

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ В ВОДЕ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ФОТОНАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИАПАЗОНА

*А. П. Чайников**, *А. Г. Кочур*, *А. И. Дуденко*

*Ростовский государственный университет путей сообщения
344038, Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 4 апреля 2024 г.,
после переработки 10 апреля 2024 г.
Принята к публикации 12 апреля 2024 г.

Методом Монте-Карло проведено моделирование процессов вторичной ионизации и поглощения энергии в воде вокруг золотых наночастиц диаметром от 2 до 100 нм после фотоионизации наночастиц фотонами с энергиями в диапазоне от 20 до 80 кэВ. Рассчитаны спектры испускаемых наночастицами вторичных фотонов и электронов, возникающих в процессе каскадных распадов внутренних вакансий в ионизированных атомах золота. Рассчитаны средние энергии, переизлучаемые наночастицами вместе с вторичными фотонами и электронами, в зависимости от диаметра наночастиц, а также радиальные зависимости локальной поглощенной дозы в воде вблизи поверхности наночастиц различного диаметра. Показано, что большую часть энергии поглощенных наночастицей первичных фотонов наночастица переизлучает вместе с фотоэлектронами и оже-электронами. При этом наибольший вклад в количество актов вторичной ионизации и поглощенную дозу вблизи поверхности наночастицы вносят оже-электроны, образующиеся в результате каскадной релаксации вакансий во внутренних электронных оболочках атомов золота.

DOI: 10.31857/S0044451024080054

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в фотонной терапии онкологических заболеваний интенсивно исследуются радиосенсибилизаторы на основе металлических наночастиц (НЧ) [1–3]. Доставка наночастиц непосредственно в опухолевую ткань с последующим облучением жестким рентгеновским излучением позволяет существенно увеличить поглощенную дозу внутри опухоли и минимизировать радиационные повреждения здоровых тканей.

Физическая основа принципа действия радиосенсибилизаторов на основе наночастиц металлов с высоким атомным номером состоит в следующем. Во-первых, благодаря тому, что сечение фотоионизации возрастает с увеличением атомного номера, введение в опухоль наночастиц, содержащих тяжелые атомы, приводит к увеличению вероятности поглощения фотонов внутри опухоли. Во-вторых, при фотоионизации атомов наночастиц фотонами жест-

кого рентгеновского излучения ионизируются преимущественно внутренние оболочки атомов наночастиц, распад вакансий в которых представляет собой каскад последовательных радиационных и безрадиационных переходов. При этом, как было показано в работах [4–6] на примере распада вакансий в *K*- и *L*-оболочках атомов Fe, Ag и Au, испускается достаточно большое количество оже-электронов с энергией от 10 эВ до 15 кэВ, которые вместе с фотоэлектроном уносят с собой большую часть энергии первоначально поглощенного фотона. В-третьих, средняя неупругая длина свободного пробега оже-электронов в воде и биологических тканях составляет от 1 до 10 нм. В результате этого оже-электроны, испускаемые ионизированной наночастицей, обладают высокой тормозной способностью и могут произвести большое количество актов вторичной ионизации в непосредственной близости от поверхности наночастицы внутри раковой клетки, вызывая радиолит молекул воды и образование активных форм кислорода, приводящих к оксидативному стрессу и гибели раковых клеток.

* E-mail: chaynikov.a.p@gmail.com

При разработке радиосенсibilизаторов на основе наночастиц необходимо иметь количественную информацию об энергетических спектрах испускаемых ими фотонов и электронов, о количестве и пространственном распределении вызываемых ими актов вторичной ионизации и о поглощенной в этих актах энергии, а также необходимо знать зависимости данных характеристик от состава и размера наночастиц и от энергии первичных фотонов. Поскольку экспериментальное определение данных характеристик на нанометровом масштабе внутри клетки вряд ли возможно, традиционным подходом для решения данной задачи является проведение компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Хороший обзор на тему применения метода Монте-Карло для моделирования процессов радиосенсibilизации с использованием металлических наночастиц дан в работе [7].

В настоящее время существуют хорошо зарекомендовавшие себя и всесторонне апробированные пакеты компьютерных программ для моделирования методом Монте-Карло процессов взаимодействия ионизирующих излучений с веществом, такие как Geant4-DNA [8, 9] и PENELOPE [10]. Однако необходимо отметить, что процессы каскадного распада внутренних вакансий, играющие одну из главных ролей в механизме радиосенсibilизации, в указанных пакетах компьютерных программ описываются достаточно грубо. Ключевыми характеристиками при описании каскадной релаксации электронных вакансий в атомах являются парциальные ширины и энергии радиационных и безрадиационных переходов. В Geant4-DNA и PENELOPE используются парциальные ширины и энергии переходов из библиотеки EADL [11], в которой представлены данные для переходов из электронных конфигураций с одной вакансией. В то же время каскадный распад глубокой вакансии в тяжелом атоме может состоять из большого числа безрадиационных переходов. Например, в результате распада $2s$ -вакансии в ионе золота Au^+ испускается в среднем 9.2 электронов [12]. Таким образом, многие каскадные переходы при распаде внутренних вакансий происходят в многодырочных электронных конфигурациях. Как было показано в работах [13–15], использование при описании каскадных распадов глубоких вакансий энергий переходов из однодырочных конфигураций приводит к ошибочному учету запрещенных по энергии безрадиационных переходов, существенному искажению деревьев распада и, как следствие, к значительным погрешностям в рассчитываемых характеристиках каскадных распадов вакансий.

С другой стороны, в настоящее время имеются хорошо разработанные методы описания каскадных распадов вакансий в изолированных атомах (см. [13] и ссылки там). В работах [16, 17] был развит метод описания процессов каскадного распада вакансий путем построения и анализа дерева распада. В этом методе энергия перехода рассчитывается как разность средних полных энергий начальной и конечной многодырочных конфигураций перехода, а также учитывается возможное перекрытие мультиплетов начальной и конечной конфигураций с помощью метода глобальных характеристик атомных спектров [18]. Кроме того, в [16, 17] был предложен способ простого и достаточно точного учета влияния электронной конфигурации на парциальные ширины переходов.

Метод построения и анализа дерева распада был применен в работах [6, 12, 13, 19] для описания распадов вакансий во внутренних оболочках изолированного атома золота. В [12, 13] были рассчитаны зарядовые спектры конечных ионов золота, образующихся в результате каскадных распадов внутренних вакансий в различных подоболочках. В [6, 19] рассчитаны спектры фотонов и электронов, испускаемых в ходе каскадной релаксации вакансий, определены средние энергии, переизлучаемые атомом золота вместе с фотонами и электронами, а также рассчитаны зависимости переизлучаемых энергий от энергии первичного фотона, ионизирующего атом золота, в диапазоне от 0.01 до 10^3 кэВ.

Предложенные в [16, 17] приближения для расчета энергий и парциальных ширин переходов при описании каскадного распада вакансий были в дальнейшем реализованы в алгоритме Монте-Карло для моделирования воздействия ионизирующих излучений на вещество [20–23].

В [22] методом Монте-Карло были рассчитаны спектры фотонов и электронов, испускаемых изолированными железными наночастицами диаметром от 2 до 130 нм при поглощении фотонов с энергией до 11 кэВ. Определены энергии, поглощаемые наночастицей и переизлучаемые ею в окружающую среду вместе со вторичными фотонами и электронами. Установлено, что при энергии первичных фотонов до порога ионизации K -оболочки атома Fe большая часть энергии поглощенного фотона переизлучается наночастицей вместе с вторичными электронами (прежде всего фото- и оже-электронами) с энергией, достаточной для ионизации молекул воды. При энергии же первичных фотонов за K -порогом значительную часть энергии из наночастицы уносит $2p - 1s$ -фотон, испускаемый с большой вероятностью.

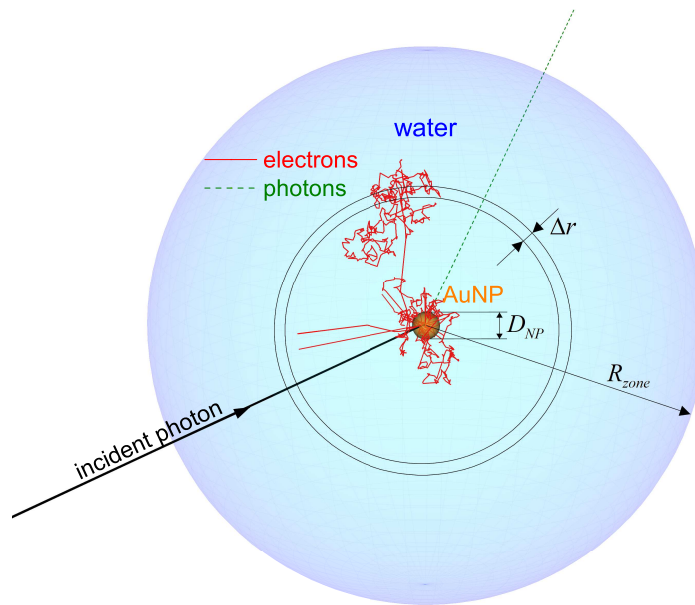


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая проведение эксперимента Монте-Карло. Черная сплошная линия — падающий на наночастицу первичный фотон, красные сплошные линии — треки вторичных электронов, зеленые пунктирные линии — вторичные фотоны

стью на первом шаге распада $1s$ -вакансии в атоме железа. С увеличением диаметра наночастицы увеличивается количество испускаемых ею низкоэнергетических электронов с энергией до 10 эВ . Они образуются в актах вторичной ионизации электронным ударом атомов железа внутри наночастицы. Такие низкоэнергетические электроны не способны ионизировать молекулы тканей, окружающих наночастицу, но могут приводить к разрушению молекул ДНК по механизму диссоциативного присоединения электронов [24].

В [23] проведено моделирование методом Монте-Карло диссипации энергии в воде при каскадных распадах внутренних вакансий в находящемся в воде ионе железа Fe^+ . Рассчитаны зависимости поглощенной дозы от расстояния от иона железа. Установлено, что распад одиночной $\text{Fe}1s$ -вакансии индуцирует в среднем 232 акта вторичной ионизации молекул воды электронным ударом, в которых поглощается примерно 3274 эВ , и 18 актов вторичной фотоионизации, в которых поглощается 256 эВ .

В данной работе метод Монте-Карло, реализованный в [20–23], применяется для исследования процессов поглощения энергии, происходящих в воде вблизи поверхности золотой наночастицы, облучаемой фотонами с энергией от 20 до 80 кэВ . Целью данной работы является расчет радиального распределения актов вторичной ионизации и поглощенной дозы в зависимости от энергии первичных фотонов и диаметра наночастицы.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Моделирование процессов взаимодействия фотонов и электронов с атомами проводится в сферической зоне взаимодействия с радиусом $R_{zone} = 100\text{ мкм}$, который примерно в 10 раз превосходит характерный линейный размер раковых клеток. В центре зоны взаимодействия располагается золотая наночастица с диаметром D_{NP} от 2 до 100 нм , а пространство снаружи наночастицы заполнено водой (рис. 1). Наночастица и вода рассматриваются в приближении невзаимодействующих атомов. Объемная концентрация атомов золота в наночастице равна $n_{Au} = 5.90 \cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$, что соответствует плотности твердого золота 19.3 г/см^3 . Концентрации атомов кислорода и водорода в воде, $n_O = 3.34 \cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$ и $n_H = 2n_O$, соответствуют жидкой воде с плотностью 1 г/см^3 .

Каждое Монте-Карло-испытание начинается с фотоионизации одного из атомов наночастицы фотоном с энергией $h\nu$. Место начальной фотоионизации выбирается случайным образом в предположении равномерного поглощения фотона в любой точке внутри наночастицы, поскольку средняя длина свободного пробега падающих фотонов во много раз больше диаметра НЧ. Выбор ионизируемой nl_j -подоболочки атома золота проводится с помощью генератора случайных чисел на основе парциальных сечений фотоионизации. В результате первичной фотоионизации образуется фотоэлектрон, который добавляется в список вторичных электронов

для дальнейшего моделирования его трека в зоне взаимодействия, а в ионизированном атоме создается вакансия в nl_j -подоболочке. Далее запускается процедура моделирования каскадного распада образовавшейся вакансии.

2.1. Моделирование каскадного распада вакансии

Пусть $C^{(0)}$ есть начальная электронная конфигурация ионизированного атома золота с вакансией в nl_j -подоболочке. На первом шаге распада анализируются все энергетически и симметрично разрешенные радиационные и безрадиационные (Оже, Костера – Кронига и супер-Костера – Кронига) переходы из конфигурации $C^{(0)}$ в конфигурации $C_\alpha^{(1)}$. Для каждого разрешенного перехода $C^{(0)} \rightarrow C_\alpha^{(1)}$ рассчитываются парциальные ширины $\Gamma(C^{(0)} \rightarrow C_\alpha^{(1)})$ и определяются относительные вероятности $\chi(C^{(0)} \rightarrow C_\alpha^{(1)})$, называемые также отношениями ветвления (branching ratios):

$$\chi(C^{(0)} \rightarrow C_\alpha^{(1)}) = \frac{\Gamma(C^{(0)} \rightarrow C_\alpha^{(1)})}{\sum_{\alpha'} \Gamma(C^{(0)} \rightarrow C_{\alpha'}^{(1)})}. \quad (1)$$

После этого с помощью генератора случайных чисел на основе рассчитанных отношений ветвления (1) выбирается один из возможных переходов $C^{(0)} \rightarrow C_\alpha^{(1)}$, а испущенный в результате выбранного перехода фотон (при выборе радиационного перехода) или электрон (в случае безрадиационного перехода) добавляется в список вторичных фотонов и электронов для дальнейшего моделирования их распространения.

Если образовавшаяся в результате первого шага распада конфигурация $C_\alpha^{(1)}$ имеет вакансии во внутренних подоболочках, моделирование каскадного распада продолжается. Анализируются переходы с заполнением каждой из имеющихся в конфигурации $C_\alpha^{(1)}$ внутренней вакансии и для всех разрешенных переходов рассчитываются парциальные ширины и отношения ветвления. Затем на основе рассчитанных отношений ветвления случайным образом выбирается один из переходов $C_\alpha^{(1)} \rightarrow C_\beta^{(2)}$, а испущенный в результате перехода фотон или электрон пополняет список анализируемых вторичных частиц.

Моделирование каскадного распада вакансий продолжается до тех пор, пока после очередного шага не будет выбран переход, приводящий к образованию устойчивой ионной конфигурации, в которой все вакансии находятся в самой внешней подоболочке.

Энергии каскадных переходов рассчитываются как разности средних энергий начальной и конечной ионных конфигураций перехода, предварительно рассчитанных в приближении Паули – Фока [25, 26] с учетом спин-орбитального расщепления. Мультиплетная структура уровней, обусловленная электростатическим взаимодействием электронов, учитывается приближенно с помощью метода глобальных характеристик атомных спектров [18]. В случае близко лежащих по энергии конфигураций для учета перекрытия мультиплетов проводится корректировка энергии и парциальной ширины перехода, подробно описанная в [13]. Всего для проведения моделирования каскадных распадов вакансий в атоме золота потребовалось оптимизировать 86592 различных многодырочных ионных конфигураций.

Для расчета парциальных ширин радиационных и безрадиационных переходов используются радиальные части атомных орбиталей, рассчитанных в приближении Паули – Фока. При этом используется приближение, предложенное в работах [16, 17], с помощью которого удается относительно просто и с приемлемой точностью рассчитывать ширины переходов в произвольных ионных конфигурациях, содержащих произвольное число вакансий в различных подоболочках. Подробное описание процедуры расчета парциальных ширин переходов в произвольных многодырочных конфигурациях дано в работах [13, 23]. Также в [13] приведены рассчитанные парциальные ширины радиационных и безрадиационных переходов в атоме золота с одной вакансией.

2.2. Моделирование распространения вторичных фотонов и электронов

После завершения моделирования каскадного распада вакансии в первоначально ионизированном внутри НЧ атоме золота начинается моделирование распространения вторичных фотонов и электронов. Распространение вторичных частиц в зоне взаимодействия рассматривается в приближении парных столкновений, в рамках которого взаимодействие рассматриваемой частицы с веществом представляет собой совокупность последовательных актов взаимодействия частицы с отдельными атомами вещества [27]. Между двумя такими последовательными актами взаимодействия (излучения, поглощения или рассеяния) частица (фотон или электрон) движется прямолинейно. Длина свободного пробега частицы s генерируется на основе средней длины свободного пробега λ :

$$s = -\lambda \ln(\xi), \quad (2)$$

где ξ — значение случайной величины с равномер-

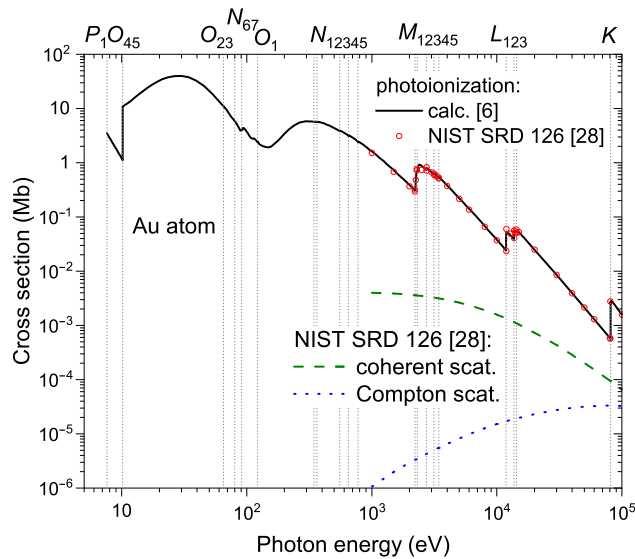


Рис. 2. Сечения взаимодействия фотона с атомом Au. Сплошная линия — полное сечение фотоионизации, рассчитанное в [6] и используемое в настоящей работе. Данные базы NIST SRD 126 [28]: кружки — сечение фотоионизации, штриховая линия — сечение когерентного рассеяния, пунктирная линия — сечение комптоновского рассеяния. Вертикальными пунктирными линиями отмечены пороги ионизации Au

ным законом распределения на интервале (0; 1). Средняя длина свободного пробега частицы в веществе рассчитывается на основе сечений взаимодействия рассматриваемой частицы с атомами среды σ_a и атомных концентраций n_a :

$$\lambda = \frac{1}{\sum_a n_a \sigma_a}. \quad (3)$$

В случае если рассматриваемая частица находится внутри НЧ, то средняя длина ее свободного пробега рассчитывается на основе сечений взаимодействия с атомом Au (в знаменателе формулы (3) стоит $n_{Au}\sigma_{Au}$), а если частица находится в воде, то на основе сечений взаимодействия с атомами H и O (в знаменателе стоит $n_H\sigma_H + n_O\sigma_O$). Если в результате свободного пробега случайной длины s частица пересекает границу НЧ, переходя из НЧ в воду или наоборот, то определяется точка пересечения траектории частицы с поверхностью НЧ. Затем из этой точки производится новый шаг в том же направлении, но со случайной длиной s' , рассчитанной на основе сечений взаимодействия частицы с атомами той области, в которую переходит частица.

В данной работе мы рассматриваем фотоионизацию золотой НЧ фотонами с энергией до 80 кэВ, что меньше потенциала ионизации 1s-оболочки атома золота, $I_{Au1s} \approx 81$ кэВ. Поэтому наиболее глубокой вакансией, которая может образоваться в атоме

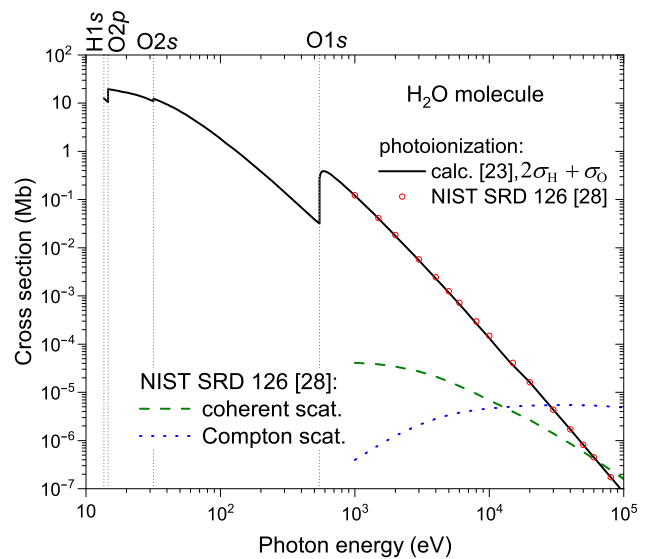


Рис. 3. Сечения взаимодействия фотона с молекулой воды. Сплошная линия — полное сечение фотоионизации, рассчитанное в [23] как сумма сечений фотоионизации атомов водорода и кислорода и используемое в настоящей работе. Данные базы NIST SRD 126 [28]: кружки — сечение фотоионизации, штриховая линия — сечение когерентного рассеяния, пунктирная линия — сечение комптоновского рассеяния. Вертикальными пунктирными линиями отмечены пороги ионизации атомов O и H

золота в результате первичной фотоионизации, является вакансия в 2s-подоболочке, потенциал ионизации которой равен $I_{Au2s} \approx 14.4$ кэВ. Следовательно, максимальная энергия вторичных фотонов, которые образуются в результате распада вакансий в атомах НЧ, не превышает 14.3 кэВ. В этой области энергии как для золота, так и для воды, сечение фотоионизации превосходит сечения когерентного и комптоновского рассеяния фотона на 1–3 порядка. В связи с этим при моделировании распространения вторичных фотонов в зоне взаимодействия мы пренебрегаем когерентным и комптоновским рассеянием и учитываем только процессы фотоионизации. Таким образом, испущенный в ходе распада вакансии фотон либо поглощается одним из атомов внутри зоны взаимодействия (в НЧ или в воде), либо покидает зону. В случае поглощения фотона внутри зоны на основе парциальных сечений фотоионизации с помощью генератора случайных чисел проводится выбор ионизированного атома (O или H при поглощении фотона в воде) и ионизируемой подоболочки. В случае ионизации внутренней подоболочки атомов Au или O запускается описанная выше процедура моделирования каскадной релаксации вакансии, и испускаемые в ходе нее фотоны и/или электроны добавляются в список вторичных частиц для дальнейшего анализа.

Парциальные сечения фотоионизации атомов золота, кислорода и водорода, используемые при моделировании распространения вторичных фотонов, были рассчитаны в дипольном приближении с использованием паули-фоковских волновых функций в работах [6] для Au и [23] для O и H и находятся в хорошем согласии с данными других авторов. Здесь мы приводим рассчитанные с их помощью полное сечение фотоионизации атома золота (рис. 2) и полное сечение фотоионизации молекулы воды (рис. 3), рассчитанное как сумма сечений фотоионизации атомов водорода и кислорода, $\sigma_{H_2O} = 2\sigma_H + \sigma_O$, в сравнении с сечениями из базы данных NIST SRD 126 [28] для процессов фотоионизации и для когерентного и комптоновского рассеяния.

При моделировании распространения вторичных электронов учитываются два типа процессов: упругое рассеяние электрона на атоме и ионизация атома электронным ударом. Полное сечение взаимодействия электрона с кинетической энергией t с атомом a ($a = Au, O, H$) складывается из сечения упругого рассеяния и сечения ударной ионизации,

$$\sigma_a^{tot}(t) = \sigma_a^{elast}(t) + \sigma_a^{ioniz}(t).$$

Сечение ионизации атома a электронным ударом, в свою очередь, складывается из парциальных сечений ионизации всех его nl -подоболочек,

$$\sigma_a^{ioniz}(t) = \sum_{nl} \sigma_{a,nl}^{ioniz}(t).$$

Если в результате свободного пробега со случайной длиной, рассчитанной по формуле (2) с использованием полных сечений $\sigma_a^{tot}(t)$, электрон остается в зоне взаимодействия (в НЧ или в воде), то с помощью генератора случайных чисел проводится выбор атома, с которым столкнулся электрон (O или H, если электрон испытал столкновение в воде), а затем выбор типа произошедшего события (упругое рассеяние или ионизация какой-либо подоболочки атома).

В случае выбора упругого рассеяния с помощью дифференциальных по полярному углу рассеяния ϑ сечений упругого рассеяния $d\sigma_a^{elast}(t, \vartheta)/d\vartheta$ случайным образом выбирается новое направление движения электрона.

В случае выбора процесса ионизации nl -подоболочки атома a электронным ударом на основе дифференциального по энергии выбитого электрона ε сечения ионизации данной подоболочки $d\sigma_{a,nl}^{ioniz}(t, \varepsilon)/d\varepsilon$ проводится случайный выбор энер-

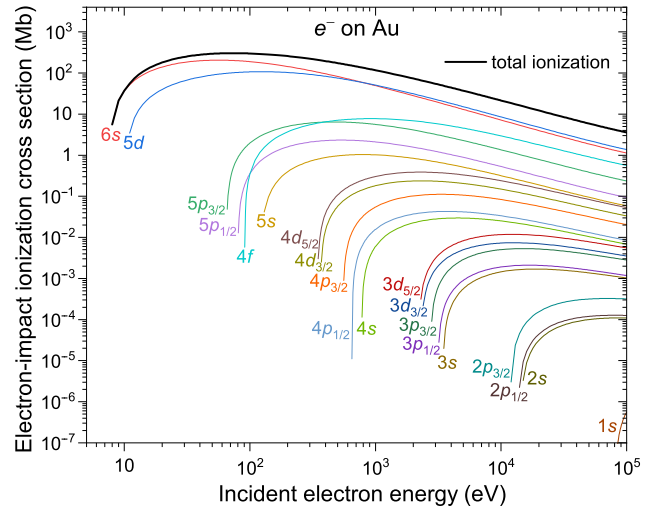


Рис. 4. Парциальные и полное сечения ионизации атома Au электронным ударом, рассчитанные в приближении бинарных столкновений Бете

гии выбитого электрона ε , а энергия рассеянного электрона уменьшается:

$$t' = t - I_{a,nl} - \varepsilon,$$

где $I_{a,nl}$ — потенциал ионизации nl -подоболочки атома a . Далее на основе закона сохранения импульса определяются новое направление движения рассеянного электрона и направление движения выбитого электрона. Образовавшаяся в результате ионизации вакансия в nl -подоболочке атома a анализируется на возможность ее распада, и если распад возможен, то запускается процедура его моделирования.

Дифференциальные $d\sigma_a^{elast}(t, \vartheta)/d\vartheta$ и полные $\sigma_a^{elast}(t)$ сечения упругого рассеяния электрона на атомах Au, O и H при энергии электрона $t < 50$ эВ были рассчитаны в приближении парциальных волн [29] с использованием радиальных частей волновых функций рассеянного электрона, рассчитанных в приближении Паули–Фока. При энергии электрона $t > 50$ эВ при моделировании используются сечения упругого рассеяния из электронной базы NIST SRD 64 [30].

Сечения ионизации атомов Au, O и H электронным ударом в ходе моделирования рассчитывались с помощью полуэмпирического приближения бинарных столкновений Бете (binary-encounter Bethe, BEB) [31]. При энергии электрона более 10 кэВ использовалась релятивистская модификация BEB-приближения [32]. Рассчитанные в данном приближении парциальные и полные сечения ионизации атомов электронным ударом представлены на рис. 4

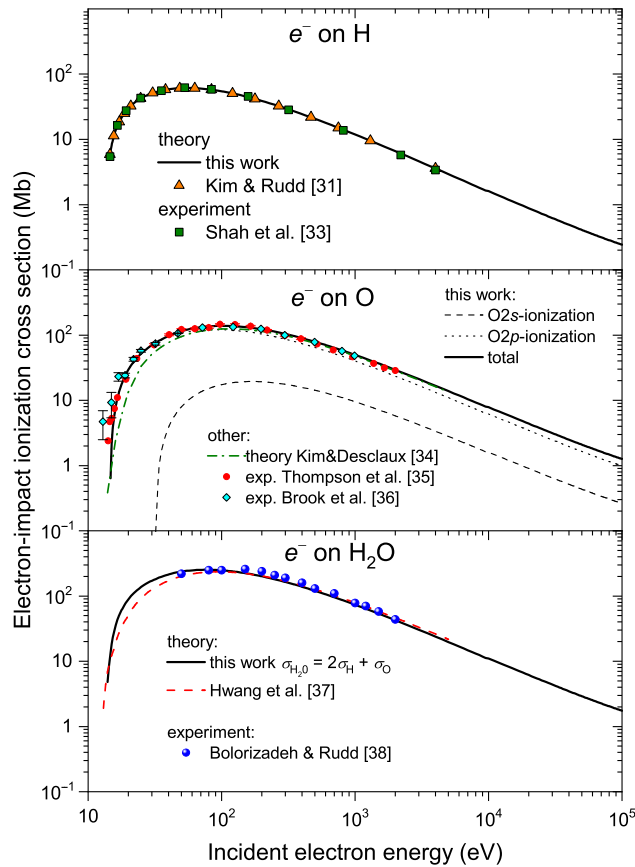


Рис. 5. Сечения ионизации электронным ударом атома H (верхняя панель), атома O (средняя панель) и молекулы воды (нижняя панель)

для атома Au и на рис. 5 для атомов H и O в сравнении с теоретическим и экспериментальными результатами других авторов [31, 33–36]. Также на рис. 5 представлено сечение ионизации электронным ударом молекулы воды, рассчитанное в приближении невзаимодействующих атомов как сумма сечений ионизации отдельных атомов H и O, $\sigma_{H_2O}^{ioniz} = 2\sigma_H^{ioniz} + \sigma_O^{ioniz}$. Как можно видеть, полученное таким способом сечение ударной ионизации молекулы H₂O находится в хорошем согласии с результатами расчета Хвана и др. [37], в котором ВЕВ-приближение [31] было использовано для расчета сечений ионизации молекулярных орбиталей молекулы H₂O, и с экспериментальными данными Болоризаде и Радда [38].

На рис. 6 представлены средние длины свободного пробега фотонов в твердом золоте и жидкой воде. Сплошными линиями изображены средние длины свободного пробега, рассчитанные только с учетом процессов фотоионизации с помощью используемых при моделировании сечений фотоионизации атомов Au, O и H. Кружками на рис. 6 представлены сред-

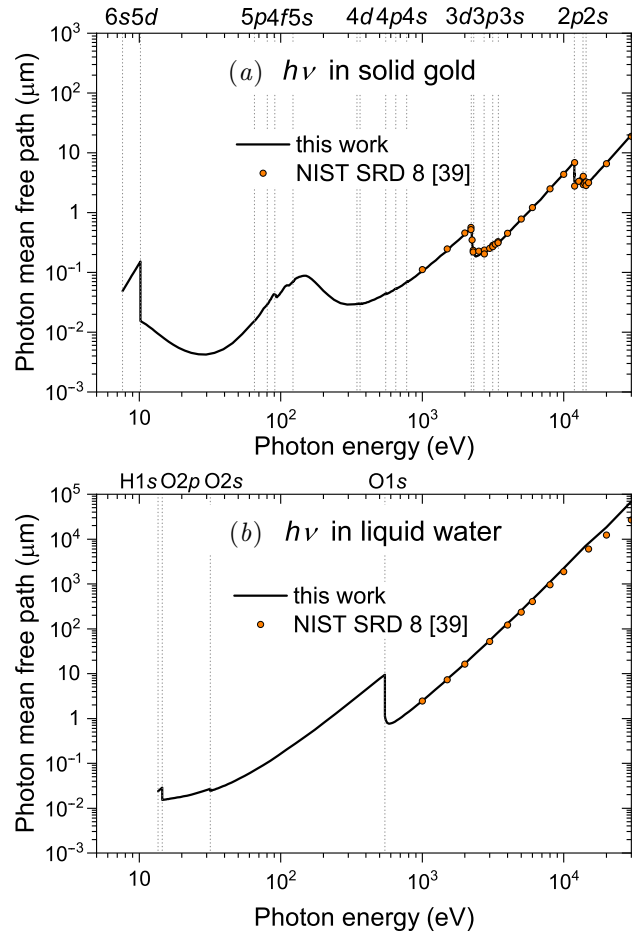


Рис. 6. Средние длины свободного пробега фотонов в твердом золоте (a) и в жидкой воде (b). Сплошные линии — расчет на основе сечений фотоионизации атомов Au [6] и O, H [23], которые используются в данной работе. Кружки — расчет на основе массовых коэффициентов ослабления из базы NIST SRD 8 [39] с учетом когерентного и комптоновского рассеяния

ние длины свободного пробега фотонов, полученные на основе массовых коэффициентов ослабления из базы данных NIST SRD 8 [39] с учетом как процессов фотоионизации, так и процессов когерентного и комптоновского рассеяния фотона. Небольшое отличие наших результатов от данных [39] наблюдается в случае воды (рис. 6b) при энергии фотонов более 15 кэВ, что связано с пренебрежением нами комптоновским рассеянием. Но, как уже было отмечено выше, поскольку при моделировании вторичные фотоны с энергией более 14.3 кэВ не образуются, это не может заметно повлиять на результаты моделирования.

На рис. 7 представлены зависимости средней неупругой (обусловленной процессами ударной ионизации) длины свободного пробега электрона в твердом золоте и жидкой воде от энергии электрона,

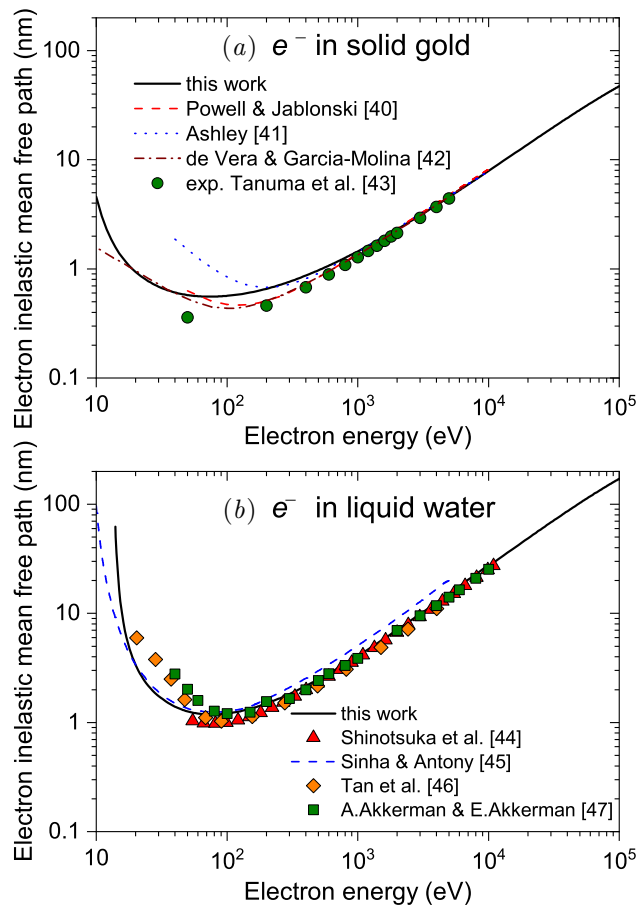


Рис. 7. Средние неупругие длины свободного пробега электрона в твердом золоте (а) и в жидкой воде (б)

рассчитанные с помощью сечений ионизации атомов Au, O и H электронным ударом в ВЕВ-приближении, которые используются при моделировании распространения вторичных электронов. Как для воды, так и для золота наблюдается хорошее согласие с результатами других авторов [40–47].

Моделирование распространения вторичных электронов внутри зоны взаимодействия в рамках одного испытания Монте-Карло продолжается до тех пор, пока каждый электрон не покинет зону, или пока его энергия не станет недостаточной для ионизации атомов H и O (минимальная пороговая энергия для электронов равна потенциалу ионизации атома водорода $I_{H1s} = 13.6$ эВ). После проведения большого количества испытаний (в данной работе каждый эксперимент Монте-Карло состоял из 10^5 испытаний) рассчитываемые характеристики усредняются по всем испытаниям, т.е. представляют собой средние значения, приходящиеся на один поглощенный НЧ первичный фотон.

2.3. Рассчитываемые характеристики

В результате моделирования рассчитываются спектры фотонов и электронов, испускаемых золотой НЧ в окружающую водную среду. Шкала энергии при этом разбивается на одинаковые интервалы шириной 10 эВ, для каждого из которых в результате моделирования определяется среднее число частиц (фотонов или электронов) с энергией внутри данного интервала, испускаемых НЧ в результате одного акта первичной фотоионизации.

Для исследования пространственного распределения актов вторичной ионизации, происходящих внутри зоны взаимодействия, и поглощенной в этих актах энергии сферическая зона взаимодействия разбивается на концентрические шаровые слои толщиной $\Delta r = 1$ нм с центром, совпадающим с центром зоны и центром НЧ, см. рис. 1. В результате моделирования для каждого i -го шарового слоя, ограниченного сферами с радиусами $r_i - \Delta r/2$ и $r_i + \Delta r/2$, определяются среднее число происходящих в них актов вторичной ионизации атомов электронным ударом $\Delta N_{ioniz}^{el}(r_i)$ и среднее число актов вторичной фотоионизации $\Delta N_{ioniz}^{phot}(r_i)$.

В результате каждого акта ионизации ионизированный атом поглощает определенную энергию. Энергия, поглощенная атомом в результате акта ионизации и последующего распада образовавшейся вакансии (в случае ионизации одной из внутренних оболочек атома), рассчитывается как разность потенциала ионизации ионизированной подоболочки и суммарной энергии всех испущенных в ходе распада вакансии фотонов и/или электронов. При моделировании для каждого i -го шарового слоя определяются средние энергии, поглощенные находящимися в нем атомами в результате актов ионизации электронным ударом $\Delta E_{abs}^{el}(r_i)$ и актов фотоионизации $\Delta E_{abs}^{phot}(r_i)$.

Зависимость локальной поглощенной дозы в воде от расстояния от центра НЧ рассчитывается как

$$D(r_i) = \frac{\Delta E_{abs}^{el+phot}(r_i)}{\rho \Delta V(r_i)}, \quad (4)$$

где

$$\Delta E_{abs}^{el+phot}(r_i) = \Delta E_{abs}^{el}(r_i) + \Delta E_{abs}^{phot}(r_i)$$

— суммарная энергия, поглощенная внутри i -го шарового слоя в результате актов вторичной ионизации атомов электронным ударом и вторичной фотоионизации, $\rho \Delta V(r_i)$ — масса i -го шарового слоя, ρ — плотность воды, $\Delta V(r_i)$ — объем шарового слоя.

Кроме $\Delta N_{ioniz}^{el}(r_i)$ и $\Delta N_{ioniz}^{phot}(r_i)$ для отдельных слоев воды, рассчитываются также число актов вторичной ионизации воды электронным ударом

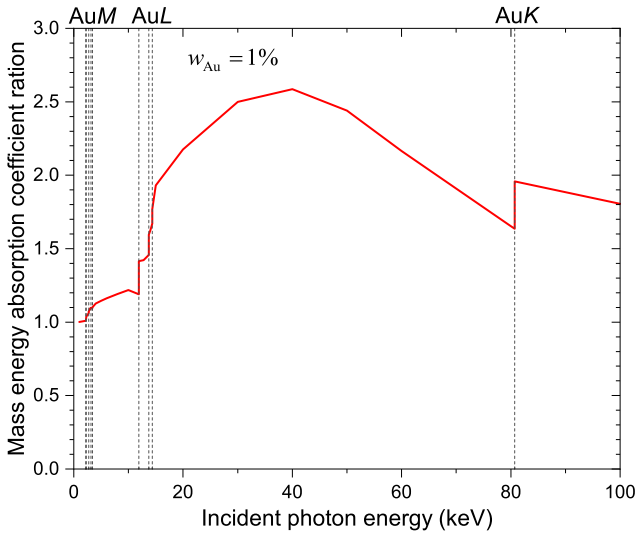


Рис. 8. Зависимость отношения массовых коэффициентов поглощения энергии в воде с золотыми НЧ и в чистой воде (б) от энергии падающих фотонов при относительном массовом содержании золота 1%

$N_{ioniz}^{el}(r)$ и число актов вторичной фотоионизации $N_{ioniz}^{phot}(r)$, происходящих внутри сферы радиусом r , и поглощенные при этом энергии $E_{abs}^{el}(r)$ и $E_{abs}^{phot}(r)$:

$$\begin{aligned}
 N_{ioniz}^{el}(r) &= \sum_{R_{NP} < r_i \leq r} \Delta N_{ioniz}^{el}(r_i), \\
 E_{abs}^{el}(r) &= \sum_{R_{NP} < r_i \leq r} \Delta E_{abs}^{el}(r_i), \\
 N_{ioniz}^{phot}(r) &= \sum_{R_{NP} < r_i \leq r} \Delta N_{ioniz}^{phot}(r_i), \\
 E_{abs}^{phot}(r) &= \sum_{R_{NP} < r_i \leq r} \Delta E_{abs}^{phot}(r_i),
 \end{aligned} \tag{5}$$

где R_{NP} — радиус НЧ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании золотых НЧ в качестве радиосенсибилизаторов в фотонной терапии одним из важных вопросов является выбор энергии падающих фотонов, при которой достигается максимальное увеличение поглощенной дозы внутри опухоли. Для выбора оптимальной энергии падающих фотонов в первом приближении можно использовать отношение массовых коэффициентов поглощения энергии в воде, содержащей золотые НЧ, и в чистой воде:

$$k(h\nu) = \frac{w_{Au} \mu_{en}^{Au}(h\nu) + (1 - w_{Au}) \mu_{en}^{H_2O}(h\nu)}{\mu_{en}^{H_2O}(h\nu)}, \tag{6}$$

где $\mu_{en}^{H_2O}$ и μ_{en}^{Au} — массовые коэффициенты поглощения энергии в воде и в золоте (μ_{en} представляет собой относительную часть энергии фотона, которая

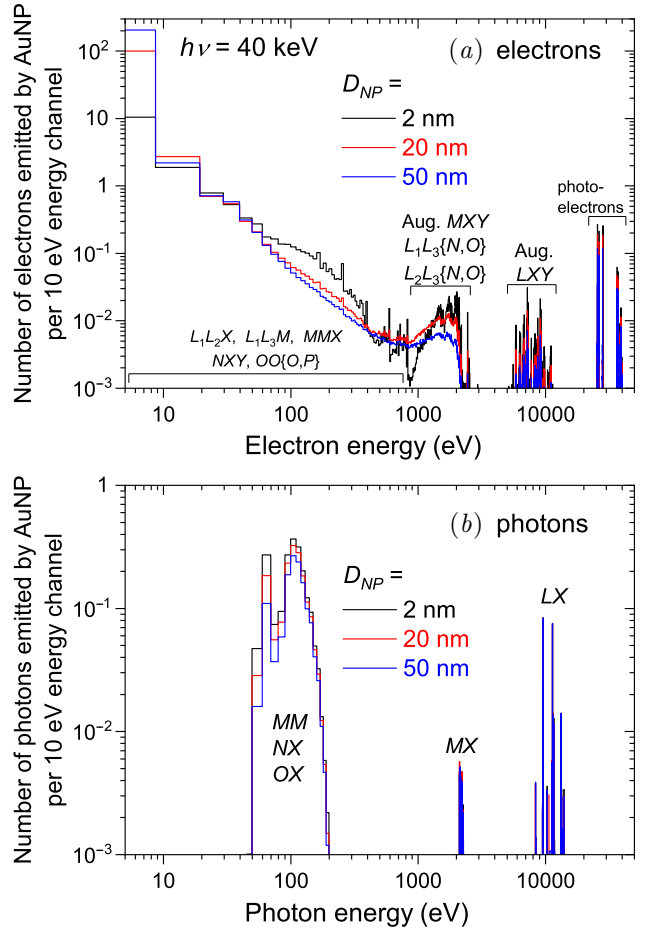


Рис. 9. Рассчитанные спектры электронов (а) и фотонов (б), испускаемых золотыми наночастицами с диаметрами 2, 20 и 50 нм в результате поглощения фотона с энергией 40 кэВ

переходит в энергию заряженных частиц в процессах взаимодействия падающего фотона и вторичных частиц с атомами вещества в слое с единичной массой на единицу площади [48]), а w_{Au} — относительное массовое содержание золота в воде. На рис. 8 представлена зависимость коэффициента k от энергии падающих фотонов $h\nu$, рассчитанная с помощью массовых коэффициентов поглощения энергии из базы данных NIST SRD 126 [28], при $w_{Au} = 1\%$. Как можно видеть, наибольшее значение коэффициента увеличения поглощения k достигается при энергии фотонов ≈ 40 кэВ и составляет около 2.6.

С помощью метода, описанного в разд. 2, было проведено Монте-Карло-моделирование процессов, происходящих в результате поглощения золотыми НЧ различного диаметра (от 2 до 100 нм) одного фотона с энергией 40 кэВ.

На рис. 9 представлены спектры вторичных электронов и фотонов, испускаемых золотыми наночастицами диаметрами 2, 20 и 50 нм после поглоще-

Таблица 1. Средние значения различных интегральных характеристик при поглощении золотыми наночастицами различного диаметра фотона с энергией 40 кэВ

Рассчитываемая величина	Диаметр наночастицы, нм				
	2	10	20	50	100
Энергия, поглощенная НЧ, кэВ	0.64	1.00	1.42	2.36	3.16
Количество фотонов, испускаемых НЧ	2.28	2.04	1.77	1.29	0.87
Энергия, переизлучаемая НЧ вместе с фотонами, кэВ	3.32	3.26	3.27	3.24	3.20
Количество электронов, испускаемых НЧ, с энергией, достаточной для ионизации молекул воды	6.71	4.30	2.94	1.23	0.32
Энергия, переизлучаемая НЧ вместе с электронами, способными ионизировать молекулы воды, кэВ	35.99	35.56	34.99	33.84	32.88
Количество низкоэнергетических электронов, испускаемых НЧ, энергия которых недостаточна для ионизации молекул воды	11.4	54.4	102	206	294
Энергия, переизлучаемая НЧ вместе с низкоэнергетическими электронами, неспособными ионизировать молекулы воды, кэВ	0.05	0.18	0.31	0.56	0.76
Энергия, поглощенная в воде в результате актов вторичной фотоионизации, кэВ	2.15	2.12	2.09	2.02	1.96
Энергия, поглощенная в воде в результате актов вторичной ионизации электронным ударом, кэВ	26.03	25.71	25.30	24.45	23.74
Число образовавшихся в зоне взаимодействия низкоэнергетических электронов с энергией, недостаточной для ионизации молекул воды	2007	2023	2039	2076	2108
Энергия образовавшихся в зоне взаимодействия низкоэнергетических электронов, кэВ	8.27	8.30	8.29	8.26	8.23

ния фотона с энергией 40 кэВ. В спектре электронов (рис. 9а) с низкоэнергетической стороны каждой диаграммной линии, соответствующей фото- или оже-электрону, имеется «хвост», обусловленный потерями энергии фото- и оже-электронами внутри НЧ в результате вторичных неупругих процессов. С увеличением диаметра НЧ возрастает среднее число актов неупругого рассеяния, испытываемых фото- и оже-электронами внутри НЧ до момента вылета из нее, в результате чего интенсивность диаграммных линий уменьшается, а площадь под непрерывным «хвостом» с низкоэнергетической стороны увеличивается.

В спектре фотонов (рис. 9б) с увеличением диаметра НЧ наблюдается заметное уменьшение интенсивности лишь в низкоэнергетической области спектра, от 50 до 200 эВ. В этой области энергии средняя длина свободного пробега фотонов в твердом золоте (рис. 6а) изменяется в диапазоне от 9 до 88 нм, поэтому вероятность поглощения фотонов такой энергии внутри золотой НЧ с диаметром

в несколько десятков нанометров достаточно велика. В высокоэнергетической области спектра, 8.4–13.8 кэВ, средняя длина свободного пробега фотонов в золоте находится в диапазоне 2.9–7.1 мкм, что во много раз превышает размеры НЧ. Поэтому интенсивность спектра фотонов в этой области энергии практически не зависит от диаметра НЧ.

В табл. 1 представлены результаты расчета средних значений различных интегральных характеристик при энергии первичных фотонов 40 кэВ в зависимости от диаметра золотой НЧ. С увеличением диаметра НЧ от 2 до 100 нм поглощенная НЧ энергия возрастает от 0.64 до 3.16 кэВ. Большая часть энергии поглощенного фотона переизлучается НЧ вместе с электронами, энергия которых достаточна для ионизации окружающих НЧ молекул воды. При этом с ростом диаметра НЧ за счет увеличения числа происходящих внутри НЧ актов неупругого рассеяния электронов наблюдается уменьшение среднего числа таких электронов от 6.71 при $D_{NP} = 2$ нм до 0.32 при $D_{NP} = 100$ нм и их средней суммарной

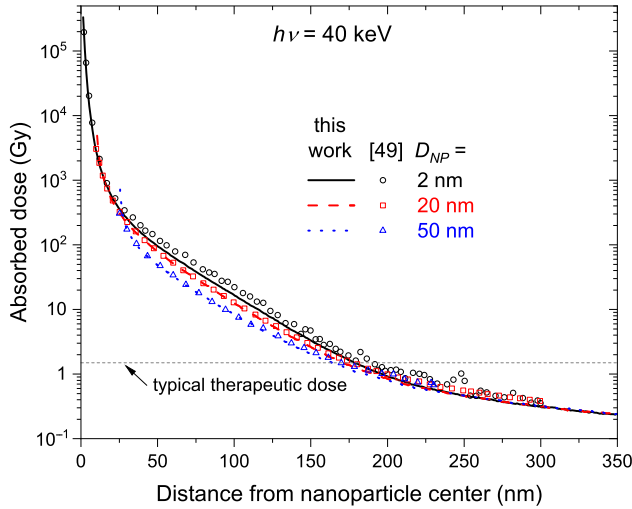


Рис. 10. Зависимости локальной поглощенной дозы в воде вблизи поверхности золотых НЧ диаметрами 2, 20 и 50 нм при поглощении фотона с энергией 40 кэВ. Линии — расчет данной работы, символы — результаты моделирования [49] методом Монте-Карло с использованием кода Geant4-DNA

энергии, соответственно, от 35.99 до 32.88 кэВ. По той же причине с увеличением диаметра НЧ возрастает количество испускаемых ею низкоэнергетических электронов, неспособных ионизировать молекулы воды.

На рис. 10 представлены рассчитанные радиальные распределения поглощенной дозы в воде (4) вблизи поверхности золотых НЧ диаметрами 2, 20 и 50 нм при поглощении НЧ одного фотона с энергией 40 кэВ. Наибольшее значение локальной поглощенной дозы наблюдается в непосредственной близости к поверхности НЧ. С увеличением расстояния от центра НЧ поглощенная доза достаточно быстро уменьшается, оставаясь, однако, вплоть до расстояний 160–180 нм больше типичного терапевтического значения. С увеличением диаметра НЧ поглощенная вблизи ее поверхности доза уменьшается, но на расстояниях от центра НЧ более 200 нм радиальные распределения поглощенной дозы для НЧ различного диаметра становятся практически одинаковыми. Вместе с результатами данной работы символами на рис. 10 представлены результаты моделирования Монте-Карло [49] с помощью программного комплекса Geant4-DNA [8]. В случае НЧ диаметрами 20 и 50 нм наши результаты находятся в хорошем согласии с [49]. Однако для НЧ диаметром 2 нм на расстояниях от ее центра более 20 нм результаты нашего расчета в среднем на 20% меньше, чем [49].

Из приведенных выше результатов следует, что при одинаковом массовом содержании наночастиц

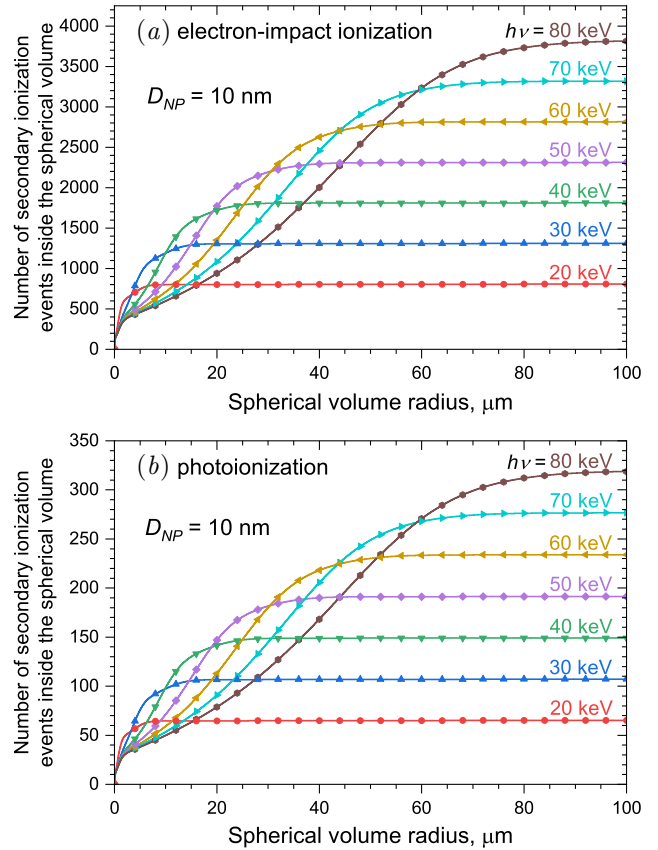


Рис. 11. Зависимости числа актов вторичной ионизации воды электронным ударом (a) и числа актов вторичной фотоионизации (b) от радиуса сферы, внутри которой они происходят, при различных энергиях первичного фотона, поглощаемого золотой НЧ диаметром 10 нм

внутри опухолевой ткани для достижения наибольшего числа испускаемых ими вторичных электронов, способных ионизировать молекулы воды, и наибольшего значения поглощенной вокруг НЧ дозы следует использовать НЧ небольших размеров.

Для исследования зависимости рассмотренных выше характеристик от энергии первичных фотонов было проведено моделирование для НЧ диаметром 10 нм при энергиях первичных фотонов от 20 до 80 кэВ (между порогами $I_{Au2s} = 14.4$ кэВ и $I_{Au1s} = 81$ кэВ).

На рис. 11 представлены числа актов вторичной ионизации молекул воды электронным ударом $N_{ioniz}^{el}(r)$ (рис. 11a) и вторичной фотоионизации $N_{ioniz}^{phot}(r)$ (рис. 11b) в зависимости от радиуса сферы r , внутри которой они происходят (5), при различных энергиях фотонов, ионизирующих золотую НЧ диаметром 10 нм. С увеличением радиуса сферы r количества актов вторичной ионизации $N_{ioniz}^{el}(r)$ и $N_{ioniz}^{phot}(r)$ возрастают, достигая насыще-

Таблица 2. Радиусы сферических областей R_{sat}^{el} и R_{sat}^{phot} , внутри которых число актов вторичной ионизации электронным ударом и число актов вторичной фотоионизации достигают насыщения, числа актов ионизации $N_{ioniz}^{el}(R_{sat}^{el})$ и $N_{ioniz}^{phot}(R_{sat}^{phot})$ и поглощенные в результате них энергии $E_{abs}^{el}(R_{sat}^{el})$ и $E_{abs}^{phot}(R_{sat}^{phot})$ при различных энергиях первичных фотонов $h\nu$, ионизирующих золотую НЧ диаметром 10 нм

$h\nu$, кэВ	R_{sat}^{el} , МКМ	$N_{ioniz}^{el}(R_{sat}^{el})$	$E_{abs}^{el}(R_{sat}^{el})$, кэВ	R_{sat}^{phot} , МКМ	$N_{ioniz}^{phot}(R_{sat}^{phot})$	$E_{abs}^{phot}(R_{sat}^{phot})$, кэВ
20	5.71	767	10.86	5.70	62	0.88
30	12.00	1245	17.65	11.99	102	1.45
40	20.17	1722	24.42	20.14	142	2.02
50	30.24	2197	31.16	30.18	182	2.59
60	42.36	2674	37.95	42.28	222	3.16
70	56.23	3152	44.73	56.12	263	3.74
80	72.22	3623	51.43	72.10	303	4.31

ния. В табл. 2 приведены радиусы сферических областей R_{sat}^{el} и R_{sat}^{phot} , внутри которых происходит 95% от максимального числа актов вторичной ионизации электронным ударом и фотоионизации, количества актов вторичной ионизации в этих областях $N_{ioniz}^{el}(R_{sat}^{el})$ и $N_{ioniz}^{phot}(R_{sat}^{phot})$, а также поглощаемые при этом энергии $E_{abs}^{el}(R_{sat}^{el})$ и $E_{abs}^{phot}(R_{sat}^{phot})$.

Возрастание числа актов ионизации воды электронным ударом $N_{ioniz}^{el}(R_{sat}^{el})$ и радиуса R_{sat}^{el} области, в которой они происходят, при увеличении энергии ионизирующих НЧ фотонов обусловлено возрастанием энергии фотоэлектрона, образующегося в результате первичной фотоионизации одного из атомов НЧ. В каждом акте вторичной ионизации атомов О и Н молекул воды электронным ударом фотоэлектрон теряет лишь малую часть своей энергии. Поэтому с увеличением энергии фотоэлектрона увеличивается число актов вторичной ионизации, которые он может произвести до своего торможения, т. е. до того момента, когда его энергия станет недостаточной для ионизации молекул воды. В результате этого, а также в результате увеличения средней неупругой длины свободного пробега электрона в воде (рис. 7b) увеличивается среднее расстояние, на которое фотоэлектрон может уйти от НЧ до момента своего торможения.

Для иллюстрации этого мы провели дополнительное моделирование, в котором не учитывали фотоэлектрон, образующийся при первичной фотоионизации НЧ. Это позволило разделить вклады испускаемых НЧ фото- и оже-электронов в общее число актов вторичной фотоионизации. На рис. 12 представлены зависимости чисел актов вторичной ионизации воды $\Delta N_{ioniz}^{el}(r)$ внутри шаровых слоев толщиной $\Delta r = 1$ нм, индуцированных фото- и оже-электронами, при различных энергиях первич-

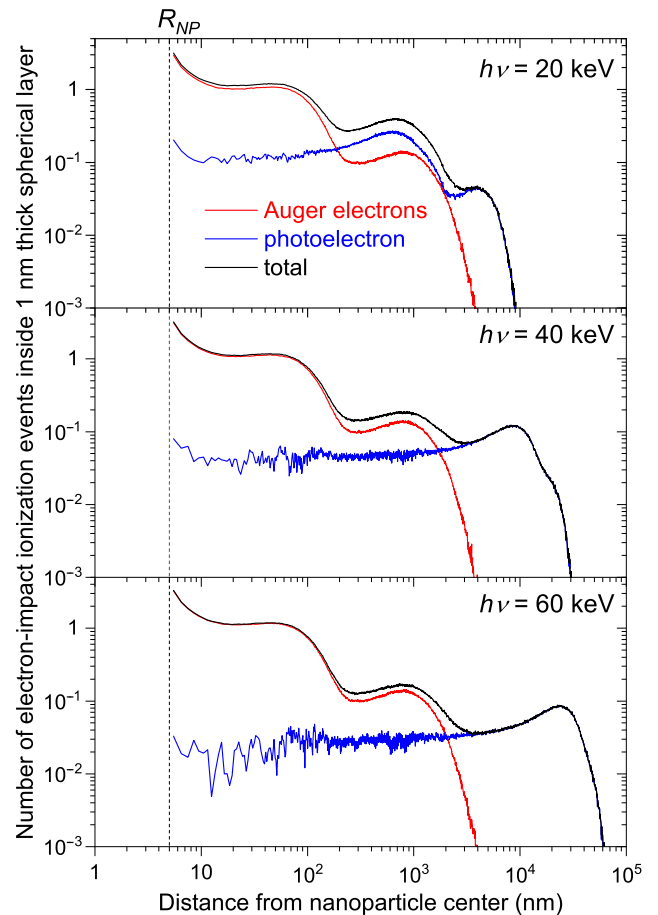


Рис. 12. Числа актов вторичной ионизации воды электронным ударом внутри шаровых слоев толщиной $\Delta r = 1$ нм в зависимости от расстояния от центра НЧ при различных значениях энергии первичных фотонов, ионизирующих золотую НЧ диаметром 10 нм

ных фотонов. Как можно видеть, вблизи поверхности НЧ наибольший вклад в количество процессов

ионизации вносят испускаемые НЧ оже-электроны, а вдали от НЧ — фотоэлектрон. При этом с увеличением энергии первичных фотонов интервал расстояний, на котором вклад фотоэлектрона преобладает, становится шире и смещается дальше от центра НЧ.

При рассматриваемых нами энергиях первичных фотонов $I_{Au2s} < h\nu < I_{Au1s}$ основными процессами первичной фотоионизации атомов НЧ являются процессы ионизации $2s$ -, $2p_{1/2}$ - и $2p_{3/2}$ -подоболочек атома Au, поэтому испускаемые НЧ оже-электроны образуются преимущественно в результате каскадных распадов данных начальных вакансий. С увеличением энергии первичных фотонов в диапазоне от 20 до 80 кэВ относительная вероятность фотоионизации $2s$ -подоболочки атома Au возрастает от 0.18 до 0.38, а относительные вероятности фотоионизации $2p_{1/2}$ - и $2p_{3/2}$ -подоболочек уменьшаются от 0.24 до 0.19 и от 0.34 до 0.20 соответственно. В результате этого спектр испускаемых НЧ оже-электронов изменяется, увеличивается среднее число испускаемых оже-электронов и средняя уносимая ими энергия [6]. Данные изменения приводят к относительно небольшому увеличению числа производимых оже-электронами актов вторичной ионизации воды, но, как можно видеть на рис. 12, практически не сказываются на их пространственном распределении.

Что касается актов вторичной фотоионизации воды, то основным их источником являются не фотоны, испускаемые НЧ, а вторичные фотоны, образующиеся в воде в результате радиационных L_1L_{23} -переходов в атомах кислорода, ионизированных электронным ударом. Энергия OL_1L_{23} -фотона равна 17.2 эВ, что достаточно для ионизации атома водорода и $2p$ -подоболочки атома кислорода. Средняя длина свободного пробега фотона с такой энергией в воде равна примерно 16.6 нм (рис. 6b), поэтому он с большой вероятностью будет поглощен недалеко от атома, которым был испущен, а число актов вторичной фотоионизации, производимых OL_1L_{23} -фотонами, будет равно количеству актов ионизации $2s$ -подоболочки атомов кислорода электронным ударом [23]. В связи с этим представленные на рис. 11b зависимости чисел актов вторичной фотоионизации $N_{ioniz}^{phot}(r)$ от радиуса сферы, внутри которой они происходят, практически повторяют по форме соответствующие тем же значениям энергии первичных фотонов зависимости чисел актов вторичной ионизации электронным ударом $N_{ioniz}^{el}(r)$ (рис. 11a). Поэтому радиусы сферических областей R_{sat}^{el} и R_{sat}^{phot} (табл. 2) практически совпадают, а отношение числа происходящих в них актов вторичной ионизации электронным ударом к числу актов вторичной фо-

тоионизации не зависит от энергии первичных фотонов и равно

$$N_{ioniz}^{el}(R_{sat}^{el})/N_{ioniz}^{phot}(R_{sat}^{phot}) \approx 12.$$

Необходимо, однако, отметить, что в спектре испускаемых золотыми НЧ фотонов (рис. 9b) имеются фотоны, испускаемые в результате радиационных LX -переходов при распаде вакансий в L -оболочке первоначально ионизированных атомов золота. Среднее число этих фотонов на одну первичную фотоионизацию составляет около 0.28, а средняя энергия, приходящаяся на один фотон, 10.7 кэВ. При этой энергии средняя длина свободного пробега фотонов в воде (рис. 6b) приблизительно равна 2.9 мм, что существенно больше радиуса зоны взаимодействия $R_{zone} = 0.1$ мм, поэтому данные фотоны с большой вероятностью покидают зону взаимодействия.

Отметим, что представленные выше результаты получены в расчете на один поглощенный наночастицей первичный фотон и соответствуют процессам, происходящим в масштабах всего одной или нескольких клеток. Но в приложении к фотонной терапии важен также вопрос о величине поглощенной дозы на более крупном масштабе — о величине дозы, поглощенной внутри целой опухоли, при заданных ее размерах, глубине расположения, концентрации введенных в нее НЧ и характеристиках падающего рентгеновского пучка. Расчеты подобного рода методом Монте-Карло были проведены в работах [50, 51].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе результаты могут быть полезны при разработке методов фотонной терапии с использованием золотых НЧ в качестве радиосенсибилизаторов. Из приведенных результатов следует, что в случае целевой доставки НЧ непосредственно в ядра раковых клеток для достижения максимального радиационного повреждения вблизи поверхностей НЧ выгоднее использовать НЧ небольшого диаметра. При выборе же энергии первичных фотонов наряду с традиционным требованием достижения максимального увеличения поглощенной дозы внутри опухоли необходимо учитывать пространственное распределение производимых фотоэлектронами актов вторичной ионизации вблизи поверхности НЧ (рис. 12). Например, имеет смысл выбирать энергию первичных фотонов немного больше порога ионизации L_1 -оболочки атома Au, чтобы области ионизационных повреждений, производимых фото- и оже-электронами, совпадали.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-72-00042), <https://rscf.ru/project/22-72-00042/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Liu, P. Zhang, F. Li, X. Jin, J. Li, W. Chen, and Q. Li, *Theranostics* **8**, 1824 (2018); <https://doi.org/10.7150/thno.22172>.
2. Z. Kuncic and S. Lacombe, *Phys. Med. Biol.* **63**, 02TR01 (2018); <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa99ce>.
3. Ю. А. Финогенова, А. А. Липенгольц, В. А. Скрибицкий, К. Е. Шпакова, А. В. Смирнова, А. В. Скрибицкая, Н. Н. Сычева, Е. Ю. Григорьева, *Медицинская физика* **3**, 70 (2023); <https://doi.org/10.52775/1810-200X-2023-99-3-70-86>.
4. A. G. Kochur, A. P. Chaynikov, A. I. Dudenko, and V. A. Yavna, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **286**, 108200 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2022.108200>.
5. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, A. I. Dudenko, and V. A. Yavna, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **310**, 108714 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2023.108714>.
6. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, A. I. Dudenko, and V. A. Yavna, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **302**, 108561 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2023.108561>.
7. F. Moradi, K. Rezaee Ebrahim Saraee, S. F. Abdul Sani, and D. A. Bradley, *Radiat. Phys. Chem.* **180**, 109294 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109294>.
8. S. Incerti et al., *Int. J. Model. Simul. Sci. Comput.* **1**, 157 (2010); <https://doi.org/10.1142/S1793962310001012>.
9. A. Taheri, M. U. Khandaker, F. Moradi, and D. A. Bradley, *Radiat. Phys. Chem.* **212**, 111146 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111146>.
10. J. M. Fernandez-Varea, G. Gonzalez-Munoz, M. E. Galfassi, K. Wiklund, B. K. Lind, A. Ahnesjo, and N. Tilly, *Int. J. Radiat. Biol.* **88**, 66 (2012); <https://doi.org/10.3109/09553002.2011.598209>.
11. S. T. Perkins, D. E. Cullen, and M. H. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield, and J. H. Hubbell, *Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the Llnl Evaluated Atomic Data Library (Eadl), Z = 1-100*, Technical Report UCRL-50400, Vol. 30 (1991).
12. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, A. I. Dudenko, and V. A. Yavna, *Opt. Spectrosc.* **131**, 529 (2023); <http://dx.doi.org/10.61011/EOS.2023.04.56366.4560-22>.
13. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, A. I. Dudenko, I. D. Petrov, and V. A. Yavna, *Phys. Scr.* **98**, 025406 (2023); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb407>.
14. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, A. I. Dudenko, and V. A. Yavna, *Phys. Scr.* **98**, 095402 (2023); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aceae>.
15. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, and A. I. Dudenko, *Phys. Scr.* **99**, 045407 (2024); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad3157>.
16. A. G. Kochur, A. I. Dudenko, V. L. Sukhorukov, and I. D. Petrov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1709 (1994); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/27/9/011>.
17. A. G. Kochur, V. L. Sukhorukov, A. J. Dudenko, and P. V. Demekhin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 387 (1995); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/28/3/010>.
18. S. Kucas and R. Karazija, *Phys. Scr.* **47**, 754 (1993); <https://doi.org/10.1088/0031-8949/47/6/012>.
19. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, A. I. Dudenko, and V. A. Yavna, *Phys. Scr.* **98**, 095406 (2023); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acef6e>.
20. A. G. Kochur, A. P. Chaynikov, and V. A. Yavna, *Eur. Phys. J. D* **73**, 80 (2019); <https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90185-2>.
21. A. G. Kochur, A. P. Chaynikov, and V. A. Yavna, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **238**, 146863 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.05.012>.
22. A. P. Chaynikov, A. G. Kochur, and V. A. Yavna, *Radiat. Eff. Defects Solids* **177**, 814 (2022); <https://doi.org/10.1080/10420150.2022.2082296>.
23. А. П. Чайников, А. Г. Кочур, А. И. Дуденко, *ЖЭТФ* **164**, 927 (2023); <https://doi.org/10.31857/S0044451023120076>.
24. I. I. Fabrikant, S. Eden, N. J. Mason, and J. Fedor, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **66**, 545 (2017); <https://doi.org/10.1016/bs.aamop.2017.02.002>.
25. R. Kau, I. D. Petrov, V. L. Sukhorukov, and H. Hopt, *Z. Phys. D Atom., Mol. Clust.* **39**, 267 (1997); <https://doi.org/10.1007/s004600050137>.
26. V. L. Sukhorukov, I. D. Petrov, B. M. Lagutin, A. Ehresmann, K.-H. Schartner, and H. Schmoranzner, *Phys. Rep.* **786**, 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2018.10.004>.

27. А. Ф. Аккерман, *Моделирование траекторий заряженных частиц в веществе*, Энергоатомиздат, Москва (1991).
28. J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, *X-Ray Mass Attenuation Coefficients, NIST Standard Reference Database 126*, NIST, PML, Radiation Physics Division (2004); <https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>.
29. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Наука, Москва (1977) [I. I. Sobelman, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*, Elsevier (1972); <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02394-8>].
30. A. Jablonski, F. Salvat, and C. J. Powell, *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database, Version 3.2*, NIST, Gaithersburg, MD (2010); <https://dx.doi.org/10.18434/T4NK50>.
31. Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50**, 3954 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.50.3954>.
32. Y.-K. Kim, J. P. Santos, and F. Parente, *Phys. Rev. A* **62**, 052710 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.052710>.
33. M. B. Shah, D. S. Elliott, and H. B. Gilbody, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 3501 (1987); <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/20/14/022>.
34. Y.-K. Kim and J.-P. Desclaux, *Phys. Rev. A* **66**, 012708 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.66.012708>.
35. W. R. Thompson, M. B. Shah, and H. B. Gilbody, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 1321 (1995); <https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/28/7/023>.
36. E. Brook, M. F. A. Harrison, and A. C. H. Smith, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **11**, 3115 (1978); <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/11/17/021>.
37. W. Hwang, Y.-K. Kim, and M. E. Rudd, *J. Chem. Phys.* **104**, 2956 (1996); <http://dx.doi.org/10.1063/1.471116>.
38. M. A. Bolorizadeh and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **33**, 882 (1986); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.882>.
39. M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, and K. Olsen, *NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)*, NIST, PML, Radiation Physics Division (2010); <https://dx.doi.org/10.18434/T48G6X>.
40. C. J. Powell and A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 19 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.556035>.
41. J. C. Ashley, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **50**, 323 (1990); [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(90\)87075-Y](https://doi.org/10.1016/0368-2048(90)87075-Y).
42. P. de Vera and R. Garcia-Molina, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2075 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10832>.
43. S. Tanuma, S. Ichimura, K. Goto, and T. Kimura, *J. Surf. Analysis* **9**, 285 (2002); <https://doi.org/10.1384/jsa.9.285>.
44. H. Shinotsuka, S. Tanuma, and C. Powell, *Surf. Interface Analysis* **54**, 534 (2022); <https://doi.org/10.1002/sia.7064>.
45. N. Sinha and B. Antony, *J. Phys. Chem. B* **125**, 5479 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10781>.
46. Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, and X. Liu, *Radiat. Environ. Biophys.* **45**, 135 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00411-006-0049-0>.
47. A. Akkerman and E. Akkerman, *J. Appl. Phys.* **86**, 5809 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.371597>.
48. J. H. Hubbell, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **33**, 1269 (1982); [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(82\)90248-4](https://doi.org/10.1016/0020-708X(82)90248-4).
49. S. J. McMahon et al., *Sci. Rep.* **1**, 18 (2011); <https://doi.org/10.1038/srep00018>.
50. И. В. Щегольков, И. Н. Шейно, В. Ф. Хохлов, А. А. Липенгольц, *Медицинская физика* **4**, 12 (2010).
51. И. А. Конобеев, Ю. А. Кураченко, И. Н. Шейно, *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика* **1**, 155 (2019); <https://doi.org/10.26583/npe.2019.1.14>.