7. Vektoranalysis

7.1. Kurvenintegrale

Betrachtung vektorwertiger Funktionen

$$\underline{f}(\underline{x}) = \sum_{i=1}^{n} f_i(\underline{x}) \cdot \underline{e}_i = \begin{pmatrix} f_1(\underline{x}) \\ f_2(\underline{x}) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

→ Vektorfelder (Physik: elektrisches und magnetisches Feld, z.B. $\underline{E}(\underline{x})$, $\underline{B}(\underline{x})$)

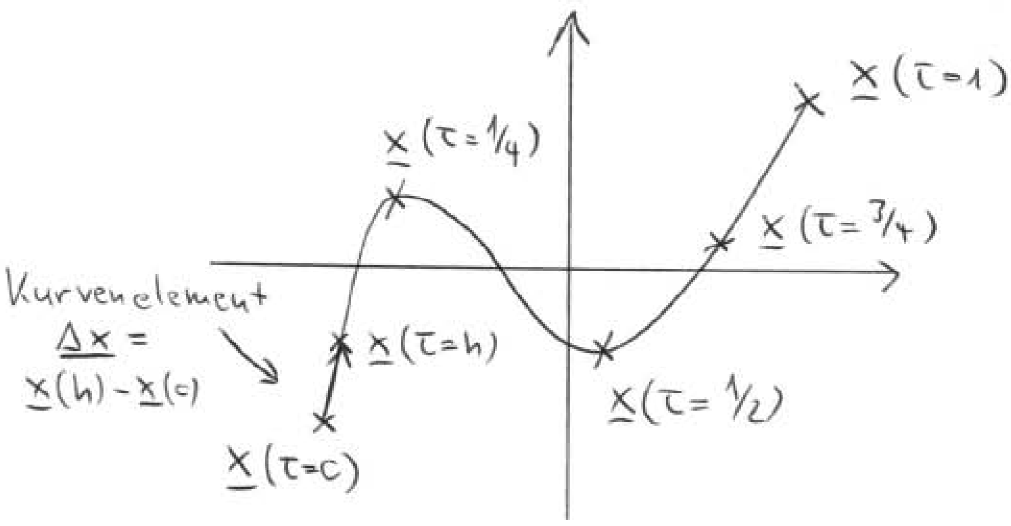
Beispiele:

Vektorfelder ergeben sich als Gradienten skalarer Funktionen

$$\underbrace{\underline{E}(x)}_{\text{elektrisches Feld}} = -\operatorname{grad}\big(\underbrace{\phi}_{\text{elektrostatisches Potential}}(\underline{x})\big)$$

Trajektorien $\underline{x}(t)$ beschreiben den Ort $\underline{x}$ eines Teilchens als Funktion der Zeit

Allgemein: $\underline{x}(\tau)$ beschreibt eine Kurve in einem mehrdimensionalen Raum



Kurvenintegrale: Integration entlang solcher Kurven im Mehrdimensionalen

$$\int_{\text{Kurve}} d\underline{x} = \sum_{i=1}^{\infty} \underline{\Delta x}_i = \int_0^1 d\tau \, \frac{d\underline{x}}{d\tau}$$

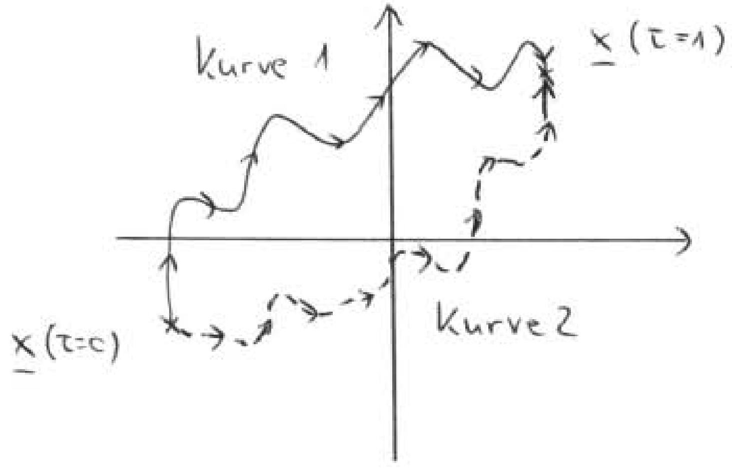
Integration vektorwertiger Funktionen:

$$\int_{\text{Kurve}} d\underline{x} \; \underline{f}(\underline{x}) = \sum_{i=1}^{\infty} \langle \underline{\Delta x}_i | \underline{f}(\underline{x}_i) \rangle$$

$$= \int_0^1 d\tau \; \left\langle \frac{d\underline{x}}{d\tau} \middle| \underline{f}(\underline{x}) \right\rangle$$

Frage: Wann und wie hängt bei gegebenem Anfangs- und Endpunkt der Integralwert von der Kurvenform ab?

→ Anwendung PC: Thermodynamische Zustandsfunktion



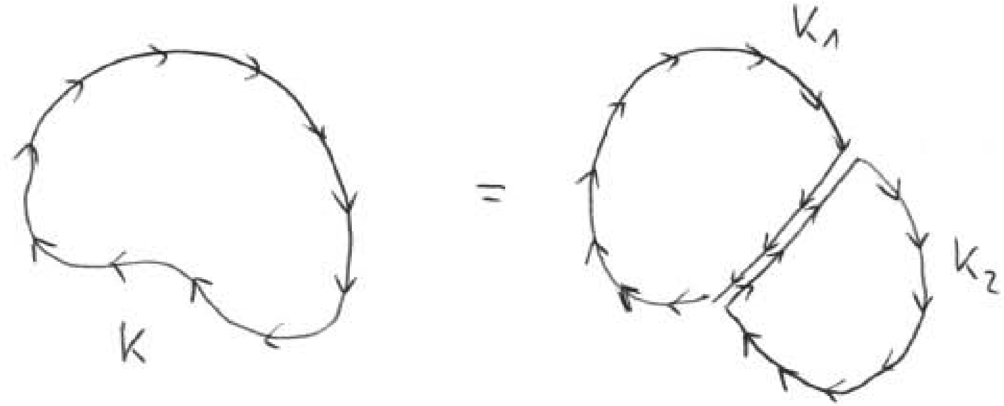
$$\int_{\text{Kurve 1}} d\underline{x} \; \underline{f}(\underline{x}) = \int_{\text{Kurve 2}} d\underline{x} \; \underline{f}(\underline{x})$$

$$\Rightarrow \oint_{\substack{\text{geschlossene} \\ \text{Kurve}}} d\underline{x} \; \underline{f}(\underline{x}) = 0$$

z.B. Kurve 1 hin, Kurve 2 zurück

$\Rightarrow$ Das Kurvenintegral ist wegunabhängig, wenn das Integral für jeden geschlossenen Weg verschwindet

Zerlegung geschlossener Kurven in viele geschlossene Teilkurven (mit jeweils gleichem Drehsinn)



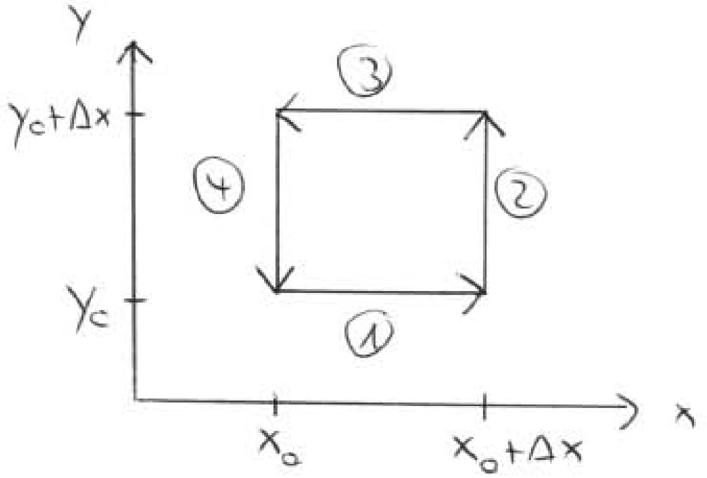
$$\oint_K d\underline{x}\ \underline{f}(\underline{x}) = \oint_{K_1} d\underline{x}\ \underline{f}(x) + \oint_{K_2} d\underline{x}\ \underline{f}(x)$$

→ Zerlegung des Kurvenintegrals in Kurvenintegrale über beliebig kleine Kurven

$$\oint_K d\underline{x}\ \underline{f}(\underline{x}) = \sum_{i=1}^{\infty} \oint_{K_i} d\underline{x}\ \underline{f}(\underline{x})$$

Betrachtung eines Integrals über eine hinreichend kleine Kurve:

2D-Beispiel



$$\oint d\underline{x}\; \underline{f}(x) = \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} dx\, \langle \underline{e}_x | \underline{f}(x, y_0) \rangle \qquad (1)$$

$$+ \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} dy\, \langle \underline{e}_y | \underline{f}(x_0+\Delta x, y) \rangle \qquad (2)$$

$$+ \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} dx\, \langle -\underline{e}_x | \underline{f}(x, y_0+\Delta y) \rangle \qquad (3)$$

$$+ \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} dy\, \langle -\underline{e}_y | \underline{f}(\underline{x}_0, y) \rangle \qquad (4)$$

$$= \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} dx\, \left(f_x(x, y_0) - f_x(x, y_0+\Delta y) \right)$$

$$+ \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} dy\, \left(f_y(x_0+\Delta x, y) - f_y(x_0, y) \right)$$

mit

$$f_x(x, y_0 + \Delta y) = f_x(x, y_0) + \Delta y \cdot \frac{\partial f_x}{\partial y}\bigg|_{(x, y_0)} + \ldots$$

$$f_y(x_0 + \Delta x, y) = f_y(x_0, y) + \Delta x \cdot \frac{\partial f}{\partial x}\bigg|_{(x_0, y)} + \ldots$$

und

$$\int_{x_0}^{x_0 + \Delta x} dx \;\; g(x) = \Delta x \cdot g(x_0) + \ldots$$

$$\int_{y_0}^{y_0 + \Delta y} dy \;\; g(y) = \Delta y \cdot g(y_0) + \ldots$$

folgt bei Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in Δx und Δy

$$\oint d\underline{x} \; \underline{f}(\underline{x}) = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \left(- \frac{\partial f_x}{\partial y}\bigg|_{(x_0, y_0)} \right)$$

$$+ \Delta x \cdot \Delta y \cdot \frac{\partial f_y}{\partial x}\bigg|_{(x_0, y_0)}$$

$$= \underbrace{\Delta x \cdot \Delta y} \cdot \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \right)\bigg|_{(x_0, y_0)}$$

$= \Delta A$ (Fläche, die von der geschlossenen Kurve eingeschlossen wird)

$\Rightarrow$ Das Kurvenintegral verschwindet, wenn überall gilt:

$$\frac{\partial f_y}{\partial x} = \frac{\partial f_x}{\partial y}$$

<u>Satz</u>

Das Kurvenintegral um eine geschlossene Kurve, $\oint d\underline{x}\, \underline{f}(\underline{x})$, verschwindet für jede geschlossene Kurve $\underline{x}(\tau)$ mit $x \in \mathbb{D}$ ($\mathbb{D}$ ein einfach zusammenhängender Bereich), wenn für alle $x \in \mathbb{D}$ gilt:

$$\left.\frac{\partial f_i}{\partial x_j}\right|_{\underline{x}} = \left.\frac{\partial f_j}{\partial x_i}\right|_{\underline{x}} \quad \text{für beliebiges } i,j.$$

Bedeutung:

Verschwindet das Integral um jede geschlossene Kurve, so hängt der Wert des Kurvenintegrals nur von Anfangs- und Endpunkt ab.

Dann kann man mittels

$$F(\underline{x}_1) = F(\underline{x}_0) + \int\limits_{\underline{x}_0}^{\underline{x}_1} d\underline{x}\ \underline{f}(\underline{x})$$

$\uparrow$ Integration über eine beliebige Kurve von $\underline{x}_0$ nach $\underline{x}_1$

eine eindeutige Funktion $F(\underline{x}_1)$ konstruieren, die nur von $\underline{f}(\underline{x})$ und einem einzigen Wert $F(\underline{x}_0)$ abhängt.

Wegen

$$\int\limits_{\underline{x}_0}^{\underline{x}_1} d\underline{x}\ \mathrm{grad}(F) = \int\limits_0^1 d\tau \left\langle \frac{d\underline{x}}{d\tau} \middle| \mathrm{grad}(F) \right\rangle =$$

$$\int\limits_0^1 d\tau \sum_{i=1}^{n} \frac{dx_i}{d\tau} \left.\frac{\partial F}{\partial x_i}\right|_{x(\tau)} = \int\limits_0^1 d\tau\ \frac{dF}{d\tau} = F(\underline{x}_1) - F(\underline{x}_0)$$

gilt dabei

$$\mathrm{grad}(F) = \underline{f}(x).$$

Daher bezeichnet man dann $F(\underline{x})$ als Stammfunktion zu $\underline{f}(x)$.

($\Rightarrow$ PC: $F(\underline{x})$ ist eine Zustandsfunktion. Es gilt $dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i$, wobei mögliche $\underline{x}$ z.B. (p,T), (V,T) oder (V,S))

Betrachtung von Kurvenintegralen
für $\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \neq \frac{\partial f_j}{\partial x_i}$:

Zweidimensional:

Infinitesimale Flächen ΔA ($= \Delta x \cdot \Delta y$ für rechtwinkelige Bereiche)

$$\oint_{\text{Kurve um } \underline{x}_0} d\underline{x}\, \underline{f}(\underline{x}) = \Delta A \cdot \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \right) \Big|_{\underline{x}_0}$$

Zusammensetzen vieler kleiner Fläche ΔA $\Rightarrow$

$$\oint d\underline{x}\, \underline{f}(\underline{x}) = \sum_i \Delta A_i \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \right) \Big|_{\underline{x}_i}$$

$$= \iint_{\substack{\text{Fläche, die} \\ \text{von der Kurve} \\ \text{umschlossen wird}}} dx\, dy \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \right)$$

Dreidimensional:

Infinitesimaler Flächenvektor $\underline{\Delta A}$ senkrecht zur von der Kurve gegebenen Fläche

$$\oint d\underline{x}\, \underline{f}(\underline{x}) = \Delta A_x \left(\frac{\partial f_z}{\partial y} - \frac{\partial f_y}{\partial z} \right) + \Delta A_y \left(\frac{\partial f_x}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial x} \right) + \Delta A_z \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \right)$$

Definiere <u>Rotation</u>:

$$\mathrm{rot}(\underline{f}) = \underline{\nabla} \times \underline{f} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_z}{\partial y} - \frac{\partial f_y}{\partial z} \\ \frac{\partial f_x}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial x} \\ \frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \end{pmatrix}$$

Dann folgt für allgemeine Kurven

$$\underbrace{\oint}_{\text{Kurve}} d\underline{x}\, \underline{f}(\underline{x}) = \underbrace{\oint}_{\substack{\text{Fläche, die} \\ \text{von der Kurve} \\ \text{umschlossen} \\ \text{wird}}} d\underline{A}\; \mathrm{rot}(\underline{f}(\underline{x}))$$

(<u>Satz von Stokes</u>)

7.2. Differentialoperatoren

Bisher:

$$\mathrm{grad}(F) = \underline{\nabla} F = \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x_1} \\ \frac{\partial F}{\partial x_2} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\mathrm{rot}(\underline{f}) = \underline{\nabla} \times \underline{f} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_z}{\partial y} - \frac{\partial f_y}{\partial z} \\ \frac{\partial f_x}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial x} \\ \frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (\text{in 3D})$$

Dies legt nahe, einen <u>Differentialoperator</u>

$$\underline{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \underline{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (\text{in 3D})$$

einzuführen. Hier steht der Begriff <u>Operator</u> für eine Abbildung aus einem Funktionenraum in einen Funktionenraum.

Neben dem Gradient eines skalaren Feldes und der Rotation eines 3D-Vektorfeldes läßt sich dann entsprechend die <u>Divergenz</u> eines Vektorfeldes einführen:

$$\mathrm{div}(\underline{f}) = \langle \underline{\nabla} | \underline{f} \rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Skalarprodukt}}}{\underline{\nabla} \cdot \underline{f}}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f_i}{\partial x_i}$$

Außerdem der <u>Laplace-Operator</u>:

$$\Delta F = \mathrm{div}(\mathrm{grad}\ F) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i^2}$$

Analog zum Satz von Stokes kann man dann den <u>Satz von Gauß</u> herleiten:

$$\underset{\text{Oberfläche}}{\oint d\underline{A}}\ \underline{f}(\underline{x}) = \int dV\ \mathrm{div}(f(\underline{x}))$$

Volumen, das von der Oberfläche eingeschlossen wird

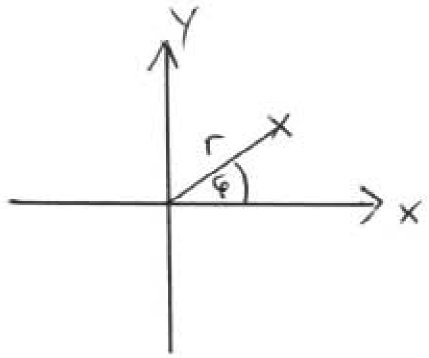
(Zerlegung des Oberflächenintegrals in kleine Volumina und Betrachtung der infinitesimalen Volumenintegrale → Übungen)

7.3. Koordinatentransformation

Bisher haben wir die Differential-operatoren in kartesischen Koordinaten betrachtet. Für viele Anwendungen in Chemie und Physik können aber andere Koordinatensysteme angemessener sein.

Beispiele:

Polarkoordinaten in 2D:



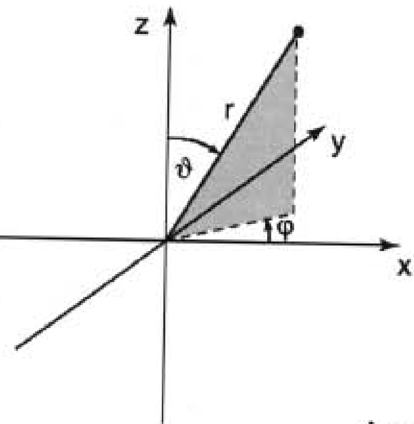
$$x = r\cos\varphi$$
$$y = r\sin\varphi$$

$$r = \sqrt{x^2+y^2}$$

$$\varphi = \arctan\varphi \begin{cases} \in [0,\pi] & \text{für } y \geq 0 \\ \in]\pi, 2\pi[& \text{für } y < 0 \end{cases}$$

Polarkoordinaten in 3D:

$$x = r\cos\varphi\sin\vartheta$$
$$y = r\sin\varphi\sin\vartheta$$
$$z = r\cos\vartheta$$



Allgemein:

neue Koordinaten u_i definiert durch

$x_j = x_j(u_1, u_2, \ldots, u_n)$

$u_i = u_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$

bekannt: Transformation von Volumenintegralen

$$\underbrace{\int}_{\text{Volumen}} d^n x \; f(\underline{x}) = \underbrace{\int}_{\text{Volumen}} d^n u \; \left|\det(\underline{\underline{J}})\right| \; f(\underline{x}(\underline{u}))$$

Jacobi-Matrix
$$\underline{\underline{J}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial u_1} & \frac{\partial x_1}{\partial u_2} & \cdots \\ \frac{\partial x_2}{\partial u_1} & \frac{\partial x_2}{\partial u_2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

bzw.
$$J_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial u_j}$$

Umrechnung von Differentialoperatoren:

$$\frac{\partial g(\underline{u}(\underline{x}))}{\partial x_i} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \cdot \left.\frac{\partial g}{\partial u_j}\right|_{\underline{u} = \underline{u}(\underline{x})}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial u_j}$$

(Da $\underline{u}(\underline{x})$ häufig eine komplizierte Funktion ist, sind Alternativen zur Berechnung von $\frac{\partial u_j}{\partial x_i}$ wünschenswert.)

$$\frac{\partial x_k}{\partial x_i} = \delta_{ki} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial x_k}{\partial u_j} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} J_{kj}$$

Also: $\delta_{ki} = \sum_{j=1}^{n} J_{kj} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \Rightarrow \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = J^{-1}_{ji} = J^{-1\,T}_{ij}$

Umrechnung von (kleinen) Abständen:

$$\underline{\Delta x} = \underline{x}(\underline{u} + \underline{\Delta u}) - \underline{x}(\underline{u})$$

$$= \left(\underline{x}(\underline{u}) + \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial \underline{x}}{\partial u_j} \cdot \Delta u_j + \dots\right) - \underline{x}(\underline{u})$$

$$\Rightarrow \Delta x_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial x_i}{\partial u_j} \Delta u_j = \sum_{j=1}^{n} J_{ij} \Delta u_j$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta x} = \underline{\underline{J}}\, \underline{\Delta u}$$

$$\| \underline{\Delta x} \|^2 = \langle \underline{\Delta x} \,|\, \underline{\Delta x} \rangle = \langle \underline{\underline{J}}\underline{\Delta u} \,|\, \underline{\underline{J}}\underline{\Delta u} \rangle = \underline{\Delta u}^T \underline{\underline{J}}^T \underline{\underline{J}}\, \underline{\Delta u}$$

metrischer Tensor: $\underline{\underline{g}} = \underline{\underline{J}}^T \underline{\underline{J}}$

$$g_{ij} = \sum_m \frac{\partial x_m}{\partial u_i} \frac{\partial x_m}{\partial u_j}$$

$$\Rightarrow \quad \|\Delta x\|^2 = \underline{\Delta u}^T \underline{\underline{g}} \, \underline{\Delta u}$$

$$= \sum_{i,j=1}^{n} g_{ij} \, \Delta u_i \, \Delta u_j$$

Beispiel: 2D-Polarkoordinaten

$$x = r \cos\varphi$$
$$y = r \sin\varphi$$

$$\Rightarrow \quad \underline{\underline{J}} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -r\sin\varphi \\ \sin\varphi & r\cos\varphi \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad \underline{\underline{g}} = \underline{\underline{J}}^T \underline{\underline{J}} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -r\sin\varphi & r\cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & -r\sin\varphi \\ \sin\varphi & r\cos\varphi \end{pmatrix}$$

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

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & r^2 \end{pmatrix}$$

$$\|\Delta x\|^2 = (\Delta r \;\; \Delta\varphi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & r^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta r \\ \Delta\varphi \end{pmatrix} = \Delta r^2 + r^2 \Delta\varphi^2$$

($\rightarrow$ Abstandsmessung in gekrümmten Räumen)

Mithilfe von $\underline{\underline{g}}^{-1}$ läßt sich auch $\underline{\underline{J}}^{-1}$ einfacher berechnen.

$$\underline{\underline{g}}^{-1} = \left(\underline{\underline{J}}^T \underline{\underline{J}}\right)^{-1} = \underline{\underline{J}}^{-1} \underline{\underline{J}}^{T\,-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{J}}^{-1} = \underline{\underline{g}}^{-1} \cdot \underline{\underline{J}}^T$$

Beispiel: 2D-Polarkoordinaten

$$\underline{\underline{J}}^{-1} = \underline{\underline{g}}^{-1} \cdot \underline{\underline{J}}^T = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & r^2 \end{pmatrix}^{-1}}_{= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/r^2 \end{pmatrix}} \cdot \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -r\sin\varphi & r\cos\varphi \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{J}}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\frac{1}{r}\sin\varphi & \frac{1}{r}\cos\varphi \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix} = \underline{\underline{J}}^{-1^T} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\frac{1}{r}\sin\varphi \\ \sin\varphi & \frac{1}{r}\cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}$$

Umrechnung des Laplace-Operators:

$$\Delta \psi(\underline{x}) = \frac{1}{\det(\underline{\underline{g}})} \sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial u_i}\left(\det(\underline{\underline{g}})\, g^{-1}_{ij} \frac{\partial}{\partial u_j} \psi(\underline{x}(\underline{u}))\right)$$

(ohne Herleitung)