

# Лазерная генерация и фрагментация наночастиц селена в воде и их тестирование в качестве добавки к удобрениям

Г.А.Шафеев, Е.В.Бармина, Н.Пимфа, И.И.Раков, А.В.Симакин,  
М.Г.Шарапов, О.В.Уваров, С.В.Гудков

*Экспериментально исследована генерация наночастиц селена в воде и их лазерная фрагментация при использовании неодимового лазера с частотой следования импульсов 10 кГц и средней мощностью 20 Вт. Распределение наночастиц селена по размерам определялось с помощью измерительной дисковой центрифуги. Морфология частиц исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что при лазерной абляции селеновой мишени в воде образуются в основном субмикронные частицы, а для получения наночастиц селена размером около 100 нм необходима лазерная фрагментация в растворе. Полученные наночастицы селена использовались как добавки к почве, в которой выращивался ряд сельскохозяйственных культур. Установлено оптимальное содержание селена в почве.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, жидкость, наночастицы, селен, удобрения.

## 1. Введение

Селен – это микроэлемент, необходимый для функционирования большинства живых существ и всех млекопитающих, он присутствует в почве, воде, сельскохозяйственных культурах и продуктах животного происхождения [1]. Пища является основным источником Se, таким образом, потребление селена зависит от количества пищи [2] и от его содержания в ней. Повышение концентрации селена в культивируемых растениях может быть достигнуто путем добавления селена или его соединений во вносимые в почву удобрения. К настоящему времени предпринимались попытки применять как органические (селеносодержащие аминокислоты, хелаты и т. д.), так и неорганические (оксиды, соли и минералы) соединения селена в качестве удобрений. Однако неорганические соединения селена вымываются дождями в неплодородный горизонт грунта, а органические хотя и не вымываются активно, но подвергаются быстрой деструкции. Наноразмерный селен в нульвалентном состоянии вызывает большой интерес в качестве сопутствующей добавки к

удобрениям. Во-первых, наночастицы долго не вымываются в неплодородные горизонты, и, во-вторых, нульвалентный селен не растворяется в воде и водных растворах, поэтому его переход в растения происходит в результате постепенного окисления поверхности наночастиц и высвобождения в виде оксидов.

Содержание селена в почве различных стран и, следовательно, в выращенных на ней растениях может сильно различаться [3]. Актуальность настоящей работы обусловлена недавними результатами международной группы исследователей, сообщивших о корреляции между содержанием селена в почве и смертностью от COVID-19 по различным регионам Китая [4]. Различие в показателях смертности между регионами с разным содержанием селена составило до 5 раз.

Наночастицы селена ранее были получены с помощью лазерной абляции селеновой мишени в воде [5]. Использовался лазер на парах меди со средней мощностью 8 Вт на обеих линиях генерации (510.6 и 578.2 нм) и с длительностью импульсов 15 нс. Размер полученных наночастиц селена составлял менее 100 нм. В цикле последующих тестов на лабораторных животных была показана биосовместимость наночастиц селена и определена его необходимая доза в организме [6]. В настоящей работе для получения наночастиц селена использовался импульсный лазер ближнего ИК диапазона со средней мощностью 20 Вт. Переход к большей длине волны излучения позволил уменьшить влияние рассеяния лазерного излучения на уже образовавшиеся наночастицы селена в воде и увеличить скорость их генерации. После получения основной массы частиц селена проводилась их последующая фрагментация с использованием того же лазерного источника. Процесс лазерной фрагментации подробно описан в литературе [7–13] и состоит в лазерном облучении коллоидного раствора микро- или наночастиц, при котором перетяжка лазерного пучка находится в растворе. В процессе взаимодействия лазерного излучения с отдельными частицами последние подвергаются плавлению и делению на более мелкие части. Полученные наночастицы

Г.А.Шафеев. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: gashafeev@gmail.com

Е.В.Бармина, И.И.Раков, А.В.Симакин, О.В.Уваров. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

N.Pimpha. National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111, Phahonyotin Rd, Klong Luang, Pathumthani, 12120 Thailand

М.Г.Шарапов. Институт биофизики клетки РАН, Россия, Московская обл., 142290 Пущино, Институтская ул., 3

С.В.Гудков. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Институт биофизики клетки РАН, Россия, Московская обл., 142290 Пущино, Институтская ул., 3

селена затем были добавлены в почву, в которой проращивалась рассада ряда сельскохозяйственных культур, для определения оптимальной концентрации селена в почве.

## 2. Эксперимент

Наночастицы селена были получены с помощью лазерной абляции селеновой мишени в воде. В качестве лазерного источника использовался неодимовый лазер с энергией импульсов 2 мДж, длиной волны 1064 нм и частотой следования импульсов 10 кГц. Длительность импульсов составляла 10 нс. Облучение проводилось в два этапа. На первом этапе лазер облучал селеновую мишень, находящуюся в проточном реакторе с водой (рис.1).

Перетяжка лазерного пучка находилась в потоке коллоидного раствора наночастиц. Поскольку порог абляции селена составляет около 1 Дж/см<sup>2</sup>, то расфокусированный на мишени лазерный пучок обеспечивает поступление новых наночастиц в циркулирующий раствор. Уже образовавшиеся наночастицы селена при прохождении области перетяжки лазерного пучка могут подвергаться дальнейшей фрагментации. Селен – хрупкий материал, и первичные наночастицы, образующиеся в результате абляции мишени, имеют субмикронные размеры. Поэтому наночастицы, полученные в такой схеме, подвергались лазерной фрагментации – облучению коллоидного раствора наночастиц уже в отсутствие мишени.

Распределение наночастиц селена по размерам исследовалось с помощью измерительной центрифуги DC24000 (CPS Instruments). Для этого 100 мкл коллоидного раствора впрыскивалось на диск, совершающий 20000 обор./мин. Морфология наночастиц селена изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 (Jeol) с ускоряющим напряжением 200 кэВ, а также в режиме рассеянных электронов (STEM).

Внесение наночастиц селена в почву осуществляли при концентрациях раствора 1, 5, 10 и 25 мкг/кг. Для этого начальный коллоидный раствор наночастиц разбавлялся водой так, чтобы на 1 кг почвы вносилось 100 г селеносодержащего раствора. После этого, для однородного распределения наночастиц, почва подвергалась механическому перемешиванию. Выращивание редиса и рукколы (Radish и Arugula) в почвах с различным содержанием се-

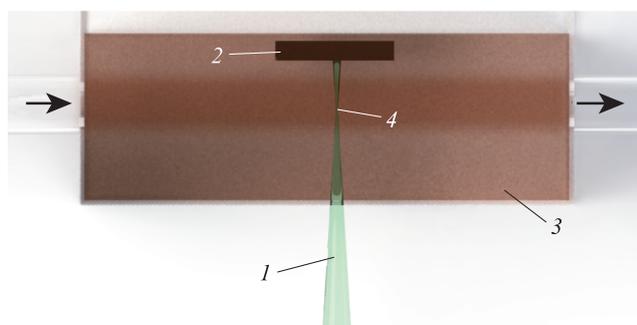


Рис.1. Схема эксперимента по лазерной генерации наночастиц селена в проточной кювете:

1 – лазерный пучок; 2 – мишень из селена; 3 – коллоидный раствор наночастиц селена; 4 – перетяжка лазерного пучка. Стрелки указывают направление прокачки коллоидного раствора.

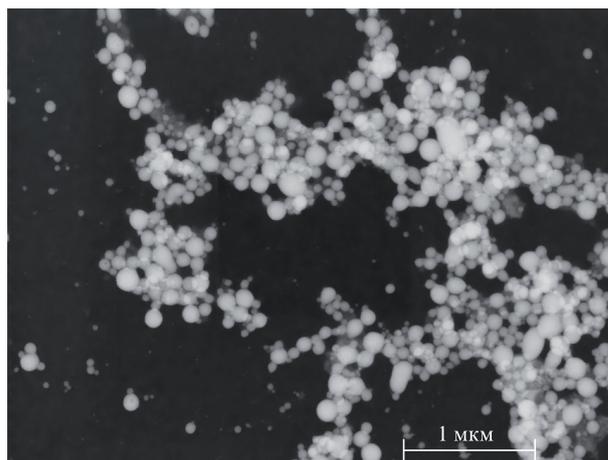


Рис.2. ПЭМ-снимок частиц селена, полученных при лазерной абляции мишени, в режиме STEM.

лена при стандартных условиях (освещение 16 ч/сут., температура 22 °С) проводили в климатической камере. Измерялась площадь листьев в зависимости от времени проращивания и количества добавленных в почву наночастиц селена.

## 3. Результаты и обсуждение

Скорость генерации частиц селена в проточной кювете составляет 2.4 мг/мин [14], однако не все частицы имеют малые размеры. На рис.2 показан ПЭМ-снимок частиц селена. Большинство из них имеют сферическую форму, это свидетельствует о том, что в воду кюветы они попадали в расплавленном состоянии. Поскольку температура плавления селена составляет всего лишь 250 °С, поверхностное натяжение расплава придает частицам сферическую форму.

Максимум массы полученных после абляции мишени частиц селена лежит вблизи размера 400 нм [14]. Полученная суспензия микро- и наночастиц селена в воде подвергалась лазерной фрагментации с использованием того же лазерного источника. Распределение массы наночастиц по размерам после фрагментации показано на рис.3.

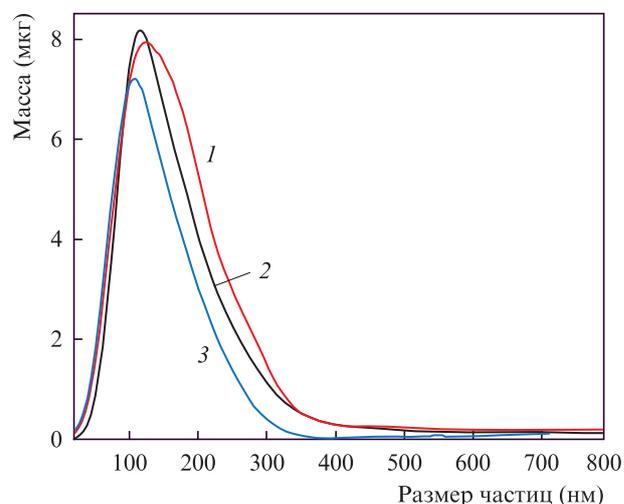
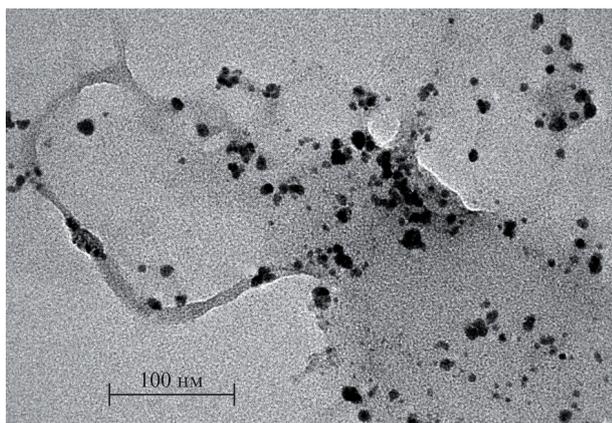


Рис.3. Распределение массы наночастиц по размерам в пробе коллоидного раствора объемом 100 мкл при времени фрагментации 90 (1), 180 (2) и 210 (3) мин.

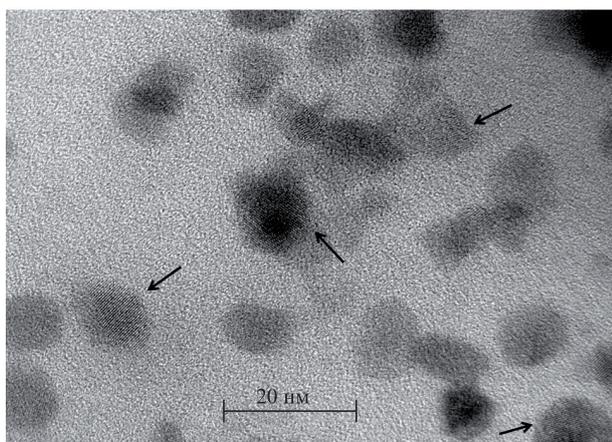
Видно, что в результате достаточно продолжительной фрагментации основная масса наночастиц имеет размеры в диапазоне 100–150 нм. Максимальное число частиц имеет малые (менее 100 нм) размеры, поскольку число частиц  $N$  и их масса  $m$  находятся в очевидном соотношении:  $N = 3m/4\pi\rho R^3$ , где  $\rho$  – плотность селена и  $R$  – радиус частицы.

Как видно из рис.4,б, малые наночастицы селена (размером порядка 10 нм) имеют выраженную кристаллическую структуру. Ранее утверждалось, что малые наночастицы селена, полученные с помощью лазерной абляции, являются аморфными в соответствии с рентгеновской дифрактограммой [14]. Действительно, ширина пика дифракции селена позволяла сделать вывод об их аморфности. Однако полученные в настоящей работе данные позволяют утверждать, что этот вывод верен лишь частично. Малые частицы являются кристаллическими, а уширение дифракционного пика селена могло быть обусловлено малостью размера частиц.

Добавление наночастиц селена в почву приводит к изменению скорости роста ряда растений. На рис.5 показаны зависимости площади листьев редиса и рукколы от концентрации селена. Видно, что оптимальная концентрация селена в почве составляет 5–10 мкг/кг.

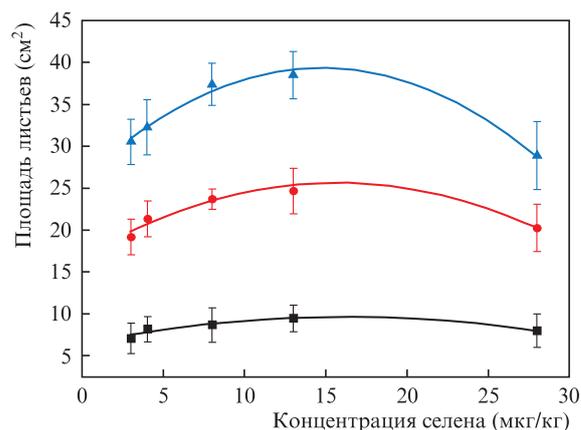


а

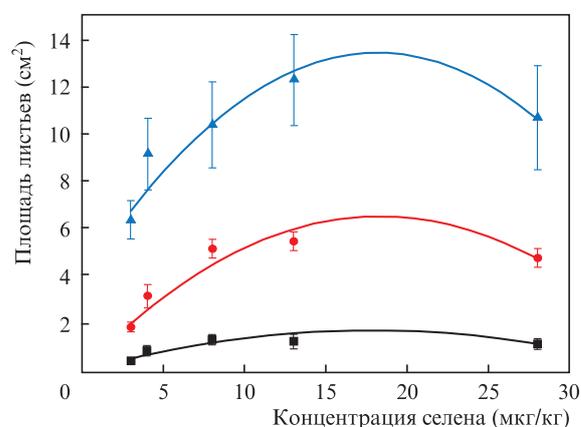


б

Рис.4. Общий (а) и увеличенный (б) виды наночастиц селена, полученные с помощью ПЭМ высокого разрешения. Стрелки указывают направления различных кристаллографических плоскостей отдельных частиц.



а



б

Рис.5. Зависимость площади листьев редиса (а) и рукколы (б) от концентрации селена в почве при временах проращивания 5 (■), 10 (●) и 30 сут. (▲). Начальная концентрация селена в почве равна 2–4 мкг/кг.

Кроме площади листьев также измерялся вес корнеплодов редиса. Показано, что при выращивании редиса в почве с добавлением наночастиц селена в концентрации 5 и 10 мкг/кг в течение 30 суток наблюдалось почти на 20% более быстрое накопление биомассы по сравнению с контролем, а к 30 суткам происходило почти полное созревание корнеплода. Очевидно, что при этом селен входит в биомассу выращиваемых растений.

#### 4. Заключение

С использованием импульсного неодимового лазера высокой средней мощности экспериментально реализована генерация частиц селена и последующая их фрагментация до размеров наночастиц. Установлено, что стадия лазерной фрагментации является необходимой, поскольку исходные частицы имеют субмикронный размер. Изображения наночастиц селена, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показывают, что даже малые наночастицы селена размером порядка 10 нм имеют кристаллическую структуру. Показано, что наночастицы нульвалентного селена, получаемые лазерной абляцией и фрагментацией селена в воде, могут служить эффективной добавкой к сельскохозяйственным удобрениям. Оптимальная концентрация селена в почве составляет 7–12 мкг/кг.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18-52-70012 e-Asia), а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (контракт №02.а03.21.005 от 27.08.2013). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИОФ РАН за полученные ПЭМ-изображения наночастиц.

1. Rosenfeld I., Beath O.A. *Selenium: Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition* (New York, London: Acad. Press, 1964).
2. Rayman M.P. *Lancet*, **379**, 1256 (2012).
3. Dinh Q.T., Cui Z., Huang J., Tran T.A.T., Wang D., Yang W., Zhou F., Wang M., Yu D., Liang D. *Environ. Int.*, **112**, 294 (2018).
4. Zhang J., Taylor E.W., Bennett K., Saad R., Rayman M.P. *Am. J. Clin. Nutr.*, **111** (6), 1297 (2020).
5. Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Воронов В.В., Распопов Р.В., Арианова Е.А., Трушина Э.Н., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А. *Квантовая электроника*, **42** (11), 1042 (2012) [*Quantum Electron.*, **42** (11), 1042 (2012)].
6. Распопов Р.В., Арианова Е.А., Трушина Э.Н., Мальцев Г.Ю., Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Придворова С.М., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А. *Вопросы питания*, № 4, 36 (2011).
7. Prochazka M. et al. *Anal. Chem.*, **69**, 5103 (1997).
8. Ziefuss A.R. et al. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 22125 (2018).
9. Delfour L. et al. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13893 (2015).
10. Pyatenko A. et al. *Laser Photon. Rev.*, **7** (4), 596 (2013).
11. Kuzmin P.G., Shafееv G.A., Serkov A.A., Kirichenko N.A., Shcherbina M.E. *Appl. Surf. Sci.*, **294**, 15 (2014).
12. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. *Chem. Rev.*, **117**, 3990 (2017).
13. Amendola V., Amans D., Ishikawa Y., Koshizaki N., Sciré S., Compagnini G., Reichenberger S., Barcikowski S. *Chem. Eur. J.*, **26**, 9206 (2020).
14. Ayyyzhy K.O., Voronov V.V., Gudkov S.V., Rakov I.I., Simakin A.V., Shafееv G.A. *Phys. Wave Phen.*, **27** (2), 113 (2019).