

石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟

史超 林晨森 陈硕 朱军

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene

Shi Chao Lin Chen-Sen Chen Shuo Zhu Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 086801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182307

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182307>

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

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface

物理学报. 2015, 64(1): 016804 <https://doi.org/10.7498/aps.64.016804>

双酚A在氧化石墨烯表面吸附的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of the adsorption of bisphenol A on graphene oxide

物理学报. 2016, 65(13): 133102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.133102>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene

物理学报. 2016, 65(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.116101>

聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.227101>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟*

史超¹⁾ 林晨森¹⁾ 陈硕^{1)†} 朱军²⁾

1) (同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

2) (南通蓝岛海洋工程有限公司, 南通 226259)

(2018年12月30日收到; 2019年3月6日收到修改稿)

石墨烯因其独特的分子构型、卓越的物理化学性能而受到广泛关注. 本文首先利用分子动力学模拟比较了单层石墨烯、铜、二氧化硅三者表面的浸润性, 除了接触角的比较, 还分析了基底表面的水分子排布, 得到石墨烯表面的特征水分子排布为: 表面有两层密集的水分子层, 其中靠近基底的密集水分子层中 O—H 键与垂直基底方向夹角集中在 90° 附近, 并且基底表面的氢键几乎都垂直于基底. 另一方面, 本文研究了石墨烯浸润透明特性, 发现在铜和二氧化硅上添加一层石墨烯, 对铜的浸润性影响较小, 对二氧化硅的浸润性影响很大, 不仅使其上接触角显著增大, 还使得基底表面的水分子排布呈现出类似单层石墨烯上的规律. 本文使用分子动力学模拟方法从微观尺度验证了文献的实验结果, 从基底表面水分子排布角度分析了石墨烯独特的浸润透明特性, 为进一步开发石墨烯在微结构设计上的应用提供了理论指导.

关键词: 石墨烯, 浸润性, 水, 分子动力学模拟**PACS:** 68.65.Pq, 68.08.Bc, 47.11.Mn**DOI:** 10.7498/aps.68.20182307

1 引言

石墨烯即单层石墨, 具有独特的分子构型, 只有一个原子的厚度且每个碳原子经 sp^2 杂化与周围的碳原子成键^[1], 形成正六边形的“蜂窝”状晶格结构. 这种完美的晶格结构使石墨烯具有极其卓越的力学^[2]、电学^[3]、光学和热学^[4]等性质. 研究发现石墨烯存在湿润透明性等特点^[5], 初步判断石墨烯的浸润性也有其独特性, 为了进一步开发石墨烯微结构的设计, 需要对石墨烯的浸润特性充分了解.

润湿性质指的是液体和固体表面接触并相互作用而表现出的一种性质, 表面润湿性的实际应用很广, 已引起越来越多的关注^[6-9]. 液滴在石墨烯上的接触角是表征石墨烯浸润性最直观的参数. 近

年来, 不同学术背景的学者采用不同的研究方法对石墨烯的表面浸润特性进行了探索, 通过实验测量、分子动力学模拟和第一性原理^[10]等手段探究石墨烯的浸润特性, 但结果却大相径庭. 由实验方法获得的水滴在石墨烯表面的接触角分布在 40° — 120° 之间^[11-18], 反映石墨烯亲水和疏水的结果都有. 人们由此关注到实验中一些微小的因素会对实验结果产生较大影响, 例如石墨烯表面的粗糙度、基底对接触角测量的影响、测量时的环境温度和湿度^[19,20]、石墨烯表面可能存在缺陷^[21]等. 因此目前采用实验法来测量水滴在石墨烯表面的接触角存在局限性.

另一方面, 采用数值模拟方法研究石墨烯的浸润特性取得了一定的进展^[13, 22-25]. 早在 2003 年, 在石墨烯问世之前, Werder 等^[24]采用分子动力学

* 国家自然科学基金 (批准号: 11872283) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: schen_tju@mail.tongji.edu.cn

模拟的方法研究了水滴和石墨、碳纳米管之间的相互作用, 其中, 作者指出当水滴的直径小于 10 nm 时, 需要考虑线张力对接触角的影响, 即实际测得的接触角需要做合理的外推才能将微纳尺度下的接触角转化为宏观尺度的接触角.

Rafiee 等^[5]通过实验发现将石墨烯涂在由范德瓦耳斯力主导界面相互作用的基底上时(例如铜、金和硅等), 不会显著破坏基底的浸润行为. 而将石墨烯涂在由短程化学键主导界面相互作用的基底上时(例如石英玻璃等), 基底的浸润性会有很大的改变, 并将石墨烯涂在一些材料表面不会改变这些材料的润湿性质的特征称为“浸润透明”特性.

Akaishi 等^[25]通过分析两层水分子之间的氢键数量、角度和氢氧原子数目等得出两层水分子之间形成了氢键闭合网络并且这种氢键网络仅限于两层水分子之间, 这就导致了不会有更多水分子贴合在双层水分子结构上, 从而导致这种双层水分子表面是疏水的, 并提出了自己的猜想结构. 从水分子浸润石墨烯表面时水分子间的氢键结构的微观排布方面揭示了石墨烯的浸润特性, 为接下来的研究提出了新的思路和方向. 该文得到了石墨烯上方水分子排布有规律的结论但并未说明这些规律是石墨烯区别于其他材料的特征浸润行为, 因此本文将对比石墨烯、铜、二氧化硅三者表面的水滴浸润行为, 以得出石墨烯表面的特征浸润行为.

本文从基底表面水分子排布的角度研究石墨烯的浸润行为和浸润透明现象. 之前的研究大都是针对石墨烯或者碳纳米管自身的, 将石墨烯与其他材料的浸润行为进行比较的研究较少, 因此本文通过对比铜、二氧化硅和单层石墨烯的浸润行为来分析石墨烯的特征浸润行为. 采用分子动力学模拟方法对相同尺寸相同条件下不同基底的浸润性进行研究, 分析不同情况中基底表面的水分子、氢键排布, 得到宏观接触角与微观水分子排布之间的联系. 并通过对比铜、二氧化硅基底添加石墨烯前后接触角、表面水分子、氢键排布的变化, 来分析石墨烯对不同类型基底浸润行为的影响, 与已有的实验结论比较, 充分发挥分子动力学模拟能够观察到分子原子尺度微观现象的优势.

2 计算与模拟方法

2.1 分子动力学模拟方法

本文采用分子动力学模拟软件 LAMMPS 来

模拟水滴在石墨烯表面的接触角, 使用的分子动力学模型如图 1 所示. 该模型为无限长液柱模拟体系^[26], 而非通常采用的三维液滴模拟体系, 以此来消除微纳尺度下线性张力对接触角的影响, 具体说明见本文 3.1 节. 104.01

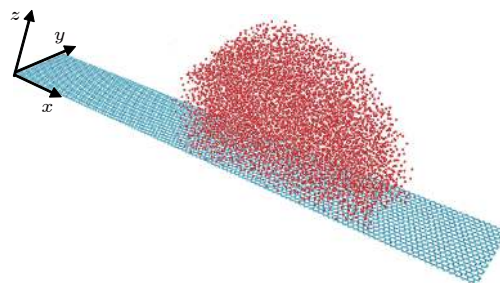


图 1 无限长液柱模拟体系

Fig. 1. Infinite long liquid column simulation system.

对于基底模型, 在体系的基底位置建立长方形尺寸为 $297 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ 的单层石墨烯片. 铜原子基底的尺寸为 $300 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$, 晶体表面为 110 面. 二氧化硅基底的尺寸为 $300 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$, 晶体表面为 Q3, 是表面原子均为氧原子的表面. 对于水分子模型的建构, 本文采用 SPC/E^[27] 水分子模型, 其中 O 原子带电量为 $-0.8476e$, H 原子带电量为 $+0.4238e$, O—O 键之间的 L-J (Lennard-Jones) 作用势参数为 $\epsilon_{\text{O-O}} = 0.6502 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_{\text{O-O}} = 3.166 \text{ \AA}$, 截断半径为 10 \AA . 因为 SPC/E 水分子模型认为水分子是刚性的, 所以采用 SHAKE 命令来保持水分子的结构参数固定不变^[28]. 在建立组合基底时, 铜基底、二氧化硅基底和石墨烯之间的间距为 2.8 \AA .

其中, 水分子之间的作用由氧原子之间的 L-J 作用势和带电粒子之间的库仑作用势组成, 水和基底之间的作用是氧原子和基底原子之间的 L-J 作用势, 其中二氧化硅与水分子之间以化学键作用为主^[29,30], 除了 L-J 作用势和库仑作用势以外, 还使用 LAMMPS 自带的力场 class 2 来描述水分子与二氧化硅间的作用, 截断半径为 10 \AA . 铜和水分子之间的 L-J 势参数为 $\epsilon_{\text{Cu-O}} = 0.7113 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_{\text{Cu-O}} = 3.19 \text{ \AA}$, 石墨烯和水分子之间的 L-J 势参数为 $\epsilon_{\text{C-O}} = 0.3975 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_{\text{C-O}} = 3.19 \text{ \AA}$, 二氧化硅和水分子之间的相互作用采用 LAMMPS 中的 L-J/class2/coul/long 作用势描述. 这些参数使水滴在石墨、铜和二氧化硅表面的接触角与实验测得的接触角相近^[5], 保证了分子动力学模拟结果的可靠性.

边界条件为在 x, y 方向设置周期性边界条件, 在 z 方向设置镜面边界条件. 模拟先在 NVT 系综下进行弛豫, 温度为 298 K, 使用 Berendsen 方法控制温度, 时间步长为 2 fs, 当体系温度维持一定后再在 NVE 系综下弛豫直至体系达到平衡状态. 然后进行实验数据的收集和固体表面水分子排布的观察.

2.2 接触角的测量

接触角的测量方法很多, 本文采用的方法是将水滴附近区域分割为相同尺寸的小长方体, 计算每个小长方体内的水密度, 以得到临界密度为 0.2 g/cm^3 的水滴边界, 从而确定水滴的形状, 如图 2(a) 所示. 同时求得水滴中轴上密度随高度的分布, 如图 2(b) 所示. 图中标注的密度随高度平均分布的一段认为是水滴的中心区域, 该区域的中点认为是水滴的中心高度. 接着用多项式来拟合水滴轮廓处的散点, 散点选取固体表面至中心高度范围内的点, 得到水滴高度 y 随水滴半径 x 的变化规律, 水滴在基底上的接触角为:

$$\tan(\theta) = \pm \left. \frac{dy}{dx} \right|_{y=0}. \quad (1)$$

采用上述方法测量不同固体表面的液柱接触角, 为确保结果的准确性, 待体系平衡后每隔 10 ps

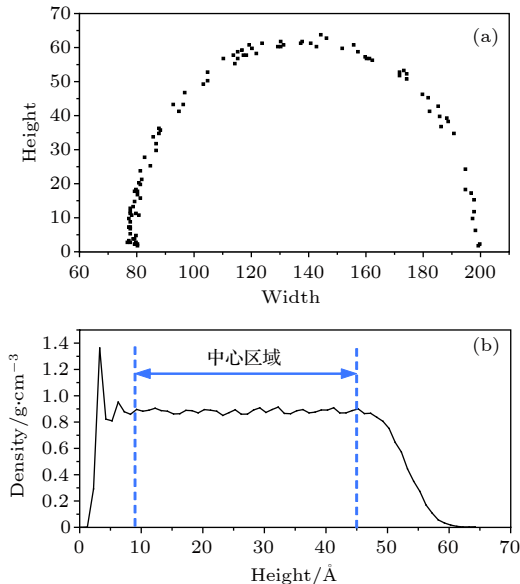


图 2 水滴轮廓示意图 (a) 水滴边界散点图; (b) 水滴中心轴上密度随高度的分布

Fig. 2. Schematic diagram of water drop outline: (a) Scatter plot of water drop boundary; (b) the distribution of density along the center axis of droplet with height.

测量一次, 测量三次取平均值, 所得测量结果见表 1, 铜和石英玻璃表面的液柱接触角的平均值分别为 79.8° 和 26.1° . 将使用分子动力学模拟方法得到的结果与 Raftice 等^[5]的实验结果进行比较 (如图 3 所示), 发现差别较小, 进一步说明了本文分子动力学模拟方法的正确性.

表 1 不同基底表面所测接触角的平均值与标准差
Table 1. Mean and standard deviation of contact angles measured on different base surfaces.

基底	三次测量所得的接触角/ $^\circ$			平均值/ $^\circ$	标准差/ $^\circ$
铜基底	79.87	78.24	81.23	79.78	1.50
二氧化硅基底	26.63	24.30	27.41	26.11	1.62

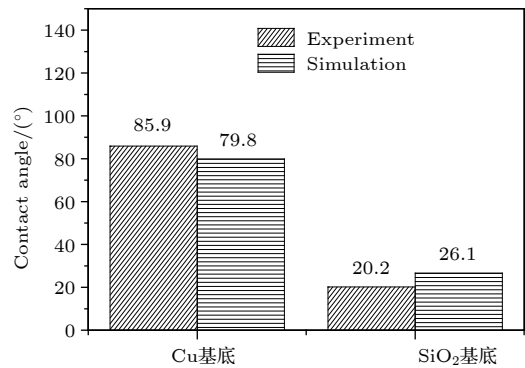


图 3 分子动力学模拟测量接触角与实验结果的对比
Fig. 3. Comparison of contact angle between the experimental results and the molecular dynamics simulation results.

3 结果与分析

3.1 线性张力对实验结果的影响

使用分子动力学模拟水滴在石墨烯表面的接触角时, 通常水分子的数目很小, 约在 2000—10000 的范围内, 对应水滴的尺寸在 10 nm 以内, 此时水滴与石墨烯接触界面的线张力无法忽略, 杨氏方程需要进行修正, 修正后的形式和原始的形式如下^[31, 32]:

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - \frac{\tau}{\gamma_{LV} r_B}, \quad (2)$$

$$\cos \theta_\infty = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (3)$$

其中 θ 为微观尺度下的接触角; θ_∞ 为宏观尺度下的接触角; τ 为水滴与石墨烯接触界面的线张力; r_B 为水滴在基底的半径; γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 分别为固-气、固-液、液-气表面张力.

线张力的影响会使得微纳尺度下的水滴接触角与宏观尺度下的水滴接触角有较大的差别, 因此需要对分子模拟的结果进行合理的外推才能得到宏观的接触角^[24]. 为了得到正确的外推结果, 需要对线张力有明确的认识, 但是目前对于线张力的研究还停留在初步探索阶段, 对于其性质和产生机理并没有成熟一致的认识. 因此本文采用无限长液柱的模拟体系来避免线性张力对模拟结果的影响.

表 2 不同水分子数目的体系中所测接触角的平均值与标准差

Table 2. Mean and standard deviation of contact angles measured in systems with different numbers of water molecules.

体系中的水分子数目	三次测得的接触角 / (°)			平均值 / (°)	标准差 / (°)
1000	78.87	77.06	79.58	78.50	1.30
2000	79.92	76.42	83.21	79.85	3.40
4000	78.76	77.56	79.37	78.56	0.92
8397	78.93	81.21	77.71	79.28	1.78

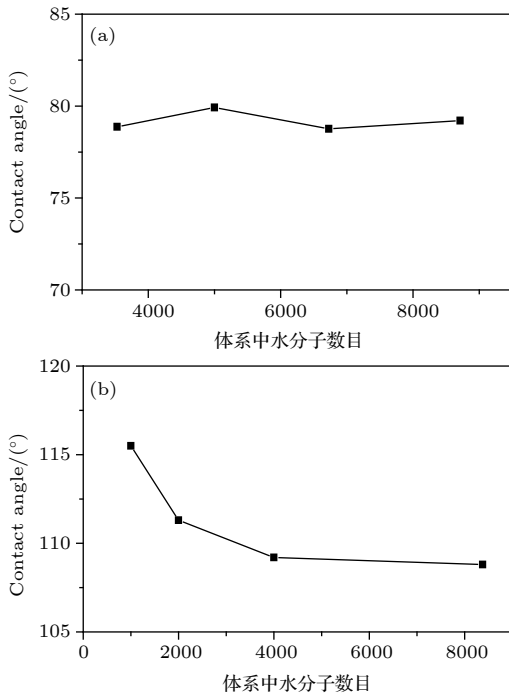


图 4 不同体系中接触角随水分子数目的变化 (a) 无限长液柱状模拟体系中接触角与水分子数目的关系; (b) 三维液滴状模拟体系中接触角与水分子数目的关系

Fig. 4. Changes of contact angles over number of water molecules inside systems: (a) The relationship between the contact angle and the number of water molecules in an infinite length liquid column system; (b) the relationship between the contact angle and the number of water molecules in three-dimensional droplet system.

采用上述的方法计算含有不同水分子数目的体系中所形成的液柱与基底的接触角度, 测得的接触角如表 2 所示. 图 4(a) 给出了不同水分子数目体系对应的接触角度, 发现不同水分子数目体系测得的接触角度几乎一致, 接触角度与水分子数目并无关联, 而 Werder 等^[24]采用立方体形的模拟系统模拟完整水滴在单层正方形石墨烯片上的接触角度得出的结论见图 4(b), 明显可以发现: 由于线性张力的影响, 随着水分子数目的增大接触角度变小. 由此可见, 采用无限长液柱的模拟体系可以避免尺度效应带来的线性张力影响. 这是因为采用无限长液柱模拟体系, 在 y 轴方向设置周期性边界条件, 那么在无限长液柱体系的宽度方向就会形成无限长的截断圆形截面的柱状水滴, 如图 5 所示, 此时水和石墨烯的接触线是直线形的, 没有曲率引起的线张力, 在修改后的杨氏方程中 r_B 的值为无穷大, 这样就能忽略微观尺度线张力带来的影响.

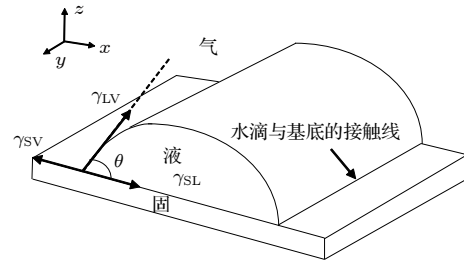


图 5 无限长液柱模拟体系的示意图

Fig. 5. Schematic diagram of infinite long liquid column simulation system.

3.2 石墨烯的浸润特性

本文模拟了在单层光滑干净石墨烯上不同大小水滴的浸润状态, 图 6 给出了不同水分子数目的体系中在水滴中心轴上沿高度方向的水分子密度变化. 观察发现, 在单层石墨烯表面的水滴, 无论大小如何, 均会在石墨烯表面形成一个两层水分子的结构, 这表明水分子在靠近石墨烯表面的某一高度会形成一层非常密集的排布, 该水分子层距离石墨烯的高度距离大约为 3.25 Å. 而后在距离石墨烯稍远的高度会形成一层较为密集的排布, 距离石墨烯的高度距离大约为 6.5 Å. 接着水分子密度随高度的增加略有下降并随即进入水滴中心区域, 在高度增大方向水分子的密度分布趋于均匀, 但始终低于最靠近石墨烯的水分子层密度, 最后在水滴边

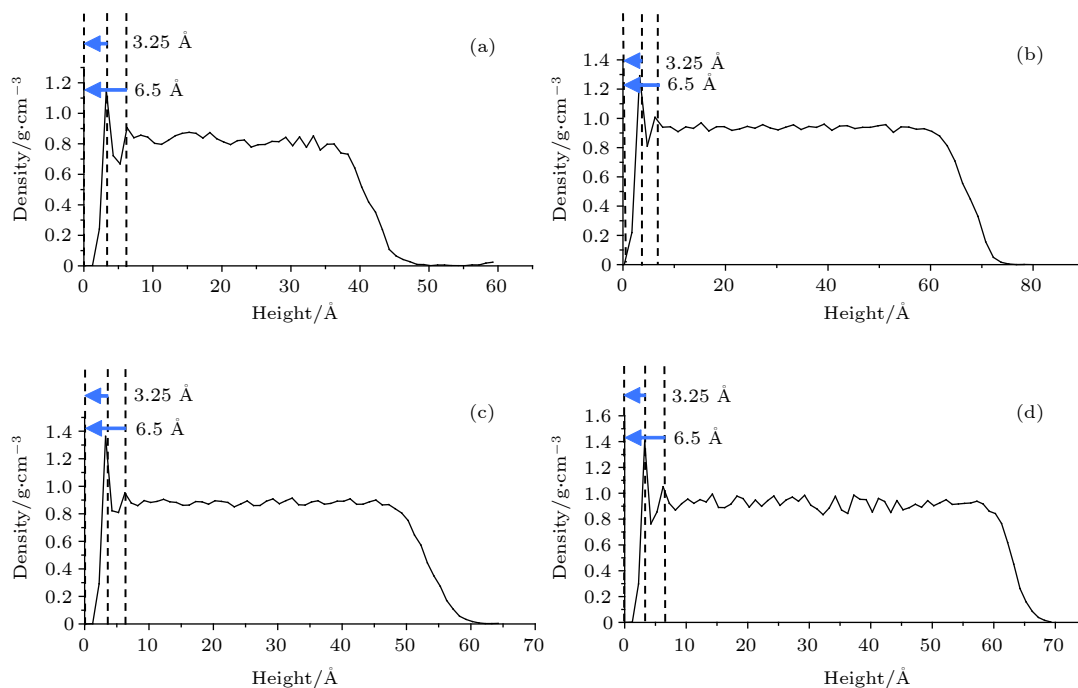


图6 水滴中心轴上沿 z 轴方向的水分子密度分布图 (a) 水分子数目为3528; (b) 水分子数目为5000; (c) 水分子数目为6728; (d) 水分子数目为8712

Fig. 6. Water molecule density distribution of the central axis of the water droplet along the z axis: (a) The system with 3528 water molecules; (b) the system with 5000 water molecules; (c) the system with 6728 water molecules; (d) the system with 8712 water molecules.

界处水分子密度趋于0.

这一结果在较多学者的早期工作中都有发现,很多文献说明水分子在石墨表面能形成层状结构^[15, 33–37], 并且也证实这样的结构在碳纳米管表面是存在的^[38]. Akaishi等^[25]通过计算水分子势能随水滴高度的变化发现, 距离基底表面3.4和7.6 Å高度的水分子势能低于大量水分子团的势能, 因此在高度上水分子会密集排布, 这与本次模拟中两层水分子层的位置接近.

模拟测得的无限长液柱体系中接触角在79.0°左右, 进一步分析二氧化硅基底和铜基底上水分子的排布, 对比分析单层石墨烯、铜和二氧化硅的浸润行为, 以得到石墨烯的特征浸润行为.

对比观察图7(a)和图7(b), 发现图7(b)中水滴在铜表面上, 水分子并没有之前的在靠近固体表面进行明显分层密集排布的现象, 而是随着高度的增加, 内部密度快速增大, 至水滴中央水分子密度趋于稳定, 最后在边界附近快速减小. 在铜表面液柱的接触角是79.9°, 和单层石墨烯表面的液柱接触角相近, 表明铜和单层石墨烯一样呈现出微弱的亲水性, 但是两者上方水分子的排布却很不一样. 这意味着石墨烯上液柱接触角为79.0°, 呈现出微

弱亲水性. 但和一般弱亲水性基底相比, 石墨烯表面有两层密集水分子, 具有独特的浸润特性.

图7(c)给出了二氧化硅表面水滴中心轴上沿高度方向的密度变化, 二氧化硅是典型的亲水表面, 对比图7(a)和图7(c)可以看到, 在靠近二氧化硅表面有一层非常密集的水分子层, 在其上方有一层密度减小很多的密集水分子层, 随后进入水滴中央区域密度趋于稳定, 在水滴边界密度减小到0. 可见在二氧化硅表面也存在两层密集水分子层结构, 但这两层水分子层的密度相差很大, 靠近基底的密集水分子层密度约为其上水分子层密度的3倍. 二氧化硅上液柱的接触角为26.3°, 表明基底的亲水性很强, 水分子在二氧化硅表面形成两层密集分布, 与万骞^[39]的模拟结果一致. 在石墨烯的表面水分子也有两层密集的水分子排布, 按照Akaishi等^[25]的猜想, 在石墨烯上的双层水分子层之间形成了氢键闭合网络, 导致不会有更多水分子能与双层水分子结构形成氢键, 从而使得石墨烯表现出微弱亲水性.

通过统计距离基底最近且在1 Å高度范围内的水滴中水分子O—H键与垂直基底方向的夹角 θ 来分析水分子的排布规律, 如图8所示.

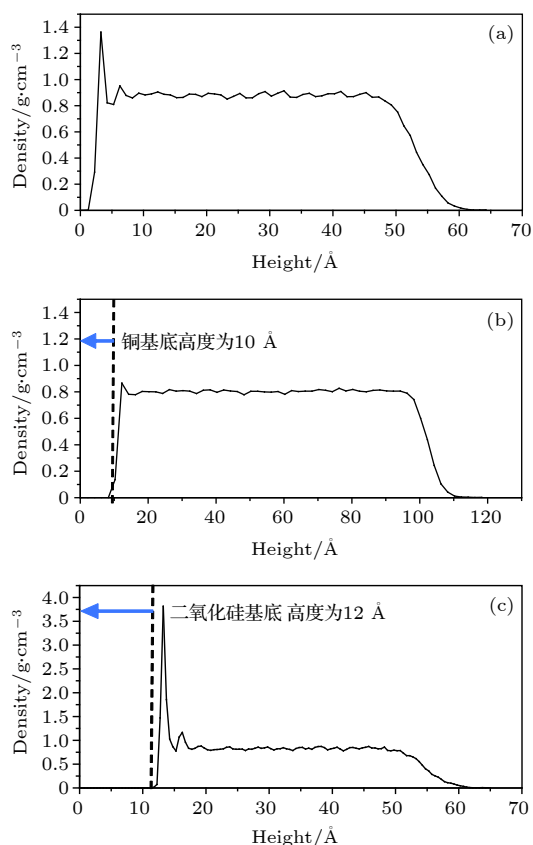


图 7 不同基底上水滴中心轴处水分子密度随高度的分布图 (a) 基底为石墨烯; (b) 基底为铜; (c) 基底为二氧化硅
Fig. 7. Water molecule density distribution of the central axis of the water droplet along the z axis on different base-ment: (a) The base-ment is graphene; (b) the base-ment is copper; (c) the base-ment is silicon dioxide.

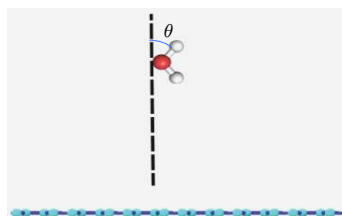


图 8 水分子中氢氧键与垂直基底方向的夹角 θ
Fig. 8. The angle θ between the hydroxyl bond and the vertical base direction in water molecules.

表 3 和图 9 为不同基底上距基底最近且厚度为 1 Å 范围内的水分子中氢氧键与垂直基底方向的夹角 θ 频率分布统计情况, 通过余弦 $\cos\theta$ 来反映 θ 的大小. 图 10 为不同基底表面水分子排布的局部视图, 其中红色球代表氧原子, 白色球代表氢原子, 紫色球与蓝色球的组合代表二氧化硅分子, 蓝色球代表碳原子, 白色键为水分子中的氢氧键, 深蓝色键为石墨烯中的碳碳键, 橙色键为氢键. 从表 3 和图 9(a)—图 9(c) 中的对比得到, 在铜表面水分

表 3 不同基底上水分子中 O—H 键与垂直基底方向的夹角余弦 $\cos\theta$ 频率分布

Table 3. Frequency distribution of $\cos\theta$ between O—H bond in water molecule and vertical base direction in systems with different bases.

$\cos\theta$ 的范围	占总体百分比/%		
	铜	二氧化硅	石墨烯
0—0.1	28.65	30.10	34.95
0.1—0.2	12.92	22.20	19.89
0.2—0.3	13.48	15.94	12.37
0.3—0.4	7.30	12.61	9.14
0.4—0.5	7.87	8.27	6.99
0.5—0.6	7.87	5.01	6.99
0.6—0.7	3.37	2.52	5.91
0.7—0.8	3.93	2.12	2.15
0.8—0.9	3.93	0.71	1.61
0.9—1.0	10.67	0.10	0.0

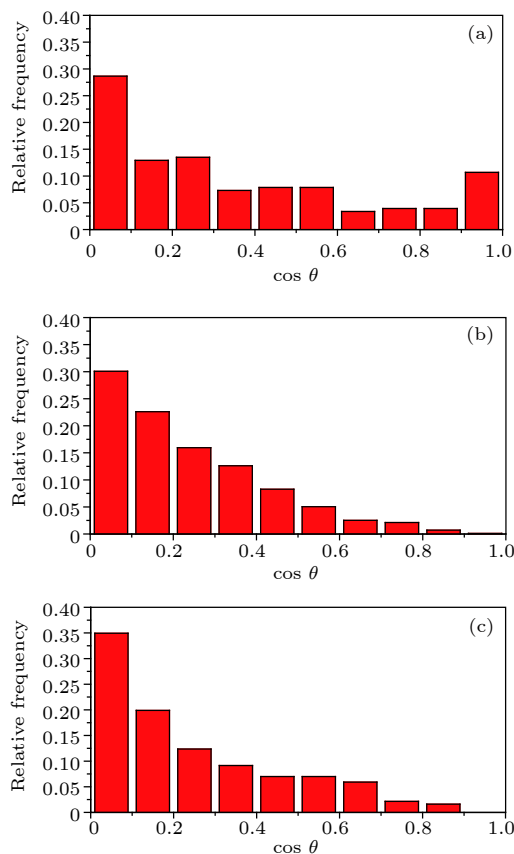


图 9 不同基底上水分子中 O—H 键与垂直基底方向夹角余弦 $\cos\theta$ 的频率分布图 (a) 基底为铜; (b) 基底为二氧化硅; (c) 基底为石墨烯

Fig. 9. Frequency distribution diagram of $\cos\theta$ between O—H bond in water molecule and vertical base direction in systems with different bases: (a) The base-ment is copper; (b) the base-ment is silicon dioxide; (c) the base-ment is graphene.

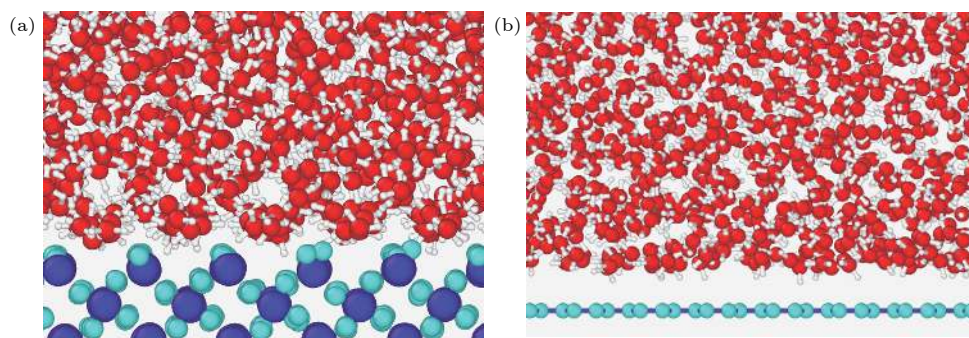


图 10 不同基底上水分子排布情况 (a) 二氧化硅基底上水分子排布的局部视图; (b) 单层石墨烯上水分子排布的局部视图

Fig. 10. The distribution of water molecules in different substrates: (a) A local view of the arrangement of water molecules on silicon dioxide substrate; (b) a local view of the arrangement of water molecules on a single graphene substrate.

子的排布零散, 其中较多的 O—H 键与垂直基底方向呈接近 90° 的状态, 其他角度的分布较为均匀, 各种夹角均占有一定的比例, 可见铜表面水分子的排布并没有规律, 是随机分布的; 在二氧化硅表面的水分子排布较为规律, 由图 9(b) 可得, O—H 键与垂直基底方向的夹角越接近 90° , 对应的 θ 所占比例也越大, 夹角为 0° 或者 180° 的 O—H 键数目极少, 而夹角在 78.5° — 90° 范围内的 O—H 键数目超过总数的一半, 在 84.3° — 90° 范围内的 O—H 键数目不足 30%, 综合图 9(b) 与表 3 中的数据来看, 二氧化硅上水分子排布规律较为整齐但没有明显集中在某一角度; 图 9(c) 反映了单层石墨烯表面水分子排布情况, O—H 键与垂直基底方向的夹角大于 84.3° 的数目超过总体的 $1/3$, 大于在二氧化硅基底中的比例. 但夹角在 78.4° — 90° 范围内的 O—H 键比例与在二氧化硅基底中的比例相当, 可见其夹角更加地集中在 90° 附近. 总的来说, 石墨烯表面的水分子排布最为规律. 首先最靠近基底的水分子均在同一高度, 并且这一层水分子密度最大, 水分子中氢氧键与垂直基底方向的夹角主要在 90° 左右. 通过三种材料表面水分子排布的对比, 发现石墨烯表面水分子的排布有其他材料不具备的规律, 反映了石墨烯浸润行为的独特性.

进一步分析基底表面氢键的排布状况, 氢键是氢原子与电负性大的原子 A 之间的一种共价键, 当电负性大、半径小的原子 D 与原子 A 接近时, 在原子 D 与 A 之间以氢为媒介会形成 $D-H\cdots A$ 形式的一种特殊的键能较大的共价键, 其判定标准是常用的几何准则, 即认为分子结构 $D-H\cdots A$ 中的 $H\cdots A$ 距离小于一定值并且角 $D-H\cdots A$ 满足一定范围时存在氢键^[40]. 本文认为 $H\cdots A$ 距离小

于 2.4 \AA 且 $D-H\cdots A$ 所形成的角度大于 120° 即可形成稳定的氢键作用^[41]. 通过统计基底表面的氢键与垂直基底方向的夹角 φ 可以得到氢键的排布状态, 从而能间接反映基底表面水分子的排布规律.

从图 11(a) 中可以观察到距离石墨烯最近的水分子均在同一高度上, 水分子会与石墨烯形成氢键并且氢键几乎都是排布垂直的. 图 11(c) 为统计单层石墨烯表面氢键与垂直基底方向夹角 φ 的情况, 发现 φ 都是大于 145° 的, 绝大部分 φ 为 180° , 验证了图 11(a) 中观察到的氢键几乎都是垂直基底的结论. 观察图 11(b) 可以发现, 在基底表面水中的 H 原子与基底中的 Si 原子间形成氢键, 水分子团距离基底很近, 基底表现出强烈的亲水性, 但氢键偏转角度范围很大. 统计二氧化硅基底表面氢键与垂直基底方向夹角 φ 的分布频率, 如图 11(d) 所示, 可以看出, φ 的分布范围很广, 从 101° 至 180° , φ 在 134° 附近所占的比例较大, 其他角度也都占有一定比例, 验证了图 11(b) 观察到的二氧化硅表面氢键偏转角度范围很大的结论.

由此可见, 单从接触角来看, 单层石墨烯上液柱接触角为 79.0° , 铜表面液柱接触角为 79.8° , 两者接近, 表明两者都是是微弱亲水的材料. 但铜和二氧化硅表面水分子排布情况差别很大, 铜表面水分子排布杂乱, 而石墨烯表面的水分子排布整齐有序, 存在两层水分子结构; 二氧化硅上液柱的接触角为 26.1° , 表明二氧化硅有很强的亲水性. 二氧化硅表面有两层密集水分子层, 最靠近基底的水分子排布规律不明显, 水分子与基底之间氢键偏转角度的范围也很大. 石墨烯表面也有两层密集水分子层, 但最靠近基底的水分子排布有序——该层水分

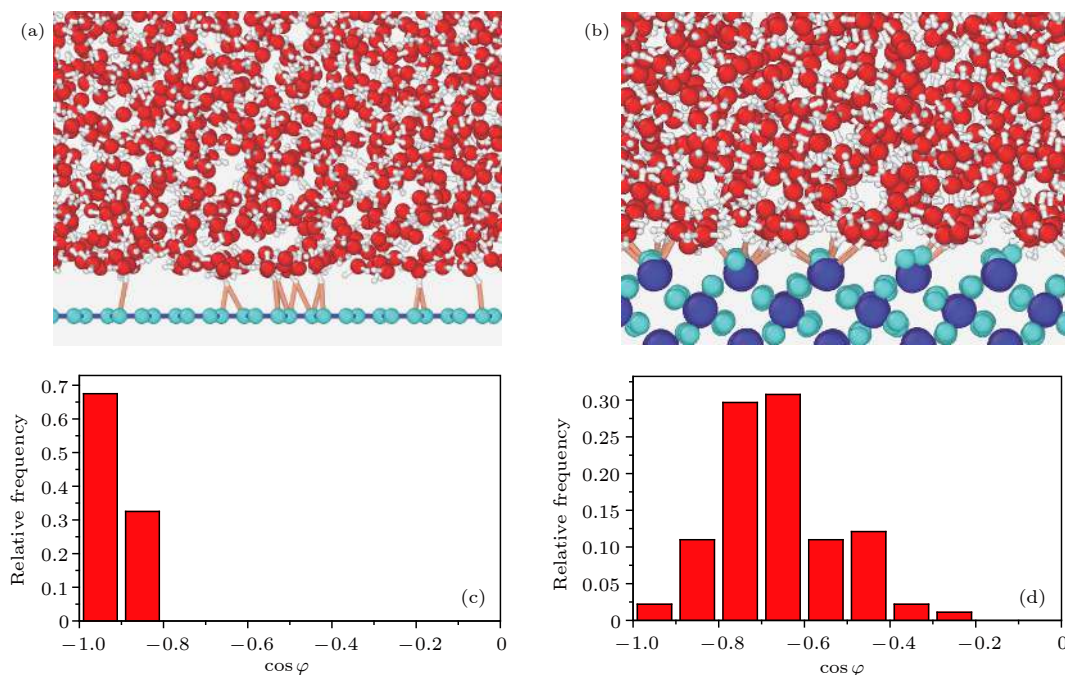


图 11 不同基底表面氢键的排布情况 (a) 单层石墨烯与水分子之间的氢键; (b) 二氧化硅与水分子之间的氢键; (c) 单层石墨烯表面氢键与垂直基底方向夹角余弦 $\cos\varphi$ 的分布频率; (d) 二氧化硅表面氢键与垂直基底方向夹角余弦 $\cos\varphi$ 的分布频率

Fig. 11. Frequency distribution diagram of the angle between hydrogen bond in water molecule and vertical base direction in systems with different bases: (a) The formation of hydrogen bonds between water molecules and a single graphene substrate; (b) the formation of hydrogen bonds between water molecules and silicon dioxide substrate; (c) cosine frequency of the angle between the hydrogen bond on a single graphene and the vertical direction of the base; (d) cosine frequency of the angle between the hydrogen bond on silicon dioxide and the vertical direction of the base.

子中氢氧键与垂直基底方向的夹角主要在 90° 左右, 并且石墨烯与其上水分子形成的氢键几乎都是垂直基底的. 石墨烯表面水分子的特殊结构与单层石墨烯中碳原子均匀整齐且在同一层中排布是分不开的, 这是一般材料不具备的, 这也造成了石墨烯独特的浸润特性——微观上有和亲水的二氧化硅相似的特点, 即表面会形成密集水分子层, 但宏观上石墨烯表面的液柱接触角和铜表面的液柱接触角相近, 表现为材料的微弱亲水性.

3.3 在基底上添加石墨烯后浸润性的变化

在不同的基底上添加一层石墨烯, 观察添加前后接触角的变化, 发现在一些基底上添加一层石墨烯并不会显著改变基底的浸润性, 而在另一些基底上添加一层石墨烯会显著改变基底的浸润性^[5]. 本文通过观察基底上添加石墨烯后表面水分子排布是否改变来进一步分析该现象. 在铜和二氧化硅基底上分别添加一层石墨烯, 其中铜是常见的金属材料, 铜和水分子的相互作用以范德瓦耳斯力为主, 而二氧化硅是矿物材料, 当水与矿物表面接触时,

可能会有范德瓦耳斯力、极性键、氢键、静电引力等作用, 因此二氧化硅与水分子的相互作用以化学键为主^[39]. 对比观察添加石墨烯前后基底上水分子的排布和液柱接触角的变化, 表 4 为不同基底组合表面液柱接触角的测量情况.

表 4 不同基底组合中所测接触角的平均值与标准差

Table 4. Mean and standard deviation of contact angles measured in different base combinations.

基底	三次测得的接触角/ $^\circ$			平均值/ $^\circ$	标准差/ $^\circ$
铜 + 石墨烯	81.99	83.14	82.05	82.39	0.65
二氧化硅 + 石墨烯	57.23	55.62	60.02	57.62	2.23

图 12 为添加石墨烯前后基底上的接触角, 可以看出, 在铜表面添加一层石墨烯后接触角略有增加, 而在二氧化硅表面添加一层石墨烯后接触角扩大为原来的二倍多, 这与 Raftiee 等^[5]的实验结果一致. 据此提出: 对于与水分子间的作用以化学键为主导的二氧化硅来说, 添加一层石墨烯会显著改变基底的浸润性, 而对于与水分子间的作用以范德

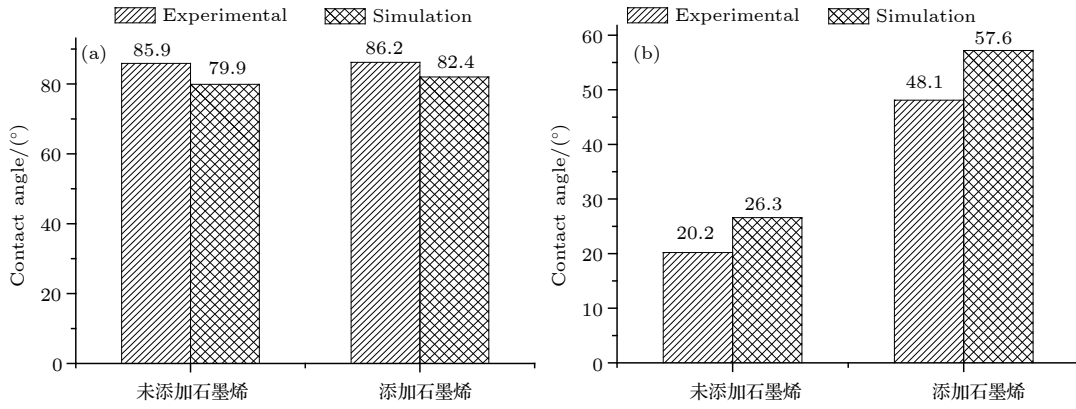


图 12 添加石墨烯前后基底上的接触角^[9] (a) 铜基底; (b) 二氧化硅基底

Fig. 12. Contact angle on the substrate before and after graphene addition^[9]: (a) Copper base surface; (b) silicon dioxide base surface.

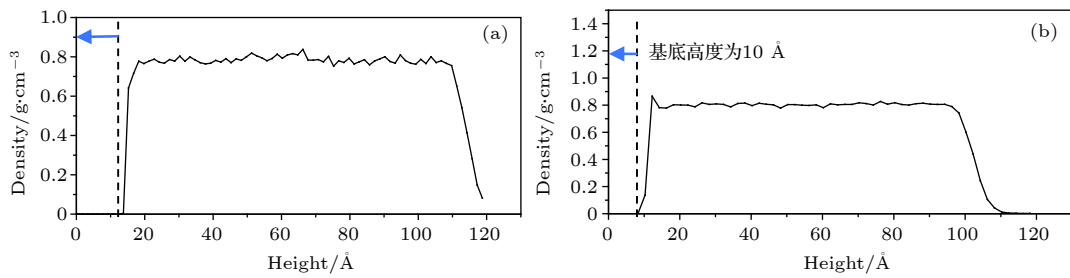


图 13 铜基底添加石墨烯后水分子密度随高度分布图的变化 (a) 添加一层石墨烯后; (b) 未添加石墨烯

Fig. 13. The change of the distribution of water molecule density along the central axis of droplet after graphene was added to copper base: (a) With graphene added to copper surface; (b) without graphene added to copper surface.

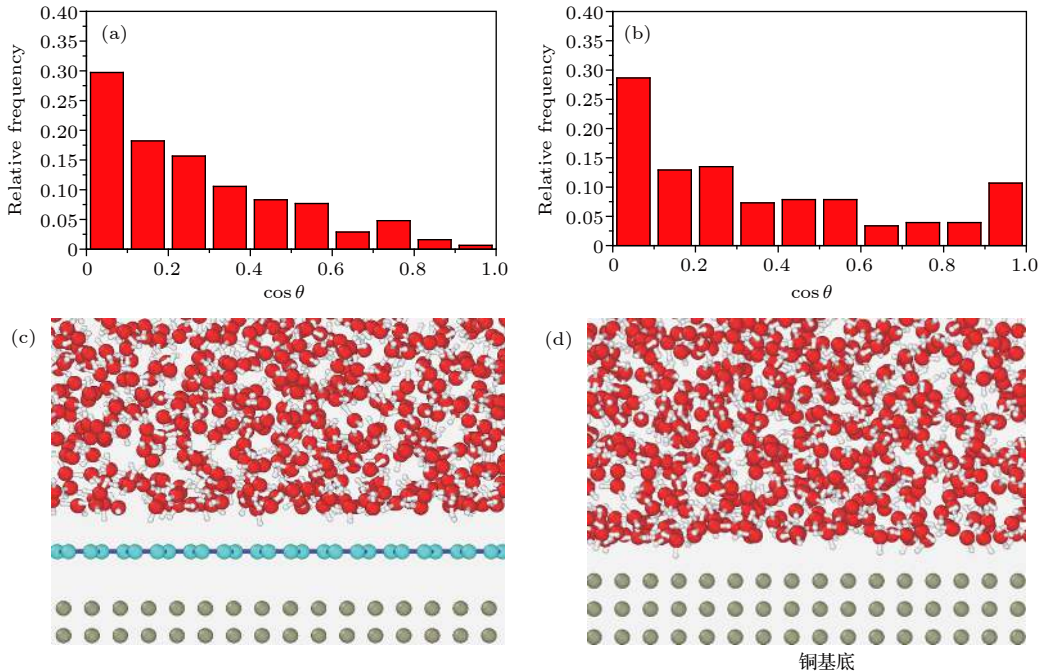


图 14 铜添加石墨烯后基底表面水分子排布情况的变化 (a) 铜添加石墨烯后最靠近基底 1 Å 范围内 $\cos\theta$ 的分布频率; (b) 铜表面最靠近基底 1 Å 范围内 $\cos\theta$ 的分布频率; (c) 铜添加石墨烯后表面水分子排布的局部视图; (d) 铜表面水分子排布的局部视图

Fig. 14. The change of water molecule arrangement on the surface of substrate after adding graphene to copper: (a) Frequency distribution of $\cos\theta$ in water molecule closest to the substrate and within a thickness of 1 Å after graphene added on the copper base; (b) frequency distribution of $\cos\theta$ in water molecule closest to the substrate and within a thickness of 1 Å on copper base; (c) a local view of the arrangement of water molecules on copper substrate with graphene added to it; (d) a local view of the arrangement of water molecules on copper substrate.

瓦耳斯力为主导的铜来说, 添加一层石墨烯对浸润性的改变不大. 目前无论是实验还是数值模拟均反映了这种规律, 但对于石墨烯湿润透明性的研究仅停留在接触角变化的阶段. 本文从添加石墨烯后基底表面水分子排布变化的角度出发, 验证并研究石墨烯的湿润透明性.

下面从添加石墨烯前后基底上水分子的排布角度来分析浸润性的变化. 由图 13(a) 和图 13(b) 可以发现, 在铜表面添加一层石墨烯后, 水滴中心轴处水分子密度随水滴高度的变化规律几乎没有改变. 统计其中距基底最近且厚度为 1Å 范围内水分子中 O—H 键与垂直基底方向的夹角, 结果如图 14(a), 图 14(b) 和表 5 所示. 对比可得, O—H 键的排布依然零散, 但相比未添加石墨烯的情况, 夹角更加集中在 60°—90° 的范围内, 而不是之前各种夹角均匀地占有一定比例, 分布较为均匀的情况. 图 14(c) 和图 14(d) 是添加石墨烯之后和之前的体系局部图, 对比观察发现, 添加了石墨烯后靠近基底最近的一层水分子离基底的高度距离增加, 并且距离大致相同.

在二氧化硅表面上添加一层石墨烯后, 水分子密度随高度的分布如图 15 所示. 对比观察图 15(a) 和图 15(b) 发现, 添加石墨烯后水滴中心轴处水分子密度随水滴高度方向的变化和之前不同, 在最靠近基底的上方不再有密度相差很大的两层密集水分子层, 最靠近基底的密集水分子层密度急剧减小, 形成了密度与水滴中心区域相差不大的两层密集水分子层, 而后进入水滴中心密度均匀区域密度维持一定直至水滴边缘, 此时基底上方的水分子排布情况和单层石墨烯上方的水分子排布十分相似, 有两层密度相差较小的密集水分子层的结构. 表 6 和图 16(a) 以及图 16(b) 统计了距离基底最近且厚

表 5 铜添加石墨烯后基底表面水分子中 O—H 键与垂直基底方向的夹角余弦 $\cos\theta$ 频率分布 Table 5. Frequency distribution of $\cos\theta$ between O—H bond in water molecule and vertical base direction with and without graphene added on copper base.

$\cos\theta$ 的范围	占总体百分比/%	
	添加一层石墨烯	未添加石墨烯
0—0.1	29.71	28.65
0.1—0.2	18.21	12.92
0.2—0.3	15.66	13.48
0.3—0.4	10.54	7.30
0.4—0.5	8.31	7.87
0.5—0.6	7.67	7.87
0.6—0.7	2.88	3.37
0.7—0.8	4.79	3.93
0.8—0.9	1.60	3.93
0.9—1.0	0.64	10.67

表 6 二氧化硅添加石墨烯后基底表面水分子中 O—H 键与垂直基底方向的夹角余弦 $\cos\theta$ 频率分布 Table 6. Frequency distribution of $\cos\theta$ between O—H bond in water molecule and vertical base direction with and without graphene added on silicon dioxide base.

$\cos\theta$ 的范围	占总体百分比/%		
	添加一层石墨烯	二氧化硅	石墨烯
0—0.1	34.98	30.10	34.95
0.1—0.2	17.94	22.20	19.89
0.2—0.3	14.35	15.94	12.37
0.3—0.4	12.56	12.61	9.14
0.4—0.5	6.28	8.27	6.99
0.5—0.6	4.93	5.01	6.99
0.6—0.7	4.04	2.52	5.91
0.7—0.8	3.14	2.12	2.15
0.8—0.9	0.90	0.71	1.61
0.9—1.0	0.90	0.10	0

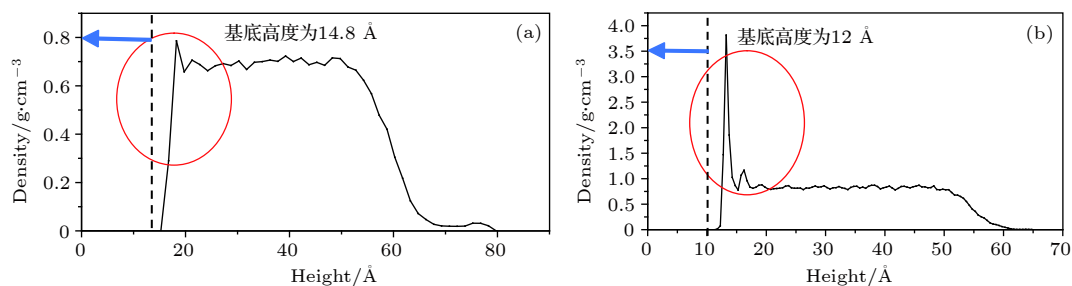


图 15 二氧化硅基底添加石墨烯前后水分子密度随高度分布的变化 (a) 添加一层石墨烯; (b) 未添加石墨烯

Fig. 15. Change of the distribution of water molecule density along the central axis of droplet before and after graphene added to silicon dioxide base: (a) With graphene added to silicon dioxide surface; (b) without graphene added to silicon dioxide surface.

度为 1 Å 范围内水分子中 O—H 键与垂直基底方向的夹角 θ 的分布频率, 超过 1/3 的夹角十分接近 90°, 绝大部分夹角在 60°—90° 之间, 和未添加石墨烯之前相比, 最靠近基底的水分子层中 O—H 键与垂直基底方向的夹角为 90° 的占比明显增加, 添加一层石墨烯后 O—H 键的排布规律和单层石墨烯体系中的相近. 图 16(c) 和图 16(d) 为二氧化硅基底添加石墨烯前后基底表面水分子的排布情况, 对比发现, 添加了一层石墨烯后水分子距离基底的距离明显增加, 不再紧贴固壁表面. 从局部视图 16(c) 和图 16(d) 的对比分析中发现, 添加了石墨烯后, 距基底最近的水分子层到基底的高度距离增加且一致.

对比分析图 17(a) 和图 17(b) 可以发现, 添加石墨烯后, 靠近基底的水分子与基底间的氢键排布更为规律, 氢键基本都是接近垂直基底的状态, 而不像之前氢键的偏转范围很大 (70% 以上的 φ 都为 180°), 与之前 φ 凌乱的分布形成鲜明对比. 总的来说, 添加了石墨烯后, 基底上方水分子和氢键的排布更加接近在石墨烯基底上的情况, 分布规律

大致相同.

由此可见, 对与水分子间作用以化学键为主的二氧化硅基底来说, 添加石墨烯对其浸润性的影响较大, 首先是基底表面的水分子排布规律变得接近石墨烯表面的情况, 进而影响接触角, 使接触角显著增加, 组合后的基底亲水强度大大减小. 而对于与水分子间作用以范德瓦耳斯力为主的铜基底来说, 添加石墨烯后基底的浸润性改变不大. 本文从基底表面水分子排布角度观察到的添加一层石墨烯引起基底浸润行为的变化与 Rafiee 等^[5]提出的石墨烯具有浸润透明性的原因一致. 从二氧化硅表面的局部视图 (图 16(c)) 中可以发现, 添加的石墨烯破坏了水分子与基底间的氢键作用, 氢键是一种较强的短程力, 只有在一定距离和角度范围内符合条件的氢原子与电负性大的原子才能以共价键结合, 这种情况下增加一层石墨烯就会导致原来有氢键作用的粒子间距离增加, 氢键作用消失, 从而导致接触角减少, 基底表面的浸润性受石墨烯主导. 而对于由范德瓦耳斯力主导界面作用的基底来说, 虽然加入一层石墨烯之后, 水分子和原基底之间的

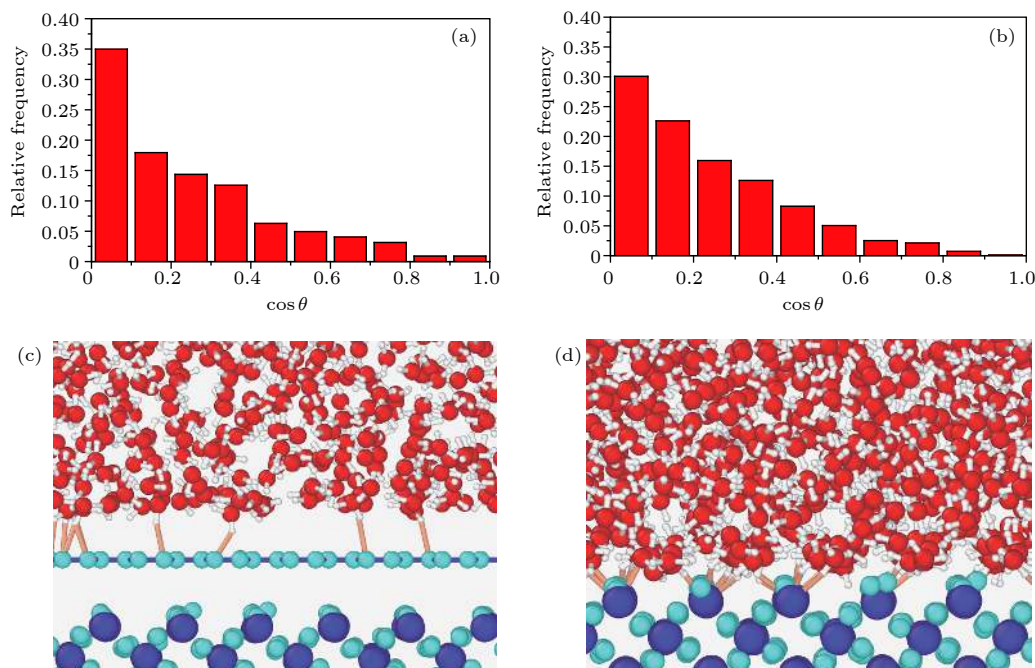


图 16 二氧化硅添加石墨烯后基底表面水分子排布情况的变化 (a) 二氧化硅添加石墨烯后最靠近基底 1 Å 范围内 $\cos\theta$ 的分布频率; (b) 二氧化硅表面最靠近基底 1 Å 范围内 $\cos\theta$ 的分布频率; (c) 二氧化硅添加石墨烯后表面水分子排布的局部视图; (d) 二氧化硅表面水分子排布的局部视图

Fig. 16. Change of water molecule arrangement on the surface of substrate after adding graphene to silicon dioxide: (a) Frequency distribution of $\cos\theta$ in water molecule closest to the substrate and within a thickness of 1 Å after graphene was added on silicon dioxide base; (b) frequency distribution of $\cos\theta$ in water molecule closest to the substrate and within a thickness of 1 Å on silicon dioxide base; (c) a local view of the arrangement of water molecules and hydrogen bonds on silicon dioxide substrate with graphene added to it; (d) a local view of the arrangement of water molecules and hydrogen bonds on silicon dioxide substrate.

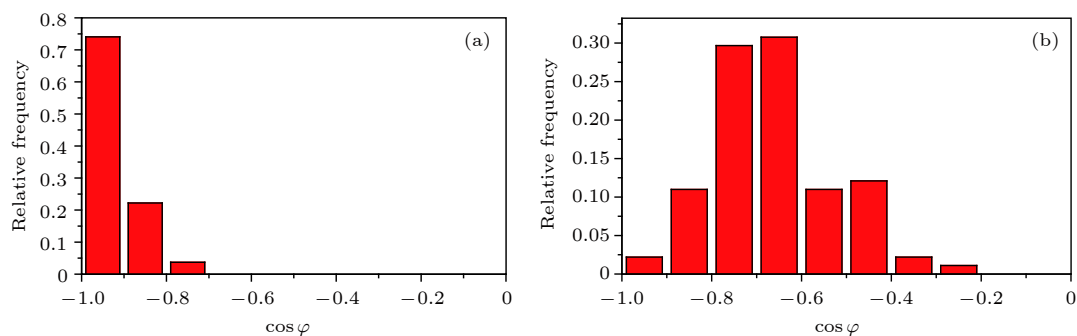


图 17 二氧化硅添加石墨烯前后基底表面氢键与垂直基底方向的夹角 φ 的余弦分布频率 (a) 基底为二氧化硅表面添加一层石墨烯 (d) 基底为二氧化硅

Fig. 17. The change of cosine frequency of the angle between the hydrogen bond on the base surface and the vertical direction of the base before and after adding graphene to silicon dioxide: (a) Silicon dioxide with a single graphene above as the basement; (b) silicon dioxide as the basement.

范德瓦耳斯作用因距离增加而减小, 但还附加了水分子和石墨烯之间的相互作用, 使得对接触角的总体影响较小. 从效果看, 石墨烯在疏水基底显得更“透明”^[42]. 本文通过分子动力学模拟观察到在二氧化硅表面添加一层石墨烯后, 基底中硅原子和水分子之间的氢键不再存在, 取而代之的是石墨烯中碳原子和水分子的作用.

4 结 论

本文利用分子动力学模拟方法研究了不同基底表面水分子及氢键的排布与接触角的关系. 首先, 通过对比单层石墨烯、铜和二氧化硅三者的浸润行为, 从宏观接触角和微观基底表面水分子排布两个角度揭示了石墨烯的浸润特性: 宏观上呈现微弱亲水性; 基底表面的水分子排布呈现规律性, 距基底一定距离存在两层密集水分子结构, 其中靠近基底的密集水分子层中水分子排列有序. 另外, 本文对比分析了在铜和二氧化硅表面分别添加一层石墨烯后浸润性的变化. 其中在与水分子间作用以范德瓦耳斯力为主导的铜表面添加一层石墨烯, 对其浸润性的影响不大. 而在与水分子间作用以化学键为主导的二氧化硅表面添加一层石墨烯, 会显著增大接触角并使得基底表面水分子的排布情况与在石墨烯表面的排布规律十分接近, 这些发现与 Rafiee 等^[5] 根据实验结果提出的观点相符. 本文充分利用分子动力学模拟能观察到分子原子运动现象的优势, 从微观基底水分子排布的角度验证了石墨烯的浸润透明特性. 以上对石墨烯特殊浸润行为的揭露与解释为更好地利用其浸润性, 促进石墨烯

在微纳机电设计应用等方面提供了支持.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A J S 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [5] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 *Nature* **11** 217
- [6] Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D 2002 *Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial* (Weinheim: Verlag GmbH & Co.KG&A) pp1857-1860
- [7] Messinger J, Lubitz W, Shen J R 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 11810
- [8] Guo Y J 2015 *M. S. Thesis* (Nanjing: Dongnan University) (in Chinese) [郭亚杰 2015 硕士学位论文 (南京: 东南大学)]
- [9] Wang J J, Li T, Li X Y, Li H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 149601 (in Chinese) [王俊珺, 李涛, 李雄鹰, 李辉 2018 物理学报 **67** 149601]
- [10] Wu Y, Aluru N R 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 8802
- [11] Mattia D, Gogotsi Y 2008 *Microfluid. Nanofluid.* **5** 289
- [12] Shin Y J, Wang Y, Huang H, Kalon G, Wee A T, Shen Z, Bhatia C S, Yang H 2010 *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids* **26** 3798
- [13] Taherian F, Marcon V, Van Der Vegt N F A, Leroy F 2013 *Langmuir the Acs Journal of Surfaces Colloids* **29** 1457
- [14] Jeong W J, Ha M Y, Yoon H S, Ambrosia M J L 2012 *Langmuir* **28** 5360
- [15] Wang S, Zhang Y, Abidi N, Cabrales L 2009 *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids* **25** 11078
- [16] Morcos I 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 1801
- [17] Schrader M E 1980 *J. Phys. Chem* **84** 2774
- [18] Tadros M E, Hu P, Adamson A W 1974 *J. Colloid Interface Sci.* **49** 184
- [19] Gordillo M C 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 3425
- [20] Luna M, Colchero J, Baró A M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 9576
- [21] Zhou H, Ganesh P, Presser V, Wander M C F, Fenter P,

- Kent P R C, Jiang D E, Chialvo A A, Mcdonough J, Shuford K L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 120
- [22] Raj R, Maroo S C, Wang E N 2013 *Nano Lett.* **13** 1509
- [23] Li S 2014 *M. S. Thesis* (XiAn:Xiidian University) (in Chinese) [李帅 2014 硕士学位论文(西安: 西安电子科技大学)]
- [24] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1345
- [25] Akaishi A, Yonemaru T, Nakamura J 2017 *ACS Omega* **2** 2184
- [26] Giulio S, Danilo S, Claudio D A, Alberto O 2011 *Phys. Rev. E* **84** 061602
- [27] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [28] Ryckaert J P, Ciccotti G, Berendsen H J C 1977 *J. Comput. Phys.* **23** 327
- [29] Raina G, Gowthami T, Tamilselvi G 2017 *Indian J. Sci. Technol.* **9** 48
- [30] Munetoh S, Motooka T, Moriguchi K, Shintani A 2007 *Comput. Mater. Sci.* **39** 334
- [31] Berthier J 2008 *Microdrops and Digital Microfluidics* (William Andrew Publishing) pp15–17
- [32] Gennes P G D, Brochard-Wyart F, Quéré D 2004 *Dyn. Triple Line* **57** 66
- [33] Gordillo M C, Martí J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 7
- [34] Gordillo M C, Martí J 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 284111
- [35] Martí J, Nagy G, Guàrdia E, Gordillo M C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 23987
- [36] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [37] Malaspina D C, Schulz E P, Alarcón L M, Frechero M A, Appignanesi G A 2010 *Eur. Phys. J. E* **32** 35
- [38] Homma Y, Chiashi S, Yamamoto T, Kono K, Matsumoto D, Shitaba J, Sato S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 157402
- [39] Wang Q 2014 *M. S. Thesis* (Hubei: Wuhan University of Science and Technology) (in Chinese) [万骞 2014 硕士学位论文(湖北: 武汉科技大学)]
- [40] Chen C, Li W Z 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25** 507 (in Chinese) [陈聪, 李维仲 2009 物理化学学报 **25** 507]
- [41] Yang Z Z, Cui B Q 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1332 (in Chinese) [杨忠志, 崔宝秋 2007 物理化学学报 **23** 1332]
- [42] Shih C J, Strano M S, Blankschtein D 2013 *Nat. Mater.* **12** 866

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene*

Shi Chao¹⁾ Lin Chen-Sen¹⁾ Chen Shuo^{1)†} Zhu Jun²⁾

1) (*School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

2) (*Nantong Blue Island Offshore Co. Ltd., Nantong 226259, China*)

(Received 30 December 2018; revised manuscript received 6 March 2019)

Abstract

Graphene has received a lot of attention for its excellent physical and chemical properties, and the unique wettability of graphene is still under investigation. Most of previous studies focused on graphene or carbon nanotubes, and less of them on the comparison of wettability between graphene and other materials to reveal the characteristic wettability of graphene. In the present study, the wettability of monolayer graphene, copper and silica are studied by using the molecular dynamics simulation, in which the contact angle and the water molecule arrangement (i.e. density distribution and angle distribution of water molecules) on the substrates are analyzed. The results show that although both copper and graphene are weak hydrophilic materials, there are two neat layers of water molecule structure on the surface of graphene, and water molecules are disordered on the surface of copper. Silica is a kind of strong hydrophilic material and graphene is a kind of weak hydrophilic material, but both of them have two layers of dense water molecule layer, which are in different states, on the surface. On the silica surface, the two layers of water molecules, whose densities are greatly different, are close to the substrate, and hydrogen bonds are randomly arranged, which is very different from the arrangement of water molecules on the graphene surface. By making a comparison of wettability among the three materials, the characteristic water molecule arrangement on graphene surface is obtained: there exist two layers of water molecules on the surface of graphene. Within the dense layer of water molecules near the substrate, the angles between the O–H bonds of water molecule and the vertical direction of substrate focus on 90° , while the hydrogen bonds on the surface are almost perpendicular to the substrate. Furthermore, it is found that adding a layer of graphene on copper (the main force between water molecules and copper is van der Waals force) will have a less influence on copper wettability. However, adding a layer of graphene on silica (the main force between water molecule and silica is from chemical bonds) will have a significant influence on the wettability of silica, i.e. not only the upper contact angle increases significantly, but also the arrangement of water molecules on the surface of the substrate becomes similar to that of graphene. These simulated results are found to be in agreement with the experimental results of Rafiee et al. [Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, Thomas A V, Yavari F, Shi Y, Ajayan P M, Koratkar N A 2012 *Nature* **11** 217]. This work can provide a theoretical guidance for further developing the applications of graphene in microstructure design.

Keywords: graphene, wettability, water, molecular simulation

PACS: 68.65.Pq, 68.08.Bc, 47.11.Mn

DOI: 10.7498/aps.68.20182307

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11872283).

† Corresponding author. E-mail: schen_tju@mail.tongji.edu.cn