基于电荷交换和内壳层电子跃迁的新型能量转换系统

Tianrui Li[a]，*Yi Jiang*[a]，*Chen Zhao*[a]，*Bingsheng Tu*[b]，*Peining Chen*[a]，*Jiajun Qin*[a]，*Huisheng Peng*[a]*

[a] 复旦大学高分子分子工程国家重点实验室、高分子科学系、先进材料实验室、纤维材料与器件研究所，中国上海 200433。

电子邮箱：penghs@fudan.edu.cn。

[b] 复旦大学核物理与离子束应用重点实验室、现代物理研究所，中国上海 200433。

摘要：对紧凑型高能量电源日益增长的需求，已超出依赖外壳层氧化还原反应的传统电化学系统的能力。在本研究中，我们提出了一种新的能量平台，利用此前因能量阈值过高而无法实现的内壳层电子跃迁。通过利用裸氩离子（Ar^{18+}）与中性氦原子之间的电荷交换过程，我们明确证实了由内壳层电子俘获和级联退激产生的软X射线与极紫外光子在宽广光谱范围内的发射。这一策略通过增强光子能量，克服了辐射复合的局限

利用率，并通过更宽的发射谱线使其更适用于实际能量转换器。我们设计的充氦腔室可通过调节压力精确控制输出，实现了高达6.29×10^{8} W L^{-1}的辐射功率密度和前所未有的2.64×10^{6} Wh kg^{-1}能量密度。这些结果或可为基于内壳层电子、具有超高功率密度和能量密度的能量转换系统提供一种全新且有效的范式。

1. 引言

从电动汽车到航空航天系统，现代技术对功率和能量的需求不断攀升，正迅速超出传统电化学储能系统（如依赖外壳层氧化还原反应的锂离子电池）的能力。相比之下，内壳层电子跃迁释放的能量要高出数个数量级。氩的单个 K 壳层结合能约为 3.2 千电子伏特[1],，几乎是电池中钴酸锂氧化还原过程中每次电子转移能量的千倍[2]。因此，利用这些内壳层过程有望为实现极高功率密度和能量密度提供下一代能源解决方案。

尽管上述潜力颇具吸引力，但通过传统电化学或光激发技术直接利用内壳层电子仍然不可行。强大的原子核库仑吸引导致极高的能垒，从而阻碍了对内壳层电子的直接利用[3-5]。一种有前景的替代方案利用高电荷态离子固有的高电离势。辐射复合倾向于通过直接弛豫至基态产生硬X射线，从而限制了光子的利用[6]。相比之下，电荷交换

有利于高n态的布居，随后发生级联衰变，从而产生更多易于获取和利用的光子。这些高能光子可能难以与实用的光电转换器有效耦合。电荷交换过程中，电子进入高n能级，随后发生级联衰变，并在更宽的光谱范围内发射光子。其中包括软X射线和紫外光，它们能够更高效地转换，适用于实际能量应用[7-10]。本文报道了一种基于裸氩（Ar）离子与氦气之间电荷交换的新型能量转换系统，同时具备高功率密度和高能量密度。在这些过程中，每个Ar18+ 俘获一个电子进入高n轨道，随后发生退激级联，主要发射软X射线和极紫外（EUV）光子（图1a）。充满氦气的碰撞室与光电转换器耦合构成能量收集模块（图1b）。在该设计中，氦气既充当电子供体，无需另设电子枪；又充当保护介质，防止碰撞室和转换器受损[11-13]。通过调节氦气压力，可以控制输出功率。在20 atm的He压力下，该能量转换系统产生的辐射功率密度为6.29×108 W L^{-1}，能量密度为2.64×106 Wh kg^{-1}。

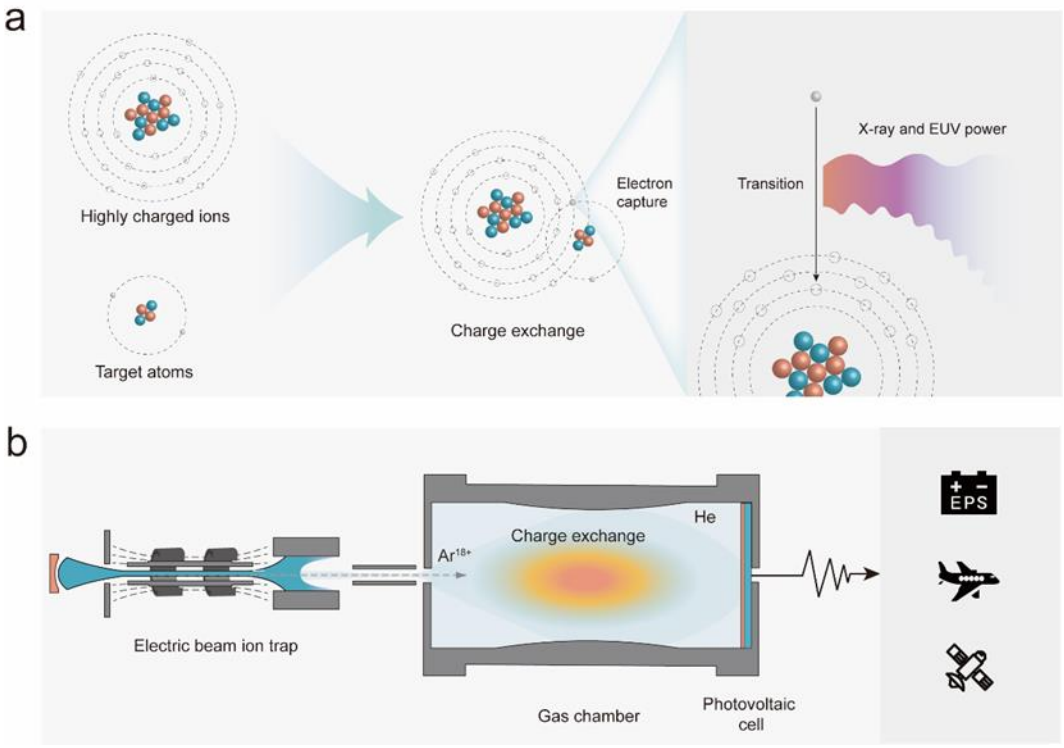

图1 a）电荷交换及相应光子发射的示意图。

b）能量转换系统的整体设计。

2. 方法

原子结构与电荷交换计算：所有计算均使用灵活原子代码完成。

数据收集与整理：所有计算数据均由基于科学公式（补充信息）编写的 Python 代码收集和整理。

3. 结果与讨论

所有原子结构和电荷交换计算均使用灵活原子代码（FAC）完成。FAC 是用于计算大量原子过程的集成工具包，包括光电离、自电离、辐射复合和双电子复合、碰撞激发以及电荷交换[14]。FAC 计算裸

离子和高电荷态离子通过 Landau-Zener模型发生的电荷交换（CX）截面。对于最高 200 电子伏特 u^{-1} 的碰撞能量，FAC 求解完整的量子力学耦合道方程；而对于高于该阈值的能量，则采用类氢近似处理束缚态波函数。

在 FAC[15]，实现的多通道朗道-齐ener碰撞模型中，电荷交换的能量释放包括两个步骤：非辐射电子俘获和辐射退激发[16]。碰撞发生后，高电荷态氩离子通过库仑相互作用从氦原子中俘获一个电子，使其进入高能轨道。随后，被俘获的电子迅速跃迁至低能级，并发射出具有一定能量的光子：

$$\mathrm{Ar}^{18+} + \mathrm{He} \longrightarrow \mathrm{Ar}_{nl}^{17+} + \mathrm{He}^{+} \tag{1}$$

$$\mathrm{Ar}_{nl}^{17+} \longrightarrow \mathrm{Ar}_{1s}^{17+} + h\nu \tag{2}$$

此处，氩$_{nl}^{17+}$ 表示电子俘获后立即形成的激发态氩$^{17+}$ 离子。氩$_{1s}^{17+}$表示基态。基态氩$^{17+}$ 的轨道量子数是确定的，而激发态氩$^{17+}$ 在多个能级上的轨道并不确定，进入各能级的俘获概率由相应的电荷交换截面决定。随后，体系通过多个中间能级[17], 经历辐射跃迁级联，退激发至基态组态；每一步都会发射一个能量等于相应能级间隔的光子。

在中高碰撞区间（≥200 电子伏特）内，朗道-齐ener俘获模型利用 $q^{0.75}$ 标度律 [18] 预测被俘获轨道的主量子数 (n)。对于氩$^{18+}$，$n = 8.739$，因此预测的主量子数为 8 或 9。

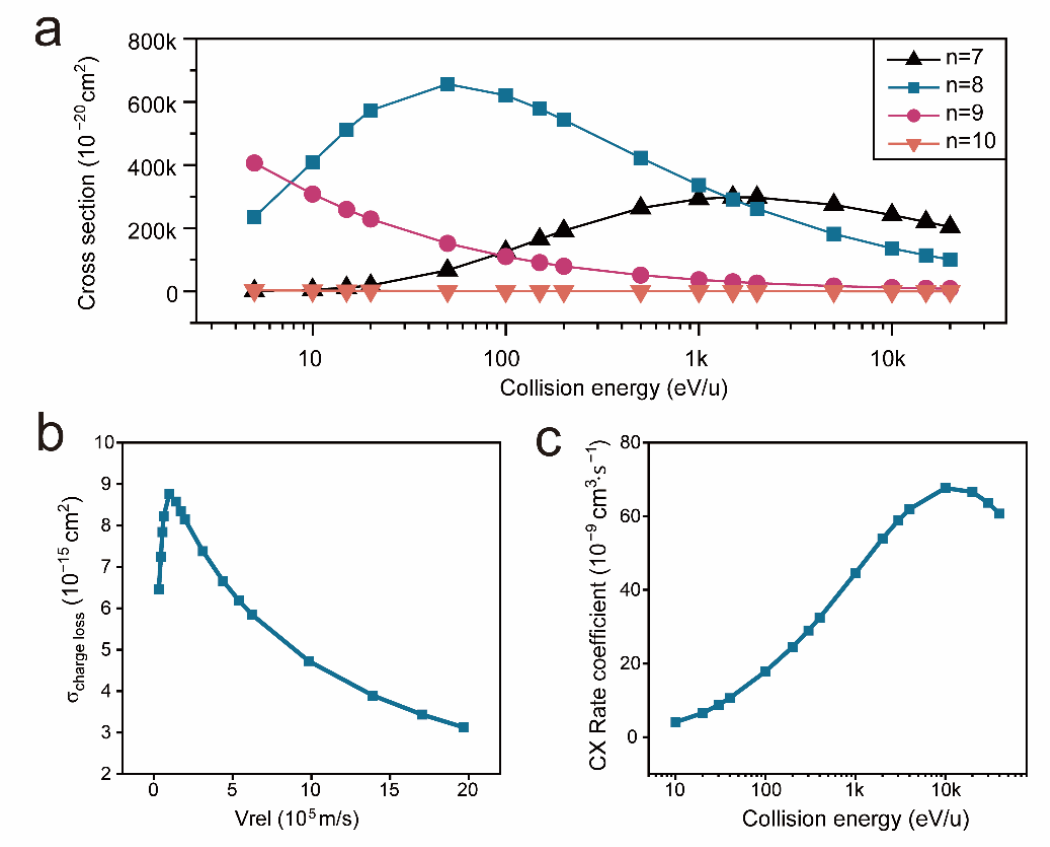

图2。 电荷交换过程的碰撞能量依赖性。a）电荷交换

俘获至 n=7,8,9,10 的截面随碰撞能量 (5–20 千电子伏特 u^{-1}) 的变化。b) 粒子速度网格 (0–2×10^6 m s^{-1}) 下的总电荷损失截面分布。c) 电荷交换速率系数随碰撞能量 (5–20 千电子伏特 u^{-1}) 的变化。

在$q^{0.75}$ 预测的指导下，我们使用 FAC 计算 Ar^{18+} 和氦在电子俘获至n=5–12以及碰撞能量为5–20 千电子伏特 u^{-1}条件下的电荷交换截面。电荷交换截面量化了单次电荷转移事件所对应的有效面积，表示粒子碰撞[19], 过程中发生电荷交换的可能性，是本分析中的关键参数。对不同主量子数下截面的比较表明，在中高碰撞能量下，俘获

至n=7–10占主导。对于n=7、8，截面在特定碰撞能量下呈现明显峰值；而对于n=9、10，截面则随碰撞能量增加而降低（图2a）。当n的主量子数等于或高于11时，电荷交换截面会降低数个数量级（在n=11 时为10^{-22} cm^2，在n=12时为~10^{-35} cm^2）（图S1），这是由于这些高能级的结合能与氦的电离势不匹配所致。对于 n≤6，也观察到了类似的抑制现象。因此，后续计算将主要聚焦于n=7–10范围。

为探究各轨道的贡献，我们使用 FAC 计算了n=7,8,9,10 时不同轨道随碰撞能量变化的截面（图S2）。每个轨道均由其角量子数和自旋量子数描述。在n=7,8 时，f轨道以外轨道的截面显著减小，峰值位置也随之偏移。相比之下，在n=9,10 时，所有轨道均随碰撞能量增加而平滑、单调地衰减，这表明向这些更高壳层的俘获主要受相对速度增加的影响。部分被俘获的电子占据了超出d壳层的高n轨道，这些轨道有利于级联衰变通道，从而产生实用价值更高的光子发射。

为进一步揭示电荷交换过程，我们评估了作为靶物种的氦原子与氩$^{18+}$碰撞时的总电荷损失截面。总电荷损失截面定义为会导致入射离子净电荷损失[20]的电荷交换过程截面之和。在氩18^+离子与氦原子之间的单电子俘获过程中，氦原子的总电荷损失截面反映了碰撞期间的电子转移及相关能量交换。具体而言，当氩18^+ 离子与氦原子碰撞时，它会从氦原子中俘获一个电子，从而形成氦$^+$。这

种氦原子的电荷损失表明相互作用过程中发生了电子转移。如图2b所示，单电子俘获截面通常随碰撞能量变化呈现峰值，这是相互作用时间与电子耦合强度之间平衡的结果。在低能量下，尽管相互作用时间较长，但由于非绝热耦合较弱，仍不足以实现高效的电子转移。随着能量增加，根据Landau-Zener模型，分子态之间的耦合变得更加有利，从而使电子俘获更有可能发生。因此，截面会升高，直至达到最佳能量范围。然而，在更高能量下，相对速度变得过大，有效相互作用时间缩短，跃迁概率受到抑制，因而截面下降。这种峰值行为是中能离子-原子碰撞中的普遍特征，反映了量子动力学与经典相互作用时间尺度之间的相互作用[21]。

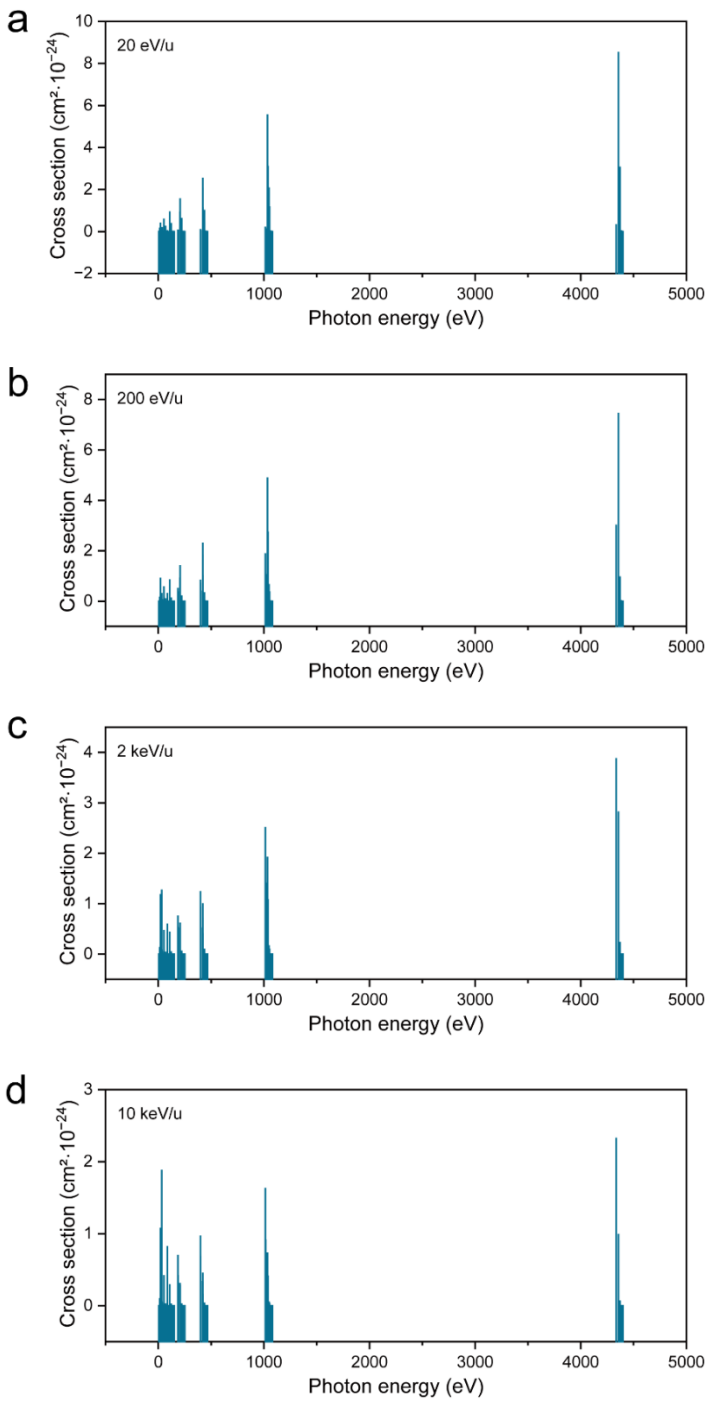

图3。 碰撞能量为 a) 20 电子伏特 u^{-1}、b) 200 电子伏特 u^{-1}、c) 2 时的光子能量分布千电子伏特 u^{-1}，d) 10 千电子伏特 u^{-1}。

将每个电荷交换截面乘以每种可能辐射衰变的比率（补充信息），即可得到不同碰撞能量下的光子能量分布（图3）。设定了四种碰撞能量，分别为 20 电子伏特 u^{-1}、200 电子伏特·u^{-1}、2 千电子伏特 u^{-1}和 10 千电子伏特 u^{-1}。每种情况下，发射都可分为三个主要光谱区域：占主导地位的软X射线区域（0.1–10 千电子伏特）、强度较弱但仍占主导地位的极紫外波段（10–124 电子伏特），以及可见光波段（1.6–3 电子伏特）。光谱轮廓反映了电子俘获后发生的电子衰变过程。直接跃迁至深层内层壳层（L 壳层）会产生软X射线光子，而其他电子则经过两个或更多中间态级联跃迁，产生一连串能量更低的光子，覆盖极紫外波段，甚至可见光波段。通过将软X射线直接转换为电压，或先将X射线转换为可见光再进行吸收，这些形式的辐射能可由基于碳化硅[22] 或砷化镓[23] 半导体的光伏电池或混合器件有效地转换为可用电功率。

在富氦环境中，我们模拟了在一系列碰撞能量下 Ar^{18+}部分的随时间演化（图4a）。氦原子密度设为 2.69×1018 cm^{-3}，相当于在 1 cm3 体积中氦气压力为 0.1 标准大气压。在单电子俘获朗道–齐纳模型中，$Ar18^{+}$ 离子从氦原子俘获一个电子，变为 $Ar17^{+}$，使平均电荷态逐渐降低。这一变化的速率可由电荷交换截面、氦气压力和相对速度确定。因此，可以得到氩平均电荷态。在碰撞能量为 10 keV u^{-1} 且氦气压力为 0.1 标准大气压时，电荷交换速率系数达到最大值（图2c）。在 2×10^{-8} s 内，$Ar18^{+}$离子完成单电子电荷交换。如此短的反应时间表明其具有实现高功率输出的巨大潜力。随着高电荷态离子持续注入系统，可以实现持续的能量释放。此外，离子完成单电子电荷交换过程所需的距离 L_c ，

可利用电荷交换完成时间 t_c 和相对速度 v_{rel}进行估算：

$$L_c = t_c \cdot v_{rel} \tag{3}$$

研究发现，即使在最低碰撞能量v_{rel} 为 20 电子伏特 u^{-1}时，估算的电荷交换路径长度 L_c 也仅为 0.173 cm，这显著有利于所提出的能量转换系统实现紧凑设计和小型化。

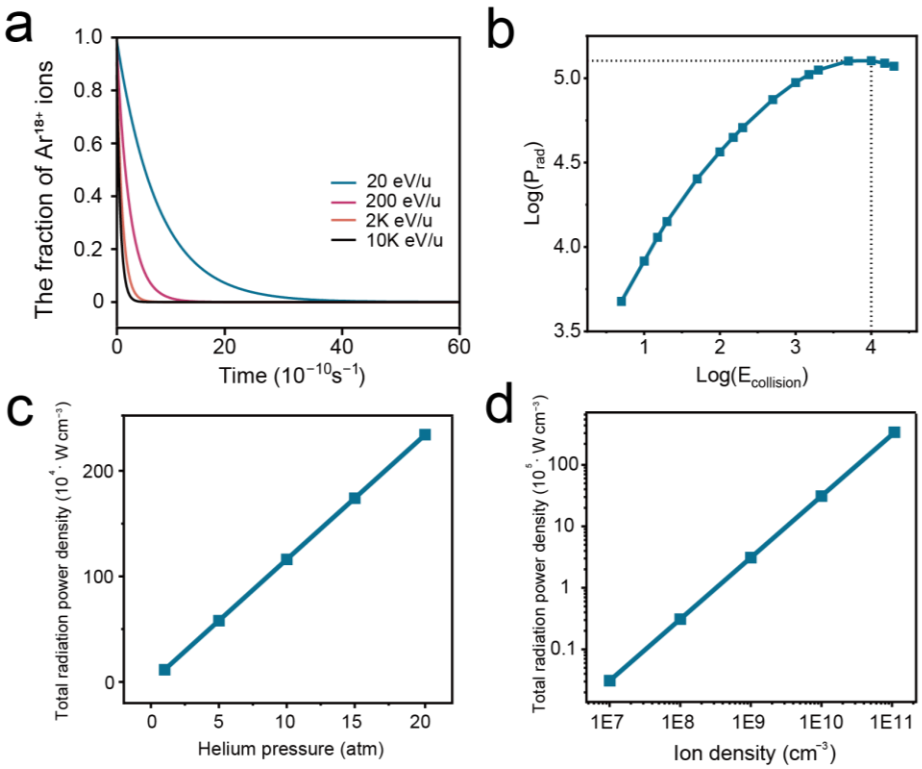

图4. a) 不同碰撞能量下 Ar^{18+} 比例随时间的变化（He 密度为 = 0.1 atm cm^{-3}）。b) 展示辐射功率P_{rad} 与碰撞能量$E_{collision}$关系的双对数图。c) 总辐射功率与氦气压力的关系。d) 总辐射功率与 Ar^{18+} 离子密度的关系。

基于前述数据分析，我们进一步评估了高电荷态氩离子能量转换系统的辐射功率和能量密度。辐射

功率密度取决于给定碰撞能量下的跃迁截面、离子和靶原子密度以及相互作用体积。通过对电荷交换诱导跃迁释放的所有光子能量进行积分，可以计算不同碰撞能量下的总辐射功率，如图4b所示。氦气压力设为0.1标准大气压，离子束密度设为7.5×10^{10} cm^{-3}，符合现代科学仪器的实际条件[24]。结果显示，总辐射功率在碰撞能量为10 千电子伏特 u^{-1}时达到峰值。能量进一步升高时，电荷交换截面的减小会导致辐射功率下降。总辐射功率与氦原子密度和离子密度均呈线性关系（图4c、4d）。在10 千电子伏特 u^{-1} 碰撞能量下，将氦原子密度和离子密度从10^7 提高到 10^{11} cm^{-3} ，可使功率密度达到最大值6.29×10^8 $W\ L^{-1}$。根据计算得到的完整电荷交换过程的特征时间，能量密度为2.64×106 $Wh\ kg^{-1}$。

4. 结论

总之，我们提出并从理论上验证了一种新型能量转换系统，该系统利用裸Ar^{18+} 离子与氦碰撞时发生的电子电荷交换及随后产生的辐射级联。氦既可作为电子供体，从而无需额外的电子枪；又可作为缓冲气体，保护腔室壁和光电转换器部件免受离子损伤。通过高电荷态$Ar18^{+}$ 离子与氦原子之间的电荷交换过程，该系统能够产生宽谱软X射线和极紫外光子，从而更易于由现有光电转换技术加以收集。在优化条件下，该系统可实现峰值辐射功率密度6.29×10^8 $W\ L^{-1}$ ，能量密度达到2.64×10^6 $Wh\ kg^{-1}$，远超传统电化学储能。因此，这项工作为实现超高能量密度电源提供了一条有前景的途径。未来

的研究可通过选择替代性的射弹离子和靶气体，使发射转移至可见光波段，从而进一步提高光电转换效率并拓展实际应用。

相关内容

补充信息包括详细的计算方法、物理理论和补充图表。

以下文件可免费获取。

补充信息（DOCX）

作者信息

作者贡献

Huisheng Peng 负责指导项目的各个方面。Tianrui Li 提出并完成了所有计算，并撰写了论文。Yi Jiang 和 Chen Zhao 协助绘制了示意图。Chen Zhao 和 Bingsheng Tu 协助准备了稿件。

资金来源

本文由科学技术部（2022YFA1203001、2022YFA1203002）、国家自然科学基金委员会（T2321003、22335003、52122310、22075050）和上海市科学技术委员会（21511104900）资助。

致谢

感谢 Ke Yao 教授在 FAC 方面提供的帮助并参与讨论。

缩略语

极紫外，极紫外线；FAC，灵活原子代码。

参考文献

1. Indelicato, P.; Boucard, S.; Lindroth, E. 元素 K、L 和 M 壳层电离能中的相对论效应与多体效应，以及重元素 1s 兰姆位移的测定。《欧洲物理学杂志 *D*》 **1998**，*3*，29–41。DOI：10.1007/s100530050146。

2. Cooper, J. W. 氩近阈值 K 壳层吸收截面：弛豫效应与关联效应。《物理评论*A*》 **1988**，*38*，3417–3424。DOI：10.1103/PhysRevA.38.3417。

3. Zdetsis, A. D. 金属镁和钙的 K 壳层电子结合能。《物理评论*B*》 **1988**，*37*，4764。DOI：10.1103/PhysRevB.37.4764。

4. Clementi, E.; Raimondi, D. L. 基于自洽场函数的原子屏蔽常数。《化学物理学杂志》 *J. Chem.Phys.* **1963 年** , *38*, 2686–2689. DOI: 10.1063/1.1733573.

5. Chang, T. N. 氩 M 壳层光电离中多体相互作用的定量评估。《物理评论A》 《物理评论*A*》 **1978年**, *18*, 1448. DOI: 10.1103/PhysRevA.18.1448.

6. Jiang, Y.; Zeng, K.; Yang, Z.; Hu, X.; Liu, J. 内壳层电子兼具高功率密度和高能量密度。《自然科学评论》 *Nat. Sci. Rev.* **2025**, *12*, nwaf139. DOI: 10.1093/nsr/nwaf139.

7. Chen, X. L.; Harris, A. L.; Li, J. M.; Esposito, T. P.; Deng, J. K.; Ning, C. G. 通过高分辨率 (e,2e) 光谱和四体扭曲波计算研究氦的电离–激发。《物理评论A》 **2014**，*90*，042701。DOI：10.1103/PhysRevA.90.042701。

8. Hui, X.; Ding, B.; Yu, D.; Guo, T.; Song, X.; Zhang, T.; Kang, L.; Li, J.; Zhu, X.; Chen, X. 0.63–1.41 原子单位速度下氦$^{+}$ 和氦2^{+} 与氖和氩碰撞中的电荷交换动力学。《物理评论A》 **2025**，*112*，012805。DOI：10.1103/PhysRevA.112.012805。

9. Grosjean, G.; Waitukaitis, S. 单次碰撞统计揭示了由样品历史驱动的颗粒介质接触起电全局机制。《物理评论快报》 **2023年**，*130*，098202。DOI：10.1103/PhysRevLett.130.098202。

10. Fraternale, F.; Pogorelov, N. V.; Heerikhuisen, J. 星际中性氦在整个日球层中的输运。《天体物理学杂志快报》 **2021年**，*921*，L24。DOI：10.3847/2041- 8213/ac313c。

11. Närmann, A.; Heiland, W.; Monreal, R.; Maier, U.; Gaukler, K. 与表面相互作用的粒子的电荷交换与能量损失。《物理评论*B*》 **1991**，*44*，2003。DOI：10.1103/PhysRevB.44.2003。

12. Ray, M. P.; Lake, R. E.; Thomsen, L. B.; Prasad, J. H.; Luntz, A. C. 面向超热能量离子-表面相互作用中的热电子介导的电荷交换。《物理学杂志：凝聚态物质》 2010年，22，084010。DOI：10.1088/0953-8984/22/8/084010。

13. Wilhelm, R. A.; Gruber, E.; Ritter, R.; Heller, R.; Facsko, S.; Aumayr, F. 慢速高电荷离子在1 nm厚碳纳米膜中的电荷交换与能量损失。《物理评论快报》 2014年，112，153201。DOI：10.1103/PhysRevLett.112.153201。

14. Hu, Z.; Li, Y.; Nakamura, N. 类氢氪KLL双电子复合的共振强度。《物理评论*A*》 **2013年**, *87*, 052706. DOI: 10.1103/PhysRevA.87.052706.

15. Cernuto, A.; Tosi, P.; Martini, L. M.; Lucchese, R. 氦离子与二甲醚反应的实验研究：解离电荷交换过程的立体动力学。物理化学化学物理 **2017年**, *19*, 19554–19565. DOI: 10.1039/C7CP00827A.

16. Tolstikhina, I. Y.; Kato, D. 慢速质子–氢碰撞中激发态之间的共振电荷交换。《物理评论*A*》 **2010年**, *82*, 032707. DOI: 10.1103/PhysRevA.82.032707.

17. Al Ezzi, M. M.; Hu, J.; Ariando, A.; Bera, S. K. 石墨烯超莫尔晶格中的拓扑平带。《物理评论快报》 **2024**, *132*, 126401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.132.126401.

18. Wu, W.; Deveney, E. F.; Datz, S.; Vane, C. R.; Havener, C. C.; Pegg, D. J. 低至中等速度下高电荷态离子引发靶电离的标度律。《物理评论*A*》**1996年**, *53*, 2367. DOI: 10.1103/PhysRevA.53.2367.

19. Lee, T. S. H.; Riska, D. O. 阈值附近 pp →ppπ0 的截面中的短程交换贡献。《物理评论快报》 **1993年**，*70*，2237。DOI：10.1103/PhysRevLett.70.2237。

20. Rousseau, P.; González-Vázquez, J.; Piekarski, D. G.; Martínez, M. M. 快速原子离子撞击甜菜碱引发电荷迁移的时间。科学进展 **2021年**，*7*，eabg9080。DOI：10.1126/sciadv.abg9080。

21. Lockwood, G. J.; Helbig, H. F.; Everhart, E. 氦离子与氦碰撞中的共振电子俘获测量。*Phys. Rev.* **1963**, *132*, 2078. DOI: 10.1103/PhysRev.132.2078.

22. Zhao, Y.; Zhao, C.; Li, H.; Xu, Q.; Luo, W.; Wang, J.; Zhang, F. 面向极端环境探索的微型电源新成员：X射线伏特电池。*Applied Energy* **2024**, *353*, 122103. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.122103.

23. Butera, S.; Lioliou, G.; Barnett, A. M. 砷化镓55Fe X射线光伏电池。*Journal of Applied Physics* **2016**, *119*, 064504. DOI: 10.1063/1.4941535.

24. Li, K.; Peng, S. X.; Ma, T. H.; Zhang, J. J.; Lin, Y. B.; Wang, C. Y.; Zhang, L. Y. 用于碳正离子质谱的2.45 GHz ECR离子源的新进展。*Vacuum* **2024**, *219*, 112670. DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112670.