

Lineare Algebra für Chemiker

Vorlesungsskript mit Beispielen und Anwendungen

ETH Zürich

Dieses Skript richtet sich an Studierende der Chemie. Ziel ist es, die Begriffe der Linearen Algebra so einzuführen, dass sie sowohl mathematisch präzise sind als auch unmittelbar in chemische Kontexte übersetzt werden können: Reaktionsstöchiometrie, Kinetik, Spektroskopie, Quantenchemie, Molekülorbitaltheorie, Symmetrien und Datenanalyse.

Jedes Kapitel folgt demselben Muster:

- anschauliche Einführung im Fließtext,
- mathematisch rigorose Definition(en),
- mindestens eine ausführliche Beispielrechnung,
- passende Unterthemen zur inhaltlichen Vertiefung.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 5 |
| 1.1 | Warum lineare Algebra für Chemiker? | 5 |
| 1.2 | Aufbau dieses Skripts | 5 |
| 2 | Mengen, Abbildungen und Gruppen | 6 |
| 2.1 | Anschauliche Erklärung | 6 |
| 2.2 | Mathematische Definitionen | 6 |
| 2.2.1 | Grundlegende Strukturen | 6 |
| 2.2.2 | Algebraische Strukturen | 7 |
| 2.3 | Beispielrechnung: Permutationen von Liganden | 9 |
| 2.4 | Konkrete chemische Beispiele | 11 |
| 2.4.1 | Ammoniak NH ₃ : Punktgruppe C _{3v} | 11 |
| 2.5 | Weiterführende Themen | 13 |
| 3 | Vektorräume und lineare Abbildungen | 14 |
| 3.0.1 | Methan CH ₄ : Tetraedrische Symmetrie | 14 |
| 3.1 | Anwendungen in der Spektroskopie | 14 |
| 3.1.1 | IR-Auswahlregeln | 14 |
| 3.1.2 | Kombinationsverbot in der MO-Theorie | 14 |
| 3.2 | Übungsaufgaben | 14 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | Matrizen, Vektoren und Vektorräume | 15 |
| 4.1 | Anschauliche Erklärung | 15 |
| 4.2 | Mathematische Definitionen | 15 |
| 4.2.1 | Vektorräume - Fundamentale Strukturen | 15 |
| 4.3 | Vektorräume in der Chemie | 15 |
| 4.3.1 | Lineare Abhängigkeit und Basis | 18 |
| 4.3.2 | Matrizen als Darstellungen linearer Abbildungen | 20 |
| 4.4 | Beispielrechnung: Stöchiometrischer Unterraum | 21 |
| 4.5 | Anwendungen in der analytischen Chemie | 21 |
| 4.5.1 | Mehrkomponentenanalyse | 21 |
| 4.5.2 | Kalibriergeraden und Ausgleichsrechnung | 22 |
| 4.6 | Molekülorbitale als Linearkombinationen | 22 |
| 4.6.1 | LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals) | 22 |
| 4.6.2 | Hückel-Methode für pi-Systeme | 22 |
| 4.7 | Übungsaufgaben | 22 |
| 5 | Lineare Abbildungen | 24 |
| 5.1 | Anschauliche Erklärung | 24 |
| 5.2 | Chemische Beispiele linearer Abbildungen | 24 |
| 5.3 | Mathematische Grundlagen | 25 |
| 5.4 | Mathematische Definition und Eigenschaften | 29 |
| 5.5 | Matrixdarstellung linearer Abbildungen | 33 |
| 5.6 | Beispielrechnung: Symmetrieoperationen am Wassermolekül | 35 |
| 5.7 | Übungsaufgaben | 36 |
| 6 | Lineare Gleichungssysteme und Basen | 37 |
| 6.1 | Anschauliche Erklärung | 37 |
| 6.2 | Mathematische Grundlagen | 37 |
| 6.3 | Beispielrechnung: Konstruktives LGS | 37 |
| 6.4 | Chemische Gleichgewichte und Stoffbilanzen | 38 |
| 6.4.1 | Massenwirkungsgesetz und lineare Abhängigkeiten | 38 |
| 6.4.2 | Stöchiometrische Matrix | 38 |
| 6.5 | Kristallographie und Gitterstrukturen | 39 |
| 6.5.1 | Basisvektoren im Kristallgitter | 39 |
| 6.5.2 | Netzebenen und Bragg-Gleichung | 39 |
| 6.6 | Übungsaufgaben | 39 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7 | Lineare Abbildungen und Gruppentheorie | 40 |
| 7.1 | Anschauliche Erklärung | 40 |
| 7.2 | Mathematische Definition | 40 |
| 7.3 | Beispielrechnung: Symmetrische/antisymmetrische Koordinaten | 40 |
| 7.4 | Koordinatentransformationen in der Chemie | 41 |
| 7.4.1 | Interne Koordinaten bei Molekülen | 41 |
| 7.4.2 | Principal Component Analysis (PCA) in der Spektroskopie | 41 |
| 7.5 | Gruppentheorie und Matrixdarstellungen | 41 |
| 7.5.1 | Darstellungen von Punktgruppen | 41 |
| 7.5.2 | Irreduzible Darstellungen und Charaktertafeln | 42 |
| 7.6 | Übungsaufgaben | 42 |
| 8 | Inversion, Kern und Bild | 43 |
| 8.1 | Anschauliche Erklärung | 43 |
| 8.2 | Definitionen | 43 |
| 8.3 | Beispielrechnung | 43 |
| 8.4 | Anwendungen in der Spektralanalyse | 44 |
| 8.4.1 | Dekonvolution von Spektren | 44 |
| 8.4.2 | Faktoranalyse in der Analytik | 44 |
| 8.5 | Inverse Probleme in der physikalischen Chemie | 44 |
| 8.5.1 | Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten | 44 |
| 8.5.2 | Strukturbestimmung aus Streuexperimenten | 44 |
| 8.6 | Übungsaufgaben | 45 |
| 9 | Determinanten und Permutationen | 46 |
| 9.1 | Anschauliche Erklärung | 46 |
| 9.2 | Definition | 46 |
| 9.3 | Beispielrechnung | 46 |
| 9.4 | Chemische Anwendungen der Determinante | 46 |
| 9.4.1 | Slater-Determinanten in der Quantenchemie | 46 |
| 9.4.2 | Jacobi-Determinante bei Koordinatentransformationen | 47 |
| 9.5 | Übungsaufgaben | 47 |
| 10 | Eigenwerte und Eigenvektoren | 48 |
| 10.1 | Anschauliche Erklärung | 48 |
| 10.2 | Eigenwertprobleme in der Chemie | 48 |
| 10.3 | Mathematische Definitionen | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 10.4 Definitionen | 55 |
| 10.5 Beispielrechnung | 55 |
| 11 Euklidische und unitäre Räume, Gram-Schmidt, Hilberträume | 57 |
| 11.1 Anschauliche Erklärung | 57 |
| 11.2 Definitionen | 57 |
| 11.3 Gram-Schmidt-Verfahren (Beispiel) | 61 |
| 11.4 Hilberträume | 62 |
| 12 Orthogonale Abbildungen und Endomorphismen | 63 |
| 12.1 Anschauliche Erklärung | 63 |
| 12.2 Definitionen | 63 |
| 12.3 Beispielrechnung: Drehmatrix | 63 |
| 13 Jordan-Normalform | 64 |
| 13.1 Anschauliche Erklärung | 64 |
| 13.2 Definitionen | 64 |
| 13.3 Beispielrechnung | 64 |
| 14 Dualräume | 65 |
| 14.1 Anschauliche Erklärung | 65 |
| 14.2 Definitionen | 65 |
| 14.3 Beispielrechnung | 65 |
| 15 Tensorprodukte | 66 |
| 15.1 Anschauliche Erklärung | 66 |
| 15.2 Definition (endlichdimensional) | 66 |
| 15.3 Beispielrechnung: \mathbb{R}^2 Tensorprodukt \mathbb{R}^2 | 66 |

1 Einleitung

Die lineare Algebra ist ein fundamentaler Bereich der Mathematik, der sich mit Vektorräumen und linearen Abbildungen zwischen ihnen beschäftigt. Für Chemiker ist sie nicht nur ein mathematisches Werkzeug, sondern die unverzichtbare Sprache der modernen Chemie.

1.1 Warum lineare Algebra für Chemiker?

In der modernen Chemie durchdringen lineare algebraische Konzepte praktisch alle Bereiche:

Quantenchemie und Molekülorbitaltheorie: Die Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ ist ein Eigenwertproblem, bei dem Hamiltonoperatoren als Matrizen dargestellt werden. Die Berechnung von Molekülorbitalen durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO-Methode) ist pure lineare Algebra.

Spektroskopie: NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie basieren auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Die Intensitäten und Übergänge werden durch Übergangsmatrixelemente $\langle\psi_i|\hat{\mu}|\psi_j\rangle$ bestimmt.

Kristallographie: Kristallstrukturen werden durch Symmetrioperationen beschrieben, die als lineare Transformationen in Matrixform dargestellt werden. Die Fourier-Transformation zur Strukturbestimmung ist ebenfalls ein lineares Verfahren.

Statistische Thermodynamik: Zustandssummen und Boltzmann-Verteilungen werden oft als Vektoroperationen in hochdimensionalen Räumen behandelt.

Chemische Kinetik: Reaktionsnetzwerke lassen sich als gekoppelte Differentialgleichungssysteme darstellen, deren Lösung matrixbasierte Methoden erfordert.

1.2 Aufbau dieses Skripts

Dieses Skript richtet sich an Studierende der Chemie und folgt einem praxisorientierten Ansatz. Jedes mathematische Konzept wird unmittelbar mit chemischen Anwendungen verknüpft, von der Reaktionsstöchiometrie über Spektroskopie bis hin zur Quantenchemie.

Jedes Kapitel folgt demselben Muster:

- anschauliche Einführung mit chemischen Beispielen,
- mathematisch rigorose Definition(en),
- mindestens eine ausführliche Beispielrechnung aus der Chemie,
- passende Unterthemen zur inhaltlichen Vertiefung,
- Übungsaufgaben mit direktem Chemiebezug.

Das Ziel ist es, die Begriffe der Linearen Algebra so zu vermitteln, dass sie sowohl mathematisch präzise sind als auch unmittelbar in chemische Kontexte übertragen werden können.

2 Mengen, Abbildungen und Gruppen

2.1 Anschauliche Erklärung

In der Chemie arbeiten wir mit „Sammlungen“ von Objekten: Elemente, Moleküle, Spezies in einem Reaktionsschema, mögliche Zustände eines Systems. Mathematisch sprechen wir von *Mengen*. Zwischen solchen Mengen definieren wir Zuordnungen: etwa „jedem Molekül wird seine molare Masse zugeordnet“ oder „jedem Zustand wird seine Energie zugeordnet“. Das sind *Abbildungen*.

Manchmal betrachten wir systematische Transformationen: Permutation von Liganden, Rotationen eines Moleküls, Vertauschung äquivalenter Orbitale. Die Menge solcher Operationen kann eine zusätzliche Struktur besitzen: man kann Operationen hintereinander ausführen, es gibt eine „Nichtstun“-Operation, und oft lässt sich jede Operation rückgängig machen. Solche Strukturen sind *Gruppen* und bilden die Sprache der Symmetrie.

2.2 Mathematische Definitionen

2.2.1 Grundlegende Strukturen

Definition 2.1 (Menge) Eine Menge ist eine Sammlung unterscheidbarer Objekte, genannt Elemente. Wir schreiben $a \in M$ falls a Element der Menge M ist.

Definition 2.2 (Kartesisches Produkt) Für Mengen A, B ist das kartesische Produkt

$$A \times B = \{(a, b) \mid a \in A, b \in B\}$$

die Menge aller geordneten Paare.

Definition 2.3 (Abbildung) Seien A, B Mengen. Eine Abbildung $f : A \rightarrow B$ ordnet jedem $a \in A$ genau ein Bild $f(a) \in B$ zu. Die Menge A heißt Definitionsbereich, B heißt Wertebereich. Das **Bild** von f ist $\text{im}(f) = \{f(a) \mid a \in A\} \subseteq B$. Für $M \subseteq B$ ist das **Urbild** $f^{-1}(M) = \{a \in A \mid f(a) \in M\}$.

Bemerkung 2.4 Wichtige Unterscheidung: Eine Abbildung $f : A \rightarrow B$ ist vollständig bestimmt durch:

- Den Definitionsbereich A
- Den Wertebereich B
- Die Zuordnungsvorschrift f

Das Bild $\text{im}(f)$ kann echter Teilraum von B sein.

Definition 2.5 (Komposition von Abbildungen) Seien $f : A \rightarrow B$ und $g : B \rightarrow C$ Abbildungen. Die Komposition $g \circ f : A \rightarrow C$ ist definiert durch $(g \circ f)(a) = g(f(a))$ für alle $a \in A$.

Beispiel

In der Chemie: Die Abbildung $f : \text{Molekül} \rightarrow \text{Molmasse}$ und $g : \text{Molmasse} \rightarrow \text{Stoffmenge}$ (bei gegebener Masse) können komponiert werden zu $(g \circ f) : \text{Molekül} \rightarrow \text{Stoffmenge}$.

Definition 2.6 (Injektiv, Surjektiv, Bijektiv) Eine Abbildung $f : A \rightarrow B$ heißt

- **injektiv** (eindeutig), falls aus $f(a_1) = f(a_2)$ stets $a_1 = a_2$ folgt,

- **surjektiv** (auf), falls zu jedem $b \in B$ ein $a \in A$ mit $f(a) = b$ existiert,
- **bijektiv** (umkehrbar eindeutig), falls sie injektiv und surjektiv ist.

Bijektive Abbildungen besitzen eine eindeutig bestimmte Umkehrabbildung $f^{-1} : B \rightarrow A$ mit $f^{-1}(f(a)) = a$ für alle $a \in A$ und $f(f^{-1}(b)) = b$ für alle $b \in B$.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Eigenschaften von Abbildungen

Betrachten Sie die Abbildungen:

$$f_1 : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, \quad f_1(x) = x^2 \quad (1)$$

$$f_2 : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}, \quad f_2(x) = x^2 \quad (2)$$

$$f_3 : \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}, \quad f_3(x) = x^2 \quad (3)$$

$$f_4 : \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}, \quad f_4(x) = \sqrt{x} \quad (4)$$

Analyse:

- f_1 : nicht injektiv ($f_1(2) = f_1(-2) = 4$), nicht surjektiv ($-1 \notin \text{im}(f_1)$)
- f_2 : nicht injektiv, surjektiv (Bild = $\mathbb{R}_{\geq 0}$)
- f_3 : injektiv, surjektiv, also bijektiv
- f_4 : injektiv, surjektiv, also bijektiv. Ist die Umkehrfunktion von f_3 .

Bemerkung 2.7 Injektivität bedeutet: verschiedene Eingaben führen zu verschiedenen Ausgaben. Surjektivität bedeutet: jede mögliche Ausgabe wird auch tatsächlich erreicht.

2.2.2 Algebraische Strukturen

Definition 2.8 (Verknüpfung) Eine (innere) Verknüpfung auf einer Menge G ist eine Abbildung $* : G \times G \rightarrow G$. Statt $*(a, b)$ schreibt man meist $a * b$.

Definition 2.9 (Gruppe) Eine Gruppe ist ein Paar $(G, *)$ aus einer Menge G und einer Verknüpfung $* : G \times G \rightarrow G$ mit:

(G1) **Assoziativität:** $(a * b) * c = a * (b * c)$ für alle $a, b, c \in G$.

(G2) **Neutrales Element:** Es gibt ein $e \in G$ mit $e * a = a * e = a$ für alle $a \in G$.

(G3) **Inverses Element:** Zu jedem $a \in G$ existiert $a^{-1} \in G$ mit $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$.

Ist zusätzlich $a * b = b * a$ für alle $a, b \in G$, heißt die Gruppe abelsch (kommutativ).

Definition 2.10 (Untergruppe) Eine Teilmenge $H \subseteq G$ einer Gruppe $(G, *)$ heißt Untergruppe, wenn

- H unter $*$ abgeschlossen ist: $a, b \in H \Rightarrow a * b \in H$
- $e \in H$ (das neutrale Element liegt in H)
- $a \in H \Rightarrow a^{-1} \in H$ (mit jedem Element liegt auch sein Inverses in H)

Definition 2.11 (Körper) Ein Körper $(K, +, \cdot)$ ist eine Menge K mit zwei Verknüpfungen, sodass

- $(K, +)$ eine abelsche Gruppe ist (mit neutralem Element 0)
- $(K \setminus \{0\}, \cdot)$ eine abelsche Gruppe ist (mit neutralem Element 1)
- Distributivität: $a \cdot (b + c) = a \cdot b + a \cdot c$ für alle $a, b, c \in K$

Wichtige Körper: \mathbb{Q} (rationale Zahlen), \mathbb{R} (reelle Zahlen), \mathbb{C} (komplexe Zahlen).

Definition 2.12 (Abelsche Gruppe) Ist zusätzlich $a * b = b * a$ für alle $a, b \in G$, heißt die Gruppe abelsch (kommutativ).

Definition 2.13 (Abelsche Gruppe) Ist zusätzlich $a * b = b * a$ für alle $a, b \in G$, heißt die Gruppe abelsch (kommutativ).

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Zyklische Gruppen

Die zyklische Gruppe $\mathbb{Z}_4 = \{0, 1, 2, 3\}$ mit Addition modulo 4:
Verknüpfungstafel:

| + | 0 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 1 | 2 | 3 | 0 |
| 2 | 2 | 3 | 0 | 1 |
| 3 | 3 | 0 | 1 | 2 |

Eigenschaften:

- Neutrales Element: $e = 0$
- Inverse: $1^{-1} = 3$, $2^{-1} = 2$, $3^{-1} = 1$
- Erzeuger: $g = 1$ erzeugt die ganze Gruppe: $\langle 1 \rangle = \{0, 1, 2, 3\}$
- Ordnung: $|\mathbb{Z}_4| = 4$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Nicht-abelsche Gruppe

Die Diedergruppe D_3 (Symmetrien eines gleichseitigen Dreiecks):

$$D_3 = \{e, r, r^2, s, sr, sr^2\} \quad (5)$$

wobei r eine Drehung um 120° und s eine Spiegelung ist.

Wichtige Relationen:

- $r^3 = e$ (dreimalige Drehung ist Identität)
- $s^2 = e$ (zweimalige Spiegelung ist Identität)
- $srs = r^{-1} = r^2$ (Spiegelung kehrt Drehrichtung um)

Diese Gruppe ist nicht-abelsch: $rs = sr^2 \neq sr = r^2s$.

Satz 2.14 (Lagrange) Ist G eine endliche Gruppe und H eine Untergruppe von G , dann teilt $|H|$ die Ordnung $|G|$.

Definition 2.15 (Gruppenhomomorphismus) Eine Abbildung $\phi : G \rightarrow H$ zwischen Gruppen

heißt Homomorphismus, wenn

$$\phi(g_1 * g_2) = \phi(g_1) \circ \phi(g_2)$$

für alle $g_1, g_2 \in G$ gilt. Ein bijektiver Homomorphismus heißt Isomorphismus.

2.3 Beispielrechnung: Permutationen von Liganden

Betrachten wir einen tetraedrischen Komplex ML_4 mit vier unterscheidbaren Liganden L_1, L_2, L_3, L_4 . Die Permutationen dieser Liganden bilden die symmetrische Gruppe S_4 .

Wir betrachten exemplarisch zwei Permutationen:

$$\sigma = (1\ 2), \quad \tau = (2\ 3\ 4).$$

Die Komposition $\tau \circ \sigma$ bedeutet: zuerst σ anwenden (1 und 2 tauschen), dann τ ($2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 2$).

Wir verfolgen die Wirkung auf die Positionen:

- $1 \xrightarrow{\sigma} 2 \xrightarrow{\tau} 3,$
- $2 \xrightarrow{\sigma} 1 \xrightarrow{\tau} 1,$
- $3 \xrightarrow{\sigma} 3 \xrightarrow{\tau} 4,$
- $4 \xrightarrow{\sigma} 4 \xrightarrow{\tau} 2.$

Damit ist

$$\tau \circ \sigma = (1\ 3\ 4\ 2).$$

Dies illustriert:

- Komposition ist wohldefiniert und assoziativ,
- es gibt ein neutrales Element (Identität),
- jede Permutation ist invertierbar.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Zyklenstruktur in S_4

Die symmetrische Gruppe S_4 hat 24 Elemente, die sich nach Zyklentyp klassifizieren lassen:

| Zyklentyp | Anzahl | Beispiel |
|----------------|-----------|----------------|
| $(1)(2)(3)(4)$ | 1 | id |
| $(12)(3)(4)$ | 6 | $(1\ 2)$ |
| $(123)(4)$ | 8 | $(1\ 2\ 3)$ |
| (1234) | 6 | $(1\ 2\ 3\ 4)$ |
| $(12)(34)$ | 3 | $(1\ 2)(3\ 4)$ |
| Gesamt | 24 | |

Wichtige Eigenschaften:

- Ordnung von $(1\ 2)$: $|(1\ 2)| = 2$
- Ordnung von $(1\ 2\ 3)$: $|(1\ 2\ 3)| = 3$
- Ordnung von $(1\ 2\ 3\ 4)$: $|(1\ 2\ 3\ 4)| = 4$
- Ordnung von $(1\ 2)(3\ 4)$: $|(1\ 2)(3\ 4)| = 2$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Signum-Funktion

Das Signum einer Permutation $\sigma \in S_n$ ist definiert als:

$$\text{sgn}(\sigma) = \prod_{1 \leq i < j \leq n} \frac{\sigma(j) - \sigma(i)}{j - i}$$

Berechnung für $\sigma = (1\ 2\ 3) \in S_3$:

$$\sigma(1) = 2, \sigma(2) = 3, \sigma(3) = 1$$

$$\text{sgn}(\sigma) = \frac{\sigma(2) - \sigma(1)}{2 - 1} \cdot \frac{\sigma(3) - \sigma(1)}{3 - 1} \cdot \frac{\sigma(3) - \sigma(2)}{3 - 2} \quad (6)$$

$$= \frac{3 - 2}{1} \cdot \frac{1 - 2}{2} \cdot \frac{1 - 3}{1} \quad (7)$$

$$= 1 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot (-2) = 1 \quad (8)$$

Also ist $(1\ 2\ 3)$ eine gerade Permutation.

Allgemein: Ein k -Zyklus ist gerade wenn k ungerade ist.

Beispiel

Mathematisches Beispiel 1: Verknüpfungstabeln

Für die Gruppe $\mathbb{Z}_3 = \{0, 1, 2\}$ mit Addition modulo 3:

| + | 0 | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | 2 |
| 1 | 1 | 2 | 0 |
| 2 | 2 | 0 | 1 |

Neutrales Element: 0 (da $0 + a = a$ für alle a) Inverse: $0^{-1} = 0$, $1^{-1} = 2$, $2^{-1} = 1$

Beispiel

Mathematisches Beispiel 2: Symmetrische Gruppe S_3

Die Permutationen von $\{1, 2, 3\}$:

$$\text{id} = (1)(2)(3) \quad (\text{Identität}) \quad (9)$$

$$\sigma_1 = (1\ 2)(3) \quad (\text{Transposition}) \quad (10)$$

$$\sigma_2 = (1\ 3)(2) \quad (\text{Transposition}) \quad (11)$$

$$\sigma_3 = (2\ 3)(1) \quad (\text{Transposition}) \quad (12)$$

$$\tau_1 = (1\ 2\ 3) \quad (3\text{-Zyklus}) \quad (13)$$

$$\tau_2 = (1\ 3\ 2) \quad (3\text{-Zyklus}) \quad (14)$$

Komposition: $\tau_1 \circ \sigma_1 = (1\ 2\ 3) \circ (1\ 2) = (2\ 3)$

Weiterführende Literatur / Hinweise

Standardreferenzen: Einführungen zur Gruppentheorie in der Chemie behandeln Punktgruppen, Charaktertabeln und deren Anwendung auf MO-Diagramme und IR/Raman-Auswahlregeln.

2.4 Konkrete chemische Beispiele

2.4.1 Ammoniak NH_3 : Punktgruppe C_{3v}

Das Ammoniakmolekül besitzt eine dreizählige Rotationsachse durch das N-Atom und drei Spiegelebenen. Die Symmetrieoperationen sind:

- E : Identität
- C_3, C_3^2 : Drehungen um 120° und 240°
- $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$: drei Spiegelebenen

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Äquivalenzrelationen und Partitionen

Sei $X = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ und R die Relation "a und b haben denselben Rest bei Division durch 3".

Äquivalenzklassen:

$$[1] = \{1, 4\} \quad (\text{Rest } 1) \quad (15)$$

$$[2] = \{2, 5\} \quad (\text{Rest } 2) \quad (16)$$

$$[0] = \{3, 6\} \quad (\text{Rest } 0) \quad (17)$$

Die Partition von X ist: $\{\{1, 4\}, \{2, 5\}, \{3, 6\}\}$

Eigenschaften von R :

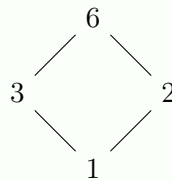
- **Reflexiv:** $1R1$ da $1 \equiv 1 \pmod{3}$
- **Symmetrisch:** Wenn $1R4$, dann $4R1$
- **Transitiv:** $1R4$ und $4R1 \Rightarrow 1R1$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Ordnungsrelationen

Sei $A = \{1, 2, 3, 6\}$ mit der Relation \leq (übliche Ordnung).

Hasse-Diagramm:



Eigenschaften:

- **Reflexiv:** $a \leq a$ für alle $a \in A$
- **Antisymmetrisch:** $a \leq b$ und $b \leq a \Rightarrow a = b$
- **Transitiv:** $a \leq b$ und $b \leq c \Rightarrow a \leq c$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Abbildungskomposition

Seien $f : \{1, 2, 3\} \rightarrow \{a, b\}$ mit $f(1) = a$, $f(2) = b$, $f(3) = a$ und $g : \{a, b\} \rightarrow \{x, y, z\}$ mit $g(a) = x$, $g(b) = y$.

Die Komposition $g \circ f : \{1, 2, 3\} \rightarrow \{x, y, z\}$ ist:

$$(g \circ f)(1) = g(f(1)) = g(a) = x \quad (18)$$

$$(g \circ f)(2) = g(f(2)) = g(b) = y \quad (19)$$

$$(g \circ f)(3) = g(f(3)) = g(a) = x \quad (20)$$

Eigenschaften von f :

- Nicht injektiv: $f(1) = f(3) = a$
- Surjektiv: $\text{Bild}(f) = \{a, b\}$

Eigenschaften von g :

- Injektiv: verschiedene Elemente haben verschiedene Bilder
- Nicht surjektiv: $z \notin \text{Bild}(g)$

2.5 Weiterführende Themen

Die Gruppentheorie hat zahlreiche Anwendungen in der Chemie:

- Punktgruppen und Molekülsymmetrie
- Kristallographie und Raumgruppen
- Charaktertafeln für Schwingungsanalyse
- Auswahlregeln in der Spektroskopie
- Orbitalwechselwirkungen in Komplexen

Grundlegende mathematische Konzepte wie Äquivalenzrelationen und Ordnungsstrukturen bilden das Fundament für komplexere algebraische Strukturen.

3 Vektorräume und lineare Abbildungen

Diese bilden die Punktgruppe C_{3v} mit 6 Elementen.

Beispiel

Betrachten wir die Wirkung von C_3 auf die drei H-Atome: $H_1 \rightarrow H_2 \rightarrow H_3 \rightarrow H_1$. Als Permutation: $(1\ 2\ 3)$. Die Komposition $C_3 \circ C_3 = C_3^2$ entspricht $(1\ 2\ 3) \circ (1\ 2\ 3) = (1\ 3\ 2)$.

3.0.1 Methan CH₄: Tetraedrische Symmetrie

Das Methanmolekül gehört zur Punktgruppe T_d mit 24 Symmetrioperationen:

- 1 Identität E
- 8 Drehungen C_3, C_3^2 um die vier C-H-Achsen
- 3 Drehungen C_2 um Koordinatenachsen
- 6 Spiegelungen S_4, S_4^3 (Drehspiegelungen)
- 6 Spiegelungen σ_d an Diagonalebene

3.1 Anwendungen in der Spektroskopie

3.1.1 IR-Auswahlregeln

Eine Schwingung ist IR-aktiv, wenn sie das Dipolmoment ändert. Dies geschieht nur, wenn die Schwingung zur irreduziblen Darstellung des Dipoloperators gehört.

Für NH_3 (C_{3v}):

- Symmetrische Streckschwingung: A_1 (IR-aktiv)
- Antisymmetrische Streckschwingung: E (IR-aktiv)
- Deformationsschwingung: E (IR-aktiv)

3.1.2 Kombinationsverbot in der MO-Theorie

Zwei Atomorbitale können nur dann zu einem Molekülorbital kombinieren, wenn ihr Symmetrieprodukt die völlig symmetrische Darstellung A_1 enthält.

3.2 Übungsaufgaben

1. Bestimmen Sie alle Symmetrioperationen von Wasser (H_2O) und zeigen Sie, dass sie eine Gruppe bilden.
2. Für Benzol (C_6H_6): Wie viele Symmetrioperationen gibt es? Welche Punktgruppe?
3. Berechnen Sie $(1\ 2\ 3)(2\ 4)$ und $(2\ 4)(1\ 2\ 3)$ und zeigen Sie, dass Permutationen nicht kommutieren.
4. Welche Schwingungen von CO_2 (linear, $D_{\infty h}$) sind IR-aktiv, welche Raman-aktiv?

4 Matrizen, Vektoren und Vektorräume

4.1 Anschauliche Erklärung

Zustände in der Chemie lassen sich oft durch endlich viele Zahlen beschreiben: Konzentrationen, Belegungen, Intensitäten, Koeffizienten von Orbitalkombinationen. Solche geordneten n -Tupel fassen wir als *Vektoren* in \mathbb{R}^n (oder \mathbb{C}^n) auf.

Lineare Kombinationen von Zuständen (z.B. Überlagerungen von Orbitale, Mischungen von Spektren) werden durch Addition und skalare Multiplikation beschrieben. Die Menge aller zulässigen Linearkombinationen bildet einen *Vektorraum*.

Matrizen beschreiben lineare Abbildungen zwischen Vektorräumen: Sie sind das Rechenwerkzeug für Koordinatentransformationen, Reaktionsstöchiometrie, Modellierung gekoppelter Gleichungen und vieles mehr.

4.2 Mathematische Definitionen

4.2.1 Vektorräume - Fundamentale Strukturen

Definition 4.1 (Vektorraum) Ein Vektorraum V über einem Körper K (typisch $K = \mathbb{R}$ oder \mathbb{C}) ist eine Menge mit zwei Verknüpfungen:

- Vektoraddition $+: V \times V \rightarrow V$,
- Skalarmultiplikation $\cdot: K \times V \rightarrow V$ (oft kurz λv statt $\lambda \cdot v$),

die folgende Axiome erfüllen:

Axiome der Vektoraddition:

- (V1) **Assoziativität:** $(u + v) + w = u + (v + w)$ für alle $u, v, w \in V$
- (V2) **Kommutativität:** $u + v = v + u$ für alle $u, v \in V$
- (V3) **Neutrales Element:** Es gibt ein $\mathbf{0} \in V$ mit $v + \mathbf{0} = v$ für alle $v \in V$
- (V4) **Inverses Element:** Zu jedem $v \in V$ gibt es ein $(-v) \in V$ mit $v + (-v) = \mathbf{0}$

Axiome der Skalarmultiplikation:

- (S1) **Assoziativität:** $(\alpha\beta)v = \alpha(\beta v)$ für alle $\alpha, \beta \in K, v \in V$
- (S2) **Neutrales Element:** $1 \cdot v = v$ für alle $v \in V$ (wobei 1 das Einselement in K ist)
- (S3) **Distributivität I:** $\alpha(u + v) = \alpha u + \alpha v$ für alle $\alpha \in K, u, v \in V$
- (S4) **Distributivität II:** $(\alpha + \beta)v = \alpha v + \beta v$ für alle $\alpha, \beta \in K, v \in V$

4.3 Vektorräume in der Chemie

Bevor wir abstrakt über Vektorräume sprechen, betrachten wir konkrete chemische Beispiele:

Anwendung in der Chemie

Chemische Vektorräume

1. Reaktionskoordinaten: In einer Reaktion $A + B \rightleftharpoons C$ können die Stoffmengen durch einen Vektor $(n_A, n_B, n_C)^T \in \mathbb{R}^3$ beschrieben werden. Alle möglichen Zustände bilden einen Vektorraum.

2. Wellenfunktionen: In der Quantenchemie sind Wellenfunktionen ψ Elemente eines unendlichdimensionalen Vektorraums. Linearkombinationen $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ sind wieder gültige Wellenfunktionen (Superpositionsprinzip).

3. Molekülorbitale: Die LCAO-Methode stellt Molekülorbitale als Linearkombinationen von Atomorbitalen dar: $\psi_{MO} = \sum_i c_i \phi_i$. Die Koeffizienten c_i bilden einen Vektor im \mathbb{R}^n oder \mathbb{C}^n .

4. Spektraldaten: Ein NMR-Spektrum kann als Vektor der Intensitäten bei verschiedenen chemischen Verschiebungen aufgefasst werden. Addition von Spektren entspricht der Vektoraddition.

5. Kristallgitter: Gittervektoren in der Kristallographie spannen den dreidimensionalen Raum auf. Alle Gitterpunkte entstehen durch ganzzahlige Linearkombinationen der Basisvektoren.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Körperaxiome überprüfen

Betrachten wir $\mathbb{Z}_5 = \{0, 1, 2, 3, 4\}$ mit Addition und Multiplikation modulo 5.

Additions- und Multiplikationstabellen:

| + | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 0 |
| 2 | 2 | 3 | 4 | 0 | 1 |
| 3 | 3 | 4 | 0 | 1 | 2 |
| 4 | 4 | 0 | 1 | 2 | 3 |

| · | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 2 | 0 | 2 | 4 | 1 | 3 |
| 3 | 0 | 3 | 1 | 4 | 2 |
| 4 | 0 | 4 | 3 | 2 | 1 |

Inverse Elemente:

- Additive Inverse: $-0 = 0$, $-1 = 4$, $-2 = 3$, $-3 = 2$, $-4 = 1$
- Multiplikative Inverse: $1^{-1} = 1$, $2^{-1} = 3$, $3^{-1} = 2$, $4^{-1} = 4$

Also ist \mathbb{Z}_5 ein Körper mit 5 Elementen.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Standard-Vektorräume

1. Der \mathbb{R}^3 : Vektoren sind Tripel (x, y, z) reeller Zahlen.

$$(1, 2, 3) + (4, 5, 6) = (5, 7, 9) \quad (21)$$

$$2 \cdot (1, 2, 3) = (2, 4, 6) \quad (22)$$

$$\mathbf{0} = (0, 0, 0) \quad (23)$$

2. Polynomraum $\mathbb{R}[x]_{\leq 2}$: Polynome vom Grad ≤ 2 .

$$p(x) = 2x^2 + 3x + 1 \quad (24)$$

$$q(x) = x^2 - x + 5 \quad (25)$$

$$(p + q)(x) = 3x^2 + 2x + 6 \quad (26)$$

$$(3p)(x) = 6x^2 + 9x + 3 \quad (27)$$

3. Funktionenraum $C[0, 1]$: Stetige Funktionen auf $[0, 1]$.

$$(f + g)(x) = f(x) + g(x), \quad (\lambda f)(x) = \lambda f(x)$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Polynomraum

Der Vektorraum P_3 aller Polynome vom Grad höchstens 3:

$$P_3 = \{a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \mid a_i \in \mathbb{R}\}$$

Basis: $\{1, x, x^2, x^3\}$, Dimension: 4

Vektoraddition: $(2 + 3x) + (1 - x + x^2) = 3 + 2x + x^2$ Skalarmultiplikation: $2 \cdot (1 + x) = 2 + 2x$

Alle Vektorraumaxiome sind erfüllt. Der Nullvektor ist das Nullpolynom 0.

Bemerkung 4.2 Diese Axiome scheinen abstrakt, sind aber in der Chemie allgegenwärtig:

- Konzentrationsvektoren in Reaktionsmischungen erfüllen diese Eigenschaften
- Wellenfunktionen in der Quantenchemie bilden einen komplexen Vektorraum
- Spektraldaten können als Vektoren in hochdimensionalen Räumen aufgefasst werden

Definition 4.3 (Untervektorraum) Eine Teilmenge $U \subseteq V$ heißt Untervektorraum von V , wenn

1. $\mathbf{0} \in U$ (der Nullvektor liegt in U)
2. $u, v \in U \Rightarrow u + v \in U$ (Abgeschlossenheit unter Addition)
3. $\alpha \in K, u \in U \Rightarrow \alpha u \in U$ (Abgeschlossenheit unter Skalarmultiplikation)

Beispiel

In der Chemie: Die Menge aller Konzentrationsverteilungen, die eine bestimmte Erhaltungsgleichung (z.B. Elementbilanz) erfüllen, bildet einen Untervektorraum des gesamten Konzentrationsraums.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Untervektorraum

Im \mathbb{R}^3 ist die Menge aller Vektoren der Form $(a, 2a, 3a)$ mit $a \in \mathbb{R}$ ein Untervektorraum:

$$U = \{(a, 2a, 3a) \mid a \in \mathbb{R}\}$$

Prüfung:

- Nullvektor: $(0, 0, 0) \in U$ für $a = 0$
- Abgeschlossenheit unter Addition: $(a, 2a, 3a) + (b, 2b, 3b) = (a+b, 2(a+b), 3(a+b)) \in U$
- Abgeschlossenheit unter Skalarmultiplikation: $c \cdot (a, 2a, 3a) = (ca, 2ca, 3ca) \in U$

4.3.1 Lineare Abhängigkeit und Basis

Definition 4.4 (Linearkombination) Für Vektoren $v_1, \dots, v_k \in V$ und Skalare $\alpha_1, \dots, \alpha_k \in K$ heißt

$$\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_k v_k$$

eine Linearkombination der Vektoren v_1, \dots, v_k .

Definition 4.5 (Lineare Unabhängigkeit) Vektoren $v_1, \dots, v_k \in V$ heißen linear unabhängig, wenn aus

$$\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_k v_k = \mathbf{0}$$

stets $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_k = 0$ folgt. Andernfalls heißen sie linear abhängig.

Definition 4.6 (Erzeugendensystem) Eine Menge $\{v_1, \dots, v_k\} \subseteq V$ heißt Erzeugendensystem von V , wenn sich jeder Vektor $v \in V$ als Linearkombination der v_i darstellen lässt:

$$V = \text{span}\{v_1, \dots, v_k\} = \left\{ \sum_{i=1}^k \alpha_i v_i \mid \alpha_i \in K \right\}$$

Definition 4.7 (Basis) Eine Menge $\mathcal{B} = \{v_1, \dots, v_n\} \subseteq V$ heißt Basis von V , wenn

1. \mathcal{B} ist linear unabhängig
2. \mathcal{B} ist ein Erzeugendensystem von V

Äquivalent: Jeder Vektor $v \in V$ lässt sich eindeutig als Linearkombination der Basisvektoren schreiben.

Anwendung in der Chemie

Lineare Unabhängigkeit in der MO-Theorie

Betrachten wir das H_2^+ -Molekülion mit zwei 1s-Atomorbitalen ϕ_1 und ϕ_2 :

Die Molekülorbitale sind:

$$\psi_+ = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (\text{bindendes MO}) \quad (28)$$

$$\psi_- = c_3\phi_1 + c_4\phi_2 \quad (\text{antibindendes MO}) \quad (29)$$

Die Koeffizientenvektoren $(c_1, c_2)^T$ und $(c_3, c_4)^T$ sind linear unabhängig, da keiner als Vielfaches des anderen darstellbar ist.

Für das bindende MO gilt typisch $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$, für das antibindende $c_3 = 1/\sqrt{2}$, $c_4 = -1/\sqrt{2}$.

Diese beiden Vektoren bilden eine Basis des zweidimensionalen Koeffizientenraums - jede andere mögliche Linearkombination der Atomorbitale lässt sich als Linearkombination dieser beiden Molekülorbitale schreiben.

Anwendung in der Chemie

Basis in der Kristallographie

In einem kubischen Kristall spannen die drei Basisvektoren

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0)^T \quad (30)$$

$$\vec{a}_2 = a(0, 1, 0)^T \quad (31)$$

$$\vec{a}_3 = a(0, 0, 1)^T \quad (32)$$

den gesamten Kristallraum auf. Jeder Gitterpunkt lässt sich eindeutig als

$$\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

mit ganzen Zahlen n_i darstellen. Die drei Basisvektoren sind linear unabhängig und erzeugen den ganzen \mathbb{R}^3 .

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Basis in \mathbb{R}^3

Betrachten Sie die Vektoren:

$$\vec{v}_1 = (1, 0, 1)^T, \quad \vec{v}_2 = (0, 1, 1)^T, \quad \vec{v}_3 = (1, 1, 0)^T$$

Lineare Unabhängigkeit prüfen:

$$c_1 \vec{v}_1 + c_2 \vec{v}_2 + c_3 \vec{v}_3 = \vec{0}$$

$$c_1(1, 0, 1)^T + c_2(0, 1, 1)^T + c_3(1, 1, 0)^T = (0, 0, 0)^T$$

Dies führt auf das Gleichungssystem:

$$c_1 + c_3 = 0 \tag{33}$$

$$c_2 + c_3 = 0 \tag{34}$$

$$c_1 + c_2 = 0 \tag{35}$$

Die einzige Lösung ist $c_1 = c_2 = c_3 = 0$, also sind die Vektoren linear unabhängig und bilden eine Basis von \mathbb{R}^3 .

Satz 4.8 (Basistauschsatz) Sei V ein endlichdimensionaler Vektorraum und $\mathcal{B} = \{v_1, \dots, v_n\}$ eine Basis von V . Ist $w \in V$ ein Vektor mit $w \neq \mathbf{0}$, dann gibt es einen Index i , sodass auch $\{v_1, \dots, v_{i-1}, w, v_{i+1}, \dots, v_n\}$ eine Basis von V ist.

Definition 4.9 (Dimension) Die Dimension $\dim(V)$ eines Vektorraums V ist die Anzahl der Elemente in einer Basis von V . Alle Basen eines endlichdimensionalen Vektorraums haben dieselbe Anzahl von Elementen.

4.3.2 Matrizen als Darstellungen linearer Abbildungen

Definition 4.10 (Matrix) Eine $m \times n$ -Matrix über einem Körper K ist ein rechteckiges Schema

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

mit Einträgen $a_{ij} \in K$. Wir schreiben $A \in M_{m \times n}(K)$ oder $A \in K^{m \times n}$.

Definition 4.11 (Matrixoperationen) Für Matrizen $A, B \in M_{m \times n}(K)$ und $\lambda \in K$:

- **Addition:** $(A + B)_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$
- **Skalarmultiplikation:** $(\lambda A)_{ij} = \lambda a_{ij}$
- **Multiplikation:** Für $A \in M_{m \times n}(K)$, $B \in M_{n \times p}(K)$ ist

$$(AB)_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj}$$

Definition 4.12 (Spezielle Matrizen) • **Nullmatrix:** $O \in M_{m \times n}(K)$ mit $(O)_{ij} = 0$ für alle i, j

- **Einheitsmatrix:** $I_n \in M_{n \times n}(K)$ mit $(I_n)_{ij} = \delta_{ij}$ (Kronecker-Delta)

- **Transponierte:** $(A^T)_{ij} = a_{ji}$ für $A \in M_{m \times n}(K)$
- **Diagonalmatrix:** $a_{ij} = 0$ für $i \neq j$
- **Symmetrische Matrix:** $A = A^T$ (nur für quadratische Matrizen)

Satz 4.13 (Matrixmultiplikation ist assoziativ) Für Matrizen $A \in M_{m \times n}(K)$, $B \in M_{n \times p}(K)$, $C \in M_{p \times q}(K)$ gilt:

$$(AB)C = A(BC)$$

Bemerkung 4.14 Matrixmultiplikation ist im Allgemeinen **nicht** kommutativ: $AB \neq BA$ in den meisten Fällen.

4.4 Beispielrechnung: Stöchiometrischer Unterraum

Betrachten wir ein System mit Spezies A, B, C und der Beziehung

$$c_A + 2c_B + c_C = 0$$

(als lineare Zwangsbedingung für Variationen, z.B. Erhaltung eines Elements).

Wir bestimmen eine Basis des Lösungsraums:

$$c_A = -2c_B - c_C.$$

Setze $s = c_B$, $t = c_C$:

$$(c_A, c_B, c_C) = (-2s - t, s, t) = s(-2, 1, 0) + t(-1, 0, 1).$$

Damit:

- der Lösungsraum ist ein Unterraum von \mathbb{R}^3 ,
- eine Basis ist $\{(-2, 1, 0), (-1, 0, 1)\}$,
- die Dimension ist 2.

Dies kann etwa die möglichen Richtungen von Konzentrationsänderungen unter Erhaltung eines Elements beschreiben.

Weiterführende Literatur / Hinweise

Unterthemen: Vektorräume von Funktionen ($f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$), Polynome, Vektorräume von Matrizen selbst, Zustandsräume für Spektren.

4.5 Anwendungen in der analytischen Chemie

4.5.1 Mehrkomponentenanalyse

Bei der spektroskopischen Bestimmung mehrerer Analyte gleichzeitig entstehen lineare Gleichungssysteme. Das Lambert-Beer-Gesetz für n Komponenten bei m Wellenlängen:

$$\begin{pmatrix} A_{\lambda_1} \\ A_{\lambda_2} \\ \vdots \\ A_{\lambda_m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,\lambda_1} & \varepsilon_{2,\lambda_1} & \cdots & \varepsilon_{n,\lambda_1} \\ \varepsilon_{1,\lambda_2} & \varepsilon_{2,\lambda_2} & \cdots & \varepsilon_{n,\lambda_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{1,\lambda_m} & \varepsilon_{2,\lambda_m} & \cdots & \varepsilon_{n,\lambda_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Hier ist die Matrix der Extinktionskoeffizienten bekannt, die Konzentrationen sind gesucht.

Beispiel

Bestimmung von Cu^{2+} und Ni^{2+} in Lösung:

$$A_{600} = 5.2c_{\text{Cu}} + 1.1c_{\text{Ni}} = 0.85 \quad (36)$$

$$A_{700} = 2.1c_{\text{Cu}} + 3.8c_{\text{Ni}} = 0.92 \quad (37)$$

Lösung: $c_{\text{Cu}} = 0.12 \text{ mol/L}$, $c_{\text{Ni}} = 0.18 \text{ mol/L}$.

4.5.2 Kalibriergeraden und Ausgleichsrechnung

In der Analytik erstellen wir oft Kalibriergeraden $y = ax + b$. Bei n Messpunkten (x_i, y_i) führt die Methode der kleinsten Quadrate auf:

$$\begin{pmatrix} \sum x_i^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum x_i y_i \\ \sum y_i \end{pmatrix}$$

4.6 Molekülorbitale als Linearkombinationen

4.6.1 LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Ein Molekülorbital wird als Linearkombination von Atomorbitalen geschrieben:

$$\psi_{\text{MO}} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n$$

Für H_2^+ (einfachstes Molekülion):

$$\psi_{\pm} = c_1\phi_{1s}^{(A)} \pm c_2\phi_{1s}^{(B)}$$

Die Koeffizienten c_i bilden einen Vektor im \mathbb{R}^n , die Normierungsbedingung $\sum c_i^2 = 1$ beschreibt die Einheitssphäre.

4.6.2 Hückel-Methode für pi-Systeme

Für konjugierte Systeme führt die Hückel-Näherung auf Eigenwertprobleme. Für Butadien (4 C-Atome):

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

4.7 Übungsaufgaben

1. Lösen Sie das System für die Bestimmung von Fe^{3+} und Cu^{2+} :

$$A_{400} = 12.5c_{\text{Fe}} + 8.1c_{\text{Cu}} = 2.15 \quad (38)$$

$$A_{500} = 3.2c_{\text{Fe}} + 15.7c_{\text{Cu}} = 1.89 \quad (39)$$

2. Ein lineares Alkylbenzol hat die Hückel-Matrix:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Bestimmen Sie die Energieniveaus (als Vielfache von β).

3. Zeigen Sie, dass die drei Vektoren $(1, 2, 3)$, $(2, 1, 0)$, $(0, 1, 2)$ linear unabhängig sind.

5 Lineare Abbildungen

5.1 Anschauliche Erklärung

Lineare Abbildungen sind die fundamentalen Transformationen der linearen Algebra. Sie erhalten die Struktur von Vektorräumen: Linearkombinationen werden auf Linearkombinationen abgebildet, Proportionen bleiben erhalten.

In der Chemie begegnen uns lineare Abbildungen überall:

- Koordinatentransformationen (kartesisch \leftrightarrow intern)
- Symmetrioperationen an Molekülen
- Spektrale Transformationen (Fourier-Transformation)
- Projektionen von hochdimensionalen Daten
- Zeitentwicklung linearer Differentialgleichungen

5.2 Chemische Beispiele linearer Abbildungen

Anwendung in der Chemie

Symmetrioperationen als lineare Abbildungen

1. Spiegelung an einer Ebene: Die Spiegelung eines Moleküls an der yz -Ebene wird durch die Matrix

$$\sigma_{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

beschrieben. Ein Punkt $(x, y, z)^T$ wird auf $(-x, y, z)^T$ abgebildet.

2. Rotation um eine Achse: Eine Drehung um die z -Achse mit Winkel θ entspricht der Matrix

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

3. Inversion am Koordinatenursprung: Die Matrix

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

beschreibt die Punktspiegelung $(x, y, z)^T \mapsto (-x, -y, -z)^T$.

Anwendung in der Chemie

Projektionsoperatoren in der Spektroskopie

In der Quantenchemie sind Projektionsoperatoren von zentraler Bedeutung:

1. Besetzungsprojektion: Der Operator $\hat{P} = |\psi\rangle\langle\psi|$ projiziert auf den Zustand $|\psi\rangle$. Für normierte Zustände gilt $\hat{P}^2 = \hat{P}$.

2. Symmetrieprojektion: Für eine Symmetrieoperation \hat{R} einer Punktgruppe definiert

$$\hat{P}_\Gamma = \frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} \chi_\Gamma(R) \hat{R}$$

die Projektion auf die irreduzible Darstellung Γ , wobei $\chi_\Gamma(R)$ der Charakter ist.

3. Elektronendichteprojektion: In der DFT wird die Elektronendichte durch Linearkombination von Basisfunktionen projiziert:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i,j} P_{ij} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r})$$

5.3 Mathematische Grundlagen

Definition 5.1 (Lineare Abbildung) Seien V und W Vektorräume über dem gleichen Körper K . Eine Abbildung $f : V \rightarrow W$ heißt *linear*, wenn gilt:

1. **Additivität:** $f(v_1 + v_2) = f(v_1) + f(v_2)$ für alle $v_1, v_2 \in V$

2. **Homogenität:** $f(\lambda v) = \lambda f(v)$ für alle $\lambda \in K, v \in V$

Äquivalent: $f(\alpha v_1 + \beta v_2) = \alpha f(v_1) + \beta f(v_2)$ für alle $\alpha, \beta \in K$ und $v_1, v_2 \in V$.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Linearität prüfen

Sei $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ definiert durch $f \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x + y \\ x - 3y \\ 5x \end{pmatrix}$.

Additivität prüfen:

$$f \left(\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \right) = f \begin{pmatrix} x_1 + x_2 \\ y_1 + y_2 \end{pmatrix} \quad (40)$$

$$= \begin{pmatrix} 2(x_1 + x_2) + (y_1 + y_2) \\ (x_1 + x_2) - 3(y_1 + y_2) \\ 5(x_1 + x_2) \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$= \begin{pmatrix} 2x_1 + y_1 \\ x_1 - 3y_1 \\ 5x_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 2x_2 + y_2 \\ x_2 - 3y_2 \\ 5x_2 \end{pmatrix} \quad (42)$$

$$= f \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} + f \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} \quad (43)$$

Homogenität prüfen:

$$f \left(\lambda \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \right) = f \begin{pmatrix} \lambda x \\ \lambda y \end{pmatrix} \quad (44)$$

$$= \begin{pmatrix} 2\lambda x + \lambda y \\ \lambda x - 3\lambda y \\ 5\lambda x \end{pmatrix} \quad (45)$$

$$= \lambda \begin{pmatrix} 2x + y \\ x - 3y \\ 5x \end{pmatrix} = \lambda f \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (46)$$

Also ist f linear.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Matrixdarstellung

Für die lineare Abbildung $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ aus dem vorigen Beispiel bestimmen wir die Matrixdarstellung.

Bilder der Standardbasisvektoren:

$$f \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 5 \end{pmatrix} \quad (47)$$

$$f \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (48)$$

Matrixdarstellung:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & -3 \\ 5 & 0 \end{pmatrix}$$

Verifikation:

$$A \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & -3 \\ 5 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x + y \\ x - 3y \\ 5x \end{pmatrix} = f \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Kern und Bild

Für die lineare Abbildung $g : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^2$ mit Matrix

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Kern bestimmen: $\ker(g) = \{v \in \mathbb{R}^3 \mid Bv = 0\}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Gleichungssystem lösen:

$$x + 2y - z = 0 \tag{49}$$

$$3x + y + 2z = 0 \tag{50}$$

Gauß-Elimination:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 0 & -5 & 5 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Also: $y = z$ und $x = -2y + z = -z$

$$\ker(g) = \operatorname{span} \left\{ \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}, \quad \dim(\ker(g)) = 1$$

Bild bestimmen: $\operatorname{Bild}(g) = \operatorname{span}\{\text{Spalten von } B\}$

Da $\operatorname{rang}(B) = 2$, ist $\dim(\operatorname{Bild}(g)) = 2$, also $\operatorname{Bild}(g) = \mathbb{R}^2$.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Komposition linearer Abbildungen

Seien $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ mit Matrix $A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$ und $g : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^2$ mit Matrix $B =$

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Komposition $g \circ f$:

$$BA = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \\ -1 & 3 \end{pmatrix} \quad (51)$$

$$= \begin{pmatrix} 2 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot (-1) & 2 \cdot 2 + 1 \cdot 1 + 0 \cdot 3 \\ 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) & 1 \cdot 2 + (-1) \cdot 1 + 2 \cdot 3 \end{pmatrix} \quad (52)$$

$$= \begin{pmatrix} 2 & 5 \\ -1 & 7 \end{pmatrix} \quad (53)$$

Verifikation:

$$(g \circ f) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = g \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 5 \\ -1 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Lineare Abbildung

Betrachten Sie die Abbildung $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ mit

$$f \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x + y \\ x - y \end{pmatrix}$$

Überprüfung der Linearität:

$$f(\alpha \vec{u} + \beta \vec{v}) = f \left(\alpha \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \right) \quad (54)$$

$$= f \begin{pmatrix} \alpha u_1 + \beta v_1 \\ \alpha u_2 + \beta v_2 \end{pmatrix} \quad (55)$$

$$= \begin{pmatrix} 2(\alpha u_1 + \beta v_1) + (\alpha u_2 + \beta v_2) \\ (\alpha u_1 + \beta v_1) - (\alpha u_2 + \beta v_2) \end{pmatrix} \quad (56)$$

$$= \alpha \begin{pmatrix} 2u_1 + u_2 \\ u_1 - u_2 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 2v_1 + v_2 \\ v_1 - v_2 \end{pmatrix} \quad (57)$$

$$= \alpha f(\vec{u}) + \beta f(\vec{v}) \quad (58)$$

Die Abbildung ist linear.

5.4 Mathematische Definition und Eigenschaften

Definition 5.2 (Lineare Abbildung) Eine Abbildung $f : V \rightarrow W$ zwischen Vektorräumen heißt linear, wenn für alle $u, v \in V$ und alle $\alpha, \beta \in K$ gilt:

$$f(\alpha u + \beta v) = \alpha f(u) + \beta f(v)$$

Diese Bedingung ist äquivalent zu:

1. $f(u + v) = f(u) + f(v)$ (Additivität)
2. $f(\alpha v) = \alpha f(v)$ (Homogenität)

Bemerkung 5.3 Aus der Linearität folgt automatisch $f(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$, denn:

$$f(\mathbf{0}) = f(0 \cdot \mathbf{0}) = 0 \cdot f(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$$

Definition 5.4 (Kern und Bild einer linearen Abbildung) Für eine lineare Abbildung $f : V \rightarrow W$ definieren wir:

- **Kern:** $\ker(f) = \{v \in V \mid f(v) = \mathbf{0}\}$
- **Bild:** $\operatorname{im}(f) = \{f(v) \mid v \in V\} = \{w \in W \mid \exists v \in V : f(v) = w\}$

Satz 5.5 (Eigenschaften von Kern und Bild) Für eine lineare Abbildung $f : V \rightarrow W$ gilt:

1. $\ker(f)$ ist ein Untervektorraum von V
2. $\operatorname{im}(f)$ ist ein Untervektorraum von W
3. f ist injektiv $\Leftrightarrow \ker(f) = \{\mathbf{0}\}$
4. f ist surjektiv $\Leftrightarrow \operatorname{im}(f) = W$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Projektionsabbildungen

1. Orthogonale Projektion auf eine Gerade:

Projektion eines Vektors $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$ auf die Gerade durch $\vec{u} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$:

$$\operatorname{proj}_{\vec{u}}(\vec{v}) = \frac{\vec{v} \cdot \vec{u}}{|\vec{u}|^2} \vec{u} = \frac{\vec{v} \cdot \vec{u}}{3} \vec{u}$$

Für $\vec{v} = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 4 \end{pmatrix}$:

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = 2 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 4 \cdot 1 = 5 \quad (59)$$

$$\operatorname{proj}_{\vec{u}}(\vec{v}) = \frac{5}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5/3 \\ 5/3 \\ 5/3 \end{pmatrix} \quad (60)$$

2. Matrixdarstellung der Projektion:

$$P = \frac{\vec{u}\vec{u}^T}{|\vec{u}|^2} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Eigenschaften: $P^2 = P$ (idempotent), $\ker(P) = \{\vec{u}\}^\perp$, $\operatorname{Bild}(P) = \operatorname{span}\{\vec{u}\}$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Drehmatrizen

Drehung um die z -Achse mit Winkel θ :

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Eigenschaften prüfen:

- **Längenerhaltung:** $|R_z(\theta)\vec{v}| = |\vec{v}|$ für alle \vec{v}
- **Orthogonalität:** $R_z(\theta)^T R_z(\theta) = I$
- **Determinante:** $\det(R_z(\theta)) = 1$

Beispielrechnung für $\theta = \pi/2$:

$$R_z(\pi/2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Anwendung auf $\vec{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$:

$$R_z(\pi/2) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(90°-Drehung der x -Achse zur y -Achse)

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Spiegelungsmatrizen

1. Spiegelung an der xy -Ebene:

$$S_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2. Spiegelung an der Geraden $y = x$ (in der xy -Ebene):

$$S_{y=x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

3. Spiegelung an einer beliebigen Ebene mit Normalenvektor \vec{n} :

$$S = I - 2 \frac{\vec{n}\vec{n}^T}{|\vec{n}|^2}$$

Eigenschaften von Spiegelungen:

- $S^2 = I$ (Involution)
- $\det(S) = -1$
- Eigenwerte: $+1$ (für Vektoren in der Spiegelebene), -1 (für Normalenrichtung)

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Lineare Differentialoperatoren

Ableitungsoperator: $D : C^1(\mathbb{R}) \rightarrow C^0(\mathbb{R}), D(f) = f'$

Linearität prüfen:

$$D(f + g) = (f + g)' = f' + g' = D(f) + D(g) \quad (61)$$

$$D(\lambda f) = (\lambda f)' = \lambda f' = \lambda D(f) \quad (62)$$

Matrixdarstellung im Polynomraum P_3 :

Basis: $\{1, x, x^2, x^3\}$

Bilder unter D :

$$D(1) = 0 = 0 \cdot 1 + 0 \cdot x + 0 \cdot x^2 + 0 \cdot x^3 \quad (63)$$

$$D(x) = 1 = 1 \cdot 1 + 0 \cdot x + 0 \cdot x^2 + 0 \cdot x^3 \quad (64)$$

$$D(x^2) = 2x = 0 \cdot 1 + 2 \cdot x + 0 \cdot x^2 + 0 \cdot x^3 \quad (65)$$

$$D(x^3) = 3x^2 = 0 \cdot 1 + 0 \cdot x + 3 \cdot x^2 + 0 \cdot x^3 \quad (66)$$

Matrixdarstellung:

$$[D] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Kern: $\ker(D) = \{c \cdot 1 \mid c \in \mathbb{R}\} = \text{span}\{1\}$ (konstante Polynome)

Satz 5.6 (Dimensionsformel (Rang-Nullitäts-Satz)) Für eine lineare Abbildung $f : V \rightarrow W$

zwischen endlichdimensionalen Vektorräumen gilt:

$$\dim(V) = \dim(\ker(f)) + \dim(\operatorname{im}(f))$$

Dabei heißt $\dim(\operatorname{im}(f))$ der **Rang** von f .

5.5 Matrixdarstellung linearer Abbildungen

Satz 5.7 (Matrixdarstellung) Seien V und W endlichdimensionale Vektorräume mit Basen $\mathcal{B}_V = \{v_1, \dots, v_n\}$ und $\mathcal{B}_W = \{w_1, \dots, w_m\}$.

Jede lineare Abbildung $f : V \rightarrow W$ wird eindeutig durch eine Matrix $A \in M_{m \times n}(K)$ dargestellt, wobei die j -te Spalte von A die Koordinaten von $f(v_j)$ bezüglich der Basis \mathcal{B}_W enthält.

Definition 5.8 (Koordinatenvektor) Ist $\mathcal{B} = \{v_1, \dots, v_n\}$ eine Basis von V und $v = \alpha_1 v_1 + \dots + \alpha_n v_n$, dann heißt

$$[v]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}$$

der Koordinatenvektor von v bezüglich \mathcal{B} .

Satz 5.9 (Dimensionssatz für lineare Abbildungen) Für eine lineare Abbildung $f : V \rightarrow W$ zwischen endlichdimensionalen Vektorräumen gilt:

$$\dim(V) = \dim(\ker(f)) + \dim(\operatorname{Bild}(f))$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Dimensionssatz anwenden

Sei $f : \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}^3$ mit Matrix

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 2 \\ 2 & 5 & -1 & 4 \end{pmatrix}$$

Rang bestimmen durch Gauß-Elimination:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 2 \\ 2 & 5 & -1 & 4 \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$\sim \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (Z_3 - Z_1) \quad (68)$$

$$\sim \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (Z_3 - Z_2) \quad (69)$$

$$\sim \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 & -3 \\ 0 & 1 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (Z_1 - 2Z_2) \quad (70)$$

Also: $\text{rang}(A) = 2$, damit $\dim(\text{Bild}(f)) = 2$.

Dimensionssatz anwenden:

$$\dim(\mathbb{R}^4) = \dim(\ker(f)) + \dim(\text{Bild}(f)) \Rightarrow 4 = \dim(\ker(f)) + 2$$

Also: $\dim(\ker(f)) = 2$.

Kern bestimmen: Aus der reduzierten Matrix: $x_1 = -2x_3 + 3x_4$, $x_2 = x_3 - 2x_4$

$$\ker(f) = \text{span} \left\{ \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 \\ -2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Basiswechsel

Seien $\mathcal{B} = \{v_1, v_2\}$ und $\mathcal{C} = \{w_1, w_2\}$ Basen von \mathbb{R}^2 mit:

$$v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Standardbasis}) \quad (71)$$

$$w_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad w_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{neue Basis}) \quad (72)$$

Transformationsmatrix $\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{C}$:

Zunächst drücken wir w_1, w_2 in \mathcal{B} -Koordinaten aus:

$$[w_1]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad [w_2]_{\mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Die Transformationsmatrix ist:

$$P_{\mathcal{C} \leftarrow \mathcal{B}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Inverse Transformation $\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{B}$:

$$P_{\mathcal{B} \leftarrow \mathcal{C}} = P_{\mathcal{C} \leftarrow \mathcal{B}}^{-1} = \frac{1}{-2} \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Beispiel: Für $x = \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}$ in \mathcal{B} -Koordinaten:

$$[x]_{\mathcal{C}} = P_{\mathcal{C} \leftarrow \mathcal{B}} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Verifikation: $4w_1 + 2w_2 = 4 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 \\ 2 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix}$

Korrektur: Wir brauchen $P_{\mathcal{B} \leftarrow \mathcal{C}}$:

$$[x]_{\mathcal{C}} = P_{\mathcal{B} \leftarrow \mathcal{C}}^{-1} [x]_{\mathcal{B}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Verifikation: $2w_1 + 1w_2 = 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + 1 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} \checkmark$

5.6 Beispielrechnung: Symmetrioperationen am Wassermolekül

Betrachten wir das Wassermolekül H_2O in der xy -Ebene mit O im Ursprung. Die C_{2v} -Symmetriegruppe enthält vier Operationen:

- E : Identität
- C_2 : Drehung um 180° um die z -Achse
- σ_v : Spiegelung an der xz -Ebene (Molekülebene)
- σ'_v : Spiegelung an der yz -Ebene

In der Standard-Koordinatenbasis (x, y) haben diese die Matrixdarstellungen:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Diese Matrizen bilden eine Gruppe unter Matrixmultiplikation und stellen eine **Darstellung** der abstrakten Symmetriegruppe C_{2v} dar.

5.7 Übungsaufgaben

1. Zeigen Sie, dass die Abbildung $f : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^2$ mit $f(x, y, z) = (x + 2y - z, 3x - y + 2z)$ linear ist.
2. Bestimmen Sie Kern und Bild der linearen Abbildung aus Aufgabe 1.
3. Verifizieren Sie die Dimensionsformel für die Abbildung aus Aufgabe 1.
4. Geben Sie die Matrixdarstellung der Drehung um 60° in der Ebene an.

6 Lineare Gleichungssysteme und Basen

6.1 Anschauliche Erklärung

Lineare Gleichungssysteme (LGS) sind das Rückgrat vieler Modelle: Stoffbilanzen, Ladungsneutralität, lineare Näherungen von Reaktionsraten oder Spektren. Die Lösung eines LGS beschreibt alle Zustände, die mit den gegebenen linearen Bedingungen verträglich sind.

Die Struktur des Lösungsraums (Dimension, Basis) zeigt: Wie viele Freiheitsgrade bleiben? Sind die Bedingungen konsistent? Gibt es eine eindeutige Lösung?

6.2 Mathematische Grundlagen

Ein LGS mit m Gleichungen in n Unbekannten lässt sich als

$$Ax = b$$

schreiben, mit $A \in M_{m \times n}(\mathbb{R})$, $x \in \mathbb{R}^n$, $b \in \mathbb{R}^m$.

Definition 6.1 (Rang) Der Rang $\text{rang}(A)$ ist die Dimension des Spaltenraums von A , also die Anzahl linear unabhängiger Spalten.

Definition 6.2 (Homogenes System) Ein System $Ax = 0$ heißt homogen. Sein Lösungsraum ist ein Untervektorraum von \mathbb{R}^n , nämlich $\ker A$.

Satz 6.3 (Rang-Nullität) Für $A \in M_{m \times n}(\mathbb{R})$ gilt:

$$\dim(\ker A) + \text{rang}(A) = n.$$

6.3 Beispielrechnung: Konstruktives LGS

Wir lösen erneut

$$\begin{cases} x + 2y + z = 1 \\ 2x + 4y + 2z = 2 \\ x - y + z = 0. \end{cases}$$

Erweiterte Matrix:

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 2 & 1 & 1 \\ 2 & 4 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 1 & 0 \end{array} \right).$$

Zeilenumformungen:

$$Z_2 \leftarrow Z_2 - 2Z_1, \quad Z_3 \leftarrow Z_3 - Z_1 : \\ \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & -1 \end{array} \right).$$

Dann

$$Z_3 \leftarrow -\frac{1}{3}Z_3 : \quad \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{3} \end{array} \right).$$

Ablesen:

$$y = \frac{1}{3}, \quad x + 2y + z = 1 \Rightarrow x + z = \frac{1}{3}.$$

Mit freiem Parameter $t = z$:

$$(x, y, z) = \left(\frac{1}{3} - t, \frac{1}{3}, t\right).$$

Hier:

- $\text{rang}(A) = 2$,
- eindimensionaler Freiheitsgrad,
- Lösungsmenge ist eine affine Gerade in \mathbb{R}^3 .

Unterthemen: überbestimmte Systeme, Ausgleichsrechnung, Interpretation von Rangmangel (z.B. redundante Bilanzgleichungen).

6.4 Chemische Gleichgewichte und Stoffbilanzen

6.4.1 Massenwirkungsgesetz und lineare Abhängigkeiten

Betrachten wir das Gleichgewichtssystem:



Die Bilanzgleichungen sind:

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{NH}_4^+] = 0 \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad (76)$$

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = c_0 \quad (\text{N-Bilanz}) \quad (77)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (\text{nichtlinear!}) \quad (78)$$

Die ersten beiden Gleichungen sind linear und definieren einen 2-dimensionalen Unterraum im 4-dimensionalen Konzentrationsraum.

6.4.2 Stöchiometrische Matrix

Für das Reaktionsnetzwerk:



Die stöchiometrische Matrix ist:

$$S = \begin{pmatrix} -1 & -1 & +1 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & +1 \end{pmatrix}$$

Der Nullraum von S beschreibt die Erhaltungsgrößen (stöchiometrische Invarianten).

6.5 Kristallographie und Gitterstrukturen

6.5.1 Basisvektoren im Kristallgitter

Ein Kristallgitter wird durch drei linear unabhängige Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} aufgespannt. Jeder Gitterpunkt hat die Form:

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$$

mit ganzzahligen Miller-Indizes h , k , l .

Beispiel

Kubisches Gitter mit Gitterkonstante a :

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix}$$

Die Position (1,1,1) entspricht $\mathbf{r} = (a, a, a)^T$.

6.5.2 Netzebenen und Bragg-Gleichung

Eine Netzebene mit Miller-Indizes (h, k, l) hat den Normalenvektor:

$$\mathbf{n} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

wobei \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* die reziproken Gittervektoren sind.

6.6 Übungsaufgaben

1. Gegeben sei die Reaktion: $A + 2B \rightarrow C$ und $2C \rightarrow D + E$. Stellen Sie die stöchiometrische Matrix auf und bestimmen Sie alle Erhaltungsgrößen.
2. Lösen Sie das überbestimmte System:

$$x + y = 3 \tag{82}$$

$$2x - y = 0 \tag{83}$$

$$x + 2y = 5 \tag{84}$$

mit der Methode der kleinsten Quadrate.

3. In einem hexagonalen Kristall seien \mathbf{a} und \mathbf{b} um 120° gedreht. Zeigen Sie, dass \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} linear unabhängig sind.
4. Bestimmen Sie den Rang der Matrix:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 4 & 6 & 8 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$$

7 Lineare Abbildungen und Gruppentheorie

7.1 Anschauliche Erklärung

Lineare Abbildungen sind Transformationen, die „Proportionen“ und „Überlagerungen“ erhalten. In der Chemie:

- Koordinatentransformationen von Konzentrationen zu neuen Variablen,
- Mischung und Zerlegung von Spektren,
- Transformation von Orbitalbasen bei Symmetrieoperationen.

Die *invertierbaren* linearen Abbildungen auf einem Raum bilden eine Gruppe: hintereinanderausführen entspricht Komposition von Matrizen, die Identität ist das „Nichtstun“, und jede Transformation hat eine Umkehrung.

7.2 Mathematische Definition

Definition 7.1 (Lineare Abbildung) Eine Abbildung $T : V \rightarrow W$ zwischen Vektorräumen heißt linear, wenn für alle $u, v \in V$ und $\alpha, \beta \in K$:

$$T(\alpha u + \beta v) = \alpha T(u) + \beta T(v).$$

Definition 7.2 (Allgemeine lineare Gruppe) Für einen endlichdimensionalen Vektorraum V ist

$$GL(V) = \{T : V \rightarrow V \mid T \text{ linear und invertierbar}\}$$

eine Gruppe unter Komposition. Für $V = \mathbb{R}^n$ schreiben wir $GL_n(\mathbb{R})$ für die Gruppe aller invertierbaren $n \times n$ -Matrizen.

7.3 Beispielrechnung: Symmetrische/antisymmetrische Koordinaten

Betrachte $T : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$,

$$T(x, y) = (x + y, x - y).$$

Die Matrix bzgl. der Standardbasis:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Determinante:

$$\det(A) = (1)(-1) - (1)(1) = -2 \neq 0.$$

Also A invertierbar, $T \in GL_2(\mathbb{R})$.

Die Inverse ist

$$A^{-1} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Damit:

$$(x, y) = \frac{1}{2}((x + y) + (x - y), (x + y) - (x - y)).$$

In der Chemie:

- (x, y) könnten lokale Koordinaten zweier Bindungen sein,
- $(x + y, x - y)$ symmetrische und antisymmetrische Kombinationen,
- diese sind oft die „natürlichen“ Schwingungs- oder MO-Koordinaten.

Unterthemen: Darstellungen von Symmetriegruppen durch Matrizen, Reduktion von Darstellungen, Blockdiagonalisierung von Operatoren.

7.4 Koordinatentransformationen in der Chemie

7.4.1 Interne Koordinaten bei Molekülen

Für Wassermolekül H_2O verwenden wir oft interne Koordinaten:

- r_1, r_2 : die beiden O-H-Bindungslängen
- θ : der H-O-H-Bindungswinkel

Die Transformation zu symmetrischen Koordinaten:

$$\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \theta \end{pmatrix}$$

Hier ist s_1 die symmetrische Streckschwingung, s_2 die antisymmetrische Streckschwingung und s_3 die Biegeschwingung.

7.4.2 Principal Component Analysis (PCA) in der Spektroskopie

Bei der Analyse von Spektrendatensätzen suchen wir lineare Kombinationen der ursprünglichen Variablen, die maximale Varianz aufweisen. Dies führt auf Eigenwertprobleme:

$$C\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$$

wo C die Kovarianzmatrix der Daten ist.

Beispiel

Gegeben seien IR-Spektren von verschiedenen Konzentrationen zweier Komponenten. Die erste Hauptkomponente \mathbf{v}_1 zeigt die Richtung größter Variabilität, oft korreliert mit der Hauptkomponente in der Mischung.

7.5 Gruppentheorie und Matrixdarstellungen

7.5.1 Darstellungen von Punktgruppen

Jede Symmetrieeoperation einer Punktgruppe kann durch eine Matrix dargestellt werden. Für die C_{2v} -Gruppe (wie H_2O):

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma'_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

7.5.2 Irreduzible Darstellungen und Charaktertafeln

Eine Darstellung heißt irreduzibel, wenn sie nicht in kleinere Blöcke zerlegt werden kann. Die Charaktertafel von C_{2v} :

| C_{2v} | E | C2 | sigma-v | sigma-v' |
|----------|---|----|---------|----------|
| A1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A2 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B2 | 1 | -1 | -1 | 1 |

7.6 Übungsaufgaben

1. Bestimmen Sie die Matrix der linearen Abbildung, die $(1, 0) \mapsto (2, 1)$ und $(0, 1) \mapsto (1, 3)$ abbildet.
2. Für CO_2 (linear): Geben Sie die Matrizen für die Symmetrieoperationen E , C_∞^ϕ , i , σ_h in einer geeigneten Basis an.
3. Zeigen Sie, dass die Transformation

$$T : \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 2x + y \\ x - y \end{pmatrix}$$

linear ist und bestimmen Sie T^{-1} .

4. Bestimmen Sie alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_3 (zyklische Gruppe der Ordnung 3).

8 Inversion, Kern und Bild

8.1 Anschauliche Erklärung

In vielen Fragestellungen möchten wir von beobachteten Größen (z.B. Spektren) auf zugrundeliegende Parameter (z.B. Konzentrationen, Koeffizienten) schließen. Ist die zugehörige lineare Abbildung invertierbar, gelingt dies eindeutig. Kern und Bild beschreiben dabei:

- Kern: welche Variationen bleiben „unsichtbar“?
- Bild: welche Zielgrößen kann das Modell überhaupt erzeugen?

8.2 Definitionen

Definition 8.1 (Kern) Für eine lineare Abbildung $T : V \rightarrow W$ ist

$$\ker T = \{v \in V \mid T(v) = 0\}.$$

Definition 8.2 (Bild)

$$\text{Bild}(T) = \{T(v) \mid v \in V\} \subseteq W.$$

Definition 8.3 (Invertierbarkeit) Eine lineare Abbildung $T : V \rightarrow V$ heißt invertierbar, wenn es $S : V \rightarrow V$ mit $S \circ T = T \circ S = \text{id}_V$ gibt. Für Matrizen A : invertierbar $\Leftrightarrow \det(A) \neq 0$.

8.3 Beispielrechnung

Gegeben

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Dies ist eine obere Dreiecksmatrix mit Diagonaleinträgen 1, also $\det(A) = 1 \neq 0$, also ist A invertierbar.

Wir bestimmen explizit A^{-1} : Gesucht B mit $AB = I$:

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}.$$

Aus $AB = I$ folgt Zeile für Zeile:

$$(1 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ b_{31} \end{pmatrix} = 1, \quad (1 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} b_{12} \\ b_{22} \\ b_{32} \end{pmatrix} = 0, \dots$$

Schneller: man nutzt die Struktur:

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(lässt sich durch Vorwärtseinsetzen prüfen).

Da A invertierbar ist:

$$\ker T_A = \{0\}, \quad \text{Bild}(T_A) = \mathbb{R}^3.$$

Unterthemen: Zusammenhang von Invertierbarkeit, Kern und Bild (Rang-Nullität), Interpretation nicht-invertierbarer Matrizen als Modell mit Informationsverlust.

8.4 Anwendungen in der Spektralanalyse

8.4.1 Dekonvolution von Spektren

Bei der Spektralanalyse von Mischungen haben wir oft das Problem: Gegeben ist ein gemessenes Spektrum \mathbf{s}_{mess} , gesucht sind die Konzentrationen \mathbf{c} .

$$\mathbf{s}_{\text{mess}} = \mathbf{S}\mathbf{c}$$

wobei \mathbf{S} die Matrix der Reinspektren ist.

Fall 1: \mathbf{S} quadratisch und invertierbar \rightarrow eindeutige Lösung $\mathbf{c} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{s}_{\text{mess}}$

Fall 2: $\ker(\mathbf{S}) \neq \{0\} \rightarrow$ es gibt Konzentrationsverteilungen, die spektral nicht unterscheidbar sind.

Beispiel

Zwei Komponenten mit identischen Spektren bei allen gemessenen Wellenlängen: $\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$. Dann ist $(1, -1)^T \in \ker(\mathbf{S})$ und die Konzentrationen sind nicht eindeutig bestimmbar.

8.4.2 Faktoranalyse in der Analytik

Gegeben sei eine Datenmatrix \mathbf{D} mit Spektren in den Spalten und Wellenlängen in den Zeilen. Das Ziel der Faktoranalyse ist die Zerlegung:

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T$$

wobei \mathbf{C} die Konzentrationsprofile und \mathbf{S} die Reinspektren enthält.

Der Rang von \mathbf{D} gibt die Anzahl linear unabhängiger Komponenten an.

8.5 Inverse Probleme in der physikalischen Chemie

8.5.1 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Für ein System gekoppelter Reaktionen erster Ordnung:

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{K}\mathbf{c}$$

Gemessen werden Konzentrationen zu verschiedenen Zeiten. Gesucht ist die Ratenmatrix \mathbf{K} .

Wenn \mathbf{K} diagonalisierbar ist: $\mathbf{K} = \mathbf{P}\mathbf{\Lambda}\mathbf{P}^{-1}$, dann:

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{P}e^{\mathbf{\Lambda}t}\mathbf{P}^{-1}\mathbf{c}_0$$

Die Bestimmung von \mathbf{K} aus Messdaten ist ein inverses Problem.

8.5.2 Strukturbestimmung aus Streuexperimenten

Bei Röntgen- oder Neutronenstreuexperimenten messen wir Intensitäten $I(\mathbf{q})$ im reziproken Raum. Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ im Realraum ist durch Fourier-Transformation verknüpft:

$$I(\mathbf{q}) \propto |\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})](\mathbf{q})|^2$$

Die Bestimmung von $\rho(\mathbf{r})$ aus $I(\mathbf{q})$ ist das berühmte "Phasenproblem".

8.6 Übungsaufgaben

1. Bestimmen Sie Kern und Bild der linearen Abbildung:

$$T : \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} x + y \\ 2x + 2y \\ x - z \end{pmatrix}$$

2. Eine Spektralmischung zweier Komponenten zeigt bei drei Wellenlängen: $A_{400} = 0.8$, $A_{500} = 1.2$, $A_{600} = 0.6$. Die Reinspektren sind:

$$\text{Komp. 1: } (0.5, 0.8, 0.3)^T, \quad \text{Komp. 2: } (0.2, 0.6, 0.4)^T$$

Bestimmen Sie die Konzentrationen.

3. Zeigen Sie, dass für eine 2×2 -Matrix A gilt: A invertierbar $\Leftrightarrow \ker(A) = \{0\} \Leftrightarrow \text{Bild}(A) = \mathbb{R}^2$.
4. Welche Bedingung muss eine 3×2 -Matrix B erfüllen, damit das Gleichungssystem $B\mathbf{x} = \mathbf{b}$ für jeden Vektor $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^3$ lösbar ist?

9 Determinanten und Permutationen

9.1 Anschauliche Erklärung

Die Determinante misst, wie eine lineare Abbildung Volumina im Raum streckt oder staucht. Sie entscheidet auch, ob ein Gleichungssystem eindeutige Lösungen besitzt: $\det(A) \neq 0$ bedeutet: kein Kollaps, eindeutige Invertierbarkeit.

Permutationen spielen in der Definition der Determinante eine zentrale Rolle und tauchen zugleich in der Chemie in Form von Teilchenvertauschungen oder Ligandenpermutationen auf.

9.2 Definition

Für $A = (a_{ij}) \in M_{n \times n}(K)$ ist

$$\det(A) = \sum_{\sigma \in S_n} \operatorname{sgn}(\sigma) a_{1,\sigma(1)} a_{2,\sigma(2)} \dots a_{n,\sigma(n)},$$

wobei S_n die Menge aller Permutationen von $\{1, \dots, n\}$ ist und $\operatorname{sgn}(\sigma) \in \{+1, -1\}$ das Vorzeichen der Permutation bezeichnet.

9.3 Beispielrechnung

Für

$$B = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

verwenden wir Entwicklung nach der ersten Zeile:

$$\det(B) = 2 \cdot \det \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} - 0 \cdot (\dots) + 1 \cdot \det \begin{pmatrix} -1 & 3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Die 2×2 -Determinanten:

$$\det \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = 3 \cdot 1 - 0 \cdot 1 = 3, \quad \det \begin{pmatrix} -1 & 3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = (-1) \cdot 1 - 0 \cdot 3 = -1.$$

Somit:

$$\det(B) = 2 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) = 6 - 1 = 5 \neq 0.$$

Also ist B invertierbar.

Unterthemen: Eigenschaften (Multiplizierbarkeit: $\det(AB) = \det(A) \det(B)$), Verhalten unter Zeilenoperationen, Permutationmatrizen, Signum der Permutation.

9.4 Chemische Anwendungen der Determinante

9.4.1 Slater-Determinanten in der Quantenchemie

Für Mehrelektronensysteme werden Wellenfunktionen als antisymmetrische Produkte geschrieben:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n) & \phi_2(\mathbf{r}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{pmatrix}$$

Das Pauli-Prinzip (keine zwei Elektronen in identischen Zuständen) wird automatisch erfüllt: $\det = 0$ wenn zwei Spalten identisch sind.

9.4.2 Jacobi-Determinante bei Koordinatentransformationen

Bei der Transformation von kartesischen zu internen Koordinaten:

$$\mathbf{q} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$$

ist die Jacobi-Matrix $\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{x}}$ wichtig für Volumenelement-Transformationen:

$$d^3x = |\det(\mathbf{J})| d^3q$$

9.5 Übungsaufgaben

1. Berechnen Sie $\det(A)$ für $A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 0 & 4 & 5 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$.
2. Zeigen Sie: Ist $\det(A) = 0$, dann hat $A\mathbf{x} = \mathbf{0}$ nichttriviale Lösungen.
3. Für welche Werte von λ ist $\det(A - \lambda I) = 0$ mit $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$?

10 Eigenwerte und Eigenvektoren

10.1 Anschauliche Erklärung

Eigenwerte und Eigenvektoren beschreiben „Richtungen“, in denen eine lineare Abbildung nur skaliert, nicht „verbogen“ wird. In der Chemie:

- Normale Schwingungsmoden eines Moleküls,
- Relaxationsmoden gekoppelter Kinetiken,
- Energieniveaus und Eigenzustände eines Hamiltonoperators.

10.2 Eigenwertprobleme in der Chemie

In der Quantenchemie sind Eigenwertprobleme allgegenwärtig und bilden das Herzstück der modernen Chemie:

Anwendung in der Chemie

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Das fundamentale Eigenwertproblem der Quantenchemie:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Hier ist:

- \hat{H} : Hamiltonoperator (Gesamtenergie des Systems)
- ψ : Wellenfunktion (Eigenvektor)
- E : Energie (Eigenwert)

Für ein Wasserstoffatom in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

Die Eigenwerte sind die bekannten Energieniveaus: $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ Hartree.

Anwendung in der Chemie

Molekülorbitaltheorie (LCAO-Methode)

Für H_2^+ approximieren wir die Molekülorbitale als Linearkombination der 1s-Atomorbitale:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Dies führt auf das verallgemeinerte Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$$

mit der Hamilton-Matrix \mathbf{H} und Überlappungsmatrix \mathbf{S} :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte liefern die MO-Energien, die Eigenvektoren die MO-Koeffizienten.

Anwendung in der Chemie

Normale Schwingungsmoden

Für ein N -atomiges Molekül führt die Wilson-GF-Methode auf das Eigenwertproblem:

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda}$$

Hierbei ist:

- \mathbf{G} : kinematische Matrix (Massenbewertung)
- \mathbf{F} : Kraftkonstantenmatrix
- \mathbf{L} : Matrix der Normalschwingungsvektoren
- $\mathbf{\Lambda}$: Diagonalmatrix der Eigenfrequenzen $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$

Die Normalmoden sind orthogonal und entkoppelt.

10.3 Mathematische Definitionen

Definition 10.1 (Eigenwert und Eigenvektor) Sei A eine $n \times n$ -Matrix. Ein Skalar λ heißt *Eigenwert* von A , wenn es einen Vektor $v \neq 0$ gibt mit

$$Av = \lambda v$$

Jeder solche Vektor v heißt *Eigenvektor* zum Eigenwert λ .

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Eigenwerte einer 2×2 -Matrix

Sei $A = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$. Bestimme alle Eigenwerte und Eigenvektoren.

Charakteristisches Polynom:

$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{pmatrix} 3 - \lambda & 1 \\ 1 & 3 - \lambda \end{pmatrix} \quad (85)$$

$$= (3 - \lambda)^2 - 1 \quad (86)$$

$$= \lambda^2 - 6\lambda + 8 \quad (87)$$

$$= (\lambda - 4)(\lambda - 2) \quad (88)$$

Eigenwerte: $\lambda_1 = 4$, $\lambda_2 = 2$

Eigenvektoren zu $\lambda_1 = 4$:

$$(A - 4I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Gleichungssystem: $-x + y = 0 \Rightarrow y = x$

Eigenraum: $E_4 = \text{span} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$

Eigenvektoren zu $\lambda_2 = 2$:

$$(A - 2I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Gleichungssystem: $x + y = 0 \Rightarrow y = -x$

Eigenraum: $E_2 = \text{span} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$

Definition 10.2 (Charakteristisches Polynom) Für eine $n \times n$ -Matrix A ist das charakteristische Polynom definiert als:

$$p_A(\lambda) = \det(A - \lambda I)$$

Die Nullstellen von p_A sind die Eigenwerte von A .

Beispiel

Mathematisches Beispiel: 3×3 -Matrix diagonalisieren

Sei $B = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$ (obere Dreiecksmatrix).

Charakteristisches Polynom:

$$p_B(\lambda) = \det \begin{pmatrix} 2-\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 2-\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 3-\lambda \end{pmatrix} = (2-\lambda)^2(3-\lambda)$$

Eigenwerte: $\lambda_1 = 2$ (doppelt), $\lambda_2 = 3$.

Eigenvektor zu $\lambda_2 = 3$:

$$(B - 3I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Aus $-x + y = 0$ und $-y + z = 0$ folgt $x = y = z$.

Eigenvektor: $v_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

Eigenvektoren zu $\lambda_1 = 2$:

$$(B - 2I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Aus $y = 0$ und $z = 0$ folgt: $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Da $\dim(E_2) = 1 < 2$, ist B nicht diagonalisierbar über \mathbb{R} .

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Symmetrische Matrix

Sei $C = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 2 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}$ (symmetrisch).

Charakteristisches Polynom:

$$p_C(\lambda) = \det \begin{pmatrix} 1-\lambda & 2 & 2 \\ 2 & 1-\lambda & 2 \\ 2 & 2 & 1-\lambda \end{pmatrix} \quad (89)$$

$$= -\lambda^3 + 3\lambda^2 + 9\lambda - 27 \quad (90)$$

$$= -(\lambda - 5)(\lambda + 3)^2 \quad (91)$$

Eigenwerte: $\lambda_1 = 5$, $\lambda_2 = -3$ (doppelt).

Eigenvektor zu $\lambda_1 = 5$:

$$(C - 5I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} -4 & 2 & 2 \\ 2 & -4 & 2 \\ 2 & 2 & -4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Lösbar durch $x = y = z$, also $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ (nach Normierung: $\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$).

Eigenvektoren zu $\lambda_2 = -3$:

$$(C + 3I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} 4 & 2 & 2 \\ 2 & 4 & 2 \\ 2 & 2 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Dies vereinfacht sich zu $2x + y + z = 0$. Zwei orthonormale Lösungen:

$$v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}$$

Die Matrix C ist diagonalisierbar mit orthogonaler Basis!

Satz 10.3 (Spektralsatz für symmetrische Matrizen) Sei A eine reelle symmetrische $n \times n$ -Matrix. Dann gilt:

1. Alle Eigenwerte sind reell
2. Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal
3. A ist orthogonal diagonalisierbar: $A = QDQ^T$ mit orthogonaler Matrix Q

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Quadratische Formen

Betrachte die quadratische Form $q(x, y) = 3x^2 + 2xy + 3y^2$.

Matrixdarstellung:

$$q(x, y) = \begin{pmatrix} x & y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Aus dem vorigen Beispiel: Eigenwerte $\lambda_1 = 4$, $\lambda_2 = 2$ mit orthonormalen Eigenvektoren

$$v_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Hauptachsentransformation: In den neuen Koordinaten $\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = Q^T \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ mit $Q = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$:

$$q(u, v) = 4u^2 + 2v^2$$

Die Ellipse $q(x, y) = 1$ wird zu $4u^2 + 2v^2 = 1$ (Halbachsen: $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}$).

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Potenzmethode

Für große Matrizen kann der betragsmäßig größte Eigenwert durch Iteration bestimmt werden.

Sei $A = \begin{pmatrix} 5 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ mit Startwert $x_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Iteration:

$$x_1 = Ax_0 = \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \end{pmatrix}, \quad \|x_1\| = \sqrt{52} \approx 7.21 \quad (92)$$

$$y_1 = \frac{x_1}{\|x_1\|} = \frac{1}{\sqrt{52}} \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \end{pmatrix} \quad (93)$$

$$x_2 = Ay_1 = \frac{1}{\sqrt{52}} \begin{pmatrix} 5 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{52}} \begin{pmatrix} 34 \\ 18 \end{pmatrix} \quad (94)$$

$$(95)$$

Eigenwertschätzung:

$$\lambda \approx \frac{x_2^T y_1}{y_1^T y_1} = \frac{\begin{pmatrix} 34 & 18 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 6 \\ 4 \end{pmatrix}}{52} = \frac{276}{52} \approx 5.31$$

Der exakte größte Eigenwert ist $\lambda = 3 + \sqrt{5} \approx 5.236$.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Jordansche Normalform

Sei $J = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$ (Jordan-Block).

Charakteristisches Polynom:

$$p_J(\lambda) = (2 - \lambda)^3$$

Einzigster Eigenwert: $\lambda = 2$ (dreifach).

Eigenraum bestimmen:

$$(J - 2I)v = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Aus $y = 0$ und $z = 0$ folgt: $\dim(E_2) = 1$.

Da $\dim(E_2) = 1 < 3$, ist J nicht diagonalisierbar.

Hauptvektoren bestimmen:

- Eigenvektor: $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
- Hauptvektor 1. Stufe: $(J - 2I)v_2 = v_1 \Rightarrow v_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
- Hauptvektor 2. Stufe: $(J - 2I)v_3 = v_2 \Rightarrow v_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Die Jordan-Basis ist $\{v_1, v_2, v_3\}$.

Anwendung in der Chemie

Normale Koordinaten in der Schwingungsspektroskopie

Molekülschwingungen werden durch das Eigenwertproblem

$$\mathbf{FL} = \mathbf{ML}\boldsymbol{\lambda}$$

beschrieben, wobei:

- \mathbf{F} : Kraftkonstantenmatrix
- \mathbf{M} : Massenmatrix (diagonal)
- $\boldsymbol{\lambda}$: Matrix der Eigenfrequenzen ω_i^2
- \mathbf{L} : Matrix der Eigenvektoren (normale Koordinaten)

Jeder Eigenvektor beschreibt eine kollektive Schwingungsmode des gesamten Moleküls.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Eigenwerte berechnen

Betrachten Sie die Matrix:

$$A = \begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$$

Charakteristisches Polynom:

$$\det(A - \lambda I) = \det \begin{pmatrix} 3 - \lambda & 1 \\ 1 & 3 - \lambda \end{pmatrix} = (3 - \lambda)^2 - 1 = \lambda^2 - 6\lambda + 8$$

Eigenwerte: $\lambda_1 = 4, \lambda_2 = 2$

Eigenvektoren: Für $\lambda_1 = 4$: $(A - 4I)v = 0 \Rightarrow v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

Für $\lambda_2 = 2$: $(A - 2I)v = 0 \Rightarrow v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

10.4 Definitionen

Definition 10.4 (Eigenwert, Eigenvektor) Sei $T : V \rightarrow V$ linear. Ein Skalar $\lambda \in K$ heißt Eigenwert, wenn es einen Vektor $v \neq 0$ mit

$$T(v) = \lambda v$$

gibt. Ein solcher v heißt Eigenvektor zu λ .

Definition 10.5 (Charakteristisches Polynom) Für eine Matrix A :

$$p_A(\lambda) = \det(A - \lambda I).$$

Die Nullstellen von p_A sind die Eigenwerte von A .

10.5 Beispielrechnung

Betrachte

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}.$$

Charakteristisches Polynom:

$$p_A(\lambda) = \det \begin{pmatrix} 2 - \lambda & 1 \\ 0 & 3 - \lambda \end{pmatrix} = (2 - \lambda)(3 - \lambda).$$

Eigenwerte: $\lambda_1 = 2, \lambda_2 = 3$.

Eigenvektoren:

- Für $\lambda = 2$: $(A - 2I)x = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow y = 0$, also Eigenvektoren von Form $(1, 0)^T$.
- Für $\lambda = 3$: $(A - 3I)x = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow y = x$, also Eigenvektoren von Form $(1, 1)^T$.

Da wir zwei linear unabhängige Eigenvektoren haben, ist A diagonalisierbar.

Unterthemen: algebraische/geometrische Vielfachheit, Spektralsatz für symmetrische Matrizen (wichtige Rolle bei Schwingungen), Stabilitätsanalyse von kinetischen Systemen.

11 Euklidische und unitäre Räume, Gram-Schmidt, Hilberträume

11.1 Anschauliche Erklärung

Skalarprodukte erlauben es, Winkel und Längen zu messen: „Wie ähnlich sind zwei Zustände oder Funktionen?“ Orthogonalität bedeutet Unabhängigkeit ohne Überschneidung. In der Quantenchemie ist das Skalarprodukt zentral, da es Wahrscheinlichkeiten und Normierungen definiert.

11.2 Definitionen

Definition 11.1 (Skalarprodukt auf \mathbb{R}^n) Ein Skalarprodukt ist eine Abbildung

$$\langle \cdot, \cdot \rangle : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$$

mit:

- Bilinearität,
- Symmetrie: $\langle x, y \rangle = \langle y, x \rangle$,
- positiv definit: $\langle x, x \rangle \geq 0$ und $= 0$ nur für $x = 0$.

Standard: $\langle x, y \rangle = \sum_i x_i y_i$.

Auf \mathbb{C}^n tritt Sesquilinearität und $\langle x, y \rangle = \overline{\langle y, x \rangle}$ auf.

Definition 11.2 (Norm, Orthogonalität) $\|x\| = \sqrt{\langle x, x \rangle}$. Vektoren x, y heißen orthogonal, wenn $\langle x, y \rangle = 0$.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Standard-Skalarprodukt

Im \mathbb{R}^3 mit dem Standard-Skalarprodukt:

$$\langle \vec{u}, \vec{v} \rangle = u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3$$

Für $\vec{u} = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix}$ und $\vec{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ -2 \end{pmatrix}$:

Skalarprodukt:

$$\langle \vec{u}, \vec{v} \rangle = 2 \cdot 1 + (-1) \cdot 4 + 3 \cdot (-2) = 2 - 4 - 6 = -8$$

Normen:

$$\|\vec{u}\| = \sqrt{2^2 + (-1)^2 + 3^2} = \sqrt{4 + 1 + 9} = \sqrt{14} \quad (96)$$

$$\|\vec{v}\| = \sqrt{1^2 + 4^2 + (-2)^2} = \sqrt{1 + 16 + 4} = \sqrt{21} \quad (97)$$

Winkel zwischen den Vektoren:

$$\cos \theta = \frac{\langle \vec{u}, \vec{v} \rangle}{\|\vec{u}\| \|\vec{v}\|} = \frac{-8}{\sqrt{14} \cdot \sqrt{21}} = \frac{-8}{\sqrt{294}} \approx -0.467$$

Also $\theta \approx 117.8^\circ$ (stumpfer Winkel).

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Gram-Schmidt-Verfahren

Orthonormalisierung der Vektoren $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, $v_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Schritt 1: $u_1 = v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

Normierung: $e_1 = \frac{u_1}{\|u_1\|} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

Schritt 2:

$$u_2 = v_2 - \langle v_2, e_1 \rangle e_1 \quad (98)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1+0+0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (99)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (100)$$

$$= \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (101)$$

Normierung: $e_2 = \frac{u_2}{\|u_2\|} = \frac{1}{\sqrt{3/2}} \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$

Schritt 3:

$$u_3 = v_3 - \langle v_3, e_1 \rangle e_1 - \langle v_3, e_2 \rangle e_2 \quad (102)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (103)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (104)$$

$$= \begin{pmatrix} -2/3 \\ 2/3 \\ 2/3 \end{pmatrix} \quad (105)$$

Normierung: $e_3 = \frac{1}{\sqrt{4/3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

Orthonormale Basis:

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Orthogonale Projektion

Projektion des Vektors $\vec{v} = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}$ auf den Unterraum $U = \text{span} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}$.

Orthonormalbasis von U erstellen: $u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ ist bereits normiert: $e_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$u_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ist orthogonal zu u_1 und normiert: $e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

Orthogonale Projektion:

$$\text{proj}_U(\vec{v}) = \langle \vec{v}, e_1 \rangle e_1 + \langle \vec{v}, e_2 \rangle e_2 \quad (106)$$

$$= \frac{3+1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + 2 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (107)$$

$$= 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (108)$$

$$= \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (109)$$

Orthogonale Komponente:

$$\vec{v} - \text{proj}_U(\vec{v}) = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Verifikation: $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \perp U$?

$$\left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\rangle = 1 - 1 = 0 \quad \checkmark$$

$$\left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\rangle = 0 \quad \checkmark$$

Satz 11.3 (Cauchy-Schwarz-Ungleichung) Für alle Vektoren u, v in einem Skalarprodukt-Raum gilt:

$$|\langle u, v \rangle| \leq \|u\| \|v\|$$

Gleichheit gilt genau dann, wenn u und v linear abhängig sind.

Beispiel

Mathematisches Beispiel: Cauchy-Schwarz-Ungleichung

Für $u = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$ und $v = \begin{pmatrix} 4 \\ 5 \\ 6 \end{pmatrix}$:

Skalarprodukt:

$$\langle u, v \rangle = 1 \cdot 4 + 2 \cdot 5 + 3 \cdot 6 = 4 + 10 + 18 = 32$$

Normen:

$$\|u\| = \sqrt{1^2 + 2^2 + 3^2} = \sqrt{14} \quad (110)$$

$$\|v\| = \sqrt{4^2 + 5^2 + 6^2} = \sqrt{77} \quad (111)$$

Ungleichung prüfen:

$$|\langle u, v \rangle| = 32 \leq \sqrt{14} \cdot \sqrt{77} = \sqrt{1078} \approx 32.83$$

Da $32 < 32.83$, ist die Ungleichung erfüllt. Die Vektoren sind nicht kollinear.

Beweis der Ungleichung: Betrachte $\|u - tv\|^2 \geq 0$ für alle $t \in \mathbb{R}$:

$$0 \leq \|u - tv\|^2 = \langle u - tv, u - tv \rangle \quad (112)$$

$$= \|u\|^2 - 2t\langle u, v \rangle + t^2\|v\|^2 \quad (113)$$

Diese quadratische Form in t ist nicht-negativ, also ist die Diskriminante ≤ 0 :

$$4\langle u, v \rangle^2 - 4\|u\|^2\|v\|^2 \leq 0$$

Beispiel

Mathematisches Beispiel: QR-Zerlegung

Für die Matrix $A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ bestimmen wir die QR-Zerlegung.

Gram-Schmidt auf die Spalten:

$$a_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, a_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$q_1 = \frac{a_1}{\|a_1\|} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$u_2 = a_2 - \langle a_2, q_1 \rangle q_1 \quad (114)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (115)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (116)$$

$$= \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (117)$$

$$q_2 = \frac{u_2}{\|u_2\|} = \frac{1}{\sqrt{3/2}} \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Orthogonale Matrix:

$$Q = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 2/\sqrt{6} \end{pmatrix}$$

Obere Dreiecksmatrix:

$$R_{11} = \langle a_1, q_1 \rangle = \sqrt{2} \quad (118)$$

$$R_{12} = \langle a_2, q_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (119)$$

$$R_{22} = \langle u_2, q_2 \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \quad (120)$$

$$R = \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{3/2} \end{pmatrix}$$

Verifikation: $QR = A \checkmark$

11.3 Gram-Schmidt-Verfahren (Beispiel)

Gegeben:

$$v_1 = (1, 1, 0), \quad v_2 = (1, 0, 1), \quad v_3 = (0, 1, 1).$$

Wir konstruieren eine Orthonormalbasis.

Schritt 1:

$$u_1 = v_1, \quad e_1 = \frac{u_1}{\|u_1\|} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0).$$

Schritt 2:

$$\begin{aligned} \text{proj}_{u_1}(v_2) &= \frac{\langle v_2, u_1 \rangle}{\langle u_1, u_1 \rangle} u_1 = \frac{1}{2}(1, 1, 0), \\ u_2 &= v_2 - \text{proj}_{u_1}(v_2) = \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1\right). \end{aligned}$$

Dann

$$\|u_2\|^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 = \frac{3}{2}, \quad e_2 = \frac{u_2}{\sqrt{3/2}}.$$

Schritt 3:

$$u_3 = v_3 - \text{proj}_{u_1}(v_3) - \text{proj}_{u_2}(v_3),$$

normieren zu e_3 . Die explizite Rechnung zeigt, dass (e_1, e_2, e_3) eine Orthonormalbasis bildet.

11.4 Hilberträume

Definition 11.4 (Hilbertraum) Ein Hilbertraum ist ein vollständiger Vektorraum mit Skalarprodukt. „Vollständig“ bedeutet: jede Cauchy-Folge konvergiert im Raum.

Wichtiges Beispiel: $L^2(\mathbb{R}^3)$, die Menge quadratintegrabler Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ mit

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3r.$$

Unterthemen: Orthonormalsysteme, Projektionen, least-squares, orthogonale Polynome, MO-Orthonormalisierung.

12 Orthogonale Abbildungen und Endomorphismen

12.1 Anschauliche Erklärung

Orthogonale (bzw. unitäre) Transformationen drehen und spiegeln, ohne Längen und Winkel zu verändern. Sie modellieren:

- Rotationen von Molekülen,
- Normerhaltende Basiswechsel,
- unitäre Zeitentwicklung in der Quantenmechanik.

12.2 Definitionen

Definition 12.1 (Orthogonale Matrix) Eine Matrix $Q \in M_{n \times n}(\mathbb{R})$ heißt orthogonal, wenn

$$Q^T Q = I.$$

Definition 12.2 (Endomorphismus) Ein Endomorphismus ist eine lineare Abbildung $T : V \rightarrow V$.

Orthogonale Endomorphismen erhalten das Skalarprodukt: $\langle Qx, Qy \rangle = \langle x, y \rangle$.

12.3 Beispielrechnung: Drehmatrix

Die Drehung in der Ebene um Winkel θ :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Wir prüfen Orthogonalität:

$$R(\theta)^T R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta + \sin^2 \theta & 0 \\ 0 & \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \end{pmatrix} = I.$$

Unterthemen: unitäre Matrizen ($U^* U = I$), Eigenwerte orthogonaler/unitärer Operatoren (auf dem Einheitskreis), Anwendungen in PCA, MO-Theorie, Symmetrieoperationen.

13 Jordan-Normalform

13.1 Anschauliche Erklärung

Nicht jede Matrix lässt sich diagonal darstellen. Tritt ein Eigenwert mit „zu wenigen“ Eigenvektoren auf, bleiben Kopplungen. Die Jordan-Normalform macht diese Struktur sichtbar: Sie besteht aus Blöcken, die aus einem Eigenwert plus Einsen auf der Nebendiagonale bestehen.

In der Chemie betrifft dies z.B. Modelle mit degenerierten Energieniveaus oder linear abhängigen Relaxationsmoden.

13.2 Definitionen

Definition 13.1 (Jordanblock) Ein Jordanblock der Größe k zum Eigenwert λ ist die Matrix

$$J_k(\lambda) = \begin{pmatrix} \lambda & 1 & & 0 \\ & \lambda & \ddots & \\ & & \ddots & 1 \\ 0 & & & \lambda \end{pmatrix}.$$

Definition 13.2 (Jordan-Normalform) Eine Matrix J heißt Jordan-Normalform, wenn sie block-diagonal ist mit Jordanblöcken auf der Diagonale. Zu jeder Matrix A über \mathbb{C} gibt es eine invertierbare Matrix P mit

$$P^{-1}AP = J$$

in Jordan-Normalform.

13.3 Beispielrechnung

Betrachte

$$A = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 0 & 3 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}.$$

Charakteristisches Polynom:

$$p_A(\lambda) = (3 - \lambda)^3.$$

Es gibt nur den Eigenwert $\lambda = 3$.

Eigenvektoren:

$$(A - 3I)v = 0, \quad A - 3I = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dies erzwingt $v_2 = 0$, $v_3 = 0$; v_1 frei. Also eindimensionaler Eigenraum, geometrische Vielfachheit 1.

Da algebraische Vielfachheit 3 (vom Polynom) größer ist als geometrische 1, ist A nicht diagonalisierbar. Die gegebene Form ist bereits ein Jordanblock der Größe 3 zu $\lambda = 3$.

Unterthemen: Verhältnis algebraischer/geometrischer Vielfachheit, Berechnung von e^{tA} via Jordanform, Interpretation bei gekoppelten kinetischen Systemen.

14 Dualräume

14.1 Anschauliche Erklärung

Ein Vektor beschreibt einen Zustand (z.B. Konzentrationen). Ein Linearfunktional weist jedem Zustand eine Zahl zu: z.B. Gesamtmasse, Gesamtladung, ein bestimmtes Signal. Die Menge aller solchen linearen Messvorschriften ist der *Dualraum*.

14.2 Definitionen

Definition 14.1 (Dualraum) Für einen Vektorraum V über K ist der Dualraum

$$V^* = \{\varphi : V \rightarrow K \mid \varphi \text{ linear}\}.$$

Definition 14.2 (Dualbasis) Hat V die Basis (e_1, \dots, e_n) , so ist die Dualbasis (e^1, \dots, e^n) in V^* definiert durch

$$e^i(e_j) = \delta_j^i.$$

14.3 Beispielrechnung

Sei $V = \mathbb{R}^3$ mit Standardbasis $e_1 = (1, 0, 0)$, $e_2 = (0, 1, 0)$, $e_3 = (0, 0, 1)$. Die Dualbasis besteht aus Funktionalen e^1, e^2, e^3 mit

$$e^1(x_1, x_2, x_3) = x_1, \quad e^2(x_1, x_2, x_3) = x_2, \quad e^3(x_1, x_2, x_3) = x_3.$$

Ein chemisches Beispiel:

$$\varphi(x_1, x_2, x_3) = x_1 + 2x_2$$

kann als

$$\varphi = e^1 + 2e^2$$

geschrieben werden. Dies könnte die Gesamtzahl eines Elements beschreiben, das in Spezies 1 einfach und in Spezies 2 zweifach vorkommt.

Unterthemen: Doppelte Dualräume, Darstellung linearer Abbildungen als Matrizen via Dualraum, Zusammenhang mit Gradienten und Messoperatoren.

15 Tensorprodukte

15.1 Anschauliche Erklärung

Wenn zwei Systeme getrennte Zustandsräume haben, z.B.

- zwei Elektronen,
- Spin- und Ortsanteil eines Teilchens,

dann beschreibt der kombinierte Zustand nicht einfach eine Summe der Räume, sondern deren *Tensorprodukt*. Ein Tensorprodukt erlaubt Produktzustände und Überlagerungen, und bildet die Bühne für Verschränkung und Kopplungen.

15.2 Definition (endlichdimensional)

Seien V, W endlichdimensionale Vektorräume über K . Das Tensorprodukt $V \otimes W$ ist ein Vektorraum zusammen mit einer bilinearen Abbildung

$$\otimes : V \times W \rightarrow V \otimes W,$$

so dass

- $(v_1 + v_2) \otimes w = v_1 \otimes w + v_2 \otimes w,$
- $v \otimes (w_1 + w_2) = v \otimes w_1 + v \otimes w_2,$
- $(\alpha v) \otimes w = \alpha(v \otimes w) = v \otimes (\alpha w),$

und jede bilineare Abbildung $B : V \times W \rightarrow U$ eindeutig über eine lineare Abbildung $V \otimes W \rightarrow U$ faktorisiert (universelle Eigenschaft).

15.3 Beispielrechnung: \mathbb{R}^2 Tensorprodukt \mathbb{R}^2

Sei $V = W = \mathbb{R}^2$ mit Basen

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Dann besitzt $V \otimes W$ die Basis

$$e_1 \otimes e_1, \quad e_1 \otimes e_2, \quad e_2 \otimes e_1, \quad e_2 \otimes e_2.$$

Ein allgemeines Element:

$$\begin{aligned} v \otimes w &= (\alpha_1 e_1 + \alpha_2 e_2) \otimes (\beta_1 e_1 + \beta_2 e_2) \\ &= \alpha_1 \beta_1 (e_1 \otimes e_1) + \alpha_1 \beta_2 (e_1 \otimes e_2) + \alpha_2 \beta_1 (e_2 \otimes e_1) + \alpha_2 \beta_2 (e_2 \otimes e_2). \end{aligned}$$

Physikalische Deutung: zwei Zweiniveau-Systeme (z.B. Spins) ergeben vier kombinierte Basiszustände.

Unterthemen: Produktzustände vs. verschränkte Zustände, Spin-Kopplung, Clebsch-Gordan-Koeffizienten, Tensorprodukte von Operatoren (z.B. $A \otimes I, I \otimes B$).