

УДК 541.64:539.2

## СТАТИСТИКА ЯДЕРНЫХ ПОР НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ

© 2003 г. В. С. Шорин

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского”  
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 28.02.2002 г.  
Принята в печать 15.07.2002 г.

Рассмотрена классическая задача о распределении круглых пор одинакового диаметра на одной поверхности трековой мембраны. Методом имитационного моделирования получены вероятности перекрытия  $W_m(P)$  ядерных пор с кратностью  $m < 32$  в области пористости  $P < 0.30$  и найдены аналитические формулы для их аппроксимации. Получен вклад отдельных конфигураций мультипор с кратностью  $m < 7$  и их аналитическое описание.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка полимерных мембран нового поколения с целенаправленно формируемой структурой является актуальной научно-технической задачей [1]. В ней важное место отводится трековым мембранам на основе промышленных полимерных пленок из ПЭТФ и ПК [2, 3]. Требования высокой химической и термической стойкости привели к созданию трековых мембран на основе ПП, ПИ, полиэтиленнафталата и сополимера тетрафторэтилена с этиленом (Ф-40, Tefzel) [4]. Успехи в разработке микро- и ультрафильтрационных полимерных трековых мембран с прогнозируемой структурой каналов вновь обратили внимание на стохастическую природу образования пор на поверхности трековой мембраны, вызывающую появление мультипор (комплексов из перекрывающихся пор), которые из-за их размеров могут заметно изменить прогнозируемые фильтрационные свойства мембран [5–7]. В работе [8] детально изучена статистическая модель двойных и тройных перекрытий круглых пор на одной поверхности мембранны с произвольной пористостью. Плотность распределения  $N_0$  случайных центров пор одинакового диаметра  $d$  предполагается однородной по площади выбранного участка мембранны (квадрат со стороной  $L$ ). Поры образуются под действием пучка ионов, падающих нормально к поверхности

мембранны. В основе модели лежит понятие площади “охранной зоны”  $S_m^G$  мультипоры кратности  $m$ , которая определяется [7] как площадь геометрической фигуры, образованной пересечением  $m$  кругов радиуса  $d$  вокруг центров пор, составляющих мультипору. Для единичной поры очевидно  $S_1^G = 4S_1$ , где  $S_1 = \pi d^2/4$  – площадь единичной поры.

Мультипоры различаются не только по кратности перекрытий, но и по форме конфигураций, которые имеют разные линейные размеры и по-разному влияют на селективность фильтрации. Число конфигураций резко возрастает с увеличением кратности  $m$ . Для триплетов возможны две конфигурации: “цепочка” (*ch*), когда имеются крайние (неперекрытые между собой) поры и центральная пора (перекрывающая соседние) и “полный триплет” (*fl*), у которого все поры перекрыты друг с другом. Каждой конфигурации соответствует своя площадь охранной зоны  $S_3^G$ . Среднее значение случайной величины  $S_m^G$  для дуплетов и триплетов почти не зависит от пористости, поэтому ее значение при нулевой пористости явилось важным параметром, на котором были сделаны приближенные оценки величин при-

E-mail: shorin@ippe.obninsk.ru (Шорин Владимир Сергеевич).

веденной вероятности  $w_m^i$  для  $i$ -й конфигурации в виде [8]

$$w_m^i = W_m^i \lambda^{1-m} = a_m^i \exp(-\lambda \gamma_m^i), \quad (1)$$

где  $W_m^i$  – вероятность обнаружения  $i$ -й конфигурации мультипоры кратности  $m$ ,  $\lambda = 4P$ ,  $\gamma_m^i = \langle S_{mi}^G \rangle / 4S_1$ ,  $\gamma_1 = 1$ ,  $\gamma_2 = 1 + 3\sqrt{3}/4\pi = 1.4135$ ,  $a_1 = a_2 = 1$ ,  $\gamma_3^{ch} = 1.92475$ ,  $\gamma_3^{fl} = 1.60419$ ,  $a_3^{ch} = 0.61943$ ,  $a_3^{fl} = 0.29288$ . Взвешенное среднее значение величины  $\gamma_3$  для триплетных пор равно 1.825. Для квадратных пор  $\langle \gamma_2 \rangle = 7/16 = 0.4375$ . Точность аппроксимации более 4% при  $P = 0.45$  и резко возрастает для малых  $P$ .

Распространение аналитического подхода на мультипоры большей кратности  $m$  вызывает трудности, возрастающие с увеличением  $m$ . Поэтому основным методом исследования свойств мультипор большей кратности является компьютерное моделирование. В работе [6] проведено моделирование картины перекрытий строго ориентированных пор квадратной формы и предложена формула для величин  $W_m$  ( $W_m < 0.03$  и  $m > 2$ ) в виде распределения Пуассона

$$W_m(S) = [(\lambda_m)^{m-1} / (m-1)!] \exp(-\lambda_m), \quad (2)$$

где  $\lambda_m = \epsilon_m \lambda$ ,  $\epsilon_m = 0.285m + 0.43$ . Вопрос о применимости этих результатов к случаю круглых пор оставался открытым, тем более что процесс формирования мультипор относится к классу неординарных дискретных марковских процессов и поэтому не является пуассоновским. В настоящей работе получены вероятности появления мультипор кратности  $m > 3$  и их зависимости от пористости и типа конфигураций.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ МУЛЬТИПОР И ИХ КОНФИГУРАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ

Для анализа конфигурации мультипоры полезно ввести матрицу связи пор в мультипоре,  $(i, j)$ -й элемент которой равен единице, если  $i$ -я и  $j$ -я поры перекрыты, и нулю – в противоположном случае. Сумма элементов в строке  $l_i$  дает полное число перекрытий (связей)  $i$ -й поры со всеми остальными, сумма строк – полное число связей  $L_m$ . Для мульти-

поры кратности  $m$  минимальная величина  $L_m$  соответствует “цепочки” и равна  $2(m-1)$ , максимальная величина  $L_m$  соответствует “полному мультиплету” и равна  $m(m-1)$ . Схематически мультипору можно описать набором  $l_i$ -чисел  $\{l_1 l_2 \dots l_m\}$ : схема “полного триплета” имеет вид {222} и  $L_3 = 6$ , схема “цепочки” – {121} и  $L_3 = 4$ . Для квартета ( $m = 4$ ) имеется шесть конфигураций: два состояния с  $L_4 = 6$  – “цепочка” {1221} и “звезда” {1311}, два состояния с  $L_4 = 8$  – “кольцо” {2222} и “треугольник” {2231} – соединение триплета с синглетом, одно состояние с  $L_4 = 10$  – “неполный квартет” {2332} (соединение двух триплетов) и одно состояние с  $L_4 = 12$  – “полный квартет” {3333}, где все поры перекрываются. Число конфигураций резко возрастает с повышением кратности  $m$ . Для  $m = 4$  имеется шесть, для  $m = 5$  – девятнадцать, для  $m = 6$  – 64 конфигураций.

Трудности сортировки мультипор по их кратности  $m$  при моделировании быстро нарастают с увеличением числа разыгрываемых историй. Поэтому результаты сортировки были получены усреднением по сериям из 4000 историй ( $d/L < 0.01$ ). Полное число упавших на поверхность мембранны ионов  $N_0 = 6.4 \times 10^7 - 2 \times 10^8$  в зависимости от пористости  $P$ . Расчеты проводили в области величин  $P = 0.05 - 0.3$ . Компьютерная программа позволяла сортировать мультипоры по  $L$ -состояниям и по отдельным конфигурациям (“цепочка”, “кольцо” и “полный мультиплет”) для всех  $m$ . Для сохранения быстродействия программы полный анализ конфигураций ограничивался триплетами и квартетами. В заданном диапазоне пористости и флюенса ионов наибольшая кратность наблюдаемых мультипор составляла  $m = 32$ . Вероятность обнаружения мультипоры кратности  $m$  вычисляли как

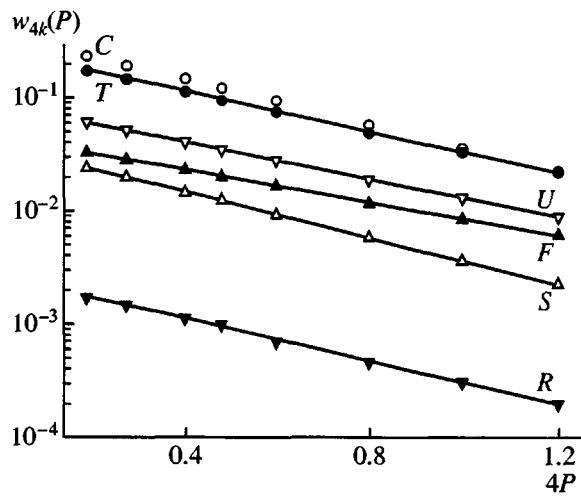
$$W_m = m N_m / N_0 \quad (3)$$

( $N_m$  – полное число мультипор кратности  $m$ ). Предполагается, что случайная величина  $N_m$  подчиняется распределению Пуассона, и ее дисперсия равна ее среднему значению, что позволяет оценить ошибки  $\sigma_m^i(P)$  величин  $w_m^i(P)$ .

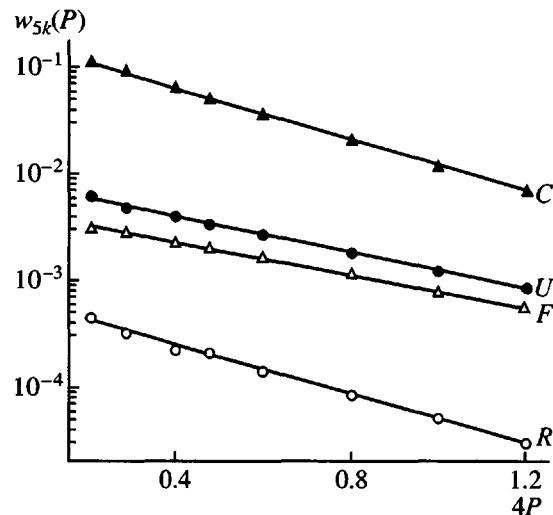
### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Расчеты для отдельных конфигураций мультипор

На рис. 1–3 показана зависимость рассчитанных величин  $w_m(P)$  от пористости  $P$  для отдельных конфигураций мультипор. Анализ проведен для



**Рис. 1.** Приведенные вероятности  $w_{4k}(P)$  появления конфигураций ( $C = \{1221\}$ ,  $T = \{1322\}$ ,  $U = \{2332\}$ ,  $F = \{3333\}$ ,  $S = \{1311\}$ ,  $R = \{2222\}$ ) мультипор кратности  $m = 4$  в зависимости от пористости  $P$ . Сплошные линии – результат аппроксимации по формуле (1).



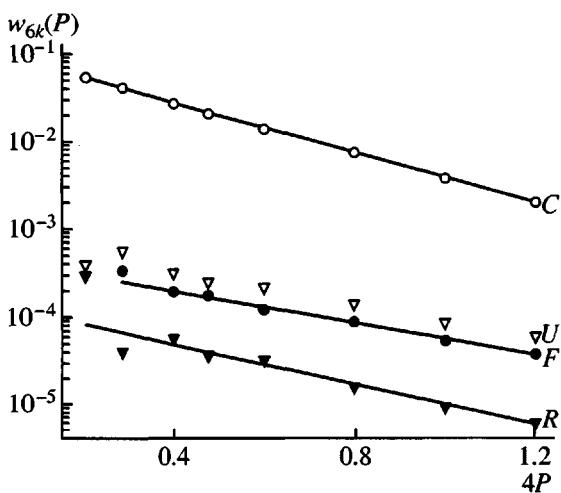
**Рис. 2.** Приведенные вероятности  $w_{5k}(P)$  появления конфигураций ( $C = \{12221\}$ ,  $U = \{34443\}$ ,  $F = \{44444\}$ ,  $R = \{22222\}$ ) мультипор кратности  $m = 5$  в зависимости от пористости  $P$ . Сплошные линии – результат аппроксимации по формуле (1).

всех конфигураций квартетов и четырех конфигураций мультипор кратности  $m = 5, 6$ . Эти зависимости хорошо описываются соотношением (1). Оптимальные параметры подгонки  $a_m^i$  и  $\gamma_m^i$  приведены в табл. 1. Там же даны критерии  $\chi_n^2$  качества подгонки

$$\chi_n^2 = (n - 2)^{-1} \sum_{j=1}^n [w_m(\lambda_j) - \tilde{w}_m(\lambda_j)/\sigma_m^j]^2, \quad (4)$$

где  $n$  – число аппроксимируемых точек,  $\tilde{w}_m(\lambda_j)$  – аппроксимирующая функция (1). Величины  $\chi_n^2$  (табл. 1) в среднем близки к единице, что указывает на универсальный характер соотношения (1), полученного ранее в рамках аналитического подхода для дуплетов и триплетов. Поэтому параметры  $\gamma_m^i$  можно рассматривать как приведенные эффективные площади “охранной зоны” для конфигурации мультипоры кратности  $m$  (в единицах  $\pi d^2$ ). В табл. 2 сравнивается вес конфигураций квартетов, вычисленный из коэффициентов  $a_m^i$ , и вес, полученный прямым моделированием квартетных пор ( $N_4 = 4 \times 10^7$ ) с помощью функций распределения расстояний между центрами пор для случая “нулевой пористости”. Согласие между данными следует считать удовлетворительным, поскольку

параметры  $a_m^i$  получены из условия наилучшего описания вероятностей  $w_4(P)$  во всем диапазоне пористости, причем наибольшую точность имеют данные на верхней его границе. Имеется определенная зависимость параметров  $a_m^i$  и  $\gamma_m^i$  от кратности  $m$  (рис. 4, 5): параметр  $a_m^i$  обнаруживает экспоненциальную зависимость от  $m$  (рис. 4),



**Рис. 3.** Приведенные вероятности  $w_{6k}(P)$  появления конфигураций ( $C = \{122221\}$ ,  $U = \{455554\}$ ,  $F = \{555555\}$ ,  $R = \{222222\}$ ) мультипор кратности  $m = 6$  в зависимости от пористости  $P$ . Сплошные линии – результат аппроксимации по формуле (1).

**Таблица 1.** Оптимальные параметры  $a_m$  и  $\gamma_m^i$  подгонки приведенных вероятностей  $w_m^i(P)$  для отдельных конфигураций мультипор кратности  $m$

Конфигурация	$a_m$	$\gamma_m^i$	$\chi^2$
$m = 4$			
$C = \{1221\}$	0.3647(5)	2.342(2)	0.52
$S = \{1311\}$	0.0386(2)	2.394(6)	0.79
$R = \{2222\}$	0.00267(4)	2.183(20)	3.57
$T = \{2231\}$	0.2594(4)	2.097(2)	2.01
$U = \{2232\}$	0.08834(23)	1.927(3)	0.95
$F = \{3333\}$	0.04498(15)	1.688(4)	1.43
$m = 5$			
$C = \{12221\}$	0.1953(7)	2.793(4)	2.26
$R = \{22222\}$	0.00071(4)	2.63(6)	0.80
$U = \{34443\}$	0.00898(21)	1.99(7)	0.59
$F = \{44444\}$	0.00471(8)	1.780(17)	0.70
$m = 6$			
$C = \{122221\}$	0.0996(8)	3.238(9)	0.52
$R = \{222222\}$	0.00014(3)	2.64(19)	0.54
$U = \{455554\}$	0.00076(5)	2.08(7)	0.95
$F = \{555555\}$	0.00044(4)	2.02(8)	1.22
$m = 7$			
$C = \{1222221\}$	0.0477(9)	3.65(2)	0.77

Примечание.  $\chi^2$  – критерий подгонки.

параметр  $\gamma_m^i$  линейно возрастает с увеличением  $m$  (рис. 5). Для “цепочки” получено  $\gamma_m^i = 0.9881 + 0.4513(m - 1)$ , что дает значения  $\gamma_2 = 1.44$  и  $\gamma_3^{ch} = 1.89$ , близкие к теоретическим величинам. Заметим, что графики “полных” мультипор и “цепочек” пересекаются вблизи  $m = 2$ .

#### Расчеты средних вероятностей $w_m(P)$

Результаты моделирования усредненных по конфигурациям приведенных вероятностей обнаружения мультипор  $w_m$  в диапазоне кратности  $m = 2-11$  приведены на рис. 6 в диапазоне  $P = 0.05-0.30$ . Оказывается, что средние величины  $w_m(P)$  также следуют соотношению (1), подтверждая его универсальность. В то же время они заметно (до 30%) расходятся с оценками для пор квадратной формы [6], особенно для  $m > 8$ , т.е. формула (2) может быть использована лишь для грубых оценок.

Полученные методом наименьших квадратов оптимальные параметры  $a_m$  и  $\gamma_m$  и их ошибки приведены в табл. 3. Хотя величины  $\chi_m^2$  оказываются довольно большими (особенно для малых  $m$ ), тем не менее наибольшие отклонения не превышали 2% (статистическая точность данных для триплетов лучше 0.1%). С ростом  $m$  величины  $\chi_m^2$  резко уменьшаются, т.е. с быстрым увеличением числа конфигураций соотношение

$$w_m = \sum_i c_{mi} w_m^i = a_m \exp(-\lambda \gamma_m) \quad (5)$$

( $c_{mi}$  – вес  $i$ -й конфигурации) становится все более точным. Параметры  $\gamma_m$  являются приведенными эффективными площадями “охранной зоны” для мультипор кратности  $m$ . Они несколько отличаются

**Таблица 2.** Веса отдельных конфигураций для квартетных пор при “нулевой” пористости

Конфигурация					
$\{1221\}$	$\{1311\}$	$\{2222\}$	$\{2231\}$	$\{2332\}$	$\{3333\}$
0.4667(2)	0.04133(6)	0.00367(2)	0.3224(2)	0.1092(1)	0.05678(8)
0.4566(7)	0.0483(2)	0.00334(5)	0.3248(5)	0.1106(3)	0.0563(2)

Примечание. Первая строка – прямое моделирование, нижняя – результат аппроксимации. Ошибки величин указаны в скобках.

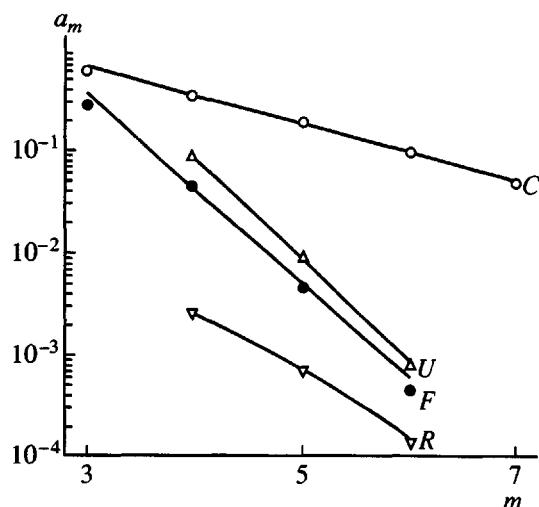


Рис. 4. Оптимальные параметры  $a_m$  для отдельных конфигураций  $C, F, R, U$  мультипор в зависимости от кратности  $m$ .

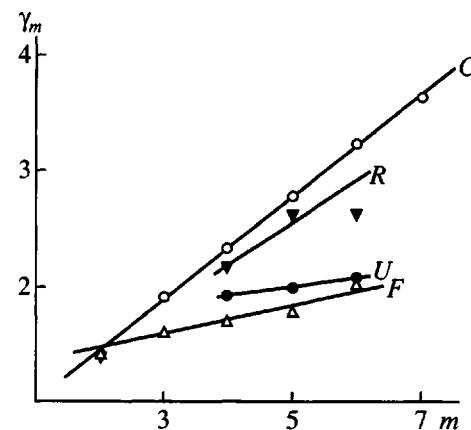


Рис. 5. Эффективные приведенные площади мультипор  $\gamma_m^i$  для отдельных конфигураций  $C, F, R, U$  в зависимости от кратности  $m$  мультипор.

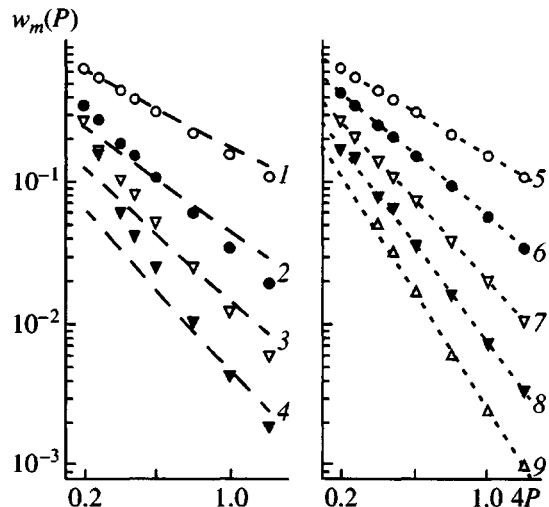


Рис. 6. Приведенные вероятности  $w_m(P)$  появления мультипор кратности  $m$  в зависимости от пористости  $P$ , пунктирные линии – результат аппроксимации по формулам (1), (5); штриховая линия – оценка (2) для квадратных пор [6].  $m = 4$  (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4), 3 (5), 5 (6), 7 (7), 9 (8) и 11 (9).

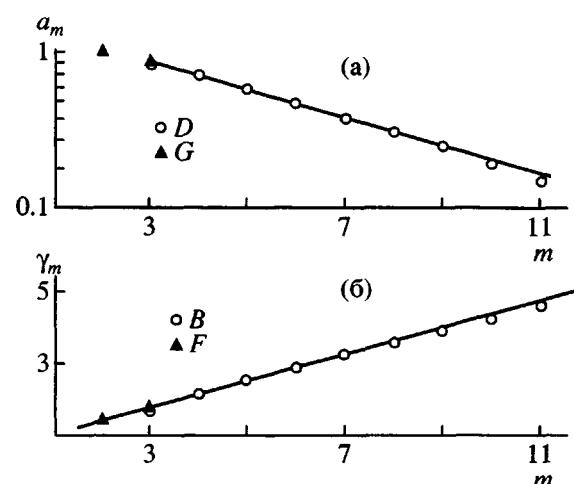


Рис. 7. Оптимальные параметры  $a_m$  (а) и эффективные приведенные площади мультипор  $\gamma_m$  (б) в зависимости от кратности  $m$ .  $B, D$  – результаты моделирования,  $F, G$  – теоретические оценки. Прямые – результаты аппроксимации по формулам (6), (7).

ются от теоретических величин для дуплетов и триплетов, как и параметры  $a_m$ . Однако в данном случае эти принципиальные различия не существенны.

На рис. 7 приведена зависимость оптимальных параметров  $a_m$  и  $\gamma_m$  от кратности  $m$ . Параметр  $a_m$ , так же, как и для отдельных конфигураций, обна-

руживает экспоненциальную зависимость от  $m$ , а именно

$$a_m = \alpha \exp(-\beta(m-2)) \quad (6)$$

При малых  $m$  это соотношение дает близкое описание теоретических величин для дуплетов и

**Таблица 3.** Результаты аппроксимации моделюемых величин  $w_m(\lambda)$  функциями (1) методом наименьших квадратов

$m$	$\gamma_m$	$a_m$	$\chi_n^2$	$m$	$\gamma_m$	$a_m$	$\chi_n^2$
3	1.794(4)	0.91231*	151	3	1.775(7)	0.8961(4)	34.5
4	2.151(6)	0.7905(9)	22.5	5	2.521(2)	0.689(1)	11.6
6	2.878(4)	0.594(2)	4.1	7	3.231(5)	0.507(3)	2.1
8	3.60(1)	0.443(5)	0.73	9	3.97(2)	0.385(6)	2.2
10	4.29(2)	0.319(7)	2.3	11	4.67(3)	0.253(8)	4.3

Примечание. Расчетные ошибки параметров  $a_m$  и  $\gamma_m$  приведены в скобках.  $\chi_n^2$  – критерий подгонки (4).

\* Расчет проведен при фиксированном теоретическом значении параметра  $a_m$ .

триплетов. Параметр  $\gamma_m$  хорошо описывается линейной функцией в виде

$$\gamma_m = c + b(m - 1) \quad (7)$$

Его значения для дуплетов и триплетов также близки к теоретическим величинам.

Установление закономерностей (6)–(7) поведения вероятностей образования мультипор кратности  $m < 12$  позволило провести глобальную подгонку параметров  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c$ ,  $b$  методом наименьших квадратов для массива  $W_m(P)$  из 125 точек на плоскости  $(m, P)$ , в которой учитывались мультипоры кратности  $m < 32$ . При минимальной величине

$\chi_n^2 = 7.15$  (наибольшие отклонения наблюдались для малых величин  $m$  и не превышали 2.5%) были получены следующие значения параметров:  $\alpha = 1.0255(7)$ ,  $\beta = 0.13365(46)$ ,  $c = 1.0318(13)$ ,  $b = 0.37163(46)$ , т.е. отличие параметра  $\alpha = a_2$  от асимптотической величины составляет 2.6%, а параметра  $c = \gamma_1$  – соответственно 3.2%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана компьютерная модель, использующая метод Монте–Карло, для анализа распределения мультипор по их кратности перекрытия и по отдельным конфигурациям на одной поверхности трековой мембранны. Модель позволила получить вероятности обнаружения  $W_m(P)$  мультипор с кратностью  $m < 32$  в области пористости мембранны  $P = 0.05\text{--}0.30$  при полном числе ионов  $6.4 \times 10^7\text{--}2 \times 10^8$ . Приведенные вероятности  $w_m(P)$  можно аппроксимировать простыми аналитичес-

кими формулами, которые согласуются с точными решениями статистической модели [8] для двойных и тройных пор и опираются на понятие средней эффективной площади “охранной зоны” мультипоры. Получены вероятности наблюдения отдельных конфигураций мультипор, таких как “цепочки”, “кольца” и “полный мультиплет”, с кратностью  $m < 7$  и их аналитическое описание. Таким образом, решена классическая задача о вероятности перекрытий круглых отверстий одинакового диаметра на плоской поверхности.

Автор признателен Г.С. Жданову, А.А. Туманову и Б.И. Фурсову за полезные обсуждения и замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А. // Критические технологии. Мембранны. М.: ВИНИТИ, 1999. № 1. С. 4.
- Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
- Апель П.Ю., Мчедлишвили Б.В. // Критические технологии. Мембранны. М.: ВИНИТИ, 1999. № 2. С. 38.
- Фурсов Б.И., Жданов Г.С., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю., Мчедлишвили Б.В. // Тез. докл. Всерос. науч. конф. “Мембранны-2001”. М., 2001. С. 7.
- Баращенков В.С. // Сообщение ОИЯИ. Р14-10532. Дубна, 1977.
- Riedel C., Spohr R. // Rad. Effects. 1979. V. 42. № 1/2. P. 69.
- Kuznetsov L.V. // Proc. 2 Int. Workshop on Solid State Track Detectors and their Applications. JINR E3-93-61. Dubna, 1993. P. 180.
- Шорин В.С. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 4. С. 229.

**Statistics of Nuclear Pores on a Track Membrane Surface****V. S. Shorin**

*Leipunskii Institute of Physics and Power Engineering, Russian Federal Research Center,  
pl. Bondarenko 1, Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia*

**Abstract**—The classical problem on the distribution of circular holes of an identical diameter on one side of a track membrane was considered. The probabilities  $W_m(P)$  of the overlap of nuclear pores with a multiplicity of  $m < 32$  were determined using a simulation procedure for a membrane porosity of  $P < 0.30$ , and analytical formulas for their approximation were derived. The contribution of individual configurations of multiple holes with a multiplicity of  $m < 7$  was found and analytically described.