.8}$$

Das Ergebnis des Vektorsproduktes aus $\vec{a}$ und $\vec{b}$ ist ein neuer Vektor, der auf den Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ senkrecht steht:

$$\begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = (a_y b_z - a_z b_y) a_x + (a_z b_x - a_x b_z) a_y + (a_x b_y - a_y b_x) a_z = 0$$

$$\begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = (a_y b_z - a_z b_y) b_x + (a_z b_x - a_x b_z) b_y + (a_x b_y - a_y b_x) b_z = 0$$

Es gilt daher die Rechenregel:

$$\left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \cdot \vec{a} = \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \cdot \vec{b} = 0 = \vec{a} \cdot \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) = \vec{b} \cdot \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \tag{1.9}$$

Im Unterschied zum Skalar- oder Punktprodukt, dass sich beim Vertauschen der beiden Vektoren nicht verändert, dreht sich beim Vektor- oder Kreuzprodukt beim Vertauschen der beiden Vektoren das Vorzeichen um:

$$\vec{b} \times \vec{a} = -\vec{a} \times \vec{b} \tag{1.10}$$

Vektoren sind wichtig um Objekte und Vorgänge im mehrdimensionalen Raum zu beschreiben. Darüber hinaus gibt es neben den dazu verwendeten Ortsvektoren noch eine Reihe anderer Dinge, für die gleiche Rechengesetze gelten.

1.1.1 Vektorräume, Rechenregeln

Das Konzept von Vektoren läßt sich über Vektoren im zwei- oder dreidimensionalen Ortsraum hinaus verallgemeinern. Dazu führen wir die algebraische Struktur eines Vektorraumes (auch linearer Raum genannt) ein.

[3] Gelegentlich wird das Kreuzprodukt auch als äußeres Produkt bezeichnet.

Vektorraum (Definition 1.1) *Unter einem linearen oder Vektorraum versteht man eine Menge $\mathcal{V}$ von Elementen $\vec{v}_i$ (den Vektoren), die die folgenden Axiome erfüllen:*

V1: Es ist eine Additionsoperation $+$ definiert, so dass

- *für alle $\vec{v}_1, \vec{v}_2 \in \mathcal{V}$ auch $\vec{v}_1 + \vec{v}_2 \in \mathcal{V}$ ist (Abgeschlossenheit)*
- *das Assoziativgesetz gilt:*

$$(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) + \vec{v}_3 = \vec{v}_1 + (\vec{v}_2 + \vec{v}_3)$$

- *ein Nullvektor $\vec{0}$ existiert mit $\vec{v}_i + \vec{0} = \vec{v}_i$ für alle $\vec{v}_i \in \mathcal{V}$*
- *es für jedes $\vec{v}_i$ ein inverses Element $-\vec{v}_i$ gibt mit*

$$\vec{v}_i + (-\vec{v}_i) = \vec{v}_i - \vec{v}_i = \vec{0}$$

- *das Kommutativgesetz gilt:*

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_2 + \vec{v}_1$$

V2: Es ist die Multiplikation mit Skalaren (Zahlen), a, b, definiert und

- *alle Produkte $a \cdot \vec{v}$ sind Elemente von $\mathcal{V}$ (Abgeschlossenheit)*
- *es gelten die Distributivgesetze:*

$$\begin{aligned} a \cdot (\vec{v}_1 + \vec{v}_2) &= a \cdot \vec{v}_1 + a \cdot \vec{v}_2 \\ (a + b) \cdot \vec{v}_1 &= a \cdot \vec{v}_1 + b \cdot \vec{v}_1 \end{aligned}$$

Je nach Zahlenbereich unterscheidet man:

- *reelle Vektorräume: $a, b \in \mathbb{R}$*
- *komplexe Vektorräume: $a, b \in \mathbb{C}$*

Beispiele:

- die n-Tupel reeller (oder komplexer) Zahlen: $\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$

  Sind die Koordinaten a_i reell bezeichnet man diese Vektorräume als $\mathbb{R}^n$, für komplexe Zahlen als $\mathbb{C}^n$.

- die Menge der komplexen Zahlen $z = a + ib$ mit $a, b \in \mathbb{R}$ kann als zweidimensionaler reeller Vektorraum aufgefasst werden (sie werden daher oft auch in einer Zahlenebene dargestellt)

- die Menge der kubischen Funktionen: $f(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$

- die Menge der 2×3-Matrizen: $\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{pmatrix}$

Vektorräume deren Elemente Funktionen sind, bezeichnet man auch als Funktionenräume (s. Abschnitt 2.1). Mit Vektorräumen sind grundlegende Begriffe wie lineare (Un-)Abhängigkeit, Basis, Unterraum und Dimension verknüpft, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen. Nicht Bestandteil der Definition linearer oder Vektorräume sind die Begriffe "Skalarprodukt" und "Länge" oder "Norm". Diese sind nur in speziellen Vektorräumen, den sogenannten Hilberträumen (s.u.) definiert. Reelle Vektorräume mit Skalarprodukt (z.B. $\mathbb{R}^n$) bezeichnet man als euklidische Räume. Hilberträume und euklidische Räume spielen in mehreren Teilgebieten der Mathematik, Physik und Chemie eine wichtige Rolle.

Anmerkungen/Begriffe:

- Eine Menge von Vektoren $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ bezeichnet man auch als System von Vektoren.

- Unter einer Linearkombination versteht Summen von Vielfachen von Vektoren der Form:
$$c_1\vec{v}_1 + c_2\vec{v}_2 + \ldots + c_n\vec{v}_n$$

- Eine Untermenge eines Vektorraumes, die ebenfalls alle Vektorraum-Axiome erfüllt (d.h. abgeschlosssen ist bzgl. der Vektor-Addition und der Multiplikation mit Skalaren) bezeichnet man als Unterraum.

- Die Menge aller Linearkombinationen eines Systems von Vektoren ist immer ein Unterraum des Vektorraumes. Man spricht dann davon, dass die Vektoren $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ diesen Unterraum aufspannen.

1.1.2 Lineare (Un-)Abhängigkeit, Basisvektoren

Im dreidimensionalen Raum können wir alle Vektoren als Linearkombination der drei Einheitsvektoren entlang der Koordinatenachsen ausdrücken:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = v_x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + v_y \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + v_z \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1.11}$$

Man kann jedoch auch drei andere Vektoren verwenden, z.B.:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = (v_x + v_y) \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix} + (v_x - v_y) \begin{pmatrix} 0.5 \\ -0.5 \\ 0 \end{pmatrix} + v_z \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

Einzige Vorraussetzung ist, dass die drei ausgewählten Vektoren nicht in einer Ebene liegen, also keiner der drei Vektoren als Linearkombination der übrigen beiden geschrieben werden kann.

Lineare Unabhängigkeit (Definition 1.2) *Eine Menge von Vektoren* $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ *heißt linear unabhängig, wenn die Gleichung*

$$c_1\vec{v}_1 + c_2\vec{v}_2 + \ldots + c_n\vec{v}_n = 0 \tag{1.13}$$

keine andere Lösung hat, als die triviale Lösung $c_1 = c_2 = \ldots = c_n = 0$*. Es kann dann keiner dieser Vektoren als Linearkombination der übrigen ausgedrückt werden.*

Hat die Gleichung (1.13) eine nicht-triviale Lösung, dann bezeichnet man diese Vektoren als linear abhängig und es kann mindestens einer der Vektoren als Linearkombination der übrigen ausgedrückt werden.

Basis, Dimension (Definition 1.3) *Ein System linear unabhängiger Vektoren* $\mathcal{B} = \{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ *heißt Basis des Vektorraumes* $\mathcal{V}$ *wenn alle Elemente von* $\mathcal{V}$ *als Linearkombination der Vektoren in* $\mathcal{B}$ *ausgedrückt werden können. Alle Basen ein und desselben Vektorraumes haben die gleiche Anzahl von Elementen. Man bezeichnet diese Anzahl als Dimension des Vektorraumes.*

1.1.3 Skalarprodukt und Norm

In vielen Vektorräumen ist ein Skalarprodukt[4] definiert mit ähnlichen Eigenschaften wie das im einleitenden Abschnitt zur Vektorrechnung 1.1 eingeführte Standardskalarprodukt im $\mathbb{R}^n$, Gl. (1.5):

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots a_n b_n \,, \tag{1.14}$$

Mit Hilfe des Skalarproduktes kann man die Länge (Betrag, Norm) von Vektoren berechnen:

$$||\vec{a}|| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + \ldots a_n^2} = \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}} \tag{1.15}$$

Um auch für komplexe Vektorräume eine analoge Definition für den Betrag oder eine Länge von Vektoren mit $||\vec{a}|| \geq 0$ zu erhalten, verallgemeinern wir die Definition des Skalarproduktes für die komplexen Vektorräume $\mathbb{C}^n$:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1^* \, b_1 + a_2^* \, b_2 + \cdots a_n^* \, b_n \tag{1.16}$$

Man kann ähnliche Skalarprodukte auch für Funktionen- und andere Vektorräume definieren. Das Skalarprodukt wird dann meist nicht wie oben durch einen Malpunkt, sondern durch spitze Klammern ausgedrückt. Die Vektoren werden dabei durch ein Komma oder Semikolon getrennt, die Vektorpfeile werden meist weggelassen.

Skalarprodukt (Definition 1.4) *Ein Skalarprodukt ordnet jedem Paar von Vektoren eine Zahl (Skalar)* $\in \mathbb{K}$ *zu, wobei für reelle Vektorräume* $\mathbb{K} = \mathbb{R}$ *und komplexe Vektorräume* $\mathbb{K} = \mathbb{C}$ *ist. Ein Skalarprodukt besitzt die folgenden Eigenschaften:*

- $\langle v, v \rangle \geq 0,$ *und* $\langle v, v \rangle = 0$ *nur für* $v = 0$ *(positiv definit)*
- $\langle v, w \rangle = \langle w, v \rangle^*$

[4] Das Skalarprodukt zweier Vektoren wird auch als Punktprodukt oder inneres Produkt bezeichnet.

- $\langle v_1 + v_2, w\rangle = \langle v_1, w\rangle + \langle v_2, w\rangle$ *und* $\langle v, aw\rangle = a\langle v, w\rangle$ *für* $a \in \mathbb{K}$

Die Quadratwurzel des Skalarproduktes eines Vektors mit sich selbst definiert eine Norm (Länge):

$$||v|| = \sqrt{\langle v, v\rangle} \ ,$$

und es gilt die Cauchy-Schwarz-Ungleichung:

$$||v|| \cdot ||w|| \geq |\langle v, w\rangle| \ .$$

Für relle Vektoren ist die Cauchy-Schwarz-Ungleichung[5] eng verwandt mit der Dreiecksungleichung aus der Geometrie[6]:

$$||\vec{v} + \vec{w}|| \leq ||\vec{v}|| + ||\vec{w}|| \ . \tag{1.17}$$

Beispiel: Für den Vektorraum der Polynome $f(x) = \sum_n c_n x^n$ kann man ein Skalarprodukt zwischen zwei Polynomen $g(x)$ und $f(x)$ durch das bestimmte Integral für das Intervall $[-1, +1]$ definieren:

$$\langle g, f\rangle = \int_{-1}^{+1} g(x)^* \, f(x) \, dx \tag{1.18}$$

Anmerkung: Für reelle Vektorräume ist das Skalarprodukt reell und man kann mit Hilfe des Skalarproduktes in Analogie zum $\mathbb{R}^2$ und $\mathbb{R}^3$ einen Winkel zwischen zwei Vektoren definieren:

$$\langle v, w\rangle = ||v|| \cdot ||w|| \cdot \cos\angle(v, w) \tag{1.19}$$

[5]Die Cauchy-Schwarz-Ungleichung ist auch unter den Namen "Schwarzsche Ungleichung" und "Cauchy-Bunjakowski-Schwarz-Ungleichung" bekannt. Sie wurde benannt nach den Mathematikern Augustin Louis Cauchy (1789–1857), Wiktor Jakowlewitsch Bunjakowski (1804–1889) und Hermann Amandus Schwarz (1843–1921).

[6]Die Dreiecksungleichung für reelle Vektoren folgt aus der Cauchy-Schwarz-Ungleichung, da reelle Vektoren $\langle \vec{v}, \vec{w}\rangle = \langle \vec{w}, \vec{v}\rangle$ und somit

$$\begin{aligned} ||\vec{v} + \vec{w}||^2 &= \langle \vec{v} + \vec{w}, \vec{v} + \vec{w}\rangle \\ &= ||\vec{v}||^2 + 2\langle \vec{v}, \vec{w}\rangle + ||\vec{w}||^2 \leq ||\vec{v}||^2 + 2||\vec{v}|| \cdot ||\vec{w}|| + ||\vec{w}||^2 = \Big(||\vec{v}|| + ||\vec{w}||\Big)^2 \ , \end{aligned}$$

ist.

Das Skalarprodukt wird Null, wenn der Winkel zwischen den beiden Vektoren $90°$ ist, die beiden Vektoren also senkrecht (orthogonal) zueinander stehen.

Orthogonale Vektoren (Definition 1.5) *Wir bezeichnen ein System aus zwei oder mehr Vektoren $v_1, v_2, \ldots, v_n$ als orthogonal, wenn die Skalarprodukte zwischen diesen Vektoren Null sind, das heißt $\langle v_i, v_j \rangle = 0$ für alle $i \neq j$. Sind die Vektoren zusätzlich auf 1 normiert, also $||v_i|| = 1$ für $i = 1, 2, \ldots, n$, spricht man von einem Orthonormalsystem.*

Notation: Für eine kürzere Schreibweise führen wir das Symbol

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } j = i \\ 0 & sonst \end{cases} \qquad \text{(Kronecker-Delta)}$$

ein.[7] Damit lässt sich die Bedingung für ein Orthonormalsystem $v_1, v_2, \ldots, v_n$ schreiben als: $\langle v_i, v_j \rangle = \delta_{ij}$.

Systeme orthonormaler Vektoren eignen sich besonders gut als Basen für einen Vektorraum. Für eine orthonormale Basis $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_n\}$ ist die Bestimmung der Koeffizienten (Koordinaten) für einen Vektor besonders einfach, da man für einen Vektor

$$\vec{c} = c_1\vec{e}_1 + c_2\vec{e}_2 + \ldots + c_n\vec{e}_n \ , \tag{1.20}$$

wegen $\langle \vec{e}_i, \vec{e}_j \rangle = \delta_{ij}$ dann erhält

$$\langle \vec{e}_i, \vec{c} \rangle = \sum_{j=1}^{n} c_j \langle \vec{e}_i, \vec{e}_j \rangle = \sum_{j=1}^{n} c_i \, \delta_{ij} = c_i \qquad \Longleftrightarrow \qquad c_i = \langle \vec{e}_i, \vec{c} \rangle \ . \tag{1.21}$$

1.1.4 Exkurs: Vollständigkeit und Hilberträume

Cauchy-Folge (Definition 1.6) *Eine Folge (a_i) mit $i \in \mathbb{N}$ heißt Cauchy-Folge*[8]*, wenn es für jede noch so kleine reelle Zahl $\epsilon > 0$ einen Index n gibt, so dass ab diesem Index alle Folgenglieder weniger als ϵ voneinander entfernt sind, also $|a_i - a_j| < \epsilon$ für alle $i, j \geq n$.*

[7] Nach Leopold Kronecker, 1823–1891.

[8] Nach Augustin Louis Cauchy (1789–1857).

Beispiel:

- die Folge $a_i = \frac{1}{i}$ ist eine Cauchy-Folge: für ein beliebiges $\epsilon > 0$ ist für $n > \frac{1}{\epsilon}$ die Bedingung $|a_i - a_j| = |\frac{1}{i} - \frac{1}{j}| < \frac{1}{N} < \epsilon$ erfüllt.

Cauchy-Folgen können außer mit Zahlen auch mit Elementen aus einem Vektorraum konstruiert werden, wenn in dem Vektorraum eine Norm definiert ist. Dann kann die Norm des Differenzvektors $||\vec{a}_i - \vec{a}_j||$ als Maß für die Entfernung verwendet werden. Die Elemente des Vektorraumes können dabei auch Funktionen sein. Ein Beispiel hierfür ist die Cauchy-Folge von Funktionen

$$f_n(x) = \sum_{k=0}^{n} \frac{x^n}{n!} \qquad \text{mit} \quad \lim_{n\to\infty} f_n(x) = e^x \tag{1.22}$$

Vollständigkeit (Definition 1.7) *Ein Vektorraum $\mathcal{V}$, in dem jede Cauchy-Folge von Elementen gegen ein Element des Vektorraumes $\mathcal{V}$ konvergiert, bezeichnet man als vollständig.*

Anschaulich bedeutet Vollständigkeit, dass der Vektorraum keine "Löcher" hat, also keine Elemente fehlen. Dies versteht man am einfachsten am Beispiel der Mengen der reellen Zahlen $\mathbb{R}$, und der rationalen Zahlen $\mathbb{Q}$ die beide eindimensionale Vektorräume sind:

- die reellen Zahlen sind vollständig, aber
- die rationalen Zahlen sind unvollständig: man kann beliebig viele Folgen rationaler Zahlen konstruieren, die gegen eine irrationale Zahl konvergieren, z.B.: $a_n = \sum_{k=0}^{n} \frac{1}{n!}$ mit $\lim_{n\to\infty} a_n(x) = e$.

Hilbertraum (Definition 1.8) *Ein Hilbertraum ist ein Vektorraum mit Skalarprodukt der vollständig ist bezüglich der durch das Skalarprodukt definierten Metrik (Norm) $||v|| = \sqrt{\langle v, v\rangle}$.*

Beispiele:

- $\mathbb{R}^n$ und $\mathbb{C}^n$ mit dem Standardskalarprodukt $\langle \vec{v}, \vec{w}\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i^* w_i$

- der Raum der quadratintegrierbaren Funktionen $\mathcal{L}^2$ mit dem Skalarprodukt $\langle f, g\rangle = \int_a^b f(x)^*\, g(x)\, dx$.

- die Lösungen der homogenen Differentialgleichung $m\ddot{x} + kx = 0$,

$$x(t) = a\cos(\omega t) + b\sin(\omega t) \quad \text{mit } \omega = \sqrt{k/m}$$

mit dem Skalarprodukt $\langle x_1, x_2\rangle = \int_0^{2\pi/\omega} x_1(t)\, x_2(t)\, dt$

Hilberträume spielen eine große Rolle in der Quantenmechanik und der theoretischen Chemie, da Wellenfunktionen (Lösungen der Schrödingergleichung) Elemente von Hilberträumen sind.

1.1.5 Orthogonalisierung von Vektoren

Wie in den vorangegangenen Abschnitten 1.1.3 und 1.1.4 gesehen läßt sich mit orthonormalen Basen besonders einfach rechnen. Daher möchte man häufig aus einem gegebenen System von Vektoren $v_1, v_2, \ldots$ (z.B. einer Basis für einen Vektorraum) ein System orthonormaler Vektoren $u_1, u_2, \ldots$ mit $\langle u_i, u_j\rangle = \delta_{ij}$ erzeugen. Ein einfaches Standarverfahren hierfür ist das Gram-Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren[9]:

- Man startet mit einem beliebigen ersten Vektor, der lediglich normiert wird:

$$u_1 = \frac{v_1}{||v_1||}$$

- Dann nimmt man einen zweiten Vektor, projeziert den Anteil parallel zu u_1 heraus und normiert anschließend das Ergebnis:

$$u_2{}' = v_2 - u_1\langle u_1, v_2\rangle \quad \text{und} \quad u_2 = \frac{u_2{}'}{||u_2{}'||}$$

- Auf gleiche Weise projeziert man nun aus allen weiteren Vektoren jeweils die Beiträge parallel zu bereits orthonormierten Vektoren heraus und nor-

[9] Nach Jørgen Pedersen Gram (1850–1916) und Erhard Schmidt (1876–1959).

miert die Ergebnisse:

$$\begin{aligned} u_3{}' &= v_3 - u_1\langle u_1, v_3\rangle - u_2\langle u_2, v_3\rangle \quad \text{und} \quad u_3 = \frac{u_3{}'}{||u_3{}'||} \\ &\vdots \\ u_i{}' &= v_i - \sum_{j=1}^{i-1} u_j\langle u_j, v_i\rangle \quad \text{und} \quad u_i = \frac{u_i{}'}{||u_i{}'||} \end{aligned}$$

Für ein System linear unabhängiger Vektoren v_i erhält man auf diese Weise ein Orthonormalsystem mit der gleichen Anzahl von Vektoren. Wenn die Vektoren v_i linear abhängig sind, werden einige der Vektoren u_i' Null. Diese Nullvektoren brauchen in den nachfolgenden Projektionen nicht berücksichtigt werden. Die Anzahl der orthonormalen Vektoren, die man als Ergebnis der Gram-Schmidt-Orthogonalisierung erhält, ist identisch mit der Dimension des (Unter-) Vektorraumes aller möglichen Linearkombinationen der Ausgangsvektoren.
Beispiel:

- Ausgangsvektoren:

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_4 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 3 \end{pmatrix}$$

- Orthogonalisierung:

$$\vec{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{14}} \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_2' = \vec{v}_2 - \vec{u}_1 \frac{(2 \cdot 4 + 3 \cdot 2)}{\sqrt{14}} = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \qquad \vec{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{10}} \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_3' = \vec{v}_3 - \vec{u}_1 \frac{5}{\sqrt{14}} - \vec{u}_2 \frac{-3}{\sqrt{10}} = \frac{1}{35} \begin{pmatrix} -39 \\ 22 \\ 12 \\ 56 \end{pmatrix} \quad \vec{u}_3 = \frac{1}{\sqrt{5285}} \begin{pmatrix} -39 \\ 22 \\ 12 \\ 56 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_4' = \vec{v}_4 - \vec{u}_1\frac{5}{\sqrt{14}} - \vec{u}_2\frac{7}{\sqrt{10}} - \vec{u}_3\frac{151}{\sqrt{5285}} = \vec{0}$$

- Wir erhalten drei orthonormale Vektoren, die einen dreidimensionalen Unterraum des $\mathbb{R}^4$ aufspannen.
- Test:

$$\begin{aligned}\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2 &= \frac{4-3-1}{\sqrt{14}\cdot\sqrt{10}} = 0\\ \vec{u}_1 \cdot \vec{u}_3 &= \frac{-78+66+12}{\sqrt{14}\cdot\sqrt{5285}} = 0\\ \vec{u}_2 \cdot \vec{u}_3 &= \frac{-78-22-12+112}{\sqrt{10}\cdot\sqrt{5285}} = 0\end{aligned}$$

1.2 Matrixrechnung

Matrizen sind rechteckige Anordnungen von Zahlen oder anderen Größen, wie zum Beispiel Funktionen, die addiert und multipliziert werden können.

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

Wir wollen uns im Folgenden jedoch auf Matrizen von Zahlen beschränken.

Begriffe:

- Die einzelnen Einträge a_{ij} in einer Matrix bezeichnet man als Matrixelemente. Die Elemente a_{ii} auf der von links oben nach rechts unten verlaufenden Hauptdiagonale heißen auch Diagonalelemente.
- Der erste Index eines Elementes gibt die Zeile und der zweite Index die Spalte an.
- Die einzelnen Zeilen oder Spalten einer Matrix können als Vektoren aufgefaßt werden. Man spricht dann von Zeilen- bzw. Spaltenvektoren.
- Eine Matrix mit m Zeilen und n Spalten bezeichnet man als (m,n)- oder $m \times n$-Matrizen bzw. sagt, die Matrix ist vom Typ (m,n).

- Zwei Matrizen werden als gleich betrachtet, wenn sie vom gleichen Typ sind und in allen Elementen übereinstimmen:

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \quad \Longleftrightarrow \quad a_{ij} = b_{ij} \text{ für alle } i = 1, \ldots, m \text{ und } j = 1, \ldots, n \quad (1.23)$$

Spezielle Matrixformen:

- $n \times n$-Matrizen, bei denen die Anzahl der Spalten gleich der Anzahl der Reihen ist, bezeichnet man als quadratische Matrizen.

- quadratische Matrizen, die von Null verschiedene Elemente nur oberhalb oder nur unterhalb Hauptdiagonale haben, z.B.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ 0 & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & a_{nn} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix},$$

  bezeichnet man als obere bzw. untere Dreiecksmatrizen.

- eine quadratische Matrix mit von Null verschiedenen Elementen nur auf der Hauptdiagonalen

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

  heißt Diagonalmatrix.

1.2.1 Rechenregeln für Matrizen

Die wichtigste Rechenoperation für Matrizen ist die Matrixmultiplikation:

Matrixmultiplikation (Definition 1.9) *Zwei Matrizen* $\mathbf{A}$ *(vom Typ* (l, m)*) und* $\mathbf{B}$ *(vom Typ* (m, n)*) werden multipliziert, indem die Zeilen von* $\mathbf{A}$ *mit den Spalten von* $\mathbf{B}$ *multipliziert werden:*

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{C} \quad \textit{mit} \quad c_{ij} = \sum_{k=1}^{m} a_{ik} b_{kj} \tag{1.24}$$

wobei $i = 1, \ldots, l$ *und* $j = 1, \ldots, n$*. Das Ergebnis ist eine* $l \times n$*-Matrix.*

Um Matrizen mit der Hand zu multiplizieren, kann man als optische Hilfe die linke Matrix nach unten versetzt aufschreiben und die Ergebnismatrix unter die rechte Matrix plazieren. An der Position bei der sich die i-te Zeile der linken und die j-te Spalte der rechten Matrix kreuzen, trägt man dann die Summe der Produkte der entsprechenden Elemente ein (Falksches Schema):

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 3 & 7 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 9 & 3 \\ -1 & 2 \\ -4 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -13 & 7 \\ 4 & 23 \end{pmatrix}$$

$$\Downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \Uparrow$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 3 & 7 & 4 \end{pmatrix} \quad \left(\begin{array}{c|c} 9-2-20 & 3+4+0 \\ \hline 27-7-16 & 9+14+0 \end{array}\right) = \begin{pmatrix} -13 & 7 \\ 4 & 23 \end{pmatrix}$$

Anmerkungen:

- Damit zwei Matrizen multipliziert werden können muss die Anzahl der Spalten in der linken Matrix mit Anzahl der Zeilen in der rechten Matrix übereinstimmen. Man bezeichnet solche Matrizen als verkettet.
- Die Matrixmultiplikation ist assoziativ:

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})$$

- Das Kommutativgesetz gilt nicht! Im Allgemeinen ist für Matrizen

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \neq \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}$$

  Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 9 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{aber} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Bei der Multiplikation zweier Matrizen kann das Ergebnis lauter Nullen enthalten; auch wenn beide Matrizen von Null verschiedene Elemente haben.

- Eine quadratische Matrix, deren Diagonalelemente alle 1 und deren Außerdiagonalelemente alle 0 sind,

$$\mathbf{E} = \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

bezeichnet man als Einheitsmatrix. Bei Multiplikation einer Einheitsmatrix mit verketteten Matrizen gilt:

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \qquad \text{und} \qquad \mathbf{B} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{B}$$

- Für das n-fache Produkt einer quadratischen Matrix mit sich selbst verwendet man in Anlehnung an die Potenzrechnung für Zahlen die Kurzschreibweise:

$$\mathbf{A}^n = \underbrace{\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \cdot \ldots \cdot \mathbf{A}}_{n \text{ mal}}$$

- Matrizen können auch mit Vektoren multipliziert werden. Dabei werden Vektoren wie einspaltige Matrizen behandelt.

Lineare Gleichungssysteme aus m Gleichungen mit n Unbekannten

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \ldots a_{2n}x_n &= b_2 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots & \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \ldots a_{mn}x_n &= b_m \end{aligned}$$

lassen sich damit in Matrixform schreiben als:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \ldots & a_{mn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix} \quad \Longleftrightarrow \quad \mathbf{Ax} = \mathbf{b}$$

Die Verwendung von Matrizen beim Lösen linearer Gleichungssystem wird in Abschnitt 3.2 näher behandelt.

Eine weitere wichtige Anwendung der Matrixmultiplikation ist die Beschreibung von linearen Abbildungen zwischen Vektorräumen, z.B. für die Projektion einer Kurve $\vec{v}(t)$ im $\mathbb{R}^3$ auf die xy-Ebene:

$$f : \mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}^2, \qquad \vec{v}(t) \longmapsto \vec{u}(t) = \mathbf{P} \cdot \vec{v}(t)$$

mit

$$\begin{pmatrix} u_x(t) \\ u_y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v_x(t) \\ v_y(t) \\ v_z(t) \end{pmatrix}$$

Multiplikation von Matrizen mit Skalaren (Definition 1.10) *Matrizen werden (ähnlich wie Vektoren) mit einer Zahlen λ multipliziert indem alle Elemente mit λ multipliziert werden:*

$$\lambda \mathbf{A} = \mathbf{A}\lambda = \begin{pmatrix} \lambda a_{11} & \dots & \lambda a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda a_{m1} & \dots & \lambda a_{mn} \end{pmatrix} = (\lambda a_{ij}) \tag{1.25}$$

Für die Multiplikation mit Skalaren (Zahlen) gilt demnach das Kommutativgesetz.

Addition von Matrizen (Definition 1.11) *Matrizen vom gleichen Typ können elementweise addiert werden:*

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = (a_{ij} + b_{ij}) = (c_{ij}) = \mathbf{C} \tag{1.26}$$

Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 3 & 7 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 9 & 3 & -1 \\ 2 & -4 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 & 5 & 4 \\ 5 & 3 & 4 \end{pmatrix}$$

Für die Matrixaddition gelten das Assoziativgesetz:

$$\big(\mathbf{A}+\mathbf{B}\big)+\mathbf{C}=(a_{ij}+b_{ij}+c_{ij})=\mathbf{A}+\big(\mathbf{B}+\mathbf{C}\big)\ , \tag{1.27}$$

und das Kommutativgesetz:

$$\mathbf{A}+\mathbf{B}=(a_{ij}+b_{ij})=(b_{ij}+a_{ij})=\mathbf{B}+\mathbf{A}\ . \tag{1.28}$$

Mit den oben aufgeführten Regeln für die Multiplikation mit Skalaren und der Matrixaddition erfüllt die Menge der $m \times n$-Matrizen die Vektorraum-Axiome und bildet einen $m{\cdot}n$-dimensionalen Vektorraum. In Analogie zur Vektorrechnung bezeichnet man eine Matrix deren Elemene alle Null sind als Nullmatrix.

Für Matrixaddition und -multiplikation gelten die Distributivgesetze:

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})\cdot\mathbf{C} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{C}+\mathbf{B}\cdot\mathbf{C} \tag{1.29}$$
$$\mathbf{A}\cdot(\mathbf{B}+\mathbf{C}) = \mathbf{A}\cdot\mathbf{B}+\mathbf{A}\cdot\mathbf{C} \tag{1.30}$$

Transponierte und hermitesche adjungierte Matrizen

Die transponierte Matrix $\mathbf{A}^T$ ist definiert als die Matrix, die man durch Spiegelung von $\mathbf{A}$ an der Hauptdiagonalen (Vertauschen von Zeilen und Spalten) erhält:

$$\mathbf{A}^T=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{m1} \\ a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{m2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}=\mathbf{B} \qquad \text{mit } b_{ij}=a_{ji} \tag{1.31}$$

Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 3 & 0 \\ 4 & 2 & 5 \end{pmatrix}^T=\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$$

Unter der komplex konjugierten Matrix $\mathbf{A}^*$ versteht man die Matrix mit komplex konjugierten Elementen:

$$\mathbf{A}^*=\begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & \cdots & a_{1n}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* & \cdots & a_{2n}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}^* & a_{m2}^* & \cdots & a_{mn}^* \end{pmatrix} \tag{1.32}$$

Das hermitesch Adjungierte $\mathbf{A}^\dagger$ einer Matrix $\mathbf{A}$ ist die transponierte und komplex konjugierte Matrix:

$$\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^*)^T = (\mathbf{A}^T)^* = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & \cdots & a_{m1}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* & \cdots & a_{m2}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1n}^* & a_{2n}^* & \cdots & a_{mn}^* \end{pmatrix} \tag{1.33}$$

Es gelten die Rechenregeln (mit $\lambda \in \mathbb{C}$):

$$(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})^T = \mathbf{B}^T\cdot\mathbf{A}^T \quad (1.34) \qquad (\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})^\dagger = \mathbf{B}^\dagger\cdot\mathbf{A}^\dagger \quad (1.36)$$

$$(\lambda\mathbf{A})^T = \lambda\mathbf{A}^T \quad (1.35) \qquad (\lambda\mathbf{A})^\dagger = \lambda^*\mathbf{A}^\dagger \quad (1.37)$$

Begriffe:

- ist $\mathbf{A}^T = \mathbf{A}$, bezeichnet man eine Matrix als symmetrisch, gilt $\mathbf{A}^T = -\mathbf{A}$ bezeichnet man sie als schief- oder antisymmetrisch
- ist $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$, bezeichnet man eine Matrix als hermitesch, gilt $\mathbf{A}^\dagger = -\mathbf{A}$ bezeichnet man sie als antihermitesch.

Das Inverse quadratischer Matrizen

Für manche quadratische Matrizen $\mathbf{A}$ gibt es eine quadratische Matrix $\mathbf{B}$ vom gleichem Typ, so daß

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \mathbf{B}\cdot\mathbf{A} = \mathbf{E} \ ,$$

wobei $\mathbf{E}$ die Einheitsmatrix ist. Die Matrix $\mathbf{B}$ heißt dann Inverse der Matrix $\mathbf{A}$ und wird in Anlehnung an die Potenzrechnung mit dem Symbol $\mathbf{A}^{-1}$ bezeichnet. Matrizen, für die die jeweils inversen Matrizen existieren, bezeichnet man als invertierbare oder reguläre Matrizen.

Für reguläre Matrizen $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ gilt:

$$(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\cdot\mathbf{A}^{-1} \tag{1.38}$$

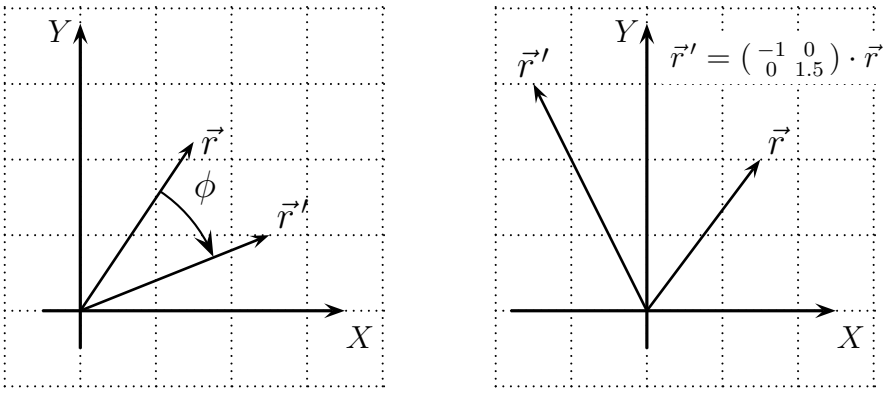


Abbildung 1.3: Links: Drehung eines Vektors $\vec{r}$ im Uhrzeigersinn um den Winkel ϕ. Rechts: Spiegelung eines Vektors an der Y-Achse und Streckung der y-Komponente.

1.2.2 Lineare Abbildungen von Vektoren

Wie bereits auf Seite 18 erwähnt, kann man mit Matrizen Abbildungen von Vektoren beschreiben. Zum Beispiel dreht die Matrix

$$\mathbf{D}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$$

einen Vektor im $\mathbb{R}^2$ um Winkel den ϕ:

$$\vec{r}\,' = \mathbf{D}(\phi) \cdot \vec{r} = \begin{pmatrix} r_x \cos\phi + r_y \sin\phi \\ -r_x \sin\phi + r_y \cos\phi \end{pmatrix}$$

Die Matrix $\mathbf{F} = \left(\begin{smallmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1.5 \end{smallmatrix}\right)$ spiegelt einen Vektor im $\mathbb{R}^2$ an der Y-Achse und streckt die y-Komponente um den Faktor 1.5 (vgl. Abb. 1.3).

Aus den Rechenregeln für die Matrixmultiplikation folgt, das für solche Abbildungen das Bild einer Linearkombination von Vektoren gleich der Linearkombination der Bildvektoren ist:

$$\mathbf{F} \cdot (a\vec{x} + b\vec{y}) = a(\mathbf{F} \cdot \vec{x}\,) + b(\mathbf{F} \cdot \vec{y}\,) \tag{1.39}$$

Lineare Abbildung (Definition 1.12) *Abbildungen $f : \mathcal{V} \longrightarrow \mathcal{W}$, für die gilt*

$$f(a\vec{v}_1) = af(\vec{v}_1) \ , \tag{1.40}$$
$$f(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = f(\vec{v}_1) + f(\vec{v}_2) \ , \tag{1.41}$$

wobei $\vec{v}_1, \vec{v}_2 \in \mathcal{V}$ und $a \in \mathbb{R}$ für reelle bzw. $a \in \mathbb{C}$ für komplexe Vektorräume, heißen lineare Abbildungen.

Die Darstellung linearer Abbildungen durch Matrizen läßt sich auf beliebige Vektorräume $\mathcal{V}$ und $\mathcal{W}$ verallgemeinern, wenn in $\mathcal{V}$ eine Basis $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ und in $\mathcal{W}$ eine Basis $\{\vec{w}_1, \vec{w}_2, \ldots, \vec{w}_m\}$ einführt wird. Eine lineare Abbildung $f : \mathcal{V} \longrightarrow \mathcal{W}$ bildet jeden Basisvektor $\vec{v}_j$ auf eine Linearkombination der Vektoren $\vec{w}_i$ ab:

$$f : \vec{v}_j \longmapsto f(\vec{v}_j) = \sum_{i=1}^{m} \vec{w}_i d_{ij}$$

Für einen beliebigen Vektor $\vec{x}$ aus dem Vektorraum $\mathcal{V}$, ausgedrückt durch seine Koordinaten a_i in der gewählten Basis,

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^{n} \vec{v}_i a_i \ ,$$

erhält man dann das Ergebnis

$$f : \vec{x} \longmapsto \vec{y} = f(\vec{x}) = \sum_{j=1}^{n} f(\vec{v}_j) a_j = \sum_{i=1}^{m} \vec{w}_i \Big(\sum_{j=1}^{n} d_{ij} a_j \Big) \ . \tag{1.42}$$

Demnach erhält man die Koordinaten b_i des Vektors $\vec{y} \in \mathcal{W}$ in der eingeführten Basis gerade als Produkt der Matrix $\mathbf{D}(f) = (d_{ij})$ mit dem Koordinatenvektor $\vec{a}$:

$$f(\vec{x}) = \vec{y} = \sum_{i=1}^{m} \vec{w}_i b_i \qquad \text{mit } \ b_i = \sum_{j=1}^{n} d_{ij} a_j \iff \vec{b} = \mathbf{D}(f) \cdot \vec{a} \tag{1.43}$$

Man bezeichnet die Matrix $\mathbf{D}(f)$ als Darstellungsmatrix für die lineare Abbildung f für die gewählten Basen.

Beispiel: Eine lineare Abbildung im Funktionenraum der Polynome ist die Ableitung. Als "Basisvektoren" können wir hier die Potenzen von x verwenden. Betrachten wir die Menge der Polynome vom maximalen Grad 4:

$$P(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 = \begin{pmatrix} x^0 & x^1 & x^2 & x^3 & x^4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \quad (1.44)$$

Die Ableitung nach x wird dann durch die Matrix

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

dargestellt:

$$\begin{aligned} P'(x) = \frac{dP(x)}{dx} &= a_1 + 2a_2 x^1 + 3a_3 x^2 + 4a_4 x^3 \\ &= \begin{pmatrix} x^0 & x^1 & x^2 & x^3 & x^4 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{D} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Verkettung von Abbildungen (Definition 1.13) *Unter Verkettung oder Komposition $g \circ f$ zweier Abbildungen $f : \mathcal{U} \to \mathcal{V}$ und $g : \mathcal{V} \to \mathcal{W}$ verstehen wir die Hintereinanderausführung*

$$g \circ f : \mathcal{U} \to \mathcal{W} \qquad \textit{mit} \qquad \vec{x} \mapsto \vec{y} = (g \circ f)(\vec{x}) = g(f(\vec{x})) \quad (1.45)$$

wobei die linke Abbildung (g) auf das Ergebnis der rechten Abbildung (f) angewandt wird.

Der Verkettung linearer Abbildungen entspricht in der Matrixrechnung die Multiplikation der Darstellungsmatrizen:

- Wir führen für die drei Vektorräume die Basen $\{\vec{u}_k\}$, $\{\vec{v}_j\}$ und $\{\vec{w}_i\}$ ein. Sind $\mathbf{D}(f)$ und $\mathbf{D}(g)$ die Darstellungsmatrizen für die beiden Abbildungen und $\vec{a}_i$ der Vektor der Koordinaten für $\vec{x}$ in den gewählten Basen, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} \vec{y} &= g(f(\vec{x})) = \sum_k g(f(\vec{u}_k))a_k = \sum_{jk} g(\vec{v}_j)D_{jk}(f)a_k \qquad (1.46) \\ &= \sum_{ijk} \vec{w}_i D_{ij}(g)D_{jk}(f)a_k \qquad (1.47) \end{aligned}$$

- Demnach erhalten wir für den Vektor der Koordinaten für $\vec{y}$

$$\vec{b} = \mathbf{D}(g)\cdot\mathbf{D}(f)\cdot\vec{a} \quad \text{wobei} \quad \vec{y} = \sum_i b_i\vec{w}_i \qquad (1.48)$$

Umkehrabbildung oder inverse Abbildung

Abbildungen zwischen zwei reellen (oder zwei komplexen) Vektorräumen $\mathcal{V}$ und $\mathcal{W}$ der gleichen Dimension sind umkehrbar, wenn es zu jedem Element $\vec{y} \in \mathcal{W}$ ein Urbild $\vec{x} \in \mathcal{V}$ gibt, so dass $\vec{y} = f(\vec{y})$. Dann gibt es eine Umkehrabbildung oder inverse Abbildung

$$f^{-1} : \mathcal{W} \longrightarrow \mathcal{V} \qquad \text{mit} \quad \vec{y} \longmapsto \vec{x} = f^{-1}(\vec{y}) \qquad (1.49)$$

Die Umkehrabbildung ist dann wieder eine lineare Abbildung, dies folgt direkt aus den linearen Eigenschaften von f: Ist $\vec{y}_1 = f(\vec{x}_1)$ und $\vec{y}_2 = f(\vec{x}_2)$, dann ist

$$\begin{aligned} f^{-1}\big(a\vec{y}_1 + b\vec{y}_2\big) &= f^{-1}\big(af(\vec{x}_1) + bf(\vec{x}_2)\big) = f^{-1}\big(f(a\vec{x}_1 + b\vec{x}_2)\big) \qquad (1.50) \\ &= a\vec{x}_1 + b\vec{x}_2 = af^{-1}(\vec{y}_1) + bf^{-1}(\vec{y}_2) \end{aligned}$$

Da $f^{-1}\big(f(\vec{x})\big) = \vec{x}$ und $f\big(f^{-1}(\vec{y})\big) = \vec{y}$, muss für die Matrix $\mathbf{D}(f^{-1})$, die die Umkehrabbildung f^{-1} beschreibt, gelten

$$\mathbf{D}(f^{-1})\cdot\mathbf{D}(f) = \mathbf{E} = \mathbf{D}(f)\cdot\mathbf{D}(f^{-1}) \Leftrightarrow \mathbf{D}(f^{-1}) = \mathbf{D}(f)^{-1} \qquad (1.51)$$

Die Darstellungsmatrix für die Umkehrabbildung f^{-1} ist das Inverse der Matrix, die Abbildung f beschreibt. $\mathbf{D}(f)$ und $\mathbf{D}(f^{-1})$ sind reguläre (d.h. invertierbare) quadratische Matrizen.

1.2.3 Wechsel der Basis: Transformationen

Häufig steht man vor der Aufgabe Koordinatenvektoren $\vec{c}$ für einen Vektorraum $\mathcal{V}$ von einer gegebenen Basis $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ in eine neue Basis $\{\vec{w}_1, \vec{w}_2, \ldots, \vec{w}_n\}$ umzurechnen (zu transformieren), so dass

$$\vec{x} = \sum_i^n \vec{v}_i c_i = \sum_i^n \vec{w}_i c'_i \tag{1.52}$$

Ein Basiswechsel ist eine lineare Abbildung von $\mathcal{V}$ auf sich selbst, die durch eine quadratische Transformationsmatrix $\mathbf{T}$ beschrieben werden kann. Dabei enthalten die Zeilen von $\mathbf{T}$ die Entwicklungskoeffizienten für die alten Basisvektoren $\vec{v}_i$ in der neuen Basis:

$$\begin{aligned} \vec{v}_i = \sum_{j=1}^n \vec{w}_j T_{ji} \quad &\Longrightarrow \quad \vec{x} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{w}_j T_{ji} c_i = \sum_{j=1}^n \vec{w}_j \underbrace{\sum_{i=1}^n T_{ji} c_i}_{= c'_j} \\ &\Longrightarrow \quad \vec{c}\,' = \mathbf{T} \cdot \vec{c} \end{aligned} \tag{1.53}$$

Basissatztransformationen sind umkehrbar. Es existiert hier immer eine Umkehrabbildung, die durch die inverse Transformationsmatrix $\mathbf{T}^{-1}$ beschrieben wird.

Orthogonale und unitäre Transformationen und Matrizen

Ein besonders einfacher Spezialfall ist die Transformation von einer normierten orthogonalen Basis $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n\}$ in eine andere normierte orthogonale Basis $\{\vec{w}_1, \vec{w}_2, \ldots, \vec{w}_n\}$. Dann ist

$$\langle \vec{v}_i, \vec{v}_j \rangle = \delta_{ij} \qquad \text{und} \qquad \langle \vec{w}_i, \vec{w}_j \rangle = \delta_{ij}$$

Man bezeichnet solche Transformationen für reelle Vektorräume als orthogonale Transformationen, für komplexe Vektorräume als unitäre Transformationen. Man erhält dann die Elemente der Transformationsmatrix $\mathbf{T}$, definiert durch $\vec{v}_i = \sum_{k=1}^n \vec{w}_k T_{ki}$, einfach als

$$T_{ji} = \langle \vec{w}_j, \vec{v}_i \rangle \ , \tag{1.54}$$

denn

$$\langle \vec{w}_j, \vec{v}_i \rangle = \sum_{k=1}^n \langle \vec{w}_j, \vec{w}_k \rangle T_{ki} = \sum_{k=1}^n \delta_{jk} T_{ki} = T_{ji} \ . \tag{1.55}$$

Für die Matrixelemente von $\mathbf{T}$ gilt dann:

$$\begin{aligned}\delta_{ij} = \langle \vec{v}_i, \vec{v}_j \rangle &= \langle \big(\sum_k \vec{w}_k T_{ki} \big), \big(\sum_l \vec{w}_l T_{lj} \big) \rangle = \sum_k \sum_l T^*_{ki} T_{lj} \langle \vec{w}_k, \vec{w}_l \rangle \\ &= \sum_k \sum_l T^*_{ki} T_{lj} \delta_{kl} = \sum_k T^*_{ki} T_{kj}\end{aligned}$$

Oder in Matrixform geschrieben:

$$\mathbf{T}^\dagger \cdot \mathbf{T} = \mathbf{E} \qquad \Longrightarrow \qquad \mathbf{T}^\dagger = \mathbf{T}^{-1} \tag{1.56}$$

Unitäre und Orthogonale Matrizen (Definition 1.14) *Quadratische Matrizen, für die $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$ ist, heißen unitäre Matrizen. Unitäre Matrizen mit ausschließlich reellen Elementen bezeichnet man als orthogonale Matrizen. Für orthogonale Matrizen ist $\mathbf{O}^{-1} = \mathbf{O}^T$.*

Anmerkung:

- Die Spaltenvektoren unitärer Matrizen sind orthogonal zueinander und haben die Norm 1:

  $$\mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{U} = \mathbf{E} \Longrightarrow \sum_k U^*_{ki} U_{kj} = \delta_{ij}$$

  Das gleiche gilt für die Zeilenvektoren

  $$\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{E} \Longrightarrow \sum_k U_{jk} U^*_{ik} = \delta_{ij}$$

- Bei Multiplikation (Transformation) mit einer unitären Matrix bleibt das Skalarprodukt der Koordinatenvektoren unverändert:

  $$\begin{aligned}\sum_i \big(\sum_j U_{ij} a_j \big)^* \big(\sum_k U_{ik} b_k \big) &= \sum_j \sum_k a^*_j b_k \sum_i U^*_{ij} U_{ik} \\ &= \sum_j \sum_k a^*_j b_k \delta_{jk} = \sum_j a^*_j b_j\end{aligned}$$

Dass orthogonale Transformationen das Skalarprodukt nicht verändern, hat in reellen Vektorräumen die geometrische Bedeutung, dass die Längen der Koordinatenvektoren und auch die Winkel zwischen ihnen durch die Transformation nicht verändert werden. Im $\mathbb{R}^2$ und $\mathbb{R}^3$ beschreiben orthogonale Transformationen Drehungen oder Drehspiegelungen.

Beispiel: Die zu Beginn von Abschnitt 1.2.2 angebene Matrix,

$$\mathbf{D}(\phi) = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \quad ,$$

die im $\mathbb{R}^2$ eine Drehung um den Winkel ϕ beschreibt, ist orthogonal:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\phi) \cdot \mathbf{D}(\phi)^T &= \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2\phi + \sin^2\phi & 0 \\ 0 & \cos^2\phi + \sin^2\phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

1.3 Exkurs: Gruppen und Symmetrieoperationen

Gruppe (Definition 1.15) *Eine Gruppe $\mathcal{G} = (G, \cdot)$ ist eine Menge G zusammen mit einer Verknüpfungsvorschrift $\cdot$, die folgende Eigenschaften (Gruppenaxiome) erfüllt:*

Abgeschlossenheit *: Für beliebige Elemente $P, Q \in G$ muss auch das Ergebnis der Verknüpfung $P \cdot Q$ (bzw. $Q \cdot P$) Element von G sein:*

$$P, Q \in G \quad \Longrightarrow \quad P \cdot Q \in G \text{ und } Q \cdot P \in G$$

Assoziativgesetz *: Für alle $P, Q, R \in G$ muss gelten:*

$$(P \cdot Q) \cdot R = P \cdot (Q \cdot R)$$

Existenz des Einselementes *: Die Gruppe muss ein Einselemente E (auch neutrales Element genannt) enthalten, für das gilt:*

$$E \cdot R = R \cdot E = R \quad \text{für alle } R \in G$$

Existenz des Inversen *: Für alle $P \in G$ muss ein inverses Element $Q = P^{-1} \in G$ existieren, so dass*

$$P \cdot P^{-1} = P^{-1} \cdot P = E$$

Begriffe:

- Die Anzahl der Elemente in der Menge G bezeichnet man als Gruppenordnung $|G|$. Die Gruppenordnung kann endlich oder auch unendlich sein.
- Gilt auch das Kommutativgesetz

$$P \cdot Q = Q \cdot P$$

bezeichnet man eine Gruppe als abelsch. (Für abelsche Gruppen verwendet man häufig $+$ als Symbol für die Verknüpfung.)

Beispiele:

Folgende Mengen und Operationen bilden Gruppen:

- die Menge der regulären quadratischen $n \times n$-Matrizen mit der Matrixmultiplikation
- die Menge der Matrizen $\mathbf{D}(\phi) = \left(\begin{smallmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{smallmatrix} \right)$, die Drehungen im $\mathbb{R}^2$ beschreiben mit der Matrixmultiplikation.
- die ganzen Zahlen $\mathbb{Z}$ mit der Addition $+$
- die rationalen Zahlen ohne die Null $\mathbb{Q}\backslash 0$ mit der Multiplikation oder Division
- die Menge der Drehungen um $n \cdot 45°$ in der XY-Ebene um die Z-Achse mit $n = 0, 1, \ldots 7$ mit der Hintereinanderausführung
- die Zahlen $1, -1, i, -i$ mit der Multiplikation $(\{1, -1, i, -i\}, \cdot)$
- die Menge aller Permutationen von n Elementen

Keine Gruppen sind:

- die natürlichen Zahlen $\mathbb{N}$ mit der Addition (inverse Elemente fehlen)
- die ganzen Zahlen $\mathbb{Z}$ mit der Multiplikation (inverse Elemente fehlen)

Symmetrieoperationen (Definition 1.16) *Operationen, die ein physikalisches System (z.B. Molekül, Kristall, etc.) in eine Lage überführen, die von der Ausgangslage im Rahmen der verwendeten physikalischen Beschreibung (z.B. klassische Mechanik oder Quantenmechanik) nicht unterscheidbar ist, da sie für alle beobachtbaren Meßgrößen identische Ergebnisse liefert, nennen wir Symmetrieoperation.*

Beispiele:

- Spiegelungen und Drehungen
- Inversion (Punktspiegelung) am Massenschwerpunkt
- Verschiebungen
- Vertauschungen (Permutationen) von identischen Teilchen
- Zeitumkehr
- Identitätsoperation (alle Punkte, Teilchen, etc. werden auf sich selbst abgebildet)

Die Symmetrieoperationen eines Systems bilden zusammen mit der Hintereinanderführung als Verknüpfung eine Gruppe:

- Die Identitätsoperation ist das neutrale oder Einselement.
- Zu jeder Symmetrieoperation gibt es die Umkehroperation als inverses Element.

Zu vielen Symmetrieoperationen gehören Symmetrieelemente — Punktmengen, die unter der zugehörigen Operationen auf sich selbst abgebildet werden:

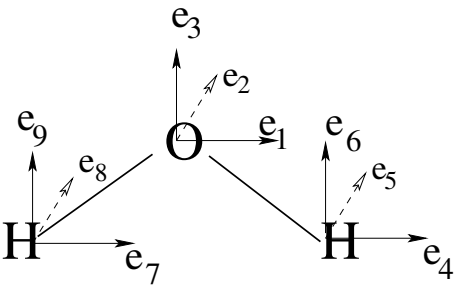
Operation	Element
Drehung	Drehachse
Spiegelung	Spiegelebene
Drehspiegelung	Drehspiegelachse
Inversion	Inversionszentrum
Schraubung	Schraubenachse (nur in Kristallen)
Gleitspiegelung	Gleitspiegelebene (nur in Kristallen)

Symmetrien und Symmetrie-Gruppen spielen eine wichtige Rolle bei vielen Anwendungen in der Spektroskopie und der Strukturanalyse (Röntgenbeugung, IR-, Raman-, UV-, CD-Spektroskopie, etc.).

Die Symmetrien endlicher Körper bezeichnet man als Punktsymmetrien. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie alle mindestens den Koordinatenursprung als Fixpunkt haben, der auf sich selbst abgebildet wird. Die zugehörigen Symmetriegruppen bezeichnet man als Punktgruppen (im Unterschied zu Symmetriegruppen von Kristallen, die als Raumgruppen bezeichnet werden). Mögliche Elemente von Punktgruppen sind: Identität, Drehungen, Spiegelungen, Drehspiegelungen und Inversion. Punktgruppen spielen in der Spektroskopie von Molekülen eine wichtige Rolle, da sie die Symmetrien der (als starr angenommenen) Molekülgerüste beschreiben. Die Wirkung dieser Symmetrieoperationen auf die Koordinaten der Atome können durch Matrizen dargestellt werden.

Beispiel: Kernschwingungen im H_2O
Zur Beschreibung der Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage verwenden wir an jedem Atom 3 Einheitsvektoren als Basis.

$$\vec{R} - \vec{R}_e = \Big(\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_i\Big) \begin{pmatrix} R_1 \\ \vdots \\ R_9 \end{pmatrix}$$



Das Molkeülgerüst von Wasser hat in seiner Gleichgewichtslage als Symmetrieelemente zwei Spiegelebenen (σ_v und σ_v') und eine zweizählige Drehachse (C_2). Die zugehörigen drei Symmetrieoperationen bilden zusammen mit der Identitätsoperation eine Punktgruppe, die mit C_{2v} bezeichnet wird. Wir wählen das Koordinatensystem so, dass das Molekül in der XY-Ebene liegt und die Drehachse mit der Z-Achse zusammenfällt.

Bei Drehung von H_2O um 180° wird jedes der beiden H-Atome auf das jeweils andere abgebildet und x- und y-Koordinaten wechseln die Vorzeichen:

$$\mathbf{D}(180^\circ) = \left(\begin{array}{ccc|ccc|ccc} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right)$$

Ähnliche Dartstellungsmatrizen können wir für die beiden Spiegelungen aufstellen. Die Darstellungsmatrix für die Identität ist immer die Einheitsmatrix.

Multiplikationstafeln

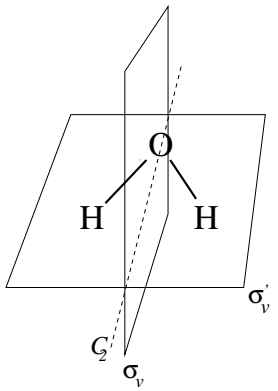
Für Gruppen mit einer endlichen Anzahl von Elementen können die Ergebnisse für Verknüpfung zweier Elemente in einer Gruppen- oder Multiplikationstafel zusammengefasst werden:

	A	B	C	$\ldots$
A		$\vdots$		
B		$\vdots$		
C	$\ldots$	$C \cdot B$		
$\vdots$				

In der mit C bezeichneten Reihe wird in die Spalte B das Ergebnis für $C \cdot B$ eingetragen.

Beispiel: für H_2O die Punktgruppe C_{2v}

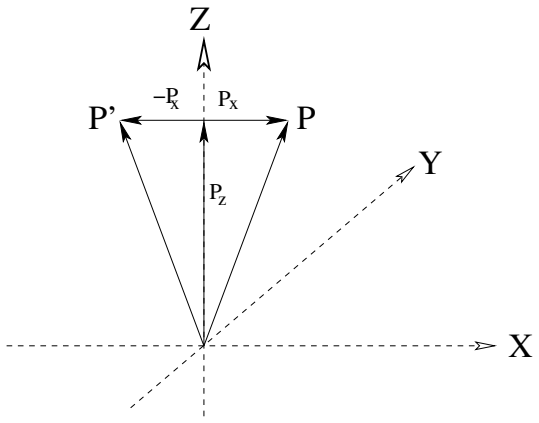
	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$



Anmerkung: Wir verwenden $\hat{C}_2$ bzw. $\hat{\sigma}_v$ um die Symmetrieoperationen von den Symmetrieelementen zu unterscheiden.

1.3.1 Symmetriespezies, irreduzible Darstellungen

Betrachten wir einen Ortsvektor der in der XZ-Ebene liegt und sein Bild bei Spiegelung an der YZ-Ebene:



Jeden Ortsvektor kann man in einen unter der Spiegelung symmetrischen (hier die Z- und Y-Komponenten) und einen antisymmetrischen Anteil (hier die X-Komponente) zerlegen. Diese Anteile werden bei der Spiegelung bis auf das Vorzeichen auf sich selbst abgebildet. Sie gehören der symmetrischen (A') bzw. antisymmetrischen (A'') irreduziblen Darstellung der Punktgruppe C_S an. Die verschiedenen Symmetriespezies bzw. irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen fasst man in sogenannten Charaktertafeln zusammen, deren Einträge angeben,

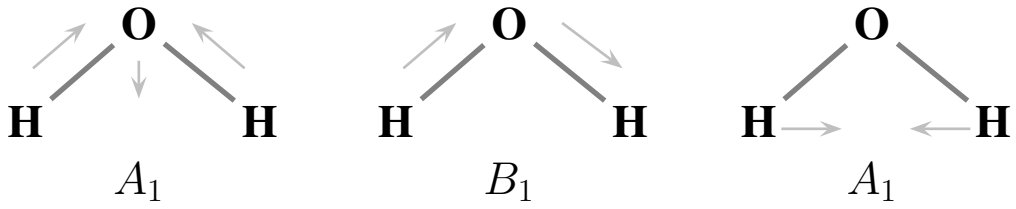
was mit einem Objekt dieser Symmetriespezies bei Anwendung der Symmetrieoperationen geschieht. Die Charaktertafel für C_S (eine Spiegelebene) ist:

C_S	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}$
A'	$+1$	$+1$
A''	$+1$	-1

In der Punktgruppe C_{2v} gibt es vier irreduzible Darstellungen:

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(Z)$	$\hat{\sigma}_v(XZ)$	$\hat{\sigma}_v(YZ)$
A_1	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$
A_2	$+1$	$+1$	-1	-1
B_1	$+1$	-1	$+1$	-1
B_2	$+1$	-1	-1	$+1$

Betrachtet man z.B. die Streck- und Biegeschwingungsmoden des Wasser-Moleküls (wobei das Molekül in der XZ-Ebene liegen soll):



Die symmetrische Streck- und die Biegeschwinung gehören hier zur Symmetriespezies A_1, denn sie sind sowohl symmetrisch bezüglich beider Spiegeloperationen und als auch bezüglich der Drehung um 180° um die Z-Achse. Die asymmetrische Streckschwingung gehört zur Symmetriespezies B_1, den sie ist nur symmetrisch bezüglich der Spiegelung an der Molekülebene (XZ).

Achtung: In Punktgruppen mit höher als zweizähligen Dreh- oder Drehspiegelachsen werden Vektoren oder andere Objekte nicht immer auf $\pm$ sich selbst abgebildet. Hier gibt es entartete Symmetriespezies, die bei einer Symmetrieoperation auf eine Linearkombination der Ursprungs-„Objekte“ abgebildet werden. Die

Bedeutung der Einträge in den Charaktertafeln (die „Charaktere“ der Symmetriespezies) ist dann komplizierter (siehe z.B. die Lehrbücher: F. Engelke, „Aufbau der Moleküle“ oder P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“).

Kapitel 2

Anwendungen des Rechnens mit Funktionen

Viele Aspekte des Rechnens mit Funktionen wurden bereits im Teil I der Vorlesung behandelt. In den folgenden Abschnitten sollen nun die Konzepte "Vektorraum" und "Abbildung" auf Funktionen übertragen und angewendet werden.

Zur Wiederholung:

Funktion (Definition 2.1) *Eine Funktion f ordnet jedem Element x einer Definitionsmenge $\mathcal{D}$ eindeutig ein Element einer Wertemenge $\mathcal{W}$ zu:*

$$f : \mathcal{D} \to \mathcal{W}; \quad x \longmapsto y = f(x) \tag{2.1}$$

Definitions- und Wertemenge sind meistens Zahlenmengen, z.B. $\mathbb{R}$ oder $\mathbb{C}$.

2.1 Funktionenräume

Im letzten Kapitel haben wir die Struktur eines Vektorraumes kennengelernt, mit der man Mengen von "Vektoren" beschreibt, in denen beliebige Linearkombinationen zugelassen sind. Auch Funktionen können linearkombiniert werden, wenn sie den gleichen Wertebereich haben. Zum Beispiel ist jede Linearkombination von Polynomen im Definitionsbereich $\mathbb{R}$ wieder ein Polynom.

Funktionenräume (Definition 2.2) *Als Funktionenräume bezeichnet man Vektorräume deren Elemente Funktionen sind, d.h. Mengen von Funktionen, die die beiden Axiome eines Vektorraumes erfüllen:*

F1: Es ist die Addition definiert:

- *alle Funktionen f_i des Funktionenraumes $\mathcal{F}$ haben den gleichen Definitionsbereich*
- *für alle $f_1, f_2 \in \mathcal{F}$ ist auch $f_1 + f_2 \in \mathcal{F}$ (Abgeschlossenheit)*

F2: Es ist die Multiplikation mit Zahlen definiert und

- *alle Produkte $a \cdot f_i$ sind Elemente von $\mathcal{F}$ (Abgeschlossenheit)*

Sind a und der Wertebereich der Funktionen reell, spricht man von einem reellen Funktionenraum; sind a und der Wertebereich komplex, von einem komplexen Funktionenraum.

Beispiele:

- die Menge der stetigen Funktionen
- die Menge der differenzierbaren Funktionen
- die geraden Funktionen mit $f(x) = -f(-x)$
- die quadratintegrierbaren Funktionen $\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 \, dx < \infty$
- die Menge der im Intervall $[0, 1]$ integrierbaren Funktionen

Für viele Funktionenräume kann man ähnlich wie für Vektoren ein Skalarprodukt und eine Norm definieren. Zum Beispiel für die quadratintegrierbaren Funktionen:

$$\langle f_i, f_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_i^*(x) \cdot f_j(x) \, dx \qquad \text{und} \qquad ||f_i|| = \sqrt{\langle f_i, f_i \rangle} \tag{2.2}$$

Wie für Vektorräume mit Skalarprodukt und Norm können auch für Funktionenräume mit diesen Eigenschaften die Begriffe der Vollständigkeit und des Hilbertraumes eingeführt werden:

- Ein Funktionenraum, in dem jede Cauchy-Folge von Elementen gegen ein Element des Funktionenraumes konvergiert, bezeichnet man als vollständig.

- Ein Funktionenraum mit Skalarprodukt $\langle f_i, f_j \rangle$, der vollständig ist bezüglich der durch das Skalarprodukt definierten Norm $||f|| = \sqrt{\langle f, f \rangle}$, ist ein Hilbertraum.

- In einem Funktionenraum mit Skalarprodukt, bezeichnet man zwei Funktionen f_i und f_j als orthogonal, wenn $\langle f_i, f_j \rangle = 0$ ist.

Ein Beispiel für einen Hilbertraum ist die Menge der Polynome mit dem Definitionsbereich $[-1, +1]$ und dem Skalarprodukt:

$$\langle f, g \rangle = \int_{-1}^{+1} f(x)\, g(x)\, dx \quad . \tag{2.3}$$

2.2 Entwicklung von Funktionen in einer Basis, orthogonale Funktionen

Wie für Vektorräume, die Ortsvektoren oder Zahlentupel als Elemente enthalten, kann man auch für einen Funktionenraum $\mathcal{F}$ eine Basis einführen und die Elemente des Funktionenraumes dann als Linearkombinationen dieser Basisfunktionen $\{g_1(x), g_2(x), \dots\}$ schreiben:

$$f(x) = \sum_i c_i\, g_i(x) \qquad \text{für alle } f(x) \in \mathcal{F} \tag{2.4}$$

Bei vorgegebener Basis legen die Koeffizienten c_i die Funktion $f(x)$ eindeutig fest. Anstatt der Funktion kann daher auch der Koeffizientenvektor $\vec{c}$ angegeben werden. Man sagt, die Funktion $f(x)$ wird in den Basisfunktionen $g_i(x)$ entwickelt. Eine einfache Basis für die Menge der Polynome sind die Potenzen x^i ($i = 0, 1, 2, \dots$) (die Monome in x).

Die Entwicklung von Funktionen in Basisfunktionen ist insbesondere wichtig bei der Berechnung von Molekülorbitalen (z.B. in der *linear combination of atomic orbitals* (LCAO-) Näherung).

Orthogonale Funktionen

Analog zu den bekannteren Vektorräumen $\mathbb{R}^2$ und $\mathbb{R}^3$ kann man für Funktionenräume mit Skalarprodukt die Funktionen einer vorgebenen Basis orthogonalisieren (z.B. mit dem Gram-Schmidt-Verfahren), so dass danach für die Basisfunktionen $g_i(x)$ gilt:

$$\langle g_i, g_k \rangle = \begin{cases} ||g_i||^2 & \text{für } j = i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad . \tag{2.5}$$

Man spricht dann von orthogonalen Funktionen. Für orthogonale Basisfunktionen wird die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten besonders einfach, da

$$\langle f, g_i \rangle = \sum_j c_j \langle g_j, g_i \rangle = c_i ||g_i||^2 \quad , \tag{2.6}$$

so dass man die Koeffizienten c_i berechnen kann als:

$$c_i = \frac{\langle f, g_i \rangle}{||g_i||^2} \tag{2.7}$$

Beispiel: Eine orthogonale Basis für die Menge der quadratintegrierbaren Funktionen im Definitionsbereich $[-1, +1]$ sind die Legendre-Polynome[1]:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \Big[(x^2 - 1)^n \Big] \qquad \text{mit } n = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.8}$$

Die ersten Legendre-Polynome sind:

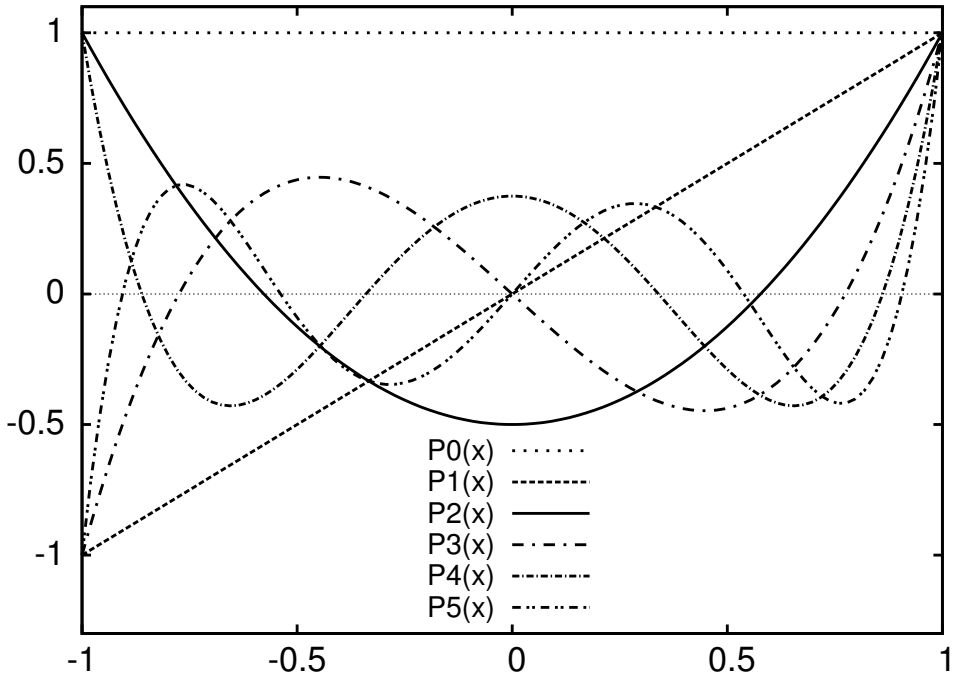
$$P_0(x) = 1 \qquad P_1(x) = x$$
$$P_2(x) = \frac{1}{2}\Big(3x^2 - 1\Big) \qquad P_3(x) = \frac{1}{2}\Big(5x^3 - 3x\Big)$$
$$P_4(x) = \frac{1}{8}\Big(35x^4 - 30x^2 + 3\Big) \qquad P_5(x) = \frac{1}{8}\Big(63x^5 - 70x^3 + 15x\Big)$$

Für die Skalarprodukte zwischen Legendre-Polynomen erhält man:

$$\int_{-1}^{+1} P_n(x)\, P_m(x) dx = \begin{cases} \dfrac{2}{2n+1} & \text{für } m = n \\ 0 & \text{für } m \neq n \end{cases} \quad . \tag{2.9}$$

Sucht man z.B. das Polynom von maximalem Grad 3, das die Funktion $\sin(x)$ im Interval $[-1, +1]$ am besten annähert, kann man

[1] Nach Adrien-Marie Legrendre, 1752–1833.



a) auf herkömmlichen Wege die Koeffizienten für

$$\sin(x) \approx \sum_{k=0}^{3} a_k x^k \tag{2.10}$$

durch Minimierung des Integrals über die Fehlerquadrate

$$F = \int_{-1}^{+1} \Big(\sum_{k=0}^{3} a_k x^k - \sin(x) \Big)^2 \, dx \tag{2.11}$$

bestimmen; dies führt auf ein lineares Gleichungssystem:

$$\frac{dF}{da_j} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \int_{-1}^{+1} 2x^j \Big(\sum_{k=0}^{3} a_k x^k - \sin(x) \Big) \, dx = 0 \tag{2.12}$$

$$\Longleftrightarrow \quad \sum_{k=0}^{3} B_{jk} a_k = b_j \tag{2.13}$$

mit

$$B_{jk} = \int_{-1}^{+1} 2x^{j+k} dx = \left. \frac{2x^{j+k+1}}{j+k+1} \right|_{-1}^{+1} = \frac{2(1+(-1)^{j+k})}{j+k+1} \tag{2.14}$$

$$b_j = \int_{-1}^{+1} 2x^j \sin(x) dx = \begin{cases} 2[-\cos(x)]_{-1}^{+1} \\ 2[\sin(x) - x\cos(x)]_{-1}^{+1} \\ 2[2x\sin(x) - (x^2-2)\cos(x)]_{-1}^{+1} \\ 2[(3x^2-6)\sin(x) - (x^3-6x)\cos(x)]_{-1}^{+1} \end{cases} \tag{2.15}$$

man erhält:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 4/3 & 0 \\ 0 & 4/3 & 0 & 4/5 \\ 4/3 & 0 & 4/5 & 0 \\ 0 & 4/5 & 0 & 4/7 \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1.20467\ldots \\ 0 \\ 0.70839\ldots \end{pmatrix} \tag{2.16}$$

Die Lösung des linearen Gleichungssystems liefert die Koeffizienten a_i. Man findet:

$$\sin(x) \approx 0.998x - 0.1576x^3 \tag{2.17}$$

b) oder $\sin(x)$ in Legendre-Polynomen entwickeln; dies führt für die Koeffizienten direkt zu dem Ausdruck:

$$\sin(x) \approx \sum_{i=0}^{3} c_k P_k(x) \quad \Longrightarrow c_k = \frac{2k+1}{2} \int_{-1}^{+1} P_k(x) \sin(x)\, dx \tag{2.18}$$

$$c_0 = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} \sin(x)\,dx = -\frac{1}{2}\Big[\cos(x)\Big]_{-1}^{+1} = 0$$

$$c_1 = \frac{3}{2}\int_{-1}^{+1} x\sin(x)\,dx = \frac{3}{2}\Big[-x\cos(x)+\sin(x)\Big]_{-1}^{+1} = 0.9035\ldots$$

$$c_2 = \frac{5}{2}\int_{-1}^{+1} \frac{1}{2}(3x^2-1)\sin(x)\,dx$$

$$= \frac{5}{4}\Big[(-3x^2+7)\cos(x)+6x\sin(x)\Big]_{-1}^{+1} = 0$$

$$c_3 = \frac{7}{2}\int_{-1}^{+1} \frac{1}{2}(5x^3-3x)\sin(x)\,dx$$

$$= \frac{7}{4}\Big[(-5x^3+33x)\cos(x)+(15x^2-33)\sin(x)\Big]_{-1}^{+1} = -0.063\ldots$$

Man erhält als Näherung für $\sin(x)$:

$$\sin(x) \approx 0.9035P_1(x) - 0.063P_3(x) \approx 0.998x - 0.1576x^3 \qquad (2.19)$$

Im Intervall $[-1,+1]$ ist der Fehler dieser Näherung $< 1\cdot 10^{-3}$ (für die Taylor-Entwicklung bis zur selben Potenz $\sin(x) \approx x - \frac{x^3}{3!}$ ist der Fehler bei $x = \pm 1$ bereits $8\cdot 10^{-3}$).

Beide Wege führen zum selben Ergebnis. Häufig läßt sich jedoch mit orthogonalen Polynomen leichter rechnen.

2.2.1 Fourierreihen und Fouriertransformation

Die periodischen, stückweise stetigen und differenzierbaren Funktionen mit einer Periode T, für die $f(x+T) = f(x)$ ist, bilden ebenfalls einen Vektorraum. Ein geeignetes Skalarprodukt für diesen Raum ist das Integral:

$$\langle f, g\rangle = \frac{2}{T}\int_{t_0}^{t_0+T} g(x)f(x)\,dx \quad .$$

(Wobei wegen der Periodizität der Funktionen das Ergebnis für $\langle f, g\rangle$ unabhängig vom t_0 ist.) Eine vollständige Basis für diesen Hilbertraum sind die Funktionen

$$\cos\left(\tfrac{k2\pi}{T}x\right) \qquad \text{und} \qquad \sin\left(\tfrac{k2\pi}{T}x\right) \quad \text{mit } k = 1, 2, 3, \ldots$$

zusammen mit der konstanten Funktion $\cos(0 \cdot x) = 1$. Jede periodische, stückweise stetige und differenzierbare Funktion mit der Periode T kann man demnach schreiben als

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \left[a_k \cos\left(\tfrac{k2\pi}{T}x\right) + b_k \sin\left(\tfrac{k2\pi}{T}x\right) \right] \tag{2.20}$$

mit

$$a_k = \langle f, \cos\left(\tfrac{k2\pi}{T}x\right)\rangle \qquad\qquad b_k = \langle f, \sin\left(\tfrac{k2\pi}{T}x\right)\rangle \ . \tag{2.21}$$

Diese Darstellung periodischer Funktionen bezeichnet man als trigonometrisches Polynom oder Fourierreihe (vgl. Vorlesung „Mathematik für Chemiker“) und die Koeffizienten als Fourierkoeffizienten.

Komplexe Fourierreihe:

Mit Hilfe komplexer Zahlen können die Kosinus- und Sinus-Funktionen umgeschrieben werden zu:

$$\cos(\omega x) = \frac{1}{2}\left(e^{+i\omega x} + e^{-i\omega x}\right) \qquad \text{und} \qquad \sin(\omega x) = \frac{1}{2i}\left(e^{+i\omega x} - e^{-i\omega x}\right) \tag{2.22}$$

Dies führt zu der komplexen Formulierung von Fourierreihen:

$$f(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \, e^{i\frac{k2\pi}{T}x} \tag{2.23}$$

mit

$$c_k = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(x) e^{-i\frac{k2\pi}{T}x} \, dx = \begin{cases} \frac{1}{2}(a_k - ib_k) & \text{für } k > 0 \\ \frac{1}{2}a_0 & \text{für } k = 0 \\ \frac{1}{2}(a_{|k|} + ib_{|k|}) & \text{für } k < 0 \end{cases} \tag{2.24}$$

Ob für eine gegebene Funktion oder Aufgabenstellung die reelle oder die komplexe Form der Fourierreihe geeigneter ist, hängt vom Einzelfall ab.

Fouriertransformation:

Lässt man die Periode T gegen unendlich gehen, kann man auf diese Weise auch nicht-periodische Funktionen darstellen. Bei diesem Grenzübergang wird aus den diskreten Fourierkoeffizienten c_k eine kontinuierliche Gewichtsfunktion $F(\omega)$:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega x} d\omega \qquad \text{mit} \qquad F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i\omega x} dx \tag{2.25}$$

Die Gewichtsfunktion $F(\omega)$ bezeichnet man als die Fouriertransformierte oder das Spektrum der Ursprungsfunktion $f(x)$. Fouriertransformation spielen in vielen Bereichen der Spektroskopie eine wichtige Rolle (z.B. FTIR — Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie).

Beispiel: Wir betrachten die Funktion $f(t) = Ae^{-b|t|}\cos(ct)$, die z.B. eine Messgrösse als Funktion der Zeit angeben könnte. Für die Fouriertransformierte erhält man:

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-b|t|}\cos(ct) e^{-i\omega t}\, dt \tag{2.26}$$

$$= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\infty} e^{-bt}\cos(-ct) e^{+i\omega t}\, dt + \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\infty} e^{-bt}\cos(ct) e^{-i\omega t}\, dt \tag{2.27}$$

$$= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\infty} e^{-bt} \frac{1}{2}\Big(e^{ict} + e^{-ict}\Big)\Big(e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}\Big)\, dt \tag{2.28}$$

$$= \frac{A}{2\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\infty} e^{-(b+ic+i\omega)t} + e^{-(b-ic+i\omega)t} + e^{-(b+ic-i\omega)t} + e^{-(b-ic-i\omega)t}\, dt \tag{2.29}$$

$$= \frac{A}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{b+ic+i\omega} + \frac{1}{b-ic+i\omega} + \frac{1}{b+ic-i\omega} + \frac{1}{b-ic-i\omega}\right) \tag{2.30}$$

$$= \frac{A}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{b}{b^2+(c+\omega)^2} + \frac{b}{b^2+(c-\omega)^2}\right) \tag{2.31}$$

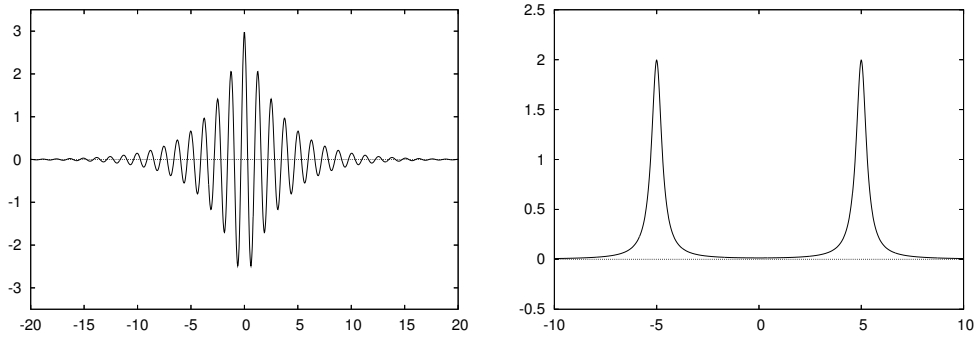


Abbildung 2.1: Links: $f(t) = 3e^{-0.3|t|}\cos(5t)$ (das "Signal"); Rechts: die Fouriertransformierte $F(\omega) = \frac{1.5}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{0.3}{0.9+(5+\omega)^2} + \frac{0.3}{0.9+(5-\omega)^2}\right)$ (das "Spektrum").

Beweis zur Fouriertransformation Gl. (2.25): Mit der Frequenz $\omega_k = k2\pi/T$, dem Abstand der Frequenzen $h = \omega_k - \omega_{k-1} = 2\pi/T \Leftrightarrow \pi/h = T/2$ und der Wahl $t_0 = -\pi/h$ können die Koeffizienten c_k geschrieben als:

$$c_k = \frac{h}{2\pi} \int_{-\pi/h}^{\pi/h} f(x) e^{-i\omega_k x}\, dx \tag{2.32}$$

Definiert man nun

$$F(\omega_k) = \frac{\sqrt{2\pi}}{h} c_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi/h}^{\pi/h} f(x) e^{-i\omega_k x} dx \ , \tag{2.33}$$

kann Gl. (2.23) umgeschrieben werden zu

$$f(x) = \frac{h}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F(\omega_k) e^{i\omega_k x} \tag{2.34}$$

Bildet man nun den Grenzwert für $h \to 0$ geht die Summe über immer kleinere Intervalle in das Integral über und man erhält:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{T\to\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F(\omega_k) e^{i\omega_k x}\, h = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega x}\, d\omega \tag{2.35}$$

mit

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-i\omega x} dx \quad . \tag{2.36}$$

2.3 Rechnen mit Operatoren

2.3.1 Abbildungen von Funktionen

In Abschnitt 1.2 hatten wir mit Hilfe von Matrizen Abbildungen von Vektoren auf Vektoren (desselben oder eines anderen Vektorraumes) beschrieben. Operatoren beschreiben Abbildungen von Funktionen auf andere Funktionen.[2]

Operator (Definition 2.3) *Eine Abbildung $\hat{A}$, die jeder Funtion f aus einer Definitionsmenge $\mathcal{D}$ eindeutig eine Funktion g aus einer Wertemenge $\mathcal{W}$ zuordnet, heißt Operator:*

$$\hat{A} : \mathcal{D} \to \mathcal{W}; \quad f \longmapsto g = \hat{A} f$$

Notation: Wir verwenden in dieser Vorlesung die Konvention, dass Operatoren mit einem Hut als Akzent kenntlich gemacht werden. (Wir hatten diese Konvention schon in Abschnitt 1.3 für Symmetrieoperationen verwendet.)

Beispiele:

- Ableitungsoperator: $\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$

$$\hat{D}_x f(x) = \frac{df(x)}{dx}$$

[2]Wir verwenden hier den Begriff eines Operators in einer eingeschränkten Form, die jedoch die wichtigsten in der Chemie und Physik auftretenden Fälle abdeckt. Allgemeiner kann man einen Operator auch definieren als eine Vorschrift, die aus einem gegebenen Objekt neues Objekt bildet. Dies allgemeinere Definition wird insbesondere für Rechenoperationen in der Informatik verwendet.

- Multiplikation mit einer anderen Funktion: $\hat{G} = G(x)$

$$\hat{G}f(x) = G(x)f(x)$$

- Verkettung (Hintereinanderausführung) mit einer anderen Funktion: $\hat{H} = H\circ$

$$\hat{H}f(x) = (H \circ f)(x) = H(f(x))$$

- Integraloperatoren: $\hat{K}(y,x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, K(y,x)$

$$\hat{K}f(x) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx\, K(x,y)f(x) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} K(x,y)f(x)\, dx$$

- Symmetrieoperationen:
  - Spiegelung an XY-Ebene:

$$\hat{\sigma}_{xy}f(x,y,z) = f(x,y,-z)$$

  - Drehung um θ um Z-Achse:

$$\hat{C}_Z(\theta)f(x,y,z) = f(x\cos\theta - y\sin\theta, y\cos\theta + x\sin\theta, z)$$

- weitere Differentialoperatoren:

$$\hat{\vec{\nabla}}f(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x} \\ \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial y} \\ \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial z} \end{pmatrix} \quad \text{Nabla-Operator} \tag{2.37}$$

$$\hat{\Delta}f(\vec{r}) = \frac{\partial^2 f(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f(\vec{r})}{\partial z^2} \quad \text{Laplace-Operator} \tag{2.38}$$

  Der Laplace-Operator[3] kann als das Skalarprodukt des Nabla-Operators[4] mit sich selbst aufgefasst werden. Man findet daher als alternative Schreibweisen:

$$\hat{\Delta} = \hat{\vec{\nabla}} \cdot \hat{\vec{\nabla}} = \hat{\vec{\nabla}}^2 \tag{2.39}$$

[3] Nach Pierre-Simon Laplace, 1749-1827.
[4] Nach dem griechischen Wort *nábla* (Harfe).

Lineare Operatoren (Definition 2.4) *Man bezeichnet einen Operator $\hat{A}$ als linear wenn gilt*

$$\hat{A}(af + bg) = a(\hat{A}f) + b(\hat{A}g) \ , \tag{2.40}$$

wobei f und g Funktionen aus dem Definitionsbereich von $\hat{A}$ und a und b Zahlen sind.

Die meisten der oben aufgeführten Beispiele sind lineare Operatoren. Lineare Operatoren spielen auch in der Quantenmechanik eine besondere Rolle: alle physikalischen Messgrößen wie Energie und Impuls (Masse mal Geschwindigkeit) werden dort durch lineare Operatoren beschrieben.

2.3.2 Rechenregeln für Operatoren

- Summen von Operatoren: $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$

  $$\hat{C}f = \hat{A}f + \hat{B}f$$

- Produkte von Operatoren: $\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B}$

  $$\hat{C}f = \hat{A}\Big(\hat{B}f\Big)$$

  Hierbei bedeutet $\hat{A}\Big(\hat{B}f\Big)$ die Hintereinanderausführung (Verkettung) der beiden Operationen $\hat{B}$ und $\hat{A}$ im Sinne von Abbildungen: zuerst wird $\hat{B}$ auf die Funktion f angewendet und dann $\hat{A}$ auf das Ergebnis von $\hat{B}f$. Die Operatoren werden also immer von rechts nach links "abgearbeitet".

- Beachte: ähnlich wie für Produkte von Matrizen gilt auch für Produkte von Operatoren kein Kommutativgesetz:

  $$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

  Beispiel: $\hat{A} = x$ und $\hat{B} = \frac{d}{dx}$

  $$\hat{A}\hat{B}f(x) = \Big(x\frac{d}{dx}\Big)f(x) = x\Big(\frac{d}{dx}f(x)\Big) = x \cdot f'(x)$$

  aber

  $$\hat{B}\hat{A}f(x) = \frac{d}{dx}\Big(x \cdot f(x)\Big) = 1 \cdot f(x) + x \cdot f'(x) = \Big(1 + x\frac{d}{dx}\Big)f(x)$$

Man bezeichnet die Differenz

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]$$

als Kommutator von $\hat{A}$ mit $\hat{B}$. Kommutatoren spielen in der Quantenmechanik (z.B. bei der Heisenbergschen Unschärferelation) eine wichtige Rolle. Für das obige Beispiel finden wir:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \left[x, \frac{d}{dx}\right] = x\frac{d}{dx} - \frac{d}{dx}x = x\frac{d}{dx} - \left(x\frac{d}{dx} + 1\right) = -1$$

Die folgenden Rechenregeln gelten im Allgemeinen nur für lineare Operatoren:

- Assoziativgesetz:
$$\hat{A}\Big(\hat{B}\hat{C}\Big) = \Big(\hat{A}\hat{B}\Big)\hat{C} = \hat{A}\hat{B}\hat{C}$$
- Distributivgesetze:
$$\Big(\hat{A} + \hat{B}\Big)\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}$$
$$\hat{C}\Big(\hat{A} + \hat{B}\Big) = \hat{C}\hat{A} + \hat{C}\hat{B}$$

Beispiele: $\hat{A} = \frac{d}{dx}, \hat{B} = x, \hat{C} = V(x)$

- $\hat{A}\Big(\hat{B}\hat{C}\Big) = \frac{d}{dx}\Big(x \cdot V(x)\Big) = V(x) + x \cdot V'(x) + x \cdot V(x) \cdot \frac{d}{dx}$
- $\Big(\hat{A}\hat{B}\Big)\hat{C} = \Big(1 + x \cdot \frac{d}{dx}\Big)V(x) = V(x) + x \cdot V'(x) + x \cdot V(x) \cdot \frac{d}{dx}$
- $\Big(\hat{A} + \hat{B}\Big)\hat{C} = \Big(\frac{d}{dx} + x\Big)V(x) = V'(x) + V(x)\frac{d}{dx} + xV(x)$
- $\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C} = \frac{d}{dx}V(x) + xV(x) = V'(x) + V(x)\frac{d}{dx} + xV(x)$
- $\hat{C}\Big(\hat{A} + \hat{B}\Big) = V(x)\Big(\frac{d}{dx} + x\Big) = V(x)\frac{d}{dx} + V(x)x = \hat{C}\hat{A} + \hat{C}\hat{B}$

Achtung: Beim Rechnen mit Operatoren muss man beachten dass diese noch auf Funktionen angewendet werden sollen! Daher , darf man z.B. bei $\hat{A}\hat{B}\hat{C} = \frac{d}{dx}\big(x \cdot V(x)\big) = V(x) + x \cdot V'(x) + x \cdot V(x) \cdot \frac{d}{dx}$ den letzten Term auf keinen Fall weglassen!
Denn: $\hat{A}\hat{B}\hat{C}f(x) = V(x)f(x) + xV'(x)f(x) + xV(x)f'(x)$

2.3.3 Darstellung linearer Operatoren durch Matrizen

Wie in Abschnitt 2.2 besprochen, kann man in einem Funktionenraum nach Einführung einer Basis die Elemente als Linearkombinationen der Basisfunktionen schreiben und anstatt mit den Funktionen selbst mit den Koeffizientenvektoren rechnen. Lineare Operatoren, deren Definitions- und Wertebereiche Funktionenräume sind, werden dann zu linearen Abbildungen von Vektoren auf Vektoren und können durch Matrizen dargestellt werden.

Beispiele:

- Im Abschnitt 1.2.2 hatten wir bereits die lineare Operation $\frac{d}{dx}$ im Raum der Polynome mit maximalen Grad 4

$$P(x) = \begin{pmatrix} x^0 & x^1 & x^2 & x^3 & x^4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix}$$

  durch eine Matrix dargestellt:

$$\mathbf{D}\left(\tfrac{d}{dx}\right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- In dem 2-dimensionalen Vektorraum aller Linearkombinationen der beiden d-Orbitale:

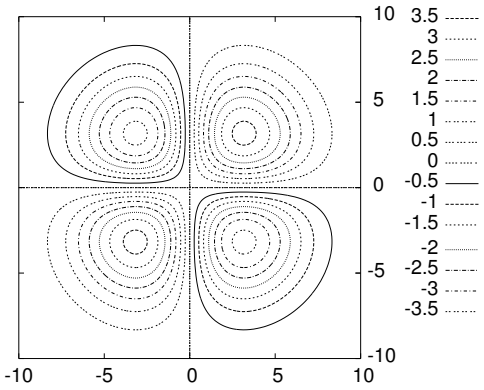
$$\begin{aligned} f_1(\vec{r}) &= d_{xy}(\vec{r}) = xy \cdot \exp(-\zeta \cdot r^2) = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \\ f_2(\vec{r}) &= d_{x^2-y^2}(\vec{r}) = \tfrac{1}{2}(x^2 - y^2) \cdot \exp(-\zeta \cdot r^2) = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \end{aligned}$$

  lassen sich Drehungen um die z-Achse im Uhrzeigersinn um den Winkel θ durch die Matrix

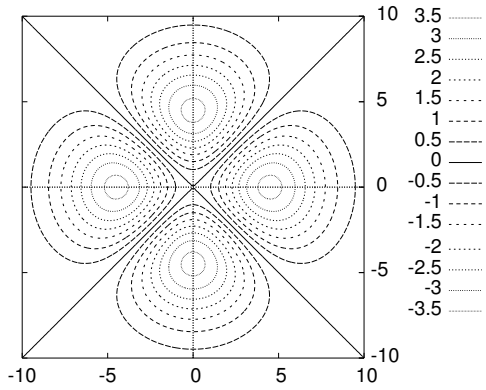
$$\mathbf{D}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) \\ -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) \end{pmatrix} \tag{2.41}$$

darstellen:

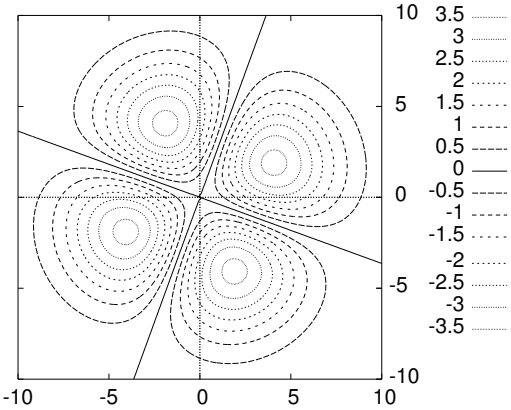
$$\begin{aligned}
\hat{C}_z(\theta) f_1(\vec{r}) &= f_1(\vec{r}\,') \qquad \text{mit} \quad \vec{r}\,' = \begin{pmatrix} x\cos\theta + y\sin\theta \\ -x\sin\theta + y\cos\theta \\ z \end{pmatrix} \\
&= (x\cos\theta + y\sin\theta)(-x\sin\theta + y\cos\theta) e^{-\zeta\cdot r^2} \\
&= (\cos^2\theta - \sin^2\theta) xy \cdot e^{-\zeta\cdot r^2} - \cos\theta\sin\theta(x^2 - y^2)\cdot e^{-\zeta\cdot r^2} \\
&= \cos(2\theta)\cdot xy\cdot e^{-\zeta\cdot r^2} - \sin(2\theta)\cdot \tfrac{1}{2}(x^2 - y^2)\cdot e^{-\zeta\cdot r^2} \\
&= \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +\cos(2\theta) \\ -\sin(2\theta) \end{pmatrix}
\end{aligned}$$



$f_1(\vec{r}) = xy \cdot \exp(-\zeta \cdot r^2)$,
Kontourplot in xy-Ebene



$f_2(\vec{r}) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \cdot \exp(-\zeta \cdot r^2)$,
Kontourplot in xy-Ebene



$$\hat{C}_z(20°) f_1 = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{D}(20°) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

Kontourplot in xy-Ebene

Zusammenfassung: Die Elemente der Darstellungsmatrix $\mathbf{A}$ eines linearen Operators $\hat{A}$ bestimmt man wie im obigen Beispiel indem man

1. den Operator $\hat{A}$ auf die Basisfunktionen f_i des Definitionsbereichs anwendet

2. und die Ergebnisse dann als Linearkombinationen der Basisfunktionen g_k des Wertebereichs ausdrückt:

$$\hat{A}f_i = \sum_k \mathbf{A}_{ki} g_k \tag{2.42}$$

Im obigen Beispiel waren Definitions- und Wertebereich gleich und für beide wurden die beiden Funktionen f_1 und f_2 als Basen verwendet. In einem solchen Fall erhält man die Elemente der Darstellungsmatrix direkt durch Koeffizientenvergleich:

$$\hat{C}_Z(\theta)f_1 = \cos(2\theta)f_1 - \sin(2\theta)f_2 = f_1 D_{11}(\theta) + f_2 D_{21}(\theta)$$
$$\hat{C}_Z(\theta)f_2 = \sin(2\theta)f_1 + \cos(2\theta)f_2 = f_1 D_{12}(\theta) + f_2 D_{22}(\theta)$$

Ist im Wertebereich ein Skalarprodukt definiert (immer der Fall in Hilberträumen!) und sind die Basisfunktionen g_k orthonormal, erhält man die Matrixelemente einfach als Skalarprodukte:

$$\mathbf{A}_{ki} = \langle g_k, \hat{A}f_i \rangle \tag{2.43}$$

ies wird viel in der Quantenmechanik (Theorie der Chemischen Bindung!) verwendet.

Kapitel 3

Determinanten und lineare Gleichungssysteme

3.1 Determinanten

Die Determinante $\det \mathbf{A}$ einer quadratischen Matrix $\mathbf{A}$ ist eine Zahl, die bei der Berechnung der inversen Matrix $\mathbf{A}^{-1}$ auftritt und damit eine große Rolle bei der Lösung linearer Gleichungssysteme spielt. Wir schauen uns dazu als Beispiel eine 2×2-Matrix $\mathbf{A}$ an, für die wir die inverse Matrix $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{X}$ berechnen wollen:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

Dies führt auf das lineare Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} a_{11}x_{11} + a_{12}x_{21} &= 1 \\ a_{21}x_{11} + a_{22}x_{21} &= 0 \\ a_{11}x_{12} + a_{12}x_{22} &= 0 \\ a_{21}x_{12} + a_{22}x_{22} &= 1 \end{aligned}$$

Zur Lösung multiplitizieren wir die erste Zeile mit a_{22} und die zweite Zeile mit $-a_{12}$ und addieren beide Zeilen, um eine Gleichung zu erhalten, die nur von der Unbekannten x_{11} abhängt:

$$a_{22}\big(a_{11}x_{11} + a_{12}x_{21}\big) - a_{12}\big(a_{21}x_{11} + a_{22}x_{21}\big) = \big(a_{22}a_{11} - a_{12}a_{21}\big)x_{11} \quad = \quad a_{22}$$

Auf ähnliche Weise eliminieren wir auch in den übrigen Gleichungen jeweils eine Variable:

$$
\begin{aligned}
a_{11}\big(a_{21}x_{11} + a_{22}x_{21}\big) - a_{21}\big(a_{11}x_{11} + a_{12}x_{21}\big) &= \big(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}\big)x_{21} = -a_{21} \\
a_{22}\big(a_{11}x_{12} + a_{12}x_{22}\big) - a_{12}\big(a_{21}x_{12} + a_{22}x_{22}\big) &= \big(a_{22}a_{11} - a_{21}a_{12}\big)x_{12} = -a_{12} \\
a_{11}\big(a_{21}x_{12} + a_{22}x_{22}\big) - a_{21}\big(a_{11}x_{12} + a_{12}x_{22}\big) &= \big(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{12}\big)x_{22} = a_{11}
\end{aligned}
$$

In allen vier Gleichungen tritt der gleiche Vorfaktor $\big(a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}\big)$ vor den gesuchten Unbekannten auf. Diese Zahl bezeichnen wir als die Determinante der 2×2-Matrix $\mathbf{A}$:

$$\det \mathbf{A} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} \tag{3.2}$$

Nur wenn $\det \mathbf{A} \neq 0$ ist, hat das Gleichungssystem eine eindeutige Lösung und es existiert eine Matrix $\mathbf{A}^{-1}$:

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{X} = \frac{1}{\det \mathbf{A}} \begin{pmatrix} a_{22} & -a_{12} \\ -a_{21} & a_{11} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

Ist die Determinante Null, dann sind die beiden Zeilenvektoren der Matrix $\mathbf{A}$ linear abhängig, denn

$$a_{22}\big(a_{11}, a_{12}\big) - a_{12}\big(a_{21}, a_{22}\big) = \big(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}, 0\big) = \big(\det \mathbf{A}, 0\big) \ .$$

Also

$$\det \mathbf{A} = 0 \quad \Longrightarrow \quad a_{22}\big(a_{11}, a_{12}\big) - a_{12}\big(a_{21}, a_{22}\big) = (0, 0) \ .$$

Auch die beiden Spaltenvektoren sind dann linear abhängig, denn es ist auch:

$$a_{22}\begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \end{pmatrix} - a_{21}\begin{pmatrix} a_{12} \\ a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{22}a_{11} - a_{21}a_{12} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \det \mathbf{A} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Also

$$\det \mathbf{A} = 0 \quad \Longrightarrow \quad a_{22}\begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \end{pmatrix} - a_{21}\begin{pmatrix} a_{12} \\ a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Die Determinante sagt damit einiges über eine Matrix bzw. ein lineares Gleichungssystem, das durch eine Matrix dargestellt wird (s. Abschnitt 3.2), aus. Das Konzept der Determinanten läßt sich auf größere quadratische Matrizen verallgemeinern.

3.1.1 Definition und grundlegende Eigenschaften

Zur Definition von Determinanten für allgemeine $n \times n$-Matrizen verwenden wir Permutationen der Indezes.

Permutationen (Definition 3.1) *Unter Permutationen verstehen wir die unterscheidbaren Anordnungen einer geordneten Menge von Elementen, die durch Vertauschung ihrer Elemente aus der Anfangsanordnung erzeugt werden können.*

Zum Beispiel gibt es für die Zahlen von 1 bis 3 die sechs Permutationen:

$$123, \quad 213, \quad 231, \quad 321, \quad 312, \quad 132$$

Allgemein gibt es für eine Menge aus n unterscheidbaren Elementen $n!$ Permutationen P_i (mit $i = 1, \ldots n!$) die durch Hintereinanderausführung von Paarvertauschungen erhalten werden können. Dabei kann eine Permutation durch unterschiedliche Kombinationen von Paarvertauschungen erhalten werden. Für jede Permutation ist jedoch eindeutig, ob sie durch eine gerade oder eine ungerade Anzahl von Paarvertauschungen aus der Anfangsanordnung erhalten wird. Man definiert die Parität und das Signum, $\mathrm{sgn}(P_i)$ von Permutationen:

Parität und Signum (Definition 3.2) *Eine Permutation P_i hat eine* gerade *Parität und $\mathrm{sgn}(P_i) = +1$, wenn sie durch eine* gerade *Anzahl von Paarvertauschungen erhalten wird und* ungerade *Parität und $\mathrm{sgn}(P_i) = -1$, wenn sie durch eine* ungerade *Anzahl von Paarvertauschungen erhalten wird.*

In dem obigen Beispiel haben die Permutationen 123, 231 und 312 gerade und die Permutationen 213, 321 und 132 ungerade Parität. Bei der Definition von Determinanten für allgemeine $n \times n$-Matrizen werden die Permutationen der Spalten- oder Zeilen-Indezes von 1 bis n verwendet.

Leibniz-Formel (Definition 3.3) *Für eine allgemeine $n \times n$-Matrix wird die Determinante durch die Leibniz-Formel definiert:*

$$\det \mathbf{A} = \left|\mathbf{A}\right| = \sum_{i=1}^{n!} \mathrm{sgn}(P_i)\; a_{1,P_i(1)} \cdot a_{2,P_i(2)} \cdot \ldots \cdot a_{n,P_i(n)} \qquad (3.4)$$

dabei bedeutet:

- P_i: *die* i*-te der* $n!$ *möglichen Permutationen der Spaltenindezes von 1 bis* n
- $P_i(j)$: *die Zahl, die bei der* i*-ten Permutation an der* j*-ten Position zu stehen kommt.*
- $\mathrm{sgn}(P_i)$: *Signum oder Parität der Permutation* P_i

In Gleichung 3.4 wurden die Permutationen auf die Spaltenindezes angewendet. Man kann alternativ die Zeilenindezes permutieren und erhält dann offensichtlich die Determinante der transponierten Matrix:

$$\det \mathbf{A}^T = \sum_{i=1}^{n!} \mathrm{sgn}(P_i)\ a_{P_i(1),1} \cdot a_{P_i(2),2} \cdot \ldots \cdot a_{P_i(n),n} \tag{3.5}$$

Man kann nun jedoch hergehen und in jedem Beitrag die Matrixelemente nach Zeilen- anstatt nach Spaltenindezes ordnen. Diese Umordnung entspricht dem Anwenden der zu P_i inversen Permutation P_i^{-1} (die die von P_i erzeugte Permutation gerade rückgängig macht) auf Zeilen- und Spaltenindezes:

$$\det \mathbf{A}^T = \sum_{i=1}^{n!} \mathrm{sgn}(P_i)\ a_{1,P_i^{-1}(1)} \cdot a_{2,P_i^{-1}(2)} \cdot \ldots \cdot a_{n,P_i^{-1}(n)}$$

Eine Permutation und ihre Umkehrpermutation haben die gleiche Parität, da sie die gleiche Anzahl von Paarvertauschungen erfordern. Da die Summe über alle Permutationen von n Zahlen genommen wird, ist es egal, ob über die Permutationen oder die Umkehrpermutationen summiert wird. Die Summe läuft über die selbe Menge nur in einer anderen Reihenfolge. Daher ist:

$$\begin{aligned} \det \mathbf{A}^T &= \sum_{i=1}^{n!} \mathrm{sgn}(P_i^{-1})\ a_{1,P_i^{-1}(1)} \cdot a_{2,P_i^{-1}(2)} \cdot \ldots \cdot a_{n,P_i^{-1}(n)} \\ &= \sum_{i=1}^{n!} \mathrm{sgn}(P_i)\ a_{1,P_i(1)} \cdot a_{2,P_i(2)} \cdot \ldots \cdot a_{n,P_i(n)} = \det \mathbf{A} \end{aligned}$$

Determinanten transponierter Matrizen (Satz 3.1) *Transponierte Matrizen haben gleiche Determinanten:*

$$\det \mathbf{A}^T = \det \mathbf{A} \tag{3.6}$$

Daher gelten Rechenregeln, die für die Zeilen von Determinanten gezeigt wurden, auch für die Spalten und umgekehrt.

Betrachten wir nun die Determinante einer Matrix, bei der die Zeilen j und k (mit $j < k$) vertauscht wurden:

$$\begin{aligned}
\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{k1} & a_{k2} & \dots & a_{kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \dots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} &= \sum_{i=1}^{n!} \operatorname{sgn}(P_i)\; a_{1,P_i(1)} \cdot a_{2,P_i(2)} \\
&\qquad \times a_{k,P_i(j)} \cdot \ldots \cdot a_{j,P_i(k)} \cdot \ldots \cdot a_{n,P_i(n)} \\
&= \sum_{i=1}^{n!} -\operatorname{sgn}(P_i')\; a_{1,P_i'(1)} \cdot a_{2,P_i'(2)} \\
&\qquad \times a_{j,P_i'(j)} \cdot a_{k,P_i'(k)} \cdot \ldots \cdot a_{n,P_i'(n)} \\
&= -\det \mathbf{A}
\end{aligned}$$

Man erhält auf der rechten Seite für die Permutation P_i ein Produkt von Matrixelementen, das in der Determinante der ursprüngliche Matrix im Beitrag einer anderen Permutation P_i' auftritt, die man als Hintereinanderausführung $P_i T_{jk}$ der Paarvertauschung T_{jk} der Elemente j und k und der Permutation P_i erhält. Da sich die Permutationen P_i' von P_i in genau einer Paarvertauschung unterscheidet, hat sie das negative Signum $\operatorname{sgn}(P_i') = -\operatorname{sgn}(P_i)$. Die Menge aller Hintereinanderausführungen $P_i\ T_{jk}$ ergibt wieder die Menge aller Permutationen, nur in einer anderen Reihenfolge.[1] Da über alle Permutationen summiert wird und das Ergebnis von der Reihenfolge Summation unabhängig ist, erhält man $-\det \mathbf{A}$ als Ergebnis.

[1] Diese Eigenschaft von Permutationen wird hier aus Platzgründen ohne Beweis angenommen.

Satz 3.2 *Vertauscht man in einer Determinante zwei Zeilen (oder Spalten), dann wechselt die Determinante das Vorzeichen, bleibt ansonsten aber unverändert.*

Hat eine Determinante zwei identische Zeilen, dann ändert das Vertauschen dieser Zeilen die Determinante nicht. Gleichzeitig müsste sich jedoch nach dem letzten Satz das Vorzeichen umdrehen, also ist:

$$\det \mathbf{A} = -\det \mathbf{A} \qquad \Rightarrow \qquad \det \mathbf{A} = 0 \tag{3.7}$$

Satz 3.3 *Die Determinante einer quadratischen Matrix mit zwei identischen Zeilen (Spalten) ist Null.*

3.1.2 Laplacescher Entwicklungssatz

Zum Ausrechnen von Determinanten ist die Leibniz-Formel, Gl. (3.4), unhandlich. Verfahren zur Berechnung von Determinanten gehen meist vom Laplaceschen Entwicklungssatz aus, der hier ohne Beweis angegeben werden soll. Dazu führen wir zunächst den Begriff der Untermatrix ein: Für eine quadratische $n \times n$-Matrix $\mathbf{A}$ wollen wir unter $\mathbf{A}_{ij}$ die $(n-1) \times (n-1)$-Untermatrix verstehen, die man durch Streichen der i-ten Zeile und j-ten Spalte in $\mathbf{A}$ erhält:

$$\mathbf{A}_{ij} = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cancel{a_{i1}} & \cancel{\dots} & \cancel{a_{ij}} & \cancel{\dots} & \cancel{a_{in}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nj} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \tag{3.8}$$

Die Determinanten der Untermatrizen $\det \mathbf{A}_{ij} = |\mathbf{A}_{ij}|$ werden auch als Unterdeterminaten bezeichnet.

Laplacescher Entwicklungssatz (Satz 3.4) *Die Determinante einer quadratischen $n \times n$-Matrix $\mathbf{A}$ ist gleich der Summe über eine Spalte*

$$\det \mathbf{A} = \sum_{j=1}^{n} (-1)^{i+j} \, a_{ij} \, \det \mathbf{A}_{ij} \quad \textit{(Entwicklung nach } i\textit{-ter Spalte)} \tag{3.9}$$

oder über eine Zeile

$$\det \mathbf{A} = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i+j} \, a_{ij} \, \det \mathbf{A}_{ij} \quad \textit{(Entwicklung nach } j\textit{-ter Zeile)} \tag{3.10}$$

wobei summiert wird über die Elemente der Spalte (Zeile) a_{ij} multipliziert mit den Unterdeterminanten $\det \mathbf{A}_{ij}$ und dem Vorzeichenfaktor $(-1)^{i+j}$.

Für eine 3×3-Matrix erhält man zum Beispiel:

$$\begin{aligned}
\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} &= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{31} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \\
&= a_{11}\big(a_{22}a_{33} - a_{32}a_{23}\big) - a_{21}\big(a_{12}a_{33} - a_{32}a_{13}\big) \\
&\quad + a_{31}\big(a_{12}a_{23} - a_{22}a_{13}\big)
\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis kann man gut in einem graphischen Schema darstellen.

Regel von Sarrus (Satz 3.5) *: Bei einer 3×3-Determinante werden die ersten beiden Spalten noch einmal rechts neben die Determinate geschrieben und für die sechs von links nach rechts laufenden Diagonalen jeweils die Pro-*

dukte der drei darauf befindlichen Matrixelemente gebildet.

$$\det \mathbf{A} = \begin{array}{ccc} + & + & + \\ \searrow & \searrow & \searrow \\ a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \\ \nearrow & \nearrow & \nearrow \\ - & - & - \end{array} \begin{array}{cc} a_{11} & a_{12} \\ \searrow & \searrow \\ a_{21} & a_{22} \\ \nearrow & \nearrow \\ a_{31} & a_{32} \end{array} \tag{3.11}$$

$$\begin{aligned} =& +a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} \\ & -a_{31}a_{22}a_{13} - a_{32}a_{23}a_{11} - a_{33}a_{21}a_{12} \end{aligned}$$

Um das Ergebnis der Determinante zu erhalten werden die Produkte für die drei nach unten laufenden Diagonalen (⟶) addiert und die Produkte für die drei nach oben laufenden Diagonalen (⟶) subtrahiert.

Dieses Ergebnis läßt sich *nicht* auf größere Determinanten verallgemeinern, aber auf den Fall von 2×2-Determinaten vereinfachen:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ \searrow & \nearrow \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = +a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12} \tag{3.12}$$

3.1.3 Eigenschaften von Determinanten, Rechengesetze

Satz 3.6 *Einen gemeinsamen Faktor aller Elemente einer Zeile (Spalte) kann man vor die Determinante schreiben:*

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda a_{i1} & \lambda a_{i2} & \dots & \lambda a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \lambda \cdot \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{3.13}$$

Um dies zu zeigen entwickelt man die Determinante auf der linken Seite von Gl. (3.13) nach der i-ten Zeile, so dass der Faktor λ vor die Summe gezogen werden kann:

$$\sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}\ \lambda a_{ij}\det\mathbf{A}_{ij} = \lambda\sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}\ a_{ij}\det\mathbf{A}_{ij} = \lambda\det\mathbf{A}$$

Satz 3.7 *Wenn alle Elemente einer Zeile (Spalte) einer Determinante aus zwei Summanden $a_{ij}+b_{ij}$ bestehen, dann ist die Determinante gleich der Summe der Determinante, die in dieser Zeile die Elemente a_{ij} enthält, und der Determinante, die in dieser Zeile die Elemente b_{ij} enthält:*

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{i1}+b_{i1} & \dots & a_{in}+b_{in} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{i1} & b_{i2} & \dots & b_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{3.14}$$

Auch dies kann man leicht zeigen indem man die Determinante nach der entsprechenden Zeile entwickelt:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{i1}+b_{i1} & \dots & a_{in}+b_{in} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} &= \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}(a_{ij}+b_{ij})\det\mathbf{A}_{ij} \\ &= \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}a_{ij}\det\mathbf{A}_{ij} + \sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}b_{ij}\det\mathbf{A}_{ij} \end{aligned}$$

Satz 3.8 *Eine Determinante ändert sich nicht, wenn man ein Vielfaches einer*

Zeile (Spalte) zu einer anderen Zeile (bzw. Spalte) addiert:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1}+\lambda a_{j1} & a_{i2}+\lambda a_{j2} & \dots & a_{in}+\lambda a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \dots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{3.15}$$

$$\begin{aligned} &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \dots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} + \lambda \cdot \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \dots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{j1} & a_{j2} & \dots & a_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \\ &= \det \mathbf{A} + \lambda \cdot 0 = \det \mathbf{A} \end{aligned}$$

Satz 3.9 *Für eine Dreiecksmatrix ist die Determinante gleich dem Produkt der Diagonalelemente:*

$$\det \mathbf{A} = \prod_{i=1}^{n} a_{ii} \quad \textit{wenn } \mathbf{A} \textit{ eine Dreiecksmatrix} \tag{3.16}$$

Zum Beweis entwickelt man eine n-reihige obere Dreiecksmatrix nach der ersten Spalte:

$$\det \mathbf{A} = \sum_{j=1}^{n} (-1)^{1+j} a_{j1} \det \mathbf{A}_{j1} = a_{11} \det \mathbf{A}_{11} \tag{3.17}$$

Die Untermatrix $\mathbf{A}_{11}$ ist dann eine $n-1$-reihige obere Dreiecksmatrix. Unter der Annahme, dass Gl. (3.17) für $n-1$-reihige Matrizen gültig ist, gilt sie also auch für n-reihige Dreiecksmatrizen. Da sie für 1×1-Matrizen offensichtlich erfüllt ist, folgt durch Induktion, das Gl. (3.17) für Dreiecksmatrizen beliebiger Größe gilt. Untere Dreiecksmatrizen entwickelt man entsprechend nach der ersten Zeile.

Das einfache Ergebnis für die Determinante einer Dreiecksmatrix wird in der Praxis verwendet um Determinanten größerer Matrizen zu berechnen. Der Laplacesche Entwicklungssatz ist zum Ausrechnen von Determinanten zu aufwendig, wenn in den Determinanten nicht viele Nullen auftreten. Für größere Matrizen (als 3×3) bringt daher besser zunächst durch Zeilenvertauschungen (Vorzeichenwechsel beachten!) und die Addition von Vielfachen einer Zeile zu anderen Zeilen auf Dreiecksform und wendet dann Gleichung (3.16) an.

Produktsatz für Determinaten (Satz 3.10) *Für Produkte zweier $n \times n$-Matrizen $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ gilt:*

$$\det\left(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}\right) = \det \mathbf{A} \cdot \det \mathbf{B} \tag{3.18}$$

Der Beweis dieses Satzes soll hier aus Platzgründen nicht vorgeführt werden. Aus dem letzten Satz folgt unmittelbar:

Satz 3.11 *Für eine reguläre Matrix $\mathbf{A}$ gilt:*

$$\det \mathbf{A} \neq 0 \qquad \textit{und} \qquad \det \mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{A}}$$

3.1.4 Geometrische Bedeutung von Determinanten

In $\mathbb{R}^2$ gibt der Betrag einer Determinante den Flächeninhalt des Parallelogrammes an, das von den beiden Spaltenvektoren aufgespannt wird (s. Abbild. 3.1):

$$\begin{aligned}\begin{vmatrix} a_x & b_x \\ a_y & b_y \end{vmatrix} &= a_x b_y - a_y b_x = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} +b_y \\ -b_x \end{pmatrix} \\ &= ||\vec{a}|| \cdot ||\vec{b}|| \cdot \cos(\gamma - 90^\circ) = ||\vec{a}|| \cdot ||\vec{b}|| \cdot \sin\gamma = ||\vec{a}|| \cdot h\end{aligned} \tag{3.19}$$

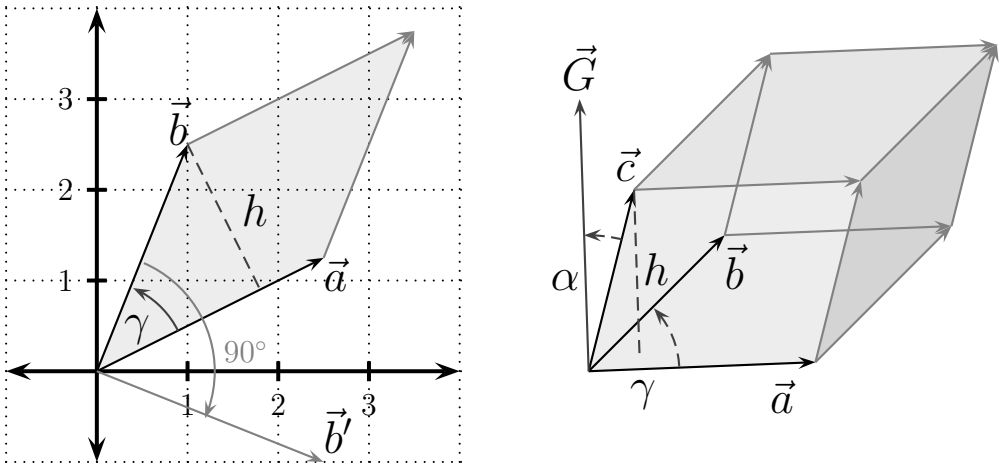


Abbildung 3.1: Geometrische Deutung einer 2×2-Determinante als Flächeninhalt eines Parallelogrammes (links) und einer 3×3-Determinante als Volumeninhalt eines Parallelepipeds (rechts).

Wobei γ der von den Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ eingeschlossene Winkel ist. Der Vektor $\binom{b_y}{-b_x} = \vec{b}'$ ist identisch mit dem Vektor, den man erhält, wenn $\vec{b}$ um $90°$ im Uhrzeigersinn um den Ursprung gedreht wird. Nach Einsetzen von $\cos(\gamma - 90) = \sin(\gamma)$ in den Ausdruck für das Skalarprodukt von $\vec{a}$ und $\vec{b}'$ erhält man gebräuliche Formeln für den Flächeninhalt eines Parallelogrammes.

Im dreidimensionalen Raum spannen drei linear unabhängige Vektoren ein Parallelepiped auf (s. Abbild. 3.1). Seinen Rauminhalt kann man nach der Formel "Höhe mal Grundfläche" berechnen, wobei die Grundfläche ein Parallelogramm ist. Der Rauminhalt ist identisch mit dem Betrag der Determinante mit diesen drei Spaltenvektoren:

$$\begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{vmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix}}_{\vec{G} = \vec{a} \times \vec{b}} \cdot \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} = \vec{G} \cdot \vec{c} = ||\vec{G}|| \cdot ||\vec{c}|| \cdot \cos\alpha \qquad (3.20)$$

$$= ||\vec{G}|| \cdot h = ||\vec{a}|| \cdot ||\vec{b}|| \cdot \sin\gamma \cdot ||\vec{c}|| \cdot \cos\alpha$$

Hierbei ist $\vec{G} = \vec{a} \times \vec{b}$ ein Vektor, der senkrecht auf der von den Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ aufgespannten Grundfläche steht (denn $\vec{a} \cdot \vec{G} = 0$ und $\vec{b} \cdot \vec{G} = 0$) und dessen Länge

dem Flächeninhalt der Grundfläche entspricht:

$$\begin{aligned}\left|\left|\begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix}\right|\right|^2 &= a_y^2 b_z^2 - 2a_y b_z a_z b_y + a_z^2 b_y^2 \\ &\quad + a_z^2 b_x^2 - 2a_z b_x a_x b_z + a_x^2 b_z^2 \\ &\quad + a_x^2 b_y^2 - 2a_x b_y a_y b_x + a_y^2 b_x^2 \\ &= (a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)(b_x^2 + b_y^2 + b_z^2) \\ &\quad - (a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z)(a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z) \\ &= ||\vec{a}||^2 \cdot ||\vec{b}||^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \\ &= ||\vec{a}||^2 \cdot ||\vec{b}||^2 - ||\vec{a}||^2 \cdot ||\vec{b}||^2 \cdot \cos^2 \gamma \\ &= ||\vec{a}||^2 \cdot ||\vec{b}||^2 \cdot (1 - \cos^2 \gamma) = ||\vec{a}||^2 \cdot |\vec{b}||^2 \cdot \sin^2 \gamma\end{aligned} \tag{3.21}$$

3.2 Lineare Gleichungssysteme

3.2.1 Matrixform linearer Gleichungssysteme

Unter einem linearen Gleichungssystem (kurz: LGS) verstehen wir eine Anzahl linearer Gleichungen mit mehreren Unbekannten, die gleichzeitig gelöst werden sollen:

$$\begin{aligned} 6x_1 + 4x_2 - 2x_3 &= 2 \\ x_1 - x_2 + 2x_3 &= -1 \\ -2x_2 + x_2 - 2x_3 &= 0 \end{aligned}$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems ist das Zahlentupel $\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ -2 \end{pmatrix}$, das alle Gleichungen gleichzeitig erfüllt. Für ein System aus m Gleichungen mit n Unbekannten lassen sich die Koeffizienten in einer $m \times n$-Matrix und die gesuchten Unbekannten und die rechte Seite als Spaltenvektoren anordnen:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 1 & -1 & 2 \\ -2 & 2 & -2 \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}} \underbrace{\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}}_{\vec{x}} = \underbrace{\begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}}_{\vec{b}}$$

Dadurch lassen sich viele Hilfsmittel aus dem Rechnen mit Matrizen auf lineare Gleichungssysteme anwenden. Ist zum Beispiel die Koeffizientenmatrix eine reguläre quadratische Matrix, kann man die Lösung des Gleichungssystems mithilfe der inversen Matrix ausdrücken:

$$\mathbf{A}\vec{x} = \vec{b} \quad \Longleftrightarrow \quad \vec{x} = \mathbf{A}^{-1}\vec{b} \quad \text{für } \det \mathbf{A} \neq 0 \tag{3.22}$$

Daraus folgt:

Satz 3.12 *Ein lineares Gleichungssystem aus n Gleichungen mit n Unbekannten, dessen Koeffizientenmatrix $\mathbf{A}$ regulär ist, hat für jede rechte Seite $\vec{b}$ eine eindeutige Lösung: $\mathbf{A}^{-1}\vec{b}$.*

Die Koeffizientenmatrix muss jedoch nicht regulär und auch nicht quadratisch sein. Es kann dann einer der folgenden drei Fälle auftreten:

- genau eine Lösung
- unendlich viele Lösungen
- keine Lösung; das Gleichungssystem ist widersprüchlich

Ein allgemein anwendbarer Weg um festzustellen welcher Fall vorliegt und die *Menge aller Lösungen* zu bestimmen wird in Abschnitt 3.2.4 vorgestellt.

3.2.2 Homogene und inhomogene Gleichungssysteme

Homogene und inhomogene Gleichungssysteme (Definition 3.4)
Gleichungssysteme deren rechte Seite Null ist, bezeichnet man als homogene Gleichungssysteme. Ist die rechte Seite verschieden von Null spricht man von inhomogenen Gleichungssystemen.

Für **homogene** lineare Gleichungssysteme gilt:

- Sie haben immer den Nullvektor als triviale Lösung: $\mathbf{A}\vec{0} = \vec{0}$.

- Gibt es nicht-triviale Lösungen, dann ist jede Linearkombination von Lösungsvektoren wieder eine Lösung:

$$\mathbf{A}\vec{x}_1 = 0 \text{ und } \mathbf{A}\vec{x}_2 = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{A}\big(c_1\vec{x}_1 + c_2\vec{x}_2\big) = 0 \tag{3.23}$$

- Die Lösungsmenge eines homogenen linearen Gleichungssystems mit n Unbekannten ist demnach ein Unterraum des $\mathbb{R}^n$ (oder $\mathbb{C}^n$). (Die Dimension dieses Unterraumes ist abhängig von der Koeffizientenmatrix.)

- Ist die Koeffizientenmatrix quadratisch und regulär, existiert nur die triviale Lösung und die Dimension des Lösungsraumes ist Null. Für eine quadratische Koeffizientenmatrix $\mathbf{A}$ erhält man nicht-triviale Lösungen $\vec{x} \neq 0$ nur wenn $\det \mathbf{A} = 0$ ist.

Für **inhomogene** lineare Gleichungssysteme gilt:

- Addiert man zu einer Lösung eines inhomogenen Gleichungssystem eine beliebige Lösung des homogenen Gleichungssystems mit der selben Koeffizientenmatrix hinzu, erhält man wieder eine Lösung des inhomogenen Gleichungssystems:

$$\mathbf{A}\vec{x}_0 = \vec{b} \quad \text{und} \quad \mathbf{A}\vec{x}_1 = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{A}\big(\vec{x}_0 + a\vec{x}_1\big) = \vec{b} \tag{3.24}$$

- Umgekehrt gilt auch: hat ein inhomogenes Gleichungssystem mehr als eine Lösung, dann ist die Differenz zweier Lösungen eine Lösung des entsprechenden homogenen Gleichungssystems:

$$\mathbf{A}\vec{x}_1 = \vec{b} \quad \text{und} \quad \mathbf{A}\vec{x}_2 = \vec{b} \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{A}\big(\vec{x}_1 - \vec{x}_2\big) = 0 \tag{3.25}$$

Allgemeine Lösung linearer Gleichungssysteme (Satz 3.13) *Die allgemeine Lösung eines inhomogenen linearen Gleichungssystems erhält man, indem man zu den Vektoren der Lösungsmenge des entsprechenden homogenen Gleichungssystems eine beliebige Lösung des inhomogenen Gleichungssystems addiert.*

3.2.3 Erweiterte Koeffizientenmatrix und elementare Zeilenumformungen

Um das Rechnen mit linearen Gleichungssystemen zu vereinfachen führen wir die erweiterte Koeffizientenmatrix ein, bei der die rechte Seite des Gleichungssystems als zusätzliche Spalte angefügt wird:

$$(\mathbf{Ab}) = \left(\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} & b_m \end{array}\right) \tag{3.26}$$

In dieser Kurzschreibweise werden die Unbekannten nicht mehr angegeben. Beispiel:

$$\begin{array}{rcl} 6x_1 + 4x_2 - 2x_3 &=& 2 \\ x_1 - x_2 + 2x_3 &=& -1 \\ -2x_2 + x_2 - 2x_3 &=& 0 \end{array} \quad \Longrightarrow \quad (\mathbf{Ab}) = \left(\begin{array}{ccc|c} 6 & 4 & -2 & 2 \\ 1 & -1 & 2 & -1 \\ -2 & 1 & -2 & 0 \end{array}\right) \tag{3.27}$$

Die Kurzschreibweise als erweiterte Koffizientenmatrix eignet sich insbesondere auch zur gleichzeitigen Lösung für mehrere rechte Seiten. Diese können einfach als zusätzliche Spalten angefügt werden. Beispiel:

$$(\mathbf{Ab}_1\mathbf{b}_2) = \left(\begin{array}{ccc|c|c} 6 & 4 & -2 & 2 & 5 \\ 1 & -1 & 2 & -1 & 3 \\ -2 & 1 & -2 & 0 & -3 \end{array}\right)$$

Elementare Zeilenumformungen (Satz 3.14) *Die Lösungsmenge eines linearen Gleichungssystems bleibt unverändert, wenn man eine der folgenden elementaren Zeilenumformungen anwendet:*

- *zwei Zeilen vertauscht*
- *eine Zeile mit einer von Null verschiedenen Zahl multipliziert*
- *zu einer Zeile ein Vielfaches einer anderen Zeile addiert*

Diese Operationen können auf effiziente Weise mit der erweiterten Koeffizientenmatrix ausgeführt werden, was die Schreibarbeit deutlich verringert.

3.2.4 Das Gauß-Jordan-Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme

Eine allgemeine Strategie zur Lösung linearer Gleichungssysteme ist es, die erweiterte Koeffizientenmatrix zunächst durch elementare Zeilenumformungen auf eine Stufen- oder Treppenform zu bringen:

$$\left(\begin{array}{cccccc|c} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & a_{24} & \dots & a_{2n} & b_2 \\ 0 & 0 & 0 & a_{34} & \dots & a_{3n} & b_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & a_{mn} & b_m \end{array}\right) \tag{3.28}$$

Zum Beispiel:

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 6 & 4 & -2 & 2 \\ 1 & -1 & 2 & -1 \\ -2 & 1 & -2 & 0 \end{array}\right) \begin{array}{l} \\ -\frac{1}{6}\cdot Z_1 \\ +\frac{2}{6}\cdot Z_1 \end{array} \Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 6 & 4 & -2 & 2 \\ 0 & -10/6 & 14/6 & -8/6 \\ 0 & 7/3 & -8/3 & 2/3 \end{array}\right) \begin{array}{l} \\ \\ +\frac{7}{5}\cdot Z_2 \end{array}$$

$$\Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 6 & 4 & -2 & 2 \\ 0 & -5/3 & 7/3 & -4/3 \\ 0 & 0 & 9/15 & -18/15 \end{array}\right) \begin{array}{l} \\ \cdot 3 \\ \cdot 15 \end{array} \Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 6 & 4 & -2 & 2 \\ 0 & -5 & 7 & -4 \\ 0 & 0 & 9 & -18 \end{array}\right)$$

Nach diesem Eliminationsschritt kann das Gleichungssystem in der Stufenform, beginnend mit der letzten Zeile, zeilenweise gelöst werden, wobei man jeweils die zuvor berechneten Lösungen der unteren Zeilen einsetzt (Rücksubstitution):

$$\begin{aligned} x_3 &= -18/9 = -2 \\ x_2 &= (-4 - 7x_3)/(-5) = 10/(-5) = -2 \\ x_1 &= (2 - 4x_2 + 2x_3)/6 = 6/6 = 1 \end{aligned}$$

Alternativ kann man die erweiterte Koeffizientenmatrix weiter vereinfachen, indem man zusätzlich auch möglichst viele Matrixelemente in der rechten oberen Hälfte eliminiert.

Das **Gauß-Jordan-Verfahren** ist ein Algorithmus mit dem die erweiterte Koeffizientenmatrix eines beliebigen Gleichungssystems auf eine normierte reduzie-

rte Stufenform gebracht werden kann:

$$\left(\begin{array}{cccccccccc|c} 1 & 0 & & & 0 & & & 0 & & & b_1 \\ 0 & 1 & & & 0 & & & 0 & & & b_2 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & & & 0 & & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & & & b_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & b_{k+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & b_n \end{array}\right) \tag{3.29}$$

Dies ist eine Stufenform, bei der zusätzlich in jeder Zeile die jeweils ersten von Null verschiedenen Elemente (die Kopfelemente) auf Eins gebracht und zusätzlich alle über diesen Kopfelementen angeordneten Matrixelemente eliminiert wurden. Um eine erweiterte Koeffizientenmatrix auf diese Form zu bringen geht man wie folgt vor:

1. Man wählt in der ersten Spalte ein von Null verschiedenes Element $a_{i1} \neq 0$ aus (falls $a_{11} \neq 0$, kann man das erste Elemente der ersten Zeile, a_{11}, wählen, muss aber nicht) und bringt es durch Zeilenvertauschungen in die erste Zeile. Dann teilt man alle Elemente der ersten Zeile durch das ausgewählte Kopfelement.

$$\left(\begin{array}{cccc|c|c} \boxed{2} & 4 & 16 & 6 & 0 & 2 \\ 1 & 2 & 8 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & 5 & 17 & 18 & 6 & -2 \\ 3 & 7 & 27 & 12 & 2 & 2 \end{array}\right) \begin{array}{l} \cdot\frac{1}{2} \\ \\ \\ \\ \end{array} \Leftrightarrow \left(\begin{array}{cccc|c|c} \boxed{1} & 2 & 8 & 3 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 8 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & 5 & 17 & 18 & 6 & -2 \\ 3 & 7 & 27 & 12 & 2 & 2 \end{array}\right)$$

2. Durch Zeilenaddition werden nun alle anderen Elemente der ersten Spalte auf Null gebracht:

$$\left(\begin{array}{cccc|c|c} \boxed{1} & 2 & 8 & 3 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 8 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & 5 & 17 & 18 & 6 & -2 \\ 3 & 7 & 27 & 12 & 2 & 2 \end{array}\right) \begin{array}{l} \\ -1 \cdot Z_1 \\ -1 \cdot Z_1 \\ -3 \cdot Z_1 \end{array} \Leftrightarrow \left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 2 & 8 & 3 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 9 & 15 & 6 & -3 \\ 0 & 1 & 3 & 3 & 2 & -1 \end{array}\right)$$

3. Dann wählt man in der zweiten Spalte ein Element $a_{i2} \neq 0$ einer tiefer (unter Zeile 1) stehenden Zeile aus, bringt es gegebenenfalls durch Zeilen-

vertauschungen in Zeile 2 und teilt Zeile 2 durch ihr Kopfelement:

$$\left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 2 & 8 & 3 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{3} & 9 & 15 & 6 & -3 \\ 0 & 1 & 3 & 3 & 2 & -1 \end{array}\right) \begin{array}{l} \\ \\ \Leftrightarrow \\ \cdot\frac{1}{3} \end{array} \left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 2 & 8 & 3 & 0 & 1 \\ 0 & \boxed{1} & 3 & 5 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 & 3 & 2 & -1 \end{array}\right)$$

4. Nun bringt man durch Zeilenaddition alle übrigen Elemente in der zweiten Spalte unter und über dem ausgewählten Kopfelement auf Null:

$$\left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 2 & 8 & 3 & 0 & 1 \\ 0 & \boxed{1} & 3 & 5 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 & 3 & 2 & -1 \end{array}\right) \begin{array}{l} -2 \cdot Z_2 \\ \\ \\ -1 \cdot Z_2 \end{array} \Leftrightarrow \left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 0 & 2 & -7 & -4 & 3 \\ 0 & 1 & 3 & 5 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \boxed{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{array}\right)$$

5. Dies wird solange fortgeführt, bis die normierte reduzierte Stufenform erreicht ist. Sollten dabei in einer Spalte bereits alle Elemente der tiefer liegenden Zeilen Null sein, geht man zur nächsten Spalte über.

$$\left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 0 & 2 & -7 & -4 & 3 \\ 0 & 1 & 3 & 5 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \boxed{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{array}\right) \begin{array}{l} -7 \cdot Z_3 \\ +5 \cdot Z_3 \\ \cdot(-1) \\ -2 \cdot Z_3 \end{array} \Leftrightarrow \left(\begin{array}{cccc|c|c} 1 & 0 & 2 & 0 & -4 & 3 \\ 0 & 1 & 3 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right)$$

6. Nun kann das Gleichungssystem nach den Kopfelementen — mit dem letzten beginnend — aufgelöst werden:

für $\mathbf{b}_1$:	bzw.	für $\mathbf{b}_2$:
$x_4 = 0$		$x_4 = 0$
$x_2 = -3x_3 + 2$		$x_2 = -3x_3 - 1$
$x_1 = -2x_3 - 4$		$x_1 = -2x_3 + 3$

Man erhählt für dieses Beispiel eine eindimensionale *Lösungsmanigfaltigkeit*, da eine Variable (x_3) frei wählbar ist.

Lösungsmenge eine lineares Gleichungssystems (Satz 3.15)
Hat die Koeffizientenmatrix für ein lineares Gleichungssystem aus n Gleichungen mit m Unbekannten in normierter reduzierter Stufenform die Struktur:

$$\left(\begin{array}{ccccccccccc|c} 1 & 0 & & & & 0 & & & 0 & & & b_1 \\ 0 & 1 & & & & 0 & & & 0 & & & b_2 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & & & & 0 & & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & & & & b_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & & b_{k+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & & b_n \end{array}\right), \tag{3.30}$$

dann gilt für die allgemeine Lösung des Gleichungssystems:

- *Ist eines der Elemente $b_{k+1}, \dots, b_n$ **nicht Null**, dann ist das Gleichungssystem widersprüchlich. Es gibt dann **keine** Lösung.*
- *Anderenfalls erhält man die allgemeine Lösung indem man das Gleichungssystem nach den k Kopfelementen auflöst. Die restlichen $m - k$ Unbekannten können frei gewählt werden. Die Lösungsmanigfaltigkeit ist $(m - k)$-dimensional.*

Das Gauß-Jordan-Verfahren ist auch dazu geeignet für eine reguläre quadratische Matrix $\mathbf{A}$ die inverse Matrix $\mathbf{A}^{-1}$ zu berechnen:

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}^{-1} \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{AX} = \mathbf{1} \tag{3.31}$$

Die erweiterte Koeffizientenmatrix für dieses Problem hat die Form: $(\mathbf{A}|\mathbf{1})$, wobei $\mathbf{1}$ eine Einheitsmatrix mit der selben Dimension wie $\mathbf{A}$ ist. Nach Überführung in die normierte reduzierte Stufenform hat die erweiterte Koeffizientenmatrix dann die Form $(\mathbf{1}|\mathbf{A}^{-1})$.

Beispiel: Wir betrachten nochmals die Matrix $\left(\begin{smallmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 1 & -1 & 2 \\ -2 & 2 & -2 \end{smallmatrix}\right)$:

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} 6 & 4 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 2 & -2 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 2/3 & -1/3 & 1/6 & 0 & 0 \\ 0 & -5/3 & 7/3 & -1/6 & 1 & 0 \\ 0 & 10/3 & -8/3 & 2/6 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

$$\Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 9/15 & 3/30 & 2/5 & 0 \\ 0 & 1 & -7/5 & 1/10 & -3/5 & 0 \\ 0 & 0 & 6/3 & 0 & 2 & 1 \end{array}\right) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 0 & 1/10 & -1/5 & -3/10 \\ 0 & 1 & 0 & 1/10 & 4/5 & 7/10 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1/2 \end{array}\right)$$

Probe:

$$\begin{pmatrix} 6 & 4 & -2 \\ 1 & -1 & 2 \\ -2 & 2 & -2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1/10 & -1/5 & -3/10 \\ 1/10 & 4/5 & 7/10 \\ 0 & 1 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{6+4}{10} & \frac{-6+16}{5} - 2 & \frac{-18+28}{10} - 1 \\ \frac{1-1}{10} & \frac{-1-4}{5} + 2 & \frac{-3-7}{10} + 1 \\ \frac{-2+2}{10} & \frac{2+8}{5} - 2 & \frac{6+14}{10} - 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Kapitel 4

Integralrechnung mit mehreren Veränderlichen

Wir betrachten in den folgenden Abschnitten Integrale von skalaren Funktionen, die jedem Element eines Definitionbereichs $\mathcal{D}$ (z.B. jedem Ort im Raum) eine Zahl zuweisen:

$$f : \mathcal{D} \subseteq \mathbb{R}^n \to \mathcal{W} \subseteq \mathbb{R}; \quad \vec{x} \mapsto f(\vec{x})$$

oder mehrkomponentige Vektorfunktionen, die jedem Element des Wertebereichs einen Vektor zuweisen:

$$\vec{f} : \mathcal{D} \subseteq \mathbb{R}^n \to \mathcal{W} \subseteq \mathbb{R}^n; \quad \vec{x} \mapsto \vec{f}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} f_1(\vec{x}) \\ f_2(\vec{x}) \\ \vdots \\ f_n(\vec{x}) \end{pmatrix} \quad .$$

Solche mehrkomponentigen Funktionen werden auch als Vektorfunktionen oder Vektorfelder bezeichnet. Sie werden in der Physik z.B. zur Beschreibung elektrischer oder magnetischer Felder oder Strömungen in Flüssigkeiten und Gasen verwendet.

Bevor wir uns mit der Berechnung von Integralen für solche Funktionen beschäftigen, müssen wir die Konzept der Differentiale und Stammfunktionen auf den mehrdimensionalen Fall verallgemeinern.

4.1 Differentialformen und Stammfunktion

Lineare Differentialform (Definition 4.1) *Einen Ausdruck der Form*

$$dF = f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n)dx_1 + f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n)dx_2 + \ldots + f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)dx_n$$

mit den n unabhängigen Veränderlichen (Variablen) $x_1, \ldots, x_n$ bezeichnet man als lineare Differentialform. Ein solcher Ausdruck gibt an, wie sich die Größe F ändert, wenn sich die unabhängigen Variablen x_i ändern. Mit Hilfe der Vektoren $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)^T$ und $\vec{f}(\vec{x}) = \Big(f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \ldots, f_n(\vec{x})\Big)^T$ lässt sich eine lineare Differentialform im $\mathbb{R}^n$ auch schreiben als:

$$\vec{f}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \ .$$

Ist die Differentialform das totale Differential einer Funktion $F(\vec{x})$, d.h.

$$f_i(\vec{x}) = \frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i} \qquad \textit{bzw.} \qquad \vec{f} = \vec{\nabla} F(\vec{x}) = \overrightarrow{\mathrm{grad}} F(\vec{x}) \ ,$$

dann bezeichnet man die Differentialform als vollständig oder exakt. $F(\vec{x})$ heißt dann Stammfunktion von $\vec{f}$. Existiert keine Stammfunktion von $\vec{f}$, dann bezeichnet man die Differentialform als unvollständig.

Differentialformen werden viel in der Thermodynamik verwendet, um z.B. die Aufnahme oder Abgabe von Energie (in Form von Wärme oder Arbeit) im Verlauf von Zustandsänderungen zu beschreiben.

Beispiele für Differentialformen:

- Wärmeaufnahme bei Änderung von Temperatur und Volumen:

$$dQ = C_V dT + P dV$$

dQ – infinitesimale Wärmeaufnahme

dT – Temperaturänderung

dV – Volumenänderung

C_V – Wärmekapazität bei konstantem Volumen

- Änderung der Enthalpie:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

dH – Änderung der Enthalpie

dU – Änderung der inneren Energie

dV – Volumenänderung

dP – Druckänderung

4.2 Kurvenintegrale

Kurve (Definition 4.2) *Unter einer Kurve $\mathcal{C}(\vec{r})$ oder kurz $\mathcal{C}$ verstehen wir eine vektorwertige Funktion, die von einem Parameter t abhängt, der ein Intervall $[a, b]$ durchläuft:*

$$\vec{r} : [a, b] \subset \mathbb{R} \to \mathbb{R}^n; \quad t \longmapsto \vec{r}(t) = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix}$$

Man bezeichnet $\vec{r}(a)$ als Anfangs- und $\vec{r}(b)$ als Endpunkt der Kurve.

Beispiele:

- Bahnkurven, die die Bewegung von Teilchen im Raum beschreiben indem sie den Ort als Funktion der Zeit angeben, $\vec{r}(t)$.
- In der Thermodynamik werden Kurven verwendet, um den Ablauf von Zustandsänderungen zu beschreiben. Z.B. wenn Druck (P) und Volumen (V) in Abhängigkeit der Temperatur (T) angegeben werden.

Begriffe: Eine Kurve $\mathcal{C}(\vec{r})$ bezeichnet man als

- stetig, wenn alle Komponenten $x_i(t)$ stetig sind;
- differenzierbar, wenn alle Komponenten $x_i(t)$ differenzierbar sind;
- glatt, wenn sie differenzierbar ist und die Ableitung $\dot{\vec{r}}(t) = \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \neq 0$ nicht Null und stetig ist (d.h. die Bahn bleibt nicht abrupt stehen oder dreht abrupt um);

- stückweise glatt, wenn sie in aus endlich vielen glatten Teilkurven zusammengesetzt werden kann.

Analog zum Integral einer Funktion $f(x)$ im $\mathbb{R}^1$ definiert man:

Kurvenintegral (Definition 4.3) *Das Kurvenintegral einer vektorwertigen Funktion $\vec{f}$ entlang einer Kurve $\mathcal{C}$*

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{f} \cdot d\vec{x} = \int_{\mathcal{C}} \Big[f_1(\vec{r}) dx_1 + f_2(\vec{r}) dx_2 + \ldots f_n(\vec{r}) dx_n \Big]$$

ist der Grenzwert der Summation

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{f} \cdot d\vec{x} = \lim_{m \to \infty} \sum_{k=1}^{m} \Big[f_1(\vec{r}_k) \Delta x_{1,k} + f_2(\vec{r}_k) \Delta x_{2,k} + \ldots + f_n(\vec{r}_k) \Delta x_{n,k} \Big] \quad (4.1)$$

über zunehmend kleinere Teilstücke der Kurve mit den Anfangs- bzw. Endpunkten $\vec{r}_k = \vec{r}(t_k)$, wobei $t_0 = a < t_1 < \ldots < t_m = b$ und $\Delta x_{i,k} = x_i(t_k) - x_i(t_{k-1})$ ist.

Existenz des Kurvenintegrals (Satz 4.1) *Sind alle Komponenten $f_i(\vec{x})$ (mit $i = 1, \ldots, n$) der Funktion $\vec{f}$ stetig im Wertebereich einer stückweise glatten Kurve $\mathcal{C}(\vec{r})$ mit dem Parameterintervall $[a, b]$, dann existiert das Kurvenintegral von $\vec{f}$ entlang $\mathcal{C}$ und es gilt:*

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{f} \cdot d\vec{x} = \int_a^b \vec{f}(\vec{r}(t)) \cdot \vec{r}\,'(t) dt = \int_a^b \sum_{i=1}^{n} f_i\big(x_1(t), x_2(t), \ldots, x_n(t)\big) x_i'(t) dt$$

mit $\vec{r}\,'(t) = \frac{d\vec{r}(t)}{dt}$ bzw. $x_i'(t) = \frac{dx_i(t)}{dt}$.

Beweis: Nach dem Mittelwertsatz der Differentialrechnung gibt es im Parameterintervall $[t_{k-1}, t_k]$ für das k-te Teilstück der Kurve in Gl. (4.1) einen Wert $\tilde{t}_{i,k}$ des

Parameters, so dass

$$\frac{x_i(t_k) - x_i(t_{k-1})}{t_k - t_{k-1}} = x_i'(\tilde{t}_{k,i}) \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta x_{i,k} = x_i'(\tilde{t}_{i,k})\big(t_k - t_{k-1}\big) \ .$$

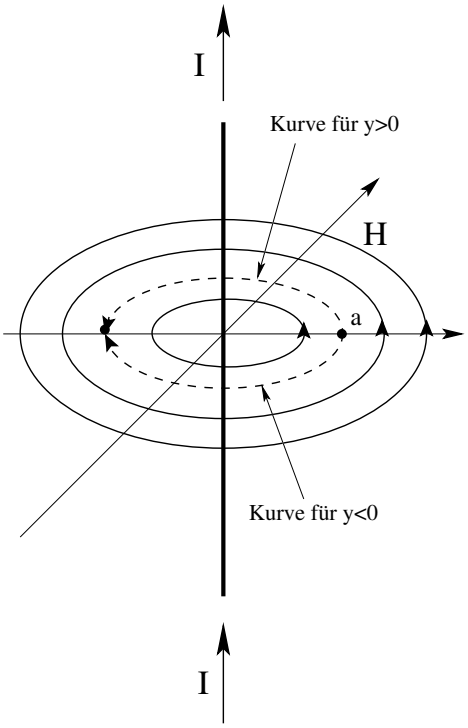
Mit $\Delta t_k = t_k - t_{k-1}$ kann Gl. (4.1) geschrieben werden als

$$\int\limits_{\mathcal{C}} \vec{f}\cdot d\vec{x} = \lim_{m\to\infty} \sum_{k=1}^{m} \Big[f_1(\vec{r}_k)x_1'(t_{1,k}) + f_2(\vec{r}_k)x_2'(t_{2,k}) + \ldots + f_n(\vec{r}_k)x_n'(t_{n,k}) \Big] \Delta t_k \ .$$

Wegen der Stetigkeit der Funktionen $f_i(\vec{r})$ und $x_i(t)$ existiert der Grenzwert und es ist

$$\int\limits_{\mathcal{C}} \vec{f}\cdot d\vec{x} = \int\limits_a^b \Big[f_1\big(\vec{r}(t)\big)x_1'(t) + f_2\big(\vec{r}(t)\big)x_2'(t) + \ldots + f_n\big(\vec{r}(t)\big)x_n'(t) \Big] dt \ .$$

Beispiel 1:



Fließt durch einen Draht entlang der z-Achse ein Strom (Stromstärke I), dann ensteht um den Draht in der xy-Ebene ein Magnetfeld der Form:

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{I}{2\pi}\frac{1}{x^2+y^2}\begin{pmatrix} -y \\ x \end{pmatrix}$$

Wir wollen das Integral über die magnetnische Feldstärke $\vec{H}$ entlang eines Halbkreis vom Punkt $\binom{a}{0}$ zum Punkt $\binom{-a}{0}$ durch die Halbebene $y \geq 0$ berechnen:

$$\vec{r}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\cos(t) \\ a\sin(t) \end{pmatrix}$$

mit $t \in [0, \pi]$.

Wir erhalten für das Kurvenintegral:

$$\begin{aligned}
\int_{\mathcal{C}} \vec{H} \cdot d\vec{r} &= \int_0^{\pi} \vec{H}(\vec{r}(t)) \cdot \frac{d\vec{r}(t)}{dt} dt \\
&= \int_0^{\pi} \frac{I}{2\pi} \frac{1}{x^2+y^2} \begin{pmatrix} -y \\ x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{dx}{dt} \\ \frac{dy}{dt} \end{pmatrix} dt \\
&= \frac{I}{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{a^2\cos^2(t) + a^2\sin^2(t)} \begin{pmatrix} -a\sin(t) \\ a\cos(t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a\frac{d\cos(t)}{dt} \\ a\frac{d\sin(t)}{dt} \end{pmatrix} dt \\
&= \frac{I}{2\pi a^2} \int_0^{\pi} \begin{pmatrix} -a\sin(t) \\ a\cos(t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -a\sin(t) \\ a\cos(t) \end{pmatrix} dt \\
&= \frac{I}{2\pi a^2} \int_0^{\pi} a^2 \Big(\sin^2(t) + \cos^2(t) \Big) dt = \frac{I}{2\pi} \int_0^{\pi} dt = \frac{I}{2}
\end{aligned}$$

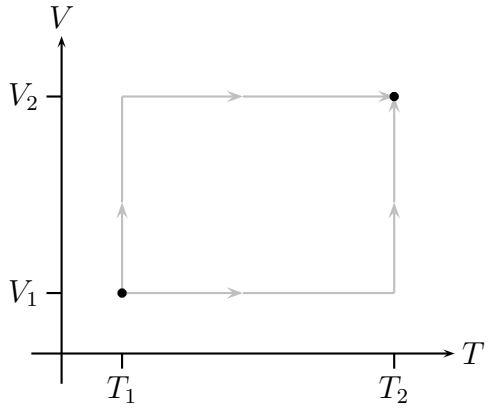
Eine Kurve, die dieselben beiden Punkte durch einen Halbkreis in der Halbebene $y \leq 0$ verbindet, erhält man mit

$$\vec{r}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\cos(t) \\ -a\sin(t) \end{pmatrix} \qquad \text{mit} \quad t \in [0, \pi]$$

Für das Kurvenintegral entlang dieser Kurve erhält man:

$$\begin{aligned}
\int_{\mathcal{C}} \vec{H} \cdot d\vec{r} &= \int_0^{\pi} \frac{I}{2\pi a^2} \begin{pmatrix} a\sin(t) \\ a\cos(t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -a\sin(t) \\ -a\cos(t) \end{pmatrix} dt \\
&= \frac{I}{2\pi a^2} \int_0^{\pi} -a^2 \Big(\sin^2(t) + \cos^2(t) \Big) dt = -\frac{I}{2\pi} \int_0^{\pi} dt = -\frac{I}{2}
\end{aligned}$$

Beispiel 2:



Es soll die Wärmemenge berechnet werden, die benötigt wird, um ein Gas von der Temperatur T_1 auf T_2 zu erwärmen und vom Volumen V_1 auf V_2 auszudehnen.

$$\int_C \left[nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV \right]$$

Es werden zwei "achsenparallele" Wege der Zustandsänderung verglichen:

- Findet zuerst bei konstanter Temperatur T_1 die Expansion von V_1 zu V_2 und dann bei konstantm Volumen V_2 die Erwärmung von T_1 zu T_2 statt, ist die insgesamt aufgenommene Wärmemenge (berechnet als Summe der beiden Teilschritte):

$$Q = \underbrace{\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV}_{\text{Expansion bei } T_1} + \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} nC_V dT}_{\text{Erwärmung}} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_V(T_2 - T_1)$$

- Wird dagegen zunächst bei konstantem Volumen erwärmt und dann bei konstanter Temperatur expandiert erhält man für die aufgenommene Wärmemenge:

$$Q = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} nC_V dT}_{\text{Erärmung}} + \underbrace{\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_2}{V} dV}_{\text{Expansion bei } T_2} = nC_V(T_2 - T_1) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Wichtig: Wie die obigen Beispiele zeigen, hängt der Wert eines Kurvenintegrals im allgemeinen vom Verlauf der Kurve ab. Eine Ausnahme hiervon sind Kurvenintegrale über vollständige Differentialformen. Dann können die Komponenten

der zu integrierenden Vektorfunktion als partielle Ableitungen $f_i(\vec{x}) = \frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i}$ einer Stammfunktion $F(\vec{x})$ ausgedrückt werden.

Stammfunktion zu Kurvenintegralen (Satz 4.2) *Ist eine Vektorfunktion $\vec{f}(\vec{x})$ stetig in einem Definitionsbereich D und hat eine Stammfunktion $F(\vec{x})$, so dass $f_i(\vec{x}) = \frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i}$ und $\vec{f}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$ das vollständige Differential von $F(\vec{x})$ ist, dann gilt für das Kurvenintegral zwischen zwei Punkten $\vec{a}, \vec{b} \in D$ entlang einer Kurve $\mathcal{C}$ (die nur durch Punkte des Definitionsbereichs verläuft):*

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{f}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = F(\vec{b}) - F(\vec{a}) = \int_{\vec{a}}^{\vec{b}} \vec{f}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$$

Das Kurvenintegral ist dann unabhängig vom Verlauf der Kurve.
Es gilt auch die Umkehrung: Sind Kurvenintegrale über $\vec{f}(\vec{x})$ nur abhängig von Anfangs- und Endpunkt, dann gibt es eine Stammfunktion $F(\vec{x})$, die die obige Gleichung erfüllt.

Beweis:

- Ist $F(\vec{x})$ die Stammfunktion von $\vec{f}(\vec{x})$, dann ist entlang der Kurve $\vec{x}(t)$:

$$\frac{d}{dt} F(\vec{x}(t)) = \sum_i \frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \sum_i f_i(\vec{x}) \frac{dx_i}{dt} = \vec{f}(\vec{x}(t)) \cdot \vec{x}\,'(t) \tag{4.2}$$

  Damit erhält man für das Integral entlang einer Kurve $\mathcal{C}$ mit dem Anfangspunkt $\vec{a} = \vec{x}(t_a)$ und dem Endpunkt $\vec{b} = \vec{x}(t_b)$:

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{f}(\vec{x})\, d\vec{x} = \int_{t_a}^{t_b} \vec{f}(\vec{x}(t)) \cdot \vec{x}\,'(t)\, dt = \int_{\vec{a}}^{\vec{b}} \frac{d}{dt} F(\vec{x}(t))\, dt = F(\vec{b}) - F(\vec{a}) \tag{4.3}$$

- Sind für eine Vektorfunktion $\vec{f}(\vec{x})$ Kurvenintegrale nur abhängig vom Anfangs- und Endpunkt, aber unabhängig vom genauen Integrationsweg, dann

kann man eine Stammfunktion wählen als

$$F(\vec{x}) = F(x_1, \ldots, x_n) = \int_{\vec{a}}^{\vec{x}} \vec{f}(\vec{r})\, d\vec{r} \ . \tag{4.4}$$

Diese Stammfunktion $F(\vec{x})$ erfüllt dann die Bedingung

$$\frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i} = \lim_{h\to 0} \frac{F(x_1, \ldots, x_i + h, \ldots, x_n) - F(x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_n)}{h} \tag{4.5}$$

$$= \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \left[\int_{\vec{a}}^{\vec{x}+h\cdot\vec{e}_i} \vec{f}(\vec{r})\, d\vec{r} - \int_{\vec{a}}^{\vec{x}} \vec{f}(\vec{r})\, d\vec{r} \right] = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int_{\vec{x}}^{\vec{x}+h\cdot\vec{e}_i} \vec{f}(\vec{r})\, d\vec{r} \tag{4.6}$$

Wählt man als Kurve $\vec{r}(t) = \vec{x} + t \cdot \vec{e}_i$ für die Integration, erhält man

$$\frac{\partial F(\vec{x})}{\partial x_i} = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int_0^h \vec{f}(\vec{r}(t)) \cdot \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\, dt = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int_0^h \vec{f}(\vec{r}(t)) \cdot \vec{e}_i\, dt \tag{4.7}$$

$$= \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int_0^h f_i(\vec{r}(t))\, dt = f_i(\vec{r}(0)) = f_i(\vec{x}) \tag{4.8}$$

Ein wichtiger Spezialfall sind Funktionen von zwei Variablen. Hier gilt:

Vollständigkeit eines Differentials (Satz 4.3) *Sind die Funktionen $P(x, y)$ und $Q(x, y)$ in einem einfach zusammenhängendem (d.h. ohne Löcher!!!) Definitionsbereich D stetig und partiell differenzierbar und ist*

$$\frac{\partial P(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial Q(x,y)}{\partial x} \ ,$$

dann ist $P(x, y)dx + Q(x, y)dy$ ein vollständiges Differential, dessen Kurvenintegrale in D wegunabhängig sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann ist das Differential unvollständig.

Beispiel 1: Wir betrachten nochmals das Beispiel 2 von oben, wollen nun aber die Änderung der Entropie ΔS entlang der beiden Wege berechnen.

$$dS = \frac{nC_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

- Test auf Vollständigkeit:

$$\frac{\partial(\frac{nC_V}{T})}{\partial V} = 0 = \frac{\partial(\frac{nR}{V})}{\partial T}$$

- Zuächst Volumen-, dann Temperaturänderung:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V}dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T}dT = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_V\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

- Nun zunächst Temperatur- und dann Volumenänderung:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T}dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V}dV = nC_V\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Wir finden die Stammfunktion $S(T,V) = S(1,1) + nC_V\ln T + nR\ln V$. (Da für $T = 1$ bzw. $V = 1$ die Logarithmen verschwinden, $\ln 1 = 0$.)

Beispiel 2: Wir betrachten die Differentialform $2xy^2dx + 2yx^2dy$. Es soll das Kurvenintegral zwischen $(x_1, y_1) = (1, 1)$ und $(x_2, y_2) = (2, 4)$ berechnet werden.

- Test auf Vollständigkeit:

$$\frac{\partial f_x}{\partial y} = \frac{\partial 2xy^2}{\partial y} = 4xy \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial f_y}{\partial x} = \frac{\partial 2yx^2}{\partial x} = 4yx$$

  $\Longrightarrow$ Kurvenintegral wegunabhängig

- Integration entlang eines achsenparallelen Weges:

$$\int_{x_1}^{x_2} 2x\cdot y_1^2dx + \int_{y_1}^{y_2} 2y\cdot x_2^2dy = x^2\cdot y_1^2\Big|_{x_1}^{x_2} + x_2^2\cdot y^2\Big|_{y_1}^{y_2}$$
$$= (4-1) + 4(16-1) = 3 + 60 = 63$$

  Die Stammfunktion ist in diesem Fall $F(x,y) = x^2y^2$.

4.3 Integrale über mehrdimensionale Bereiche

Eine weitere wichtige Anwendung der Integralrechnung für Funktionen mehrerer Variablen ist die Berechnung von Integralen über zwei- oder höher dimensionaler Bereiche, z.B. zur Berechnung von Rauminhalten, Trägheitsmomenten, oder der mittleren kinetischen Energie eines Elektrons in einem Orbital $\phi(\vec{r})$. Ähnlich wie das bestimmte Integral im eindimensionalen Fall definiert man:

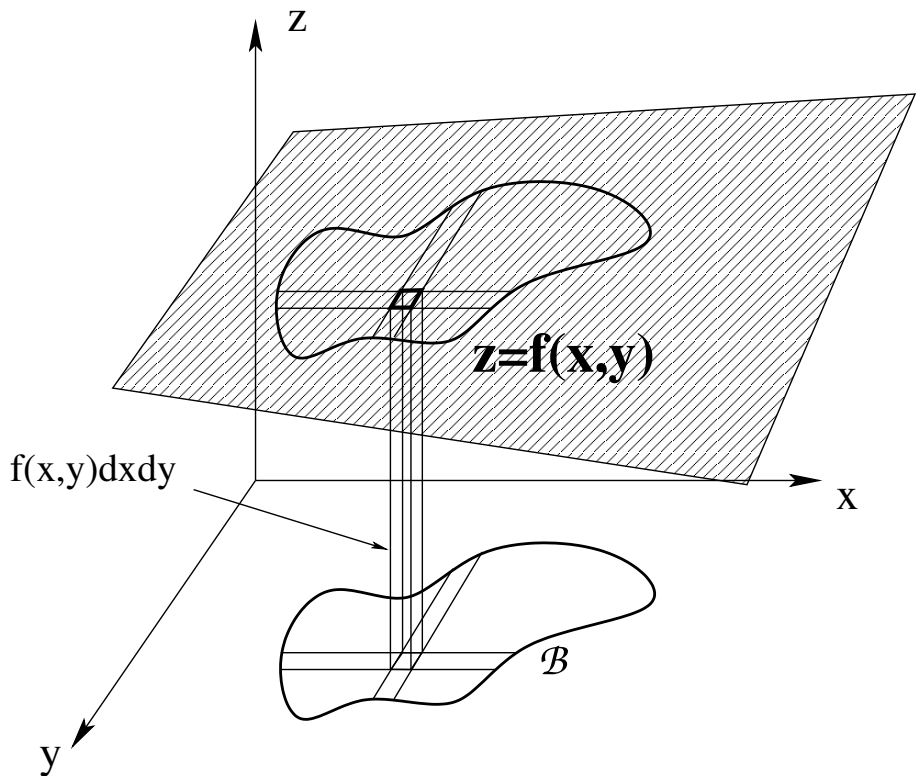
Bereichsintegral (Definition 4.4) *Das Bereichsintegral einer Funktion $f(\vec{x})$ ist der Grenzwert der Summation über zunehmend kleinere Teilstücke des Bereichs $\mathcal{B}$:*

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{B}} f(\vec{x})\, d^n x &= \int_{\mathcal{B}} \cdots \int f(x_1, \ldots, x_n)\, dx_1 \ldots dx_n \\ &= \lim_{m\to\infty} \sum_{k=1}^{m} f(\vec{x}_m) \underbrace{\Delta x_{1,m} \Delta x_{2,m} \ldots \Delta x_{n,m}}_{m.ter\ rechteckiger\ Teilbereich} \end{aligned} \tag{4.9}$$

Dabei steht ein Produkt aus zwei Differentialen $dx_1 dx_2$ für den Flächeninhalt eines infinitesimalen Rechtecks mit den Kantenlängen dx_1 und dx_2 und wird als Flächenelement bezeichnet, ein Produkt aus drei Differentialen steht entsprechend für den Volumeninhalt eines inifitesimalen Quaders und wird als Volumenelement bezeichnet. Für Flächen- und Volumenelemente werden häufig auch die Symbole

$$dF(\text{oder } dA) = dx\, dy \qquad\qquad dV = dx\, dy\, dz \tag{4.10}$$

verwendet.



Für stetige Funktionen mit $\int_{\mathcal{B}} |f(\vec{x})|\, d^3x < \infty$ kann das Bereichsintegral über $\mathcal{B}$ als iteriertes Integral oder Mehrfachintegral durch sukzessive Integration über die einzelnen Variablen berechnet werden, wenn die Integrationsgrenzen für die Variablen, über die zuerst integriert wird, als Funktionen der übrigen Variablen ausgedrückt werden. Integralzeichen und Differentiale wirken dabei wie Klammern und werden von Innen nach Außen abgearbeitet. Zum Beispiel für ein Dreifachintegral:

$$\int\limits_{\mathcal{B}} f(\vec{x})\, d^3x = \int\limits_{a_3}^{b_3} \int\limits_{a_2(z)}^{b_2(z)} \int\limits_{a_1(y,z)}^{b_1(y,z)} f(x,y,z)\, dx\, dy\, dz \tag{4.11}$$

$$= \int\limits_{a_3}^{b_3} \left(\int\limits_{a_2(z)}^{b_2(z)} \left(\int\limits_{a_1(y,z)}^{b_1(y,z)} f(x,y,z)\, dx \right) dy \right) dz \tag{4.12}$$

Satz von Fubini (Satz 4.4) *Ist $f(\vec{x})$ stetig und $\int_{\mathcal{B}} |f(\vec{x})|\, d^3x < \infty$, dann ist das Ergebnis des Mehrfachintegrals von $f(\vec{x})$ über den Bereich $\mathcal{B}$ unabhängig von der Reihenfolge in der die Integrationen über die einzelnen Variablen ausgeführt werden (ohne Beweis).*

Beispiel 1: Berechnung des Integrals der Funktion $f(x,y) = x + y^3$ über den Bereich $B = \{(x,y) \in \mathbb{R}^2 :\ 0 \le x \le 3,\ 1 \le y \le 2\}$:

$$\begin{aligned}\iint\limits_B x + y^3\, dxdy &= \int\limits_1^2 \int\limits_0^3 x + y^3\, dxdy \\ &= \int\limits_1^2 \left[\tfrac{1}{2}x^2 + xy^3\right]_{x=0}^{x=3} dy = \int\limits_1^2 \tfrac{9}{2} + 3y^3\, dy \\ &= \tfrac{9}{2}y + \tfrac{3}{4}y^4\Big|_{y=1}^{y=2} = \tfrac{9}{2}(2-1) + \tfrac{3}{4}(16-1) = \tfrac{9}{2} + \tfrac{45}{4} = \tfrac{63}{4}\end{aligned}$$

Beispiel 2: Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$p(\vec{v}\,) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{\left(-\frac{m|v|^2}{2k_B T}\right)}$$

gibt die Verteilung der Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle (oder Atome) mit einer Molmasse m in einem idealen Gas der Temperatur T an. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Es soll der Mittelwert der kinetischen Energie $E_{kin}(\vec{v}\,) = \frac{1}{2}m|v|^2$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}\langle E_{kin}\rangle &= \iiint\limits_{\mathbb{R}^3} E_{kin}(\vec{v}\,)\, p(\vec{v}\,)\, dv_x dv_y dv_z \\ &= \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \tfrac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{\left(-m\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{2k_B T}\right)} dv_x dv_y dv_z\end{aligned}$$

Um die Formel für die bestimmten Integrale

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-x^2}\, dx = \pi^{1/2}\frac{(2n)!}{n!}\frac{1}{2^{2n}}$$

bzw.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,dx = \pi^{1/2} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2}\,dx = \tfrac{1}{2}\pi^{1/2}$$

verwenden zu können, substituiert man $u_i = \sqrt{\frac{m}{2k_BT}}\,v_i$ und $du_i = \sqrt{\frac{m}{2k_BT}}\,dv_i$ und erhält:

$$\begin{aligned}
\langle E_{kin}\rangle &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} k_BT(u_x^2+u_y^2+u_z^2)e^{-u_x^2}e^{-u_y^2}e^{-u_z^2}du_xdu_ydu_z \\
&= \frac{k_BT}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \pi^{1/2}\Big(\tfrac{1}{2}+u_y^2+u_z^2\Big)e^{-u_y^2}e^{-u_z^2}du_ydu_z \\
&= \frac{k_BT}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \pi^{2/2}\Big(\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}+u_z^2\Big)e^{-u_z^2}du_z \\
&= \frac{k_BT}{\pi^{3/2}}\pi^{3/2}\Big(\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}\Big) = \frac{3}{2}k_BT
\end{aligned}$$

4.3.1 Bereichsintegrale in Polar- und Kugelkoordinaten

Bei der Integration über eindimensionale Funktionen wird ein Wechsel (d.h. eine Transformation) der Integrationsvariablen $x \mapsto u(x)$ (wobei $u(x)$ stetig differenzierbar und streng monoton sein muss, so dass auch die Umkehrfunktion $u \mapsto x(u)$ existiert) durch die Substitutionsregel beschrieben:

$$\int_{u(a)}^{u(b)} f(u)\,du = \int_a^b f(u(x))\left(\frac{du}{dx}\right)dx \tag{4.13}$$

$$\Longleftrightarrow$$

$$\int_a^b g(x)\,dx = \int_{u(a)}^{u(b)} g(x(u))\left(\frac{dx}{du}\right)du \tag{4.14}$$

Der Faktor $\left(\frac{dx}{du}\right)$ im Integral auf der rechten Seite von Gl. (4.14) gleicht eine Stauchung oder Streckung der Koordinatenachse bei der Substitution durch eine Ska-

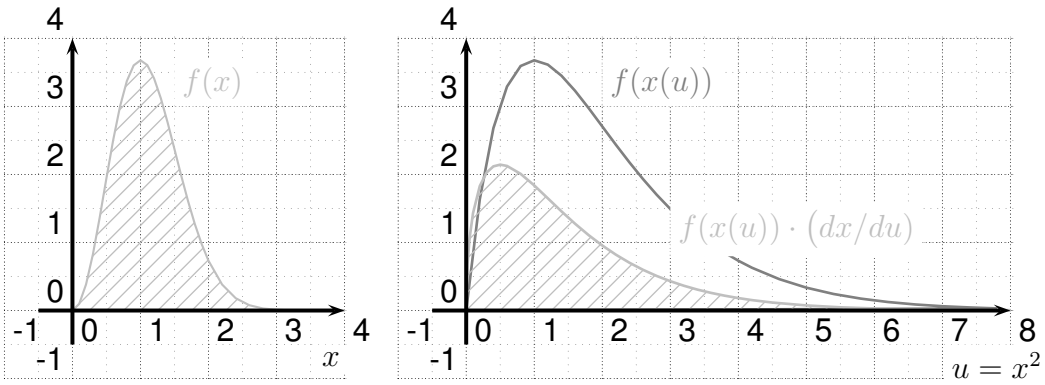


Abbildung 4.1: Links: $f(x) = x^2 \exp(-x^2)$. Rechts: $f(x(u)) = u \exp(-u)$ (grau) und $f(x(u)) \cdot \big(dx/du\big)$ für $u = x^2$ bzw. $x(u) = \sqrt{u}$. Die schraffierten Flächen haben den gleichen Flächeninhalt.

lierung des Integranden aus, so dass das Integral (der Flächeninhalt) unverändert bleibt (siehe Abb. 4.1).

Bei Bereichsintegralen muss man entsprechend je nach Dimension des Integrationsbereiches eine Verkleinerung oder Vergrößerung des Flächen- oder Volumenelementes berücksichtigen. In Abbildung 4.2 ist dies am Beispiel der Transformation in Polar- bzw. Zylinderkoordinaten gezeigt:

$$(x, y) \mapsto (r, \varphi) \qquad \text{mit} \quad x = r\cos\varphi, \;\; y = r\sin\varphi \tag{4.15}$$

Den Skalierungsfaktor für das Flächenelement erhält man als Flächeninhalt des Parallelogrammes, das durch die Vektoren der partiellen Ableitungen

$$\begin{pmatrix} \dfrac{\partial x}{\partial r} \\ \dfrac{\partial y}{\partial r} \end{pmatrix} dr \qquad \text{und} \qquad \begin{pmatrix} \dfrac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \dfrac{\partial y}{\partial \varphi} \end{pmatrix} d\varphi$$

aufgespannt wird (zur Berechnung des Flächeninhaltes von Parallelogramen mithilfe von Determinanten s. Abschn. 3.1.4):

$$dF = \left| \det \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \varphi)} \right| dr\, d\varphi \quad \text{mit} \quad \det \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \varphi)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial x}{\partial r} & \dfrac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \dfrac{\partial y}{\partial r} & \dfrac{\partial y}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \tag{4.16}$$

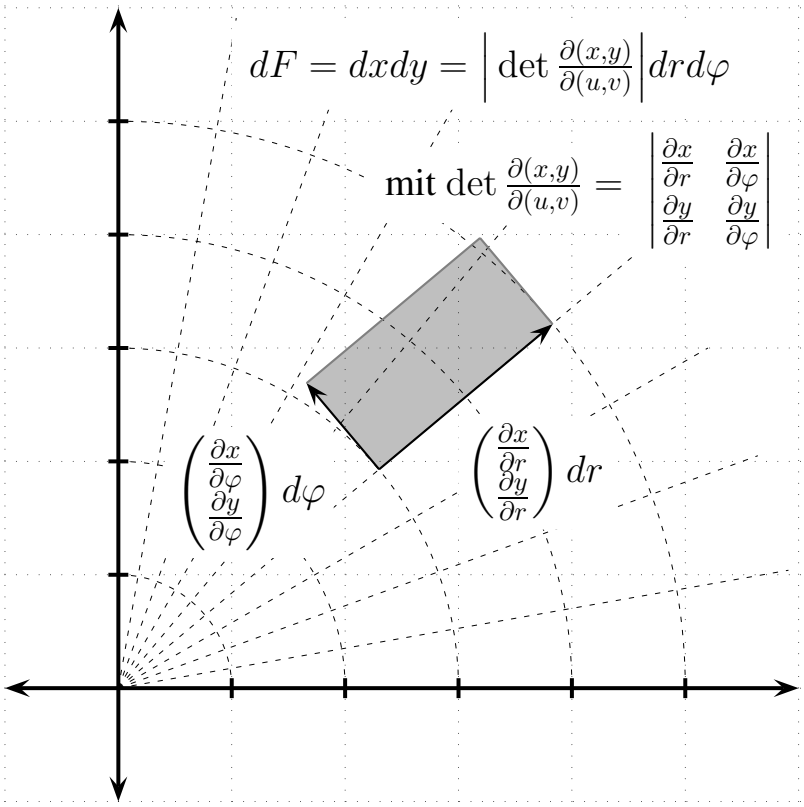


Abbildung 4.2: Veränderung des Flächenelements bei einer Variablensubstitution am Beispiel der Transformation auf Polarkoordinaten: $(x, y) \mapsto (r, \varphi)$ mit $x = r \cos \varphi$ und $y = r \sin \varphi$.

Die aus den Vektoren der partiellen Ableitungen gebildete Determinante $\det \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}$ bezeichnet man auch als Funktional- oder Jacobi-Determinante[1]. Für die Transformation auf Polarkoordinaten erhält man:

$$\begin{vmatrix} \cos\varphi & -r\sin\varphi \\ \sin\varphi & r\cos\varphi \end{vmatrix} = r\cos^2\varphi + r\sin^2\varphi = r \tag{4.17}$$

Das Flächenelement in Polarkoordinaten ist:

$$dF = dxdy = \left|\det \frac{\partial(x,y)}{\partial(r,\varphi)}\right| dr\, d\varphi = r\, dr\, d\varphi$$

Für Volumenintegrale muss man bei einer Substitution

$$(x,y,v) \mapsto (u,v,w)$$

entsprechend das Produkt der Differentiale mit dem Volumen des Spates (oder Parallelepipeds) multiplizieren, der von den drei Vektoren der partiellen Ableitungen aufgespannt wird:

$$dV = \left|\det \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)}\right| du\, dv\, dw \quad \text{mit} \quad \det \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix} \tag{4.18}$$

Transformationsatz für Bereichsintegrale (Satz 4.5) *Wenn die Transformation der Variablen* $(x_1, x_2, \ldots x_n) \mapsto (u_1, u_2, \ldots, u_n)$ *eindeutig und umkehrbar ist und die Funktionen* $u_i(x_1, \ldots, x_n)$ *und* $x_i(u_1, \ldots, u_n)$ *stetig differenzierbar sind, dann existiert die Funktional- oder Jacobi-Determinante*

$$\det \frac{\partial(x_1,\ldots,x_n)}{\partial(u_1,\ldots,u_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial u_1} & \cdots & \frac{\partial x_1}{\partial u_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_n}{\partial u_1} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial u_n} \end{vmatrix}, \tag{4.19}$$

[1] Nach Carl Gustav Jacob Jacobi, 1804–1851.

und es ist

$$\int_{\mathcal{B}} \cdots \int f(\vec{x}) dx_1 \dots dx_n = \tag{4.20}$$
$$\int_{\mathcal{B}_u} \cdots \int f(\vec{x}(u_1, \dots, u_n)) \left| \det \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(u_1, \dots, u_n)} \right| du_1 \dots du_n \ ,$$

wobei $\mathcal{B}_u$ der Bereich ist, auf den der ursprüngliche Integrationsbereich $\mathcal{B}$ bei der Transformation abgebildet wird.

Beispiel: Die Transformation von kartesischen in sphärische oder Kugelkoordinaten ist definiert durch die Gleichung:

$$(x, y, z) \mapsto (r, \varphi, \theta) \qquad \text{mit} \quad \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r\cos\varphi\sin\theta \\ r\sin\varphi\sin\theta \\ r\cos\theta \end{pmatrix}$$

Für die Funktionaldeterminante erhält man demnach:

$$\begin{aligned} \det \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \varphi, \theta)} &= \begin{vmatrix} \cos\varphi\sin\theta & -r\sin\varphi\sin\theta & r\cos\varphi\cos\theta \\ \sin\varphi\sin\theta & r\cos\varphi\sin\theta & r\sin\varphi\cos\theta \\ \cos\theta & 0 & -r\sin\theta \end{vmatrix} \\ &= -\cos\theta \cdot r^2 \big(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\big) \cos\theta \sin\theta \\ &\quad - r\sin\theta \cdot r\big(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\big) \sin^2\theta \\ &= -r^2\big(\cos^2\theta + \sin^2\theta\big) \sin\theta = -r^2 \sin\theta \end{aligned}$$

Das Volumenelement für die Integration in Kugelkoordinaten ist:

$$dV = dx\, dy\, dz = \left| \det \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \varphi, \theta)} \right| dr\, d\varphi\, d\theta = r^2 \sin\theta\, dr\, d\varphi\, d\theta$$

Beispiel 1: Wir betrachten nochmals Beispiel 2 aus dem letzten Abschnitt. Da die Geschwindigkeitsverteilung in einem Gas nicht richtungsabhängig ist, kann das

Integral einfacher in Kugelkoordinaten $\vec{v} = v \begin{pmatrix} \cos\varphi \sin\theta \\ \sin\varphi \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}
\langle E_{kin} \rangle &= \iiint\limits_{\mathbb{R}^3} E_{kin}(\vec{v}\,)\; p(\vec{v}\,)\; dv_x dv_y dv_z \\
&= \int\limits_0^{\pi} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{+\infty} \tfrac{1}{2} m v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\Big(- \frac{m v^2}{2 k_B T} \Big)\, v^2 \sin\theta \, dv d\varphi d\theta \\
&= 4\pi \frac{k_B T}{\pi^{3/2}} \int\limits_0^{+\infty} \left(\frac{m}{2 k_B T} \right)^{5/2} \exp\Big(- \frac{m v^2}{2 k_B T} \Big) v^4 \, dv \\
&= 4\pi \frac{k_B T}{\pi^{3/2}} \int\limits_0^{+\infty} u^4 e^{-u^2} \, du \qquad \text{mit } u = \sqrt{\frac{m}{2 k_B T}}\, v \\
&= 4\pi \frac{k_B T}{\pi^{3/2}} \; \frac{1}{2} \pi^{1/2} \frac{4!}{2!} \frac{1}{2^4} = 4 k_B T \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{2 \cdot 2 \cdot 2^4} = \frac{3}{2} k_B T
\end{aligned}$$

Beispiel 2: Berechnung des Mittelwertes für den Elektron-Kern-Abstand im H-Atom für ein Elektron, das sich im $1s$-Orbital $\psi(\vec{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ aufhält:

$$\langle r \rangle = \iiint\limits_{\mathbf{R}^3} r \big| \psi(\vec{r}) \big|^2 \, dV = \frac{1}{\pi a_0^3} \iiint\limits_{\mathbf{R}^3} r e^{-2\frac{r}{a_0}} \, dV$$

Da e^{-r} im Unterschied zu e^{-r^2} nicht in ein Produkt von 3 Funktionen zerlegt werden kann, die jeweils nur noch von einer der kartesischen Koordinaten x, y, z abhängen, wäre dieses Integral in kartesischen Koordinaten schwierig zu lösen.

In Kugelkoordinaten erhält man:

$$\begin{aligned}
\langle r \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} r e^{-2\frac{r}{a_0}} \, r^2 \sin\theta \; dr d\varphi d\theta \\
&= 4 \frac{1}{a_0^3} \int_0^{\infty} r^3 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr \\
&= 4 \frac{1}{a_0^3} \frac{a_0^4}{2^4} \underbrace{\int_0^{\infty} u^3 e^{-u} du}_{= 3! = 6} \\
&= \frac{a_0}{4} \cdot 6 = \frac{3}{2} a_0
\end{aligned}$$

Wobei das bestimmte Integral

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n!$$

verwendet wurde.

Kapitel 5

Differentialgleichungen

Als Differentialgleichung (DGL) bezeichnet man eine Gleichung, die eine *gesuchte* Funktion zusammen mit ihren Ableitungen enthält, wie z.B.:

$$f'(x) = x^2 f(x) + 3x + x^3$$

Dabei wird häufig die Kurzschreibweise $y = f(x)$ verwendet, mit der die obige Gleichung als $y' = x^2 y + 3x + x^3$ geschrieben werden kann. Dabei muss man jedoch beachten, dass y keine unabhängige Variable, sondern ein Platzhalter für die gesuchte Funktion $f(x)$ ist. Als Lösungen einer Differentialgleichung bezeichnet man die Funktionen, die diese Gleichung erfüllen.

Differentialgleichungen treten in unterschiedlichsten Formen bei vielen Problemen in Naturwissenschaften und Technik auf, wie z.B. bei der Beschreibung von Bewegungen in der Mechanik, von Reaktionsgeschwindigkeiten in der Kinetik, der Beschreibung von thermodynamischen Prozessen oder in der Quantenmechanik in Form der Schrödingergleichung. Zur Klassifizierung von DGLs gibt es eine Reihe von Begriffen:

- Hängt die gesuchte Funktion $y = f(x)$ lediglich von einer unabhängigen Variable (x) ab, spricht man von einer gewöhnlichen DGL. Zum Beispiel:

  $$y' = (x^3 + 2x)y + x\sin(5x)$$

  Hängt die DGL dagegen von mehreren unabhängigen Variablen x_i ab und treten partielle Ableitungen auf, spricht man von einer partiellen DGL. Ein Beispiel ist die Schrödingergleichung:

  $$-\frac{1}{2}\Big(\frac{\partial^2\Phi}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial^2 z}\Big) + V(\vec{r})\Phi = i\frac{\partial\Phi}{\partial t}$$

- Als linear bezeichnet man eine DGL wenn y und seine Ableitungen in der DGL nur linear (d.h. keine Potenzen oder Produkte von y, y', etc.) auftreten.

$$\begin{aligned} y'' &= y + x^2 + 3x && \text{linear} \\ y' &= x + \ln y && \text{nichtlinear} \\ y''y^{(4)} &= 4y + x^2 && \text{nichtlinear} \end{aligned}$$

- Die Ordnung einer DGL gibt die Ordnung der höchsten vorkommenden Ableitung an:

$$\begin{aligned} i\frac{\partial \Phi}{\partial t} &= -\frac{1}{2}\Big(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 z}\Phi\Big) + V(\vec{r}) && \text{2. Ordnung} \\ y'' &= y + x^2 + 3x && \text{2. Ordnung} \\ y''y^{(4)} &= 4y + x^2 && \text{4. Ordnung} \end{aligned}$$

- Gleichungen der Form

$$F(x, y, y', \ldots, y^{(n)}) = 0$$

  bezeichnet man als implizite DGL, von expliziten DGLs spricht man, wenn die Gleichungen nach der höchsten Ableitung aufgelöst sind:

$$y^{(n)} = f(x, y, y', \ldots, y^{(n-1)})$$

- Wenn $y(x) = 0$ eine Lösung der DGL ist, bezeichnet man sie als homogen, ansonsten als inhomogen.

$$\begin{aligned} y'' &= 2y && \text{homogen} \\ y'' &= 2y + 3x && \text{inhomogen} \end{aligned}$$

- Bei der Lösung von DGLs treten Integrationskonstanten auf.
  - Eine Lösung, in der keine frei wählbaren (Integrations-)Konstanten auftreten, bezeichnet man als spezielle oder partikuläre Lösung.
  - Unter der allgemeinen Lösung einer DGL versteht eine Lösung mit der maximalen Anzahl frei wählbarer Konstanten, deren Festlegung zu unterschiedlichen speziellen Lösungen führt.

Beispiel: Beim freien Fall im Schwerefeld der Erde erfährt ein Körper eine konstante Beschleunigung nach unten[1]:

$$a(t) = \ddot{z}(t) = -g$$

In diesem einfachen Fall kann die Differentialgleichung für $z(t)$ durch zweimaliges Integrieren (bestimmen der Stammfunktion) gelöst werden:

$$v(t) = \dot{z}(t) = \int -g\, dt = -gt + C_1$$
$$z(t) = \int v(t)\, dt = \int -gt + C_1\, dt = -\tfrac{1}{2}gt^2 + C_1 t + C_2$$

Die allgemeine Lösung dieser DGL zweiter Ordnung enthält zwei Integrationskonstanten, die erst durch Angabe von zwei Anfangs- oder Randbedingungen bestimmt werden. Für die spezielle Lösung mit den Anfangsbedingungen $z(t_0) = z_0$ und $v(t_0) = v_0$ erhält man:

$$z(t) = -\tfrac{1}{2}g(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0) + z_0 \ .$$

Allgemeine Lösung (Satz 5.1) *Die allgemeine Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung der Ordnung n enthält n unbestimmte Integrationskonstanten, die durch Anfangs- oder Randbedingungen festgelegt werden können.*

Anmerkungen:

- Unter Anfangsbedingungen versteht man zusätzliche Gleichungen, die y und seine Ableitungen an einem Anfangspunkt x_0 angeben:

  $$y(x_0) = c_0; \quad y'(x_0) = c_1; \quad \ldots \quad y^{(n)} = c_n \ ,$$

  wobei n die Ordnung der DGL ist.

- Als Randbedingungen bezeichnet man für Differentialgleichungen zusätzliche Bedingungen (z.B. Differenzierbarkeit oder Quadratintegrierbarkeit) für y und/oder seine Ableitungen am Rand des Definitionsbereichs. Sie treten vor allem für partielle DGL's auf.

[1] Hier und im Folgenden verwenden wir die insbesondere in der Physik gebräuchliche Notation von Ableitungen nach der Zeit (t) durch Punkte: $\dot{z}(t) = \frac{dz(t)}{dt}$ bzw. $\ddot{z}(t) = \frac{d^2z(t)}{dt^2}$.

5.1 Lösungsverfahren für gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung

Differentialgleichungen erster Ordnung spielen insbesondere in der Kinetik eine wichtige Rolle. Für diese Differentialgleichungen gibt es für eine Reihe von Fällen "Kochrezepte" zur Bestimmung der Lösung.

5.1.1 Trennung der Variablen

Mit diesem Verfahren können homogene Differentialgleichungen der Form

$$y' = f(y) \cdot g(x) \tag{5.1}$$

gelöst werden. Dazu wird wie folgt vorgegangen:

1. y' wird als dy/dx geschrieben, die DGL formal mit dx multipliziert und die Variablen "getrennt", so dass auf einer Seite der Gleichung Ausdrücke auftreten, die ausschließlich von x abhängen, und auf der anderen Gleichungsseite Ausdrücke, die ausschließlich von y abhängen:

$$\frac{1}{f(y)}\, dy = g(x)\, dx \tag{5.2}$$

2. dann wird auf beiden Seiten integriert:

$$\underbrace{\int \frac{1}{f(y)} dy}_{= F(y)} = \underbrace{\int g(x) dx}_{= G(x)} + C \tag{5.3}$$

3. und nach y aufgelöst:

$$y(x) = F^{-1}\big(G(x) + C\big) \tag{5.4}$$

Die Funktionen $y(x) = F^{-1}\big(G(x) + C\big)$ lösen die homogene DGL, denn:

$$y' = \frac{1}{F'\big(\underbrace{F^{-1}(G(x) + C)}_{= y(x)}\big)} \cdot G'(x) = f(y) \cdot g(x) \tag{5.5}$$

da:

$$(F^{-1})'(x) = \frac{1}{F'(F^{-1}(x))} \qquad \text{(Umkehrregel der Differentialrechnung)}$$

und

$$F'(y) = \frac{1}{f(y)} \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{1}{F'(y)} = f(y) \ .$$

Beispiel: $y' = xy^2$

$$\int \frac{1}{y^2}\, dy = \int x\, dx \quad \Longrightarrow \quad -\frac{1}{y} = \frac{1}{2}x^2 + C \quad \Longrightarrow \quad y = -\frac{1}{\frac{1}{2}x^2 + C}$$

Probe:

$$y' = +\frac{1}{(\frac{1}{2}x^2 + C)^2} \cdot x = xy^2$$

Spezialfall lineare DGL 1. Ordnung:

Für homogene lineare Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$y' = y \cdot g(x)$$

erhält man:

$$\int \frac{1}{y}\, dy = \int g(x)\, dx \quad \Longrightarrow \quad \ln(y) = \underbrace{\int g(x) dx}_{= G(x)} + C_0$$

$$\Longrightarrow \quad y = C \exp\big(G(x)\big) \quad \text{mit } C = \exp(C_0)$$

5.1.2 Variation der Konstanten

Für inhomogene lineare Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$y' = y \cdot g(x) + h(x)$$

geht man in zwei Schritten vor:

1. Zunächst bestimmt man die allgemeine Lösung der zugehörigen homogenen DGL:

$$y' = y \cdot g(x) \qquad \Longrightarrow \qquad y(x) = C \cdot \exp\big(G(x)\big)$$

wobei $G(x)$ die Stammfunktion zu $g(x)$ ist, d.h. $G'(x) = g(x)$.

2. Dann ersetzt man die Integrationskonstante durch eine Funktion ("variiert die Konstante") und macht den Ansatz:

$$y(x) = C(x) \cdot \exp\big(G(x)\big)$$

Durch Vergleich der Ableitung mit der inhomogenen DGL finden man:

$$y'(x) = \underbrace{C(x) \cdot \exp\big(G(x)\big)}_{y(x)} \cdot \underbrace{G'(x)}_{g(x)} + \underbrace{C'(x) \cdot \exp\big(G(x)\big)}_{h(x)} \tag{5.6}$$

$$= y(x) \cdot g(x) + h(x)$$

$$\Longrightarrow \; C'(x) = h(x) \cdot \exp\big(-G(x)\big) \tag{5.7}$$

$$\Longrightarrow \; C(x) = \int h(x) \cdot \exp\big(-G(x)\big)\, dx \tag{5.8}$$

Also ist

$$y = e^{G(x)} \cdot \left[\int h(x) \cdot e^{-G(x)}\, dx\right]$$

die allgemeine Lösung der inhomogen DGL.

5.1.3 Exakte Differentialgleichungen 1. Ordnung

Differentialgleichungen der Form

$$p(x, y) + q(x, y)y' = 0$$

bezeichnet man als exakt oder vollständig, wenn gilt

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x} \; .$$

Dann ist $p(x,y)dx + q(x,y)dy$ in einem einfach zusammenhängendem Defintionsbereich $\mathcal{D}$ ein vollständiges Differential (s. Abschnitt 4.3) und es gibt eine zugehörige Stammfunktion

$$F : \mathcal{D} \subseteq \mathbb{R}^2 \to \mathcal{W} \subseteq \mathbb{R}; \quad x, y \mapsto F(x,y) = C \ ,$$

(wobei C eine Konstante ist) mit:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy = p(x,y)dx + q(x,y)dy = 0 \ .$$

Die Gleichung $F(x, y(x)) = C$ gibt die Lösung der Differentialgleichung in impliziter Form an; die explizite Lösung erhält man durch Auflösen der Gleichung nach $y(x)$.

Die Stammfunktion $F(x,y)$ kann man durch Integration einer der beiden partiellen Ableitungen bestimmen. Durch Integration von $p(x,y)$ erhält man

$$F(x,y) = \int p(x,y)dx + C_x(y) \ , \tag{5.9}$$

wobei die "Integrationskonstante" $C_x(y)$ noch eine Funktion von y ist, die man durch Vergleich der partiellen Ableitung nach y mit $q(x,y)$ bestimmt:

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial \left(\int p(x,y)dx \right)}{\partial y} + \frac{\partial C_x(y)}{\partial y} = q(x,y) \tag{5.10}$$

Alternativ kann man zunächst $q(x,y)$ integrieren:

$$F(x,y) = \int q(x,y)dy + C_y(x) \ , \tag{5.11}$$

und die Integrationskonstante $C_y(x)$ durch Vergleich mit $p(x,y)$ bestimmen:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial \left(\int q(x,y)dy \right)}{\partial x} + \frac{\partial C_y(x)}{\partial x} = p(x,y) \tag{5.12}$$

Beispiel: $x^3y + \frac{1}{4}(x^4 - y^2)y' = 0$
Man erhält:

$$F(x,y) = \int x^3 y\,dx + C_x(y) = \frac{1}{4}x^4 y + C_x(y)$$
$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{1}{4}x^4 + C_x'(y) = \frac{1}{4}(x^4 - y^2) \qquad \Longrightarrow \quad C_x(y) = -\frac{1}{12}y^3$$
$$\Longrightarrow \quad F(x,y) = \frac{1}{4}\Big(x^4 y - \frac{1}{3}y^3\Big) = C$$

Die Konstante C bestimmt man für ein Anfangswertproblem mit $y(x_0) = y_0$ als $C = F(x_0, y_0)$.

Anmerkung: Die spezielle Lösung für ein Anfangswertproblem $y(x_0) = y_0$ kann man alternativ als Kurvenintegral vom Punkt (x_0, y_0) zum Punkt (x, y) z.B. entlang eines achsenparallelen Weges berechnen:

$$F(x,y) = \int_{x_0}^{x} p(t, y_0)dt + \int_{y_0}^{y} q(x,s)ds = F(x_0, y_0) \tag{5.13}$$

Beispiel: $x^3y + \frac{1}{4}(x^4 - y^2)y' = 0$ mit $y(1) = 0$

$$F(x,y) = \int_1^x t^3 \cdot 0\,dt + \int_0^y \tfrac{1}{4}(x^4 - s^2)\,ds = \frac{1}{4}\Big(x^4 y - \tfrac{1}{3}y^3\Big) = 0 = F(1,0)$$
$$\Longrightarrow y\Big(x^4 - \frac{1}{3}y^2\Big) = 0$$
$$\Longrightarrow y = 0 \quad \text{oder} \quad y = \pm\sqrt{3x^4} = \pm\sqrt{3}x^2$$

Probe: $y' = \pm\sqrt{3} \cdot 2x$ also:

$$x^3\big(\pm\sqrt{3}x^2\big) + \tfrac{1}{4}\big(x^4 - 3x^4\big)\big(\pm\sqrt{3}\cdot 2x\big) = \pm\sqrt{3}x^5 - \frac{2x^4}{4}\big(\pm\sqrt{3}\cdot 2x\big) = 0$$

5.1.4 Integrierender Faktor

Exakte Differentialgleichungen sind vergleichsweise einfach zu lösen. Daher besteht eine Strategie zur Lösung von Differentialgleichungen, die nicht exakt sind, darin diese Gleichungen durch Multiplikation mit einem Faktor $\mu(x,y)$ in eine exakte DGL zu überführen. Die Funktion $\mu(x,y)$ wird als integrierender Faktor oder Eulerscher Multiplikator bezeichnet.

Beispiel:

$$(3xy^2 + 2y) + (2yx^2 + x)y' = 0 \tag{5.14}$$

Dies ist keine exakte DGL, da

$$\frac{\partial(3xy^2 + 2y)}{\partial y} = 6xy + 2 \quad \text{aber} \quad \frac{\partial(2yx^2 + x)}{\partial x} = 4xy + 1\ . \tag{5.15}$$

Durch Multiplikation mit $\mu(x) = x$ kann sie jedoch in eine äquivalente exakte DGL überführt werden:

$$x(3xy^2 + 2y) + x(2yx^2 + x)y' = 0 \tag{5.16}$$

denn

$$\frac{\partial(3x^2y^2 + 2yx)}{\partial y} = 6x^2y + 2x = \frac{\partial(2yx^3 + x^2)}{\partial x}\ . \tag{5.17}$$

Die Integration liefert:

$$F(x, y) = \int 3x^2y^2 + 2yx\ dx = x^3y^2 + yx^2 + C_x(y) \tag{5.18}$$

Aus der Bedingung:

$$x(2yx^2 + x) = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} = 2yx^3 + x^2 + \frac{\partial C_x(y)}{\partial y} \tag{5.19}$$

erhält man

$$\frac{\partial C_x(y)}{\partial y} = 0 \quad \Longrightarrow \quad C_x(y) = C \tag{5.20}$$

Die Lösung ist daher (in impliziter Form):

$$F(x, y) = x^3y^2 + yx^2 + C = 0 \tag{5.21}$$

$$y = -\frac{1}{2x} \pm \sqrt{\frac{1}{4x^2} - \frac{C}{x^3}} = -\frac{1}{2x}\Big(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4C}{x}}\Big) \tag{5.22}$$

Vorgehensweise:
Damit die Differentialgleichung

$$\mu(x,y)\Big(p(x,y)+q(x,y)y'\Big)=0$$

eine exakte DGL wird, muss $\mu(x,y)$ so gewählt werden, dass

$$\frac{\partial\big(\mu p\big)}{\partial y}=\frac{\partial\big(\mu q\big)}{\partial x}\qquad\Longleftrightarrow\qquad p\frac{\partial\mu}{\partial y}-q\frac{\partial\mu}{\partial x}=\mu\underbrace{\left(\frac{\partial q}{\partial x}-\frac{\partial p}{\partial y}\right)}_{D(x,y)}=\mu D(x,y) \tag{5.23}$$

- $\boldsymbol{D(x,y)=0}$**:** bereits die ursprüngliche DGL ist exakt $\Longrightarrow$ setze $\mu=1$.
- $\dfrac{\boldsymbol{D(x,y)}}{\boldsymbol{q(x,y)}}$ **unabhängig von $\boldsymbol{y}$:** man setzt an, dass μ nur eine Funktion von x ist. Gl. (5.23) vereinfacht sich dann zu:

  $$-q(x,y)\frac{\partial\mu}{\partial x}=\mu D(x,y) \tag{5.24}$$

  Trennung der Variablen führt dann zu:

  $$\frac{1}{\mu(x)}\mu'=-\frac{D(x,y)}{q(x,y)}\quad\Longrightarrow\ \mu(x)=\exp\bigg(\int\frac{1}{q(x,y)}\Big(\frac{\partial p}{\partial y}-\frac{\partial q}{\partial x}\Big)\,dx\bigg) \tag{5.25}$$

  Im obigen Beispiel war:

  $$\frac{1}{q(x,y)}\Big(\frac{\partial p}{\partial y}-\frac{\partial q}{\partial x}\Big)=\frac{(6xy+2)-(4xy+1)}{2yx^2+x}=\frac{2xy+1}{(2xy+1)x}=\frac{1}{x}$$

  $$\Longrightarrow\quad\mu(x)=\exp\Big(\int\frac{1}{x}\,dx\Big)=e^{\ln x}=x$$

- $\dfrac{\boldsymbol{D(x,y)}}{\boldsymbol{p(x,y)}}$ **unabhängig von $\boldsymbol{x}$:** man setzt an, dass μ nur eine Funktion von y ist. Gl. (5.23) vereinfacht sich dann zu:

  $$p(x,y)\frac{\partial\mu}{\partial y}=\mu(y)D(x,y) \tag{5.26}$$

Trennung der Variablen führt dann zu:

$$\frac{1}{\mu(y)}\mu' = \frac{D(x,y)}{p(x,y)} \quad \Longrightarrow \; \mu(y) = \exp\left(\int \frac{1}{p(x,y)}\Big(\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial y}\Big)\, dy\right) \tag{5.27}$$

- **Es liegt keiner dieser Fälle vor:** dann gibt es kein einfaches "Rezept" um einen integrierenden Faktor zu finden.

5.2 Lösungsverfahren für gewöhnliche lineare Differentialgleichungen höherer Ordnung

Die allgemeine Struktur einer gewöhnlichen linearen Differentialgleichung n-ter Ordnung ist:

$$p_n(x)y^{(n)} + p_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \ldots + p_1(x)y' + p_0(x)y = \sum_{k=0}^{n} p_k(x)y^{(k)} = q(x) \tag{5.28}$$

Bei einer homogenen Differentialgleichung ist $q(x) \equiv 0$.

- Sind $y_1(x)$ und $y_2(x)$ zwei Lösungen einer homogenen linearen DGL dann ist auch jede Linearkombination (Superposition)

  $$y_s(x) = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$$

  eine Lösung, da $y_s^{(n)} = c_1 y_1^{(n)} + c_2 y_2^{(n)}$ und damit:

  $$\sum_{i=1}^{n} p_n(x) y_s^{(n)} = c_1 \sum_{i=1}^{n} p_n(x) y_1^{(n)} + c_2 \sum_{i=1}^{n} p_n(x) y_2^{(n)} = 0$$

- Addiert man zu einer Lösung einer inhomogenen DGL eine Lösung der zugehörigen homogenen DGL, erhält man wieder eine Lösung der inhomogenen DGL.

Die Lösungen einer homogenen linearen DGL bilden also einen Vektorraum.

Satz 5.2 *Die allgemeine Lösung einer gewöhnlichen, homogenen linearen Differentialgleichung n-ter Ordnung ist die Menge der Linearkombinationen aus n linear unabhängigen Lösungen:*

$$y(x) = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x) + \ldots c_n y_n(x)$$

Eine Basis für diesen Vektorraum (z.B. die Funktionen $y_1, \ldots, y_n$) bezeichnet man als Fundamentalsystem.

Die allgemeine Lösung einer inhomogenen linearen DGL erhält man, indem zur allgemeinen Lösung der zugehörigen homogenen DGL eine spezielle Lösung der inhomogenen DGL addiert wird.

5.2.1 Lösungsverfahren für homogene lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten

Sind die Vorfaktoren von y und seinen Ableitungen konstante Zahlen (unabhängig von den Variablen x), spricht man von einer Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten. Homogene lineare DGLs (d.h. $q(x) \equiv 0$) mit konstanten Koeffizienten,

$$p_n y^{(n)} + p_{n-1} y^{(n-1)} + \ldots + p_1 y' + p_0 y = 0 \ , \tag{5.29}$$

können mit dem Ansatz $y = e^{\lambda x}$ gelöst werden. Einsetzen dieses Ansatzes in die DGL führt zu der Gleichung

$$p_n \lambda^n e^{\lambda x} + p_{n-1} \lambda^{n-1} e^{\lambda x} + \ldots + p_1 \lambda e^{\lambda x} + p_0 e^{\lambda x} = 0 \ . \tag{5.30}$$

Nach Multiplikation mit $e^{-\lambda x}$ erhält man:

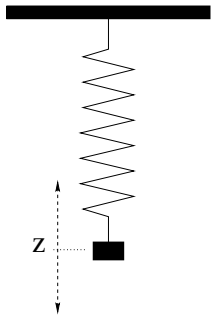
$$p_n \lambda^n + p_{n-1} \lambda^{n-1} + \ldots p_1 \lambda + p_0 = 0 \tag{5.31}$$

Man bezeichnet dies als die charakteristische Gleichung der DGL und das Polynom (in λ) als das charakteristische Polynom der DGL. Nach dem Fundamentalsatz der Algebra hat diese Gleichung n Lösungen, $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, die reell oder komplex sein können. Die Funktionen $y_k = e^{\lambda_k x}$ lösen dann die homogene DGL.

Beispiel: Die Bewegung eines Federpendels wird durch die Differentialgleichung

$$m\ddot{z}(t) = -kz(t) = F(t)$$

beschrieben. Dabei ist ist F die Kraft, m das Gewicht, k die Federkonstante und $z(t)$ die Auslenkung des Pendels aus seiner Ruhelage.



Mit dem Ansatz $z = e^{\lambda t}$ erhalten wir die charakteristische Gleichung:

$$m\lambda^2 = -k \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda^2 = -\frac{k}{m} \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \pm i\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Mit $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ erhält man als allgemeine Lösung:

$$z(t) = c_1 e^{+i\omega t} + c_2 e^{-i\omega t} = d_1 \cos(\omega t) + d_2 \sin(\omega t) = A \sin(\omega t + \varphi)$$

mit $d_1 = c_1 + c_2$ und $d_2 = i(c_1 - c_2)$ bzw.[2] $A = \sqrt{d_1^2 + d_2^2}$ und $\varphi = \arctan(\frac{d_1}{d_2})$.

Anmerkung: Sind alle Koeffizienten p_i reell, dann treten komplexe Lösungen nur als komplex konjugierte Paare $\lambda = a + ib$ und $\lambda = a - ib$ mit $a, b \in \mathbb{R}$ auf und man kann anstatt der beiden komplexen Lösungen

$$e^{(a+ib)x} = e^{ax}\Big(\cos(bx) + i\sin(bx)\Big) \quad \text{und} \quad e^{(a-ib)x} = e^{ax}\Big(\cos(bx) - i\sin(bx)\Big)$$

die beiden reellen Lösungen

$$e^{ax}\cos(bx) \quad \text{und} \quad e^{ax}\sin(bx)$$

verwenden.

Allgemeine Lösung:

- Sind alle n Lösungen $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$ der charakteristischen Gleichung verschieden, dann ist die allgemeine Lösung der homogenen DGL:

$$y(x) = c_1 e^{\lambda_1 x} + c_2 e^{\lambda_2 x} + \ldots + c_n e^{\lambda_n x}$$

[2] Bei der zweiten Umformung wird das Additionstheorem für den Sinus, $\sin(x + y) = \sin y \cos x + \cos y \sin x$, verwendet. Dabei wird der Spezialfall $x = \omega t$ und $A \sin y = d_1$ und $A \cos y = d_2$ bzw. $\tan y = \frac{d_1}{d_2}$ eingesetzt.

- Tritt die Lösung λ_k m mal auf (d.h. λ_k ist eine m-fache Nullstelle des charakteristischen Polynoms), dann erhält man für λ_k die m unabhängigen Lösungsfunktionen

$$e^{\lambda_k x}, \quad xe^{\lambda_k x}, \ldots, \quad x^{m-1}e^{\lambda_k x},$$

die in der allgemeinen Lösung zu berücksichtigen sind.

Beweis: Einsetzen von $xe^{\lambda x}$ in die DGL führt zur Gleichung:

$$p_n(n\lambda^{n-1} + \lambda^n x)e^{\lambda x} + \ldots + p_2(2\lambda + \lambda^2 x)e^{\lambda x} + p_1(1 + \lambda x)e^{\lambda x} + p_0 x e^{\lambda x} = 0 \tag{5.32}$$

Da dies für alle x erfüllt sein muss, erhält man die zwei unabhängigen Gleichungen:

$$0 = p_n\lambda^n + \ldots + p_2\lambda^2 + p_1\lambda + p_0 = P(\lambda) \tag{5.33}$$
$$0 = p_n n\lambda^{n-1} + \ldots + p_2 2\lambda + p_1 = P'(\lambda) \tag{5.34}$$

Beide Gleichungen werden nur dann zusammen erfüllt, wenn λ mindestens eine doppelte Nullstelle von $P(\lambda)$ ist. Auf gleiche Weise findet man, dass $x^m e^{\lambda x}$ eine Lösung der DGL ist, wenn λ mindestens eine m-fache Nullstelle des charakteristischen Polynoms ist.

5.2.2 Lösungsverfahren für inhomogene lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten

Nach Satz 5.2 erhält man die allgemeine Lösung einer inhomogenen linearen DGL:

$$p_n y^{(n)} + p_{n-1} y^{(n-1)} + \ldots + p_1 y' + p_0 y = q(x) \tag{5.35}$$

indem man zu einer partikulären Lösung die allgemeinen Lösung der zugehörigen homogenen DGL addiert. Eine partikuläre Lösung kann nach dem Lösen der homogenen DGL durch "Variation der Konstanten" (s. Abschn. 5.1.2) bestimmt werden. In vielen einfachen Fällen führt jedoch das direkte Einsetzen eines Ansatzes schneller zum Ziel:

$q(x)$	Ansatz für partikuläre Lösung	
c	$y_p = b$ (konstante Lösung)	
$\sum_{k=0}^{n} c_k x^k$	$y_p = \sum_{k=0}^{n} b_k x^k$ (Polynom vom Grad n)	
$ce^{\lambda x}$	$y_p = be^{\lambda x}$	wenn λ keine Lsg. der charakteristischen Glg. ist
	$y_p = bx^m e^{\lambda x}$	wenn λ eine m-fache Lsg. der charakteristischen Glg. ist
$c_1 \cos(\omega x)$ $+c_2 \sin(\omega x)$	$y_p = b_1 \cos(\omega x)$ $+b_2 \sin(\omega x)$	wenn $i\omega$ keine Lsg. der charakteristischen Glg. ist
	$y_p = b_1 x^m \cos(\omega x)$ $+b_2 x^m \sin(\omega x)$	wenn $i\omega$ eine m-fache Lsg. der charakteristischen Glg. ist

Anmerkungen:

- Die Konstanten b bzw. b_k in den obigen Ansätzen werden durch Einsetzen in die DGL bestimmt.
- Ist $q(x)$ ein Produkt oder eine Linearkombination der oben betrachteten Fälle, verwendet man als Ansatz ein Produkt bzw. eine Linearkombination der entsprechenden Lösungsvorschläge.

Beispiel: "Erzwungene Schwingung"
Wir betrachten einen homogenen harmonischen Oszillator auf den eine sinusartige periodische Kraft einwirkt. (Dies könnte z.B. eine Molekülschwingung im elektrischen Feld einer IR-Strahlung oder auch ein Kind auf einer Schaukel beschreiben.) Die Bewegungsgleichung ist dann:

$$m\ddot{y}(t) + ky(t) = F \sin(\omega_e t) \qquad m, k > 0 \tag{5.36}$$

Hierbei ist m die Masse und k die Kraftkonstante des Oszillators und F die Amplitude und ω_e die Frequenz der einwirkenden Kraft.

- charakteristische Gleichung:

$$m\lambda^2 = -k \qquad \Longrightarrow \qquad \lambda = \pm i\omega \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

allgemeine Lösung der homogenen DGL:

$$y(t) = A\sin(\omega t + \varphi)$$

(vgl. Beispiel im vorangegangenen Abschnitt)

- Für die partikuläre Lösung machen wir für $\omega_e \neq \omega$ den Ansatz:

$$y_p(t) = q_1\cos(\omega_e t) + q_2\sin(\omega_e t)$$

Einsetzen in die inhomogene DGL ergibt:

$$\Big(k - m\omega_e^2\Big)\Big(q_1\cos(\omega_e t) + q_2\sin(\omega_e t)\Big) = F\sin(\omega_e t)$$

Ein Koeffizientenvergleich für $\cos(\omega_e t)$ und $\sin(\omega_e t)$ auf der linken und rechten Seite liefert:

$$q_1 = 0 \quad \text{und} \quad q_2 = \frac{F}{k - m\omega_e^2} = \frac{F}{m(\omega^2 - \omega_e^2)}$$

Für $\omega_e^2 = \omega^2$ machen wir den Ansatz:

$$y_p(t) = t\Big(q_1\cos(\omega_e t) + q_2\sin(\omega_e t)\Big)$$

Einsetzen in die DGL liefert in diesem Fall:

$$-2m\omega_e\Big(q_1\sin(\omega_e t) - q_2\cos(\omega_e t)\Big) = F\sin(\omega_e t)$$
$$\Longrightarrow \quad q_1 = -\frac{F}{2m\omega_e} \quad \text{und} \quad q_2 = 0$$

- Man erhält als allgemeine Lösung der inhomogenen DGL:

$$y(x) = A\sin(\omega t + \varphi) + \frac{F}{m}\cdot\begin{cases} \dfrac{\sin(\omega_e t)}{\omega_e^2 - \omega^2} & \text{für } \omega_e \neq \omega \\[2ex] -\dfrac{t\cos(\omega_e t)}{2\omega_e} & \text{für } \omega_e = \omega \end{cases}$$

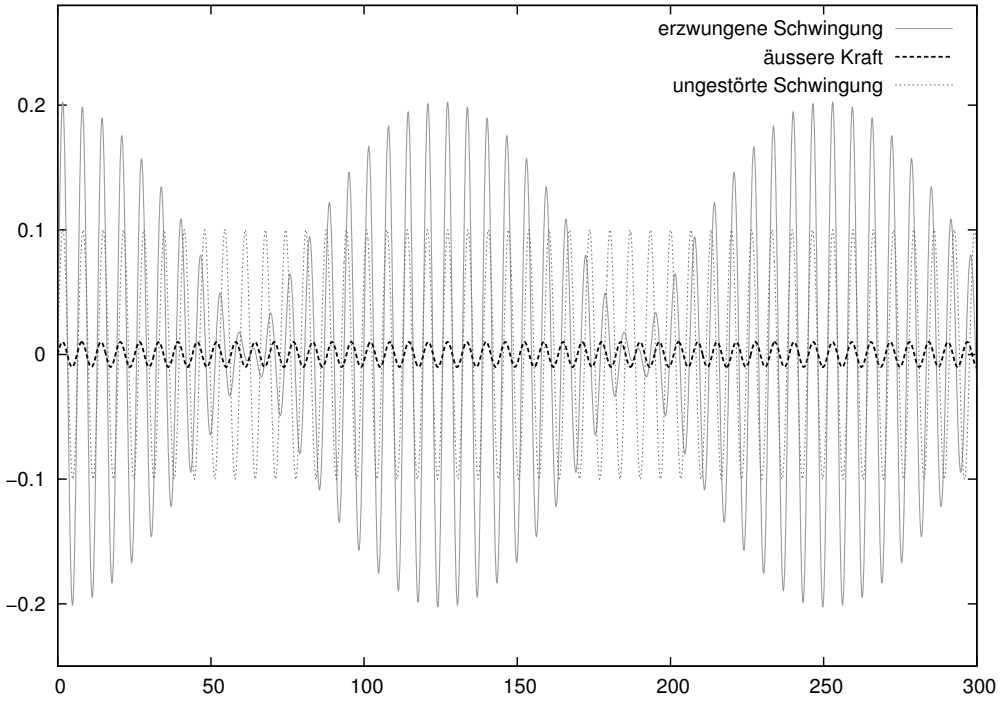


Abbildung 5.1: Auslenkung als Funktion der Zeit bei einer erzwungenen Schwingung mit $\omega = 0.95$, $\omega_e = 1.0$, $A = 0.1$, $F/m = 0.01$, und $\varphi = 0$. Durch die Überlagerung der beiden mit unterschiedlichen Frequenzen ablaufenden Schwingungen kommt es zu einer Schwankung der Amplituden mit der Frequenz $|\omega_e - \omega|$ (Schwebung).

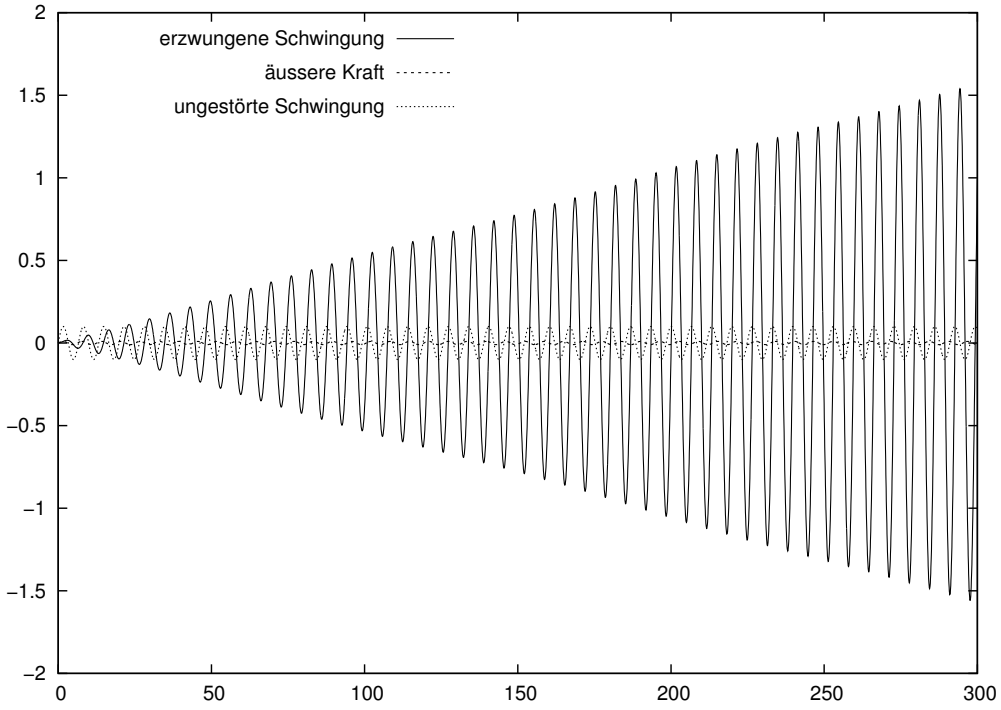


Abbildung 5.2: Auslenkung als Funktion der Zeit bei einer erzwungenen Schwingung mit $\omega = \omega_e = 0.95$, $A = 0.1$, $F/m = 0.01$, und $\varphi = 0$. Stimmt die Frequenz der äußeren Kraft mit der Eigenfrequenz des Federpendels überein (Resonanzfall), nimmt das Federpendel kontinuierlich Energie auf und schwingt mit einer (in diesem idealisierten, ungedämpften Fall) bis ins Unendliche linear anwachsenden Amplitude. Ein reelles System würde dabei entweder zerstört werden (Resonanzkatastrophe) oder, bei hinreichend großer Dämpfung, einen Grenzwert für die Amplitude erreichen.

Kapitel 6

Operator- und Matrix-Eigenwertprobleme

6.1 Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren

Die Differentialgleichung für die Bewegung eines Federpendels ("harmonischer Oszillator", vgl. Abschnit 5.2.1)

$$m\ddot{z}(t) = -kz(t) \qquad \Longleftrightarrow \qquad \ddot{z}(t) = -\omega^2 z(t) \qquad \text{mit } \omega = \sqrt{k/m} \ ,$$

kann man mit Hilfe des linearen Operators $\hat{O} = \frac{d^2}{dt^2}$ auch in der Form

$$\hat{O}z(t) = -\omega^2 z(t) \tag{6.1}$$

schreiben. Das heißt, die gesuchten Funktionen $z(t)$, die diese Gleichung erfüllen, dürfen durch die Anwendung des Operators $\hat{O}$ lediglich mit der konstanten Zahl $-\omega^2$ multipliziert werden.

Operator-Eigenwertgleichung (Definition 6.1) *Gleichungen der Form*

$$\hat{O}f_i(\vec{x}) = o_i f_i(\vec{x}) \qquad \textit{mit } \ o_i \in \mathbb{C}$$

werden als (Operator-)Eigenwertgleichungen bezeichnet. Die Funktionen $f_i(\vec{x})$, die die Gleichung erfüllen und verschieden sind von der Nullfunktion $f_0(\vec{x}) = 0$, nennt man Eigenfunktionen und die zugehörigen Faktoren o_i

Eigenwerte von $\hat{O}$. Die Gesamtheit aller Eigenwerte bezeichnet man als das Spektrum des Operators $\hat{O}$.

Alle linearen homogenen Differentialgleichungen sind gleichzeitig auch Operatoreigenwertprobleme. Die Eigenfunktionen des Operators $\hat{O} = \frac{d^2}{dt^2}$ sind die Funktionen $c_1 e^{+i\omega t} + c_2 e^{-i\omega t}$ mit den Eigenwerten $-\omega^2$. Da ω auch komplex sein kann, ist das Spektrum in diesem Fall der gesamte Zahlenbereich.

Ein anderes Beispiel ist der Operator $\hat{\sigma}$ für die Spiegelung an der Achse $x = 0$:

$$\hat{\sigma} f(x) = f(-x)$$

Das Spektrum dieses Operators besteht aus nur zwei Eigenwerten: $+1$ und -1. Beispiele für Eigenfunktionen sind die Legendre-Polynome:

$$P_2(x) = \tfrac{1}{2}\Big(3x^2 - 1\Big) \qquad \hat{\sigma} P_2(x) = +P_2(x)$$
$$P_3(x) = \tfrac{1}{2}\Big(5x^3 - 3x\Big) \qquad \hat{\sigma} P_3(x) = -P_3(x)$$

Anmerkung:

- Ist $f_i(\vec{x})$ eine Eigenfunktion von $\hat{O}$ zum Eigenwert o_i, dann ist $\lambda f_i(\vec{x})$ mit $\lambda \in \mathbb{C}$ ebenfalls eine Eigenfunktion zum gleichen Eigenwert.

Interessiert ist man nur an den linear unabhängigen Eigenfunktionen zu einem Eigenwert.

6.1.1 Das quantenmechanische Teilchen im Kasten

Eigenwertgleichungen spielen eine große Rolle in der quantenmechanischen Beschreibung von Atomen und Molekülen, da die möglichen Messwerte für beobachtbare Größen, wie Energie, Impuls, Drehimpuls, Dipolmoment, etc. in der Quantenmechanik als Eigenwerte von Operatoren berechnet werden müssen. So erhält man z.B. die möglichen Energie-Niveaus als Eigenwerte des Hamiltonoperators, der für ein einzelnes Elektron die Form

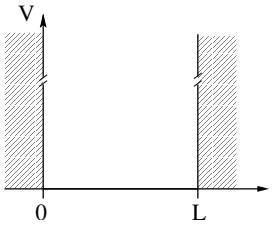
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Big(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Big) + V(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\hat{\Delta} + V(\vec{x}) \qquad (6.2)$$

hat. Hierbei ist $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Elektronenmasse und $V(\vec{x})$ die potentielle Energie des Elektrons, wenn es sich am Ort $\vec{x}$ aufhält. Die Eigenfunktionen ψ sind die Wellenfunktionen ("Orbitale"), die die entsprechenden Zustände beschreiben. Das Betragsquadrat $|\psi(\vec{x})|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt des Elektrons am Ort $\vec{x}$ an, wenn $\psi(\vec{x})$ so normiert wurde, dass $\iiint_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{x})|^2 dxdydz = 1$ ist.

Ein einfaches Modellsystem ist ein quantenmechanisches Teilchen (z.B. ein Elektron) in einem eindimensionalen Kasten der Länge L mit unendlich hohen Potentialwänden:

$$\hat{H}(x)\psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x) \tag{6.3}$$

$$\text{mit } V = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \le x \le L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \tag{6.4}$$



Wir erhalten innerhalb und links und rechts vom Kastens jeweils homogene Differentialgleichungen 2. Ordnung,

$$\psi''(x) = -\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V)\psi(x) \ , \tag{6.5}$$

mit den allgemeinen Lösungen:

$$x < 0 \ \ (E \le V): \qquad \psi(x) = a_1 e^{-\lambda x} + b_1 e^{\lambda x} \qquad \text{mit } \ \lambda = \tfrac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e(V-E)} \tag{6.6}$$

$$0 \le x \le L \ \ (E \ge V): \qquad \psi(x) = a_2 e^{-i\omega x} + b_2 e^{+i\omega x} \qquad \text{mit } \ \omega = \tfrac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e(E-V)} \tag{6.7}$$

$$x > L \ \ (E \le V): \qquad \psi(x) = a_3 e^{-\lambda x} + b_3 e^{\lambda x} \qquad \text{mit } \ \lambda = \tfrac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e(V-E)} \tag{6.8}$$

und den Randbedingungen:

1. $\psi(x)$ stetig, und

2. $\psi(x)$ quadratintegrierbar, so dass $\psi(x)$ auf $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ normiert werden kann.

Aus der letzten Bedingung folgt insbesondere, dass $\lim_{x\to\pm\infty} \psi(x) = 0$, da anderenfallsdas Integral ∞ werden würde.

Gesucht werden die Koeffienten a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3 und Energien E für die $\psi(x)$ die Differentialgleichung (6.5) erfüllt ist.

- Um Randbedingung 2 zu erfüllen, muss $a_1 = 0$ und $b_3 = 0$ sein, da sonst $\lim_{x\to-\infty} = a_1 e^{-\lambda x} = \pm\infty$ bzw. $\lim_{x\to+\infty} = b_3 e^{-\lambda x} = \pm\infty$ wäre.

- Ausserhalb des Kastens ist $V = \infty$ und damit auch $\lambda = \infty$, sodass links vom Kasten ($x < 0$) die Lösung $b_1 e^{\lambda x}$ und rechts vom Kasten ($x > L$) die Lösung $a_3 e^{-\lambda x}$ verschwindet, also überall ausserhalb des Kastens $\psi(x) = 0$ ist.

- Um Randbedingung 1 zu erfüllen, muss die Lösung für das Kasteninnere am Rand ebenfalls Null werden:

$$\begin{aligned} \psi(0) = 0 = a_2 + b_2 &\qquad \Longrightarrow \quad b_2 = -a_2 \\ \psi(L) = 0 = a_2\Big(e^{-i\omega L} - e^{+i\omega L}\Big) = -2ia_2 \sin(\omega L) &\qquad \Longrightarrow \quad \omega = n\frac{\pi}{L} \end{aligned}$$

  mit ganzzahligen n, so dass $\sin(\omega L) = \sin(n\pi) = 0$ ist.[1]

- Aus Randbedingung 2 erhält man zudem:

$$\begin{aligned} 1 = \int_0^L 4|a_2|^2 \sin^2(\omega x) dx &= 4|a_2|^2 \left(\tfrac{1}{2}x - \tfrac{\sin(2\omega x)}{4\omega}\right)\Big|_0^L \\ &= 4|a_2|^2 \frac{L}{2} \quad \Longrightarrow \quad |a_2| = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{L}} \end{aligned}$$

  Die Randbedingungen legen nur $|a_2|$ fest. Wir wählen[2] $a_2 = -i\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{L}}$, so dass wir reelle Lösungen für die Wellenfunktionen im Kasteninneren erhalten:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \ldots$$

[1] Hier wurde die Eulersche Identität $e^{i\varphi} = \cos(\varphi) + i\sin(\varphi)$ verwendet um folgende Umformung zu machen: $e^{+i\omega L} - e^{-i\omega L} = 2i\sin(\omega L)$.

[2] Dies darf man tun, da Eigenfunktionen (und damit auch Wellenfunktionen) nur bis auf einen Zahlenfaktor bestimmt sind. Daher darf man die Phase einer Wellenfunktion beliebig wählen.

- Für die Energien (Eigenwerte) der Zustände erhält man:

$$\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} = \omega = n\frac{\pi}{L} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \ldots$$

Aufgrund der Randbedingungen erhält man ein Spektrum mit diskreten Energieniveaus.

6.2 Eigenwerte und Eigenvektoren von Matrizen

Ganz ähnlich wie für Operatoren kann man auch für Matrizen Eigenwertgleichungen untersuchen. Man bezeichnet solche Gleichungen auch als Matrix-Eigenwertprobleme.

Matrix-Eigenwertgleichung (Definition 6.2) *Gleichungen von der Form*

$$\mathbf{A}\vec{x} = \lambda\vec{x} \qquad \textit{mit } \lambda \in \mathbb{C} \ ,$$

wobei $\mathbf{A}$ *eine quadratische Matrix ist, werden als (Matrix-) Eigenwertgleichungen bezeichnet. Die Vektoren* $\vec{x} \neq \vec{0}$*, die diese Gleichung erfüllen, nennt man Eigenvektoren von* $\mathbf{A}$ *und die zugehörigen Faktoren* λ *Eigenwerte von* $\mathbf{A}$*. Sie werden durch* $\mathbf{A}$ *auf das* λ*-fache von sich selbst abgebildet. Die Gesamtheit aller Eigenwerte bezeichnet man als das Spektrum der Matrix* $\mathbf{A}$*.*

Anmerkung: Ähnlich wie für Eigenfunktionen von Operatoren gilt:

- Ist $\vec{x}$ ein Eigenvektor von $\mathbf{A}$ zum Eigenwert λ, dann ist $c\vec{x}$ mit $c \in \mathbb{C}$ ebenfalls ein Eigenvektor zum gleichen Eigenwert.
- Ist die Matrix $\mathbf{A}$ nicht hermitesch, d.h. $\mathbf{A}^\dagger \neq \mathbf{A}$, muss man zwischen rechtem

$$\mathbf{A}\vec{x} = \lambda\vec{x}$$

und linkem

$$\vec{y}^\dagger\mathbf{A} = \lambda\vec{y}^\dagger$$

Eigenwertproblem unterscheiden. Sie haben als Lösungen die selben Eigenwerte, aber rechte und linke Eigenvektoren $\vec{x}$ und $\vec{y}$ sind dann im Allgemeinen verschieden.

Interessiert ist man nur an den linear unabhängigen Eigenvektoren zu einem Eigenwert.

Matrixeigenwertprobleme treten z.B. auf bei

- der Berechnung von Molekülorbitalen im Rahmen der *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) Näherung
- der Vorhersage von (IR- oder Raman-) Schwingungsfrequenzen in der harmonischen Näherung
- der Berechnung der Hauptträgheitsachsen für die Molekülrotation (Mikrowellenspektroskopie, hochauflösende IR-Spektroskopie)
- der Charakterisierung stationärer Punkte (mit $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, F(x) = 0$) als Minima, Maxima oder Sattelpunkte.

Beispiel: $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 6 & 13 \end{pmatrix}$
Die Eigenwertgleichung lautet dann:

$$\begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 6 & 13 \end{pmatrix} \vec{x} = \lambda \vec{x} = \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{x} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \vec{x}$$

Wir schreiben das homogene lineare Gleichungssystem zunächst um in:

$$\left[\begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 6 & 13 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \right] \vec{x} = \begin{pmatrix} 3-\lambda & 4 \\ 6 & 13-\lambda \end{pmatrix} \vec{x} = 0 \ .$$

Eine Lösung mit $\vec{x} \neq 0$ gibt es nur, wenn die Determinante der Matrix Null ist (vgl. Abschnitt 3.2.2). Diese Bedingung führt zu einer Gleichung für die Eigenwerte λ:

$$\begin{vmatrix} 3-\lambda & 4 \\ 6 & 13-\lambda \end{vmatrix} = (3-\lambda)(13-\lambda) - 4 \cdot 6 = \lambda^2 - 16\lambda + (39-24) = 0$$

$$\Longrightarrow \qquad \lambda = 8 \pm \sqrt{8^2 - 15} = 8 \pm \sqrt{49} \qquad \Longrightarrow \qquad \lambda_1 = 1 \qquad \lambda_2 = 15$$

Setzt man das Ergebnis für die Eigenwerte in das rechte Eigenwertproblem ein, erhält man lineare Gleichungssysteme für die rechten Eigenvektoren:

für $\lambda_1 = 1$:

$$\begin{pmatrix} 3-1 & 4 \\ 6 & 13-1 \end{pmatrix} \vec{x} = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 6 & 12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a+4b \\ 6a+12b \end{pmatrix} = 0$$

$$\Longrightarrow \quad a = -2b$$

$$||\vec{x}|| = 1 \quad \Longrightarrow \quad a^2 + b^2 = (4+1)b^2 = 1 \quad \Longrightarrow \quad |b| = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

normierter Eigenvektor: $\vec{x}_1 = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \end{pmatrix}$

für $\lambda_1 = 15$:

$$\begin{pmatrix} 3-15 & 4 \\ 6 & 13-15 \end{pmatrix} \vec{x} = \begin{pmatrix} -12 & 4 \\ 6 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -12a+4b \\ 6a-2b \end{pmatrix} = 0$$

$$\Longrightarrow \quad a = \tfrac{1}{3}b$$

$$||\vec{x}|| = 1 \quad \Longrightarrow \quad a^2 + b^2 = (\tfrac{1}{9}+1)b^2 = 1 \quad \Longrightarrow \quad |b| = \frac{3}{\sqrt{10}}$$

normierter Eigenvektor: $\vec{x}_2 = \frac{1}{\sqrt{10}} \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix}$

Allgemeine Vorgehensweise:

$$\mathbf{A}\vec{x} = \lambda\vec{x} \qquad \text{(rechtes Eigenwertproblem)} \tag{6.9}$$

$$\text{oder} \qquad \vec{x}\mathbf{A} = \lambda\vec{x} \qquad \text{(linkes Eigenwertproblem)} \tag{6.10}$$

1. Berechnung der Determinante:

$$\det\Big(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{E}\Big) = \alpha_n\lambda^n + \alpha_{n-1}\lambda^{n-1} + \ldots \alpha_1\lambda + \alpha_0$$

   Man erhält ein Polynom vom Grad n (wobei n die Dimension von $\mathbf{A}$ ist). Dieses Polynom wird als charakteristisches Polynom bezeichnet.

2. Bestimmung der Eigenwerte λ_i als Nullstellen des charakteristischen Polynoms:

$$\det\Big(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{E}\Big) = 0$$

Diese Gleichung wird auch als Säkulargleichung bezeichnet. Ist λ_i eine m-fache Nullstelle des charakteristischen Polynoms, bezeichnet man λ_i als m-fach entarteten Eigenwert der Matrix $\mathbf{A}$.

3. Einsetzen der Eigenwerte in Gl. (6.9) oder (6.10) und Berechnung der zu den einzelnen Eigenwerten gehörenden linear unabhängigen rechten bzw. linken Eigenvektoren. Ist λ_i eine m-fache Nullstelle des charakteristischen Polynoms, kann es bis zu m linear unabhängige Eigenvektoren zu diesem Eigenwert geben, die ebenfalls als entartet bezeichnet werden. Entartete Eigenvektoren zum selben Eigenwert können immer orthogonal zu einander gewählt werden.

Anmerkung:

- Unter der Vorraussetzung, dass die quadratische $n \times n$-Matrix $\mathbf{A}$ n linear unabhängige Eigenvektoren hat, können ihre rechten und linken Eigenvektoren so gewählt werden, dass[3] $\vec{y}_i^{\,\dagger} \vec{x}_j = \delta_{ij}$ (d.h. 1 falls $i = j$ und 0 falls $i \neq j$) ist und für die aus diesen Vektoren aufgebauten Matrizen $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_n)$ und $\mathbf{Y} = (\mathbf{y}_1 \mathbf{y}_2 \dots \mathbf{y}_n)$ gilt:

$$\mathbf{Y}^\dagger \mathbf{X} = \mathbf{E} \quad \Longleftrightarrow \quad \mathbf{X}^{-1} = \mathbf{Y}^\dagger \tag{6.11}$$

- Es ist dann:

$$\mathbf{X}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{X} \;= \mathbf{Y}^\dagger \mathbf{A}\mathbf{X} \;= \mathbf{Y}^\dagger \big((\lambda_1 \mathbf{x}_1) \dots (\lambda_n \mathbf{x}_n) \big) = (\delta_{ij}\lambda_i) = \mathbf{\Lambda} \tag{6.12}$$

$$\Longleftrightarrow$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{X}\mathbf{\Lambda}\mathbf{X}^{-1} \tag{6.13}$$

wobei $\Lambda_{ij} = \delta_{ij}\lambda_i$ eine Diagonalmatrix ist, die als Elemente die Eigenwerte von $\mathbf{A}$ enthält. Die Darstellungen in den Gl. (6.12) und (6.13) bezeichnet man als Diagonalisierung bzw. als Spektraldarstellung der Matrix $\mathbf{A}$.

Beispiel:

Wir betrachten die Matrix $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 21 \\ -3 & 25 \end{pmatrix}$

[3] Zur Definition von δ_{ij} s. Seite 10.

- Lösung der Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 21 \\ -3 & 25-\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 26\lambda + 88 \quad \Rightarrow \quad \lambda_{1,2} = 13 \pm \sqrt{169-88} = 13 \pm 9$$

- Als rechte Eigenvektoren erhält man:

$$\text{zu } \lambda_1 = 4 \ : \ \vec{x}_1 = \begin{pmatrix} 7 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{zu } \lambda_2 = 22 \ : \ \vec{x}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \ \mathbf{X} = \begin{pmatrix} 7 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

- Matrix der linken Eigenvektoren:

$$\mathbf{Y}^\dagger = \mathbf{X}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/6 & -1/6 \\ -1/6 & 7/6 \end{pmatrix} \qquad \Rightarrow \quad \mathbf{Y} = \begin{pmatrix} 1/6 & -1/6 \\ -1/6 & 7/6 \end{pmatrix}$$

- Man erhält als Spektraldarstellung der Matrix $\mathbf{A}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}\mathbf{\Lambda}\mathbf{X}^{-1} &= \begin{pmatrix} 7 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 22 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/6 & -1/6 \\ -1/6 & 7/6 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 7 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4/6 & -4/6 \\ -22/6 & 154/6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 21 \\ -3 & 25 \end{pmatrix} = \mathbf{A} \end{aligned}$$

Spezialfall: hermitesche oder reelle symmetrische Matrizen

Für die meisten in der Chemie auftretenden Eigenwertprobleme (darunter alle eingangs aufgeführten Anwendungen) sind die Matrizen hermitesch ($\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$) oder sogar reell und symmetrisch ($\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^T = \mathbf{A} = \mathbf{A}^*$). Hermitesche Eigenwertpobleme spielen insbesondere bei der Berechnung von Wellenfunktionen und Molekülorbitalen und von Spektren eine wichtige Rolle.

Für eine hermitesche $n \times n$-Matrix $\mathbf{A}$ gilt:

- Alle n Eigenwerte λ_i sind reell.
- Ist λ_i ein m-fach entarteter Eigenwert, dann gibt es hierzu genau m linear unabhängige Eigenvektoren.
- Es gibt insgesamt genau n linear unabhängigen Eigenvektoren (diese bilden eine vollständige Basis für den zugrunde liegenden n-dimensionalen Vektorraum).

- Ist $\mathbf{A}$ reell und symmetrisch sind auch alle Eigenvektoren reell.

- Die Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal zueinander. Eigenvektoren zum selben entarteten Eigenwert können immer orthogonal zueinander gewählt werden. Man erhält dann eine vollständige Orthogonalbasis.

- Ordnet man die orthogonalisierten und auf 1 normierten Eigenvektoren $\vec{u}_i$ als Spaltenvektoren in einer Matrix $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1\mathbf{u}_2\ldots\mathbf{u}_n)$ an, dann ist $\mathbf{U}$ eine unitäre Matrix (d.h. $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$) und es ist

$$A_{ij} = \sum_k U_{ik}\lambda_k U_{jk} \quad \Longleftrightarrow \quad \mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^\dagger \quad \text{und} \quad \mathbf{U}^\dagger\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} \tag{6.14}$$

$$\text{mit } \Lambda_{ij} = \begin{cases} \lambda_i & \text{für } i = j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{6.15}$$

  Für eine relle symmetrische Matrix $\mathbf{A}$ ist die Matrix $\mathbf{U}$ reell und orthogonal (d.h. $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^T = \mathbf{U}^{-1}$).

Beispiel: Wir betrachten die symmetrische Matrix $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 5 & 0 & 2 \\ 0 & 3 & 0 \\ 2 & 0 & 5 \end{pmatrix}$.

- charakteristisches Polynom:

$$\begin{aligned}(5-\lambda)(3-\lambda)(5-\lambda) - 2(3-\lambda)2 &= (3-\lambda)\Big(\lambda^2 - 10\lambda + 21\Big) \\ &= (3-\lambda)(3-\lambda)(7-\lambda)\end{aligned}$$

  Die drei Nullstellen sind: $\lambda = 7$ und $\lambda = 3$ (zweifach)

- Eigenvektor zu $\lambda = 7$:

$$\begin{pmatrix} 5-7 & 0 & 2 \\ 0 & 3-7 & 0 \\ 2 & 0 & 5-7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Lösung mithilfe des Gaus-Jordan-Verfahrens angewandt auf die erweiterte Koeffizientenmatrix:

$$\left(\begin{array}{ccc|c} -2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -2 & 0 \end{array}\right) \Rightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -2 & 0 \end{array}\right) \Rightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right)$$

$$\Rightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right) \quad \text{d.h.} \quad \begin{array}{l} v_1{=}v_3 \\ v_2{=}\,0 \end{array} \Rightarrow \vec{u}_1 = \begin{pmatrix} v_3 \\ 0 \\ v_3 \end{pmatrix}$$

Normierung: $v_3^2 + v_3^2 = 1 \;\Rightarrow\; v_3 = 1/\sqrt{2} \;\Rightarrow\; \vec{u}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$

- Eigenvektoren zu $\lambda = 3$:

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & 0 \end{array}\right) \Rightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 2 & 0 \end{array}\right) \Rightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right)$$

$$\text{d.h. } v_1 = -v_3 \quad \Rightarrow \vec{u}_{2,3} = \begin{pmatrix} -v_3 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$$

Die allgemeine Lösung enthält diesmal zwei frei wählbare Variablen v_2 und v_3. Die Lösungen spannen also einen zweidimensionalen Vektorraum auf. Für diesen Vektorraum suchen wir eine Orthonormalbasis, d.h. zwei normierte orthogonale Vektoren. Für $\vec{u}_2$ wählen wir zunächst $v_2 = 0$ und erhalten: $\vec{u}_2 = \begin{pmatrix} -v_3 \\ 0 \\ v_3 \end{pmatrix}$

Normierung: $v_3^2 + v_3^2 = 1 \;\Rightarrow\; v_3 = 1/\sqrt{2} \;\Rightarrow\; \vec{u}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$

Der zweite Eigenvektor zum Eigenwert $\lambda = 3$ wird orthogonal zu $\vec{u}_2$ gewählt:

$$0 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -v_3 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \frac{2}{\sqrt{2}} v_3 \Rightarrow v_3 = 0 \quad \vec{u}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

- Ordnet man die Eigenvektoren als Spaltenvektoren und die Eigenwerte (in gleicher Reihenfolge) als Diagonalelemente in Matrizen an erhält man:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{bzw.} \qquad \mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} 7 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Es ist:

$$\begin{aligned} \mathbf{U\Lambda U}^\dagger &= \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 7 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 7/\sqrt{2} & 0 & 7/\sqrt{2} \\ -3/\sqrt{2} & 0 & 3/\sqrt{2} \\ 0 & 3 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 7/2+3/2 & 0 & 7/2-3/2 \\ 0 & 3 & 0 \\ 7/2-3/2 & 0 & 7/2+3/3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & 0 & 2 \\ 0 & 3 & 0 \\ 2 & 0 & 5 \end{pmatrix} = \mathbf{A} \end{aligned}$$

und:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^\dagger\mathbf{AU} &= \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 & 0 & 2 \\ 0 & 3 & 0 \\ 2 & 0 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5/\sqrt{2}+2/\sqrt{2} & -5/\sqrt{2}+2/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 2/\sqrt{2}+5/\sqrt{2} & -2\sqrt{2}+5/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 7/2+7/2 & -3/2+3/2 & 0 \\ -7/2+7/2 & 3/2+3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = \mathbf{\Lambda} \end{aligned}$$

6.2.1 Das Hückel-Modell für konjugierte π-Systeme

Das Hückel-Modell ist ein einfaches Modell zur (qualitativen) Berechnung der π-Valenzorbitale in konjugierten Kohlenwasserstoffen (Ethen, *trans*-Butadien, Benzol, Napthalen, Azulen, etc.).

Modellannahmen:

- Die π-Valenzorbitale können als Linearkombination der p_z-Atomorbitale (die xy-Ebene soll die Molekülebene sein) der Kohlenstoff-Atome angesetzt werden:

$$\pi_i(\vec{r}) = \sum_k c_{ki}\, p_{z,k}(\vec{r}) \qquad p_{z,k}(\vec{r}) = p_z\text{-Orbital am Atom } k \tag{6.16}$$

- Die p_z-Orbitale seien normiert und orthogonal zueinander:

$$\langle p_{z,k}, p_{z,l}\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} p_{z,k}(\vec{r})\, p_{z,l}(\vec{r})\, d^3x = \delta_{kl} \tag{6.17}$$

- In dieser einfachen Basis hat der Hamilton-Operator näherungsweise die Darstellungsmatrix (die als Hückelmatrix bezeichnet wird):

$$H_{ij} \;=\; \begin{cases} \alpha & \text{für } j = i \\ \beta & \text{wenn } j, i \text{ Bindungspartner} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{6.18}$$

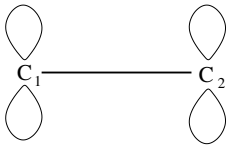
mit $\alpha < 0$: Orbitalenergie des AO's am isolierten C-Atom
$\beta < 0$: bindende Wechselwirkung zw. benachbarten p_z-Orbitalen
und die (effektive) Schrödingergleichung für die π-Orbitale

$$\hat{H}\pi_i(\vec{r}) = E_i\pi_i(\vec{r})$$

kann in Matrix-Form geschrieben werden als:

$$\mathbf{H}\vec{c}^{\,(i)} = E_i\vec{c}^{\,(i)} \qquad \textbf{mit} \quad \vec{c}^{\,(i)} = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ \vdots \\ c_{in} \end{pmatrix}$$

Beispiel 1: Ethen C_2H_4



Eigenwertproblem:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{6.19}$$

Charakteristisches Polynom:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = \beta^2 (x^2 - 1) = 0 \qquad \text{mit } x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$\Rightarrow x = \pm 1 \qquad \text{und} \qquad E = \alpha - \beta x \quad \Rightarrow E = \alpha \mp \beta$$

Bestimmung der (normierten) Eigenvektoren:

$$\begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} xc_1 + c_2 \\ c_1 + xc_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1^2 + c_2^2 = 1$$

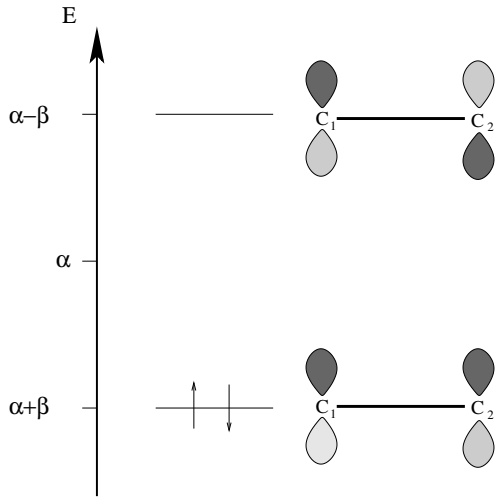
Für $x = -1$ (bzw. $E = \alpha + \beta$):

$$-c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = c_1; \quad 2c_1^2 = 1 \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

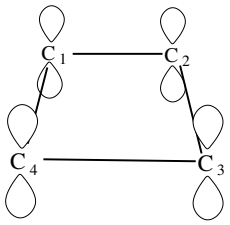
Für $x = +1$ (bzw. $E = \alpha - \beta$):

$$c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = -c_1; \quad 2c_1^2 = 1 \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Man erhält ein bindendes Molekülorbital ohne Vorzeichenwechsel mit der Energie $\alpha + \beta$ und ein antibindendes Molekülorbital mit Vorzeichenwechsel mit der Energie $\alpha - \beta$ (beachte, dass $\beta < 0$).



Beispiel 2: Cyclobutadien C_4H_4



Eigenwertproblem:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \tag{6.20}$$

Charakteristisches Polynom:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^4 \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{mit } x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} &= x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \end{vmatrix} \\ &= x^2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ x & 1 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \\ &= x^2 \cdot (x^2 - 1) - x \cdot x - (x^2 - 1) - 1 - 1 - (x^2 - 1) \\ &= x^2(x^2 - 1) - 3x^2 = x^2(x^2 - 4) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow x_1 = -2;\ x_{2,3} = 0;\ x_4 = +2$$
$$\text{bzw. } E_1 = \alpha + 2\beta;\ E_{2,3} = \alpha;\ E_4 = \alpha - 2\beta$$

Bestimmung der (normierten) Eigenvektoren:

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1x + c_2 + c_4 \\ c_2x + c_1 + c_3 \\ c_3x + c_2 + c_4 \\ c_4x + c_1 + c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 1$$

Für $x_1 = -2$ (bzw. $E_1 = \alpha + 2\beta$):

$$\begin{array}{l} -2c_1 + c_2 + c_4 = 0 \\ -2c_2 + c_1 + c_3 = 0 \\ -2c_3 + c_2 + c_4 = 0 \\ -2c_4 + c_1 + c_3 = 0 \end{array} \iff \begin{array}{l} c_1 = c_3 = \dfrac{c_2 + c_4}{2} \\ \\ c_2 = c_4 = \dfrac{c_1 + c_3}{2} \end{array} \iff c_1 = c_3 = c_2 = c_4$$

$$4c_1^2 = 1 \iff c_1 = \frac{1}{2} \quad \Longrightarrow \quad \vec{c} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Für $x_4 = +2$ (bzw. $E_4 = \alpha - 2\beta$):

$$\begin{array}{l} 2c_1 + c_2 + c_4 = 0 \\ 2c_2 + c_1 + c_3 = 0 \\ 2c_3 + c_2 + c_4 = 0 \\ 2c_4 + c_1 + c_3 = 0 \end{array} \iff \begin{array}{l} c_1 = c_3 = -\dfrac{c_2 + c_4}{2} \\ \\ c_2 = c_4 = -\dfrac{c_1 + c_3}{2} \end{array} \iff c_1 = c_3 = -c_2 = -c_4$$

$$4c_1^2 = 1 \iff c_1 = \frac{1}{2} \quad \Longrightarrow \quad \vec{c} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Für $x_{2,3} = 0$ (bzw. $E_{2,3} = \alpha$):

$$\begin{array}{l} 0c_1 + c_2 + c_4 = 0 \\ 0c_2 + c_1 + c_3 = 0 \\ 0c_3 + c_2 + c_4 = 0 \\ 0c_4 + c_1 + c_3 = 0 \end{array} \iff \begin{array}{l} c_4 = -c_2 \\ \\ c_3 = -c_1 \end{array} \Rightarrow \vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ -c_1 \\ -c_2 \end{pmatrix}$$

Wir wählen willkürlich für einen Eigenvektoren $c_2 = c_1$ und erhalten:

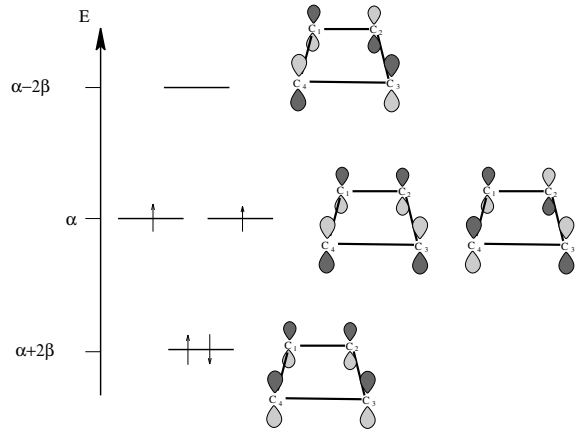
$$c_1 = c_2 = -c_3 = -c_4 \quad \text{und} \quad 4c_1^2 = 1 \Rightarrow c_1 = \frac{1}{2} \Rightarrow \quad \vec{c} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Der zweite Eigenvektor zu diesem Eigenwert soll orthogonal zu dem ersten sein:

$$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\\-1\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\-c_1\\-c_2\end{pmatrix} = c_1 + c_2 = 0 \;\Leftrightarrow\; c_2 = -c_1$$

$$\text{und} \quad 4c_1^2 = 1 \;\Rightarrow\; c_1 = \frac{1}{2} \;\Rightarrow\; \quad \vec{c} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-1\\-1\\1\end{pmatrix}$$

Man erhält ein bindendes Molekülorbital ohne Vorzeichenwechsel mit der Energie $\alpha + 2\beta$, zwei nichtbindende Molekülorbitale mit je zwei Vorzeichenwechsel und der Energie α, sowie ein antibindendes Molekülorbital mit vier Vorzeichenwechsel und der Energie $\alpha - 2\beta$.



6.2.2 Molekülschwingungen als harmonische Oszillatoren

Um eine einfache Beschreibung der Schwingungen in Molekülen zu erhalten nähern wir die Potentialfläche für die Kernbewegung um die Gleichgewichtslage (Minimum) $\vec{r}^{(0)}$ herum durch eine Taylorentwicklung an. Bricht man die Taylorreihe nach der zweiten Ordnung ab, erhält man eine einfache, aber für die meisten

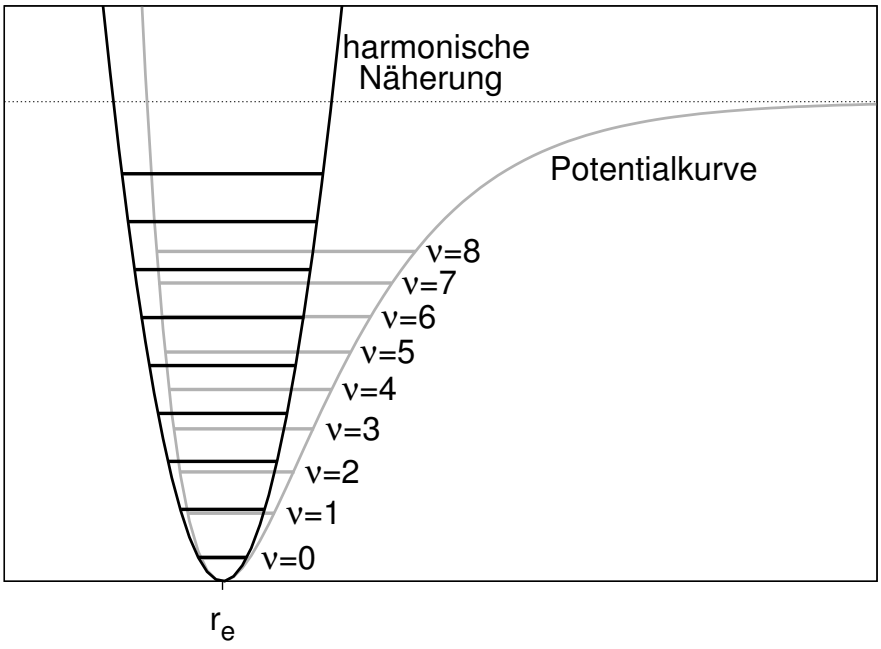


Abbildung 6.1: Die harmonische Näherung am Beispiel der Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls.

Fällen realistische, Näherung:

$$V(\vec{r}) \approx \underbrace{V(\vec{r}^{\,(0)})}_{=V_0} + \sum_{i=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{dV}{dr_i}\right)_{\vec{r}^{\,(0)}}}_{=0 \text{ (Mininum!)}} \left(r_i - r_i^{(0)}\right) \tag{6.21}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \underbrace{\left(\frac{d^2V}{dr_i dr_j}\right)_{\vec{r}^{\,(0)}}}_{=V_{ij}} \left(r_i - r_i^{(0)}\right)\left(r_j - r_j^{(0)}\right)$$

$$\approx V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V_{ij} \left(r_i - r_i^{(0)}\right)\left(r_j - r_j^{(0)}\right) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V_{ij}\, x_i\, x_j \tag{6.22}$$

Mit den Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage $x_i = r_i - r_i^{(0)}$ bzw. $\vec{x} = \vec{r} - \vec{r}^{\,(0)}$. Diese genäherte Potentialfläche beschreibt die Schwingungen des Molekülgerüsts als Bewegungen gekoppelter harmonischer Oszillatoren (“Federn”).

Wir verwenden zur Beschreibung der Kernbewegng die Newtonsche Bewegungsgleichung[4] (Masse $\times$ Beschleunigung = Kraft):

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i = -\frac{dV(\vec{r})}{dr_i} = -\sum_{j=1}^{3N} V_{ij}\big(r_j - r_j^{(0)}\big) \tag{6.23}$$

Die letzte Gleichung ist ein System gekoppelter homogener linearer Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die Auslenkungen x_i:

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} x_i(t) + \sum_{j=1}^{3N} V_{ij} x_j(t) = 0 \tag{6.24}$$

Dieses Gleichungssystem wird nun zunächst auf eine etwas einfachere Form gebracht. Um die Atommassen m_i loszuwerden substituiert man x_i durch sogenannte massengewichtete Koordinaten, die definiert sind als:

$$q_i = \sqrt{m_i}\, x_i \qquad \Longleftrightarrow \qquad x_i = \frac{q_i}{\sqrt{m_i}} \tag{6.25}$$

Man erhält dann zunächst die Gleichung:

$$\sqrt{m_i} \frac{d^2}{dt^2} q_i(t) + \sum_{j=1}^{3N} V_{ij} \frac{1}{\sqrt{m_j}} q_j(t) = 0 \tag{6.26}$$

Teilt man durch $\sqrt{m_i}$ vereinfacht sich das Gleichungssystem zu:

$$\Longleftrightarrow \qquad \frac{d^2}{dt^2} q_i(t) + \sum_{j=1}^{3N} H_{ij} q_j(t) = 0 \quad \text{mit} \quad H_{ij} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{m_i}\sqrt{m_j}} \tag{6.27}$$

Die Matrix $\mathbf{H}$ ist die sogenannte Hesse-Matrix[5] von $V(\vec{r})$ in den massengewichteten Koordinaten q_i. Wir machen nun für die allgemeine Lösung den Ansatz:

$$\vec{q}(t) = A e^{i\omega t} \vec{Q} \qquad \Longleftrightarrow \qquad x_i(t) = A e^{i\omega t} \frac{Q_i}{\sqrt{m_i}} = A e^{i\omega t} X_i \ . \tag{6.28}$$

[4] Im Rahmen dieser harmonischen Näherung erhält man bei einer quantenmechanischen Behandlung für die Schwingungsfrequenzen das gleiche Ergebnis.

[5] Zur Definition einer Hesse-Matrix siehe Abschnitt 7.1.

Hierbei ist A eine Amplitude, ω die Schwingungsfrequenz und die Richtungsvektoren $\vec{Q}$ werden als Normalkoordinaten bezeichnet. Die Elemente der Vektoren $\vec{Q}$ sind die Koeffizienten, mit denen die massengewichteten Atomkoordinaten q_i zur einer Schwingung beitragen. Setzt man diesen Ansatz in Gl. (6.27) ein, erhält man ein Eigenwertproblem für die Schwingungsfrequenzen ω und die Richtungsvektoren ("Normalkoordinaten") $\vec{Q}$:

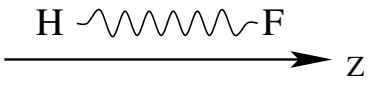
$$A(-\omega^2)e^{i\omega t}Q_i + Ae^{i\omega t}\sum_{j=1}^{3N} H_{ij}Q_j = 0 \tag{6.29}$$

$$\iff \qquad -\omega^2 Q_i + \sum_{j=1}^{3N} H_{ij}Q_j = 0 \tag{6.30}$$

$$\iff \qquad \mathbf{H}\vec{Q} = \omega^2\vec{Q} \tag{6.31}$$

Die Eigenwerte von $\mathbf{H}$ sind demnach die Quadrate der Schwingungsfrequenzen ω. Man erhält für die allgemeine Lösung immer Paare $\pm\omega$. Für den Vergleich mit IR-Spektren ist nur $|\omega|$ interessant.

Beispiel 1: zweiatomiges Molekül HF



Wir betrachten nur die Bewegung entlang der z-Achse, d.h. die Koordinaten z_H, z_F:

$$V(z_H, z_F) \approx V_0 + \frac{k}{2}(z_F - z_H - r_0)^2 + \dots$$

Es ist:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_H}\frac{d^2V}{d^2z_H} & \frac{1}{\sqrt{m_H m_F}}\frac{d^2V}{dz_H dz_F} \\ \frac{1}{\sqrt{m_H m_F}}\frac{d^2V}{dz_H dz_F} & \frac{1}{m_F}\frac{d^2V}{d^2z_F} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k}{m_H} & -\frac{k}{\sqrt{m_H m_F}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_H m_F}} & \frac{k}{m_F} \end{pmatrix}$$

Lösung des Eigenwertproblems:

- charakteristisches Polynom:

$$\left(\tfrac{k}{m_H} - \omega^2\right)\left(\tfrac{k}{m_F} - \omega^2\right) - \frac{k^2}{m_H m_F} = 0 \quad \iff \quad \omega^4 - \tfrac{m_H + m_F}{m_H m_F}k\omega^2 = 0$$

- 2 Eigenwerte: $\omega_1^2 = 0$ und $\omega_2^2 = k/\mu$ mit $\mu = \frac{m_H m_F}{m_H + m_F}$
  (μ wird als "reduzierte Masse" bezeichnet)

- Eigenvektor zu $\omega_1^2 = 0$:

  $$\mathbf{H}\vec{Q} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{k}{m_H} Q_H - \frac{k}{\sqrt{m_H m_F}} Q_F = 0 \quad \Longrightarrow \quad Q_H = \frac{\sqrt{m_H}}{\sqrt{m_F}} Q_F$$

  in kartesischen Koordinaten:

  $$\sqrt{m_H} Z_H = \frac{\sqrt{m_H}}{\sqrt{m_F}} \sqrt{m_F} Z_F \quad \Longrightarrow \quad Z_H = Z_F$$

  Dies ist die Schwerpunktsbewegung des Gesamtmoleküls.

- Eigenvektor zu $\omega_2^2 = k/\mu$:

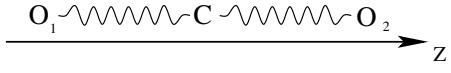
  $$\begin{aligned} \mathbf{H}\vec{Q} = \frac{k}{\mu}\vec{Q} \quad &\Longrightarrow \quad \frac{k}{m_H} Q_H - \frac{k}{\sqrt{m_H m_F}} Q_F = \frac{m_H + m_F}{m_H m_F} k Q_H \\ &\Longleftrightarrow \quad m_F Q_H - \sqrt{m_H m_F} Q_F = \big(m_H + m_F\big) Q_H \\ &\Longleftrightarrow \quad -\sqrt{m_H m_F} Q_F = m_H Q_H \quad \Longleftrightarrow \quad Q_H = -\frac{\sqrt{m_F}}{\sqrt{m_H}} Q_F \end{aligned}$$

  in kartesischen Koordinaten:

  $$\sqrt{m_H} X_H = -\frac{\sqrt{m_F}}{\sqrt{m_H}} \sqrt{m_F} X_F \quad \Longrightarrow \quad X_H = -\frac{m_F}{m_H} X_F$$

  Schwingung entlang der Molekülachse, bei der der Schwerpunkt erhalten bleibt.

Beispiel 2: Streckmoden des CO_2



Wir betrachten wieder nur die Bewegungen entlang der z-Achse. Bis zur 2. Ordnung erhält man für das Potential:

$$\begin{aligned} V(z_{O1}, z_{O2}, z_C) \approx V_0 &+ \frac{k}{2}(z_C - z_{O1} - r_0)^2 + \frac{k}{2}(z_{O2} - z_C - r_0)^2 \\ &+ \frac{k'}{2}(z_{O2} - z_{O1} - 2r_0)^2 + \ldots \end{aligned}$$

Der letzte Term beschreibt eine Kopplung zwischen den beiden O-Atomen. Die zugehörige Kraftkonstante k' ist klein. Im Folgenden wird der Einfachheit halber $k' = 0$ angenommen. Die Kraftkonstantenmatrix in massengewichteten Koordinaten ist dann:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_O}\frac{d^2V}{d^2z_{O1}} & \frac{1}{\sqrt{m_O m_C}}\frac{d^2V}{dz_{O1}dz_C} & \frac{1}{m_O}\frac{d^2V}{dz_{O1}dz_{O2}} \\ \frac{1}{\sqrt{m_O m_C}}\frac{d^2V}{dz_{O1}dz_C} & \frac{1}{m_C}\frac{d^2V}{d^2z_C} & \frac{1}{\sqrt{m_O m_C}}\frac{d^2V}{dz_{O2}dz_C} \\ \frac{1}{m_O}\frac{d^2V}{dz_{O1}dz_{O2}} & \frac{1}{\sqrt{m_O m_C}}\frac{d^2V}{dz_{O2}dz_C} & \frac{1}{m_O}\frac{d^2V}{d^2z_{O2}} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{k}{m_O} & -\frac{k}{\sqrt{m_O m_C}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{m_O m_C}} & \frac{2k}{m_C} & -\frac{k}{\sqrt{m_O m_C}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{m_O m_C}} & \frac{k}{m_O} \end{pmatrix}$$

Lösung des Eigenwertproblems:

- charakteristisches Polynom:

$$\Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big)\Big[\Big(\frac{2k}{m_C} - \omega^2\Big)\Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big) - \frac{k^2}{m_C m_O}\Big] - \frac{k^2}{m_O m_C}\Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big)$$
$$= \Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big)\Big[\Big(\frac{2k}{m_C} - \omega^2\Big)\Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big) - \frac{2k^2}{m_C m_O}\Big]$$
$$= \Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big)\Big[-\omega^2\Big(\frac{2k}{m_C} + \frac{k}{m_O}\Big) + \omega^4\Big]$$
$$= \Big(\frac{k}{m_O} - \omega^2\Big)\omega^2\Big[\omega^2 - \Big(\frac{2k}{m_C} + \frac{k}{m_O}\Big)\Big]$$

  drei Nullstellen:

$$\omega_1^2 = 0; \qquad \omega_2^2 = \frac{k}{m_O}; \qquad \omega_3^2 = \frac{2k}{m_C} + \frac{k}{m_O};$$

- Eigenvektor zu $\omega_1^2 = 0$:

$$\mathbf{H}\vec{Q} = \begin{pmatrix} \frac{kQ_{O1}}{m_O} - \frac{kQ_C}{\sqrt{m_O m_C}} \\ \frac{2kQ_C}{m_C} - \frac{k(Q_{O1}+Q_{O2})}{\sqrt{m_O m_C}} \\ -\frac{kQ_C}{\sqrt{m_O m_C}} + \frac{kQ_{O2}}{m_O} \end{pmatrix} = 0$$

$$\Longrightarrow \quad \vec{Q} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_O} \\ \sqrt{m_C} \\ \sqrt{m_O} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{Z} = \begin{pmatrix} Q_{O1}/\sqrt{m_O} \\ Q_C/\sqrt{m_C} \\ Q_{O2}/\sqrt{m_O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Dies ist wieder die Translation des Gesamtmoleküls (Schwerpunktsbewegung).

- Eigenvektor zu $\omega_2^2 = \frac{k}{m_O}$:

$$\mathbf{H}\vec{Q} = \begin{pmatrix} \frac{kQ_{O1}}{m_O} - \frac{kQ_C}{\sqrt{m_O m_C}} \\ \frac{2kQ_C}{m_C} - \frac{k(Q_{O1}+Q_{O2})}{\sqrt{m_O m_C}} \\ -\frac{kQ_C}{\sqrt{m_O m_C}} + \frac{kQ_{O2}}{m_O} \end{pmatrix} = \frac{k}{m_O} \begin{pmatrix} Q_{O1} \\ Q_C \\ Q_{O2} \end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \quad \vec{Q} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{m_O} \\ 0 \\ -1/\sqrt{m_O} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{Z} = \begin{pmatrix} Q_{O1}/\sqrt{m_O} \\ Q_C/\sqrt{m_C} \\ Q_{O2}/\sqrt{m_O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/m_O \\ 0 \\ -1/m_O \end{pmatrix}$$

Dies ist die symmetrische Streckschwingung.

- Eigenvektor zu $\omega_2^2 = \frac{2k}{m_C} + \frac{k}{m_O}$

$$\mathbf{H}\vec{Q} = \begin{pmatrix} \frac{kQ_{O1}}{m_O} - \frac{kQ_C}{\sqrt{m_O m_C}} \\ \frac{2kQ_C}{m_C} - \frac{k(Q_{O1}+Q_{O2})}{\sqrt{m_O m_C}} \\ -\frac{kQ_C}{\sqrt{m_O m_C}} + \frac{kQ_{O2}}{m_O} \end{pmatrix} = \left(\frac{2k}{m_C} + \frac{k}{m_O}\right) \begin{pmatrix} Q_{O1} \\ Q_C \\ Q_{O2} \end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \quad \vec{Q} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{m_O} \\ -2/\sqrt{m_C} \\ 1/\sqrt{m_O} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{Z} = \begin{pmatrix} Q_{O1}/\sqrt{m_O} \\ Q_C/\sqrt{m_C} \\ Q_{O2}/\sqrt{m_O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/m_O \\ -2/m_C \\ 1/m_O \end{pmatrix}$$

  Dies ist die asymmetrische Streckschwingung.

Schematisch lassen sich die Eigenvektoren zu den beiden Schwingungen (die "Normalmoden") wie folgt skizzieren:



Diese einfache Betrachtung sagt für das Verhältnis zwischen den Frequenzen der symmetrische und der asymmetrischen Streckschwingung vorraus:

$$\frac{\omega_{asym}}{\omega_{sym}} = \frac{\omega_3}{\omega_2} = \sqrt{\frac{k}{m_O} + \frac{2k}{m_C}} : \sqrt{\frac{k}{m_O}} = \sqrt{1 + \frac{2m_O}{m_C}} \approx \sqrt{1 + \frac{2 \cdot 16}{12}} \approx 1.9 \tag{6.32}$$

Experimentell findet man für die Frequenz der asymmetrische Streckschwingung $2349\ \mathrm{cm}^{-1}$ und für die Frequenz der symmetrische Streckschwingung $1334\ \mathrm{cm}^{-1}$, also ein Verhältnis der Frequenzen von ≈ 1.8.

Kapitel 7

Bestimmung von Extremstellen und Optimierung

7.1 Stationäre (kritische) Punkte und Extremstellen

Lokales Minimum und lokales Maximum (Definition 7.1) *Eine skalare Funktion $f : \mathcal{D} \longrightarrow \mathbb{R}$ hat in einem Punkt $\vec{a} \in \mathcal{D}$ ein lokales Maximum, wenn in einer (kleinen) Umgebung von $\vec{a}$ gilt, dass $f(\vec{a}) > f(\vec{x})$. Ein lokales Mininum liegt vor, wenn in einer Umgebung von $\vec{a}$ gilt, dass $f(\vec{a}) < f(\vec{x})$.*

Satz 7.1 *Hat $f : \mathcal{D} \longrightarrow \mathbb{R}$ im Punkt $\vec{a}$ einen Extremwert (Maximum oder Minimum), dann ist*

- *$\vec{a}$ ein Punkt auf dem Rand des Definitionsbereichs $\mathcal{D}$, oder*
- *f an der Stelle $\vec{a}$ nicht partiell differentierbar, oder*
- $\overrightarrow{\text{grad}} f(\vec{a}) = 0$.

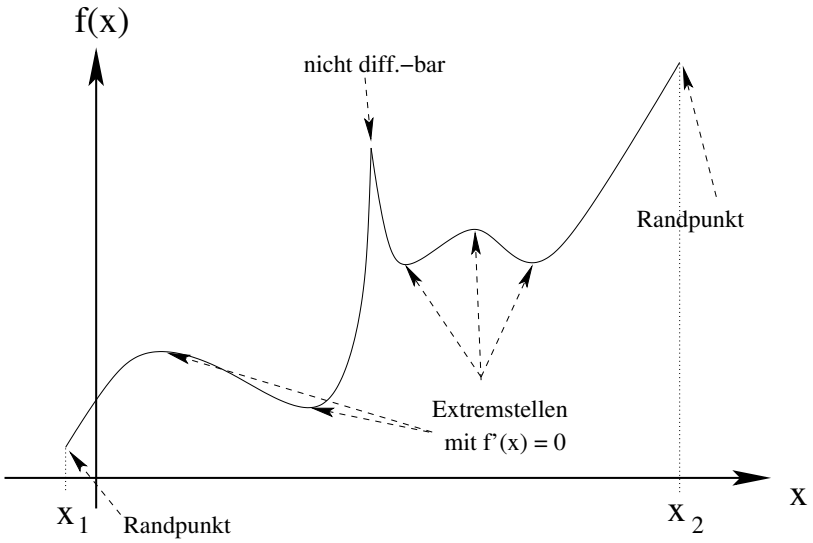
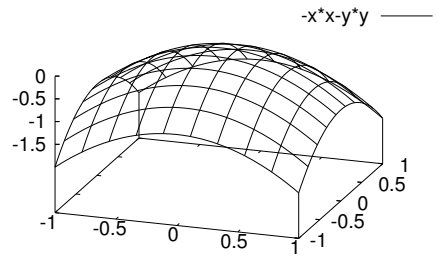


Abbildung 7.1: Die verschiedenen Situationen, die an Extremstellen vorliegen können am Beispiel einer eindimensionnalen Funktion $f : [x_1, x_2] \to \mathbb{R}$.

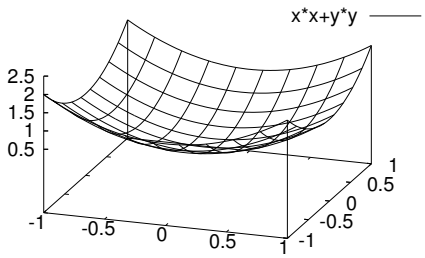
Anmerkung: Der Gradient einer Funktion $f(\vec{x})$

$$\overrightarrow{\mathrm{grad}} f(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

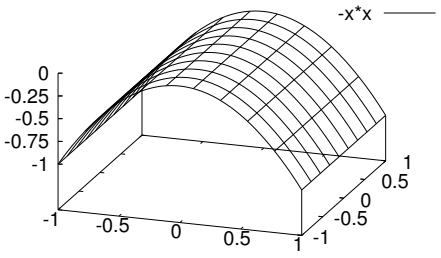
gibt für jeden Punkt $\vec{x}$ jeweils die Richtung des stärksten Anstiegs an. Seine Länge $|\overrightarrow{\mathrm{grad}} f(\vec{x})|$ gibt die Steigung an. An Punkten mit $\overrightarrow{\mathrm{grad}} f(\vec{x}) = 0$ hat $f(\vec{x})$ eine waagerechte Tangentialebene. Diese Punkte werden als stationäre oder kritische Punkte bezeichnet. Im eindimensionalen Fall sind solche Punkte Maxima, wenn $\frac{d^2 f}{dx^2} < 0$, und Minima, wenn $\frac{d^2 f}{dx^2} > 0$. (Ist die zweite Ableitung 0, muüssen höhere Ableitungen untersucht werden, um festzustellen, welche Situation vorliegt.) Im Mehrdimensionalen Fall können solche Punkte neben Minima oder Maxima auch Stattelpunkte oder Flachpunkte sein (s. Abb. 7.2). Zur genaueren Charakterisierung kann man für Funktionen, die zweimal stetig differenzierbar sind, die Matrix



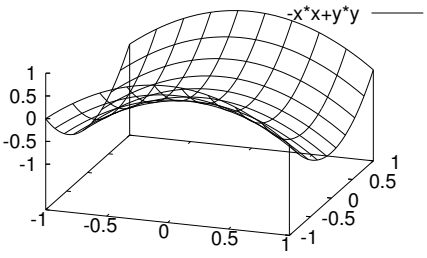
Maximum



Minimum



Flachpunkt



Sattelpunkt

Abbildung 7.2: Einfache Beispiele für Maxima, Minima, Flachpunkte und Sattelpunkte.

der zweiten partiellen Ableitungen, die sogenannte Hesse-Matrix[1], untersuchen:

$$\mathbf{H}(f) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial f}{\partial x_2 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_n \partial x_n} \end{pmatrix}$$

Welche Art von kritischem Punkt vorliegt kann man anhand der Determinante und Unterdeterminanten von $\mathbf{H}(f)$ entscheiden. Einfacher ist jedoch die Charakterisierung mithilfe der Eigenwerte von $\mathbf{H}(f)$:

- Ein Flachpunkt liegt vor, wenn einer oder mehrere der Eigenwerte Null sind,
- ein Minimum liegt vor, wenn alle Eigenwerte > 0 sind,
- ein Maximum liegt vor, wenn alle Eigenwerte < 0 sind,
- ein Sattelpunkt liegt vor, wenn es Eigenwerte > 0 und < 0 gibt (aber alle Eigenwerte $\neq 0$ sind).

Beweis: Für Funktionen mit stetigen zweiten Ableitungen ist die Hesse-Matrix $\mathbf{H}(f)$ wegen der Vertauschbarkeit der Differentiationsreihenfolge (s. Satz von Schwarz[2]) symmetrisch und diagonalisierbar. Man kann daher $\mathbf{H}(f)$ ausdrücken als:

$$\mathbf{H}(f) = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{U}^T \qquad \Longleftrightarrow \qquad \mathbf{\Lambda} = \mathbf{U}^T\mathbf{H}(f)\mathbf{U} \tag{7.1}$$

Dabei ist $\mathbf{U}$ die aus den orthonormierten Eigenvektoren $\vec{u}_i$ aufgebaute (orthogonale) Matrix $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1 \ldots \mathbf{u}_n)$ und $\Lambda_{ij} = \delta_{ij}\lambda_i$ die Diagonalmatrix, die als Elemente die Eigenwerte enthält. Mit Hilfe dieser Spektraldarstellung kann man die Taylorentwicklung der Funktion $f(\vec{x})$ um einen kritischen Punkt $\vec{a}$ herum bis zum

[1] Nach Ludwig Otto Hesse, 1811–1874.

[2] Nach Hermann Amandus Schwarz, 1843–1921. Der Satz von Schwarz besagt, dass für zweimal stetig differenzierbar Funktionen die Reihefolge der Differentation keinen Einfluß auf das Ergebnis hat und $\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}f(x,y) = \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x}f(x,y)$ ist.

quadratischen Beitrag schreiben als:

$$f(\vec{x}) = f(\vec{a}+\vec{h}) \approx f(\vec{a}) + \vec{h} \cdot \underbrace{\overrightarrow{\mathrm{grad}} f(\vec{a})}_{=0} + \frac{1}{2}\vec{h}^T \cdot \mathbf{H}(f(\vec{a})) \cdot \vec{h} + \ldots \tag{7.2}$$

$$\approx f(\vec{a}) + \frac{1}{2}\vec{h}^T \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{U}^T \cdot \vec{h} + \ldots \tag{7.3}$$

$$\approx f(\vec{a}) + \frac{1}{2}\left(\mathbf{U}^T \cdot \vec{h}\right)^T \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{U}^T \cdot \vec{h} + \ldots \tag{7.4}$$

$$\approx f(\vec{a}) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \lambda_i \tilde{h}_i^2 + \ldots \qquad \text{mit} \quad \tilde{h}_i = \sum_{j=1}^{n} h_j U_{ji} \tag{7.5}$$

Dabei sind $\tilde{h}_i$ die Koordinaten des Differenzvektors $\vec{h} = \vec{x} - \vec{a}$ in der Basis der Eigenvektoren von $\mathbf{H}(f(\vec{a}))$. In dieser Basis können wir jede Koordinatenachse (die Richtungen der einzelnen Eigenvektoren) für den quadratischen Beitrag getrennt betrachten, da in dieser Basis die außerdiagonalen Elemente der Hesse-Matrix Null sind, also keine Beiträge gemischter zweiten Ableitungen auftreten. Je nachem ob $\lambda_i = 0$, $\lambda_i > 0$ oder $\lambda_i < 0$ ist, bleibt $f(\vec{x})$ in der Richtung des jeweiligen Eigenvektors unverändert, steigt an oder nimmt ab:

- Sind alle Eigenwerte $\lambda_i > 0$, dann ist der quadratische Term immer positiv und $f(\vec{x})$ steigt in der Nähe von $\vec{a}$ in allen Richtungen an, d.h. es liegt ein lokales Minimum vor.
- Sind dagegen alle Eigenwerte $\lambda_i < 0$, dann nimmt $f\vec{x})$ in der Nähe von $\vec{a}$ in allen Richtungen ab und es liegt ein Maximum vor.
- Gibt es positive und negative Eigenwerte, dann gibt es sowohl Richtungen, entlang derer $f(\vec{x})$ ansteigt, als auch Richtungen, entlang derer $f(\vec{x})$ abfällt.
- Wenn einer oder mehrere Eigenwerte $\lambda_i = 0$ sind, dann ändert sich $f(\vec{x})$ in der Richtung der zugehörigen Eigenvektoren nicht und es liegt ein Flachpunkt vor.

7.1.1 Stationäre Punkte auf Potentialfächen

Betrachten wir ein isoliertes Molekül, auf das keine äußeren Kräfte (z.B. durch Wechselwirkung mit elektrischen oder magnetischen Feldern) wirken und das aus N Atomen besteht, dann können die $3N$ Kernkoordinaten kombiniert werden zu:

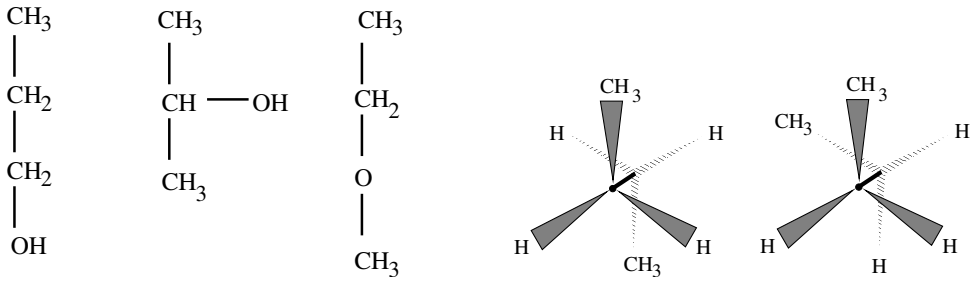


Abbildung 7.3: Links: Drei Isomere von C_3H_8O (Propan-1-ol, Propan-2-ol, und Ethylmethyläther). Rechts: anti- und gauche-Konformere von Butan.

- 3 Koordinaten, die die Lage des Schwerpunktes im Raum angeben,

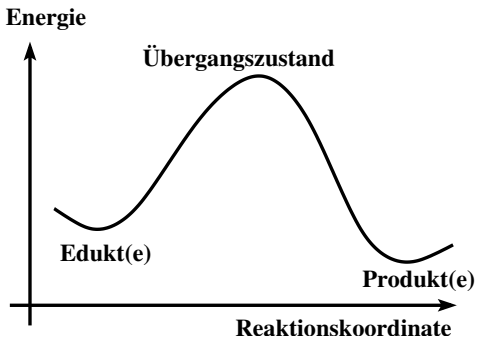
- 3 (bzw. für lineare Moleküle 2) Winkel, die die Orientierung des Moleküls im Raum beschreiben, und

- $3N - 6$ (bzw. für lineare Moleküle $3N - 5$) interne Koordinaten, wie Bindungsabstände, Bindungs- oder Torsionswinkel, etc.

Die Potentialkurven oder -flächen von Molekülen hängen nur von diesen internen Koordinaten ab. Wir betrachten sie daher im Folgenden als Funktionen dieser internen Koordinaten.

- Die Koordinaten von Minima auf diesen Potentialflächen haben die Bedeutung von Gleichgewichtsstrukturen. Mehrere lokale Minima entsprechen Produkten und Edukten von Reaktionen oder isomeren oder konformeren Strukturen zur gleichen Summenformel. Zum Beispiel Propan-1-ol, Propan-2-ol und Ethylmethyläther sind drei Isomere mit der Summenformel C_3H_8O (s. Abb. 7.3). Sie unterscheiden sich darin welche Atome durch Bindungen miteinander verknüpt sind. Konformere unterscheiden sich dagegen nur in Torsions- oder Diederwinkeln.

Auf den Potentialflächen sind die zu verschiedenen Konformeren gehörenden Minima nur durch niedrige Barrieren (wenige $\mathrm{kJ/mol}$) getrennt, während Minima, die zu verschiedenen Isomeren oder Edukten und Produkten einer Reaktion gehören durch höhere Barrieren (meist mehrere 10 $\mathrm{kJ/mol}$) getrennt sind.



- Auf mehrdimensionalen Potentialflächen sind die Maxima entlang eines Reaktionsweges der zwei Minima auf einen Pfad mit minimaler Barriere verbindet Sattelpunkte mit genau einem negativen Eigenwert der Hesse-Matrix. Diese stationären Punkte bezeichnet man als Sattelpunkte 1. Ordnung. Die Koordinaten dieser Sattelpunkte geben die Struktur der Übergangszustände an. Der zum negativen Eigenwert der Hesse-Matrix gehörende Eigenvektor ist am Sattelpunkt parallel zum Reaktionsweg (s. Abb. 7.4).

7.2 Ausgleichsrechnung: Fitten von Funktionen

Eine Aufgabe, die häufig bei der Auswertung von experimentellen Messwerten auftritt, ist die Bestimmung von Koeffizienten in einer vorgegebenen Funktion, so dass die Abweichungen des Funktionsgraphen von vorgegebenen (immer mit einem gewissen Messfehler behafteten) Messwerten möglichst gering sind. Man bezeichnet eine solche Anpassung einer Funktion als Fit oder Regression. Ein hierzu häufig verwendetes Verfahren ist die von Gauß[3] eingeführte Methode der kleinsten Fehlerquadrate, bei die Parameter der Fit-Funktion so angepasst werden, dass die Summe der Fehlerquadrate minimal ist.

[3] Carl Friedrich Gauß, 1777–1855.

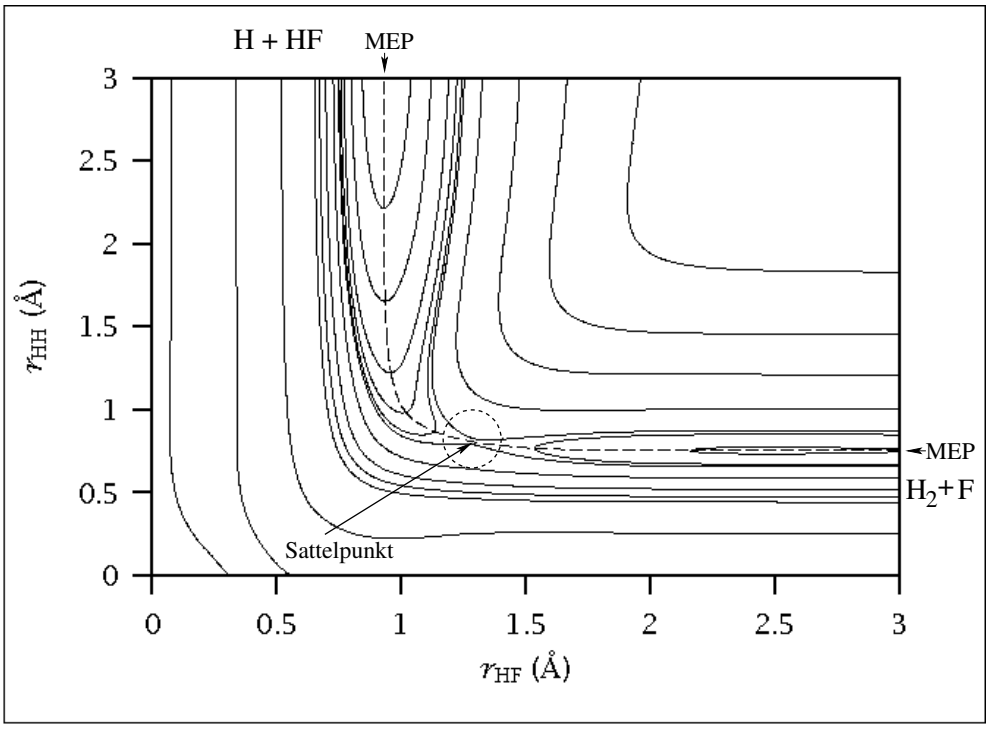


Abbildung 7.4: Ausschnitt aus der Potentialfläche für H+HF als Funktion der beiden Bindungslängen r_{HH} und r_{HF}. Zu sehen ist der Reaktionsweg und der Sattelpunkt für die Reaktion $\mathrm{H} + \mathrm{HF} \rightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{F}$.

Beispiel:

i	x_i	y_i
1	0.0	5.1
2	0.5	3.6
3	1.0	2.8
4	1.5	1.6
5	2.0	1.0
6	2.5	0.7
7	3.0	0.4
8	3.5	0.5
9	4.0	1.2
10	4.5	1.3
11	5.0	2.6

An die Messpunkte in der nebenstehenden Tabelle soll eine Parabel $y = a+bx+cx^2$ angepasst (gefittet) werden. Dazu werden die Koeffizienten a, b und c so bestimmt, dass die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen den Messwerten y_i und der Funktion $y(x_i)$

$$F = \sum_i \big(y_i - y(x_i)\big)^2 \ , \tag{7.6}$$

minimal ist. (Hierbei wird angenomen, dass die Werte x_i nicht fehlerbehaftet sind.)

Für den vorliegenden Fall einer Parabel erhalten wir:

$$F(a,b,c) = \sum_{i=1}^{n} \big(y_i - a - bx_i - cx_i^2\big)^2$$

Notwendige Bedingung für eine Minimum von F:

$$0 = \overrightarrow{\mathrm{grad}} F = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial F}{\partial a} \\ \dfrac{\partial F}{\partial b} \\ \dfrac{\partial F}{\partial c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \displaystyle\sum_{i=1}^{n} -2\big(y_i - a - bx_i - cx_i^2\big) \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{n} -2x_i\big(y_i - a - bx_i - cx_i^2\big) \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{n} -2x_i^2\big(y_i - a - bx_i - cx_i^2\big) \end{pmatrix}$$

$$= 2 \begin{pmatrix} na + [x]b + [x^2]c - [y] \\ [x]a + [x^2]b + [x^3]c - [xy] \\ [x^2]a + [x^3]b + [x^4]c - [x^2y] \end{pmatrix}$$

Wobei die Kurzschreibweise $[x^k y^l] = \sum_i x_i^k y_i^l$ verwendet wurde. Man erhält ein lineare Gleichungssystem für die drei Unbekannten a, b und c:

$$\begin{pmatrix} n & [x] & [x^2] \\ [x] & [x^2] & [x^3] \\ [x^2] & [x^3] & [x^4] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [y] \\ [xy] \\ [x^2 y] \end{pmatrix}$$

Für oben tabellierten Messwerte erhalten wir:

$[x]$	$[x^2]$	$[x^3]$	$[x^4]$	$[y]$	$[xy]$	$[x^2y]$
27.5	96.25	378.125	1583.31	20.8	37.35	135.925

Das lineare Gleichungssystem kann durch seine erweiterte Koeffizientenmatrix ausgedrückt und z.B. mithilfe des Gauß-Jordan-Verfahrens gelöst werden:

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 11 & 27.5 & 96.25 & 20.8 \\ 27.5 & 96.25 & 378.125 & 37.35 \\ 96.25 & 378.125 & 1583.31 & 135.925 \end{array}\right)$$

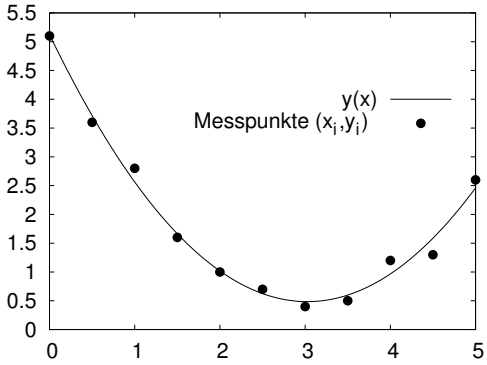
$$\Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 2.5 & 8.75 & 1.89\overline{09} \\ 0 & 27.5 & 137.5 & -14.65 \\ 0 & 137.5 & 741.1225 & -46.075 \end{array}\right) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & -3.75 & 3.22\overline{27} \\ 0 & 1 & 5 & -0.53\overline{27} \\ 0 & 0 & 53.6225 & 27.174\overline{9} \end{array}\right)$$

$$\Leftrightarrow \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 5.123\ldots \\ 0 & 1 & 0 & -3.0666\ldots \\ 0 & 0 & 1 & 0.506\ldots \end{array}\right) \quad \rightarrow \quad a \approx 5.12, \quad b \approx -3.07, \quad c \approx 0.51$$

Wir erhalten als Lösung:

$$y \approx 5.12 - 3.07 \cdot x + 0.51 \cdot x^2$$

Ein Vergleich der gefundenen Parabel mit den Messpunkten ist in der nebenstehenden Abbildung gezeigt.



7.3 Optimierungen mit Nebenbedingungen

Gelegentlich stellt sich die Aufgabe Extremwerte (Minima oder Maxima) einer Funktion in einer Untermenge des Definitionsbereiches zu bestimmen, in dem die

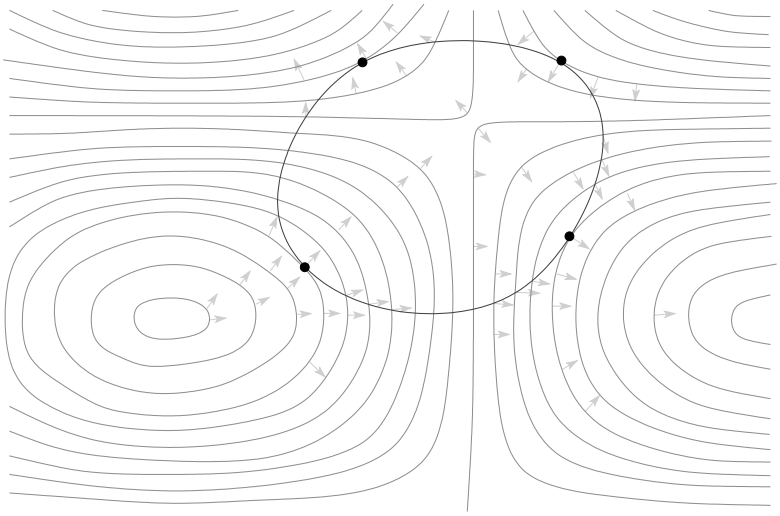


Abbildung 7.5: Kontourliniendiagramm einer Funktion $f : \mathcal{D} \subseteq \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathcal{W} \subseteq \mathbb{R}; \quad (x, y) \mapsto f(x, y)$. In Rot eingezeichnet die Punkte (x, y), die die Gleichung $g(x, y) = 0$ erfüllen. Die grauen Pfeile geben für einige ausgewählte Punkte die Gradienten $\left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}\right)^T$ an, die senkrecht auf den Kontourlinien stehen.

Variablen zusätzliche Nebenbedingungen erfüllen. Zum Beispiel im $\mathbb{R}^2$ die Berechnung der Minima und Maxima einer Funktion $f(x, y)$ entlang einer Kurve mit $g(x, y) = 0$ (siehe Abbildung 7.5). In einfachen Fällen kann $g(x, y)$ nach einer der beiden Variablen x oder y aufgelöst und das Ergebnis in $f(x, y)$ substituiert werden, so dass man $f(x, y)$ entlang der vorgegebenen Kurve als Funktion einer Variablen schreiben und dann die Extemstellen auf herkömmlichen Weg bestimmen kann. Ein allgemeiner anwendbarer Weg ist die Methode der Lagrange-Multiplikatoren.

Die Gradientenvektoren $\overrightarrow{\mathrm{grad}} f(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}\right)^T$ der Funktion $f(x, y)$, die senkrecht auf den durch $f(x, y) = const$ festgelegten Höhenlinien stehen, sind an den gesuchten Extremstellen auch senkrecht zur Kurve mit $g(x, y) = 0$ orientiert. Eine Komponente der Gradientenvektoren parallel zur Kurve würde bedeuten, dass die Richtungsableitung von $f(x, y)$ in dieser Richtung nicht Null wäre. Die Kurve mit $g(x, y) = 0$ ist selbst eine Höhenlinie der Funktion $g(x, y)$, so dass auch der Gradient $\overrightarrow{\mathrm{grad}} g(x, y)$ senkrecht auf der Kurve steht und an den gesuchten Extremstellen parallel (oder antiparallel) zu $\overrightarrow{\mathrm{grad}} f(x, y)$ orientiert ist, d.h. dort

gilt:

$$\overrightarrow{\text{grad}} f(x,y) + \lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}} g(x,y) = 0 \quad \text{und} \quad g(x,y) = 0 \tag{7.7}$$

Beide Bedingungen lassen sich zusammenfassen, wenn man eine neue zusammengesetzte Funktion

$$L(x,y,\lambda) = f(x,y) + \lambda \cdot g(x,y)\ , \tag{7.8}$$

einführt, die als Lagrange-Funktion bezeichnet wird. Den Faktor λ nennt man Lagrange-Multiplikator. Gleichung (7.7) ist dann äquivalent zu

$$0 = \overrightarrow{\text{grad}} L(x,y,\lambda) = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial L}{\partial x} \\ \dfrac{\partial L}{\partial y} \\ \dfrac{\partial L}{\partial \lambda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial f}{\partial x} + \lambda \dfrac{\partial g}{\partial x} \\ \dfrac{\partial f}{\partial y} + \lambda \dfrac{\partial g}{\partial y} \\ g(x,y) \end{pmatrix} \ . \tag{7.9}$$

An den gesuchten Extremstellen gibt der Lagrange-Multiplikator (bis auf das Vorzeichen) das Verhältnis zwischen den Gradienten der Funktionen $f(x,y)$ und $g(x,y)$ an. In vielen Anwendungen in der Physik, Chemie und Ökonomie hat dieses Verhältnis eine konkrete praktische Bedeutung.

Beispiel 1:

Funktion: $f(x,y) = x^2 + 2y^2$ Nebenbedingung: $x + y - 3 = 0$

- Lagrangefunktion: $L(x,y,\lambda) = x^2 + 2y^2 + \lambda(x + y - 3)$
- Stationaritätsbedingung:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = 2x + \lambda = 0 \qquad \lambda = -2x \tag{7.10}$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} = 4y + \lambda = 0 \qquad \lambda = -4y \tag{7.11}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = x + y - 3 = 0 \tag{7.12}$$

- Kombination der ersten beiden Gleichungen liefert:

$$-2x = \lambda = -4y \quad \Longrightarrow \quad x = 2y$$

Einsetzen in die letzte Gleichung liefert:

$$3y - 3 = 0 \quad \Longrightarrow \quad y = 1$$

Wir erhalten die Lösung: $(x, y) = (2, 1)$.

- Bei dieser einfachen Nebenbedingung hätte man alternativ auch die Nebenbedingung nach y auflösen und dann die Extremstelle von $f(x, y(x))$ bestimmen können:

$$x + y - 3 = 0 \quad \Longrightarrow \quad y = 3 - x \tag{7.13}$$

$$h(x) = f(x, y(x)) = x^2 + 2(3 - x)^2 = 3x^2 - 6x + 18 \tag{7.14}$$

$$\frac{dh(x)}{dx} = 6x - 6 = 0 \quad \Longrightarrow \quad x = 1 \tag{7.15}$$

Dies geht jedoch nur, weil sich die Nebenbedingung so auflösen läßt, dass man eine der Variablen als eindeutige und differenzierbare Funktion der anderen Variable(n) erhält.

Beispiel 2:

Funktion: $f(x, y) = x + y^2$ Nebenbedingung: $2x^2 + y^2 - 1 = 0$

- Lagrangefunktion: $L(x, y, \lambda) = x + y^2 + \lambda(2x^2 + y^2 - 1)$
- Stationaritätsbedingung:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = 1 + \lambda 4x = 0 \qquad \lambda = -\frac{1}{4x} \Longleftrightarrow x = -\frac{1}{4\lambda} \tag{7.16}$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} = 2y + \lambda 2y = 2y(1 + \lambda) = 0 \quad y = 0 \quad \text{oder} \quad \lambda = -1 \tag{7.17}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = 2x^2 + y^2 - 1 = 0 \qquad x = \pm\sqrt{\tfrac{1}{2}(1 - y^2)} \tag{7.18}$$

- Für den Fall $y = 0$ erhalten wir die Lösungen

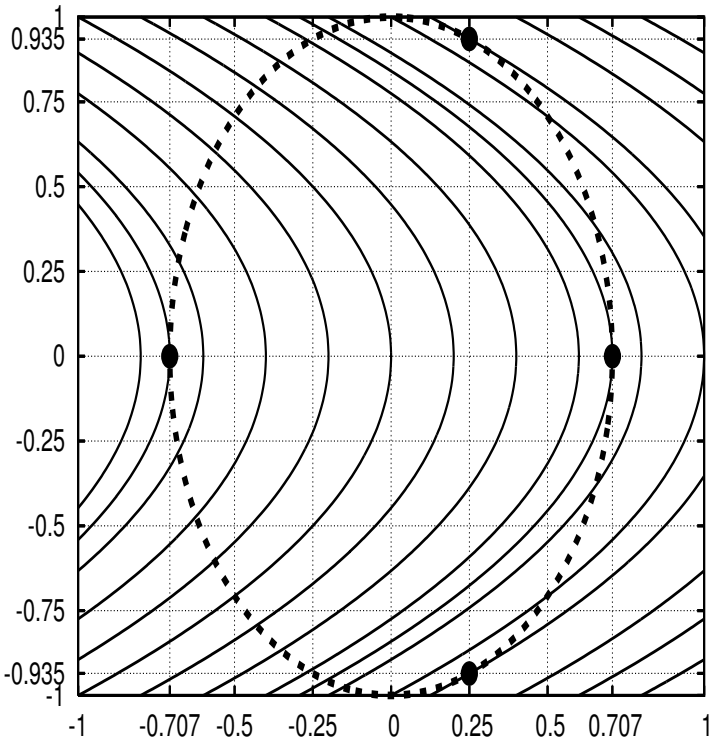
$$x = \pm\sqrt{\frac{1}{2}(1 - y^2)} = \pm\sqrt{\frac{1}{2}} \qquad \Longrightarrow \qquad \lambda = \mp\frac{1}{4\sqrt{\frac{1}{2}}} = \mp\frac{1}{2\sqrt{2}} \tag{7.19}$$

Für den Fall $\lambda = -1$ erhält man:

$$x = \frac{1}{4} \qquad \Longrightarrow \qquad y = \pm\sqrt{1-2x^2} = \pm\sqrt{1-\frac{1}{8}} = \pm\sqrt{\frac{7}{8}} \tag{7.20}$$

Man findet also die vier Extremstellen:

$$(x,y) = \left\{ \left(+\sqrt{\tfrac{1}{2}}, 0 \right),\ \left(-\sqrt{\tfrac{1}{2}}, 0 \right),\ \left(\tfrac{1}{4}, +\sqrt{\tfrac{7}{8}} \right),\ \left(\tfrac{1}{4}, -\sqrt{\tfrac{7}{8}} \right) \right\}$$



- In diesem Fall führt das Auflösen der Nebenbedingung auf

$$y(x) = \pm\sqrt{1-2x^2} \ .$$

Setzt man dies in die Nebenbedingung ein erhält man die Funktion

$$h(x) = f(x, y(x)) = x + (1 - 2x^2) \ ,$$

die jedoch nur ein Maximum hat:

$$\frac{dh(x)}{dx} = 1 - 4x = 0 \quad \Longrightarrow \quad x = 0.25$$

An den Stellen $x = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$ ist $y(x)$ nicht differenzierbar:

$$\frac{dy}{dx} = \pm\left(-\frac{-4x}{(1-2x^2)^{3/2}}\right)$$

und daher $\frac{dh}{dx} \neq \frac{df(x,y(x))}{dx}$, was Vorrausetzung für diesen Lösungsweg ist!

Anhang A

Ergänzungen

A.1 Exkurs: Differentialgleichungen in der Kinetik

In der Kinetik untersucht man die Geschwindigkeitsgesetze chemischer Reaktionen. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit v z.B. für eine Reaktion

$$\nu_{\mathrm{A}}\,\mathrm{A} + \nu_{\mathrm{B}}\,\mathrm{B} \longrightarrow \nu_{\mathrm{C}}\,\mathrm{C} + \nu_{\mathrm{D}}\,\mathrm{D}$$

definiert als Änderung der Konzentration der Produkte geteilt durch ihre stöchiometrischen Faktoren bzw. das Negative der Konzentrationänderungen der Edukte geteilt ihre stöchimetrischen Faktoren:

$$v = \frac{1}{\nu_{\mathrm{C}}}\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{D}}}\frac{d[\mathrm{D}]}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} \tag{A.1}$$

Bei bekanntem Reaktionmechanismus lässt sich häufig ein quantitativer Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit v und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe aufstellen:

$$v = f([A], [B], \ldots) \tag{A.2}$$

Dies sind Differentialgleichungen 1. Ordnung. Häufig haben die Geschwindigkeitsgesetze die Form:

$$v = k \cdot [\mathrm{A}]^a \cdot [\mathrm{B}]^b \cdot \ldots \tag{A.3}$$

Man bezeichnet dann die Summe der Exponenten $a + b + \ldots$ im Geschwindigkeitsgesetz als die Reaktionsordnung. (Die Reaktionsordnung hat nichts mit der Ordnung der DGL zu tun!)

Im Folgenden werden einige einfache Beispiele behandelt.

A.1.1 Reaktionen erster Ordnung ohne Rückreaktion

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot [\mathrm{A}] \tag{A.4}$$

Dieser Reaktionstyp tritt bei Zerfallsreaktionen, Hydrolyse, Thermolyse, etc. auf und kann symbolisch typischerweise geschrieben werden als:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{B}\ (+\ \mathrm{C} + \ldots)$$

Typische Beispiele:

- $\mathrm{C_2H_6} \longrightarrow \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{H_2}$
- $(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C–Br} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow (\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C–OH} + \mathrm{HBr}$ (in wässriger Lösung)
- ${}^{15}_{7}\mathrm{N} \longrightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + \beta^+ + \nu_e$ (β-Zerfall von N-15 in C-13, ein Positron β^+ und ein Elektronneutrino ν_e)

Lösung der Differentialgleichung:

- Wir betrachten den Fall $\nu_A = 1$ und setzen $y = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]$, wobei $[\mathrm{A}]_0$ die Konzentration von A zum Zeitpunkt $t = 0$ sein soll:

$$v = \dot{y} = \frac{dy}{dt} = k \cdot ([\mathrm{A_0}] - y)$$

- Trennung der Variablen und Integration liefert:

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - y}\, dy = k\, dt \quad \Longrightarrow \quad \int \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - y}\, dy = \int k\, dt$$

  Die Substitution von $z = [\mathrm{A}]_0 - y$ bzw. $dz = -dy$ (wegen $\frac{dz}{dy} = -1$) führt zu:

$$-\int \frac{1}{z}\, dz = \int k\, dt \quad \Longrightarrow \quad -\ln z = kt + C_0$$

  Rücksubstitution und Auflösen nach y:

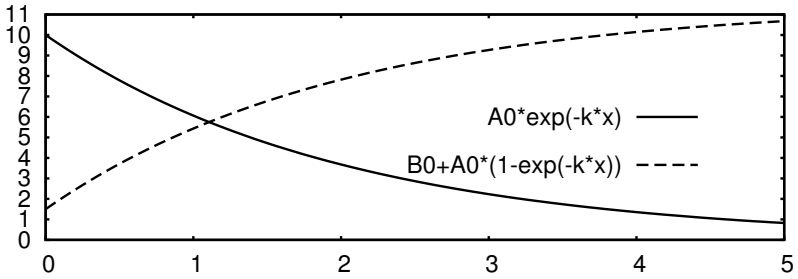
$$\ln([\mathrm{A}]_0 - y) = -kt - C_0 \quad \Longrightarrow \quad [\mathrm{A}]_0 - y = C \cdot e^{-kt}$$
$$\text{bzw.} \quad y = [\mathrm{A}]_0 - C \cdot e^{-kt} \quad \text{mit} \quad C = e^{-C_0}$$

- Einsetzen der Anfangsbedingung $[\mathrm{A}](0) = [\mathrm{A}]_0 \Rightarrow y(0) = 0$ liefert

$$0 = [\mathrm{A}]_0 - C \cdot e^0 \quad \Longleftrightarrow \quad C = [\mathrm{A}]_0$$

und man erhält insgesamt

$$[\mathrm{A}](t) = [\mathrm{A}]_0 - y = [\mathrm{A}]_0 \cdot e^{-kt}$$
$$[\mathrm{B}](t) = [\mathrm{B}]_0 + y = [\mathrm{B}]_0 + [\mathrm{A}]_0\Big(1 - e^{-kt}\Big)$$



A.1.2 Reaktionen zweiter Ordnung ohne Rückreaktion

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k} \mathrm{C}\ (+\ \mathrm{D} + \ldots)$$

$$2\mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{C}\ (+\ \mathrm{D} + \ldots)$$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \quad \text{oder} \quad v = k \cdot [\mathrm{A}]^2 \tag{A.5}$$

Die meisten bimolekularen Reaktionen sind 2. Ordnung. Typische Beispiele:

- $\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \longrightarrow 2\mathrm{HI}$
- $\mathrm{RCOOR'} + \mathrm{KOH} \longrightarrow \mathrm{RCOOK} + \mathrm{R'OH}$ (alkalische Esterverseifung)
- $\mathrm{CO} + \mathrm{OH} \longrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H}$ (Oxidation von CO in der Atmosphäre)
- $2\mathrm{NOCl} \longrightarrow 2\mathrm{NO} + \mathrm{Cl_2}$

A.1.2.1 Fall 1: unterschiedliche Konzentrationen

$$v = k \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \qquad \text{mit} [\mathrm{A}] \neq [\mathrm{B}]$$

Lösung der Differentialgleichung:

- Wir betrachten wieder den Fall $\nu_A = \nu_B = 1$ und setzen $y = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{B}]$, wobei $[\mathrm{A}]_0$ und $[\mathrm{B}]_0$ (mit $[\mathrm{A}]_0 \neq [\mathrm{B}]_0$) die Konzentrationen zum Zeitpunkt $t = 0$ sein sollen:

$$v = \dot{y} = \frac{dy}{dt} = k([\mathrm{A}]_0 - y)([\mathrm{B}]_0 - y)$$

- Trennung der Variablen:

$$\frac{1}{([\mathrm{A}]_0 - y)([\mathrm{B}]_0 - y)}\, dy = k\, dt$$

  Zur Integration wird auf der linken Seite eine Partialbruchzerlegung verwendet. Ansatz:

$$\frac{1}{([\mathrm{A}]_0 - y)([\mathrm{B}]_0 - y)} = \frac{a}{[\mathrm{A}]_0 - y} + \frac{b}{[\mathrm{B}]_0 - y}$$

  Koeffizientenvergleich:

$$\begin{aligned}
&1 = a([\mathrm{B}]_0 - y) + b([\mathrm{A}]_0 - y) = a[\mathrm{B}]_0 + b[\mathrm{A}]_0 - y(a+b) \\
\Longrightarrow\quad & a + b = 0 \quad \Longrightarrow \quad a = -b \\
\Longrightarrow\quad & a[\mathrm{B}]_0 + b[\mathrm{A}]_0 = a\big([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0\big) = 1 \quad \Longrightarrow \quad a = \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0} \\
\Longrightarrow\quad & \frac{1}{([\mathrm{A}]_0 - y)([\mathrm{B}]_0 - y)} = \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0}\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - y} - \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - y}\right)
\end{aligned}$$

  Nun kann die Integration leichter ausgeführt werden (vgl. vorangegangenen Abschnitt):

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0} \int \left(\frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - y} - \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - y}\right) dy = \int k\, dt \\
\Longrightarrow\quad & \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0} \left(\int \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - y}\, dy - \int \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - y}\, dy\right) = k \cdot t + C_0 \\
\Longrightarrow\quad & \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0}\Big(- \ln([\mathrm{A}]_0 - y) + \ln([\mathrm{B}]_0 - y)\Big) = k \cdot t + C_0
\end{aligned}$$

Umstellung der Logarithmen führt zu dem Ausdruck:

$$\frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0} \cdot \ln\left(\frac{[\mathrm{B}]_0 - y}{[\mathrm{A}]_0 - y}\right) = k \cdot t + C_0 \tag{A.6}$$

- Einsetzen der Anfangsbedingung $y(0) = 0$ führt zu einer Gleichung für die Integrationskonstante C_0:

$$\Longrightarrow \quad C_0 = \frac{1}{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0} \ln \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0} \ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{B}]_0}$$

- Des Ausdruckes für C_0 kann nun in Gl. (A.6) eingesetzt werden. Multipliziert man zudem mit $[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0$ erhält man:

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{B}]_0 - y}{[\mathrm{A}]_0 - y}\right) = k \cdot t \cdot \Big([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0\Big) + \ln \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0}$$

Nun kann nach y aufgelöst werden:

$$\frac{[\mathrm{B}]_0 - y}{[\mathrm{A}]_0 - y} = \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}$$

$$[\mathrm{B}]_0 - y = \Big([\mathrm{A}]_0 - y\Big) \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}$$

$\Longleftrightarrow$

$$[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)} = y - y \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}$$

$\Longleftrightarrow$

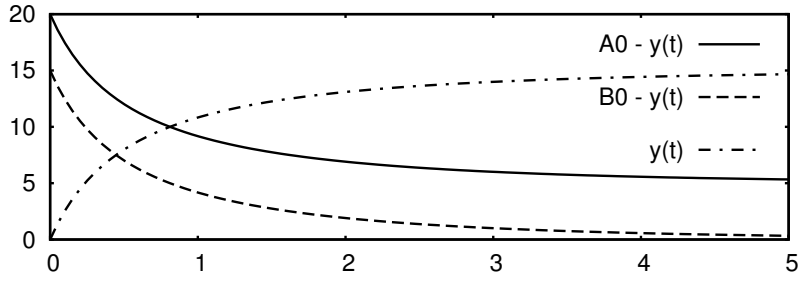
$$[\mathrm{B}]_0 \left(1 - e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}\right) = y \left(1 - \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}\right)$$

$\Longleftrightarrow$

$$y = [\mathrm{B}]_0 \frac{1 - e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}}{1 - \frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}} \tag{A.7}$$

$$= [\mathrm{A}]_0[\mathrm{B}]_0 \frac{1 - e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}}{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0 e^{kt([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0)}} \tag{A.8}$$

$$= [\mathrm{A}]_0[\mathrm{B}]_0 \frac{e^{kt[\mathrm{A}]_0} - e^{kt[\mathrm{B}]_0}}{[\mathrm{A}]_0 e^{kt[\mathrm{A}]_0} - [\mathrm{B}]_0 e^{kt[\mathrm{B}]_0}} \tag{A.9}$$



A.1.2.2 Fall 2: gleiche Konzentrationen

$$v = k \cdot [\mathrm{A}]^2 \tag{A.10}$$

Dieser Fall ist identisch mit dem vorangegangenen mit gleichen Anfangskonzentrationen der Reaktanden $[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0$. Das Zeitgesetz aus Gl. (A.9) kann dann jedoch nicht direkt angewendet werden, da es $\frac{0}{0}$ liefert! Abhilfe schafft die Berechnung des Grenzwertes für $\lim_{[\mathrm{B}]_0 \to [\mathrm{A}]_0}$ mit der Regel von l'Hospital[1]:

$$\lim_{x \to x_0} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \to x_0} \frac{f'(x)}{g'(x)} \tag{A.11}$$

Also:

$$\begin{aligned}
\lim_{[\mathrm{B}]_0 \to [\mathrm{A}]_0} \frac{e^{kt[\mathrm{A}]_0} - e^{kt[\mathrm{B}]_0}}{[\mathrm{A}]_0 e^{kt[\mathrm{A}]_0} - [\mathrm{B}]_0 e^{kt[\mathrm{B}]_0}} &= \lim_{[\mathrm{B}]_0 \to [\mathrm{A}]_0} \frac{\frac{d}{d[\mathrm{B}]_0}\left(e^{kt[\mathrm{A}]_0} - e^{kt[\mathrm{B}]_0}\right)}{\frac{d}{d[\mathrm{B}]_0}\left([\mathrm{A}]_0 e^{kt[\mathrm{A}]_0} - [\mathrm{B}]_0 e^{kt[\mathrm{B}]_0}\right)} \\
&= \lim_{[\mathrm{B}]_0 \to [\mathrm{A}]_0} \frac{-kte^{kt[\mathrm{B}]_0}}{-(1 + [\mathrm{B}]_0 kt)e^{kt[\mathrm{B}]_0}} \\
&= \lim_{[\mathrm{B}]_0 \to [\mathrm{A}]_0} \frac{kt}{1 + [\mathrm{B}]_0 kt} = \frac{kt}{1 + [\mathrm{A}]_0 kt}
\end{aligned}$$

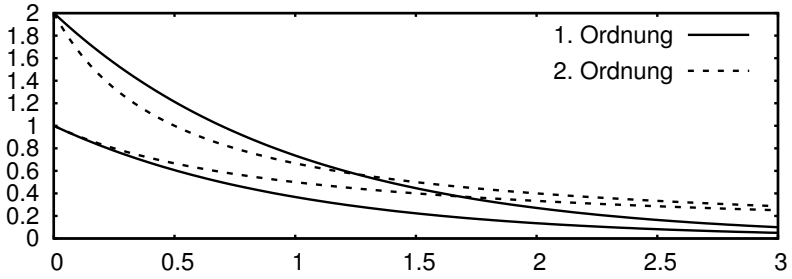
Man erhält insgesamt das Zeitgesetz:

$$y(t) = \frac{[\mathrm{A}]_0^2 kt}{1 + [\mathrm{A}]_0 kt} \tag{A.12}$$

Ein Vergleich des zeitlichen Verlauf der Konzentration des Eduktes bei Reaktionen 1. und 2. Ordnung zeigt, das die Reaktion 2. Ordnung dem Geschwindigkeitsgesetz gemäß bei großen $[\mathrm{A}]$ schneller, bei niedrigen Konzentrationen jedoch

[1] Guillaume Francois Antoine, Marquis de l'Hospital, 1661–1704

langsamer abläuft als eine Reaktion 1. Ordnung mit gleicher Geschwindigkeitskonstante k.



A.1.3 Folgereaktionen

Laufen Reaktionen in mehreren Schritten ab, erhält man ein System von DGL's erster Ordnung. Das einfachste Beispiel hierzu sind zwei nacheinander Ablaufende Reaktionen erster Ordnung:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

Hierfür erhält man die drei Geschwindigkeitsgesetze:

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_1[\mathrm{A}] \tag{A.13}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = +k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] \tag{A.14}$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = -k_2[\mathrm{B}] \tag{A.15}$$

- Die Lösung zur DGL (A.13) kennen wir bereits aus dem Abschnitt zur Reaktionen erster Ordnung:

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \tag{A.16}$$

- Einsetzen des Ergebnisses für $[\mathrm{A}]$ in DGL (A.14) führt zu einer inhomogenen DGL 1. Ordnung (der Form $y' = f(y) + h(x)$ für $[\mathrm{B}]$:

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2[\mathrm{B}] \tag{A.17}$$

  Zur Lösung dieser Gleichung wird:

1. die Lösungen der zugehörigen homogenen DGL $\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} + k_2[\mathrm{B}] = 0$ bestimmt und
2. die Lösungen der inhomogenen DGL durch Variation der Konstanten gesucht.

Die allgemeine Lösung der zugehörigen homogenen DGL ist $[\mathrm{B}] = Ce^{-k_2 t}$. Für die "Variation der Konstanten" machen dann den üblichen Ansatz:

$$[\mathrm{B}] = C(t)e^{-k_2 t} \tag{A.18}$$

Einsetzen in Gl. (A.17) führt auf die Bedingung:

$$\begin{aligned}
\Big(\frac{dC(t)}{dt} - C(t)k_2\Big)e^{-k_2 t} + k_2 C(t)e^{-k_2 t} &= k_1[\mathrm{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t} \\
\iff \quad \frac{dC(t)}{dt}e^{-k_2 t} &= k_1[\mathrm{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t} \\
\iff \quad \frac{dC(t)}{dt} = k_1[\mathrm{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t} \cdot e^{k_2 t} &= k_1[\mathrm{A}]_0 \cdot e^{(k_2 - k_1)t}
\end{aligned}$$

Integration über t liefert dann für $C(t)$ den Ausdruck:

$$C(t) = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}e^{(k_2 - k_1)t} + C_0 \,,$$

wobei C_0 eine Integrationskonstante ist. Einsetzten in Gl. (A.18) führt zu:

$$[\mathrm{B}] = \left(\frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}e^{(k_2 - k_1)t} + C_0\right)e^{-k_2 t} \quad = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}e^{-k_1 t} + C_0 e^{-k_2 t} \tag{A.19}$$

Die Integrationskonstante C_0 kann aus der Anfangsbedingung für $[\mathrm{B}]$ bestimmt werden:

$$[\mathrm{B}]_0 = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1} + C_0 \quad \Longrightarrow \quad C_0 = [\mathrm{B}]_0 - \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1} \tag{A.20}$$

Einsetzten in Gl. (A.19) liefert das gesuchte Zeitgesetz für $[\mathrm{B}]$:

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}e^{-k_1 t} + \left([\mathrm{B}]_0 - \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\right)e^{-k_2 t} \tag{A.21}$$

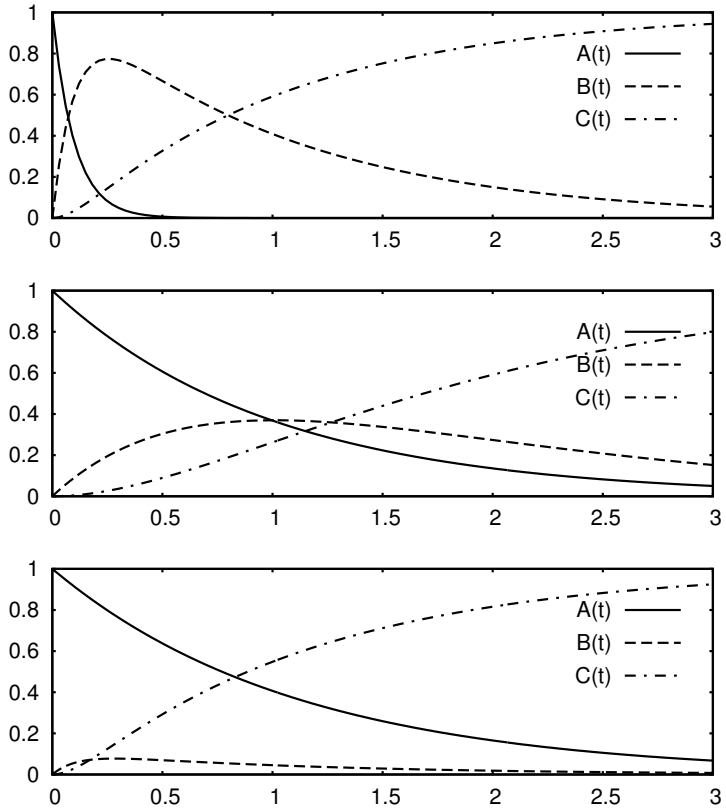
$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\Big(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\Big) + [\mathrm{B}]_0 e^{-k_2 t} \tag{A.22}$$

- Die Konzentration $[\mathrm{C}]$ kann über das Massenerhaltungsgesetz berechnet werden:

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{C}]_0 + \Big([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{B}]\Big) + \Big([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]\Big) \tag{A.23}$$

$$= [\mathrm{C}]_0 + [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 k_1 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} - [\mathrm{B}]_0 e^{-k_2 t} + [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \tag{A.24}$$

$$= [\mathrm{C}]_0 + [\mathrm{B}]_0\Big(1 - e^{-k_2 t}\Big) + [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right) \tag{A.25}$$



$k_1 = 10 \cdot k_2$
$B_0 = C_0 = 0$

$k_1 \approx k_2$
$B_0 = C_0 = 0$

$k_1 = k_2/10$
$B_0 = C_0 = 0$

Wenn die Geschwindigkeitskonstante für den zweiten Reaktionschritt k_2 im Vergleich zu k_1 sehr groß ist, dann bleibt die Konzentration des Zwischenproduktes B nach einer kurzen Anfangsphase über einen gewissen Zeitraum näherungsweise konstant ("quasistationär"), wenn $\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}] \approx 0$ ist.

A.1.4 Michaelis-Menten-Kinetik für Enzymreaktionen

Bei Reaktionen, die durch Enzyme katalysiert werden bildet sich im ersten Schritt zunächst in einer Gleichgewichtsreaktion ein Enzym-Substrat-Komplex, ES, der dann in einer Folgereaktion zum Produkt und dem freien Enzym weiter reagiert:

$$\mathrm{S} + \mathrm{E} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} + \mathrm{E}$$

Geschwindigkeitsgesetze:

$$\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = -k_1[\mathrm{S}][\mathrm{E}] + k_{-1}[\mathrm{ES}] \tag{A.26}$$

$$\frac{d[\mathrm{E}]}{dt} = -k_1[\mathrm{S}][\mathrm{E}] + k_{-1}[\mathrm{ES}] + k_2[\mathrm{ES}] \tag{A.27}$$

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{E}]}{dt} = k_1[\mathrm{S}][\mathrm{E}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}] \tag{A.28}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = +k_2[\mathrm{ES}] \tag{A.29}$$

Enthält die Lösung zu Beginn sehr viel mehr Substrat als Enzym, dann wird sich nach einer Anlaufphase ein quasistationäres Gleichgewicht mit

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{E}]}{dt} = k_1[\mathrm{S}][\mathrm{E}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}] \approx 0 \tag{A.30}$$

für die Konzentrationen des Enzyms und des Enzym-Substrat-Komplexes einstellen, dass bestehen bleibt solange $[\mathrm{S}] \gg [\mathrm{E}]$ ist. Aus der Quasistationaritätsbedingung Gl. (A.30) erhält man für die Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes:

$$[\mathrm{ES}] \approx \frac{k_1[\mathrm{S}][\mathrm{E}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{S}][\mathrm{E}] = K_M^{-1}[\mathrm{S}][\mathrm{E}] \quad \text{mit } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \tag{A.31}$$

Der Proportionalitätsfaktor K_M wird als Michaelis-Menten-Konstante bezeichnet. Mit $[\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] = [\mathrm{E}]_0$ erhält man nun:

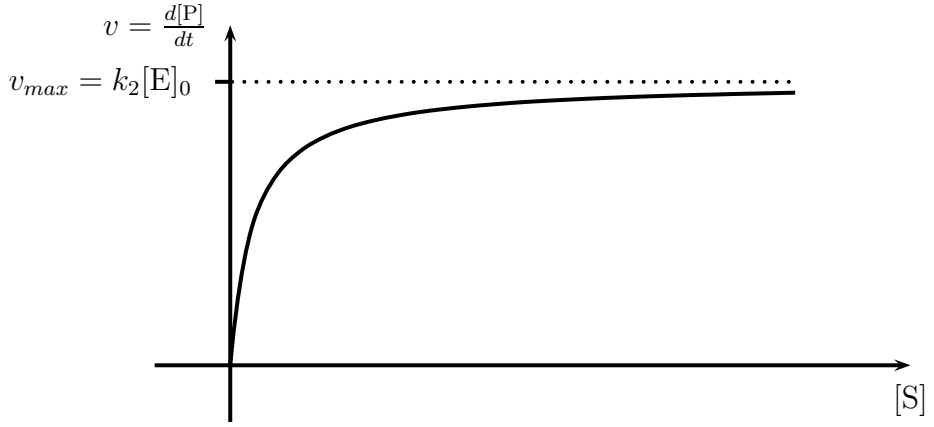
$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}]\big(1 + K_M^{-1}[\mathrm{S}]\big) \quad \Longleftrightarrow [\mathrm{E}] = \frac{[\mathrm{E}]_0}{1 + K_M^{-1}[\mathrm{S}]} \tag{A.32}$$

und nach Einsetzen in Gleichung (A.31):

$$[\mathrm{ES}] \approx K_M^{-1}[\mathrm{S}]\frac{[\mathrm{E}]_0}{1 + K_M^{-1}[\mathrm{S}]} = \frac{[\mathrm{E}]_0}{1 + K_M/[\mathrm{S}]} \tag{A.33}$$

Einsetzen dieses Näherungsergebnisses für $[\mathrm{ES}]$ in das Geschwindigkeitsgesetz für die Produktbildung liefert:

$$v = \frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] \approx \frac{k_2[\mathrm{E}]_0}{1 + K_M/[\mathrm{S}]} \tag{A.34}$$



Für große Substratkonzentrationen erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit für diesen Typ enzymkatalysierter Reaktionen einen Maximalwert von $k_2 \cdot [\mathrm{E}]_0$, der nicht überschritten wird.

Die Lösungen der DGL für $[\mathrm{P}]$ sind für diesen Fall relativ kompliziert und werden meist mit numerischen Verfahren berechnet.

Anhang B

Symbole und Definitionen

$\cdot$	Verknüpfung/Multiplikation
$\circ$	Verkettung von Abbildungen (Funktionen)
$\mathcal{W}$	Mengen
$\mathcal{D} \longrightarrow \mathcal{W}$	Abbildung von der Menge $\mathcal{D}$ in die Menge $\mathcal{W}$
$x \mapsto y$	Abbildung des Elementes x auf das Element y
$\mathbb{C}$	Menge der komplexen Zahlen
$\mathbb{N}$	Menge der natürlichen Zahlen
$\mathbb{Q}$	Menge der rationalen Zahlen
$\mathbb{R}$	Menge der reellen Zahlen
$\mathbb{Z}$	Menge der ganzen Zahlen
$\sum_{i=1}^{n} a_i$	Summe $a_1 + a_2 + \ldots + a_n$
$\prod_{i=1}^{n} a_i$	Produkt $a_1 \cdot a_2 \cdot \ldots \cdot a_n$
$\mathcal{A} \subseteq \mathcal{B}$	$\mathcal{A}$ ist Teilmenge von $\mathcal{B}$
$\mathcal{A} \subset \mathcal{B}$	$\mathcal{A}$ ist echte Teilmenge von $\mathcal{B}$
$\vec{v}$	Vektoren, insbesondere im $\mathbb{R}^n$ oder $\mathbb{C}^n$
$f'(x), f''(x)$	erste bzw. zweite Ableitung von $f(x)$ nach x
$\dot{z}(t), \ddot{z}(t)$	erste bzw. zweite Ableitung von $z(t)$ nach der Zeit t
$\|\|\vec{v}\|\|$	Norm (Länge) des Vektors $\vec{v}$
$\angle(\vec{v}, \vec{w})$	Winkel zwischen Vektoren $\vec{v}$ und $\vec{w}$

$\vec{a} \cdot \vec{b}$	Punkt- oder Skalarprodukt zweier Vektoren (s. Absch. 1.1 u. 1.1.3)
$\vec{a} \times \vec{b}$	Kreuz- oder Vektorprodukt zweier Vektoren (s. Absch. 1.1 u. 3.1.4)
$\mathbf{D}, (d_{ij})$	Matrizen
$(\mathbf{Ab})$	aus den Matrizen $\mathbf{A}$ und $\mathbf{b}$ zusammengesetzte Matrix
δ_{ij}	Kronecker-Delta, $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = j \\ 0 & \text{falls } i \neq j \end{cases}$, s. Seite 10.
$\langle v, w \rangle$	Skalarprodukt der Vektoren v und w, s. Absch. 1.1.3.
$\det \mathbf{A}$	Determinante der Matrix $\mathbf{A}$
$\mathbf{A}^T$	das Transponierte der Matrix $\mathbf{A}$, s. Absch. 1.2.1.
$\mathbf{A}^\dagger$	das hermitesch Adjungierte der Matrix $\mathbf{A}$, s. Absch. 1.2.1.
$\mathbf{A}^*$	das komplex Konjugierte der Matrix $\mathbf{A}$.
$\mathbf{A}^{-1}$	das Inverse zur Matrix $\mathbf{A}$.
$\hat{O}$	Operatoren
$\hat{\vec{\nabla}}$	Nabla-Operator, s. Gl. (2.37)
$\hat{\Delta}$	Laplace-Operator, s. Gl. (2.38)
$\equiv$	identisch gleich
$\overrightarrow{\text{grad}} f(\vec{x})$	Gradient der Funktion $f(\vec{x})$

Liste der Definitionen

1.1 Vektorraum 5
1.2 Lineare Unabhängigkeit 7
1.3 Basis, Dimension 7
1.4 Skalarprodukt 8
1.5 Orthogonale Vektoren 10
1.6 Cauchy-Folge 10
1.7 Vollständigkeit 11
1.8 Hilbertraum 11
1.9 Matrixmultiplikation 16
1.10 Multiplikation von Matrizen mit Skalaren 18
1.11 Addition von Matrizen 18
1.12 Lineare Abbildung 22
1.13 Verkettung von Abbildungen 23
1.14 Unitäre und Orthogonale Matrizen 26
1.15 Gruppe 27
1.16 Symmetrieoperationen 29
2.1 Funktion 35
2.2 Funktionenräume 36
2.3 Operator 45
2.4 Lineare Operatoren 47
3.1 Permutationen 54
3.2 Parität und Signum 54
3.3 Leibniz-Formel 54
3.4 Homogene und inhomogene Gleichungssysteme 65
4.1 Lineare Differentialform 74
4.2 Kurve 75
4.3 Kurvenintegral 76
4.4 Bereichsintegral 83

6.1 Operator-Eigenwertgleichung 111
6.2 Matrix-Eigenwertgleichung 115
7.1 Lokales Minimum und lokales Maximum 135

Liste der Sätze

3.1 Determinanten transponierter Matrizen 56
3.4 Laplacescher Entwicklungssatz 58
3.5 Regel von Sarrus 58
3.10 Produktsatz für Determinaten 62
3.13 Allgemeine Lösung linearer Gleichungssysteme 66
3.14 Elementare Zeilenumformungen 67
3.15 Lösungsmenge eine lineares Gleichungssystems 71
4.1 Existenz des Kurvenintegrals 76
4.2 Stammfunktion zu Kurvenintegralen 80
4.3 Vollständigkeit eines Differentials 81
4.4 Satz von Fubini 85
4.5 Transformationsatz für Bereichsintegrale 89
5.1 Allgemeine Lösung 95

Index

Übergangszustand, 141

Abbildung
  inverse, 24
  von Funktionen, 45
  von Vektoren
    lineare, 21
Abbildungen
  Komposition von, 23
  lineare, 18
  Verkettung von, 23
abelsch, 28
Abgeschlossenheit, 36
  einer Gruppe, 27
adjungiert
  hermitesch
    Matrix, 19
Anfangs
  -bedingungen, 95
Arbeit, 74
assoziativ, 16
Assoziativgesetz
  der Matrixmultiplikation, 16
  einer Gruppe, 27
aufspannen
  Vektorraum, 6
Ausgleichsrechnung, 141

Basis
  -vektoren, 7, 25
  -wechsel, 25
  Definition, 7
Basissatz
  -transformation, 25
Bedingungen
  Anfangs-, 95
  Rand-, 95, 112

Cauchy
  -Schwarz-Ungleichung, 9
Cauchy-Folge, 10
Charakter
  -tafel, 32
charakteristisches Polynom, 117

Darstellung
  -smatrix, 31
  irreduzible, 32
  lineare Abbildungen, 22
  Spektral-, 118, 138
  von Operatoren, 49
Definition
  Eigenfunktion, 111
  Eigenvektor, 115
  Eigenwertgleichung, 111, 115
  Spektrum einer Matrix, 115
  Spektrum eines Operators, 111
Definitionsbereich, 36
Definitionsmenge, 45
  einer Funktion, 35
Determinante, 52, 117
  Definition, 54

der inversen Matrix, 62
Eigenschaften, 54
einer Dreiecksmatrix, 61
einer regulären Matrix, 62
Funktional-, 89
Jacobi-, 89
Determinanten
Eigenschaften, 59
geometrische Bedeutung, 62
Produktsatz, 62
Rechengesetze, 59
Unter-, 57
Diagonal
-elemente, 14
Diagonalisierung, 118
Diagramm
Kontourlinien-, 144
Differential
-form
exakte, 74
lineare, 74
unvollständige, 74
vollständige, 74
-gleichung
1. Ordnung, 98
exakte, 98
explizite, 93
gewöhnliche, 93
homogene, 93
implizite, 93
inhomogene, 93
mit konst. Koeffizienten, 104
Ordnung, 93
partielle, 93
vollständige, 98
-gleichungen
1. Ordnung, 96
höherer Ordnung, 103
homogene, 96
Lösungsverfahren, 96
lineare homogene, 112
totales, 74
unvollständiges, 82
vollständiges, 82
differenzierbar, 75
Differtial
-rechnung
Umkehrregel der, 97
Distributivgesetze
für Matrizen, 19
Dreiecks
-Ungleichung, 9
Dreiecksmatrix
Determinante, 61
Dreiecksmatrizen, 16
Druck
-änderung, 74
Dynamik
Thermo-, 74

Eigenfunktion, 111, 115
Definition, 111
Eigenvektor
Definition, 115
Eigenvektoren
entartete, 117, 121
linear unabhängige, 117
linke, 115
rechte, 115
Eigenwert, 111, 115
Definition, 111, 115
entarteter, 117
Eigenwertgleichung, 111, 115
Definition, 111, 115
Eigenwertproblem, 111, 115
linkes, 115

Matrix-, 115
Operator-, 111, 112
rechtes, 115
Einheitsmatrix, 16
Einheitsvektor, 1
Einselement, 27
Elektron, 112
Element
einer Gruppe, 28
Flächen-, 83
neutrales, 27
Volumen-, 83
Elemente
Kopf-, 69
Eliminations
-schritt, 68
Energie
innere, 74
Energieniveaus, 112
Entfernung, 10
Enthalpie, 74
Entwicklung
Taylor-, 138
Entwicklungssatz
Laplacescher, 57
Euler, 114
-scher Multiplikator, 100
Euler-Identität, 114
Extremstellen, 135
Extremwert, 135

Faktor
integrierender, 100
Falksches
Schema, 16
Federpendel, 111
Fehlerquadrate
Methode der kleinsten, 141
Felder
Vektor-, 73
Fit, 141
fitten, 141
Fixpunkt, 28
Flächen
-element, 83
Flächeninhalt
Parallelogramm, 62
Flachpunkt, 138
Folge
Cauchy-, 10
Folgereaktionen, 156
Form
Differential-, 74
Formel
-Leibniz, 54
Fourier
-koeffizienten, 41, 42
-reihe, 42
-reihen, 41
-transformation, 41
-transformierte, 41
Fubini
Satz von, 85
Fundamental
-system, 103
Funktion
Abbildung von, 45
Definition, 35
Eigen-, 111
Definition, 111
Fouriertransformierte, 41
periodische, 41
Stamm-, 74
Funktionen
-raum, 4, 35
Addition, 35

Basis-, 35, 37
Entwicklung von, 37
Multiplikation mit Zahlen, 35
orthogonale, 37, 38
Vektor-, 73
vektorwertige, 73

Gauß
-Jordan
-Verfahren, 68
Geschwindigkeit
Maxwellsche
Verteilung, 85
Reaktions-, 150
Geschwindigkeits
-gesetz, 150
Gesetz
Assoziativ-, 4
Distributiv-, 4
Geschwindigkeits-, 150
Kommutativ-, 4
glatt
stückweise, 75
Gleichgewichtsstruktur, 139
Gleichheit
von Vektoren, 1
Gleichung
charakteristische
einer DGL, 104
Differential-
explizite, 93
gewöhnliche, 93
homogene, 93
implizite, 93
inhomogene, 93
Ordnung, 93
partielle, 93
Säkular-, 117
Gleichungen
Differential-
lineare homogene, 112
Gleichungssystem
homogenes
Definition, 65
inhomogenes
Definition, 65
lineares, 52
Gleichungssysteme
Form
Stufen-, 68
Treppen-, 68
lineare, 18, 64
Lösung, 68
Gradient, 136
Gradienten
-Vektor, 144
Gruppe, 27
abelsche, 28
Definition, 27
Punkt-, 28
Raum-, 28
Symmetrie-, 28
Gruppen
-ordnung, 28
-tafel, 31
-verknüpfung, 28

Hückel
-Matrix, 122
-Modell, 122
Hamilton-Operator, 112
hermitesch, 19
Hesse-Matrix, 136
Hilbert
-raum, 35
Hilbert-

Raum, 41
Hilbertraum, 10

Identität
Eulersche, 114
Integral
Bereichs-, 83
iteriertes, 84
Kurven-, 75, 76
Mehrfach-, 84
Integrale
Bereichs-, 86
integrierender
Faktor, 100
Inverse
Abbildung, 24
Existenz, 27
von Matrizen, 20
inverse
Matrix, 24
inverse Matrix
Determinante, 62
Isomere, 140

Koeffizienten
-matrix, 65
matrix
erweiterte, 67
Kombination
Linear-, 6
Kommutativgesetz, 16
Kommutator
von Operatoren, 47
Komposition
von Abbildungen, 23
Konformere, 140
Konstanten
Variation der, 97
Koordinaten
interne, 139
Kugel-, 86
massengewichtete, 129
Polar-, 86
spärische, 86
Kopfelemente, 69
Kreuzprodukt, 4
Kronecker-Delta
Definition, 10
Kugel
-koordinaten, 86
Kurve, 75
Kurven
-integral, 75, 76
-integrale
Stammfunktion, 80

l'Hospital
Regel von, 155
Lösung
allgemeine
einer DGL, 95
nicht-triviale, 65
partikuläre
einer DGL, 95
spezielle
einer DGL, 95
Lagrange
Funktion-, 144
Multiplikatoren-, 144
Methode der, 144
Laplace
-scher Entwicklungsatz, 57
Legrende
-polynome, 38
Leibniz-Formel, 54
LGS, 64

Linear-
kombination, 6
Linearkombination, 4

Matrix, 14
-addition, 18
-elemente, 14
antihermitesche, 19
antisymmetrische, 19
Darstellungs-, 22, 31
Hückel-, 122
hermitesch adjungierte, 19
hermitesche, 19, 119
Hesse-, 136
Inverse, 19
inverse, 20, 24, 52
invertierbare, 20
Koeffizienten-, 65
erweiterte, 67
Null-, 19
orthogonale, 26
reell symmetrische, 119
reguläre, 20
schief symmetrische, 19
Spalten einer, 14
symmetrische, 19
Transformations-, 25
transponierte, 19
Determinante, 55
unitäre, 26
Zeilen einer, 14
Matrixmultiplikation
Definition, 16
Matrizen, 14
Diagonal-, 16
Dreiecks-, 16
Multiplikation mit Zahlen, 16
Multiplikation von, 16
Potenzen von, 16
quadratische, 14, 16
Rechenregeln für, 16
Unter-, 57
Maximum
lokales
Definition, 135
Mechanik
Quanten-, 112
Metrik, 10, 11
Mininum
lokales
Definition, 135
Modell
Hückel-, 122
Multiplikation
Matrix-
Definition, 16
von Matrizen mit Skalaren, 18
Multiplikations
-tafel, 31
Multiplikator
Eulerscher, 100

Niveaus
Energie-, 112
Norm
eines Vektors
Definition, 8
Null
-matrix, 19
-vektor, 4

Operator, 45
Hamilton, 112
Hamilton-, 112
Laplace-, 47, 112
linearer, 47

Nabla-, 47
Operatoreigenwertproblem, 112
Operatoren
Darstellung von, 49
Kommutator, 47
Produkt, 47
Rechenregeln, 47
Summe, 47
Optimierung
mit Nebenbedingung, 144
Ordnung
einer Gruppe, 28
Reaktions-, 150
Orthgonalisierung
von Vektoren, 12
Orthgonalisierungsverfahren
Gram-Schmidt-, 12
Orthogonalität
von Vektoren
Definition, 10
Orthogonalsystem, 10
Orthonormalsystem, 10
Orts
-raum, 4
Oszillator
harmonischer, 111, 127

Paarvertauschungen, 54
Parallelepiped
Rauminhalt, 62
Parallelogramm
Flächeninhalt, 62
Parität
einer Permutation, 54
Pendel
Feder-, 111
Permutation, 54
Parität, 54
Signum, 54
Polar
-koordinaten, 86
Polynom
charakteristisches, 117
einer DGL, 104
trigonometrisches, 41, 42
Polynome
Legendre-, 38
Legrende-, 38
Potentialflächen, 139
Potentialkurven, 139
Produkt
äußeres, 4
inneres, 3, 8
Kreuz-, 4
Punkt, 3
Skalar, 3
Skalar-, 8
Vektor-, 4
vektorielles, 4
Produktsatz
für Determinanten, 62
Punkt
-gruppe, 28
-produkt, 1
-symmetrien, 28
Fix-, 28
kritischer, 135, 138
stationärer, 135, 138
Punktprodukt, 3

Quantenmechanik, 112

Rück
-substitution, 68
Rand
-bedingungen, 95

Randbedingungen, 112
Raum
-gruppe, 28
euklidischer, 6
Funktionen-, 4, 35
Hilbert-, 10, 35, 41
linearer, 4
Unter-, 4, 6
Vektor-, 4
Axiome, 5
Basis, 7
Dimension, 7
Rauminhalt
Parallelepiped, 62
Reaktion
1. Ordnung, 151, 152
Reaktionen
Folge-, 156
Reaktions
-ordnung, 150
Reaktionsweg, 141
Regel
Substitutions-
für Integrale, 86
von l'Hospital, 155
Regression, 141
reguläre Matrix
Determinante, 62
Reihen
Fourier-, 41
Resonanz
-fall, 108
-katastrophe, 108
Richtung, 1

Säkulargleichung, 117
Sattelpunkt, 138
1. Ordnung, 141
Schema
Falksches, 16
Schwingung
erzwungene, 108
Schwingungen
Molekül-, 127
Signum
einer Permutation, 54
Skalar, 1
-produkt, 1
Skalarprodukt, 3, 10
Definition, 8
von Funktionen, 36
Spalten
-vektoren, 14
einer Matrix, 14
Spektraldarstellung, 138
von Matrizen, 118
Spektrum
einer Funktion, 43
einer Matrix, 115
Definition, 115
eines Operators, 111
Definition, 111
Spezies
Symmetrie-, 32
Stamm
-funktion, 74
von Kurvenintegralen, 80
stetig, 75
Struktur
algebraische, 4
Gleichgewichts-, 139
Substitution
Rück-, 68
Substitutions
-regel, 86
Symmetrie

-elemente, 28
-gruppe, 28
-operation, 27
Definition, 28
-spezies, 32
Punkt-, 28
System
Fundamental-, 103
Orthnormal-, 10
Orthogonal-, 10
von Vektoren, 4

Tafel
Charakter-, 32
Gruppen-, 31
Multiplikations-, 31
Taylorentwicklung, 138
Teilchen
im Kasten
quantenmechanisch, 112
Temperatur
-änderung, 74
Thermo-
dynamik, 74
Transformation, 25, 86
Basissatz, 25
Fourier, 41
orthogonale, 25
unitäre, 25
Transformationen
orthogonale, 26
unitäre, 26
transponiert, 19
Trennung
der Variablen, 96
Typ
einer Matrix, 14

Umformungen
Zeilen-, 67
Umkehrabbildung, 24
Ungleichung
Cauchy-Bunjakowski-Schwarz-, 9
Cauchy-Schwarz-, 9
Dreiecks-, 9
Schwarzsche, 9
Unter-
raum, 6
Unterdeterminanten, 57
Untermatrizen
Definition, 57
Unterraum, 4

Variablen
Trennung der, 96
Variation
der Konstanten, 97
Vektor, 1
-addition, 1
-felder, 73
-funktionen, 73
-raum, 4
Definition, 4
komplexer, 4
Rechenregeln, 4
reeller, 4
Betrag, 1
Eigen-, 115
Definition, 115
Gradienten-, 144
Länge, 1
Multiplikation mit Zahlen, 1
Norm, 1
Null-, 4, 65
Vektoren
Normierung, 10
orthogonale, 10

orthonormale, 10
Spalten-
von Matrizen, 14
Zeilen-
von Matrizen, 14
vektoriell, 1
Vektorprodukt, 4
Vektorraum
-axiome, 5
Basis, 7
Dimension, 7
Verfahren
Gauß-Jordan-, 68
Gram-Schmidt, 37
verkettet
Matrizen, 16
Verkettung
von Abbildungen, 23
Vertauschungen
Paar-, 54
Vollständigkeit
eines Vektorraumes, 10
Volumen
-änderung, 74
-element, 83
für Kugelkoordinaten, 90

Wärme
-aufnahme, 74
Wertemenge, 45
einer Funktion, 35

Zahl, 1
Zahlen
-tupel, 64
Zeilen
-umformungen
elementare, 67
-vektoren, 14
einer Matrix, 14
Zustands
-änderungen, 75