VERGLEICH EINER GEMESSENEN ABHÄNGIGKEIT MIT DER LÖSUNG DER ENTSPRECHENDEN INTEGRALGLEICHUNG DURCH ABSCHÄTZUNG DER MAXIMALEN ABWEICHUNG OHNE NUMERISCHE BERECHNUNG DER LÖSUNG

J. J. VOGEL

J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1

Eingegangen am 3. Juni 1971

Der übliche Vorgang bei der Anwendung einer Differential- respektive Integralgleichung zur quantitativen Erläuterung einer gemessenen Abhängigkeit, d.h. das Eintragen der tabellierten Lösung der Gleichung in das Diagramm der gemessenen Abhängigkeit und Vergleichen beider Verläufe, wird in der vorliegenden Arbeit durch die Anwendung des Satzes ersetzt, der beweist, daß eine Lösung der Gleichung existiert, die von der gemessenen Abhängigkeit um einen kleineren Wert als ein gewisser Grenzwert abweicht. Die Ableitung wird für eine allgemeine Operatorengleichung mit einem Integral-Operator im Raum stetiger Funktionen durchgeführt. Der eigentliche Beweis wird auf den Beweis der Gültigkeit der abgeleiteten Ungleichungen für die gewählte Majorante und Minorante der gemessenen Kurve durch Einsetzen und Näherungsrechnung übergeführt. Zur Illustrierung wird der Fall einer schnellen Adsorption von großen Molekülen angeführt, die an einer ebenen Oberfläche durch mehrere Funktionsgruppen adsorbiert werden. Die Adsorption wird durch eine Isotherme vom Langmuirschen Typus bestimmt. Der Stofftransport zur Oberfläche erfolgt durch Diffusion.

Der erste Schritt zur Erläuterung des Versuches der quantitativen Theorie, die als partielle Differentialgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen formuliert zu werden pflegt (oder als äquivalente Integralgleichung), ist der Beweis, daß die Lösung der Gleichung und die gemessene Abhängigkeit annähernd übereinstimmen. Gewöhnlich geht man so vor, daß man die Gleichung löst, die berechneten Werte der Beziehung in das Diagramm der gemessenen Abhängigkeit einträgt und beide Verläufe vergleicht. Die numerische Berechnung der Lösung mancher Gleichungen ist jedoch schwierig, besonders bei Gleichungen, die mehrere Parameter in der Bedeutung von physikalischen oder geometrischen Konstanten haben. In solchen Fällen ist es unerläßlich, die Übereinstimmung zwischen Lösung und gemessener Abhängigkeit entweder mit Hilfe eines Computers zu beweisen, oder so vorzugehen, daß man mit Hilfe der Sätze der mathematischen Analysis die Existenz einer Lösung der Gleichung nachweist, die von der gemessenen Abhängigkeit nicht wesentlich abweicht. Der letztgenannte Vorgang wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Es ist die Gleichung gegeben:

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{w}\,; \quad \mathbf{x}, \mathbf{w} \in C^{+}(0, t')\,, \tag{1}$$

$C^{+}(0, t')$ ist ein teilweise geordneter Banach-Raum[1], die Elemente des Raumes sind reelle Funktionen $h(t)$, die im Intervall $\langle 0, t' \rangle$ stetig sind, die Operationen $\boldsymbol{h}_1 + \boldsymbol{h}_2$ und $\lambda \boldsymbol{h}$, wo λ eine reelle Zahl ist, sind in der üblichen Weise definiert, die teilweise Ordnung ist durch die Beziehung $\boldsymbol{h}_1 \leqq \boldsymbol{h}_2$ dann und nur dann definiert, wenn für jedes $t \in \in \langle 0, t' \rangle$ gilt $h_1(t) \leqq h_2(t)$, $\mathbf{x}$ ist die Lösung der Gleichung, $\mathbf{A}$ ein nichtlinearer Operator.

Weiter ist die gemessene Kurve $\tilde{\mathbf{x}}$ gegeben, für die ebenfalls $\tilde{\mathbf{x}} \in C^{+}(0, t')$ gilt. Die Kurve $\tilde{\mathbf{x}}$ kann zwischen zwei Kurven $\boldsymbol{u}_0$, $\mathbf{v}_0$ ebenfalls aus dem Raum $C^{+}(0, t')$ eingeschlossen werden, und es gilt somit:

$$\boldsymbol{u}_0 \leqq \tilde{\mathbf{x}} \leqq \mathbf{v}_0\,. \tag{2}$$

Gewöhnlich wählt man $\boldsymbol{u}_0$, $\mathbf{v}_0$ so, daß sie die Grenze der durch die zufälligen und systematischen Fehler verursachten maximalen Deformierung der Kurve $\tilde{\mathbf{x}}$ bilden, gegebenenfalls wählt man Kurven, die zwischen diesen Grenzen liegen.

Es ist nun die Aufgabe nachzuweisen, daß auch die Lösung der Gleichung (*1*) zwischen den Kurven $\boldsymbol{u}_0$ und $\mathbf{v}_0$ liegt, so daß

$$\boldsymbol{u}_0 \leqq \mathbf{x} \leqq \mathbf{v}_0 \tag{3}$$

ist. Wird die Gültigkeit der letzten Ungleichung erwiesen, so gilt für die Differenz zwischen der gemessenen Abhängigkeit $\tilde{\mathbf{x}}$ und der Lösung $\mathbf{x}$ der Gleichung (*1*):

$$\tilde{\mathbf{x}} - \mathbf{x} \leqq \mathbf{v}_0 - \boldsymbol{u}_0\,, \tag{4}$$

und im Raum $C^{+}(0, t')$ mit der Norm $\|h(t)\| = \max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |h(t)|$

$$\max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |\tilde{\mathbf{x}} - \mathbf{x}| \leqq \max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |\mathbf{v}_0 - \boldsymbol{u}_0|\,. \tag{5}$$

Der Beweis, daß die Lösung der Gleichung (*1*) im Intervall $\langle \boldsymbol{u}_0, \mathbf{v}_0 \rangle$ liegt, wird mit Hilfe des Existenzsatzes durchgeführt[1]:

Ist die Gleichung $\mathbf{x} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{w}$, $\mathbf{x}$, $\mathbf{w} \in B$ gegeben, wobei B ein teilweise geordneter Banach-Raum, G ein konvexes Gebiet ist, $\langle \boldsymbol{u}_0, \mathbf{v}_0 \rangle$ in G liegt, $\mathbf{A}$ ein nichtlinearer Operator ist, und gilt

1. $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$
$\mathbf{A}_1$ ist definiert in G, stetig, isoton in G,
$\mathbf{A}_2$ ist definiert in G, stetig, antiton in G,

2. $\boldsymbol{u}_0 \leqq \mathbf{A}_1\boldsymbol{u}_0 + \mathbf{A}_2\boldsymbol{v}_0 + \boldsymbol{w} \leqq \boldsymbol{v}_0\,, \quad \boldsymbol{v}_0 \geqq \mathbf{A}_1\boldsymbol{v}_0 + \mathbf{A}_2\boldsymbol{u}_0 + \boldsymbol{w} \geqq \boldsymbol{u}_0$

3. $\boldsymbol{u}_{n+1} = \mathbf{A}_1\boldsymbol{u}_n + \mathbf{A}_2\boldsymbol{v}_n + \boldsymbol{w}\,, \quad \boldsymbol{v}_{n+1} = \mathbf{A}_1\boldsymbol{v}_n + \mathbf{A}_2\boldsymbol{u}_n + \boldsymbol{w}$
$n = 0, 1, 2, \ldots$

4. für einige $n \geqq 0$ ist die Bildmenge kompakt,

dann hat die Gleichung $\boldsymbol{x} = \mathbf{A}\boldsymbol{x} + \boldsymbol{w}$ im Intervall $\langle \boldsymbol{u}_n, \boldsymbol{v}_n \rangle$, $n = 0, 1, \ldots$ die Lösung $\boldsymbol{x}$.

Die Anwendung des angeführten Satzes auf einen konkreten Fall ist nicht schwierig: Vor allem wählt man das Gebiet G, und zwar so, daß es für das durch die Gleichung (*1*) beschriebene Problem physikalisch annehmbar ist, und das Intervall $\langle \boldsymbol{u}_0, \boldsymbol{v}_0 \rangle$ so, daß es innerhalb des Gebietes G liegt und die angeführte physikalische Bedeutung hat.

Man beweist die Gültigkeit der Bedingung *1*; bei Integral-Operatoren ist dieser Beweis elementar.

Die Gültigkeit der Bedingung *2.* prüft man durch Einsetzen der berechneten Funktionen $\mathbf{A}_1\boldsymbol{u}_0$, $\mathbf{A}_2\boldsymbol{v}_0$, $\mathbf{A}_1\boldsymbol{v}_0$, $\mathbf{A}_2\boldsymbol{u}_0$ in die entsprechenden Ungleichungen. Im Hinblick darauf, daß es sich um den Beweis einer Ungleichung handelt, genügt es, eine annähernde Berechnung durchzuführen und die obere bzw. untere Fehlergrenze der Berechnung zu bestimmen.

Auch der Beweis der Gültigkeit der Bedingung *4.* ist für den Integral-Operator leicht: Ist der metrische Raum vollständig und total beschränkt, so ist er kompakt[2]. Da $\langle \boldsymbol{u}_0, \boldsymbol{v}_0 \rangle$ ein vollständiger metrischer Raum ist und für den Operator $\mathbf{A}$ in G die Bedingung *1.* des Existenzsatzes gilt, ist auch die Bildmenge $\{\boldsymbol{u} | \boldsymbol{u} = \mathbf{A}_1\boldsymbol{y} + \mathbf{A}_2\boldsymbol{z} + \boldsymbol{w}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z} \in \langle \boldsymbol{u}_0, \boldsymbol{v}_0 \rangle\}$ ein vollständiger metrischer Raum. Da für $\boldsymbol{y}, \boldsymbol{z} \in \langle \boldsymbol{u}_0, \boldsymbol{v}_0 \rangle$ das Integral $\mathbf{A}_1\boldsymbol{y} + \mathbf{A}_2\boldsymbol{z}$ existiert, existiert auch für jedes $\varepsilon > 0$ die entsprechende Definitionssumme Σ, so daß $\|\Sigma - (\mathbf{A}_1\boldsymbol{y} + \mathbf{A}_2\boldsymbol{z})\| < \varepsilon$ ist. Die Menge $\{\boldsymbol{u} | \boldsymbol{u} = \mathbf{A}_1\boldsymbol{y} + \mathbf{A}_2\boldsymbol{z} + \boldsymbol{w}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z} \in \langle \boldsymbol{u}_0, \boldsymbol{v}_0 \rangle\}$ ist also total beschränkt und nach dem Satz[2] und dem Existenzsatz kompakt. Es gilt somit die Beziehung (*4*) gegebenenfalls die Beziehung (*5*).

Illustrierendes Beispiel

Als Beispiele werden wir hier die Bedingungen des Existenzsatzes für die Integralgleichung ableiten, die der partiellen Differentialgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen äquivalent ist und folgenden Vorgang beschreibt: An einer ebenen Oberfläche werden Moleküle durch mehrere Adsorptionsstellen adsorbiert, die Adsorption verläuft nach der verallgemeinerten Langmuirschen Isotherme[3] und ist im Vergleich zur Diffusion, durch die der Stoff zur Oberfläche transportiert wird, sehr schnell. Der gesamte Vorgang kann folgendermaßen formuliert werden:

$$
\begin{gathered}
\partial c/\partial t = D(\partial^2 c/\partial s^2)\,, \\
t = 0\,, \quad s \geqq 0 : c = c^*\,, \quad \Theta = \Theta^*\,, \\
t > 0\,, \quad s = 0 : \quad D\Gamma_\mathrm{m}^{-1} \int_0^t (\partial c/\partial s)_\tau \,\mathrm{d}\tau = \Theta - \Theta^*\,, \quad \Theta^* < \Theta\,, \\
t > 0\,, \quad s = 0 : \quad \Theta(1 - \Theta)^{-p} = Kc\,, \\
t > 0\,, \quad s \to \infty : \quad c \to c^*\,.
\end{gathered} \tag{6}
$$

D ist der Diffusionskoeffizient, Γ die Oberflächenkonzentration des Adsorbates, Γ_m die Oberflächenkonzentration des Adsorbates bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche, Θ der sog. Bedeckungsgrad, der durch die Beziehung $\Theta = \Gamma/\Gamma_\mathrm{m}$ definiert ist, Θ^* der Bedeckungsgrad zur Zeit $t = 0$, K die Konstante der Langmuirschen Isotherme, c^* die Konzentration des der Adsorption unterliegenden Stoffes in der Lösung, p die Zahl der Stellen, durch die das adsorbierte Molekül an die Oberfläche gebunden wird.

Die Lösung des Hilfsproblems:

$$
\begin{gathered}
\partial \varphi/\partial t = D(\partial^2 \varphi/\partial s^2)\,, \\
t = 0, \quad s \geqq 0 : \quad \varphi = c^*\,, \\
t > 0\,, \quad s = 0 : \quad \int_0^t (\partial \varphi/\partial s)\,\mathrm{d}\tau = \psi(t)\,, \\
t > 0\,, \quad s \to \infty : \quad \varphi \to c^*\,,
\end{gathered} \tag{7}
$$

in welchem die im Intervall $(0, t'\rangle$ definierte Funktion $\psi(t)$ begrenzt und stetig ist, finden wir mit Hilfe der Laplace–Carson-Transformation[4]. Für $\varphi(t, 0)$ gilt

$$\psi(t) = (D\pi)^{-1/2} \int_0^t (t - \tau)^{-1/2} \left[c^* - \varphi(\tau, 0)\right] \mathrm{d}\tau\,. \tag{8}$$

Setzen wir $\psi(t) = (\Gamma_\mathrm{m}/D) \,.\, (\Theta - \Theta^*)$, $\varphi(t, 0) = \Theta/((1 - \Theta)^p)\,(1/K)$, so ist $\varphi(t, s) = c(t, s)$ und für Θ gilt:

$$\Theta(t) = b(t) - a \int_0^t (t - \tau)^{-1/2} \left[1 - \Theta(\tau)\right]^{-p} \Theta(\tau)\,\mathrm{d}\tau\,, \tag{9}$$

wobei

$$b(t) = \Theta^* + 2c^* D^{1/2} t^{1/2} \Gamma_\mathrm{m}^{-1} \pi^{-1/2}\,, \quad a = D^{1/2}[K\Gamma_\mathrm{m}\pi^{1/2}]^{-1} \tag{10}$$

ist. Die Lösung der Gleichung (9) suchen wir im Raum $C^+(0, t)$ innerhalb des Intervalles $\langle \mathbf{f}, \mathbf{g} \rangle$, wo $f(t) = \Theta^*$, $g(t) = 1$ für jedes $t \in \langle 0, t' \rangle$ ist. Die Norm wird in der Form $\|h(t)\| = \max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |h(t)|$ gewählt.

Die Menge G ist so gewählt, daß sie das Innere des Intervalls $\langle \mathbf{f}, \mathbf{g} \rangle$ darstellt. Da $\langle \mathbf{f}, \mathbf{g} \rangle$ eine teilweise geordnete Menge ist, ist G konvex.

Wenn wir die gleiche Symbolik wie im Existenzsatz benützen, so ist für jedes $t \in \langle 0, t' \rangle$, für jedes $\mathbf{y} \in G$

$$\mathbf{A}_1 \mathbf{y} = 0\,, \tag{11}$$

$$\mathbf{A}_2 \mathbf{y} = -a \int_0^t (t - \tau)^{-1/2} \left[1 - y(\tau)\right]^{-p} y(\tau)\, \mathrm{d}\tau\,. \tag{12}$$

Daß der Operator $\mathbf{A}_2$ in G antiton ist, folgt direkt aus der Definition: ist $\mathbf{y}_1 \leqq \mathbf{y}_2$, so ist $\mathbf{y}_1/(1 - \mathbf{y}_1)^p \leqq \mathbf{y}_2/(1 - \mathbf{y}_2)^p$ und somit für $t \in \langle 0, t' \rangle$ ist $\mathbf{A}_2\mathbf{y}_1 \geqq \mathbf{A}_2\mathbf{y}_2$.

Die Fréchet-Ableitung des Operators $\mathbf{A}_2$

$$\mathbf{A}_2'(\mathbf{y})\, \boldsymbol{h} = -a \int_0^t (t - \tau)^{-1/2}\, h(\tau)\, (1 - y(\tau) + p\, y(\tau))\, \left[1 - y(\tau)\right]^{-(p+1)} \mathrm{d}\tau \tag{13}$$

existiert für jedes $\mathbf{y} \in G$, der Operator ist also in G stetig[1]. Die Kompaktheit der Bildmenge ist deutlich.

Gilt weiter

$$\boldsymbol{u}_0 \leqq b(t) - a \int_0^t (t - \tau)^{-1/2}\, v_0(\tau) \left[1 - v_0(\tau)\right]^{-p} \mathrm{d}\tau \leqq \mathbf{v}_0\,, \tag{14}$$

$$\mathbf{v}_0 \geqq b(t) - a \int_0^t (t - \tau)^{-1/2}\, u_0(\tau) \left[1 - u_0(\tau)\right]^{-p} \mathrm{d}\tau \geqq \boldsymbol{u}_0\,, \tag{15}$$

so liegt die Lösung von $\boldsymbol{\Theta}$ der Gleichung (9) im Intervall $\langle \boldsymbol{u}_0, \mathbf{v}_0 \rangle$.

Da auch die gemessene Kurve $\tilde{\Theta}$ in diesem Gebiet liegt, kann der Schluß gezogen werden:

$$|\tilde{\boldsymbol{\Theta}} - \boldsymbol{\Theta}| \leqq \mathbf{v}_0 - \boldsymbol{u}_0\,, \tag{16}$$

$$\max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |\tilde{\boldsymbol{\Theta}} - \boldsymbol{\Theta}| \leqq \max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |\mathbf{v}_0 - \boldsymbol{u}_0|\,. \tag{17}$$

Von den Konstanten in Gleichung (6) beziehungsweise (9): Θ^*, Γ_m, c^*, D, K, p wurde im Vorangehenden angenommen, daß sie bekannt sind. Für die in der Einleitung gestellte Aufgabe genügt es jedoch, nur die physikalisch annehmbaren Intervalle dieser Konstanten zu kennen und den Beweis der Existenz der Lösung nur für einige Werte aus diesen Intervallen durchzuführen.

Den Gültigkeitsbeweis der Bedingungen *1.* und *4.* des Existenzsatzes I für die gegebene Gleichung führen wir für die angeführten physikalisch annehmbaren Intervalle nur bei der Ableitung der Ungleichungen (*14*), (*15*) durch. Der eigentliche Beweis, daß die Lösung und die gemessene Kurve in demselben Intervall liegen, reduziert sich auf das Einsetzen der gewählten Majorante und Minorante in die abgeleiteten Ungleichungen und die Prüfung ihrer Gültigkeit. Dabei genügt es, die Berechnung der entsprechenden Operatorausdrücke näherungsweise durchzuführen, hier konkret die Integrale durch die Summen zu ersetzen. Dem Experimentator, der mit den Grundbegriffen der Funktionalanalysis nicht vertraut ist, wird es genügen, sich mit der Formulierung des partiellen Problems (*6*), mit den Ungleichungen (*14*), (*15*), deren Gültigkeit er prüfen soll, und mit der Schlußfolgerung (*17*) bekannt zu machen.

Handelt es sich um die Berechnung der Kurve Θ, zum Beispiel zur Demonstrierung ihrer Form, so ist es möglich, die Gleichung der Kurve Θ mit Hilfe eines Computers zu berechnen; die Gleichung (*3*) des Existenzsatzes kann als Algorithmus für das entsprechende Rechenprogramm benützt werden.

LITERATUR

1. Collatz L.: *Funktionalanalysis und numerische Mathematik.* Springer, Berlin-Göttigen-Heidelberg 1964.
2. Alexandroff P. S.: *Einführung in die Mengenlehre und die Theorie der reellen Funktionen.* Berlin 1956.
3. Gileadi E.: *Electrosorption.* Plenum Press, New York 1967.
4. Ditkin V. A., Kuznecov P. I.: *Příručka operátorového počtu.* Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1954.

Übersetzt von H. Bažantová.