arXiv:2603.11144v1 [physics.class-ph] 11 Mar 2026

接触起电中的非线性势场

Benjamin J. Kulbago，James Chen*

纽约州立大学布法罗分校机械与航空航天工程系

摘要

接触起电中电子转移的成因，是当今争论最为激烈的物理问题之一。本研究提出假设：接触过程中，表面偶极诱导的势在一定程度上驱动了电子转移。通过结合原子场理论（AFT）与分子动力学（MD）模拟，证明了这一现象。研究选取碳与二氧化硅构成的典型接触体系，因其具有出色的摩擦起电隧穿功率输出性能。结果揭示了非线性势场的存在，以及接触界面处势垒随分离距离变化的特性。结合这些结果，本文讨论了摩擦电荷转移的可能情形。这些结果对于从根本上理解接触起电至关重要。

关键词：接触起电，电荷转移，原子级表述 n

1. 引言

接触起电，即两种材料接触或摩擦后带电的现象，几个世纪以来一直广为人知 [1]。接触起电会导致电荷在材料之间转移，这让微电子产业十分关注，因为由此产生的高电压很容易击穿微电路。另一方面，摩擦电可用于机械能采集，应用于自供电传感器、可穿戴电子设备和植入式设备等领域 [2, 3]。因此，深入理解这一领域至关重要。尽管如此，

*通讯作者；chenjm@buffalo.edu

尽管接触起电已有悠久历史，但人们对摩擦电荷转移的基本过程仍知之甚少。预测接触起电最常用的经验依据是摩擦电序列 [4, 5, 6], ，它试图预测接触材料上电荷的符号。然而，迄今已有相互矛盾的结果报道，而且大多数序列都无法量化电荷转移的大小。此外，这些经验模型完全无法解释相同材料之间发生摩擦起电等现象。

现代接触起电理论通常考虑三种主要的电荷转移机制：（1）由接触材料之间的功函数或表面电势差引起的电子转移 [7, 8], （2）离子转移 [9],以及（3）物质转移 [10, 11], ，其中电荷转移机制被认为在大多数无机材料体系中占主导地位。有人提出，电子转移是由于表面费米能级对齐以达到热力学平衡而发生的 [1]。Lowell等人提出的经典模型 [12] 将电子转移归因于接触间隙内的量子隧穿。Willatzen等人提出的模型通过假设两种材料之间存在线性势垒来求解薛定谔方程 [13]。应当指出，线性势垒纯粹是一种数学构造，而非观测到的现象。Wang等人基于两种接触材料电子云之间的相互作用，提出了“电子云–势阱”模型，并对重叠区域的势垒进行了定性描述 [14]。在另一项研究中，Wu等人使用密度泛函理论求解聚四氟乙烯链与铝之间的势场 [15]。这一方法很有前景，但也存在局限性。密度泛函理论方法的局限性之一在于，它每次只能在静态接触条件和平衡条件下模拟几十个原子的势场；而实际上，界面处真实的接触或摩擦运动必然涉及微观尺度上多个单个微凸体（接触面积为10-100 nm^2 ）之间的动态相互作用。每一个单个微凸体的接触在接触或摩擦过程中都会涉及界面晶格畸变和表面原子重排。这些动态特征无法用密度泛函理论方法加以模拟，并且在以往的描述性模型中被忽略了。为解决这一问题，由Chen等人开发的原子场理论（AFT） [16, 17, 18], 考虑了接触过程中原子间弱相互作用引起的微观晶格畸变，并能够预测表面偶极方向，

并量化宏观尺度接触起电过程中的表面偶极大小。在本工作中，将简要介绍AFT，然后用其研究碳与二氧化硅摩擦副接触过程中的势垒。

2. 原子场理论

在AFT [16, 17, 18], 中，晶体材料被建模为一系列偶极子。从材料中选取一个代表性晶胞，并将构成该晶胞的原子近似为单个偶极子。若代表性晶胞呈电中性，则这种近似是可行的。每个原子的位置可描述为

$$\mathbf{u}(k,\alpha) = \mathbf{u}(k) + \xi(k,\alpha), \tag{1}$$

其中 α 和 k 表示第 k个晶胞中的第 α个原子，$\mathbf{u}(k)$是第 k个晶胞的位置，$\xi(k,\alpha)$是原子α 相对于第 k个晶胞质心的相对位置。于是，任何物理量 $\mathbf{A}$ 均可在物理空间和相空间中表示，二者通过˜狄拉克δ函数 δ 和克罗内克δ函数 δ相联系，即

$$\mathbf{A}(\mathbf{x},\mathbf{y}^{\alpha},t) = \sum_{k=1}^{N_{uc}}\sum_{\alpha=1}^{N_a} a[\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t)]\delta(\mathbf{R}^k-\mathbf{x})\tilde{\delta}(\mathbf{d}^{k\zeta}-\mathbf{y}^{\alpha}) \tag{2}$$

并满足归一化条件

$$\int_{V^*}\delta(\mathbf{R}^k-\mathbf{x})d^3\mathbf{x} = 1 \quad (k=1,2,3,...,n), \tag{3}$$

其中 $a[\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t)]$ 是取决于位置$\mathbf{r}(t)$和极化密度$\mathbf{p}(t)$的性质， V^* 是代表性晶胞的体积，$\mathbf{R}^k$ 和$\mathbf{x}$ 分别是第 k个晶胞在相空间和物理空间中的位置矢量，N_{uc} 是晶胞总数， N_a 是每个晶胞中的原子总数。

利用这一表述，第 k个晶胞中第 ζ个原子的极化密度 $\mathbf{p}(\mathbf{x},\mathbf{y}^{\alpha},t)$由下式给出

$$\mathbf{p}(\mathbf{x},\mathbf{y}^{\alpha},t) = \sum_{k=1}^{N_{uc}}\sum_{\alpha=1}^{N_a} q^{\zeta}(\mathbf{R}^k+\mathbf{d}^{k\zeta})\delta(\mathbf{R}^k-\mathbf{x})\tilde{\delta}(\mathbf{d}^{k\zeta}-\mathbf{y}^{\alpha}). \tag{4}$$

当该极化密度对晶胞取平均时，它给出位置$\mathbf{x}$处晶胞的偶极子$\mathbf{P}(\mathbf{x}\ t)$，由下式给出

$$\mathbf{P}(\mathbf{x},t)=\sum_{k=1}^{N_{uc}}\sum_{\alpha=1}^{N_a}q^{\alpha}\mathbf{d}^{k\alpha}\delta(\mathbf{R}^{k}-\mathbf{x}), \tag{5}$$

其中 q^{α} 是原子 α 的电荷，而$\mathbf{d}^{k\alpha}$ 是第 k个晶胞中第 α个原子相对于该晶胞中心的位移。

位于晶胞中心的偶极子所产生的影响，可以通过电势场的形成体现出来。位于$\mathbf{x}$处的晶胞对位置$\mathbf{z}$ 处电势的影响为

$$\mathbf{V}(\mathbf{z},\mathbf{x},t)=\sum_{k=1}^{N_{uc}}\sum_{\alpha=1}^{N_a}q^{\alpha}\mathbf{d}^{k\alpha}\cdot\left(\frac{\mathbf{z}-\mathbf{x}}{|\mathbf{z}-\mathbf{x}|^{3}}\right)\delta(\mathbf{R}^{k}-\mathbf{x}), \tag{6}$$

其中， $V(\mathbf{z},\mathbf{x}\ t)$ 是电势 [16]。由此可推导出电场$\mathbf{E}=-\nabla_{z}V$，即

$$\mathbf{E}(\mathbf{z},\mathbf{x},t)=\sum_{k=1}^{N_{uc}}\sum_{\alpha=1}^{N_a}q^{\alpha}\mathbf{d}^{k\alpha}\cdot\left(\frac{3(\mathbf{z}-\mathbf{x})\otimes(\mathbf{z}-\mathbf{x})}{|\mathbf{z}-\mathbf{x}|^{5}}-\frac{\mathbf{I}}{|\mathbf{z}-\mathbf{x}|^{3}}\right)\delta(\mathbf{R}^{k}-\mathbf{x}), \tag{7}$$

其中$\mathbf{I}$ 是单位矩阵。任意给定位置$\mathbf{z}$ 处由所有晶胞共同产生的电场$\mathbf{E}^{*}$ ，可以通过对所有晶胞积分该方程求得，即

$$\mathbf{E}^{*}(\mathbf{z},t)=\int\mathbf{E}(\mathbf{z},\mathbf{x},t)d^{3}\mathbf{x}=\int\sum_{k=1}^{N_{uc}}\sum_{\alpha=1}^{N_a}q^{\alpha}\mathbf{d}^{k\alpha}\cdot\left(\frac{3(\mathbf{z}-\mathbf{x})\otimes(\mathbf{z}-\mathbf{x})}{|\mathbf{z}-\mathbf{x}|^{5}}-\frac{\mathbf{I}}{|\mathbf{z}-\mathbf{x}|^{3}}\right)\delta(\mathbf{R}^{k}-\mathbf{x})d^{3}\mathbf{x}. \tag{8}$$

这些方程将用于计算碳与二氧化硅接触这一示例案例中形成的势场。该示例案例的详细信息将在下一节介绍。

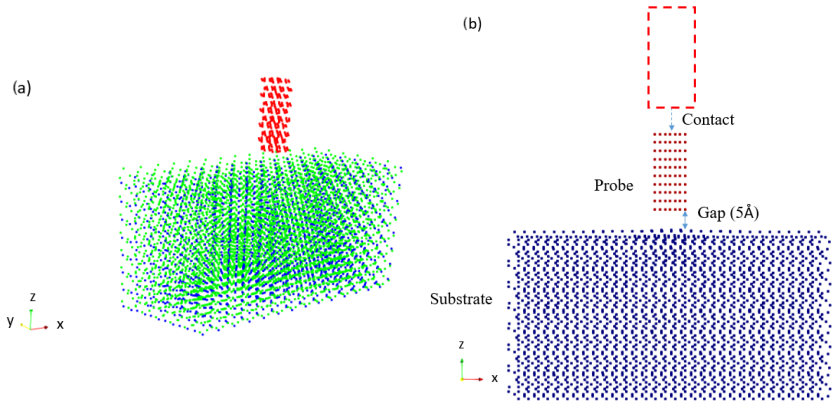

图1：(a) 蓝色原子为硅，绿色原子为氧，红色原子为碳。(b) 模拟设置。探针以20 m/s的速度向下移动，直至距基底上方5 Å处，然后停留10皮秒，使系统达到平衡。

3. 模拟设置

使用 LAMMPS [19] 进行了分子动力学模拟。如图 1 所示，该模拟中，一个碳探针向二氧化硅基底移动。探针由 10 层石墨烯层中的 240 个碳原子组成，基底则由 9,216 个二氧化硅原子（α-石英）组成，如图 1 所示。选择碳和二氧化硅作为两种示例材料，是因为这两种材料已通过实验进行研究 [20] ，且具有出色的摩擦起电隧穿功率输出性能。二氧化硅基底底部 2.5 Å 的部分被固定，其余部分则采用 Nosé–Hoover恒温器，使基底保持在 0 K，以消除温度影响，专注于接触时的界面相互作用，即进行准静态模拟。这样做是为了使系统保持在能量最低状态，并在抑制热涨落的同时简化对偶极形成/演化的解释。该技术与 Lacks [21] 采用的方法类似。在 x 和 y 方向施加周期性边界条件，在 z 方向施加有限边界。碳原子之间的相对位置被固定，并在接触过程中作为刚体移动。在此模拟中，原子被建模为点电荷，其中硅、氧和碳原子的电荷分别为 -4、2 和 0 个元电荷单位。原子间作用力既来自库仑力，也来自材料内部已有的共价键。为考虑这些作用，所用的势函数用于

原子间相互作用为SiO_2 [22], 内部相互作用的Vashishta势、碳硅 [23], 的Tersoff势以及氧碳的Lennard-Jones势。为缩短模拟时间，原子间力采用10.3 Å的截断距离（静电相互作用除外，其采用Ewald求和法计算）。任意两个原子若相距超过该距离，其间的势假定为零。忽略长程势可更快得到模拟结果，但会牺牲精度。所用时间步长为1飞秒。在发生任何运动之前，系统先运行5皮秒（ps）以达到平衡；随后探针以0.2 Å/皮秒（20 m/s）下降，之后系统静置10皮秒，以使系统达到平衡。选取该速度并非为了代表任何物理情形，而只是为了将碳探针移入与二氧化硅的接触范围，同时避免不必要地延长模拟。探针与基底的初始间距为14 Å，探针下降9 Å，从而使接触时的分离距离为5 Å。选择该分离距离是为了避免材料撕裂和转移，从而使本研究能够专注于电子转移。大多数文献给出的接触时分离距离范围为2-10 Å，因此该距离处于可能的范围之内 [7]。

4. 结果

4.1. 变形与表面偶极

如图 2(a) 所示，接触发生时，碳探针正下方立即形成了表面偶极。这些表面偶极是由材料变形引起的（见图 2(b)），图 2(a) 与图 2(b) 的相似性也印证了这一点。每个晶胞的变形按 $\epsilon(t) = (L_z(t) - L_z(t_0))/L_z(t_0)$ 计算，其中 L_z 表示当前时刻晶胞在给定维度上的长度，而 $t_0 = 5$ 皮秒时，碳探针尚未开始移动，但模拟已达到平衡。图中所示的变形是沿垂直于材料表面的 z轴计算的。未显示沿 x 轴和 y 轴的变形，因为它们比沿 z轴的变形小一个数量级。因此，这些轴向的变形可能对表面偶极的贡献微不足道，进而对这些偶极产生的势场贡献也微不足道。

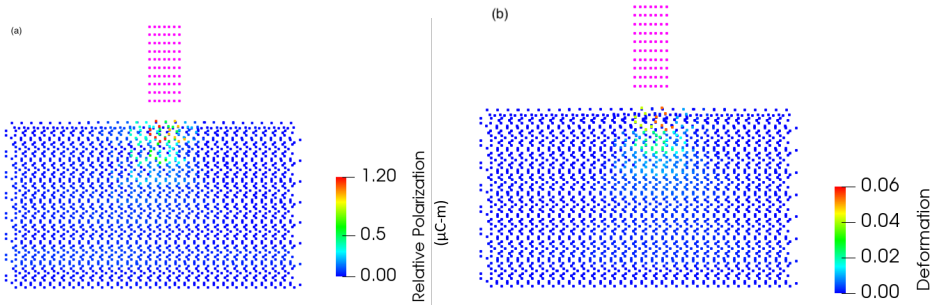

图2：（a）接触时极化强度的变化，（b）接触时沿z轴的变形

4.2. 势场

两种材料之间间隙中的势场如图 3 所示。本节所示的势是由材料变形引起的势变化，也就是相对势。相对势就是与模拟开始时相比的势变化。它按 $V_r(t) = V(t) - V(t_0)$ 计算，其中 $t_0 = 5$皮秒为模拟开始后的时间。这样可以让模拟域在评估系统之前达到平衡。可以观察到

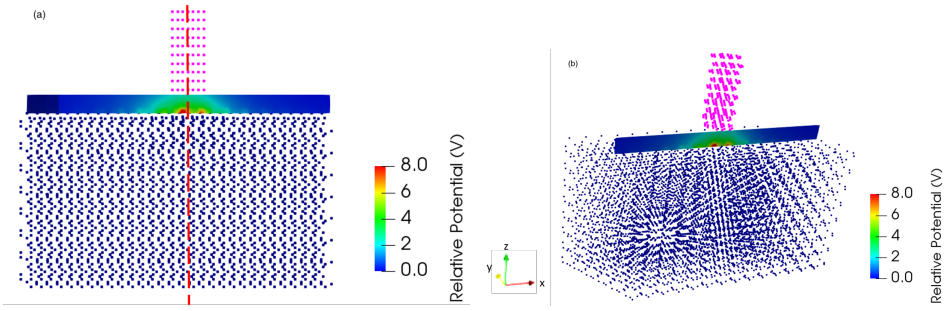

图3：探针与基底之间间隙中的相对势。（a）显示了（b）所示切片的侧视图。（a）中的虚线表示计算图4中势值的位置。

势场高度局域化；距离碳探针正下方区域几埃以外，势的增加可以忽略不计。模拟结果表明，存在一个电势梯度，将电子从二氧化硅推向碳。从探针中心线上的势场也可以看出这一点，在

图4. 此处给出的势是最后的平均相对势

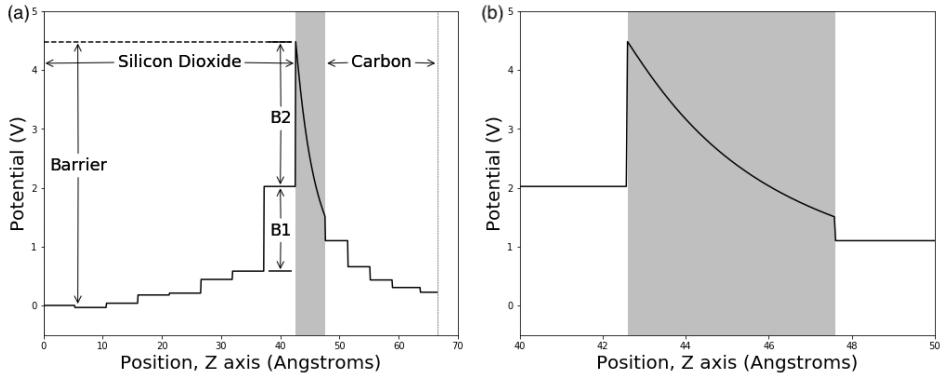

图4：沿探针中心线的相对势。阴影区域标示两种材料之间的间隙，位置从二氧化硅探针底部起测量。(a) 显示整个材料，而 (b) 聚焦于材料之间的间隙。

模拟的 5 皮秒内。采用这一平均值，是为了考虑材料中的微小振荡；即使达到平衡后，这些振荡仍会影响势场。阴影区域是两种材料之间的间隙，在该区域中，离 SiO_2 越远，势场就越弱。需要注意的是，每个晶胞内的势都是恒定的。这是因为 AFT 计算势的方式是将每个晶胞建模为一个单独的偶极子。因此，除了偶极子所在的晶胞几何中心之外，无法准确计算晶胞内任意位置的势。因此，材料内部的势值是根据晶胞中心计算得出的。实际上，每种材料内部的势应当是连续的，但 AFT 的局限之一是无法连续测量这些区域内的势。因此，这里只能获得每种材料内部特定位置处的势值。尽管存在这一局限，仍可看出，随着距离接触界面越来越远，势逐渐减弱，这正是预期的结果。

还需注意的是，图3和图4所示的势均为相对于接触前势的势，在本研究中称为相对势。之所以使用相对势，是因为二氧化硅表面存在静态偶极，会在材料附近产生势

场。这里只考虑接触导致表面偶极变化所产生的影响，因此通过从接触后电势中减去接触前电势，在计算中消除了静态偶极的影响。为捕捉材料的平衡态，接触前电势和接触后电势均在两种材料弛豫5皮秒后计算。

4.3. 界面与势垒

本研究最关注的区域是两种材料之间的界面及其间隙。图4表明，两个接触体之间的间隙中存在非线性电势分布，接触界面处形成了势垒。如图4b所示，间隙内的电势极具非线性。电子需要通过摩擦或接触获得额外能量，才能克服势垒到达二氧化硅表面（图4中的B1），并克服第二个更高的势垒，从界面处离开二氧化硅（图4中的B2）。动态摩擦过程中被激发的电子可能通过热电子发射、场致发射（福勒-诺德海姆隧穿）或直接隧穿克服该势垒。当间隙较小（$< 10\text{nm}$）时，量子隧穿的概率远高于其他机制 [24, 25]。

然而，一旦克服势垒，间隙内的势分布就会驱使电子从二氧化硅流向碳，而无需任何额外能量。这种分布有助于解释为什么材料倾向于沿某个特定方向带电，因为电势梯度的方向取决于所涉及的材料。此外，电子进入间隙后，势垒还发挥第二种作用：阻止电子轻易返回二氧化硅。这会大幅减少材料接触期间的电子回流；这是接触起电的一个关键方面，因为材料最终分离时，最初转移的电荷不会回到初始状态。因此，这种势分布有助于解释为何不会发生电子回流。

可用于直观展示电子如何从一种材料移动到另一种材料的方法之一，是观察间隙两侧的电势差。下图 5 展示了这一电势差。紧邻表面偶极上方的电势差最高可达 8 伏特，而探针下方其余区域的电势差约为 4 伏特。确切的电势值在很大程度上取决于

表面几何结构和材料选择，因此这些数值不应被视为适用于所有情况的代表值，但它们确实表明，电势差的幅度足以对试图在材料之间移动的电子产生显著影响。

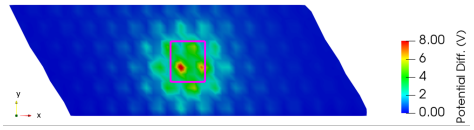

图5：两个表面之间的势差。粉色方框标出了碳探针。

4.4. 电子所受的力

势场还可用于计算电子受到势场推动时所受的力，$\mathbf{F} = -e\nabla V$ 其中 $\mathbf{F}$ 表示力，e 表示电子电荷，V 表示势场。该力如图6所示。可以看出，在此示例中，电子会从二氧化硅移向碳，这印证了图4中的结论。

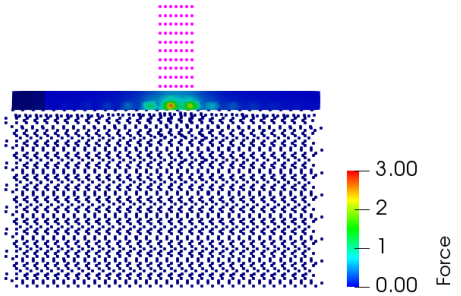

图6：探针与基底之间的间隙中作用于电子的力。

4.5. 分离距离

需要注意的是，此处测得的势高度依赖于接触时的分离距离。势垒的峰值（如图4所示的B1+B2）针对若干不同的分离距离进行了计算，如图7所示。对于任何小于5 Å的距离，材料开始撕裂并失效，因此显然存在一个狭窄的分离距离范围，在该范围内材料变形对势场具有显著影响，同时又不会导致材料失效。

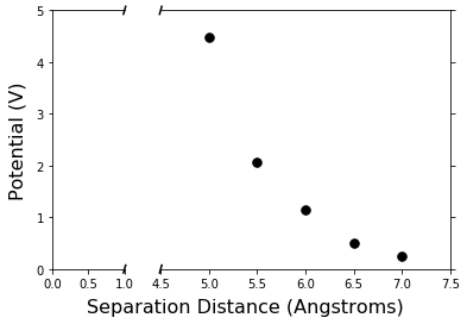

图7：势垒随分离距离的变化。

5. 结论

解释该模拟结果的一种方式是从功函数的角度来看。当两种金属接触时，有充分证据表明功函数之差驱动了接触起电，但将该原理推广到绝缘体一直很困难 [1]。然而，原则上，表面偶极的存在会改变材料的功函数 [26], ，因此接触过程中表面偶极的形成会改变接触材料的有效功函数，即使在绝缘体中也是如此。

换一种方式来看这些结果，表面偶极产生的电势梯度足够大，能够驱动电子从二氧化硅转移到碳探针。虽然真实材料中的势场精确值很大程度上取决于材料表面的不规则程度，但该模拟表明，电势差很可能足以驱动材料之间的电子转移。转移方向也很大程度上取决于相互接触的两种材料，因为两种材料中涉及的偶极子将决定电势梯度的指向，进而决定电荷转移的方向。

还可以通过考察两个表面之间的电势差来理解这一电势梯度。两种材料之间存在约4伏的间隙。这一电势会驱动材料之间产生电流，这正是摩擦纳米发电机中的现象。4伏的电势虽然不大，却十分显著，足以促成接触起电过程中的电荷转移。

该势中未考虑若干种效应。由于每个原子都被视为一个点

电荷，因此未纳入电子极化。考虑到模拟的尺度，电子极化可能会对势场产生显著影响，但本研究未考虑这一效应。根据这一表述，无法确定该效应对势场的影响程度，但纳入这些效应很可能会明显改变势场。另一个重要贡献来自二氧化硅表面的静态偶极。计算相对势时已剔除这一偶极的影响。然而，表面这些天然静态偶极的量级（$\sim 0.5\mu C$-m）不会对两种材料接触处局部区域的势场产生显著影响。尽管不同材料的静态偶极差异很大，但它对许多材料具有重要影响，而本研究尚未涵盖这一点。进一步研究以阐明这些效应的相对大小，将具有重要价值。

这项研究的下一步是利用势场来解决 Lowell 和 Willatzen 尝试用精度较低的势场解决的量子隧穿问题，从而进一步认识电子转移问题。此外，还可以进一步改进数值模型，让探针发生形变，而不是将其视为刚体。这样便可以模拟两种均具有现存表面偶极、因而都会对势场有所贡献的材料。该领域另一项可能的研究方向是利用这一方法，尝试理解为什么相同的材料也能够彼此带电。除了这些研究之外，优先事项还包括使用更多示例材料进行模拟，其中包括将 AFT 推广到非晶材料。这样一来，本研究的成果就能应用于更多材料，而不只是本研究中采用的示例材料对。

致谢

作者谨此感谢美国国家科学基金会通过项目编号 1662879 提供的支持，并感谢 Thomas Thundat 博士和 Jun Liu 博士提出的宝贵意见。

参考文献

参考文献

[1] D. J. Lacks, T. Shinbrot，摩擦起电中长期存在且尚未解决的问题，《自然评论：化学》3 (2019) 465–476。[2] F.-R. Fan, Z.-Q. Tian, Z. L. Wang，柔性摩擦发电机，《纳米能源》1 (2012) 328 – 334。[3] D. Choi, D. W. Kim, D. Yoo, K. J. Cha, M. La, D. S. Kim，自然界中液-固接触起电的自发发生：受天然荷叶启发，构建稳健的摩擦纳米发电机，《纳米能源》36 (2017-06) 250,259。[4] H. Zou 等，摩擦电序列的定量表征，《自然通讯》10 (2019)。[5] J. Henniker，聚合物中的摩擦电，《自然》196 (1962) 474。[6] D. J. Lacks，静电起电的不可预测性，《德国应用化学国际版》51 (2012) 6822–6823。[7] X. Shen, A. E. Wang, R. M. Sankaran, D. J. Lacks，接触起电的第一性原理计算及实验验证，《静电学杂志》82 (2016) 11 – 16。[8] S. Lin, L. Xu, C. Xu, X. Chen, A. C. Wang, B. Zhang, P. Lin, Y. Yang, H. Zhao, Z. L. Wang，纳米尺度接触起电中的电子转移：金属-电介质体系中的温度效应，《先进材料》31 (2019) 1808197。[9] L. McCarty, G. Whitesides，界面离子分离导致的静电起电：离子驻极体的接触起电，《德国应用化学》47 (2008) 2188–2207。[10] H. T. Baytekin, B. Baytekin, J. T. Incorvati, B. A. Grzybowski，接触起电中的物质转移与极性反转，《德国应用化学》51 (2012) 4843–4847。[11] R. K. Pandey, H. Kakehashi, H. Nakanishi, S. Soh，接触起电中物质转移与电荷转移的关联，《物理化学杂志》122 (2018) 16154–16160。

[12] J. Lowell, 《金属与绝缘体之间的隧穿及其在接触起电中的作用》, 《物理学杂志 D：应用物理》12 (1979) 1541–1554。[13]M. Willatzen, Z. L. Wang, 《量子力学隧穿引起的接触起电》, 《Research》2019 (2019) 6528689。[14]C. Xu 等, 《关于接触起电效应中的电子转移机制》, 《先进材料》30 (2018) 1706790。[15]J. Wu，X. Wang，H. Li，F. Wang，W. Yang，Y. Hu, 《通过第一性原理研究深入理解摩擦纳米发电机中金属-聚合物接触起电的机制》, 《纳米能源》48 (2018) 607–616。[16] K. M. Abdelaziz，J. Chen，T. J. Hieber，Z. C. Leseman, 《电介质接触起电的原子场理论》, 《静电学杂志》96 (2018) 10–15。[17] J. Chen, 《纳米能量采集的原子场理论》, 《计算与理论纳米科学杂志》8 (2011) 722–728。[18] J. Chen，J. D. Lee, 《钛酸钡纳米压电性的原子表述》, 《纳米科学与纳米技术》2 (2010) 26–29。[19] S. Plimpton, 《短程分子动力学的快速并行算法》, 《计算物理学杂志》117 (1995) 1–19。[20] J. Liu，M. I. Cheikh，R. Bao，H. Peng，F. Liu，Z. Li，K. Jiang，J. Chen，T. Thundat, 《采用碳气凝胶/硅多纳米接触点的摩擦隧穿直流发电机》, 《先进电子材料》5 (2019) 1900464。[21] D. L. Lacks, 《液体和玻璃的能量景观与非牛顿黏度》, 《物理评论快报》87 (2001) 225502。[22] P. Vashishta，R. K. Kalia，J. P. Rino，I. Ebbsjö, 《Sio_2的相互作用势：结构关联的分子动力学研究》, 《物理评论 B》41 (1990) 12197–12209。[23] J. Tersoff, 《具有改进弹性性质的硅经验原子间势》, 《物理评论 B》38 (1988) 9902–9905。

[24] J. Lowell, 《金属与绝缘体之间的隧穿及其在接触起电中的作用》, 《物理学杂志 D：应用物理》12 (1979) 1541。[25] J. Liu，K. Jiang，L. Nguyen，Z. Li，T. Thundat, 《界面摩擦诱导的电子激发机制及其在摩擦起电隧穿电流产生中的作用》, 《材料视野》6 (2019) 1020–1026。
[26] L. Kronik，Y. Shapira, 《表面光电压现象：理论、实验与应用》, 《表面科学报告》37 (1999) 1–206。