

专题: 兰州大学物理系 (学院) 建立 80 周年

# 基于密度泛函理论的 Au 表面电势非均匀性 及其与 Patch 电势的关联\*

程旭<sup>#</sup> 张锐<sup>#</sup> 王沐恺<sup>#</sup> 陶坤 霍洪庆<sup>†</sup> 张泽民<sup>‡</sup>

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2026 年 5 月 24 日收到; 2026 年 8 月 4 日收到修改稿)

金属表面的晶面取向、晶界终止、吸附物和结构缺陷可引起局域功函数差异. 当这些异质区域在实际表面共存并具有有限空间尺度时, 可能形成 Patch 电势以及非均匀杂散电场. 本研究采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 分别考察 Au(100), Au(110) 和 Au(111) 低指数表面, 以及表面处晶界、H、O、O<sub>2</sub> 和 OH 吸附物与表面空位对 Au 局域静电势和功函数的影响. 结果表明, 洁净 Au(111) 表面因其较高的原子面密度而具有 3 种低指数表面中最小的功函数变化; 相对于 Au(111), Au(110) 具有较低的表面原子面密度和较明显的结构弛豫, 其表面电势对局域结构更为敏感. 晶界附近与晶粒内部区域之间存在明显的静电势差. 吸附诱导的功函数变化不能由 Bader 净电荷转移量单独解释, 还受到吸附偶极和表面结构弛豫的共同影响. 表面空位也会改变缺陷及其邻近区域的电子密度和局域电势. 本文计算的是理想化局域结构的原子尺度电势响应, 结果可用于识别 Au 表面 Patch 电势的潜在微观来源; 实际 Patch 电势的空间谱及其静电力仍需结合斑块尺寸、空间分布、电极间距和真实表面状态开展多尺度研究.

**关键词:** 金表面, 局域功函数, 表面电势, Patch 效应, 密度泛函理论**DOI:** 10.7498/aps.75.20260742**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260742

## 1 引言

空间引力波探测等高精度惯性测量对检验质量周围的杂散静电场十分敏感. 导体表面不同区域可能因晶面取向、局域功函数、吸附层、缺陷及其空间分布不同而具有不同的接触电势. 当这些电势不均匀区域以有限尺度共存于同一表面时, 可形成通常所称的 Patch 电势. Patch 电势在邻近空间产生非均匀电场, 并可检验质量的残余电荷或外加偏置耦合, 进而产生杂散静电力及力噪声<sup>[1,2]</sup>. 因此, 识别导致金属表面局域接触电势差的微观结构因素, 是理解 Patch 电势来源的基础.

Patch 电势的研究主要包括实验测量和跨尺度理论建模. 开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 可在纳米尺度表征局域接触电势差<sup>[3-5]</sup>; 扭摆实验则适合测量更大空间尺度上的平均电势分布及低频时间涨落<sup>[6,7]</sup>. Apple 等<sup>[8]</sup>通过调制检验质量电荷并同步控制传感器电势, 实现了杂散电场的测量与补偿. 这些实验测得的是具有特定空间尺度和时间特征的表面电势不均匀性, 而原子尺度密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算可用于解析特定晶面、吸附物和缺陷对电子密度、表面偶极及功函数的影响<sup>[9-11]</sup>. 需要指出的是, DFT 获得的理想化局域结构功函数或静电势差并不等同于实际器件中

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFC2204104) 和国家自然科学基金 (批准号: 52572170) 资助的课题.

<sup>#</sup> 同等贡献作者.<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: huohq@lzu.edu.cn<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhangzemin@lzu.edu.cn

的 Patch 电势谱, 二者之间还涉及异质区域的尺寸、面积分数、空间相关函数以及电极几何等介观参数.

第一性原理计算已被广泛用于研究金属低指数表面的结构弛豫、表面能和功函数<sup>[12]</sup>, 也可分析吸附诱导偶极对 Au 表面功函数的调制<sup>[13]</sup>. 然而, 不同微观结构因素对 Au 局域表面电势的影响尚缺少在统一计算框架下的比较. 为此, 本文采用 DFT 分别考察 Au(100), Au(110) 和 Au(111) 晶面、表面处晶界、H、O、O<sub>2</sub> 和 OH 吸附物以及表面单空位和三空位模型, 比较其局域静电势、吸附能、Bader 电荷和空位形成能. 本文旨在识别可能导致 Au 表面局域接触电势差的原子尺度因素, 不直接计算实际检验质量表面的 Patch 电势空间谱、相关长度及其引起的静电力或力噪声. 相关器件尺度效应仍需结合真实表面统计特征和电极几何开展多尺度建模与实验验证.

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶面取向与晶界

不同低指数晶面的原子面密度、表面配位和结构弛豫会改变表面电子密度与表面偶极, 进而导致功函数差异<sup>[14–17]</sup>. 紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 测得经 Ar<sup>+</sup>溅射处理的 Au 功函数约为 5.40 eV<sup>[18]</sup>. 如图 1 所示, 3 种模型表面的计算功函数变化具有明显的晶面依赖性. 其中, Au(111) 的变化量最小, 为 235 meV;

Au(110) 的变化量最大, 为 395 meV. 该趋势与 Au(111) 较高的表面原子面密度及 Au(110) 较低的表面配位和更显著的结构弛豫相一致. 这里的数值反映不同理想晶面模型之间的原子尺度功函数差异. 注意: 只有当不同取向晶粒在实际表面共存时, 这些差异才可能转化为具有一定空间尺度的局域接触电势斑块; 由此产生的静电场还取决于斑块尺寸、空间分布及电极间距, 不能仅由功函数差值直接确定<sup>[19,20]</sup>.

晶界是晶体内部不同取向晶粒之间的界面. 本文模型具体描述大角度晶界在 Au 自由表面的终止区域, 而非完全埋藏于材料内部的晶界. 晶界终止处的低配位原子、结构不连续性及弛豫可改变邻近表面的电子密度和局域静电势<sup>[21–25]</sup>. 计算中采用周期性超晶胞构建晶界终止结构, 并在几何优化后比较其邻近表面区域与晶粒内部表面区域的静电势<sup>[26,27]</sup>. 如图 2 所示, 3 个模型中晶界终止区域的局域电势均低于相邻晶粒内部表面区域, 计算差值为 0.35–0.55 V. 该结果表明, 表面处晶界可能成为局域接触电势差的来源.

本工作得到的 Au 低指数表面功函数各向异性与已有第一性原理研究的总体趋势一致. 例如, Jooya 等<sup>[28]</sup>报道了 Au 表面功函数对晶体取向的依赖性. 由此可见, 在多晶 Au 表面, 不同取向晶粒及晶界终止结构可能产生局域接触电势差. 但实际 Patch 电势的幅值和相关长度还取决于晶粒尺寸、表面污染及测量条件, 不能由理想晶面的计算结果单独确定.

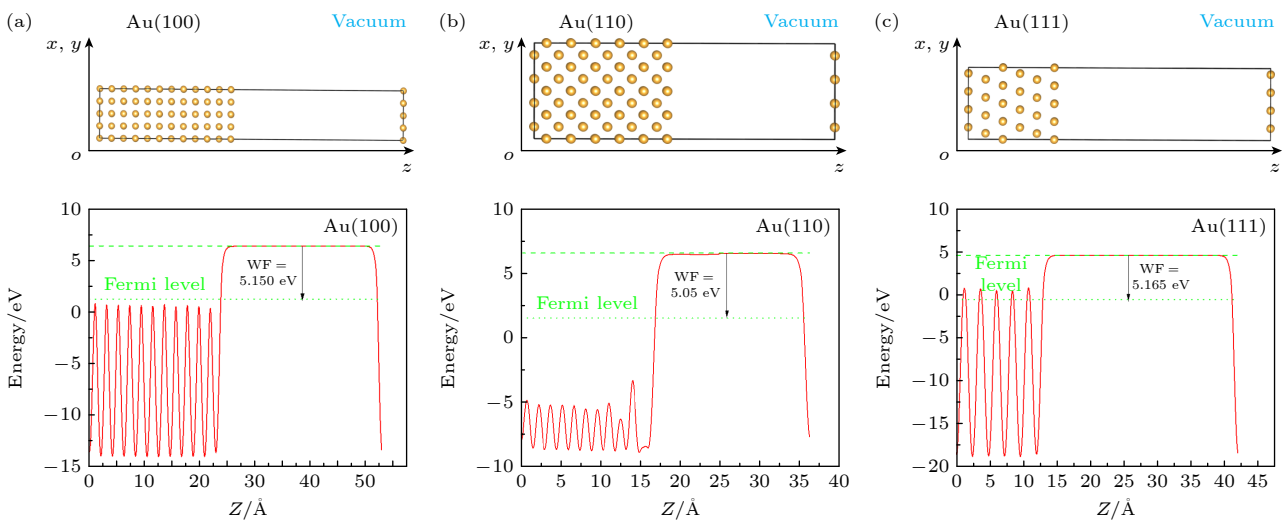


图 1 Au (100), (110) 和 (111) 晶面的静电势分布

Fig. 1. The electrostatic potentials on the Au (100), (110), and (111) surfaces.

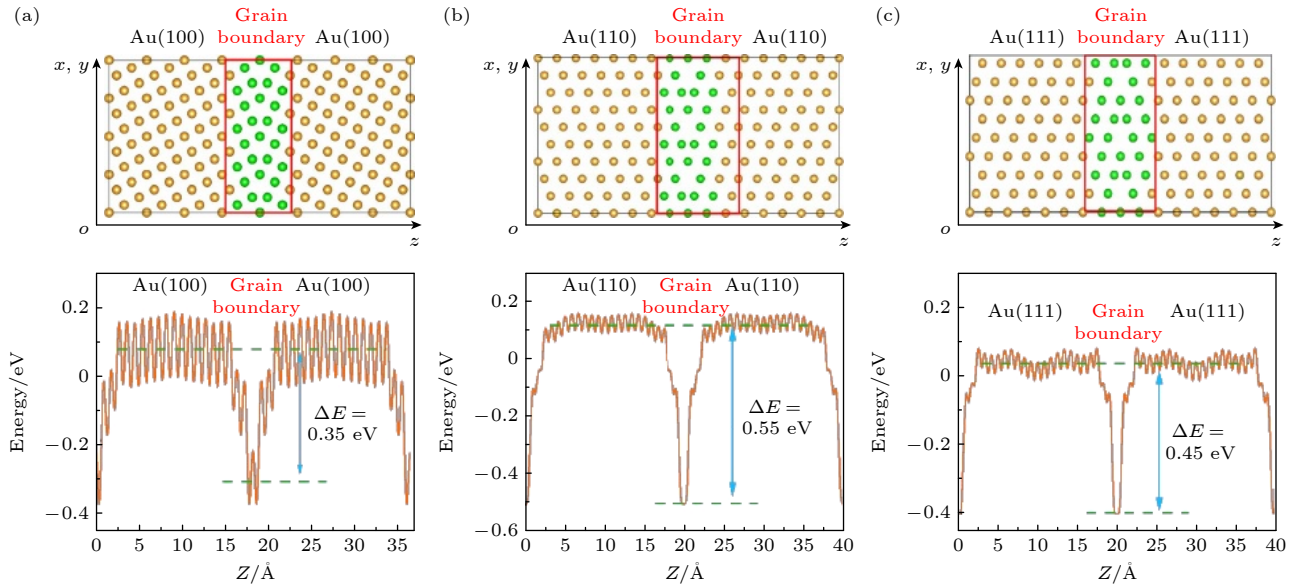


图 2 (a) (100), (b) (110) 和 (c) (111) 晶面大角度晶界的结构及其静电势分布

Fig. 2. The structure and electrostatic potential distribution of high-angle grain boundaries for the (a) (100), (b) (110), and (c) (111) crystal planes.

## 2.2 表面污染物

Au 表面暴露于制造、装配和运行环境后可吸附  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  及含碳污染物 [29–31]; 辐照或表面反应还可能产生 H、O 和 OH 等活性物种 [32–35]。吸附可通过净电荷转移、吸附诱导偶极和表面结构弛豫改变局域功函数 [36]。本文采用吸附能表征吸附稳定性, 并结合 Bader 电荷和差分电荷密度分析吸附诱导的电子重排 [37]。需要强调的是, Bader 电荷给出原子分区后的净电荷变化, 不能单独量化吸附偶极或完整解释功函数变化。

补充材料图 S1—图 S3 (online) 和表 1 汇总了不同吸附物引起的功函数差、吸附能和 Bader 电荷变化。不同体系的  $\Delta\varphi$  与吸附能或 Bader 净电荷转移量之间不存在简单单调关系。例如, O 在 Au(110) 上的吸附能和 Bader 电荷变化幅度较大, 但相应  $\Delta\varphi$  仅为 0.060 V;  $\text{O}_2$  在 Au(111) 上的吸附较弱, 却产生 0.345 V 的  $\Delta\varphi$ 。这说明功函数响应不仅取决于净电荷转移, 还与电荷重排的空间位置、吸附偶极方向和表面结构弛豫有关 [38]。对于 Au (100), O 吸附导致 0.490 V 的最大  $\Delta\varphi$ , 并伴随较明显的 Bader 电荷变化; 但仅凭这些数据不能进一步推断其氧还原催化活性。Au(110) 较低的表面原子面密度和沟槽结构有利于较显著的局域弛豫, 而 Au(111) 的密排结构使吸附诱导扰动主要局限于表面附近。对各项贡献的定量分解仍需要平面平

均差分电荷密度、诱导偶极矩和层分辨电荷分析 [39–41]。

表 1 吸附在 Au(100), (110) 和 (111) 面上的 H, O, OH 和  $\text{O}_2$  的电势差、吸附能和 Bader 电荷,  $\Delta\varphi$  定义为吸附前后的电势差,  $E_{\text{ad}}$  为负即自发吸附, Bader 电荷值为正即表面获得电子

Table 1. The potential difference, adsorption energy, and Bader charge for H, O, OH, and  $\text{O}_2$  adsorbed on Au(100), (110), and (111) surfaces,  $\Delta\varphi$  is defined as the potential difference before and after adsorption, a negative  $E_{\text{ad}}$  indicates spontaneous adsorption and a positive Bader charge value suggests that the surface gains electrons.

|                             | $\Delta\varphi/\text{V}$ | $E_{\text{ad}}/\text{eV}$ | Bader charge/ $e$ |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| Surface-H (100)             | -0.040                   | -3.03                     | +0.003            |
| Surface-H (110)             | -0.020                   | -3.11                     | -0.016            |
| Surface-H (111)             | +0.065                   | -2.98                     | +0.032            |
| Surface-O(100)              | +0.490                   | -3.78                     | -0.579            |
| Surface-O(110)              | +0.060                   | -4.93                     | -0.696            |
| Surface-O(111)              | +0.225                   | -4.66                     | -0.725            |
| Surface-OH (100)            | +0.080                   | -2.36                     | -0.418            |
| Surface-OH (110)            | +0.040                   | -2.56                     | -0.324            |
| Surface-OH (111)            | +0.245                   | -2.19                     | -0.405            |
| Surface- $\text{O}_2$ (100) | +0.022                   | -0.42                     | -0.300            |
| Surface- $\text{O}_2$ (110) | +0.060                   | -0.66                     | -0.420            |
| Surface- $\text{O}_2$ (111) | +0.345                   | -0.38                     | -0.268            |

实际 Au(111) 表面在一定条件下可形成  $(22 \times \sqrt{3})$  重构 [42], 其表面能和吸附行为可能不同于本文采用的理想未重构模型。因此, 本文结果主要用于

比较统一计算条件下不同低指数表面的相对趋势. 表 1 显示, H 吸附使 Au(100) 和 Au(110) 的  $\Delta\varphi$  略微降低, 而其余多数吸附体系表现为  $\Delta\varphi$  升高, 说明吸附物种类和表面取向共同决定功函数响应.

相对于 Au(111), Au(100) 和 Au(110) 具有较低的表面原子面密度, 吸附后可出现不同程度的局域结构弛豫. H 原子尺寸较小, 但其稳定吸附位点和引起的电荷响应仍需由优化结构和电子密度共同判断, 不能仅以“嵌入表面格子”概括<sup>[43-45]</sup>. 表 1 中 H 吸附引起的 Bader 净电荷变化仅为  $-0.016e$ — $+0.032e$ , 而 3 个表面的  $\Delta\varphi$  符号和幅值不同, 进一步说明净电荷转移量不是决定功函数变化的唯一因素. 为考察吸附诱导电荷重排的空间分布, 下面结合差分电荷密度进行分析.

KPFM 实验能够直接表征纳米尺度局域接触电势差. 例如, Gao 等<sup>[46]</sup>利用光照条件下的 KPFM 观察到 Au 纳米颗粒界面附近的局域表面电势变化. 此类实验说明微观结构和界面电荷状态可调制局域表面电势, 但其研究对象、环境条件和空间尺度与本文的理想平面模型不同. 因此, 这些结果可作为定性背景, 不能视为对本文具体计算数值的直接实验验证.

利用 VESTA 可视化工具可生成差分电荷密度图, 以确定表面电荷积累 (正区域) 与电荷耗散 (负区域) 的精确位置<sup>[47,48]</sup>. 差分电荷密度分布可通过 (1) 式计算:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{total}} - (\rho_{\text{surface}} + \rho_{\text{adsorbate}}), \quad (1)$$

其中  $\rho_{\text{total}}$ ,  $\rho_{\text{surface}}$  与  $\rho_{\text{adsorbate}}$  分别为体系总电荷密度、表面电荷密度及吸附物电荷密度.

图 3 给出了 H 吸附后的差分电荷密度分布. 3 个低指数表面均在吸附位点及邻近 Au 原子附近出现局域电子积累与耗尽, 表明 H 吸附引起了界面电荷再分布<sup>[49]</sup>. Bader 分析得到 H/Au(100), H/Au(110) 和 H/Au(111) 体系的净电荷变化分别为  $+0.003e$ ,  $-0.016e$  和  $+0.032e$ , 数值均较小且受电荷分区方案影响. 因而, 现有结果不足以证明 Au(111) 发生了显著强于其他晶面的电荷重构, 也不足以建立 H 与 Au(111) Shockley 表面态强耦合的结论. 差分电荷密度与功函数变化的总体趋势表明, 吸附诱导偶极和表面弛豫可能共同参与调控  $\Delta\varphi$ ; 这些贡献的定量区分需要进一步计算平面平均差分电荷密度、诱导偶极矩和层分辨电荷变化.

OH $\cdot$ 具有不对称的电荷分布, 其吸附可在界面形成方向相关的电荷重排 (图 S5(online)). O<sub>2</sub> 在本文模型中的吸附能较小, 但仍可通过极化及吸附诱导偶极改变功函数 (图 S6(online)). 这些结果说明, 吸附强度、净电荷转移与功函数变化之间并非简单的一一对应关系.

## 2.3 表面缺陷

辐照、热激活过程或制备条件可能在 Au 表面产生空位. 单空位及相邻空位模型可用于比较缺陷

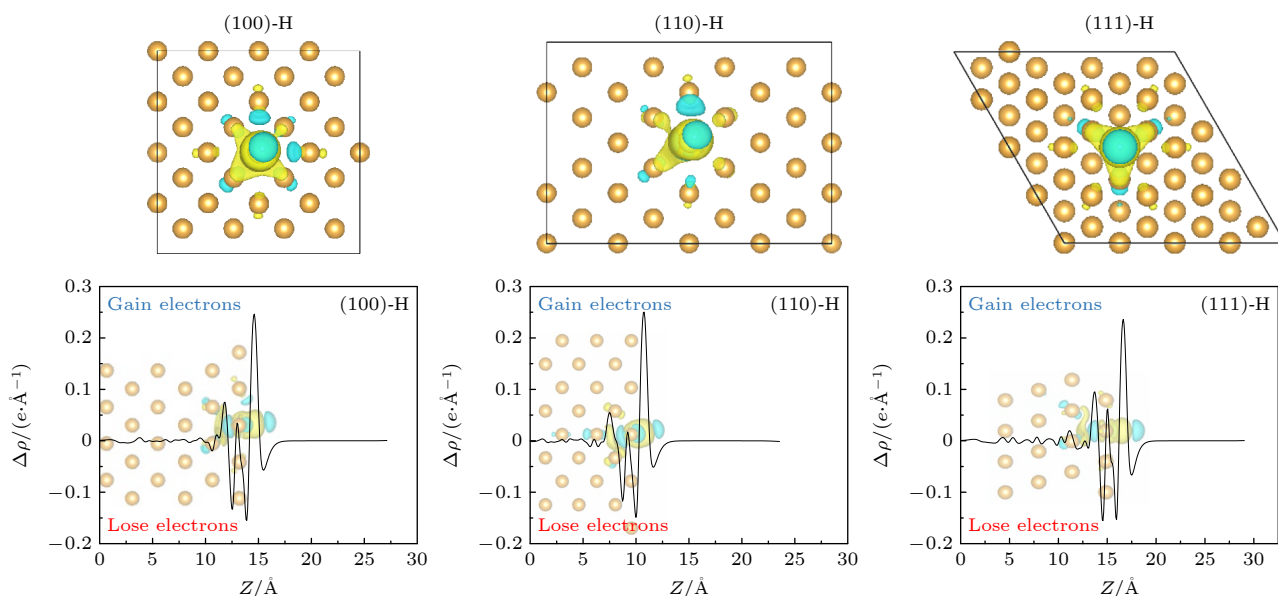


图 3 H 原子吸附在 (100), (110) 和 (111) 晶面时的表面电荷密度变化

Fig. 3. The charge density variation on the surface for H atom adsorption on (100), (110) and (111).

尺寸对局域电子密度和表面电势的影响<sup>[50]</sup>. 本文通过 (2) 式计算空位形成能, 以评估不同模型的相对形成难易程度<sup>[51–54]</sup>:

$$E_f = E_{\text{vacancy}} - E_{\text{perfect}} + nE_{\text{atom}}, \quad (2)$$

其中,  $E_{\text{atom}}$  为移除原子的能量,  $n$  为超晶胞中所移除的原子数目.

表 2 显示, 3 个晶面上 3 空位模型的总形成能均高于单空位模型. 由于两个模型移除的原子数不同, 直接比较总形成能只能说明形成 3 空位结构需要更高总能量; 若要判断空位是否具有团簇倾向, 还需比较每空位形成能或计算空位结合能. 表面空位会改变缺陷及其邻近区域的配位、结构弛豫和电子密度, 从而产生局域电势差. 本文计算中, 含单空位表面的平均电势变化量为  $-0.245 \sim -0.319$  V, 三空位模型为  $-0.175 \sim -0.264$  V. 单空位模型的

$|\Delta|$  较大并不意味着一般情况下空位数越少电势扰动越强, 因为该趋势还受到缺陷构型、超晶胞尺寸和电势平均方式影响. Au(111) 单空位的形成能高于 Au(100) 和 Au(110), 表明在本文计算条件下其空位形成相对更困难.

表 2 单个空位 ( $V_{1\text{Au}}$ ) 或空位团簇 (由 3 个空位组成,  $V_{3\text{Au}}$ ) 的电势差 ( $\Delta\varphi$ ) 和空位形成能

Table 2. The potential difference ( $\Delta\varphi$ ) and vacancy formation energy for a single vacancy ( $V_{1\text{Au}}$ ) or a vacancy cluster (composed of three vacancies,  $V_{3\text{Au}}$ ).

| Surface | $\Delta\varphi/V-V_{1\text{Au}}$ | $E_f/\text{eV}-V_{1\text{Au}}$ | $\Delta\varphi/V-V_{3\text{Au}}$ | $E_f/\text{eV}-V_{3\text{Au}}$ |
|---------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| (100)   | -0.259                           | 2.28                           | -0.239                           | 8.08                           |
| (110)   | -0.319                           | 2.11                           | -0.264                           | 9.35                           |
| (111)   | -0.245                           | 4.56                           | -0.175                           | 17.21                          |

图 4 所示的费米能级附近电子态分布表明, 单空位和三空位模型均改变了缺陷邻近区域的电子

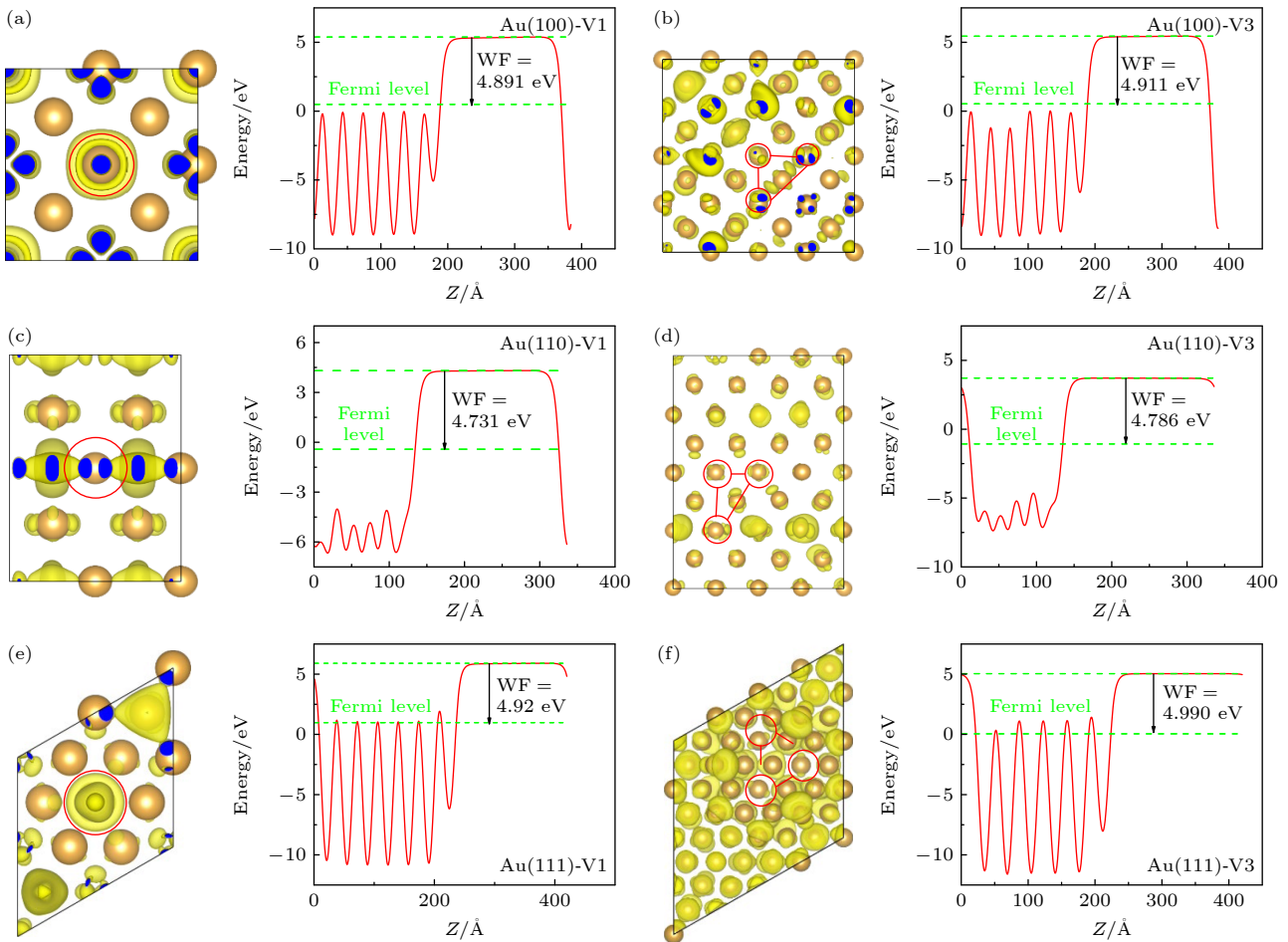


图 4 Au(100), (110) 和 (111) 晶面上存在单个空位 (a), (c), (e) 或空位团簇 (b), (d), (f) 时电子密度分布及静电势变化 (红色圆圈标记区域表示空位的位置)

Fig. 4. Distribution of electron density and the electrostatic potential variations with a single vacancy (a), (c), (e) or vacancy cluster (b), (d), (f) on the Au(100), (110), and (111) surfaces, the red-circled areas represent the positions of the vacancies.

分布, 并形成空间不均匀的局域静电势. 空位中心与邻近原子区域的电势差可从电子密度重新分布和表面偶极变化的角度理解. 需要指出的是, 本文未计算微观应力演化、缺陷扩散或器件长期退化过程, 因此不能由静态电子结构结果直接推断材料性能随时间劣化或探测精度下降. 图 5 仅示意由计算电势梯度推断的局域电场方向.

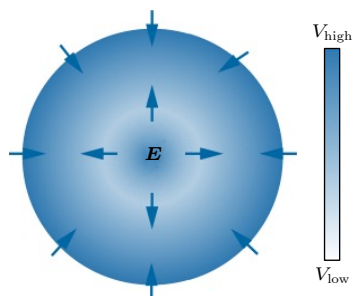


图 5 空位及其邻域引起的电势波动以及由此产生的诱导静电场方向

Fig. 5. The potential fluctuations associated with vacancies and their neighboring regions, as well as the resultant direction of the induced electrostatic field.

### 3 讨论部分

上述计算分别给出了晶面取向、表面处晶界、吸附物和表面空位引起的局域电势变化. 晶面和缺陷模型同时涉及面内与垂直表面方向的电子密度及静电势差, 而吸附物主要通过吸附偶极和表面弛豫改变真空能级与功函数. 图 6 汇总了不同理想化模型得到的电势变化幅值. 然而, 不同因素在实际表面共存时可能相互增强或抵消, 故无法据此给出协同效应的定量结论.

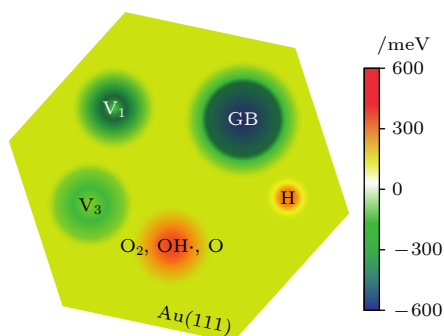


图 6 晶界、吸附物和空位存在时 Patch 效应的波动幅度与范围

Fig. 6. The magnitude and range of fluctuations of the Patch effect in the presence of grain boundaries, adsorbates, and vacancies.

从实验设计角度, 具有较高择优取向、较少表面处晶界并经过可控清洁处理的 Au 表面, 原则上有助于降低由晶向差异和随机吸附造成的局域功函数起伏. 本文结果提示, 可优先比较高 (111) 结构 Au 薄膜与普通多晶 Au 薄膜的 KPFM 电势分布, 并结合晶粒尺寸、晶界密度和表面化学成分建立统计关联. 然而, 实际薄膜的晶体质量、表面粗糙度、重构、残余应力和环境吸附会共同影响测量结果. 气体钝化或自组装层也可能引入新的吸附偶极, 不能仅依据单吸附物计算假定其必然“抵消”Patch 电势. 后续研究需要将原子尺度计算与真实表面的 KPFM 空间谱、Patch 相关长度及器件几何模型结合, 才能评估其对精密测量中静电力噪声的贡献.

### 4 结 论

本文采用 DFT 在统一计算框架下比较了 Au 低指数晶面、表面处晶界、H、O、O<sub>2</sub> 和 OH<sup>-</sup> 吸附物以及表面空位对局域静电势和功函数的影响. 洁净 Au(111) 在 3 种低指数表面中表现出最小的计算功函数变化; Au(110) 较低的表面原子面密度和较明显的结构弛豫使其局域电势对结构变化更为敏感. 晶界终止区域与相邻晶粒内部表面区域之间出现 0.35—0.55 V 的计算静电势差, 说明表面处晶界可能成为局域接触电势差的来源. 吸附体系中,  $\Delta\varphi$  与吸附能或 Bader 净电荷转移量不存在简单单调关系, 表明吸附诱导偶极和结构弛豫同样重要. 表面空位会改变缺陷邻近区域的电子密度和局域电势. 本文计算结果识别了可能导致 Au 表面局域接触电势差的若干原子尺度因素. 但并未直接获得后续需结合真实表面结构统计、KPFM 测量和电极几何尺度, 研究实际 Patch 电势的空间谱、相关长度或由此产生的静电力.

感谢兰州大学超级计算中心提供的计算资源支持.

### 参考文献

- [1] Bruening M, Cohen R, Guillemoles J F, Moav T, Libman J, Shanzer A, Cahen D 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 5720
- [2] Rath P C, Ludlow R F, Verdonk M L 2019 *J. Med. Chem.* **63** 8778
- [3] Yin H, Bai Y Z, Hu M, Liu L, Luo J, Tan D Y, Yeh H C, Zhou Z B 2014 *Phys. Rev. D* **90** 122001

- [4] Ojima T, Koto M, Itoh M, Imamura T 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 034501
- [5] Zerweck U, Loppacher C, Otto T, Grafström S, Eng L M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125424
- [6] Jacobs H, Knapp H, Stemmer A 1999 *Rev. Sci. Instrum.* **70** 1756
- [7] Jakob D S, Wang H, Xu X G 2020 *ACS Nano* **14** 4839
- [8] Apple S M, Kenyon S P, Barke S, Clark M R, Davila A Y, Letson B C, Mueller G, Olatunde T J, Sanjuan J, Sauter O E, Siu J, Sumner T J, Wass P J, Conklin J W 2022 *Phys. Rev. D* **106** 101101
- [9] Bauer B, Bravyi S, Motta M, Chan G K L 2020 *Chem. Rev.* **120** 12685
- [10] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [11] Wang X, Wu J, Zhang Y M, Sun Y, Ma K K, Xie Y, Zheng W H, Tian Z, Kang Z, Zhang Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2206576
- [12] Singh-Miller N E, Marzari N 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235407
- [13] Rusu P C, Brocks G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 22628
- [14] Appelbaum J A, Hamann D 1976 *Rev. Mod. Phys.* **48** 479
- [15] Huang M H, Naresh G, Chen H S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 4
- [16] Wang J, Li J, Zhou Y, Yu C, Hua Y, Yu Y, Li R, Lin X, Chen R, Wu H 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 7759
- [17] Ye K H, Li H, Huang D, Xiao S, Qiu W, Li M, Hu Y, Mai W, Ji H, Yang S 2019 *Nat. Commun.* **10** 3687
- [18] Kim J W, Kim A, Hwang H U, Kim J H, Choi S, Koch N, Shin D, Zhao Z, Liu F, Choi M, Lee K M, Park Y 2023 *J. Vac. Sci. Technol. A* **41** 053211
- [19] Futamata M, Maruyama Y, Ishikawa M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7607
- [20] Tan H, Lyu J K, Sheng Y W, Machado P, Song T F, Bhatnagar A, Coll M, Sánchez F, Fontcuberta J, Fina I 2023 *Appl. Surf. Sci.* **607** 154991
- [21] Brink T, Langenohl L, Bishara H, Dehm G 2023 *Phys. Rev. B* **107** 054103
- [22] Quirk J, Rothmann M, Li W, Abou-Ras D, McKenna K 2024 *Appl. Phys. Rev.* **11** 011308
- [23] Wu H J, Ning S C, Waqar M, Liu H J, Zhang Y, Wu H H, Li N, Wu Y, Yao K, Lookman T, Ding X D, Sun J, Wang J, Pennycook S J 2021 *Nat. Commun.* **12** 2841
- [24] Arandiyán H, Mofarah S S, Sorrell C C, Doustkhah E, Sajjadi B, Hao D, Wang Y, Sun H, Ni B J, Rezaei M 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 10116
- [25] De Souza R A, Dickey E C 2019 *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **377** 20180430
- [26] Rajivmoorthy M 2022 *M. S. Thesis* (Golden: Colorado School of Mines)
- [27] Duncenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazic P, Gibertini M, Marzari N, Sanchez O L, Kung Y C, Krasnozhan D, Chen M W 2015 *ACS Nano* **9** 4611
- [28] Jooya H Z, Fan X, McKay K S 2019 *Mol. Phys.* **117** 2157
- [29] Turetta N, Sedona F, Liscio A, Sambì M, Samorì P 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2100068
- [30] Taj S M 2020 *Ph. D. Dissertation* (Heriot-Watt University)
- [31] Zapata Trujillo J C 2023 *Ph. D. Dissertation* (UNSW Sydney)
- [32] Von Sonntag C, Schuchmann H P 1991 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** 1229
- [33] Zheng W, Jewitt D, Kaiser R I 2006 *Astrophys. J.* **639** 534
- [34] LaVerne J A 2000 *Radiat. Res.* **153** 196
- [35] Reddy M R 1995 *J. Mater. Sci.* **30** 281
- [36] Gunathunge C M, Li J, Li X, Waegle M M 2020 *ACS Catal.* **10** 11700
- [37] Han B, Isborn C M, Shi L 2021 *J. Chem. Theory Comput.* **17** 889
- [38] Kahn A 2016 *Mater. Horiz.* **3** 7
- [39] Woodruff D, Royer W, Smith N 1986 *Phys. Rev. B* **34** 764
- [40] Duan Z, Henkelman G 2019 *ACS Catal.* **9** 5567
- [41] Viswanathan V, Hansen H A, Rossmeisl J, Nørskov J K 2012 *ACS Catal.* **2** 1654
- [42] Wang Y, Hush N S, Reimers J R 2007 *Phys. Rev. B* **75** 233416
- [43] Monti O L 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2342
- [44] Qing L, Zhao S, Wang Z G 2021 *J. Phys. Chem. B* **125** 625
- [45] Dugger J W, Li W, Chen M, Long T E, Welbourn R J, Skoda M W, Browning J F, Kumar R, Lokitz B S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 32678
- [46] Dokhlikova N V, Grishin M V, Doronin S V 2024 *Int. J. Quantum Chem.* **124** e27242
- [47] Gao Y G, Nie W, Zhu Q Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 18218
- [48] de la Flor G, Aroyo M I, Gimondi I, Ward S C, Momma K, Hanson R, Suescun L 2024 *J. Appl. Crystallogr.* **57** 1618
- [49] Paniago R, Matzdorf R, Meister G, Goldmann A 1995 *Surface Sci.* **336** 113
- [50] Zhang Y, Osetsky Y N, Weber W J 2021 *Chem. Rev.* **122** 789
- [51] Alay-e-Abbas S M, Nazir S, Cottenier S, Shaikat A 2017 *Sci. Rep.* **7** 8439
- [52] Hussain F, Hayat S S, Imran M 2011 *Physica B* **406** 1060
- [53] Müller J E, Ibach H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 083516
- [54] Jalba A C, Roerdink J B 2007 *IEEE Trans. Vis. Comput. Graph.* **13** 1512

SPECIAL TOPIC—The 80th Anniversary of the School of Physical Science and Technology, Lanzhou University

## Density functional theory study on surface potential inhomogeneity of gold surfaces and its relationship with patch potentials<sup>\*</sup>

CHENG Xu<sup>#</sup>   ZHANG Rui<sup>#</sup>   WANG Mukai<sup>#</sup>   TAO Kun

HUO Hongqing<sup>†</sup>   ZHANG Zemin<sup>‡</sup>

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

( Received 24 May 2026; revised manuscript received 4 August 2026 )

### Abstract

Local variations in the work function of metal surfaces can arise from surface crystallographic orientation, grain-boundary termination, adsorbates, and structural defects. When these heterogeneous features coexist with finite spatial extents on a real surface, they can generate patch potentials and associated non-uniform stray electric fields. In this work, density functional theory (DFT) calculations are systematically performed to investigate how different types of structural and chemical heterogeneity affect the local electrostatic potential and work function of Au surfaces at the atomic scale. Three low-index surfaces, Au(100), Au(110), and Au(111), are first considered to elucidate how surface atomic arrangement and structural relaxation influence local potential variations. Surface grain boundaries, H, O, O<sub>2</sub>, and OH· adsorbates, as well as surface vacancies, are then investigated to examine how localized structural and chemical perturbations modify the surface electrostatic environment. The results show that the clean Au(111) surface exhibits the smallest variation in work function among the three low-index surfaces, which is associated with its relatively high surface atomic density and more compact surface structure. In contrast, the lower surface atomic density and more pronounced structural relaxation of Au(110) make its surface electrostatic potential more sensitive to local structural changes. A distinct electrostatic potential difference is also found between regions near grain boundaries and the corresponding intragranular regions, suggesting that grain-boundary regions may contribute to local surface potential variations. For adsorbed species, the changes in work function are not determined solely by the net charge transfer quantified by Bader analysis. Instead, they arise from the combined effects of adsorption-induced charge redistribution, the associated dipole, and surface structural relaxation, demonstrating that net charge transfer alone is insufficient to characterize the electrostatic response of adsorbate-covered Au surfaces. Surface vacancies likewise induce localized changes in electron density and electrostatic potential within the defect region and the surrounding surface atoms. These results provide an atomic-scale picture of how surface crystallographic variations, structural defects, and chemical heterogeneities contribute to local potential variations on Au surfaces, thereby identifying possible microscopic origins of patch potentials. It should be emphasized that the present calculations describe idealized local structures under periodic boundary conditions rather than the full spatial characteristics of experimentally observed patch potentials. Therefore, quantitative prediction of the spatial distribution and electrostatic forces associated with realistic patch potentials requires further multiscale treatment incorporating patch size, spatial distribution, inter-electrode separation, surface morphology, and other realistic surface conditions.

**Keywords:** gold surface, local work function, surface potential, Patch effect, density functional theory

**DOI:** 10.7498/aps.75.20260742

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260742

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2022YFC2204104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52572170).

<sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [huohq@lzu.edu.cn](mailto:huohq@lzu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zhangzemin@lzu.edu.cn](mailto:zhangzemin@lzu.edu.cn)

## 基于密度泛函理论的Au表面电势非均匀性及其与Patch电势的关联

程旭 张锐 王沐恺 陶坤 霍洪庆 张泽民

## Density functional theory study on surface potential inhomogeneity of gold surfaces and its relationship with patch potentials

CHENG Xu ZHANG Rui WANG Mukai TAO Kun HUO Hongqing ZHANG Zemin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 170702 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260742

CSTR: 32037.14.aps.75.20260742

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260742>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### P掺杂LiNH<sub>2</sub>团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH<sub>2</sub> clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

#### 镁-铝合金高压结构与电子性质的密度泛函理论研究

Density functional theory study on high-pressure structures and electronic properties of Mg-Al alloys

物理学报. 2025, 74(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250761>

#### 密度泛函理论协同调控优化I族碱金属掺杂KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>晶体性能

Density functional theory-guided synergistic optimization of the properties of Group I alkali-metal-doped KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals

物理学报. 2026, 75(13): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260091>

#### 功函数对月球表面附近尘埃充电和动力学的影响

Effect of work function on dust charging and dynamics near lunar surface

物理学报. 2024, 73(23): 239501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241281>

#### 深度学习与密度泛函协同优化无铅双钙钛矿太阳能电池性能

Synergistic optimization of lead-free double perovskite solar cell performance through deep learning and density functional theory

物理学报. 2026, 75(3): 239501 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251302>

#### NH<sub>3</sub>在TaC(0001)表面吸附和解离的第一性原理研究

First principle study of adsorption and desorption behaviors of NH<sub>3</sub> molecule on the TaC (0001) surface

物理学报. 2022, 71(1): 017103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210400>