

直流电场下水中石墨烯定向行为研究*

董若宇¹⁾ 曹鹏²⁾ 曹桂兴²⁾ 胡帼杰²⁾ 曹炳阳^{1)†}

1) (清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

2) (中国空间技术研究院通信卫星事业部, 北京 100094)

(2016年7月26日收到; 2016年10月13日收到修改稿)

纳米颗粒在液体环境中的定向控制与系统物理性能的调控及新型纳米器件的制备等应用领域密切相关. 本文使用分子动力学模拟方法, 研究了水中单片不带电矩形石墨烯在直流电场下的定向行为. 结果发现石墨烯平面趋向平行于电场方向且随着电场强度增大定向性增强, 其主要原因在于极性水分子在电场下的响应以及水合作用; 减小石墨烯长宽比, 石墨烯法向矢量和长边矢量的定向性减弱, 定量结果表明法向和长边定向度分别与绕长边和法向的转动扩散系数存在负相关关系.

关键词: 石墨烯, 定向, 直流电场, 分子动力学模拟

PACS: 47.11.Mn, 81.05.ue, 66.10.cg, 87.16.dp

DOI: 10.7498/aps.66.014702

1 引言

石墨烯在21世纪之初被发现, 并一举成为21世纪新兴材料中的翘楚. 作为典型的二维材料, 石墨烯拥有极为优异的热学、力学、电学等物理性能, 例如其沿面向的热导率可高达约 10^3 W/mK. 更为重要的是, 这些特殊的性能还能移植到以传统有机物或无机物作为介质的复合系统中, 从而在微纳材料领域拥有广泛的应用前景.

在外场的作用下, 液体环境中的非球形纳米颗粒会受到外场和随机布朗运动两者的共同影响, 呈现某些确定性的运动形式, 其中之一是沿某方向的定向行为. 对颗粒的定向控制一方面可应用于改善复合系统的物理性能^[1-3], 例如, 纳米流体^[4]中添加的碳纳米管或石墨烯颗粒分布杂乱无章, 实现沿某方向的定向对齐分布可有效提高沿定向方向的系统热导率; 另一方面可基于定向获得纳米自组装结构并实现各种复杂的功能^[5], 例如制备获得纳米导线^[6]、光开关^[7]、自旋电子元件等^[8], 进一步作为芯片实验室和微纳机电系统中的关键组成模块.

外加电场是控制液体中纳米颗粒定向的有效方法: 在电场下, 悬浮液中介电质的碳纳米管及石墨烯可发生极化现象, 其结构的各向异性导致了极化率的各向异性, 在非均匀的电场强度作用下可形成沿电场方向的定向分布及连接正负电极的网状结构^[9-11]. 文献^[12]发现碳纳米管颗粒在交流电场下的定向程度优于直流电场, 且利用交流电场可避免由于颗粒表面所带电荷而引起的向一端电极迁移的电泳现象. 尽管实验显示颗粒极化后受到介电泳力和介电泳转矩是形成定向分布的主要原因^[13], 但分子动力学模拟同时指出在水中表面不带有净电荷且未考虑极化效应的纳米颗粒也可在直流电场下定向, 其原因可归结为极性水分子的水合作用^[5,14].

然而, 现有文献集中在对棒状颗粒如碳纳米管在电场下的定向行为研究^[10-12], 针对片状颗粒如石墨烯的研究还很少. 实际上, 棒状颗粒只需选取惟一方向矢量(轴线方向)研究其定向性规律, 而不同形状的片状颗粒除需要考虑垂直于其平面的方向矢量, 还需考虑处于平面内的方向矢量的定向情

* 国家自然科学基金(批准号: 51322603)和通信卫星系统创新基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn

况,因而增加了描述问题的复杂性. 在我们之前的研究中,利用剪切流场实现了对碳纳米管的定向控制,特别是利用转动扩散系数^[15]定量表征了布朗转动的强弱并与定向性建立关系^[16]. 本文将采用分子动力学模拟研究在直流电场下单片矩形石墨烯颗粒的三维定向行为,建立垂直于石墨烯平面和平行于石墨烯长边方向的方向矢量,分别研究沿这两个矢量方向的定向特征,通过将定向性与相应的转动扩散系数建立对应关系,明确石墨烯的形状效应对定向性的影响.

2 模拟细节

利用分子动力学模拟研究单片石墨烯在水中的转动和定向行为. 水的势能模型采用SPC/E^[17],不同水分子的氧原子与氧原子间的相互作用包括静电相互作用和Lennard-Jones (LJ) 势能部分:

$$\varphi_{\text{O-O}}(r) = \frac{q_{\text{O}}q_{\text{O}}}{r_{\text{O-O}}} + 4\varepsilon_{\text{O-O}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{O-O}}}{r_{\text{O-O}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{O-O}}}{r_{\text{O-O}}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

不同水分子间的氧原子与氢原子、氢原子与氢原子间只考虑静电相互作用,

$$\varphi_{\text{O-H}} = \frac{q_{\text{O}}q_{\text{H}}}{r_{\text{O-H}}}, \quad (2)$$

$$\varphi_{\text{H-H}} = \frac{q_{\text{H}}q_{\text{H}}}{r_{\text{H-H}}}, \quad (3)$$

其中 $\sigma_{\text{O-O}} = 3.166 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{O-O}} = 0.1553 \text{ kcal/mol}$, 氧原子所带电荷为 $q_{\text{O}} = -0.8476 e$, 氢原子所带电荷为 $q_{\text{H}} = -0.4238 e$. 利用SHAKE 算法^[18]保持氧原子与氢原子间的键长为 1.0 \AA , H—O—H的键角为 109.47° .

石墨烯中的碳原子不带电且不考虑极化效应,整体作为刚体处理. 氧原子和碳原子之间的相互作用采用L-J势能模型描述:

$$\varphi_{\text{O-C}}(r) = 4\varepsilon_{\text{O-C}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{O-C}}}{r_{\text{O-C}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{O-C}}}{r_{\text{O-C}}} \right)^6 \right], \quad (4)$$

其中 $\sigma_{\text{O-C}} = 3.275 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{O-C}} = 0.114 \text{ kcal/mol}$, 不考虑碳原子与氢原子之间的相互作用^[5,19-21]. (1)和(4)式中LJ势能截断半径取 1.2 nm .

模拟系统建立在直角坐标系 x, y, z 上,三个方向使用周期性边界条件. 图1是矩形石墨烯在水中初始位置示意图,长边方向与 y 轴平行,短边方向与 x 轴平行,石墨烯可自由地在水中平动和转动.

分子动力学计算利用LAMMPS软件包完成^[22],模拟过程采用NPT系综,即系统恒粒子数、恒压力和恒温度,使用Nose-Hoover热浴控温,系统温度设为 $T = 300 \text{ K}$; Nose-Hoover 压浴控压,系统压强设为 $P = 1 \text{ atm}$,水分子总数 $N = 4180$. 使用particle-mesh Ewald方法处理水分子间的长程静电相互作用^[23],时间步长 2 fs ,模拟总时长 6.2 ns ,使用 0.2 ns 使系统达到稳定,其余 6 ns 进行数据统计. 另外,给模拟系统中施加一直流电场,电场方向沿 x 方向,相当于在氢原子和氧原子上施加一外力作用:

$$F = qE, \quad (5)$$

其中, E 为电场强度, q 为氢原子或氧原子所带电荷量.

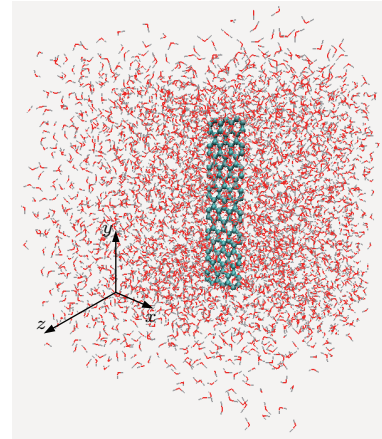


图1 模拟系统初始状态示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the initial configuration of the simulation system.

3 结果与讨论

首先,如图2定义方向矢量 \mathbf{L} 和 \mathbf{N} ,其中 \mathbf{L} 平行于石墨烯长边, \mathbf{N} 垂直于石墨烯平面. 在图3中对比了平衡态未施加电场和电场强度 $E = 1.0 \text{ V/nm}$ 时,方向矢量 \mathbf{L} 和 \mathbf{N} 与电场方向夹角 $\varphi_{\mathbf{N-E}}$, $\varphi_{\mathbf{L-E}}$ 随时间的变化关系,此时石墨烯尺寸取为长 $L = 3.26 \text{ nm}$,宽 $W = 0.74 \text{ nm}$,长宽比 $L/W = 4.4$. 可以发现在平衡态下,两个角度随时间变化呈现无规则的随机特征,而在强度为 1.0 V/nm 的电场作用下,石墨烯的转动行为体现出良好的定向性:其中,法向矢量 \mathbf{N} 与电场方向夹角 $\varphi_{\mathbf{N-E}}$ 分布在 90° 附近,表明石墨烯平面平行于电场方向;而长边矢量 \mathbf{L} 与电场方向夹角

φ_{L-E} 大致分布在 $150^\circ-180^\circ$ 之间, 考虑到 $0-90^\circ$ 和 $180^\circ-90^\circ$ 的等价性, 表明此时石墨烯长边与电场方向夹角在 $0^\circ-3^\circ$ 之间.

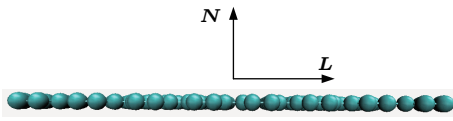


图2 石墨烯单位方向矢量定义

Fig. 2. The definition of the unit vectors of graphene.

进一步改变电场强度, 如图4所示为 φ_{N-E} 和 φ_{L-E} 的角度概率密度分布. 可以发现 φ_{N-E} 概率密度峰值分布在 90° 附近(图4(a)), 且随着电场强度增大, 峰值增大, 定向性增强; 而 φ_{L-E} 概率分布的规律性却并不显著(图4(b): 由于 φ_{L-E} 的取值

会出现跨越 0° 和 180° 的情况, 为了不使概率分布出现两个等价的峰值, 将角度范围取为 $0^\circ-90^\circ$), 在 $E = 0.01 \text{ V/nm}$ 时, φ_{L-E} 分布随机, 而在更大的电场强度下, φ_{L-E} 出现了沿某角度的定向现象, 但该角度却并不惟一, 取值范围大致处于 $5^\circ-50^\circ$ 的区间.

不带电且不进行极化处理的石墨烯在电场下呈现定向行为, 其主要机理应为带电水分子在电场下的响应, 而石墨烯通过和水分子之间的相互作用来“感知”外加电场, 并产生运动行为的改变. 实际上, 对石墨烯颗粒作用最强的水分子分布在第一水合层中, 如图5所示(未施加电场, 石墨烯长宽比为4.4), 氧原子在石墨烯法向分层分布, 处在第一个概率密度波谷以内的部分称为第一水合层^[5], 而下面将研究第一水合层中水分子在电场下的分布规律.

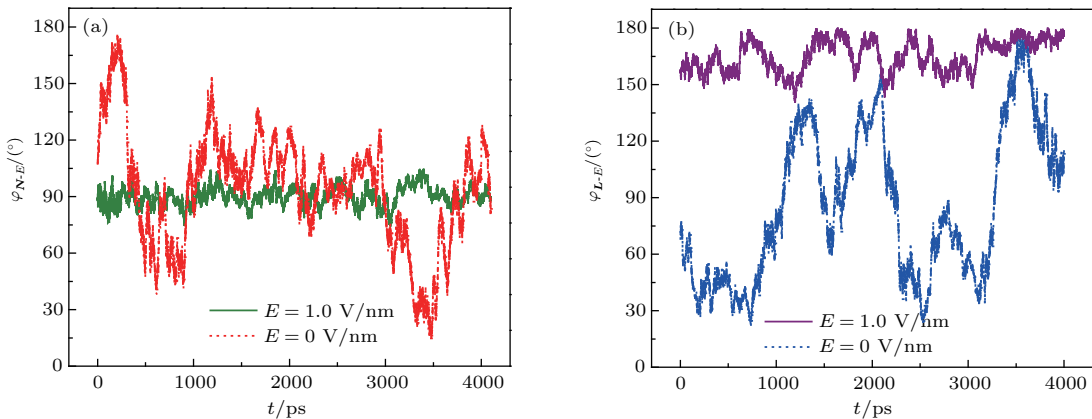


图3 长宽比为 $L/W = 4.4$ 的石墨烯方向矢量 N, L 与电场方向(未施加电场时为 x 方向)的夹角 (a) φ_{N-E} , (b) φ_{L-E} 随时间的变化

Fig. 3. The time-varying angles (a) φ_{N-E} , (b) φ_{L-E} between the vectors N, L and the electric direction (x direction when the electric field is off) for the graphene with a length-width ratio of $L/W = 4.4$.

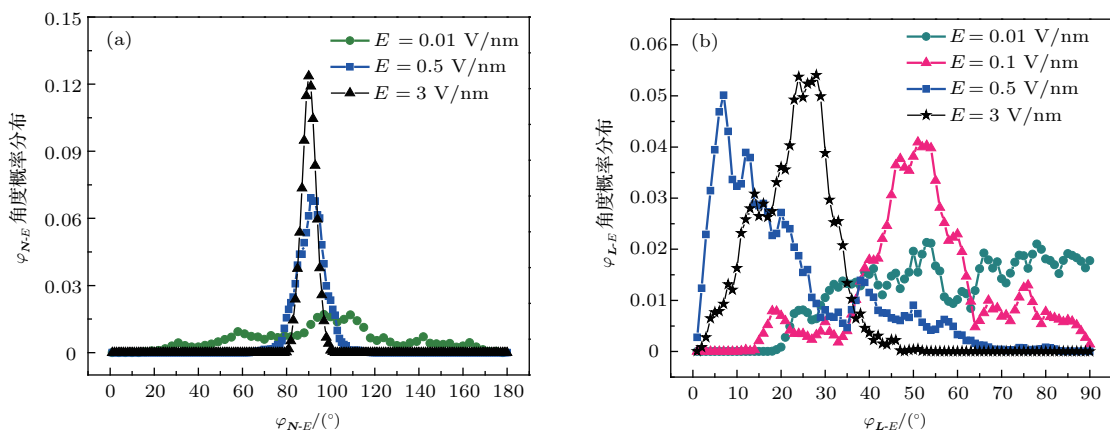


图4 改变电场强度时的角度概率分布 (a) φ_{N-E} ; (b) φ_{L-E}

Fig. 4. The angle probability distributions at different electric strengths: (a) φ_{N-E} ; (b) φ_{L-E} .

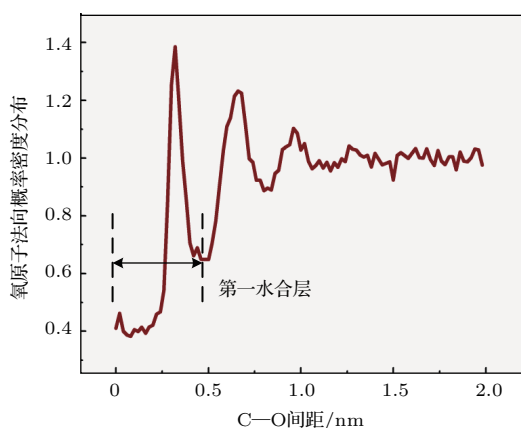


图5 氧原子沿石墨烯法向的概率密度分布

Fig. 5. The probability density distribution of the oxygen atoms along the normal direction of graphene.

在第一水合层中水分子的偶极矩矢量与电场方向及石墨烯法向的夹角 φ_{D-E} 和 φ_{D-N} 的概率密度分布如图6所示, 此处的概率分布为既对空间也对时间进行统计平均的结果. 其中, 偶极矩矢量方向定义为 D , 它与电场方向的夹角 φ_{D-E} 在 0° 附近的概率密度取为最大值(图6(a)), 这是因为水分子在电场下产生规则性排布, 即偶极矩方向与电场方向平行, 且随着电场强度的增大, 概率分布在 0° 附近的峰值增大, 表明水分子在强电场下的响应增强. 而在图6(b)中, 偶极矩矢量 D 与石墨烯法向的夹角 φ_{D-N} 在 90° 时, 概率密度取为最大值, 表明绝大部分水分子与石墨烯表面平行. 这一现象在未施加电场 ($E = 0 \text{ V/nm}$) 时已经存在, 且随着电场强度的增大, φ_{D-N} 在 90° 附近的概率密度峰值随之增大. 其主要物理机理在于水分子间存在氢键相互作用, 当在水分子中加入石墨烯纳米颗粒时, 大量氢键遭到破坏, 造成系统焓的增加^[24]. 因而为了保持较大的氢键数目, 水分子应和纳米颗粒表面平行, 而形成覆盖纳米颗粒表面的水分子层, 这即为水合作用. 因而, 在以上水合作用和直流电场的综合影响下, 水分子在石墨烯颗粒表面排布如图7所示, 石墨烯便会趋向于和电场方向平行, 且如图4(a)所示定向性随电场强度增大而增强.

保持电场强度 $E = 1.0 \text{ V/nm}$ 不变, 改变石墨烯长宽比 L/W , 如图8所示. 与改变电场强度时的规律相似, φ_{N-E} 在 90° 附近的定向分布仍然非常明显(图8(a)), 且随着 L/W 减小, 峰值减小, 定向性减弱; 而 φ_{L-E} 随着 L/W 减小(图8(b)), 峰值

减小, 角度分布的幅度变宽, 且峰值处所对应的角度也不惟一, 当 $L/W = 4.4, 2.1$ 时, 峰值出现在 $5^\circ-20^\circ$ 附近, 而当 $L/W = 1.$, 峰值却出现在 45° 附近. 实际上, 当 $L/W = 1.0$ 时, 石墨烯为正方形, 此时“长边”与电场强度夹角 φ_{L-E} 的概率分布出现在 45° 附近的对称分布是较为合理的.

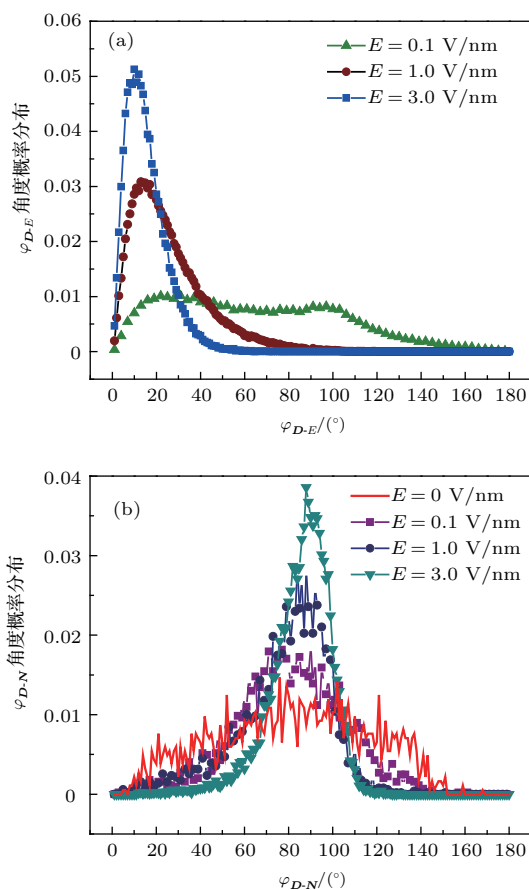


图6 改变电场强度时, 偶极矩矢量与以下方向夹角的角度概率分布 (a) 电场方向; (b) 石墨烯法向

Fig. 6. The probability distributions of the angles between the water dipole moment and the following directions at different electric strengths: (a) Electric direction; (b) normal direction of graphene.

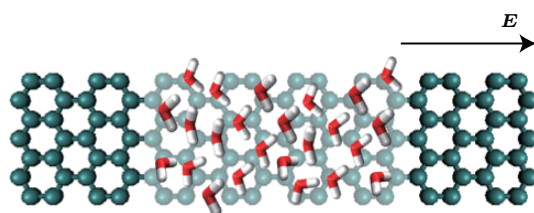


图7 水合作用和直流电场综合作用下水分子在石墨烯表面排布示意图

Fig. 7. The schematic diagram of the water orientation distribution on the graphene surface under the combined effect of the hydration and electric field.

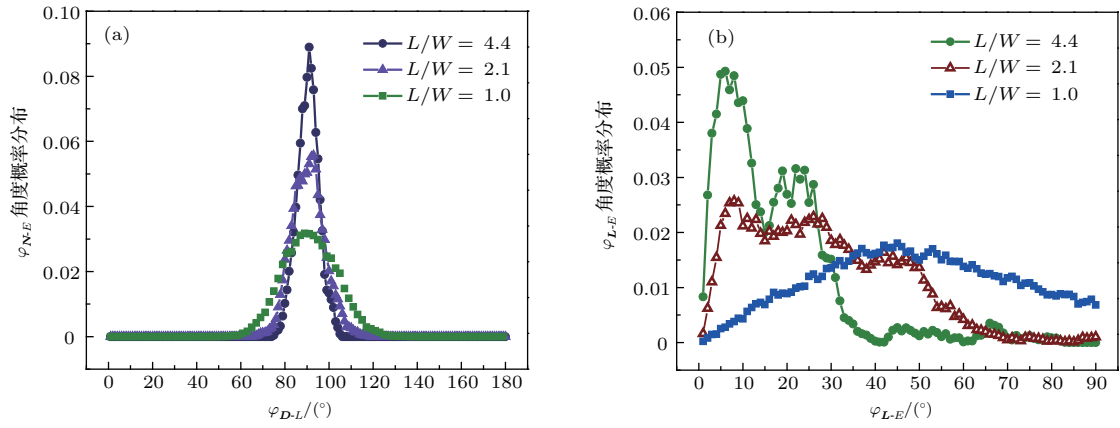

 图8 改变长宽比时的角度概率分布 (a) φ_{N-E} ; (b) φ_{L-E}

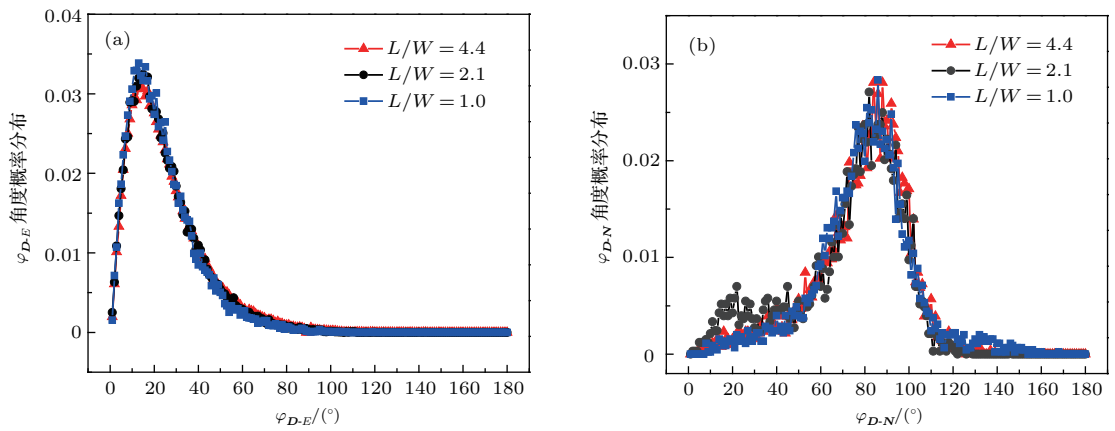
 Fig. 8. The angle probability distributions at different length-width ratios of graphene: (a) φ_{N-E} ; (b) φ_{L-E} .


图9 改变石墨烯长宽比时, 偶极矩矢量与以下方向夹角的角度概率分布 (a) 电场方向; (b) 石墨烯法向

Fig. 9. The probability distributions of the angles between the water dipole moment and the following directions at different length-width ratios of graphene: (a) Electric direction; (b) normal direction of graphene.

图9显示当石墨烯长宽比变化时, 第一水合层中水分子的偶极矩矢量与电场方向及石墨烯法向的夹角 φ_{D-E} 和 φ_{D-N} 的概率密度分布. 可以发现图中不同长宽比下的概率分布曲线基本重合, φ_{D-E} 和 φ_{D-N} 的概率分布都基本不随长宽比的变化而变化, 这表明以上水合作用以及水分子在电场下的规则性排布与颗粒的形状尺寸无明显依赖关系.

在我们之前的工作中^[15,25], 基于统计理论推导获得了计算非球形颗粒转动扩散系数 D_r 的Einstein关系式, 可表示为

$$D_r = \langle \Delta\phi^2 \rangle / (2t), \quad (6)$$

其中, $\langle \dots \rangle$ 代表系综平均, $\Delta\phi$ 为以方向矢量 \mathbf{L} 或 \mathbf{N} 作为转动轴而进行转动的角位移, t 为时间. 在平衡态下, 统计石墨烯颗粒分别绕 \mathbf{L} 和 \mathbf{N} 方向转动的均方角位移(MSD) $\langle \Delta\phi^2 \rangle$ 随时间的变化, 如图10所示. 通过(6)式可分别计算获得三维转动扩

散系数 D_{r_L} 及 D_{r_N} , 它们定量表征了颗粒绕上述转动轴布朗转动的强弱. 石墨烯在电场下的转动行为, 可由方向矢量 \mathbf{L} 和 \mathbf{N} 的取向所决定, 当选定电场强度不变时, \mathbf{L} 和 \mathbf{N} 的定向性应该与布朗转动的强弱有一定的定量关系.

为了确定此定量关系, 下面利用定向度张量(7)式获得描述石墨烯在电场下定向性强弱的定量参数定向度^[26]:

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{3}{2N} \sum_{n=1}^N \left[\mathbf{l}_i^{(n)} \mathbf{l}_j^{(n)} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right], \quad (7)$$

其中, N 是所有瞬时的石墨烯数量, $\mathbf{l}^{(n)}$ 是单位轴向矢量, 下标 i 和 j 在 x , y 和 z 三个方向之间选取, 因而 \mathbf{T} 是一个 3×3 的对称矩阵. 该张量的最大特征值即为定向度 λ , 当 $\lambda = 1$ 时, 此时定向性最强, 所有瞬时的 \mathbf{N} 或 \mathbf{L} 皆沿某一方向定向, 此方向即为该矩阵的特征向量, 对应某个三维定向方向. 定向度 λ 越小, 表明定向性越弱.

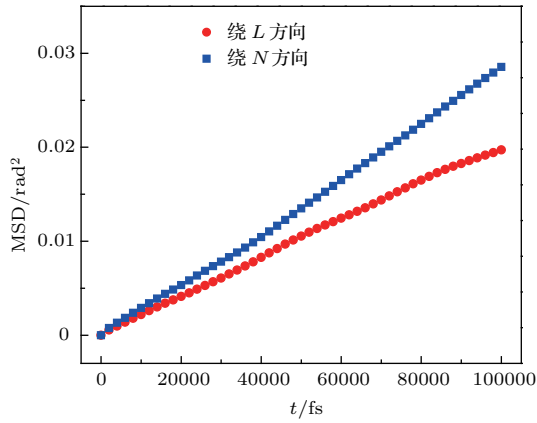


图 10 平衡态下, $L/W = 4.4$, 以 L 和 N 为转动轴转动的石墨烯 $MSD(\Delta\phi^2)$ 随时间的变化

Fig. 10. At equilibrium, and when $L/W = 4.4$, the time-varying mean squared displacements $\langle\Delta\phi^2\rangle$ of graphene around the rotation axis L, N .

对于图 8 中的情况, 电场强度保持为 $E = 1.0 \text{ V/nm}$, 石墨烯平面接近平行于电场方向, 且长边方向与电场方向夹角较小, 集中分布在 $5^\circ\text{--}45^\circ$ 之间. 此时法向方向 N 取向的改变可近似看成由绕石墨烯长边 L 的回转运动所导致 (图 11 (a)), 因而讨论 N 定向度 λ_N 和 D_{r_L} 间的关系; 而长边方向 L 取向的改变可近似看成由绕石墨烯法向 N 的平面转动所导致 (图 11 (b)), 因而讨论 L 定向度 λ_L 和 D_{r_N} 间的关系.

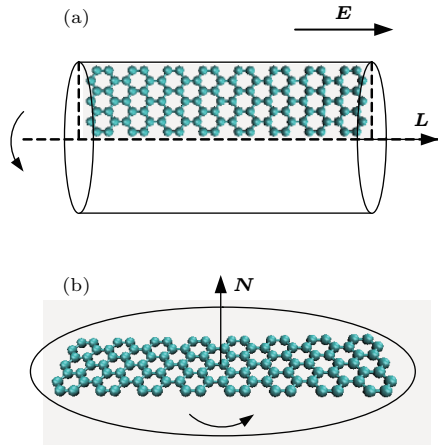


图 11 (a) 石墨烯绕长边方向 L 回转运动示意图; (b) 石墨烯绕法向方向 N 平面转动示意图

Fig. 11. (a) Schematic diagram of the graphene rotation around the long-side vector L ; (b) schematic diagram of the graphene rotation around the normal vector N .

图 12 所示是法向矢量 N 定向度 λ_N 随 D_{r_L} 以及长边矢量 L 定向度 λ_L 随 D_{r_N} 的变化关系. 以上两组定向度和转动扩散系数 $\lambda_N\text{--}D_{r_L}$, $\lambda_L\text{--}D_{r_N}$ 之间的定量关系皆为负相关关系, 即转动扩

散系数越大, 相对应的定向度越小, 这与我们之前发现的在线性剪切流场作用下棒状颗粒碳纳米管的定向规律相一致 [16] (不改变碳纳米管横截面积时). 在此, 我们通过将转动扩散系数和定向度建立定量关系, 对外场不变、颗粒形状变化时的二维片状石墨烯的定向规律成因给出了初步分析.

同时, 以上结果也对实际应用中利用直流电场调控颗粒的定向具有指导意义: 当前模拟中石墨烯尺寸较小, 在纳米量级; 而实际中石墨烯、碳纳米管等颗粒尺寸可达微米量级. 随着颗粒尺寸增大, 相应的转动扩散系数减小, 由于前述的负相关关系, 定向度增大. 因而, 使用更小的直流电场强度就可以观察到和模拟中相似的定向结果. 例如, 对于管长在 $10^2 \mu\text{m}$ 量级的碳纳米管, 可在 10^4 V/m (远小于模拟中的 10^9 V/m) 的直流电场强度下观察到显著的定向行为 [12].

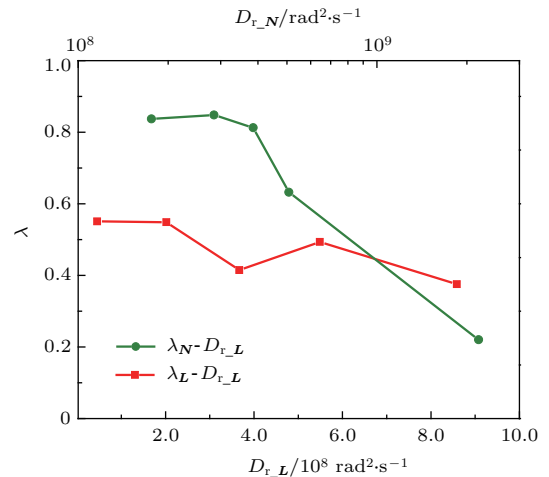


图 12 法向矢量 N 定向度 λ_N 随 D_{r_L} 的变化, 长边矢量 L 定向度 λ_L 随 D_{r_N} 的变化

Fig. 12. The variation of the orientation order of the normal vector N with D_{r_L} and the variation of the orientation order of the long-side vector L with D_{r_N} .

4 结 论

利用分子动力学模拟发现不带电且未考虑极化效应的矩形石墨烯在水中受到直流电场调控可出现定向行为, 其中石墨烯平面趋向平行于电场方向, 而长边方向与电场方向的定向夹角随电场强度及长宽比的变化取值分布在 $5^\circ\text{--}50^\circ$ 范围内. 石墨烯平面平行于电场方向且随着电场强度增大而定向性增强的主要原因在于第一水合层中水分子偶极矩在电场下出现响应, 并趋向平行于电场方向,

且由于水合作用偶极矩趋向平行于石墨烯平面, 以上偶极矩的取向性会随着电场强度的增大而增强, 水分子通过和石墨烯的相互作用而影响石墨烯的定向行为. 减小石墨烯长宽比时, 石墨烯法向和长边定向性减弱, 利用定向度张量得到定量描述定向性的参数定向度, 并使用 Einstein 关系式计算获得平衡态下石墨烯绕长边方向和法向方向转动的三维转动扩散系数, 发现石墨烯法向、长边定向度分别与绕长边和法向的转动扩散系数存在负相关关系. 片状颗粒石墨烯在直流电场下的定向行为本质来源于外场和布朗转动的共同作用, 增大外场强度或减小转动扩散系数, 皆可有效增强定向性.

参考文献

- [1] Huang H, Liu C H, Wu Y, Fan S S 2005 *Adv. Mater.* **17** 1652
- [2] Liang Q, Yao X, Wang W, Liu Y, Wong C P 2011 *ACS Nano* **5** 2392
- [3] Behabtu N, Young C C, Tsentalovich D E, Kleinerman O, Wang X, Ma A W K, Bengio E A, ter Waarbeek R F, de Jong J J, Hoogerwerf R E, Fairchild F B, Ferguson J B, Maruyama B, Kono J, Talmon Y, Cohen Y, Otto M J, Pasquali M 2013 *Science* **339** 182
- [4] Liu M S, Lin M C C, Huang I T, Wang C C 2005 *Int. Commun. Heat Mass Trans.* **32** 1202
- [5] Guo X, Su J, Guo H 2012 *Soft Matter* **8** 1010
- [6] Hermanson K D, Lumsdon S O, Williams J P, Kaler E W, Velev O D 2001 *Science* **294** 1082
- [7] Hsu H Y, Sharma N, Ruoff R S, Patankar N A 2005 *Nanotechnology* **16** 312
- [8] Alexandrou I, Ang D K H, Mathur N D, Haq S, Amaratunga G A J 2004 *Nano Lett.* **4** 2299
- [9] van der Zande B M I, Koper G J M, Lekkerkerker H N W 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 5754
- [10] Ma C, Zhang W, Zhu Y, Ji L, Zhang R, Koratkar N, Liang J 2008 *Carbon* **46** 706
- [11] Li J, Zhang Q, Peng N, Zhu Q 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 153116
- [12] Martin C A, Sandler J K W, Winder A H, Schwarz M K, Bauhofer W, Schulte K, Shaffer M S P 2005 *Polymer* **46** 877
- [13] Oliveira L, Saini D, Gaillard J B, Podila R, Rao A M, Serkiz S M 2015 *Carbon* **93** 32
- [14] Daub C D, Bratko D, Ali T, Luzar A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 207801
- [15] Cao B Y, Dong R Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 34703
- [16] Dong R Y, Cao B Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 6120
- [17] Song Y, Dai L L 2010 *Mol. Simulat.* **36** 560
- [18] Ryckaert J P, Cicotti G, Berendsen H J C 1977 *J. Comput. Phys.* **23** 327
- [19] Won C Y, Joseph S, Aluru N R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 114701
- [20] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Noca F, Koumoutsakos P 2001 *Nano Lett.* **1** 697
- [21] Shiomi J, Maruyama S 2009 *Nanotechnology* **20** 055708
- [22] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **7** 1
- [23] Hockney R W, Eastwood J W 1988 *Computer Simulation Using Particles* (New York: Taylor & Francis Group) pp267–304
- [24] Djikaev Y S, Ruckenstein E 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 2820
- [25] Dong R Y, Cao B Y 2015 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** 2984
- [26] Börzsönyi T, Szabó B, Törös G, Wegner S, Török J, Somfai E, Bien T, Stannarius R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 228302

DC electric field induced orientation of a graphene in water*

Dong Ruo-Yu¹⁾ Cao Peng²⁾ Cao Gui-Xing²⁾ Hu Guo-Jie²⁾ Cao Bing-Yang^{1)†}

1) (*Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education Department of Engineering Mechanics Tsinghua University, Beijing 100084 China*)

2) (*Institute of Telecommunication Satellite China Academy of Space Technology, Beijing 100094 China*)

(Received 26 July 2016; revised manuscript received 13 October 2016)

Abstract

Graphene, as a classical two-dimensional material, has various excellent physical properties, which can be further transferred into its nanocomposite. Under external fields, the nonspherical nanoparticles in liquid environment will exhibit various deterministic movements, among them is the orientation behavior. By realizing the orientation control of nanoparticles, we can, on one hand, increase the thermal conductivity of the system along the oriented direction, and on the other hand, fabricate novel nano-devices based on the nanoscale self-assembly, which may become the key components in NEMS and Lab-on-a-chip architectures. However, current studies mainly focus on the orientations of one-dimensional rod-shaped particles, like carbon nanotubes. For a two-dimensional nanoparticle, like graphene, the situation is more complex than the one-dimensional one, because two unit vectors should be defined to monitor the orientation behaviors. As far as we know, this part of research has not been extensively carried out. Thus, in this paper, the molecular dynamics method is used to study the orientation of a single uncharged rectangular graphene in water, induced by DC electric fields. We track the orientations of the normal and long-side vectors of graphene. The results show that at a relatively high electric strength of 1.0 V/nm, the graphene is preferred to orient its normal vector perpendicular and its long-side vector with a small angle (located between 0° and 30°) with respect to the electric direction, respectively. With the increase of the electric field strength, the orientation preference of the normal vector along the electric direction is increased. To explain this phenomenon, we calculate the orientation distribution of water molecules in the first hydration shell. The dipoles tend to be parallel to the electric direction, and the surfaces of water molecules tend to be parallel to the surface of graphene. These two combined effects result in the above orientation behavior of the normal vector. Another interesting phenomenon is that the decrease of the length to width ratio of graphene will cause both the orientation preferences of the normal vector and the long-side vector to decrease. By utilizing the Einstein relation, we can obtain the rotational diffusion coefficients of graphene around the normal vector and long-side vector. The qualitative results show that the orientation orders of the normal vector and long-side vector respectively have negative correlations with the rotational diffusion coefficients of the rotation around the long-side vector and the normal vector. The orientation behavior of the platelike graphene actually comes from the competing effects between its rotational Brownian motion and the external field. Increasing the strength of the external field or reducing the rotational diffusivity will both lead to an increased orientation order of the nonspherical nanoparticle.

Keywords: graphene, orientation, DC electric field, molecular dynamics

PACS: 47.11.Mn, 81.05.ue, 66.10.cg, 87.16.dp

DOI: 10.7498/aps.66.014702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51322603) and Institute of Telecommunication Satellite Innovation Fund, China.

† Corresponding author. E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn