

ساخت نانوساختارهای پلاسمونیک نقره و مطالعه دینامیک مولکولی اثر غلظت

پلی وینیل پیرولیدین بر خواص فوتوفیزیکی و ریزساختار آنها

رضا سلیمی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، نعیمه ناصری^۳

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران



چکیده

در پژوهش حاضر از روش فاز حلالی اتیلن گلاکول به کمک پلی وینیل پیرولیدین (PVP) جهت ساخت نانوساختارهای نقره در حضور هسته ساز $FeCl_3$ بهره گرفته می شود. همچنین علاوه بر آنالیزهای آزمایشگاهی جهت بررسی اثر غلظت PVP بر روی رشد نانوساختارها، از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی نیز جهت مطالعه ساز و کار رشد کریستالی نانوساختارهای نقره استفاده می شود. نتایج آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در کنار نتایج شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان داد که PVP در غلظت بهینه به عنوان عامل محافظت کننده و پایدارکننده به علت انرژی های برهمکنش متفاوت Ag-O با صفحات کریستالی مختلف نقره، منجر به رشد ناهمگون نقره و تشکیل نانوسیم می گردد. همچنین خواص پلاسمونیک نانوساختارهای سنتز شده با بهره گیری از آزمون طیف سنجی مرئی - فرابنفش (UV-Vis) مورد مطالعه قرار گرفت.

تاریخ دریافت:

۹۶/۸/۱۶

تاریخ پذیرش:

۹۶/۱۱/۹

نانوساختارهای نقره، مکانیسم رشد، دینامیک مولکولی،
غلظت PVP، اثر پلاسمونیک

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

نانوساختارهای فلزی یک بعدی به علت قابلیت آنها جهت کاربرد در ساخت تجهیزات اپتوالکترونیک، فوتونیک و حسگر مورد توجه می باشند [۱-۳]. در این بین، نانوسیمهای نقره به علت رسانایی حرارتی و الکتریکی قابل توجه، خواص رزونانس پلاسمون سطحی و کاربردهای چندگانه توجه مراکز تحقیقاتی را جلب نموده است [۴-۶]. روشهای مختلفی جهت توسعه رشد ناهمگون و یک بعدی نانوساختارهای فلزی ارائه گردیده است. در این بین، عامل های محافظت کننده و فعال سطح به عنوان یک راهکار به طور گسترده جهت کنترل نرخ رشد ناهمگون در جهات کریستالی مختلف و کنترل ریزساختار مورد استفاده می باشد [۷-۱۰]. در این راستا، فهم دقیقتر از کنترل رشد نانوساختارهای فلزی به علت وابستگی خواص پلاسمون سطحی آنها به شکل و اندازه آنها، از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. جهت رسیدن به این هدف، درک دقیقتر سازوکار رشد نانوساختارهای فلزی مورد توجه می باشد. در سالهای اخیر، تلاشهای زیادی جهت مطالعه شکل گیری و رشد نانوساختارهای فلزی یک بعدی به روش سنتز لیگاندی انجام شده است [۱۱-۱۴]. علی رغم پیشرفتهای صورت گرفته، بررسی سازوکار رشد و نقش تعیین کننده عوامل محافظت کننده مانند PVP روی شکل گیری نانوسیمهای نقره همچنان مورد توجه می باشد. به عنوان یک روش محاسباتی، شبیه سازی دینامیک مولکولی جهت ارزیابی سازوکار رشد نانوساختارهای مختلف در مقیاس اتمی دارای مزایایی بوده که به روشهای آزمایشگاهی امکان پذیر نمی باشد [۱۵-۲۰]. از سوی دیگر، به علت وابستگی خواص پلاسمونیک نانوساختارهای نقره به شکل و اندازه آنها، قابلیت کنترل ریزساختار منجر به طراحی نانوساختارهایی با خواص نوری مورد نظر می گردد [۲۱-۲۴]. خواص عملکردی منحصر به فرد نانوساختارهای پلاسمونیک نقره منجر به کاربردهای مختلف آنها در طیف سنجی تشدید سطحی رامان، حسگرهای بیومولکولی، سلولهای خورشیدی و سلول های فوتوالکتروشیمیایی شده است [۲۵-۳۰]. بر این اساس، یک درک جامع تر و دقیقتر از ساز و کار رشد نانوساختارهای یک بعدی نقره جهت طراحی آنها برای کاربردهای مختلف ضروری به نظر می رسد. بنابراین در این پژوهش تلاش شده است تا اثر حضور PVP بر روی سازوکار رشد نانوساختارهای نقره در حین سنتز به روش هسته سازی هتروژن با بهره گیری از آنالیزهای آزمایشگاهی و شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه دقیقتر قرار گیرد.

۲) روشهای آزمایشگاهی

۲۹۱) مواد اولیه و روش ساخت

جهت فراهم کردن نمونه ها از مواد اولیه اتیلن گلیکول، نیترات نقره، کلراید آهن و پلی وینیل پیرولیدین (با جرم مولکولی ۲۹۰۰۰) با درجه خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت سیگما استفاده شد. نانوساختارهای نقره به روش احیای نیترات نقره با اتیلن گلیکول به عنوان حلال و

عامل احیا در حضور هسته ساز کلراید آهن و همچنین PVP به عنوان عامل محافظت کننده و کنترل کننده رشد کریستال ها فراهم شدند. به طور خلاصه ۱۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول در یک راکتور سه دهانه در دمای ۱۵۵ درجه تحت رفلکس و همزدن قرار گرفت. ۵ میلی لیتر محلول کلراید آهن ۱/۰ مولار در اتیلن گلیکول به محلول ریفلاکس اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه جهت تولید دانه های هسته ساز در این شرایط قرار گرفت. محلول ۱/۰ مولار نیترات نقره و مقادیر مورد نظر از PVP به طور همزمان و تدریجی به محلول داغ مذکور تزریق گردید. مخلوط واکنش به مدت ۷۰ دقیقه در دمای ۱۵۵ درجه تحت همزدن و ریفلاکس قرار گرفت. سوسپانسیون خاکستری رنگ بدست آمده با استن و اتانول رقیق شده و چندین بار تحت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت.

۲(۲) آنالیزها و مشخصه یابی

میکروسکوپ الکترونی روبشی (2100SEM SERON TECH- NOLOGIES AIS) پراش اشعه ایکس (XRD INEL) $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ with Cu K α radiation EQUNIOX3000 (Perkin Elmer Lambda 40 UV-) طیف سنجی مرئی-فرابنفش (Vis Spectrophotometer) جهت آنالیز محصولات ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت.

۳(۲) شبیه سازی دینامیک مولکولی

شبیه سازی دینامیک مولکولی در شرایط conical (تعداد اتمها، حجم و دمای ثابت (NVT) در دمای ۴۲۸ درجه کلونین جهت درک بهتر سازوکار رشد کریستالها به کار گرفته شد. انرژی برهمکنش بین PVP و صفحات مختلف کریستالی نقره ((۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۱)) محاسبه گردید. کلیه شبیه سازی ها با استفاده از نرم افزار (Forcite Module Materials Studio) اجرا گردید. جهت محاسبه انرژیهای برهمکنش از COMPASS forcefield شامل برهمکنشهای بین مولکولی و درون مولکولی استفاده شد. همچنین پروفایل غلظت اتمی PVP روی صفحات مختلف کریستالی محاسبه گردید. کل سیستم پیش از محاسبات، تحت کمینه سازی انرژی جهت بهینه سازی ساختاری قرار گرفتند. شبیه سازی NVT به مدت ۵۰ پیکوثانیه و مراحل زمانی ۱ فمتوثانیه به طول انجامید.

۳) نتایج و بحث

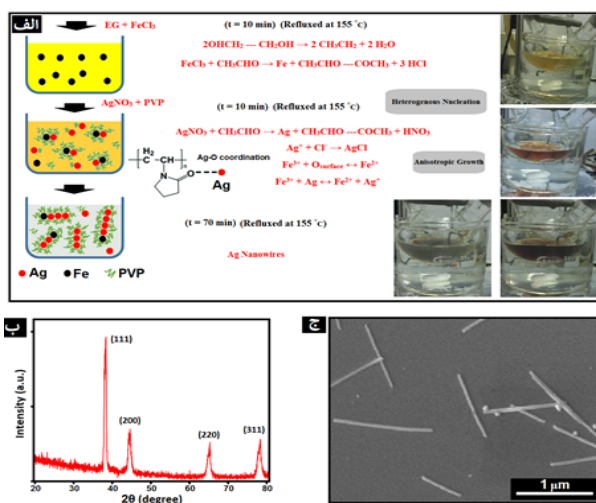
۱(۳) آنالیزهای آزمایشگاهی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های ساخته شده نانوساختارهای نقره در نسبت های مولی مختلف پلی وینیل پیرولیدین و نیترات نقره در شکل ۱ مشاهده می شود. بر اساس شکل، ریزساختار محصولات وابسته به غلظت PVP می باشد که غلظت بهینه جهت

کریستالی مکعبی از نوع FCC نسبت داده می شود. ثوابت شبکه محاسبه شده از این الگوها معادل 4.086 \AA (JCPDS Number 04-0783). نسبت شدت پیک های صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) تا حدی از مقادیر تئوری بزرگتر می باشد که نشان دهنده جهت گیری ترجیحی و رشد صفحات کریستالی در جهت (۱۱۱) می باشد. اندازه گیری طیف مرئی - فرابنفش می تواند جهت بررسی وابستگی خواص پلاسمونیک سطحی نانو ساختارهای نقره به شکل و اندازه آنها مورد استفاده قرار گیرد. شکل ۳ طیف جذب نوری محصولات بدست آمده در نسبت مولی ۳ و ۷ را نشان می دهد. مشاهده باند نسبتاً پهن و پیک با شدت ضعیف در محدوده ۴۳۵ نانومتر به رزونانس دو قطبی نانو ذرات نقره نسبت داده می شود که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات نقره در غلظتهای بالا از PVP می باشد. در غلظت بهینه، طیف جذب پیک دوگانه ای را نشان می دهد که به رزونانس دو قطبی در طول موج ۴۲۰ نانومتر و رزونانس چهار قطبی در طول موج کوتاهتر ۳۸۰ نانومتر از نانو سیمهای نقره مربوط می شود که تایید کننده نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی می باشد.

۲(۳) شبیه سازی دینامیک مولکولی

جهت فهم دقیقتر شیمیایی - فیزیکی در مقیاس مولکولی از فرآیند رشد ناهمگون نانو سیمها از شبیه سازی دینامیک مولکولی نیز بهره گرفته شد. به لحاظ تئوری، جذب مولکولی می تواند از قدرت برهمکنش بین مولکول ها و صفحات کریستالی و میزان تجمع مولکولها روی صفحات مختلف کریستالی مختلف مورد ارزیابی قرار گیرد. تفاوت در تعداد سایتهای فعال و همچنین انرژی سطحی مختلف روی صفحات مختلف همراه با تفاوت در طبیعت ذاتی



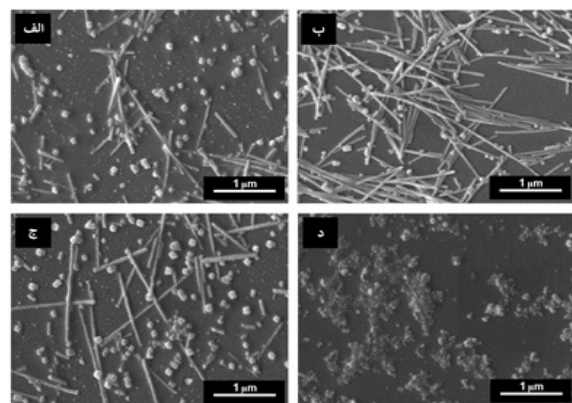
شکل ۲ (الف) مکانیسم رشد ناهمسان (ب) الگوی پراش اشعه ایکس و (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو سیمها پس از شستشو در نسبت مولی بهینه PVP/AgNO₃

دست یابی به نانو سیمهای نقره با کمترین میزان نانو ذرات در نسبت مولی ۳ فراهم می گردد. در غلظت های بالا، مولکول های پلیمری همه صفحات کریستالی را پوشش داده و رشد همگون آنها را کنترل می کنند و منجر به تشکیل محصولاتی با بالاترین درصد از نانو ذرات می گردد.

از سوی دیگر، مقادیر بسیار کم از PVP نیز منجر به پوشش ناکامل سطوح نانو سیمها شده و ساختار غیریکنواخت و نامنظم محصولات را سبب می شود. لذا غلظت پلیمر و جذب انتخابی آن بر روی صفحات کریستالی مختلف در حین مرحله هسته سازی و رشد، نقش تعیین کننده در نوع ریزساختار محصولات نهایی دارد. در بخش شبیه سازی این موضوع مورد بررسی دقیقتر قرار می گیرد.

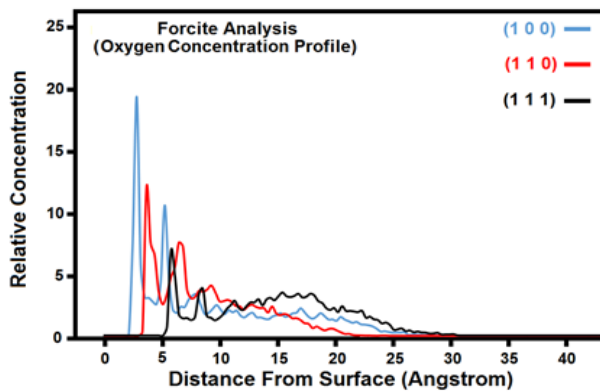
شکل گیری نانو ساختارهای نقره طی دو مرحله هسته سازی و رشد انجام می شود که به طور شماتیک در شکل ۲ (الف) ارائه شده است. دانه های آهن بدست آمده از احیا یونهای آهن توسط اتیلن گلاکول، نقش هسته زا جهت رشد نانو ساختار نقره را بر عهده دارند. در حین اعمال حرارت در دمای بالا، نانو ذرات نقره ناپایدار نیز به طور خود به خودی و آهسته در محلول حل شده و منجر به رشد ذرات بزرگتر می شوند (پدیده اسوالد رایپینگ). به کمک PVP در غلظت بهینه به عنوان عامل محافظت کننده و کنترل کننده سرعت رشد بر روی برخی صفحات کریستالی، نانو ذرات بیشتر در جهت شکل گیری نانو سیمها مصرف می شوند. ضمناً یونهای کلر نیز سبب پایداری الکترواستاتیک دانه های نقره شده و همچنین از طریق تبدیل یونهای نقره به نقره کلرید، منجر به کنترل سرعت اضافه شدن نقره در جهت شکل گیری نانو سیمها می گردد. بعلاوه یونهای آهن نیز می توانند منجر به اکسیداسیون فلزات نقره شده و بنابراین از فوق اشباع شدن اتمهای نقره جلوگیری می نمایند [۳۱-۳۳].

شکل ۲ (ب) الگوی پراش اشعه ایکس نانو ساختارهای تهیه شده در نسبت مولی بهینه را نشان می دهد که پیک های پراکنش به فاز

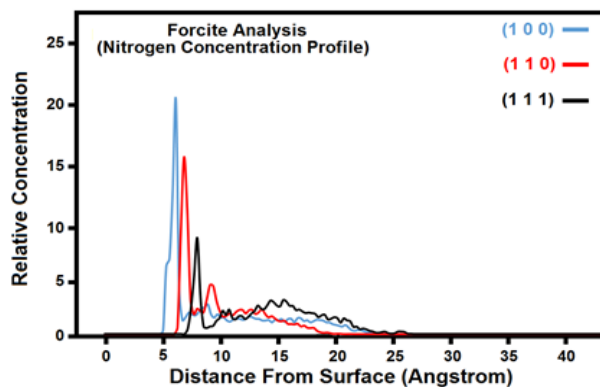


شکل ۳ (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصولات بدست آمده با نسبتهای مولی مختلف PVP/AgNO₃ الف (۱) ب (۳) ج (۵) و د (۷)

رفتار جذب ماکرومولکول روی صفحات نقره، پروفایل غلظت اتمی اکسیژن و نیتروژن نیز روی صفحات مختلف بر اساس شبیه سازی محاسبه گردید که در شکل ۵ و ۶ ارائه شده است. بر اساس شکل ۵، غلظت اتمهای اکسیژن بر روی صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) بیشتر و فاصله آنها نیز کوتاهتر می باشد که نشان دهنده برهمکنش قویتر ماکرومولکول و این صفحات کریستالی بوده که همین رفتار توسط پروفایل اتمی نیتروژن در شکل ۶ نیز تایید می گردد و در نتیجه منجر به رشد نانوساختارها در جهت (۱۱۱) می شود. ضمناً از آنجا که فاصله پیوند اکسیژن و نقره نسبت به نیتروژن و نقره کوتاهتر می باشد، موید تشکیل پیوندهای O - Ag در برهمکنش ماکرومولکول و نقره می باشد. لذا به علت پوشش متفاوت در جهات مختلف توسط ماکرومولکول، رشد ناهمسان نانوساختارها را سبب می شود. بنابراین PVP و غلظت آن نقش تعیین کننده را به عنوان عامل محافظت کننده و کنترل کننده شکل نانوساختارها در تشکیل نانوسیمهای نقره ایفا می کنند. لذا شبیه سازی دینامیک مولکولی با اطلاعات کمی بدست آمده، جهت تفسیر دقیقتر فرآیند رشد نانوساختارها در مقیاس مولکولی به کار گرفته شد که موید نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی می باشد.



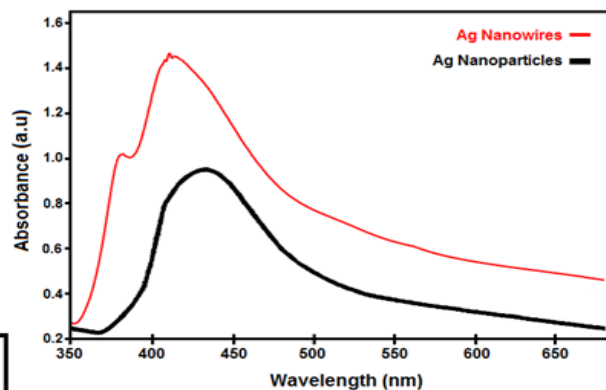
شکل ۵) پروفایل غلظت اتمی شبیه سازی شده اتم اکسیژن بر روی صفحات مختلف کریستالی



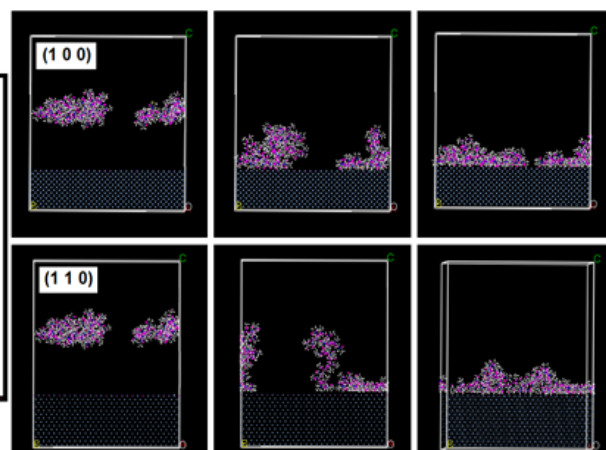
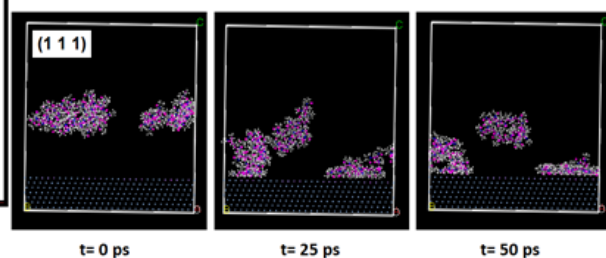
شکل ۶) پروفایل غلظت اتمی شبیه سازی شده اتم نیتروژن بر روی صفحات مختلف کریستالی

این صفحات، بر روی میزان جذب مولکولی و قدرت برهمکنش مولکولها با این صفحات و در نتیجه میزان رشد نانوساختار در جهات مختلف کریستالی تاثیرگذار خواهد بود. بر این اساس و با بهره گیری از شبیه سازی دینامیک مولکولی، میزان انرژی پتانسیل جذب PVP با صفحات کریستالی نقره (۱۱۰)، (۱۰۰) و (۱۱۱) به ترتیب معادل ۲۹۴۵-، ۳۰۲۵- و ۲۷۲۵- کیلوکالری بر مول محاسبه گردید. برهمکنش قویتر بین ماکرومولکولها و برخی صفحات کریستالی نسبت به سایر صفحات می تواند منجر به رشد ترجیحی و شکل گیری نانوساختارهای یک بعدی گردد.

در واقع این جذب انتخابی PVP منجر به محافظت و پوشش بیشتر برخی صفحات شده و در نتیجه رشد نانوساختارهای یک بعدی را در جهت صفحات (۱۱۱) سبب می شود. جهت بررسی دقیقتر



شکل ۳) طیف جذبی مرئی- فرابنفش از نانوذرات (نسبت مولی ۷-تیره رنگ) و نانوسیمهای نقره (نسبت مولی ۳-قرمز رنگ)



شکل ۴) شبیه سازی دینامیک مولکولی و ارزیابی جذب مولکولی PVP روی صفحات کریستالی در زمانهای مختلف فرآیند رشد

۴) نتیجه گیری

در این پژوهش، نقش غلظت PVP به عنوان عامل محافظت کننده و کنترل کننده رشد کریستالی در سازوکار رشد نانوساختارهای نقره با بهره گیری از آنالیزهای آزمایشگاهی مختلف و همچنین شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت و غلظت بهینه جهت دست یابی به نانوسیمهای نقره تعیین گردید. بر اساس نتایج، به علت اختلاف در انرژی برهمکنش PVP و صفحات کریستالی مختلف نقره، رشد کریستالی ناهمسان رخ داده و منجر به تولید محصولات نانوساختار یک بعدی گردید.

۵) مراجع

- [۱] T. J. Antosiewicz, M. Käll, A Multiscale Approach to Modeling Plasmonic Nanorod Biosensors, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 20692-20701.
- [۲] Q. Tang, H. Shen, H. Yao, Y. Jiang, C. Zheng, K. Gao, Preparation of silver nanowire/AZO composite film as a transparent conductive material, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1106-1113.
- [۳] G. Lu, L. Hou, T. Zhang, J. Liu, H. Shen, Ch. Luo, and Q. Gong, Plasmonic Sensing via Photoluminescence of Individual Gold Nanorod, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 25509-25516.
- [۴] H. Liu, T. Liu, X. Dong, R. Hua, Z. Zhu, Preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag-nanowires@SnO₂ core-shell heterogeneous structures, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16671-16675.
- [۵] W. Wang, Q. Yang, F. Fan, H. Xu, Z. L. Wang, Light Propagation in Curved Silver Nanowire Plasmonic Waveguides, *Nano Lett.* 11 (2011) 1603-1608.
- [۶] C. H. Kim, S.H. Cha, S. C. Kim, M. Song, J. Lee, W. S. Shin, S.J. Moon, J. H. Bahng, N. A. Kotov, S.H. Jin, Silver Nanowire Embedded in P3HT:PCBM for High-Efficiency Hybrid Photovoltaic Device Applications, *ACS Nano.* 5 (2011) 3319-3325.
- [۷] N. R. Jana, Gram-Scale Synthesis of Soluble, Near-Monodisperse Gold Nanorods and Other Anisotropic Nanoparticles, *Small.* 1 (2005) 875-882.
- [۸] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1957-1962.
- [۹] K. I. Requejo, A. V. Liopo, P. J. Derry, E. R. Zubarev, Accelerating Gold Nanorod Synthesis with Nanomolar Concentrations of Poly(vinylpyrrolidone), *Langmuir.* 33 (2017) 12681-12688.
- [۱۰] X. Liu, J. Yao, J. Luo, X. Duan, Y. Yao, T. Liu, Effect of Growth Temperature on Tailoring the Size and Aspect Ratio of Gold Nanorods,, *Langmuir.* 33 (2017) 7479-7485.
- [۱۱] N. R. Jana, L. Gearheart, Catherine J. Murphy, Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 4065-4067.
- [۱۲] Y. Sun, B. Mayers, Th. Herricks, Y. Xia, *Polyol*

16713-16716.

[۲۴] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, *Nat. Mater.* 10 (2011) 911-921.

[۲۵] Y. Jin, K. Wang, Y. Cheng, Q. Pei, Y. Xu, and F. Xiao, Removable Large-Area Ultrasoft Silver Nanowire Transparent Composite Electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 4733-4741.

[۲۶] J. H. Yim, S.y. Joe, C. Pang, K. M. Lee, H. Jeong, J.Y. Park, Y. H. Ahn, J. C. de Mello, S. Lee, Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with a Silver Nanowire Cathode and a Conducting Polymer Anode, *ACS Nano.* 8 (2014) 2857-2863.

[۲۷] Y. Cui, I.Y. Phang, R. S. Hegde, Y. H. Lee, X. Yi Ling, Plasmonic Silver Nanowire Structures for Two-Dimensional Multiple-Digit Molecular Data Storage Application, *ACS Photonics.* 1 (2014) 631-637.

[۲۸] Y. Ahn, H. Lee, D. Lee, Y. Lee, Highly Conductive and Flexible Silver Nanowire-Based Microelectrodes on Biocompatible Hydrogel, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 18401-18407.

[۲۹] H. Zhang, P. Yilmaz, J. O. Ansari, F. F. Khan, R. Binions, S. Krause, S. Dunn, Incorporation of Ag nanowires in CuWO₄ for improved visible light-induced photoanode Performance, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 9638-9644.

[۳۰] J. M. Renoirt, M. Debliquy, J. Albert, A. Ianoul, C. Caucheteur, Surface Plasmon Resonances in Oriented Silver Nanowire Coatings on Optical Fibers, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 118 11035-11042.

[۳۱] K. E. Korte, S. E. Skrabalak, Y. Xia, Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂-mediated polyol process, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 437-441.

[۳۲] M. R. Johan, N. A. K. Aznan, S. T. Yee, I. H. Ho, S. W. Ooi, N. D. Singho, F. Aplop, Synthesis and Growth Mechanism of Silver Nanowires through Different Mediated Agents (CuCl₂ and NaCl) Polyol Process, *J. Nanomater.* 2014 (2014), 1-7.

[۳۳] J. Chen, T. Herricks, M. Geissler and Y. Xia, Single-Crystal Nanowires of Platinum Can Be Synthesized by Controlling the Reaction Rate of a Polyol Process, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10854-10855.

Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence, *Nano Letters.* 3 (2003) 955-960.

[۱۳] Y. Sun, Y. Xia, Large scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding polyol process, *Adv. Mater.* 14 (2002) 833-837.

[۱۴] J. Q. Hu, Qing Chen, Zhao-Xiong Xie, Guo-Bin Han, R. H. Wang, B. Ren, Y. Zhang, Z. L. Yang, Z. Q. Tian, A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nano rods and nanowires, *Adv. Funct. Mat.* 14 (2004) 183-189.

[۱۵] J. Yue, X. Jiang, Q. Zeng, A. Yu, Experimental and numerical study of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-directed synthesis of goethite nanorods, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1152-1159.

[۱۶] H. Zhu, M. Chen, J. Yue, L. Liang, X. Jiang, Experimental and theoretical studies on the role of silver in gold nanorods growth, *J. Nanopart. Res.* 19 (2017) 183-195.

[۱۷] Q. Zeng, X. Jiang, A. Yu, G. (Max) Lu, Growth mechanisms of silver nanoparticles: a molecular dynamics study, *Nanotech.* 18 (2007) 035708-035715.

[۱۸] L. Chen, S.Lam, Q. Zeng, R. Amal, A. Yu, Effect of Cation Intercalation on the Growth of Hexagonal WO₃ Nanorods, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 11722-11727.

[۱۹] Z. Peng, H. You, H. Yang, Composition-Dependent Formation of Platinum Silver Nanowires, *ACS Nano.* 4 (2010), 1501-1510.

[۲۰] J. Yu, M.L. Becker, G.A. Carri, A Molecular Dynamics Simulation of the Stability-Limited Growth Mechanism of Peptide-Mediated Gold-Nanoparticle Synthesis, *Small.* 18 (2010) 2242-2245

[۲۱] H. Xu, C. Kan, J. Wei, Y.Ni, C. Miao, C. Wang, S. Ke, D. Shi, Synthesis and Plasmonic Property of Ag Nanorods, *Plasmonic.* 11 (2016) 1645-1652.

[۲۲] A. K Ojha, S. Forster, S. Kumar, S. Vats, S. Negi, I. Fischer, Synthesis of well-dispersed silver nanorods of different aspect ratios and their antimicrobial properties against gram positive and negative bacterial strains, *J. Nanobiotech.* 11 (2013) 42-49.

[۲۳] R. L. Zong, J. Zhou, Q. Li, B. Du, B. Li, M. Fu, X.W. Qi, L.T. Li, Synthesis and Optical Properties of Silver Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membrane, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004)