



УДК 621.38

И. Е. Кононова, В. А. Мошников  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

П. В. Кононов  
Санкт-Петербургский горный университет

## Моделирование трехмерных пористых иерархических материалов, организованных посредством самосборки наносфер

*Рассмотрены возможности применения моделирования для развития двух перспективных направлений современного наноматериаловедения: материалов с иерархией пор, собранных посредством иерархической самосборки, а также иерархических структур из нанопористых элементов. С использованием квазидвумерной проекции трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена оценен размер пор в иерархических структурах. Трехмерное моделирование иерархических структур, организованных посредством самосборки наносфер, проведено в среде Autodesk 3ds Max. Проанализированы зависимости пористости, плотности, удельной площади поверхности фрактальных структур от размеров агрегатов (при возникновении новых уровней пор иерархических материалов), а также изменения пористости при замене первичных идентичных сферических частиц на пористые сферы.*

### **Иерархические пористые материалы, иерархическая самосборка наносфер, фрактальные агрегаты, трехмерный детерминированный фрактальный агрегат Жюльена, пористость и плотность фрактала**

Развитие современных методов синтеза и диагностики микроструктур [1] привело к переходу от одноуровневых материалов первого поколения (нуль-размерные частицы или сферы; одномерные нити или ленты), обладающих только пространственными характеристиками, к двухуровневым наноматериалам второго поколения (нуль-мерные полые сферы или капсулы; одномерные трубки), имеющих внутреннюю полую структуру, и наноматериалам третьего поколения со сложной многоуровневой внутренней структурой (нуль-мерные пористые сферы [2]–[6], структуры типа "ядро–полая оболочка" [7], [8], многооболочечные и мультячейчатые структуры [9], [10] и одномерные сегментные структуры, структуры типа "нить–трубка", многостенные и многоканальные структуры).

Для создания полых наноструктур в неорганике может быть использован наноразмерный эффект Киркендалла [11]–[13], заключающийся в различной скорости диффузии атомов между двумя соединенными компонентами.

Естественным способом получения иерархических наноструктур [14]–[21] может быть само-

сборка [22], являющаяся процессом образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или "собирающие" (как части целого) результирующую сложную структуру. Как правило, в процесс самосборки вовлечены гидрофобные или гидрофильные взаимодействия, кулоновские и ван-дер-ваальсовы силы, например, в случае взаимодействия наночастиц в коллоидном растворе.

Полезные функции многоуровневых иерархических наноматериалов определяются не только наноразмером, но также и другими уровнями структуры. В настоящей статье рассмотрено создание многоуровневых иерархических материалов посредством самосборки наносфер с многоуровневой внутренней структурой, большой удельной площадью поверхности, низкой плотностью, многофазными гетерогенными границами. Рассмотренные материалы обладают огромным потенциалом в энергетике, защите окружающей среды, биоинженерии,

катализе, сенсорике, создании литиево-ионных аккумуляторов, биомедицине и др.

Формирование материалов с многоуровневой системой пор "фрактального" происхождения может быть проиллюстрировано изображением квазидвумерной проекции трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена [23], [24], сконструированного последовательным соединением идентичных сферических частиц (рис. 1). Плотная (непористая) начальная частица (рис. 1, *a*, I) располагается в начале прямоугольной системы координат, а шесть других идентичных частиц (рис. 1, *a*, II–VII) присоединяются к ней.

На первой итерации (рис. 1, *a*) создается начальный ансамбль из семи частиц, при второй итерации (рис. 1, *б*) к шести концам полученного агрегата присоединяются шесть таких же ансамблей, при третьей итерации (рис. 1, *в*) к шести концам вновь сформированного агрегата примыкают шесть точно таких же агрегатов, и т. д.

Такие фракталы в физических системах могут формироваться при кластер-кластерной агрегации в условиях, когда кинетика самосборки кластеров резко замедляется при увеличении массы фрактального агрегата.

После  $p$  итераций в агрегате содержится  $N_p = 7^p$  первичных частиц, а радиус агрегата определяется как  $r = 3^p \alpha$ , где  $\alpha$  – радиус идентичных сферических частиц (рис. 1, *a*).

Количество частиц в сфере радиуса  $r$  определяется как  $N_p(r) \leq Ar^D$ , где  $A = \alpha^{-D}$ ;  $D$  – фрактальная размерность Хаусдорфа–Безиковича [23].

Величина  $D$  определяет, каким образом распределяется в пространстве масса сформированного агрегата. Для случая плотно расположенных сфер в трехмерном пространстве справедливым является соотношение  $D = 3$ . Для плоскости, образуемой плотно уложенными сферами,  $D = 2$ , а для сфер, выстроенных в одну линию,  $D = 1$  [23]–[25]. Приведенные значения  $D$  совпадают с определением размерности для сплошных структур.

В настоящей статье размер пор в иерархических структурах оценивается с использованием квазидвумерной проекции трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена [24], характеризующегося фрактальной размерностью  $D = \ln 7 / \ln 3 = 1.771$  [23].

После первой итерации в агрегате содержится семь идентичных сферических частиц (рис. 1 *a*, I–VII) и шесть пор между ними (рис. 1 *a*, 1–6) в форме

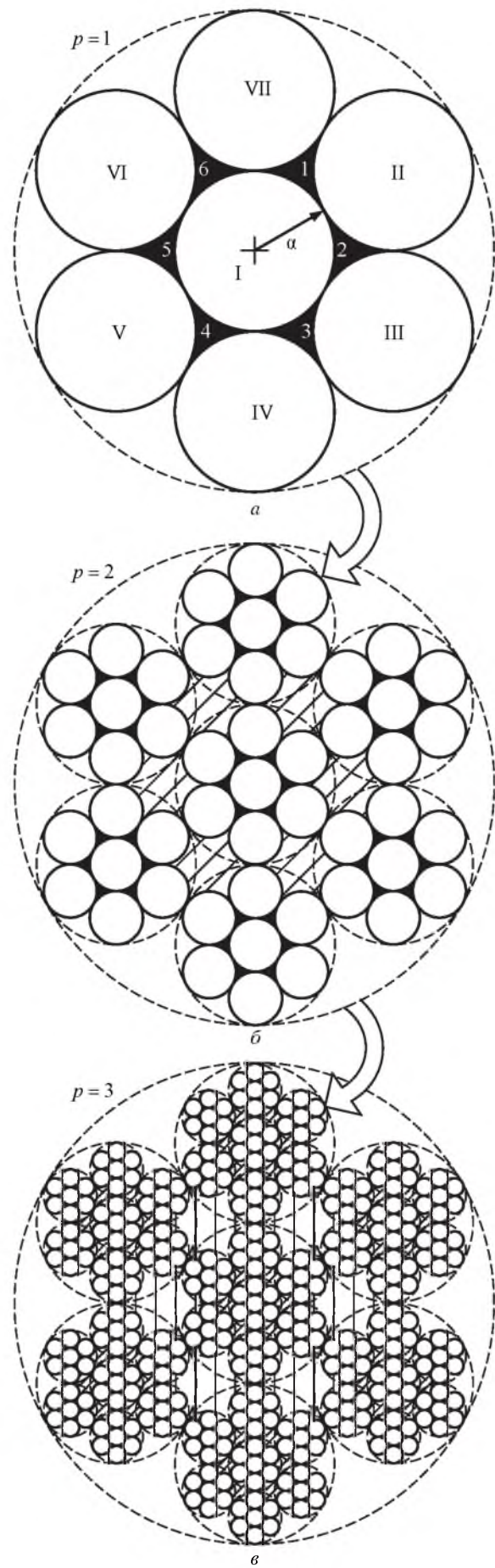


Рис. 1

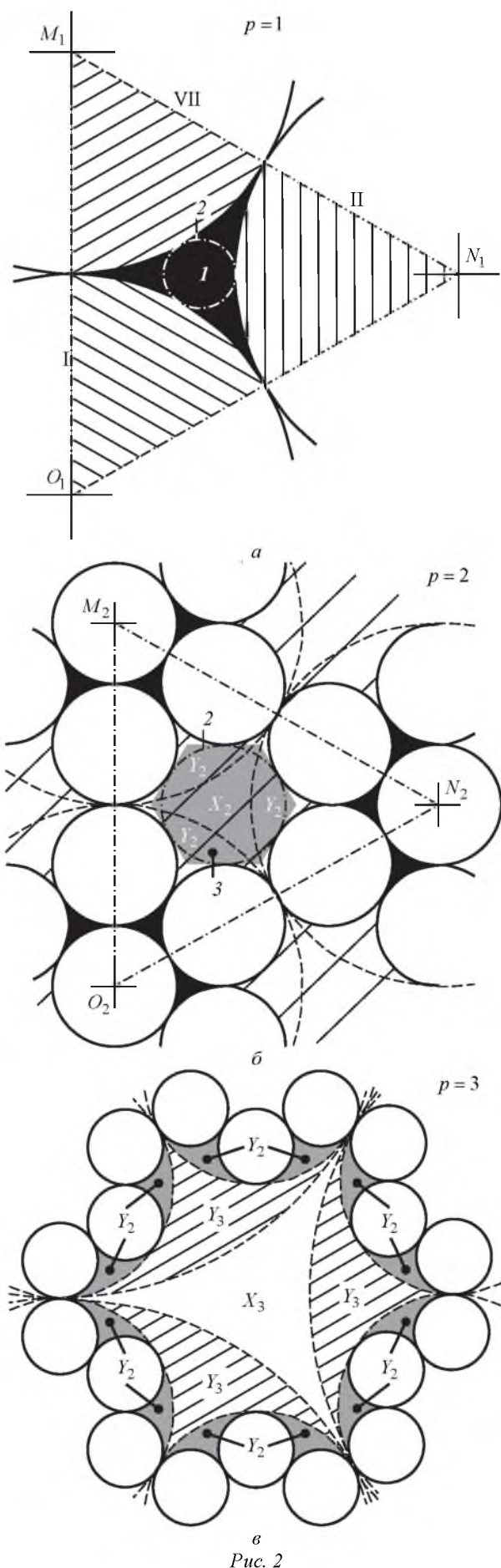


Рис. 2

шести одинаковых криволинейных треугольников, каждый из которых образован тремя дугами окружностей радиуса  $\alpha$ . Площадь одной такой поры определим как разность площади равностороннего треугольника  $M_1N_1O_1$  (рис. 2, а) со сторонами  $2\alpha$  и вершинами в центрах частиц и площадей трех секторов окружностей радиуса  $\alpha$  (заштрихованы на рис. 2, а) (угол сектора равен  $60^\circ$ ):

$$S_{\text{П1}} = \frac{(2\alpha)^2 \sqrt{3}}{4} - 3\pi\alpha^2 \frac{60}{360} = \frac{\alpha^2 (2\sqrt{3} - \pi)}{2}. \quad (1)$$

Согласно рекомендации IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный союз чистой и прикладной химии) размер пор характеризуется радиусом вписанной в пору окружности [26]. Оценим размер поры после первой итерации как радиус окружности (рис. 2, а, 2), вписанной в криволинейный равносторонний треугольник (рис. 2, а, 1):

$$r_{\text{П1}} = \frac{\sqrt{S_{\text{П1}}}}{3^{3/4}}.$$

После второй итерации в агрегате имеются  $7 \cdot 7 = 49$  сферических частиц и  $6 \cdot 7 = 42$  поры, в форме криволинейных равносторонних треугольников, площадь каждого из которых равна площади криволинейного треугольника (рис. 2, а, 1), сформированного после первой итерации (на рис. 1, б выделены черным цветом). Кроме того, после второй итерации между агрегатами, каждый из которых состоит из семи сферических частиц, сформированы шесть пор в форме криволинейного шестиугольника с площадью  $S_{\text{П2}}$  (на рис. 1, б показаны наклонной штриховкой).

Для определения  $S_{\text{П2}}$  представим поры, сформированные на второй итерации, состоящими из криволинейного равностороннего треугольника  $X_2$  и трех одинаковых криволинейных равнобедренных треугольников  $Y_2$  (рис. 2, б). Площадь криволинейного треугольника  $X_2$  равна разности площади равностороннего треугольника  $M_2N_2O_2$  (рис. 2, б) со стороной  $6\alpha$  и суммы площадей трех  $60^\circ$ -градусных секторов, ограниченных дугами окружностей радиуса  $3\alpha$ :

$$S_{X_2} = \frac{(6\alpha)^2 \sqrt{3}}{4} - 3\pi(3\alpha)^2 \frac{60}{360}.$$

Площадь криволинейного равнобедренного треугольника  $Y_2$  равна  $1/6$  разности площади круга

радиуса  $3\alpha$ , описанного около агрегата, образованного после первой итерации, и суммы площадей семи идентичных сферических частиц радиуса  $\alpha$  ( $7\alpha^2$ ) и шести пор агрегата первой итерации (1):

$$S_{Y_2} = \frac{\pi(3\alpha)^2 - 7\pi\alpha^2 - 6S_{\Pi 1}}{6}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} S_{\Pi 2} &= S_{X_2} + 3S_{Y_2} = 9\alpha^2 \frac{2\sqrt{3} - \pi}{2} + 3 \frac{2\pi\alpha^2 - 6S_{\Pi 1}}{6} = \\ &= 9S_{\Pi 1} + \pi\alpha^2 - 3S_{\Pi 1} = \pi\alpha^2 + 6S_{\Pi 1}. \end{aligned}$$

Оценим размер поры после второй итерации радиусом окружности (рис. 2, б, 2), вписанной в правильный шестиугольник поры (рис. 2, б, 3). Учитывая определение этого радиуса:

$$r_{\Pi 2} = (\sqrt{3}/2)a,$$

где  $a$  – сторона правильного шестиугольника, и определение площади этого шестиугольника:

$$S_{\Pi 2} = (3\sqrt{3}/2)a^2,$$

имеем

$$r_{\Pi 2} = \frac{1}{3^{1/4}} \frac{\sqrt{2S_{\Pi 2}}}{2}.$$

После третьей итерации появляются поры, (заштрихованы на рис. 1, в вертикальными линиями), каждая из которых состоит из криволинейного равностороннего треугольника  $X_3$ , трех криволинейных равнобедренных треугольников  $Y_3$  и 12 криволинейных равнобедренных треугольников  $Y_2$  (рис. 2, в). Площадь этой поры определяется как

$$\begin{aligned} S_{\Pi 3} &= S_{X_3} + 3S_{Y_3} + 12S_{Y_2} = \\ &= (\sqrt{3}/4)(18\alpha)^2 - (\pi/2)(9\alpha)^2 + \\ &+ 3 \frac{\pi(9\alpha)^2 - 7\pi(3\alpha)^2 - 6S_{\Pi 2}}{6} + 12 \frac{2\pi\alpha^2 - 6S_{\Pi 1}}{6} = \\ &= 81\alpha^2 \frac{2\sqrt{3} - \pi}{2} + 13\pi\alpha^2 - 3S_{\Pi 2} - 12S_{\Pi 1} = \\ &= 81S_{\Pi 1} + 13\pi\alpha^2 - 3S_{\Pi 2} - 12S_{\Pi 1} = \\ &= 13\pi\alpha^2 + 69S_{\Pi 1} - 3S_{\Pi 2}. \end{aligned}$$

Оценим размер пор после третьей итерации радиусом окружности, вписанной в правильный шестиугольник, аналогично тому, как это сделано после второй итерации:

$$r_{\Pi 3} = \frac{1}{3^{1/4}} \frac{\sqrt{2S_{\Pi 3}}}{2}.$$

Площади пор, возникающих после каждой итерации, определяются структурой агрегатов предшествующих итераций.

При  $p = 4$

$$\begin{aligned} S_{\Pi 4} &= S_{X_4} + 3 \cdot 4^0 S_{Y_4} + 3 \cdot 4^1 S_{Y_3} + 3 \cdot 4^2 S_{Y_2} = \\ &= 729S_{\Pi 1} + 81\pi a^2 - 3S_{\Pi 3} + 36\pi a^2 - \\ &- 12S_{\Pi 2} + 16\pi a^2 - 48S_{\Pi 1} = \\ &= 133\pi a^2 + 681S_{\Pi 1} - 12S_{\Pi 2} - 3S_{\Pi 3}. \end{aligned}$$

При  $p = 5$

$$\begin{aligned} S_{\Pi 5} &= \\ &= S_{X_5} + 3 \cdot 4^0 S_{Y_5} + 3 \cdot 4^1 S_{Y_4} + 3 \cdot 4^2 S_{Y_3} + 3 \cdot 4^3 S_{Y_2} = \\ &= 65\ 616S_{\Pi 1} + 729\pi a^2 - 3S_{\Pi 4} + 324\pi a^2 - 12S_{\Pi 3} + \\ &+ 144\pi a^2 - 48S_{\Pi 2} + 64\pi a^2 - 192S_{\Pi 1} = \\ &= 1261\pi a^2 + 65\ 424S_{\Pi 1} - 48S_{\Pi 2} - 12S_{\Pi 3} - 3S_{\Pi 4}. \end{aligned}$$

При  $p = 6$  в формуле для определения площади пор будет 6 слагаемых:

$$S_{\Pi p} \Big|_{p=6} = \left( S_{X_p} + 3 \cdot 4^0 S_{Y_p} + 3 \cdot 4^1 S_{Y_{p-1}} + 3 \cdot 4^2 S_{Y_{p-2}} + 3 \cdot 4^3 S_{Y_{p-3}} + 3 \cdot 4^4 S_{Y_{p-4}} \right) \Big|_{p=6},$$

где

$$\begin{aligned} S_{X_p} &= \frac{\sqrt{3}}{4} (2 \cdot 3^{p-1})^2 a^2 - \frac{\pi(3^{p-1})^2}{2} a^2 = \\ &= (3^{p-1})^2 \frac{\alpha^2 (2\sqrt{3} - \pi)}{2} = (3^{p-1})^2 S_{\Pi 1}; \\ S_{Y_p} &= \frac{\pi(3^{p-1})^2 a^2 - 7\pi(3^{p-2})^2 a^2 - 6S_{\Pi(p-1)}}{6} = \\ &= \frac{\pi a^2}{6} \left[ (3^{p-1})^2 - 7(3^{p-2})^2 \right] - S_{\Pi(p-1)}. \end{aligned}$$

При  $p = 7$  в формуле для определения площади пор будет 7 слагаемых, и т. д.

Площади пор для различных итераций приведены в табл. 1.

Таблица 1

p	$\alpha$ , нм			
	1		5	
	$S_p$ , нм <sup>2</sup>	$r_p$ , нм	$S_p$ , нм <sup>2</sup>	$r_p$ , нм
1	0.16	0.18	4.03	0.88
2	4.11	0.63	102.73	3.14
3	39.64	3.38	991.00	16.91
4	359.42	10.19	8985.42	50.93
5	12 760.29	60.69	319 007.35	303.46

Согласно рекомендации IUPAC [26] выделяют три основных типа пор: микропоры размером менее 2 нм, мезопоры размером 2...50 нм, макропоры размером свыше 50 нм. В основе данной классификации лежат различия основных механизмов сорбционных процессов, происходящих в порах разного размера.

В табл. 1 представлены оценки эквивалентных радиусов пор в иерархических структурах, полученные с использованием квазидвумерной проекции трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена.

Значения, приведенные в табл. 1, показывают, что при радиусе первичной сферической частицы 1 нм после первой и второй итераций в агрегате присутствуют микропоры, после третьей и четвертой итерации в агрегате формируются мезопоры. Смешанная система, содержащая микро-, мезо- и макропоры, формируется, начиная с пятого уровня иерархии. При радиусе первичной сферической частицы 5 нм на первом уровне иерархии в структуре присутствуют только микропоры, мезопоры формируются на втором и третьем уровнях, смешанная система, содержащая микро-, мезо- и макропоры, – начиная с четвертого уровня иерархии.

Трехмерное моделирование иерархических структур проведено в среде Autodesk 3ds Max – полнофункциональной профессиональной программной системе для создания и редактирования трехмерной графики и анимации. После четырех итераций сформировался трехмерный детерминированный фрактальный агрегат Жюльена, имеющий фрактальную размерность  $D = \ln 13 / \ln 3 = 2.335$ .

Начальная сферическая частица располагалась в начале координат, а 12 других частиц – вокруг начальной в симметрии икосаэдра (рис. 3) – правильного выпуклого многогранника с 12 вершинами, каждая из 20 граней которого представляет равносторонний треугольник. На рис. 4 изображены последовательные итерации построения трехмерного фрактального агрегата Жюльена. Количество сфер в агрегате составляет  $N_p = 13^p$ .

Определим пористость  $\varepsilon$  трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена как объем пор, отнесенный к суммарному объему пористого тела, включающему объемы пор и твердого материала.

Для фрактального агрегата Жюльена пористость после первой итерации определяется следующим образом:

$$\varepsilon_1 = \frac{(4\pi/3)(3\alpha)^3 - 13(4\pi/3)\alpha^3}{(4\pi/3)(3\alpha)^3} = 0.5185.$$

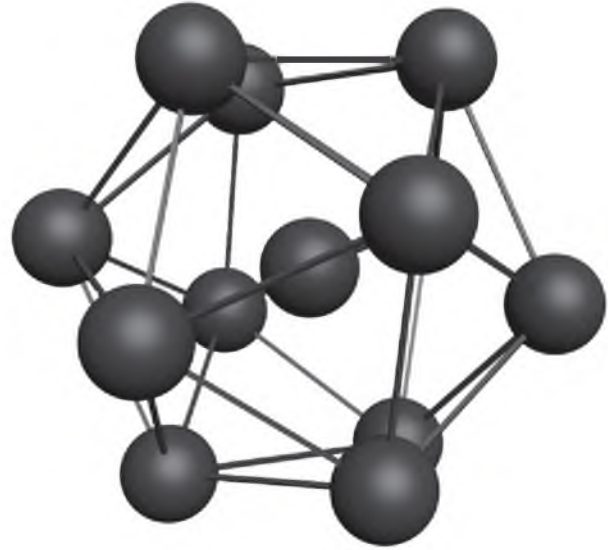


Рис. 3

Отсюда следует, что пористость как характеристика твердых материалов обладает уникальным свойством: пористость упаковки не зависит от размера первичных частиц. Следовательно, при изменении размера частиц пористость их упаковки не меняется.

Пористость на итерации  $p$  рассчитывается как

$$\varepsilon_p = \varepsilon_1 + \varepsilon_{p-1}(1 - \varepsilon_1).$$

Если предположить, что каждая сфера имеет единичную массу, плотность  $\rho(r)$  фрактального агрегата Жюльена в трехмерном пространстве составляет  $\rho(r) = Br^{D-3}$ , где  $B = 3A/(4\pi)$  [23], [24].

Учитывая ранее введенные определения  $A = \alpha^{-D}$ ,  $r = 3^p \alpha$  и значение фрактальной размерности для трехмерного агрегата  $D = 2.335$ , имеем:

$$\begin{aligned} \rho(\alpha) &= \frac{3}{4\pi} \alpha^{-D} (3^p \alpha)^{D-3} = \\ &= \frac{3}{4\pi} 3^{p(D-3)} \alpha^{-D} \alpha^{D-3} = \frac{3^{1-0.665p}}{4\pi \alpha^3}. \end{aligned} \quad (2)$$

В табл. 2 представлены параметры фрактального трехмерного агрегата Жюльена  $N_p$ ,  $\varepsilon_p$  и нормированная плотность  $\rho/\rho_0$  ( $\rho_0 = 1/\alpha^3$ ) в зависимости от номера итерации. Плотность аг-

Таблица 2

$p$	$N_p$	$\varepsilon_p$	$(\rho/\rho_0)10^3$
1	13	0.5185	114.981
2	169	0.7682	55.378
3	2197	0.8884	26.672
4	28 561	0.9463	12.846
5	371 293	0.9741	6.187

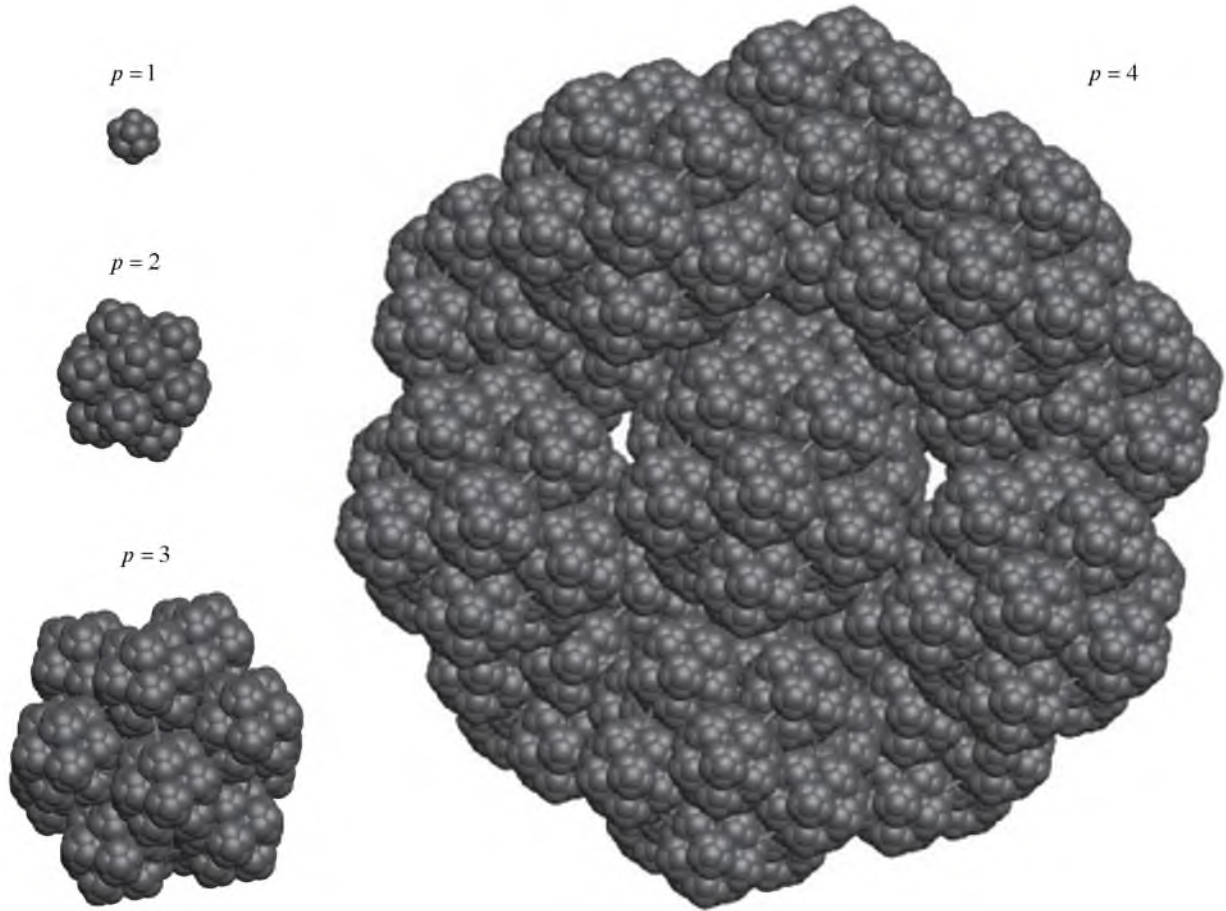


Рис. 4

регата уменьшается при возрастании его размеров (номера итерации), что является одним из основных признаков массового фрактала. Это означает, что с усложнением агрегата возникают пустоты больших размеров. При увеличении радиуса сферических частиц плотность фрактального агрегата Жюльена уменьшается по кубическому закону.

Удельная поверхность твердого тела связана с размером составляющих его частиц обратно пропорциональной зависимостью. Если частицы имеют форму сферы с диаметром  $d$ , удельная поверхность единицы массы определяется выражением  $S = 6/(\rho d)$ .

Тогда с учетом (1) и (2) для удельной поверхности твердого тела, образованного сферами единичной массы, после  $p$ -й итерации имеем:

$$S_p = \frac{6}{\rho d_p} = \frac{6}{\frac{3^{1-0.665p}}{4\pi\alpha^3} 2\alpha} = 3^{0.665p} 4\pi\alpha^2.$$

При каждой итерации удельная площадь поверхности фрактала Жюльена возрастает в 2.0763 раза:

$$\frac{S_{p+1}}{S_p} = \frac{3^{0.665(p+1)}}{3^{0.665p}} = 2.0763.$$

Приведенные результаты справедливы для плотных сферических частиц. При построении фрактального агрегата Жюльена, сконструированного последовательным соединением идентичных сферических частиц более сложной структуры, имеющих меньшую плотность (например, пористых сфер (рис. 5) и структуры типа "ядро-пористая оболочка" (рис. 6)), его параметры существенно изменяются. В связи с этим рассмотрено изменение пористости трехмерного фрактального агрегата Жюльена при замене первичных идентичных сферических частиц на пористые.

В табл. 3 представлены значения пористости трехмерного детерминированного фрактального агрегата Жюльена ( $\epsilon'_p$ ), организованного посредством самосборки пористых сфер с различной пористостью ( $\epsilon_{сф}$ ), и изменения этой величины  $\Delta\epsilon'_p = (\epsilon'_p - \epsilon_p)$  относительно пористости агрегатов, образованных простыми сферическими частицами с пористостью  $\epsilon_p$ .

В настоящей статье рассмотрены возможности применения моделирования для развития двух перспективных направлений современного наноматериаловедения: материалов с иерархией пор, собранных посредством иерархической са-



Рис. 5

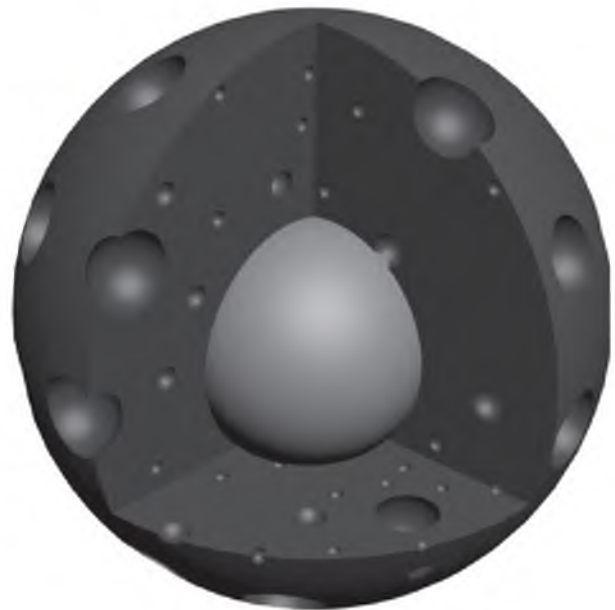


Рис. 6

Таблица 3

p	$\epsilon_{сф}$							
	0.2		0.4		0.6		0.8	
	$\epsilon'_p$	$\Delta\epsilon'_p, \%$	$\epsilon'_p$	$\Delta\epsilon'_p, \%$	$\epsilon'_p$	$\Delta\epsilon'_p, \%$	$\epsilon'_p$	$\Delta\epsilon'_p, \%$
1	0.6148	9.6	0.7111	19.3	0.8074	28.9	0.9037	38.5
2	0.8145	4.6	0.8609	9.3	0.9073	13.9	0.9536	18.5
3	0.9107	2.2	0.9330	4.5	0.9554	6.7	0.9777	8.9
4	0.9570	1.1	0.9678	2.1	0.9785	3.2	0.9893	4.3
5	0.9793	0.5	0.9845	1.0	0.9896	1.6	0.9948	2.1

мосборки, а также иерархических структур из нанопористых элементов (например, полых наносфер или нанообъектов с более сложной многоуровневой внутренней структурой).

Проанализированы зависимости пористости и плотности фрактальных структур от размеров

агрегатов (появления новых уровней пор иерархических материалов), зависимости изменения пористости трехмерного фрактального агрегата Жюльена в случае замены первичных идентичных сферических частиц на пористые сферы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование: лабораторный практикум / под ред. В. А. Мошниковой, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2015. 248 с.
2. Gelatin-assisted Synthesis of ZnS Hollow Nanospheres: The Microstructure Tuning, Formation Mechanism and Application for Pt-free Photocatalytic Hydrogen Production / Q. Yan, A. Wu, H. Yan, Yu. Dong, Ch. Tian, B. Jiang, H. Fu // CrystEngComm. 2017. Vol. 19. P. 461–468.
3. Nanowire Networks and Hollow Nanospheres of Ag–Au Bimetallic Alloys at Room Temperature / R. Britto Hurtado, M. Cortez-Valadez, H. Arizpe-Chávez, N. S. Flores-Lopez, R. A. B. Alvarez, M. Flores-Acosta // Nanotechnology. 2017. Vol. 28, № 11. P. 115606.
4. Bioactive Mono-Dispersed Nanospheres with Long-Term Antibacterial Effects for Endodontic Sealing / X. Cheng, T. Qu, Ch. Ma, D. Xiang, Q. Yu, X. Liu // J. Mater. Chem. B. 2017. № 6. P. 1195–1204.
5. Zeptonewton Force Sensing with Nanospheres in an Optical Lattice / G. Ranjit, M. Cunningham, K. Casey, A. A. Geraci // Phys. Rev. A. 2016. Vol. 93. P. 053801.
6. Targeted Photothermal Ablation of Murine Melanomas with Melanocyte-Stimulating Hormone Analog-Conjugated Hollow Gold Nanospheres / W. Lu, C. Xiong, G. Zhang, Q. Huang, R. Zhang, JZ. Zhang, C. Li // Clin Cancer Res. 2009. Vol. 15, № 3. P. 876–886.
7. Preparation of Core–Shell Nanospheres of Silica–Silver: SiO<sub>2</sub>@Ag / J. C. Flores, V. Torres, M. Popa, D. Crespo, J. M. Calderón-Moreno // J. of Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354, № 52–54. P. 5435–5439.
8. Core–Shell Superparamagnetic Monodisperse Nanospheres Based on Amino-Functionalized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions / Ch. Ren, X. Ding, H. Fu, W. Li, H. Wu, H. Yang // RSC Adv. 2017. № 7. P. 6911–6921.
9. Self-Assembled Nanospheres with Multiple Endohe-dral Binding Sites Pre-Organize Catalysts and Substrates for Highly Efficient Reactions // Qi-Q. Wang, S. Gonell, S. H. A. M. Leenders, M. Dürr, I. Ivanović-Burmazović, J. N. H. Reek // Nature Chemistry. 2016. Vol. 8, iss. 3. P. 225–230.

10. Synthesis of Mesoporous Silica Hollow Nanospheres with Multiple Gold Cores and Catalytic Activity / J. Chen, Z. Xue, S. Feng, B. Tu, D. Zhao // *J. of Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 429, iss. 1. P. 62–67.
11. Mel A.-A. El, Nakamura R., Bittencourt C. The Kirkendall Effect and Nanoscience: Hollow Nanospheres And Nanotubes // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6. P. 1348–1361.
12. Size-Dependent Nanoscale Kirkendall Effect During the Oxidation of Nickel Nanoparticles / J. G. Railsback, A. C. Johnston-Peck, Ju. Wang, Jo. B. Tracy // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 4. P. 1913–1920.
13. Tu K. N., Gösele U. Hollow Nanostructures based on The Kirkendall Effect: Design and Stability Considerations // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 86. P. 093111.
14. Synthesis of Layered Hierarchical Porous SnO<sub>2</sub> For Enhancing Gas Sensing Performance / Y. Wang, X. Wang, G. Yi, Ya. Xu, Zhou L., Wei Y. // *J. of Porous Materials*. 2016. P. 1–8.
15. Synthesis and characterization of hierarchical porous SnO<sub>2</sub> for enhancing ethanol sensing properties / Zh. Bowen, F. Wuyou, L. Huayang, F. Xinglin, W. Ying, B. Hari, W. Xiaodong, S. Guang, C. Jianliang, Zh. Zhanying // *Appl. Surface Science*. 2016. Vol. 363. P. 560–565.
16. Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Porous Rh-doped ZnO and its High Gas Sensing Performance to Acetone / Z. Chen, Z. Lin, H. Yu, N. Li, M. Xu // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. Vol. 27, № 3. P. 2633–2639.
17. Abrashova E. V., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Functional Nanomaterials based on Metal Oxides with Hierarchical Structure // *J. of Physics: Conference Series*. 2013. Vol. 461, № 1. P. 012019.
18. Nanostructured Materials Obtained under Conditions of Hierarchical Self-Assembly and Modified by Derivative Forms of Fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, E. V. Maraeva, S. S. Karpova, O. A. Alexandrova, N. I. Alekseyev, V. V. Kuznetsov, G. Olchowik, K. N. Semenov, A. V. Startseva, A. V. Sitnikov, J. M. Olchowik // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2012. Vol. 358. P. 433–439.
19. Hierarchical Nanostructured Semiconductor Porous Materials for Gas Sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznetsov, A. I. Maximov, S. S. Karpova, A. A. Ponomareva // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356, № 37–40. P. 2020–2025.
20. Грачева И. Е., Мошников В. А., Абрашова Е. В. Обобщение результатов анализа величины фрактальной размерности золь-гель пористых иерархических структур // *Материаловедение*. 2013. № 6. С. 13–22.
21. Грачева И. Е., Мошников В. А. Наноматериалы с иерархической структурой пор: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2011. 107 с.
22. Self-assembly of Fractal Magnetite-Silica Aggregates in a Static Magnetic Field / I. E. Kononova, K. G. Gareev, V. A. Moshnikov, V. I. Al'myashev // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50, № 1. P. 68–74.
23. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. СПб.: Элмор, 2007. 254 с.
24. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты // *Успехи физ. наук*. 1989. Т. 157, № 2. С. 339–357.
25. Мандельброт Б. Б. Фрактальная геометрия природы / Институт компьютерных исследований. М., 2002. 656 с.
26. Everett D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry // *Pure and Appl. Chem*. 1972. Vol. 31, № 4. P. 577–638.

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2017 г.

**Для цитирования:** Кононова И. Е., Мошников В. А., Кононов П. В. Моделирование трехмерных пористых иерархических материалов, организованных посредством самосборки наносфер // *Изв. вузов России. Радиоэлектроника*. 2017. № 4. С. 54–63.

**Кононова Ирина Евгеньевна** – кандидат физико-математических наук (2009), доцент (2013) кафедры микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 150 научных работ. Сфера научных интересов – синтез и диагностика наноматериалов.

E-mail: iegrachova@mail.ru

**Мошников Вячеслав Алексеевич** – доктор физико-математических наук (1997), профессор (1999), зам. заведующего кафедрой микро- и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 450 научных работ. Сфера научных интересов – нанотехнология и диагностика.

E-mail: vamoshnikov@mail.ru

**Кононов Павел Васильевич** – кандидат технических наук (2016), ассистент кафедры начертательной геометрии и графики Санкт-Петербургского горного университета. Автор более 30 научных работ. Сфера научных интересов – компьютерное моделирование; материаловедение функциональных и конструкционных материалов.

E-mail: kpv710@rambler.ru



I. E. Kononova, V. A. Moshnikov  
 Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"  
 P. V. Kononov  
 Saint Petersburg Mining University

## Modeling of Three-Dimensional Hierarchical Porous Materials Organized by Means of Nanosphere Self-Assembly

**Abstract.** The article considers possibilities of using modeling for the development of two promising areas of modern nanomaterials, i. e. materials with a hierarchy of pores organized hierarchical self-assembly and hierarchical structures with nanoporous elements. The pore size of hierarchical structures was estimated by means of quasi-two-dimensional projection of three-dimensional deterministic fractal Julien aggregate. Three-dimensional modeling of hierarchical structures organized by means of nanosphere self-assembly was conducted in the Autodesk 3ds Max environment. The article provides analysis of dependences of porosity, density, specific surface area of fractal structures on the size of aggregates (with the appearance of new pore levels of hierarchical materials), dependences of the porosity change in the case of replacement of primary identical spherical particles on porous spheres.

**Key words:** Hierarchical Porous Materials, Hierarchical Self-Assembly of Nanospheres, Fractal Aggregates, Three-Dimensional Deterministic Fractal Julien Aggregate, Porosity and Fractal Density

## REFERENCES

1. *Novye nanomaterialy, sintez, diagnostika. Modelirovanie: Laboratornyi praktikum*; ed. by V. A. Moshnikov, O. A. Aleksandrova [New Nanomaterials, Synthesis, Diagnostics. Modeling: Laboratory Practical Work]. SPb, *Izd-vo SPbGETU "LETI"*, 2015, 248 p. (In Russian)
2. Yan Q., Wu A., Yan H., Dong Yu., Tian Ch., Jiang B., Fu H. Gelatin-assisted Synthesis of ZnS Hollow Nanospheres: The Microstructure Tuning, Formation Mechanism and Application for Pt-free Photocatalytic Hydrogen Production. *CrystEngComm*. 2017, vol. 19, pp. 461–468.
3. Britto Hurtado R., Cortez-Valadez M., Arizpe-Chávez H., Flores-Lopez N. S., Alvarez R. A. B., Flores-Acosta M. Nanowire Networks and Hollow Nanospheres of Ag–Au Bimetallic Alloys at Room Temperature. *Nanotechnology*. 2017, vol. 28, no. 11, p. 115606.
4. Cheng X., Qu T., Ma Ch., Xiang D., Yu Q., Liu X. Bio-active Mono-Dispersed Nanospheres with Long-Term Antibacterial Effects for Endodontic Sealing. *Journal of Mater. Chem. B*. 2017, no. 6, pp. 1195–1204.
5. Ranjit G., Cunningham M., Casey K., Geraci A. A. Zeptonewton Force Sensing with Nanospheres in an Optical Lattice. *Phys. Rev. A*. 2016, vol. 93, p. 053801.
6. Lu W., Xiong C., Zhang G., Huang Q., Zhang R., Zhang J.Z., Li C. Targeted Photothermal Ablation of Murine Melanomas with Melanocyte-Stimulating Hormone Analog-Conjugated Hollow Gold Nanospheres. *Clin Cancer Res*. 2009, vol. 15, no. 3, pp. 876–886.
7. Flores J. C., Torres V., Popa M., Crespo D., Calderón-Moreno J. M. Preparation of core–shell nanospheres of silica–silver: SiO<sub>2</sub>@Ag. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, vol. 354, no. 52–54, pp. 5435–5439.
8. Ren Ch., Ding X., Fu H. et al. Core–shell superparamagnetic monodisperse nanospheres based on amino-functionalized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> for removal of heavy metals from aqueous solutions. *RSC Adv*. 2017, no. 7, pp. 6911–6921.
9. Wang Qi-Q., Gonell S., Leenders S. H. A. M., Dürr M., Ivanović-Burmazović I., Reek J. N. H. Self-assembled nanospheres with multiple endohedral binding sites pre-organize catalysts and substrates for highly efficient reactions. *Nature Chemistry*. 2016, vol. 8, pp. 225–230.
10. Chen J., Xue Z., Feng S. Synthesis of mesoporous silica hollow nanospheres with multiple gold cores and catalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014, vol. 429, pp. 62–67.
11. Mel A.-A. El, Nakamura R., Bittencourt C. The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnol.* 2015, vol. 6, pp. 1348–1361.
12. Railsback J. G., Johnston-Peck A. C., Wang Ju., Tracy Jo. B. Size-Dependent Nanoscale Kirkendall Effect During the Oxidation of Nickel Nanoparticles. *ACS Nano*. 2010, vol. 4, no. 4, pp. 1913–1920.
13. Tu K. N., Gösele U. Hollow nanostructures based on the Kirkendall effect: Design and stability considerations. *Appl. Phys. Lett.* 2016, vol. 86, p. 093111.
14. Wang Y., Wang X., Yi G., Xu Ya., Zhou L., Wei Y. Synthesis of layered hierarchical porous SnO<sub>2</sub> for enhancing gas sensing performance. *Journal of Porous Materials*. 2016, pp. 1–8.
15. Bowen Zh., Wuyou F., Huayang L., Xinglin F., Ying W., Hari B., Xiaodong W., Guang S., Jianliang C., Zhanying Zh. Synthesis and characterization of hierarchical porous SnO<sub>2</sub> for enhancing ethanol sensing properties. *Applied Surface Science*. 2016, vol. 363, pp. 560–565.
16. Chen Z., Lin Z., Yu H., Li N., Xu M. Hydrothermal synthesis of hierarchically porous Rh-doped ZnO and its high gas sensing performance to acetone. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, vol. 27, no. 3, pp. 2633–2639.
17. Abrashova E. V., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure. *Journal of Physics: Conference Series*. 2013, vol. 461, no. 1, p. 012019.
18. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V., Karpova S. S., Aleksandrova O. A., Alekseyev N. I., Kuznetsov V. V., Olchowik G., Semenov K. N., Startseva A. V., Sitnikov A. V., Olchowik J. M. Nanostructured materials

obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012, vol. 358, pp. 433–439.

19. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, vol. 356, no. 37–40, pp. 2020–2025.

20. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Abrashova E. V. Generalization of the results of analysis of the fractal dimension of sol-gel porous hierarchical structures. *Materialovedenie* [Materials Science]. 2013, no. 6, pp. 13–22. (In Russian)

21. Gracheva I. E., Moshnikov V. A. *Nanomaterialy s ierarkhicheskoj strukturoj por: ucheb. posobie* [Nanomaterials with a hierarchical pore structure]. SPb, *Izd-vo SPbGETU "LETI"*, 2011, 107 p. (In Russian)

22. Kononova I. E., Gareev K. G., Moshnikov V. A. Al'myashev V. I. Self-assembly of fractal magnetite-silica aggregates in a static magnetic field. *Inorganic Materials*. 2014, vol. 50, no. 1, pp. 68–74.

23. Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Tairov Yu. M., Shilova O. A. *Osnovy zol'-gel'-tehnologii nanokompozitov* [Fundamentals of sol-gel nanocomposite technology]. SPb, *Elmor*, 2007, 254 p. (In Russian)

24. Jullien R. Fractal Aggregates. *Comm. Cond. Mat. Phys. (Comm. Mod. Phys. Pt B)*. 1987, vol. 13, no. 4, pp. 177–205.

25. Mandelbrot B. B. *The fractal geometry of nature*. New York, W. H. Freeman and company, 1977, 468 p.

26. Everett D. H. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. *Pure and Appl. Chem.* 1972, vol. 31, no. 4, pp. 577–638.

Received April, 17, 2017

**For citation:** Kononova I. E., Moshnikov V. A., Kononov P. V. Modeling of Three-Dimensional Hierarchical Porous Materials Organized by Means of Nanosphere Self-Assembly. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika* [Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]. 2017, no. 4, pp. 54–63. (In Russian)

**Irina E. Kononova** – Ph.D. in Physics and Mathematics (2009), Associate Professor (2010) of the Micro- and Nanoelectronics Department of Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI". The author of more than 150 scientific publications. Area of expertise: synthesis and diagnostics of nanomaterials.

E-mail: [iegrachova@mail.ru](mailto:iegrachova@mail.ru)

**Vyacheslav A. Moshnikov** – D.Sc. in Physics and Mathematics (1997), Deputy Head of the Micro- and Nanoelectronics Department of Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI". The author of more than 450 scientific publications. Area of expertise: nanotechnology and diagnostics.

E-mail: [vamoshnikov@mail.ru](mailto:vamoshnikov@mail.ru)

**Pavel V. Kononov** – Ph.D. in Engineering (2016), Assistant of the Department of Descriptive Geometry and Graphics at the Saint Petersburg Mining University. The author of more than 30 scientific publications. Area of expertise: computer simulation, material science of functional and structural materials.

E-mail: [kp710@rambler.ru](mailto:kp710@rambler.ru)

В статье М. Ю. Антипова и Г. Н. Цишикяна "Индуктивность прямоугольных контуров" (Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2016. Вып. 6) на с. 19 в формуле (11) допущена опечатка. Следует читать

$$M_2(l, d, h_{22} + h_{11}, h_{22} - h_{11}) = \mu_0 / (2\pi) \left[ 2(l + d) \ln \frac{l + d + s_l^+}{l + d + s_l^-} + (2l + d) \ln \frac{2l + d + s_{2l}^-}{2l + d + s_{2l}^+} + d \ln \frac{d + s_0^-}{d + s_0^+} + \right. \\ \left. + (h_{22} + h_{11}) \ln \frac{(h_{22} + h_{11} + s_l^+)^2 (2l + d) d}{(l + d)^2 (h_{22} + h_{11} + s_{2l}^+) (h_{22} + h_{11} + s_0^+)} - (h_{22} - h_{11}) \ln \frac{(l + d)^2 (h_{22} - h_{11} + s_{2l}^-) (h_{22} - h_{11} + s_0^-)}{(h_{22} - h_{11} + s_l^-)^2 (2l + d) d} + \right. \\ \left. + 2(s_0^+ - s_0^- + s_{2l}^+ - s_{2l}^-) + 4(s_l^- - s_l^+) \right].$$

Приносим свои извинения авторам статьи.