

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520091151390

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氘代对巯基苯胺的
合成及表面增强拉曼光谱

Synthesis and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)
of deuterated p-Aminothiophenol

罗 文 丽

指导教师姓名: 吴 德 印 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月

**Synthesis and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy(SERS)
of deuterated p-Aminothiophenol**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master of Science

By

Wen-Li Luo

Supervised by

Prof. De-Yin Wu

Department of Chemistry, College of Chemistry
And Chemical Engineering, Xiamen University

June, 2012

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确表明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
§ 1.1 光的散射和表面增强拉曼光谱.....	1
§ 1.2 表面增强拉曼散射增强机理.....	2
§ 1.2.1 电磁场增强机理 (EM)	3
§ 1.2.2 化学增强机理 (CE)	4
§ 1.2.3 米氏 (Mie) 理论.....	5
§ 1.2.4 电磁场增强模型描述——FDTD.....	6
§ 1.3 表面增强拉曼光谱的光反应.....	8
§ 1.4 SERS 基底的制备	9
§ 1.5 硝基的反应活性.....	10
§ 1.6 对巯基苯胺的 SERS 争议.....	10
§ 1.6.1 对巯基苯胺与氘代对巯基苯胺的 Raman 谱的理论计算	11
§ 1.6.2 对巯基苯胺与氘代对巯基苯胺吸附在银簇上的 SERS 谱的理论计算	11
§ 1.6.3 p,p'-对巯基偶氮苯与 p,p'-对巯基氘代偶氮苯的 Raman 谱的理论计算	12
§ 1.6.4 吸附在银簇上的 p,p'-对巯基偶氮苯与 p,p'-对巯基氘代偶氮苯的 SERS 谱的理论计算.....	13
§ 1.7 对巯基苯胺的合成方法.....	14
§ 1.8 本论文的研究内容.....	15
第二章 实 验 部 分	16
§ 2.1 主要实验试剂.....	16
§ 2.2 常用实验仪器和装置.....	16
§ 2.2.1 纳米粒子以及氘代对巯基苯胺合成、分离和组装的实验仪器... ..	16
§ 2.2.2 主要实验表征仪器.....	17
§ 2.3 实验溶液的配制.....	19
§ 2.3.1 多硫化钠溶液的配制.....	19
§ 2.3.2 SERS 吸附分子溶液的配制.....	19

§ 2.3.3 pH 溶液的配制	20
§ 2.4 银纳米粒子的合成	20
§ 2.4.1 55 nm 球状银纳米粒子的合成	20
§ 2.4.2 银立方体纳米粒子的制备	21
第三章 对巯基苯胺和氘代对巯基苯胺的合成及其拉曼光谱	22
§ 3.1 对巯基苯胺的合成	22
§ 3.1.1 多硫化钠溶液配制比例的选定	23
§ 3.1.2 反应时间对对巯基苯胺生成的影响	24
§ 3.2 氘代对巯基苯胺的合成	26
§ 3.2.1 升华硫的去除	28
§ 3.2.2 反应时间对氘代对巯基苯胺生成的影响	29
§ 3.3 小结	31
第四章 氘代化合物的表面增强拉曼光谱实验	32
§ 4.1 表面增强拉曼光谱实验的准备	32
§ 4.2 对氯硝基苯及其衍生物的 SERS 谱	32
§ 4.2.1 对氯硝基苯的 SERS 谱	32
§ 4.2.2 对巯基硝基苯的 SERS 谱	35
§ 4.2.3 对巯基苯胺的 SERS 谱	37
§ 4.3 氘代对氯硝基苯及氘代对巯基苯胺的 SERS 谱	39
§ 4.3.1 氘代对氯硝基苯的 SERS 谱	39
§ 4.3.2 氘代对巯基苯胺的 SERS 谱	40
§ 4.4 小结	44
参 考 文 献	45
攻读硕士学位期间交流与发表的论文	59
致 谢	60

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
§1.1 Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy	1
§1.2 The Mechanism of SERS	2
§1.2.1 Electromagnetic Mechanism (EM)	3
§1.2.2 Chemical Enhancement Mechanism (CE)	4
§1.2.3 The theory of Mie	5
§1.2.4 FDTD	6
§1.3 Photoreaction of SERS	8
§1.4 Methods for fabricating SERS substrates	9
§1.5 The reactivity of nitrobenzene	10
§1.6 The controversies of SERS	10
§1.6.1 Theoretical calculations of PATP and d4-PATP	11
§1.6.2 Theoretical calculations of PATP and d4-PATP adsorbed on Ag	11
§1.6.3 Theoretical calculations of DMAB and d8-DMAB	12
§1.6.4 Theoretical calculations of DMAB and d8-DMAB adsorbed on Ag.....	13
§1.7 Synthesis methods of PATP	14
§1.8 The content of This Article	15
Chapter 2 Experimental	16
§2.1 Reagents	16
§2.2 Instruments	16
§2.2.1 Apparatus for preparation, separation and assembly compounds and nanoparticles	16
§2.2.2 Characterizing instruments	17
§2.3 Preparation of solution	19
§2.3.1 Preparation of $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{S}_x$	19
§2.3.2 Preparation of adsorbed molecules	19
§2.3.3 Preparation of pH solution	20
§2.4 Preparation of Ag nanoparticles	20
§2.4.1 Preparation of 55 nm spherical Ag nanoparticles	20

§2.4.2 Preparation of octahedron Ag cube nanoparticles	21
Chapter 3 Synthesis and Raman spectra of PATP and d4- PATP.....	22
§3.1 Synthesis of PATP	22
§3.1.1 Preparation of $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{S}_x$	23
§3.1.2 Effect from response time	24
§3.2 Synthesis of d4-PATP	26
§3.2.1 Disposing of S	28
§3.2.2 Effect from response time to d4-PATP.....	29
§3.3 Summary.....	31
Chapter 4 The SERS spectra of deuterium compounds	32
§4.1 Preparation of experiments of SERS	32
§4.2 The SERS spectra of CNB, PNTP, PATP.....	32
§4.2.1 The SERS spectrum of CNB.....	32
§4.2.2 The SERS spectrum of PNTP	35
§4.2.3 The SERS spectrum of PATP	37
§4.3 The SERS spectra of d4-CNB and d4-PATP	39
§4.3.1 The SERS spectrum of d4-CNB	39
§4.3.2 The SERS spectrum of d4-PATP	40
§4.4 Summary.....	44
References.....	45
Publications list during MSc. Study.....	59
Acknowledgements	60

摘要

表面增强拉曼光谱具有极高的检测灵敏度,在一定情况下可以进行单分子检测,通过研究分子的表面增强拉曼光谱(SERS)可以对表面吸附分子的结构和反应进行一系列的研究。对巯基苯胺(PATP)是表面增强拉曼光谱研究中非常重要的一个探针分子,在银、金和铜纳米结构表面,其SERS光谱有一些异常谱峰(1142 cm^{-1} 、 1391 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1})。SERS的相关研究者对于这些异常峰的来源有很大的争议,主要有三种解释,分别是光诱导的电荷转移增强机理、苯环发生苯醌式的结构互变异构化和电荷隧道增强机理。但是本课题组通过理论计算,认为这些异常峰的本质是源于吸附在银纳米粒子上的PATP在拉曼激发光的作用下发生表面催化偶联反应,产生了p,p'-二巯基偶氮苯(DMAB),这些异常峰来自于这一表面新物种的拉曼信号。

虽然本课题组通过合成DMAB和测定它在银电极上的SERS谱,证明了理论预测结果的正确性,但有些研究组仍然怀疑以前的报道。为了提出更进一步理论和实验证据,我们提出同位素标记SERS证明早期报道结论。通过理论计算发现,当PATP苯环上的氢被氘取代之后,其相应的SERS谱峰都有不同程度的位移。因此,通过比较相应的氘代PATP、p,p'-二巯基氘代DMAB、吸附在银簇上的氘代PATP($\text{Ag}_5\text{-d}_4\text{-PATP-Ag}_5$)和吸附在银簇上的p,p'-二巯基氘代DMAB($\text{Ag}_5\text{-d}_8\text{-DMAB-Ag}_5$)的SERS谱,可能用来区分谱峰是来自初始吸附物种,还是发生表面催化偶联反应后的氘代DMAB。

本论文结合理论计算和实验研究,通过有机反应合成了氘代对巯基苯胺,并对反应物、反应中间体和产物,如对氯硝基苯、对巯基硝基苯、对巯基苯胺、氘代对氯硝基苯以及氘代对巯基苯胺做了相关的表面增强拉曼光谱表征后发现,当这些分子吸附在银纳米粒子上,在1M氢氧化钠溶液中,在采集拉曼光谱中氘代对巯基苯胺吸附分子很容易发生表面催化偶联反应。实验测得的SERS谱峰与理论计算结果吻合,这说明对巯基苯胺的异常峰来自于p,p'-二巯基偶氮苯。同时,溶液的pH值对这样的光反应有明显的影响。

关键词: 对巯基苯胺; p,p'-二巯基偶氮苯; 表面增强拉曼光谱; 银; pH值

Abstract

Surface-Enhanced Raman spectroscopy (SERS) is one of the most important techniques in the studying of surface sciences as it has high sensitivity and can detect single molecule signals. By using the Surface-Enhanced Raman spectroscopy (SERS), we can carry on a series of studies on the structures and chemical reactions of molecules adsorbed on the surface of metal nanoparticles. P-Aminothiophenol (PATP) is one of the most important SERS probe molecules. When PATP adsorbs on the surface of Ag (or Au or Cu) nanoparticles, unusual Raman signals can be observed at $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, and $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$. Relevant researchers have large controversies on the nature of the abnormal SERS phenomenon. In previous studies, there reported three kinds of interpretations, such as photoinduced charge transfer mechanism, the benzene-benzoquinone isomerization, and charge tunnelling mechanism. Recently, the theoretical calculations from our research group showed that the nature of the unusual peaks come from the Raman signals of a new surface species, p,p'-Dimercaptoazobenzene (DMAB). The surface species is produced from surface catalytic coupling reaction of PATP adsorbed on Ag nanoparticles under the Raman laser irradiation.

Although our research group has demonstrated the conclusion from the theoretical and experimental evidences by synthesizing DMAB and measuring the SERS spectrum of DMAB adsorbed on the Ag electrode, some research groups still have doubt on the our reports. To demonstrate the previous reports with further evidences of theories and experiments, we propose further SERS evidence with isotopic labeled materials to testify the early reports. Our theoretical calculations support our mentaioned-above. Through comparing the relevant SERS spectra of deuterated p-Aminothiophenol (d4-PATP) and p,p'-Dimercaptoazobenzene (d8-DMAB) with d4-PATP and d8-DMAB adsorbed on Ag surfaces, we can distinguish the peaks come from the initial adsorbed species or DMAB produced by

surface catalytic coupling reaction.

This thesis combined with the theoretical calculation and the experimental studies including organic synthesis and SERS measurements of d4-PATP. With the relevant SERS characterizations of reactants, reaction intermediates and products such as p-Chloronitrobenzene (CNB), p-Nitrobenzenethiol (PNTP), PATP, deuterated p-Chloronitrobenzene (d4-CNB) and d8-DMAB, we find that the PATP facilyly undergoes surface catalytic coupling reaction in alkaline solution under general condition of acquisition SERS signals. The SERS peaks from experimental observation are in accord with that in theoretical calculations, where the unusual Raman signals should come from DMAB, a product of surface catalytic coupling reaction. Meanwhile, the pH value will enormously affect the photoreaction process.

Key Words: p-Aminothiophenol; p,p'-Dimercaptoazobenzene; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy; Silver; pH

第一章 绪论

二十世纪七十年代人们发现了表面增强拉曼散射 (SERS) [1-5] 现象。表面增强拉曼散射是吸附在特定金属表面上的分子的散射截面极大增强的现象 [6-8]。在一定条件下, 表面增强拉曼光谱可以用来检测单分子 [9-12], 这些单分子吸附在一个纳米粒子上或者不少于两个纳米粒子之间 [13-16]。表面增强拉曼光谱在研究固液界面吸附分子的取向和结构方面发挥了重要作用, 并且在微量分析 [17-20]、电化学和催化反应 [21, 22]、表面科学 [21]、纳米科学 [23-26] 和生物医学 [27-30] 等领域得到了广泛的应用。

§ 1.1 光的散射和表面增强拉曼光谱

光通过不均匀介质时部分光偏离原方向传播的现象叫做光的散射。光的散射分为弹性散射和非弹性散射。散射光的频率与入射光的频率相比没有发生变化的是弹性散射。弹性散射又分为瑞利 (Rayleigh) 散射和丁达尔 (Tyndall) 散射。散射光的频率与入射光的频率相比发生变化时为非弹性散射。非弹性散射包括布里渊 (Brillouin) 散射和拉曼 (Raman) 散射。C.V.Raman 在 1928 年用汞光源研究纯苯液体的光散射现象时发现, 散射光中除了存在与入射光频率相同的瑞利散射光外, 还存在很少一部分发生频率位移的光, 这一现象称之为拉曼散射 [31]。

拉曼散射是一个双光子光散射过程, 分为斯托克斯线 (Stokes) 和反斯托克斯线 (Anti-Stokes)。如果散射光的频率小于入射光的频率, 即光子将一部分能量转移给分子, 称为斯托克斯线 (Stokes)。反之, 如果激发出的光子从分子的振动中得到部分能量, 则称之为反斯托克斯线 (Anti-Stokes)。由于分子所产生的拉曼光谱其谱带的数目、位移的大小、强度以及形状都与分子的振动和转动能级密切相关, 所以拉曼散射可以用于鉴别分子或离子在表面的键合、构型和取向以及材料的表面结构 [8, 32, 33]。通常利用强度较强的斯托克斯线进行研究, 但是拉曼散射的强度只有瑞利散射强度的 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 倍, 所以当对数量极少的表面吸附物种进行拉曼光谱研究时, 常规的拉曼谱仪检测灵敏度不能满足需求 [34]。

1974 年 Fleishmann 使用电化学的方法在粗糙的银电极表面成功得到了单分子层吸附吡啶分子的拉曼信号 [1], 并且其信号随着电位的改变而发生变化。当时

他们认为这个信号的增强是来源于电极表面粗糙之后带来的表面面积的增大。但是在 1977 年的时候，Jeanmaire 和 Van Duyue 领导的研究组以及 Albrecht 和 Creighton 领导的研究组同时发现，仅仅由于表面面积的增大所引起的吸附分子的增多并不足以提供 10^6 倍的信号增强，其中有 $10^4 \sim 10^6$ 是异常增强，从此，他们发现这是一个与粗糙表面有关的增强效应，后来被称之为表面增强拉曼散射效应（Surface-Enhanced Raman Scattering，缩写为 SERS）。 10^6 倍的表面增强效应相当于把人们关心的表面单层分子的信号放大了 100 万倍，有效地避免了溶液中相同物种的干扰，从而能够成功得到表面分子信号。

在 SERS 研究的初期，只有金、银、铜三种金属和少数极不常用的碱金属（如锂、钠等）具有强的 SERS 效应。现在，SERS 的研究范围已经拓展到铂、铑、铁、钴、镍、钨、钼和铂铑合金，并且获得了具有代表性的表面分子和离子如 CO、H、O、Cl⁻、Br⁻、SCN⁻、CN⁻、吡啶、硫脲、苯并三氮唑和吡嗪的 SERS 信号^[35, 36]。目前，拉曼光谱在应用上已经有了很大的发展^[37-39]。

§ 1.2 表面增强拉曼散射增强机理

SERS 效应的体系非常复杂，很长一段时间，人们对引起表面增强拉曼散射效应的来源有很大争议。目前，人们基本达成一致意见，认为 SERS 的增强因素至少来源于三个方面^[40-43]，最常提到的是来自金属纳米粒子导带的电子所形成的表面等离子体（SPR），已经有大量的实验和理论方法来证明 SPR 的重要性并优化以及统一这些增强效应的来源。第二个贡献首先是在电化学现象中发现的，当电位改变时拉曼共振也会发生变化，观察到的共振产生的波长来源于分子与金属导带耦合产生的电荷转移（CT）^[44-48]。第三个贡献来自于吸附分子自身的共振。目前人们普遍接受的理论模型有两类，一类是物理增强（EM），另一类是化学增强（CE）。SERS 谱峰强度 I_{SERS} 常具有以下正比关系^[13, 49]：

$$I_{SERS} \propto \left| \vec{E}(\omega_0) \right|^2 \left| \vec{E}(\omega_s) \right|^2 \sum_f \left| (\alpha_{\rho,\sigma})_f \right|^2 \quad (1.1)$$

式中， $\vec{E}(\omega_0)$ 和 $\vec{E}(\omega_s)$ 分别为频率为 ω_0 的表面局域光电场强度和频率为 ω_s 的表面局域散射光电场强度； ρ 和 σ 分别为分子所处位置的激发光的电场方向和

Raman散射光的电场方向： $(\alpha_{\rho,\sigma})_{fi}$ 是某始态 $|i\rangle$ 经中间态 $|r\rangle$ 到终态 $|f\rangle$ 的极化率张量，可以表示为^[50]：

$$(\alpha_{\rho,\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \mu_{\rho} | r \rangle \langle r | \mu_{\sigma} | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \mu_{\sigma} | r \rangle \langle r | \mu_{\rho} | i \rangle}{\omega_{rf} + \omega_0 + i\Gamma_r} \right\} \quad (1.2)$$

式中， $\hbar\omega_{fi}$ 为终态和始态的能量差， μ_{ρ} 和 μ_{σ} 分别为入射和散射光跃迁算符， Γ_r 为态 r 的阻尼常数。

式(1.1) I_{SERS} 前半部分表明，入射与散射光的局域电场强度越大，Raman信号强度越大，这来源于物理增强机理的贡献，通常归因于电磁场增强(EM)机理^[8]。式(1.1)后半部分表明，体系极化率 $(\alpha_{\rho,\sigma})_{fi}$ 越大，则相应Raman信号的强度也越大，这是SERS化学增强(CE)机理的贡献^[32, 51]，它来源于分子与表面之间的化学作用，通过增大体系的极化率来增强分子的拉曼信号。

§ 1.2.1 电磁场增强机理(EM)

电磁场增强(EM, Electromagnetic mechanism的缩写)机理认为具有一定粗糙度的金属表面存在导带电子，这种电子类似于自由电子，它能够在入射光的照射下，使金属表面的电磁场得到很大的增强，拉曼散射强度与分子所接受的电场强度的四次方成正比。电磁场增强的因素主要包括以下几个效应^[52]：

表面等离子体共振(Surface plasma resonance, SPR)：该机理认为，当金属的介电常数具有负的实部的时候，结合一个小的虚部，金属就有可能形成表面等离子体(SPR)。当入射光激发产生表面等离子体时，金属表面的导带电子就会和表面等离子体发生共振。激发态的等离子体被认为是能差与激光频率匹配的较为离域的电子-空穴对所产生的激发态电子^[14]。在块状银上，此种共振发生在近紫外区域。对于金属纳米粒子而言，表面等离子体产生限域于纳米粒子表面附近。纳米粒子的形状对表面电磁场增强影响很大，现在关于如何控制纳米粒子形状和大小的研究已经很多了^[53-58]。当激光照射到金属纳米粒子表面时，激发产生表面等离子体。纳米粒子表面的局域电磁场以及拉曼散射信号得到改变，有的位置的拉曼散射因子增强达到 10^{14} - 10^{15} ，这称之为“热点”^[9, 10]。当分子处于“热点”位置时，能够通过表面增强拉曼散射手段进行单分子检测。表面等离子体共振随

着与表面距离的增加呈指数级衰减，作用范围达数纳米，是一种长程效应。

避雷针效应 (Lighting rod effect): 该效应发生在对金属表面进行粗糙处理的过程中。当粗糙过程中产生的金属表面的曲率半径越小，尖端处的电场力线越密集，相应的电磁场强度也会越强，产生的拉曼信号也会得到相应的放大。

镜像场作用 (Image field effect): 该模型假设发生表面增强拉曼散射的金属表面是一面非常理想的镜子，金属表面吸附的分子为振动偶极子，分子的振动偶极或者诱导偶极在镜面的另一侧（金属内）形成共轭的振动偶极子，该共轭的振动偶极子又会在金属表面形成镜像的光电场，从而增加使分子周围的电场得到增强。镜像场强度随距离的增加迅速降低（与距离的平方成反比例关系），是一种极短程效应。

虽然电磁场增强 (EM) 机理已经为大多数SERS研究者所接受，但是它并不能解释所有的SERS现象：(1) 一些分子的SERS谱峰的相对强度以及常规拉曼光谱的明显变化用电磁场增强机理无法解释，即使考虑了电磁场方向和吸附分子的取向选择；(2) 只有吸附分子以化学成键或与金属表面的原子形成表面络合物时才会产生相应的SERS信号；(3) 电化学体系中吸附分子的SERS强度与其所加的电极电位有很大的关系^[2, 59, 60]；(4) 即使在SERS活性基底相同，吸附的分子不同，产生的增强效应也非常不同，例如拉曼散射截面相同的CO和N₂^[7]。所以有些研究者化学增强作用在表面增强过程中不可忽视。

§ 1.2.2 化学增强机理 (CE)

化学增强 (CE, Chemical Enhancement的缩写) 机理在解释SERS增强机理的时候，采用了两种角度来建立模型。一种是表面吸附和吸附物种成键，即电荷转移模型^[61]；另一种是两者之间的相互作用，即活性位模型。

活性位模型认为只有吸附在金属表面 SERS 活性位的分子的拉曼散射信号才能得到增强，由于表面积上只有很少一部分是活性位，所以活性位模型所引起的增强只占拉曼信号增强的 10¹ 倍。

电荷转移模型是源自金属原子与吸附在其表面上的分子之间的电荷转移增强。电荷转移有两种方向，一种是金属到分子，另一种是分子到金属。实际过程中电荷转移发生的方向直接依赖于相关的金属Fermi能级的能量或者吸附分子的HOMO和LUMO能级的能量，金属到分子还是分子到金属取决于分子本身的特性

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库