

# 离子液体存在下银的电沉积及其表面增强拉曼散射活性研究

徐存英, 华一新, 段云彪, 张鹏翔

昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093

**摘要** 离子液体作为一种绿色介质, 在电化学领域的应用研究正在兴起, 并已引起了研究者的浓厚兴趣。运用循环伏安法研究了离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐, [bmim]NO<sub>3</sub>)添加剂存在时, AgNO<sub>3</sub> 溶液中的 Ag 在玻碳电极上的电化学沉积行为。研究表明, 离子液体的加入对 Ag 的沉积具有阻化作用。采用扫描电镜(SEM)对沉积层的表面形貌进行表征, 结果显示离子液体的存在可使沉积层更加致密, Ag 颗粒的尺寸减小。以甲基橙为探针分子, 研究了在加入及不加[bmim]NO<sub>3</sub> 添加剂的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中电沉积所得银颗粒膜的表面增强拉曼散射(SERS)效应, 增强因子分别为  $1.7 \times 10^5$  和  $1.1 \times 10^5$ , 表明在离子液体存在下制得的 Ag 颗粒膜具有相对较好的 SERS 活性。

**关键词** 离子液体; 电沉积; 银颗粒膜; 表面增强拉曼散射

**中图分类号:** O646.5; O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)11-2984-05

## 引言

近年来, 室温离子液体(RTILs)作为一种环境友好的溶剂正在被人们认识和接受。同目前广泛使用的其他溶剂相比, 离子液体往往表现出独特的物理化学性质及其特有的功能, 具有质量轻、无毒、不挥发、不可燃、导热导电性能良好、热稳定性高、熔点低(一般低于室温)、沸点高、液态范围大、电化学窗口宽(一般大于 4 V)、可溶解许多有机物和无机物、易于循环利用等优点<sup>[1]</sup>, 在电化学沉积<sup>[2-5]</sup>、电池<sup>[6,7]</sup>、分离<sup>[8]</sup>、催化和有机合成<sup>[9,10]</sup>等诸多领域得到越来越多的应用。电化学沉积是制备薄膜材料的一种有效方法, 尤其是对于金属和半导体化合物。与 CVD, PVD 等溅射法相比, 该方法具有仪器简单、实用、高效率等特点。因此, 将电化学沉积方法与室温离子液体的结合应用已经引起了人们的极大兴趣, 已见有一些研究工作的报道<sup>[3, 11-14]</sup>。但所有的工作都是基于离子液体的电解液性能, 对一些电位较正的金属, 虽然研究结果显示可以改善沉积层的质量, 但与传统电解液相比, 成本较高, 极大地限制了其应用。如将离子液体作为一种添加剂来改善沉积层的质量, 将极大地降低成本。

Ag 颗粒膜是进行表面增强拉曼散射光谱(SERS)研究的一种很好的基质<sup>[15,16]</sup>, 而电化学方法常用于该类颗粒膜基质的制备, 相应的研究工作已有报道<sup>[17,18]</sup>, 但利用离子液体作

为添加剂进行 Ag 的电沉积尚未见报道, 而且将离子液体作为添加剂用于电沉积 Ag 颗粒膜, 也许能为 SERS 基底的制备找到一种有效的替代方法。

本文报道了采用传统的 AgNO<sub>3</sub> 溶液为电解液, 加入离子液体进行 Ag 的电沉积, 研究离子液体的存在对 Ag 颗粒膜的形貌影响及 Ag 颗粒膜的 SERS 效应。

## 1 实验

### 1.1 试剂

N-甲基咪唑( $\geq 99\%$ ), 购于上海三微实业有限公司; 氯代正丁烷(化学纯), 乙腈(分析纯), 甲苯(分析纯), 硝酸铵(分析纯), 四氢呋喃(分析纯), 硝酸钾(分析纯), 硝酸银(分析纯)和甲基橙(分析纯)购于上海化学试剂有限公司。除氯代正丁烷经过蒸馏提纯外, 其他试剂均未进一步提纯。

### 1.2 离子液体的制备

氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([bmim]Cl): 将 N-甲基咪唑和 1-氯丁烷按摩尔比 1:1 加入三颈瓶中, 用甲苯作为溶剂, 以干燥的 Ar 作为保护气氛, 加热至 74 °C, 回流 6~9 h 后停止反应。冷却至室温后将其溶解到四氢呋喃(THF)中, 冰箱冷冻 12 h 使其重结晶, 过滤分离晶体并用少量 THF 洗涤 3 次得到白色固体, 然后在 80 °C 下真空干燥 12 h。

1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐([bmim]NO<sub>3</sub>): 将 [bmim]Cl

收稿日期: 2008-11-12, 修订日期: 2009-02-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50564006, 50864009), 云南省自然科学基金项目(2005E0042)及高等学校博士学科点专项科研基金项目(20070674001)资助

作者简介: 徐存英, 女, 1971 年生, 昆明理工大学材料与冶金工程学院副教授 e-mail: xucunying@gmail.com; xucunying@yahoo.com

和硝酸铵以摩尔比 1 : 1 加入烧瓶中, 用乙腈作为溶剂, 在强搅拌条件下反应 48 h。反应完毕后, 用沙芯漏斗进行真空抽滤, 滤去沉淀物氯化铵, 经减压蒸馏除去残余的溶剂, 随后在 80 °C 下真空干燥 12 h, 最终得到黄褐色透明的 [bmim]NO<sub>3</sub> 离子液体。

### 1.3 电化学测试

(1) 电解液组成: 溶液 A 为 0.05 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> + 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, 溶液 B 为在溶液 A 中加入 5 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> [bmim]NO<sub>3</sub>。

(2) 循环伏安实验在微机控制的 CHI 760C 电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 上进行。采用玻碳片为工作电极、铂丝为对电极和银丝为参比电极组成的三电极体系。每次实验之前, 玻碳片电极先用 0.05 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉抛光, 然后用二次蒸馏水冲洗和超声波清洗。玻碳电极的有效工作面积 (0.074 cm<sup>2</sup>) 先在 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KCl 溶液中测得 1.0 mmol · L<sup>-1</sup> Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 的一可逆电子还原峰峰电流, 再根据 Randles-Seveik 方程求得。

(3) Ag 的电化学沉积在抛光后的玻碳电极上进行。在溶液 A 和溶液 B 中, 沉积电流密度均控制在 25 mA · cm<sup>-2</sup>。沉积时间为 120 min。沉积后的银颗粒膜依次用乙腈和乙醇冲洗, 氮气吹干。

### 1.4 银膜的表面表征

Ag 颗粒膜的形貌分析在 Hitachi S-4300 场发射扫描电镜下进行, 加速电压 15 kV; 元素分析在 VG ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪上进行, 采用单频 Mg-K<sub>α</sub> X 射线源 (1 253.6 eV), 峰位置采用 284.6 eV 处的 C<sub>1s</sub> 内标。

为了测试所沉积 Ag 颗粒膜的表面增强拉曼散射效应, 将 Ag 颗粒膜基底浸入含有 1 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup> 甲基橙 (MO) 的水溶液中, 保持 24 h, 达到吸附平衡。把吸附有 MO 分子的银颗粒膜基底取出, 用二次蒸馏水轻轻淋洗, 氮气吹干, 然后采用英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型显微共焦拉曼光谱仪采集探针分子的 SERS 谱, 激发光源为 514.5 nm 的氩离子激光, 分辨率为 0.5 cm<sup>-1</sup>, 积分时间为 30 s × 1。

## 2 结果与讨论

图 1 为溶液的循环伏安图。正方形点线是在溶液 A 中的循环伏安曲线。该曲线表明在玻碳电极上能发生 Ag 的沉积, 但没有观察到欠电位沉积 (UPD) 现象, 在电位低于 0.3 V 时电极上有阴极电流流过, 表明有 Ag 的放电发生, 随着电位负移, 阴极电流逐渐增大。反向扫描在电位 0.47 V 处发生 Ag 的溶解。三角形点线是在溶液 B 中的循环伏安曲线, 此溶液为溶液 A 加入 5 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> [bmim]NO<sub>3</sub> 离子液体, 其基本形状与不含离子液体的情况类似, 但是阴极峰电位向更负方向移动了 10 mV, 阴极峰电流略微降低, 阳极峰峰电位向更正方向移动了 42 mV, 阳极峰电流明显降低, 表明离子液体对银的电沉积过程具有明显的阻化作用。

在溶液 A 和溶液 B 中, 电流密度均控制在 25 mA · cm<sup>-2</sup> 于玻碳电极上沉积 Ag。图 2 为在两种溶液中电沉积所得 Ag 颗粒膜的扫描电镜照片。可以看出, 在两种溶液中所

得沉积层的 Ag 颗粒尺寸均在 800 nm 以下, 离子液体 [bmim]NO<sub>3</sub> 的加入可以使 Ag 颗粒的尺寸明显减小, 从而得到比较致密的膜; 而溶液体系中没有离子液体时, 银的颗粒尺寸相对较大, 膜表面相对疏松。这可能是溶液体系中离子液体的存在有利于新晶核的形成, 使晶核的形成速率增大, 但阻碍晶体的继续生长, 从而引起 Ag 颗粒尺寸的减小。

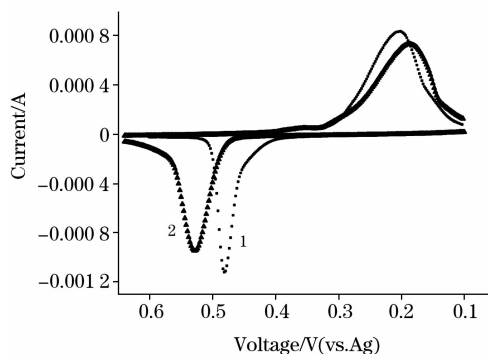


Fig. 1 Cyclic voltammery curve for the deposition of silver on a glass carbon electrode in different solutions

1: In solution A without ionic liquid [bmim]NO<sub>3</sub>;  
2: In solution B with ionic liquid [bmim]NO<sub>3</sub>,  
scan rate was 100 mV · s<sup>-1</sup>

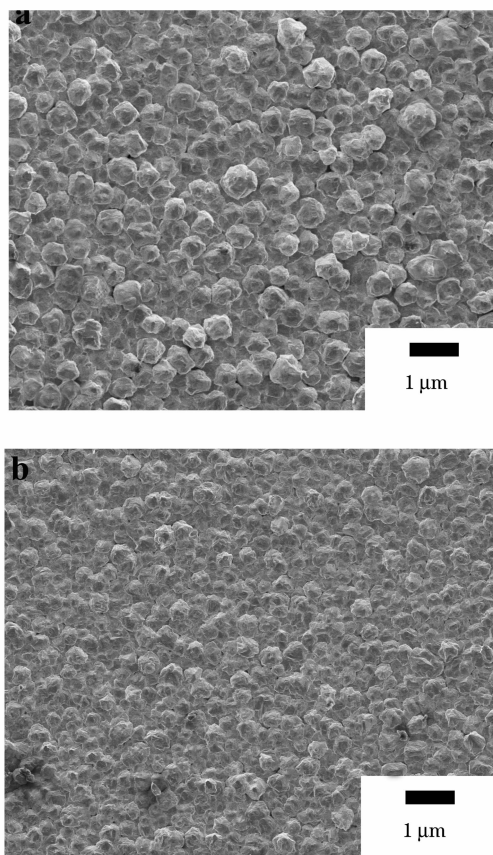


Fig. 2 SEM images of silver electrodeposits

(a): In solution A without [bmim]NO<sub>3</sub>;  
(b): In solution B containing 5.0 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> [bmim]NO<sub>3</sub>,  
deposition time, 120 min

图 3 为在离子液体作用下电沉积所得 Ag 颗粒膜的 X 射线光电子能谱。在 374.3 和 368.2 eV 处分别出现了两个强的光电子能带, 对应于 Ag 元素的两个特征 X 射线光电子能带, 即 Ag 3d<sub>3/2</sub> 和 Ag 3d<sub>5/2</sub>, 说明在玻碳电极上有 Ag 沉积物存在。

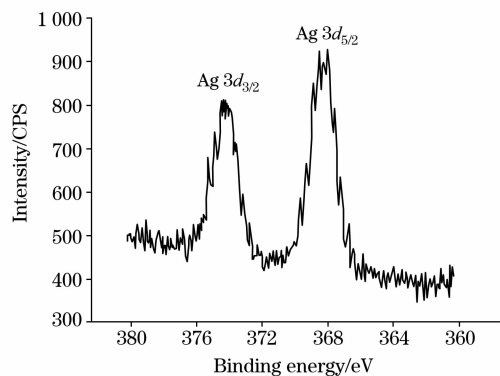


Fig. 3 X-ray photon electron spectroscopy of silver electrodeposit on a glassy carbon electrode obtained in solution B containing  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{bmim}]\text{NO}_3$

为了研究和比较在两种溶液中电沉积所得 Ag 颗粒膜的 SERS 活性, 选用甲基橙(简称 MO)作为探针分子。图 4a, b 所示是在含有离子液体的溶液 B 及不含离子液体的溶液 A 中电沉积所得 Ag 颗粒膜上吸附单层 MO 分子后的 SERS 光谱; 图 4c 为 MO 粉末的常规拉曼散射光谱。表 1 列出了观察

到的主要特征振动拉曼峰的位移, 相对强度及其归属<sup>[19]</sup>。

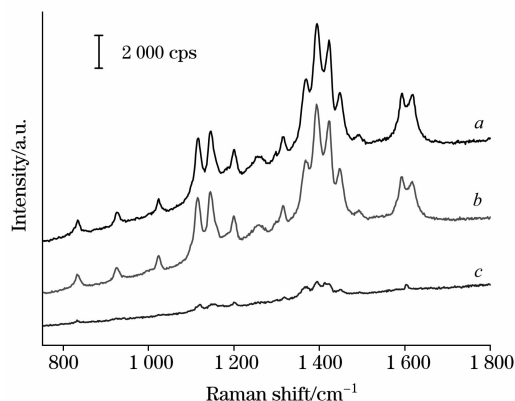


Fig. 4 Representative Raman scattering spectra of MO monolayer assembled onto electrodeposited silver film in different solution

- a: Solution B containing  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{bmim}]\text{NO}_3$ ;  
b: Solution A without  $[\text{bmim}]\text{NO}_3$ ;  
c: The normal Raman scattering spectroscopy of powder MO

可以看出, 图 4a 和 b 中均出现了信噪比极高的甲基橙分子的特征拉曼振动带, 而且与 MO 的常规拉曼光谱相比, 存在特征峰位置及相对强度的差异, 表明所制备的银颗粒膜具有表面增强拉曼散射效应, 而且在含有离子液体的溶液中沉积的银颗粒膜基底的增强效果相对好于在不含离子液体的溶液中沉积所得的。

Table 1 Raman shifts, relative intensity and peak assignments of MO

Normal Ramans /cm <sup>-1</sup>	On silver film obtained in solution B	On silver film obtained in solution A	Assignments <sup>[19]</sup>
828(w)	833(w)	834(w)	$\tau(\text{C}-\text{C})\gamma(\text{C}-\text{C})\tau(\text{C}-\text{N})_{\text{Me}}\delta(\text{C}-\text{C})\nu(\text{C}-\text{C})$
921(w)	924(w)	925(w)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1 026(w)	1 023(w)	1 024(w)	$\delta(\text{C}-\text{C})$
1 120(s)	1 115(m)	1 114(m)	$\delta(\text{C}-\text{C})$
1 146(s)	1 145(s)	1 145(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})\delta(\text{C}-\text{C})\delta(\text{C}-\text{N})$
1 201(s)	1 199(m)	1 199(m)	$\nu(\text{C}-\text{C})\delta(\text{C}-\text{C})\delta(\text{C}-\text{H})$
	1 258(w)	1 258(w)	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Me}}\nu(\text{C}-\text{C})$
1 318(s)	1 315(m)	1 315(m)	$\nu(\text{C})-\text{C})\delta(\text{C}-\text{H})$
1 366(s)	1 368(s)	1 368(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1 395(s)	1 394(vs)	1 394(vs)	$\nu(\text{N}=\text{N})\delta(\text{C}-\text{N})$
1 423(vs)	1 423(vs)	1 422(vs)	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1 449(s)	1 448(s)	1 447(s)	$\nu(\text{N}=\text{N})\delta(\text{C}-\text{N})$
	1 493(w)	1 491(w)	$\tau(\text{C}-\text{N})_{\text{Me}}\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Me}}$
1 594(s)	1 595(s)	1 595(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})\delta(\text{C}-\text{C})$
	1 620(s)	1 621(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})\delta(\text{C}-\text{C})$

Note:  $\nu$ : stretching,  $\delta$ : in-plane bending,  $\gamma$ : out-of-plane bending,  $\tau$ : torsion, vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak

为了评价所得 Ag 颗粒膜的表面增强拉曼散射效应, 有必要估算其 SERS 增强因子(G)。利用 MO 分子在银颗粒膜表面于 1 394 cm<sup>-1</sup> 处的最强 SERS 峰来估算 Ag 颗粒膜基底的 SERS 增强因子。

增强因子的计算公式为<sup>[20]</sup>

$$G = \frac{(I_{\text{SERS}}/N_{\text{surf}})}{(I_{\text{norm}}/N_{\text{bulk}})} \quad (1)$$

式中  $I_{\text{SERS}}$  和  $I_{\text{norm}}$  是单层 MO 分子吸附和未吸附在拉曼活性基底上某个特征拉曼峰的积分强度,  $N_{\text{surf}}$  和  $N_{\text{bulk}}$  分别代表吸附和未吸附情况下激光照射区域内 MO 分子的数目, 它们可以根据单层或本体 MBA 分子的浓度及相应的采样面积求

得。参照在 Ag 基底上形成单层 4-巯基苯甲酸分子的表面浓度<sup>[21]</sup>, 选取  $5.0 \times 10^{14}$  分子  $\cdot \text{cm}^{-2}$  为 Ag 膜上单层 MO 分子的表面浓度。考虑到采样面积的直径约为  $1 \mu\text{m}$ , 计算得到  $N_{\text{surf}}$  值为  $9.0 \times 10^{-19}$  mol。对于本体 MO 分子, 其密度为  $0.987 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 采样体积为激光照射面积 ( $d \approx 1 \mu\text{m}$ ) 与激光渗透深度 ( $h \approx 16.5 \mu\text{m}$ ) 的乘积, 计算求得  $N_{\text{bulk}}$  为  $4.0 \times 10^{-14}$  mol。将上述值代入方程 1, 可以计算出在没有离子液体的溶液 A 中电沉积所得 Ag 颗粒膜的增强因子 ( $G$ ) 为  $1.1 \times 10^5$ , 在含有离子液体的溶液 B 中电沉积所得 Ag 颗粒膜的增强因子 ( $G$ ) 为  $1.7 \times 10^5$ , 表明电沉积所得银颗粒膜都具有良好的 SERS 活性, 在离子液体作用下电沉积所得银颗粒膜的 SERS 活性相对较好。如果进一步优化一些实验条件如极化时间、极化电位、实验温度、离子液体的添加量等, 可能会进一步提高 Ag 颗粒膜的 SERS 效应。

### 3 结 论

(1) 以离子液体 [bmim] $\text{NO}_3$  作为添加剂, 采用循环伏安法研究在  $\text{AgNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  溶液中 Ag 于玻碳电极上的电化学沉积。结果表明, 离子液体 [bmim] $\text{NO}_3$  的存在可以使得 Ag 的沉积电位负移, 沉积电流减小, 说明离子液体对 Ag 的沉积具有阻碍作用。

(2) 离子液体存在可使沉积层的 Ag 颗粒的尺寸减小, 从而得到致密的沉积层。

(3) 在两种溶液中电沉积所得的 Ag 颗粒膜都具有 SERS 活性, 且在离子液体存在下电沉积所得的 Ag 颗粒膜的 SERS 活性较好。

### 参 考 文 献

- [1] Wilkes J S. Green. Chem., 2002, 4(2): 73.
- [2] Yang W H, Gang H, Tang Y G, et al. J. Appl. Electrochem., 2008, 38(4): 537.
- [3] Endres F. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3(15): 3165.
- [4] Chen P! Y, Sun I W. Electrochim. Acta, 2001, 46(8): 1169.
- [5] Mukhopadhyay I, Freyland W. Langmuir, 2003, 19(6): 1951.
- [6] Shin J H, Henderson W A, Passerini S. Electrochem. Commun., 2003, 5(12): 1016.
- [7] Fung Y S, Zhu D R. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(3): A319.
- [8] Dzyuba S V, Bartsch R A. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42(2): 148.
- [9] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Catalysis Today, 2002, 74(1-2): 157.
- [10] Wasserscheid P, Keim W. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(21): 3772.
- [11] Endres F. Chem. Phys. Chem., 2002, 3(2): 144.
- [12] Freyland W, Zell C A, El Abedin S, et al. Electrochim. Acta, 2003, 48(20-22): 3053.
- [13] El Abedin S Z, Borissenko N, Endres F. Electrochem. Commun., 2004, 6(5): 510.
- [14] Dogel J, Freyland W. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5: 2484.
- [15] Petry R, Schmit M, Popp J. Chem. Phys. Chem., 2003, 4(1): 14.
- [16] WANG Xiu-ru, SUN Run-guang, WANG Chang-shun, et al(王秀如, 孙润光, 王长顺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 649.
- [17] Miranda-Hernandez M, Gonzalez I. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(3): C220.
- [18] Katayama Y, Dan S, Miura T, et al. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(2): C102.
- [19] Biswas N, Umapathy S. J. Phys. Chem. A, 2000, 104(12): 2734.
- [20] Yu H Z, Zhang J, Zhang H L, et al. Langmuir, 1999, 15(1): 16.
- [21] Mohri N, Inoue M, Arai Y, et al. Langmuir, 1995, 11(5): 1612.

## Electrochemical Deposition of Silver by Using Ionic Liquids as Additive and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect

XU Cun-ying, HUA Yi-xin, DUAN Yun-biao, ZHANG Peng-xiang

Department of Material & Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

**Abstract** In the present work, the electrochemical deposition of silver was investigated on a glassy carbon electrode from  $\text{AgNO}_3$  solutions in the presence of RTILs (1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate, [bmim] $\text{NO}_3$ ) additive by cyclic voltammetric technique, scanning electron microscope (SEM) and X-ray photon spectroscopy (XPS). For comparison, the electrodeposition of silver from [bmim] $\text{NO}_3$ -free  $\text{AgNO}_3$  solution was also investigated. The voltammograms showed that the cathodic peak potential

shifted toward more negative potential and the cathodic peak current decreased when  $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  [bmim]NO<sub>3</sub> was added into AgNO<sub>3</sub> solutions. This indicated that [bmim]NO<sub>3</sub> produced an inhibition of silver deposition, probably related to the adsorption of [bmim]NO<sub>3</sub>. SEM images showed that the uniform, shining electrodeposits of silver obtained in AgNO<sub>3</sub> solutions were rather compact and that the size of silver grains decreased with the addition of [bmim]NO<sub>3</sub> additive. The surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities of silver deposits were measured by using methyl orange (MO) as the probe molecules. The strongly enhanced Raman scattering from the monolayer film of MO demonstrated that the as prepared silver particular film was SERS active. The enhancement factor was calculated to be up to  $1.7 \times 10^5$  and  $1.1 \times 10^5$  for silver film obtained in AgNO<sub>3</sub> solutions with and without [bmim]NO<sub>3</sub> additive, respectively.

**Keywords** Ionic liquid; Electrodeposition; Ag granular film; SERS

(Received Nov. 12, 2008; accepted Feb. 16, 2009)

## 学术活动简讯

### February 2009

1-4 Advanced Solid-State Photonics 2009 OSA Optics & Photonics Congress (ASSP),  
Grand Hyatt Denver, Denver, CO;

Contact: Optical Society of America, 2010 Massachusetts Ave., NW, Washington, DC 20036-1023; Tel. (202) 416-1907, or  
(800) 723-4632, Fax: (202) 416-6140;

E-mail: [custserv@osa.org](mailto:custserv@osa.org)

Web site: <http://www.osa.org/assp>

2-7 Young Optical Scientists Conference (YOSC),  
Moscow, Russia;

Contact: Vahan Senekerimyan,

E-mail: [vahan@caltech.edu](mailto:vahan@caltech.edu)

Web site: <http://www.yosconf.org/>

15-20 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry,  
Graz, Austria;

Contact: Ms. Astrid Tuider, Conference Secretary, Karl-Franzens University Graz,  
Institute of Chemistry/Analytical Chemistry, Universitätsplatz 1, A-8010 Graz,

Austria; Tel. 43 316 380 5300, Fax: 43 316 380 9845;

E-mail: [astrid.tuider@uni-graz.at](mailto:astrid.tuider@uni-graz.at)

Web site: <http://www.winterplasmagraz.at/>

20-22 National 2DCOS Symposium 2009,  
Rincón, Puerto Rico;

Contact: Dr. Belinda Pastrana, Department of Chemistry, University of Puerto Rico, P. O. Box 9019, Mayaguez, PR 00681-  
9019; Tel. (787) 265-6520, Fax: (787) 265-3849;

E-mail: [2DCOS@uprm.edu](mailto:2DCOS@uprm.edu)

Web site: <http://www.2dcos.uprm.edu/>

### March 2009

7-11 International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST),  
Santa Barbara, CA;

Contact: Andrea Markelz,

E-mail: [amarkelz@buffalo.edu](mailto:amarkelz@buffalo.edu)

Web site: <http://conference.iqcd.ucsb.edu/OTST/index.php>

(下转 2993 页)