

ЛЮДМИЛА ВИКТОРОВНА САХАРОВА

кандидат технических наук, доцент кафедры общенаучных дисциплин, Ростовский филиал Морской государственной академии им. адмирала Ф. Ф. Ушакова (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)
L_Sakharova@mail.ru

«ВОЛНОВОЕ» АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФОКУСИРОВАНИЯ

Статья посвящена асимптотическому анализу математической модели изоэлектрического фокусирования (ИЭФ) в так называемых «аномальных» режимах. Математическим описанием задачи ИЭФ водного раствора амфолитов является интегро-дифференциальная задача, состоящая из N дифференциальных уравнений, одного алгебраического уравнения и N интегральных уравнений. Графики аналитических концентраций амфолитов (так называемые профили амфолитов), являющиеся решениями задачи, в обычных режимах имеют вид стандартных гауссовских кривых. В «аномальных» режимах, при высоких плотностях тока J , имеет место нарушение гауссовского распределения: на вершинах графиков появляются «плато», расширяющиеся при увеличении J . Поскольку гауссовский закон распределения случайных величин является одним из важнейших и наиболее употребительных в математической физике, его нарушение представляет серьезный научный интерес. Не является ли гауссовское распределение частным случаем некоего «гипергауссовского», более общего распределения? Какая формула выражает это распределение? В настоящей работе получено асимптотическое решение задачи ИЭФ, устанавливающее вид негауссовского распределения концентраций в «аномальных» режимах. Применение метода перевала к интегро-дифференциальной задаче позволяет представить ее решение в виде экспоненциальной функции со степенным («волновым») рядом в показателе. Асимптотическими методами математической физики установлено, что для каждого значения плотности тока J имеется конечное число членов ряда, обладающих существенным вкладом в сумму ряда; остальными слагаемыми можно пренебречь в силу их малости. В частности, для равномерного распределения амфолитов решение представляет собой экспоненциальную функцию с конечным числом четных степеней $(x - x_k)^{2l}$ в показателе, причем величины l увеличиваются при возрастании плотности тока J . Известно, что «плато» на вершине графика функции $\exp(-x^{2k})$ тем шире, чем больше значение l в показателе функции. Проведенный анализ объясняет поведение профилей концентраций в «аномальных» режимах и указывает формулу, являющуюся обобщением гауссовского решения для жесткой интегро-дифференциальной задачи ИЭФ.

Ключевые слова: интегро-дифференциальная задача, гауссовская функция, «волновой» ряд

ВВЕДЕНИЕ

Изоэлектрическое фокусирование является одним из наиболее употребительных методов фракционирования и анализа биохимических смесей [8]. При одномерном ИЭФ в естественных градиентах pH в электролитическую камеру (ЭК), представляющую собой цилиндр длиной l и радиусом r , помещается раствор амфолитов (амфотерных аминокислот, обладающих высокой буферной емкостью). Для каждого амфолита известны его коэффициенты миграции μ_k , константы диссоциации $K_1^{(k)}$, $K_2^{(k)}$, а также общие количества m_k , $k = 1, 2, \dots, N$. Температура T внутри ЭК считается постоянной. Под действием электрического тока плотности J в ЭК формируется неоднородная по pH среда. Картина при этом остается неизменной в любом осевом сечении ЭК; вследствие этого все рассматриваемые величины являются функциями одной перемен-

ной x , ось которой параллельна оси цилиндра. Разделяемые компоненты при некоторых значениях pH имеют нулевую скорость миграции и фокусируются в соответствующих областях ЭК. Соответствующие точки $x = x_k$ называются изоэлектрическими точками.

Для математического описания системы ИЭФ традиционно используются концентрация ионов водорода $H(x)$ и аналитические концентрации амфолитов $\xi_k(x)$, $k = 1, 2, \dots, N$; данные функции являются решениями одномерной задачи, достаточно сложной для исследования как аналитическими, так и численными методами [1], [2]. Нами было предложено преобразование задачи ИЭФ к более компактному и удобному для исследования виду [3], [5]. Установлено, что указанные функции могут быть найдены из формул:

$$\xi_k(x) = c_k(x)\phi_k(\psi), \quad (1)$$

$$H = k_w \exp(\psi), \quad (2)$$

$$\phi_k(\psi) = \delta_k + ch(\psi - \psi_k), \quad (3)$$

где $k_w = 10^{-7}$ – константа автодиссоциации воды; c_k , ψ – вспомогательные функции, являющиеся решением интегро-дифференциальной задачи, состоящей из N дифференциальных уравнений, одного алгебраического уравнения и N интегральных уравнений:

$$\varepsilon \frac{dc_k}{dx} \frac{1}{c_k} = \frac{\phi'_k(\psi) J}{\phi_k(\psi) \sigma}, \quad (4)$$

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \mu_k c_k \left(\phi'_k(\psi) - \frac{(\phi'_k(\psi))^2}{\phi_k(\psi)} \right) + 2k_w \mu ch(\psi - \psi_0), \quad (5)$$

$$\sum_{k=1}^n c_k \phi'_k(\psi) + 2k_w sh\psi = 0, \quad (6)$$

$$\int_0^l c_k(x) \phi_k(\psi) dx = M_k, \quad M_k = \frac{m_k}{2\pi r^2}, \quad (7)$$

где $\varepsilon = RT/F$ – стандартный электрохимический параметр (величины R , T и F – соответственно универсальная газовая постоянная, температура и число Фарадея); ψ_k , d_k , ψ_0 , μ – известные константы, связанные с электрохимическими параметрами посредством формул:

$$\psi_k = \frac{1}{2} \ln(K_1^{(k)} K_2^{(k)} / k_w^2), \quad \delta_k = \frac{1}{2} \sqrt{K_1^{(k)} / K_2^{(k)}},$$

$$\psi_0 = \frac{1}{2} \ln(\mu_{OH} / \mu_H), \quad \mu = \sqrt{\mu_H \mu_{OH}},$$

(значения ψ_k соответствуют изоэлектрическим точкам амфолитов).

Основоположниками математической теории ИЭФ [8] была построена базовая математическая модель, согласно которой распределение концентрации амфолитов определяется стандартной функцией плотности гауссовского распределения. Гауссовские кривые для концентраций амфолитов получены при компьютерном моделировании ИЭФ многими авторами [7], [8], [9], [10], однако ими же в ряде случаев было получено искажение гауссовского распределения, получившее название «аномальных» режимов

ИЭФ [7], [9], [10]. В «аномальных» режимах, наблюдаемых, как правило, при высоких плотностях тока, профили концентраций амфолитов утрачивают сходство с плотностью гауссовского распределения. На вершинах профилей при достижении некоторой критической плотности тока появляются «плато», расширяющиеся при увеличении плотности тока. Нами также были зафиксированы «аномальные» режимы при численном решении соответствующей интегро-дифференциальной задачи [3], [4], [5] (рис. 1).

Математический аспект трансформации гауссовского распределения в «платообразное» в «аномальных» режимах остался за рамками работ [7], [9], [10], являющихся прикладными электрохимическими исследованиями. Не является ли гауссовское распределение частным случаем некоего «гипергауссовского», более общего распределения? Какая формула выражает это распределение? Вопрос представляет серьезный научный интерес, поскольку гауссовский закон распределения случайных величин является одним из важнейших и наиболее употребительных в математической физике. На этот вопрос отвечает настоящая работа, в которой асимптотическими методами математической физики (в частности, методом перевала) построена так называемая «волновая» асимптотика решения, являющаяся обобщением гауссовской функции для задачи ИЭФ при высоких плотностях тока.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ В ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

Для дополнительного преобразования задачи ИЭФ нами была введена в рассмотрение новая функция:

$$a_k = c_k \phi_k(\psi), \quad (8)$$

формально совпадающая с функцией концентрации $\zeta_k(x)$. Символ a_k обозначает асимптотическое решение задачи, обладающее условиями непрерывности на отрезке и бесконечной дифференцируемости в окрестности изоэлектрической точки.

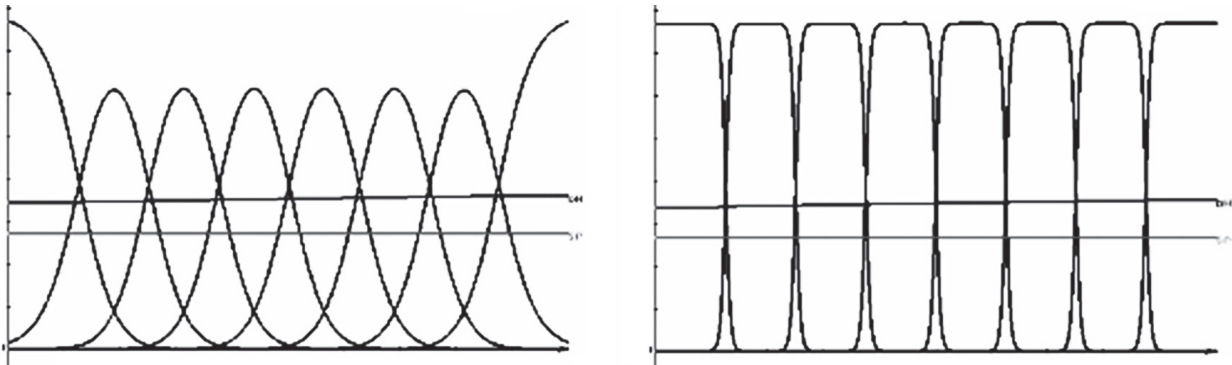


Рис. 1. Трансформации классических гауссовских кривых в «платообразные» в «аномальных» режимах ИЭФ

Путем введения в рассмотрение новой функции

$$\theta_k = \phi'_k / \phi_k = sh(\psi - \psi_k)(\delta_k + ch(\psi - \psi_k))^{-1} \quad (9)$$

система (4)–(7) может быть приведена к виду:

$$\frac{da_k}{dx} \frac{1}{a_k} = \frac{\lambda J}{\sigma} \theta_k + \frac{d\psi}{dx} \theta_k, \quad (10)$$

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \mu_k a_k \frac{d\theta_k}{d\psi} + 2k_w \mu ch(\psi - \psi_0), \quad (11)$$

$$\sum_{k=1}^n a_k \theta_k + 2k_w sh\psi = 0, \quad (12)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{\lambda J}{\sigma} \left(\sum_{k=1}^n a_k \theta_k^2 \right) \left(\sum_{k=1}^n a_k \left(\theta_k^2 + \frac{d\theta_k}{d\psi} \right) + 2k_w ch\psi \right)^{-1}. \quad (13)$$

Действительно, подстановка функции a_k из (8) в уравнение (4) с учетом (9) сводит уравнение (8) к виду (10). Подстановка функций a_k и θ_k в уравнение (6) трансформирует его в уравнение (12). Наконец, дифференцирование уравнения (6) с последующей подстановкой в него da_k/dx из (10) позволяет получить уравнение (13).

Непосредственное интегрирование уравнения (10) позволяет установить, что его решение может быть представлено в форме:

$$a_k(x) = a_k(0) \frac{\phi_k(\psi)}{\phi_k(\psi(0))} \exp \left(\lambda J \int_0^x \frac{\theta_k}{\sigma} dx \right). \quad (14)$$

При подстановке формулы (14) в интегральное условие (7) с учетом формулы (8) получим интегральное уравнение:

$$\frac{a_k(0)}{\phi_k(\psi(0))} \int_0^l \phi_k(x) \exp \left(\lambda J \int_0^x \frac{\theta_k}{\sigma} dx \right) dx = m_k. \quad (15)$$

Поскольку $\lambda = F/RT \approx 38,915$, то при больших значениях плотности тока J к уравнению (15) применим классический метод перевала. В соответствии с методом перевала [6], если для интеграла

$$F(\lambda) = \int_a^b f(x) \exp(\lambda S(x)) dx$$

выполнены условия: λ есть большой параметр; $I = [a, b]$ – конечный отрезок; $f(x)$, $S(x) \in C(I)$; $\max S(x)$ достигается только в одной точке x_0 ; $f(x)$, $S(x) \in C^\infty$ в окрестности точки x_0 ; $S^{(j)}(x_0) = 0$, $1 \leq j \leq 2m-1$ и $S^{(2m)}(x_0) \neq 0$, $m \geq 1$, то при $\lambda \rightarrow \infty$ главный член асимптотики имеет вид:

$$F \sim \Gamma \left(-m \right) \left(-m S^{(2m)}(x_0) \right)^{1/2m} \lambda^{-1/2m} \exp(\lambda S(x_0)) (f(x_0) + O(\lambda^{-1/2m})).$$

Действительно, метод перевала применим к интегралу в левой части уравнения (15) в случае переобозначений:

$$s_k(x) = \int_0^x \frac{\theta_k}{\sigma} dx. \quad (16)$$

Как следует из (3), (11), (16), если $a_k \in C^\infty[0, l]$, то $f(x)$, $s_k(x) \in C^\infty[0, l]$, то есть функции удовлетворяют условиям гладкости, допускающим применение к ним метода перевала. Формально параметр λJ входит также в функцию s , находящуюся под интегралом. Однако в действительности функция s , соответствующая проводимости ЭК, ограничена, как следует из исследования задачи ИЭФ методом касательных [5] (установлено, что функции a_k ограничены сверху некоторыми расчетными константами). Найдем критическую точку функции (16), используя соотношения (3) и (9): $s'_k(x) = 0$, $sh(\psi - \psi_k) = 0$, $\psi = \psi_k$, а значит, экстремум достигается в изоэлектрической точке $x = x_k$. Кроме того,

$$s''_k(x) = \frac{\theta'_k}{\sigma} \psi'_x - \theta_k \frac{\sigma'}{\sigma^2}, \quad s''_k(x_k) = \frac{\theta'_k(\psi_k)}{\sigma(x_k)} \psi'_x(x_k). \quad (17)$$

Ясно, что $s''_k(x_k) \neq 0$, $s''_k(x_k) < 0$, а это означает, что $x = x_k$ является точкой максимума. Применение метода перевала к уравнению (15) дает формулу:

$$a_k(x) = m_k \phi_k(x) (\phi_k(x_k)) \sqrt{-\frac{2\pi}{s''_k(x_k) \lambda J}} + O((\lambda J)^{-1})^{-1} \exp \left[\lambda J \left(\int_0^x \frac{\theta_k}{\sigma} dx - \int_0^{x_k} \frac{\theta_k}{\sigma} dx \right) \right]. \quad (18)$$

Положив в формуле (18) $x = x_k$, получим, что функция $a_k \in C^\infty[0, l]$, являющаяся асимптотическим решением дифференциального уравнения (10), в окрестности изоэлектрической точки $\psi = \psi_k$ может быть представлена в экспоненциальной форме:

$$a_k(x) = a_k(x_k) \frac{\phi_k(\psi)}{\phi_k(\psi_k)} \exp[\lambda J S_k(x)], \quad (19)$$

$$S_k(x) = \int_0^x \frac{\theta_k}{\sigma} dx - \int_0^{x_k} \frac{\theta_k}{\sigma} dx. \quad (20)$$

ПОЛУЧЕНИЕ АСИМПТОТИКИ $\psi_x^{(n)}(x_k)$

Как следует из формул (19), (20), для построения асимптотического решения задачи необходимо в первую очередь получить асимптотику функции $\psi(x)$. Рассмотрим формулу (13) в окрестности изоэлектрической точки. Оценим вклад отдельных сомножителей формулы в ее порядок по λJ . Примем допущение, вытекающее из вида профилей концентраций в «аномальных» режимах (рис. 1): вклад слагаемых с сомножителями a_i , $i \neq k$ в суммы уравнений (10)–(13) пренебрежимо мал по сравнению со вкладом слагаемых, содержащих сомножители a_{k-1} , a_{k+1} , в том числе

$$\sum_{k=1}^n a_k \theta_k^2 \approx a_{k-1} \theta_{k-1}^2 + a_{k+1} \theta_{k+1}^2. \quad (21)$$

Очевидно, что, поскольку $x_{k-1} < x_k < x_{k+1}$, то

$$a_{k-1}(x_k) = a_{k-1}(x_{k-1}) \frac{\phi_{k-1}(\psi_k)}{\phi_{k-1}(\psi_{k-1})} \exp[\lambda J S_{k-1}(x_k)], \quad (22)$$

$$S_{k-1}(x_k) = \int_0^{x_k} \frac{\theta_{k-1}}{\sigma} dx - \int_0^{x_{k-1}} \frac{\theta_{k-1}}{\sigma} dx = \int_{x_{k-1}}^{x_k} \frac{\theta_{k-1}}{\sigma} dx, \quad (23)$$

$$a_{k+1}(x_k) = a_{k+1}(x_{k+1}) \frac{\phi_{k+1}(\psi_k)}{\phi_{k+1}(\psi_{k+1})} \exp[\lambda J S_{k+1}(x_k)], \quad (24)$$

$$S_{k+1}(x_k) = \int_0^{x_k} \frac{\theta_{k+1}}{\sigma} dx - \int_0^{x_{k+1}} \frac{\theta_{k+1}}{\sigma} dx = - \int_{x_k}^{x_{k+1}} \frac{\theta_{k+1}}{\sigma} dx. \quad (25)$$

Преобразуем интеграл (23). Выполним замены: $\frac{x - x_{k-1}}{x_k - x_{k-1}} = t$, $\frac{\psi - \psi_{k-1}}{\psi_k - \psi_{k-1}} = u$, ($\psi_{k+1} < \psi_k < \psi_{k-1}$), $x = (x_k - x_{k-1})t + x_{k-1}$, $dx = (x_k - x_{k-1})dt$. Получим интеграл:

$$S_{k-1}(x_k) = -(x_k - x_{k-1}) \int_0^1 \frac{sh((\psi_{k-1} - \psi_k)u)}{\delta_{k-1} + ch((\psi_{k-1} - \psi_k)u)} \cdot \frac{dt}{\sigma((x_k - x_{k-1})t + x_{k-1})}. \quad (26)$$

Аналогично преобразуем интеграл (25):

$$S_{k+1}(x_k) = -(x_{k+1} - x_k) \int_0^1 \frac{sh((\psi_k - \psi_{k+1})v)}{\delta_{k+1} + ch((\psi_k - \psi_{k+1})v)} \cdot \frac{dy}{\sigma(x_{k+1} - (x_{k+1} - x_k)y)}. \quad (27)$$

В соответствии с (23), (25) введем обозначения:

$$S_{k-1}(x_k) = -\beta_{k-1}, \quad S_{k+1}(x_k) = -\beta_{k+1}. \quad (28)$$

Как следует из (26), (27), $\beta_{k-1} > 0$, $\beta_{k+1} > 0$. Тогда с учетом (22), (24), (28) соотношение (21) может быть переписано в виде:

$$\begin{aligned} \Phi(\psi_k) &= a_{k-1}(x_k) \theta_{k-1}^2(\psi_k) + a_{k+1}(x_k) \theta_{k+1}^2(\psi_k) = \\ &= a_{k-1}(x_{k-1}) \theta_{k-1}^2(\psi_k) \alpha_{k-1} \exp(-\lambda J \beta_{k-1}) + \\ &+ a_{k+1}(x_{k+1}) \theta_{k+1}^2(\psi_k) \alpha_{k+1} \exp(-\lambda J \beta_{k+1}), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\alpha_{k-1} = \frac{\phi_{k-1}(\psi_k)}{\phi_{k-1}(\psi_{k-1})}, \quad \alpha_{k+1} = \frac{\phi_{k+1}(\psi_k)}{\phi_{k+1}(\psi_{k+1})}. \quad (30)$$

Как следует из (29),

$$\Phi(\psi_k) = O(\exp(-\lambda J \beta)), \quad \beta = \min(\beta_{k-1}, \beta_{k+1}). \quad (31)$$

Формула (13) приводит к оценке:

$$\psi'_x(x_k) \approx -\frac{\lambda J(1 + \delta_k)}{\sigma(x_k)} \cdot \frac{\Phi(\psi_k)}{a_k(x_k)}. \quad (32)$$

В случае, если достигнут аномальный режим, $a_k(x_k) = a_k^0$ [5], и оценка (32) приобретает форму:

$$\psi'_x(x_k) \approx -\lambda J \frac{(1 + \delta_k)}{\sigma(x_k)} \cdot A_{k,2}(\lambda J),$$

$$\begin{aligned} A_{k,2}(\lambda J) &= \frac{a_{k-1}^0}{a_k^0} \theta_{k-1}^2(\psi_k) \alpha_{k-1} \exp(-\lambda J \beta_{k-1}) + \\ &+ \frac{a_{k+1}^0}{a_k^0} \theta_{k+1}^2(\psi_k) \alpha_{k+1} \exp(-\lambda J \beta_{k+1}). \end{aligned} \quad (33)$$

Следовательно, на основании (31) и (33)

$$\psi'_x(x_k) = O(\lambda J \cdot \exp(-\lambda J \beta)). \quad (34)$$

Отсюда с учетом формул (3), (17), (20), (33) в аномальном режиме справедлива следующая асимптотическая оценка:

$$S''(x_k) \approx -\frac{\lambda J}{\sigma^2(x_k)} \cdot A_{k,2}(\lambda J). \quad (35)$$

С учетом уравнений (13) и (35) оценим производную $\psi''_x(x_k)$. Опуская объемные и тривиальные дифференциальные и алгебраические преобразования, можно записать следующую формулу:

$$\psi''_x(x_k) \approx -\frac{(\lambda J)^2(1 + \delta_k)}{a_k(x_k) \sigma^2(x_k)} \sum_{k=1}^n a_k(x_k) \theta_k^3(\psi_k). \quad (36)$$

На основании (36) применением метода математической индукции получим следующую оценку:

$$\psi_x^{(n)}(x_k) = -\frac{(\lambda J)^n(1 + \delta_k)}{a_k(x_k) \sigma^n(x_k)} \sum_{k=1}^n a_k(x_k) \theta_k^{n+1}(\psi_k). \quad (37)$$

Асимптотическая оценка слагаемых в формуле (37) с учетом сделанного допущения приводит к формулам:

$$\psi_x^{(n)}(x_k) \approx -(\lambda J)^n \frac{(1 + \delta_k)}{\sigma^n(x_k)} \cdot A_{k,n+1}(\lambda J),$$

$$\begin{aligned} A_{k,n+1}(\lambda J) &= \frac{a_{k-1}^0}{a_k^0} \theta_{k-1}^{n+1}(x_k) \alpha_{k-1} \exp(-\lambda J \beta_{k-1}) + \\ &+ \frac{a_{k+1}^0}{a_k^0} \theta_{k+1}^{n+1}(x_k) \alpha_{k+1} \exp(-\lambda J \beta_{k+1}), \end{aligned} \quad (38)$$

а значит, верна следующая асимптотическая оценка:

$$\psi_x^{(n)}(x_k) = O((\lambda J)^n \exp(-\lambda J \beta)). \quad (39)$$

УТВЕРЖДЕНИЕ

В «аномальном» режиме в окрестности изоэлектрической точки $\psi = \psi_k$ решение задачи (10)–(13) имеет вид экспоненциальной функции с рядом в показателе:

$$a_k(x) = a_k^0 \frac{\phi_k(\psi)}{\phi_k(\psi_k)} \exp\left(-\sum_{n=2}^{\infty} \frac{(\lambda J)^n}{\sigma^n(x_k)} \cdot \frac{(x - x_k)^n}{n!} A_k(\lambda J)\right), \quad (40)$$

где $A_k^{n+1}(\lambda J)$ определено формулой (38).

Доказательство. На первом этапе на основе формулы Лейбница и равенства (9) получена общая формула для n -й производной функции $S_k(x)$, определенной формулами (19), (20):

$$S_k^{(n)}(x_k) \approx \left(\frac{\theta_k}{\sigma} \right)_x^{(n-1)} \Big|_{x=x_k} = (\theta_k)_x^{(n-1)} \sigma^{-1} + \dots + C_{n-1}^1 (\theta_k)_x^{(n-2)} (\sigma^{-1})' + \dots + C_{n-1}^1 (\theta_k)_x' (\sigma^{-1})^{(n-1)} \Big|_{x=x_k}. \quad (41)$$

На втором этапе с учетом уравнения (11) и асимптотических оценок (34) и (39) применением метода математической индукции была получена следующая асимптотическая оценка:

$$\sigma^{(n)}(x_k) = O((\lambda J)^n \exp(-\lambda J \beta)). \quad (42)$$

На третьем этапе на основании формул (37), (41), (42) был сделан вывод, что $S_k^{(n)}(x_k)$ в окрестности изоэлектрической точки имеет порядок старшей производной $\psi^{(n-1)}$ по λJ : $S_k^{(n)}(x_k) \approx \psi_x^{(n-1)}(x_k) \theta_k'(x_k) / \sigma(x_k)$. Следовательно, на основании формулы (37) справедлива оценка:

$$S_k^{(n)}(x_k) \approx -\frac{(\lambda J)^{n-1}}{\sigma^n(x_k)} A_{k,n}(\lambda J). \quad (43)$$

На четвертом этапе функция $S_k(x)$ была представлена в виде стандартного ряда Тейлора, коэффициенты которого были рассчитаны с использованием формулы (43). После подстановки ряда в формулы (19), (20) была получена требуемая формулировка (40).

«ВОЛНОВАЯ» АСИМПТОТИКА ДЛЯ СЛУЧАЯ РАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Случай так называемого равномерного распределения характеризуется равномерным шагом по константам диссоциации и изоэлектрическим точкам, а также «классическим» гауссовским видом профилей концентраций. В этом случае, как следует из (3): $\psi_{k-l} - \psi_k = \psi_k - \psi_{k+l} = \Delta\psi$, $x_k - x_{k-l} = x_{k+l} - x_k = \Delta x$, $d_{k-l} = d_{k+l} = d_k$. На основании формул (26), (27), (28) $\beta_{k-1} = \beta_{k+1}$, $\alpha_{k-1} = \alpha_{k+1}$. Кроме того, $a_{k-1}^0 = a_k^0 = a_{k+1}^0 = a_0$. Как следует из формул (9) и (34), для равномерного распределения $\psi \theta_{k-l} = \theta_{k+l}$, а значит,

$$S_k^{(2n-1)}(x_k) = 0,$$

$$S_k^{(2n)}(x_k) = -(\lambda J)^{2n-1} \frac{2\alpha_{k-1}\theta_{k-1}^{2n}(x_k)}{\sigma^{2n}(x_k)} \exp(-\lambda J \beta_{k-1}).$$

Следовательно, для равномерного распределения формула (40) принимает вид:

$$a_k(x) = a_0 \frac{\phi_k(\psi)}{\phi_k(\psi_k)} \exp\left(-2\alpha_{k-1} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(\lambda J)^{2n} \exp(-\lambda J \beta_{k-1})}{\sigma^{2n}(x_k)(2n)!} (x-x_k)^{2n} \theta_{k-1}^{2n}(x_k)\right), \quad (44)$$

Введем в рассмотрение обозначение для общего члена ряда в показателе экспоненты (44):

$$u_n(x, \lambda_0) = \frac{(\lambda_0)^{2n} \exp(-\lambda_0 \beta_{k-1})}{\sigma^{2n}(x_k)(2n)!} (x-x_k)^{2n} \theta_{k-1}^{2n}(x_k), \quad \lambda_0 = \lambda J.$$

Применением стандартной теории числовых и функциональных рядов нами были доказаны следующие свойства данного ряда (который далее будем называть волновым).

1. Ряд сходится абсолютно при любых конечных значениях x и λ_0 . Действительно, в силу наличия факториала в знаменателе

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{u_{n+1}(x, \lambda_0)}{u_n(x, \lambda_0)} \right| = \frac{\lambda_0^2 (x-x_k)^2 \theta_{k-1}^2(\psi_k)}{\sigma^2(x_k)(2n+1)(2n+2)} = 0 < 1,$$

значит, волновой ряд сходится при любых конечных значениях x и λ_0 .

2. Функция $u_n(x, \lambda_0)$ по параметру λ_0 представляет собой асимметричную волну (рис. 2), наибольшее значение которой равно:

$$u_n(x, \lambda_0^{\max}) = u_n\left(x, \frac{n}{\beta_{k-1}}\right) = \frac{(2n)^{2n}}{\beta_{k-1}^{2n}} \cdot e^{-2n} \cdot \frac{(x-x_k)^{2n} \theta_{k-1}^{2n}(\psi_k)}{\sigma^{2n}(x_k)(2n)!}.$$

Действительно, максимум функции $f_n(\lambda_0) = (\lambda_0)^{2n} \exp(-\lambda_0 \beta)$, входящей в $u_n(x, \lambda_0)$ в качестве множителя, находится в точке $M(n/\beta, (n/\beta)^n)$, откуда и вытекает свойство.

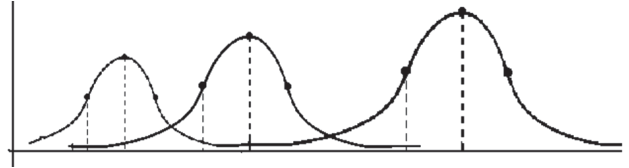


Рис. 2. Схематический чертеж взаимного расположения графиков функций $f_{2n}(\lambda_n)$

3. Для любого значения параметра λ_0 существует конечное число «волн» $u_n(x, \lambda_0)$, таких, что $|u_n(x, \lambda_0)| > \varepsilon$, где ε – любое сколь угодно малое число. Действительно, пусть $\lambda_0^{n,n+k}$ – значение λ , при котором пересекаются n -я и $(n+k)$ -я волны. Тогда на основании простейших алгебраических преобразований, метода математической индукции и асимптотической формулы Стирлинга получим, что $\lim_{n \rightarrow \infty} u_n(x, \lambda_0^{n,n+k}) = 0$.

Таким образом, исследование свойств рядов показало, что для каждого значения плотности тока J имеется конечное число членов ряда, обладающих существенным вкладом в сумму ряда; остальными слагаемыми можно пренебречь в силу их малости. Как следует из формулы (44), функция a_k , являющаяся решением жесткой задачи ИЭФ для равномерного распределения в окрестности изоэлектрической точки, представляет собой экспоненциальную функцию с конечным числом четных степеней $(x-x_k)^{2l}$ в показателе, величины l увеличиваются при возрастании плотности тока J . Между тем «плато» на вершине профиля функции $\exp(-x^{2k})$ тем шире, чем больше значение l в показателе функции. Проведенный анализ объясняет поведение профилей концентраций в «аномальных» режимах и указывает формулу, являющуюся обобщением гауссовского решения для жесткой интегро-дифференциальной задачи ИЭФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабский В. Г., Жуков М. Ю., Юдович В. И. Математическая теория электрофореза: Применение к методам фракционирования биополимеров. Киев: Наукова думка, 1983. 202 с.
2. Жуков М. Ю. Массоперенос электрическим полем. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского гос. ун-та, 2005. 216 с.
3. Сахарова Л. В. Исследование механизма трансформации гауссовского распределения концентраций при аномальных режимах изоэлектрического фокусирования // Известия высших учебных заведений. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. 2012. № 1. С. 30–36.
4. Сахарова Л. В. Критерий выхода системы изоэлектрического фокусирования в «аномальный» режим // Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та. 2012. № 3 (21). С. 38–42.
5. Сахарова Л. В. Численный анализ интегро-дифференциальной задачи изоэлектрического фокусирования в «гипергауссовских» режимах // Вестник Тюменского гос. ун-та. Физ.-мат. науки. 2012. № 4. С. 137–144.
6. Федорюк М. В. Метод перевала. М.: Наука, 1977. 268 с.
7. Thormann W., Mosher R. A. High-resolution computer simulation of the dynamics of isoelectric focusing using carrier ampholytes: The post-separation stabilizing phase revisited // Electrophoresis. 2002. № 23. P. 1803–1814.
8. Righetti P. G. Isoelectric focusing: Theory, Methodology and Application. Elsevier Biomedical Press. N. Y.; Oxford: Elsevier, 1983. 386 p.
9. Thormann W., Mosher R. A. High-resolution computer simulation of the dynamics of isoelectric focusing using carrier ampholytes: Focusing with concurrent electrophoretic mobilization is an isotachophoretic process. Research Article // Electrophoresis. 2006. № 27. P. 968–983.
10. Zilberstein G. V., Baskin E. M., Bukshpan Sh. Parallel processing in the isoelectric focusing chip // Electrophoresis. 2003. № 24. P. 3735–3744.

Sakharova L. V., Branch of Admiral Ushakov Maritime State University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

“WAVE” ASYMPTOTIC SOLUTION OF ISOELECTRIC FOCUSING PROBLEM

The article is concerned with asymptotic analysis of Isoelectric Focusing (IEF) mathematical model in the so-called “anomalous” regimen. The integro-differential problem is a mathematical description of the IEF problem. It consists of N differential equations, algebraic equations, and N integral equations. Solutions of the problem are analytical concentrations of ampholytes. Its graphics (so-called profiles of ampholytes) in trivial regimen have the form of the Gaussian curves. In “anomalous” regimen, under high current densities of J , a breakdown of the Gaussian distribution takes place. The “plates” on the tops of the graphics appear and widen with the increase of J . As long as Gaussian distribution is one of the most important laws of mathematical physics, its breakdown constitutes an essential scientific interest. Is the Gaussian distribution a partial case of a more common distribution? What formula is expressed in its distribution? In the present article the asymptotic solution of the IEF problem is obtained. It establishes the form of the non-Gaussian distribution by concentrations in the “anomalous” regimen. The application of the saddle-point method to the integro-differential problem allows provision of its solution in the form of exponent with the power (“wave”) series in the exponent. By means of asymptotic methods it is established that for each value of J (current density) only a finite number has essential contribution to the sum of the series. Remaining terms are negligible as infinitesimal terms. For the uniform distribution of ampholytes the solution is an exponential function with finite number by even degrees $(x-x_k)^{2l}$ in exponential. The magnitude l is increased under magnification of the current density J . It is known, that “the plate” on the top of the graphics by function $\exp(-x^2k)$ widens with high values of l in exponential. The developed analysis explains the behavior of profiles in “anomalous” regimen. It indicates the formula, which is a generalization of Gaussian distribution for integro-differential IEF problem.

Key words:: integro-differential problem; Gaussian function; “wave” series

REFERENCES

1. Bab'skij V. G., Zhukov M. Yu., Yudovich V. I. Mathematical theory of electrophoresis: application to the methods of fractionation by biopolymeric [Matematicheskaya teoriya elektroforeza: Primenenie k metodam fraktsionirovaniya biopolimerov]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1983. 202 p.
2. Zhukov M. Yu. Massoperenos elektricheskim polem [Mass transport by the electric field]. Rostov-on-Don, Izd-vo Rost. Gos. Un-ta, 2005. 216 p.
3. Sakharova L. V. Investigation of Transformation Mechanism of the Gaussian Distribution with Anomalous Concentrations of Isoelectric Focusing Models [Issledovaniye mekhanizma transformatsii gaussovskogo raspredeleniya kontsentratsiy pri anomal'nykh rezhimakh izoelektricheskogo fokusirovaniya]. Izvestiya vysshikh ychebnykh zavedeniy. Sev.-Kavk. Region. Estestvennye nauki. 2012 № 1. P. 30–36.
4. Sakharova L. V. The investigation of “hyper-gaussian” regimen by integro-differential problem of isoelectric focusing by means of numerical methods [Chislenniy analiz integro-differentsial'noy zadachi izoelektricheskogo fokusirovaniya v “gipergaussovskikh” rezhimakh] // Vestnik Tyumenskogo gos. un-ta. Fiz.-mat. nauki. 2012. № 4. P. 137–144.
5. Sakharova L. V. The criterion of transformation of isoelectric focusing system to the “anomalous” regimen by asymptotic methods [Kriteriy vykhoda sistemy izoelektricheskogo fokusirovaniya v anomal'nyy rezhim]. Vector nauki Tol'yatinskogo gos. un-ta. № 3 (21). 2012. P. 38–42.
6. Fedoryuk M. V. Metod perevala [Saddle-point method]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 268 p.
7. Thormann W., Mosher R. A. High-resolution computer simulation of the dynamics of isoelectric focusing using carrier ampholytes: The post-separation stabilizing phase revisited // Electrophoresis. 2002. № 23. P. 1803–1814.
8. Righetti P. G. Isoelectric focusing: Theory, Methodology and Application. Elsevier Biomedical Press. N. Y.; Oxford, Elsevier, 1983. 386 p.
9. Thormann W., Mosher R. A. High-resolution computer simulation of the dynamics of isoelectric focusing using carrier ampholytes: Focusing with concurrent electrophoretic mobilization is an isotachophoretic process. Research Article // Electrophoresis. 2006. № 27. P. 968–983.
10. Zilberstein G. V., Baskin E. M., Bukshpan Sh. Parallel processing in the isoelectric focusing chip // Electrophoresis. 2003. № 24. P. 3735–3744.

Поступила в редакцию 11.10.2012