烷基硫醇分子自组装研究进展

邓文礼　杨林静　王 琛　白春礼*
(中国科学院化学研究所, 北京 100080. * 联系人)

摘要　分子自组装在当今学术界已成为一项极有意义的研究课题. 从自组装的提出至今, 经过各国科学家和学者的不懈努力, 研究工作已取得了系列重要成果. 对自组装的发展史和自组装成膜的基本原理做了概要介绍, 对倍受关注的烷基硫醇的自组装进展进行了较详尽的评述, 并对该课题的研究现状和已取得的成就以及对自组装的发展与应用前景提出了新的见解.

关键词　烷基硫醇　自组装　研究进展

众所周知, 大多数烷基硫醇化合物具有难闻的气味, 正因为它们的特殊气味使得人们记住了这类物质. 自从自组装单分子膜成为一项有意义的研究课题, 愈来愈多的学者又开始重新认识、思考、研究这类化合物, 在此领域许多科学家已取得了重要进展并获得了一系列重大成果, 多数成果的论文发表在 Science, Nature, J Am Chem Soc 等刊物[1~45]. 具有如下结构通式 $HS(CH_2)_nX$ 的长链烷基硫醇在溶液中通过化学吸附在金属表面形成取向、有序、紧密排列的单分子膜, 这种膜具有晶态、液晶态或超晶格结构[1]. 本文对自组装的发展简史及烷基硫醇自组装研究进展进行简要评述.

1　自组装研究的发展简史

1.1　发展简史

自组装(Self_Assembly 简称 SA) 由 Bigelow[46] 及其合作者于 1946 年首先提出, 其基本原理由 Bigelow 的合作者 Zisman[47] 于 1964 年阐明, 用正十八烷基三氯硅烷 $OTS_C_{18}H_{37}SiCl_3$ 吸附在玻璃表面而形成的第一个自组装单分子膜(Self_Assembled Monolayers_SAMs) 由 Sagiv[48] 于 1980 年首先报道. 从此将自组装作为一种专门的成膜技术进行研究.

1.2　自组装成膜的基本原理

自组装成膜的基本原理是通过固_液界面间的化学吸附(表面化学反应) 进行的: 在表面活性剂的有机溶液中, 浸入某种表面物质的基片, 活性剂分子的反应基(头基) 与基片表面物质自动发生连续的化学反应, 在基片表面形成由化学键连接的取向、紧密排列的二维有序的单分子膜, 同层内分子间的作用力仍然为范德华力.

SA 成膜与众所周知的 LB 成膜最本质的区别在于: 前者属于化学吸附, 后者属于物理吸附, 其成膜过程如图 1 所示[17]. 表面活性剂分子在基片表面的化学吸附是一个放热过程, 从热力学角度分析它有利于膜的形成, 分子将尽可能多地与基片表面键合, 尽可能达到最紧密排列, 烷基链间的范德华力促使分子紧密排列.

2　烷基硫醇自组装研究的进展

1980 年后的 10 年间, 发表的有关自组装单分子膜的研究论文总数 30 余篇, 其中相当一部分工作由 Sagiv 及其同事完成, 研究内容主要集中在有机硅烷吸附在硅、二氧化硅或玻璃表面[48~55]. 除上述有机硅烷自组装体系以外, 又相继探索和建立了许多其他自组装体系, 例如烷基硫醇或烷基二硫醇在金、银、铜表面[1~45], 羧酸在银、铜、铝表面[56~71], 羟肟酸在金属氧

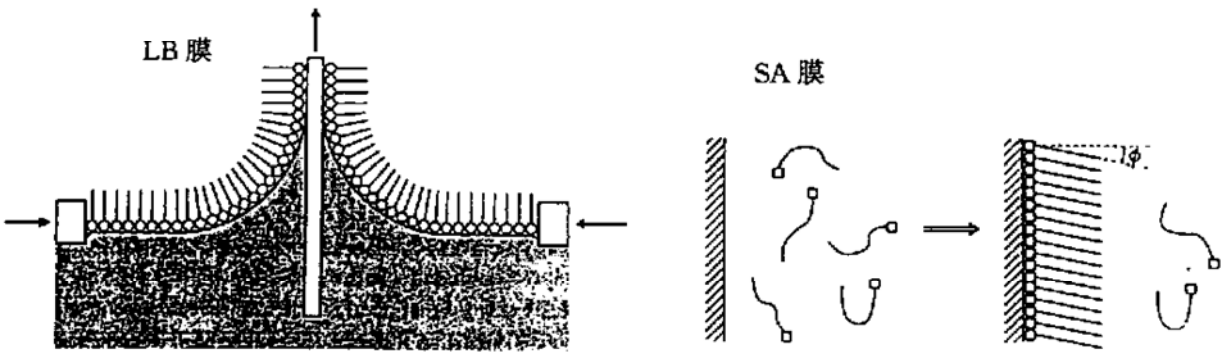

图 1 SA 和 LB 成膜示意图
图中夹角 Φ 随分子链和基片的不同而异

化物表面[72], 硫醇在砷化镓表面[73], 醇和胺在铂表面[74] 以及通过氢键缔合的超分子聚集体[75~82]. 在这些体系中, 烷基硫醇在金表面形成的单分子膜已被广泛而又深入地研究. 哈佛大学的 Whitesides 教授领导的实验室在自组装单分子膜、超分子化学和通过自组装形成超分子材料的研究中是最具代表性的研究小组[83]. 有趣的是在自组装单分子膜这一研究领域有关硫醇在金表面所形成的自组装单分子膜的研究论文数占发表论文总数的 70% 以上. 在研究自组装单分子膜时, 许多研究者惯于采用在云母或单晶硅表面镀金的方法制备基片, 他们基于如下三点考虑[1]: 首先, 金是一种相当惰性的金属, 它不易被氧化, 并且具有抗大气污染的作用; 其次, 在存在有其他许多功能团的情况下, 金与硫之间具有强烈的特殊相互作用形成单分子膜; 第三, 长链烷基硫醇在金表面能够形成紧密排列的晶态或液晶态单分子膜. 在金表面烷基硫醇自组装形成单分子膜, 硫醇分子的巯基与金之间通过极性共价键连接, 烷基硫醇在金表面的自组装具有如下特性: (1) 成膜速率越低, 膜的有序性越好; (2) 在溶液中, 烷基硫醇不易聚合, 成膜的条件容易控制; (3) 选择性愈高, 吸附的杂质愈少; (4) 在超高真空条件下, 采用蒸发镀膜的方法可以制备具有原子级平整度的基片. 影响分子自组装和单分子膜的品质的因素较多, 主要因素包括基片表面物质和表面的粗糙度、活性分子反应基团的活性和空间位阻、分子链的大小和极性、溶质的极性和溶液的浓度等. 自组装的速率受到多种因素的影响, 有温度、溶剂、溶液浓度、吸附分子的链长和基片物质的清洁程度等, 这些因素是相对容易控制的. 有的因素如界面反应的速率和单分子层吸附的可逆性是由系统本身决定的. 总之, 在 1990 年以前, 分子自组装研究的进展主要在于自组装概念的提出、基本原理的阐述和一系列自组装体系的探索和建立. 大多数研究工作涉及到多种物质的自组装单分子膜的制备, 膜的结构测定, 一些表面性质如粘附、摩擦、润湿性等的探讨, 膜的潜在应用.

自 1990 年以来, 在自组装单分子膜这一研究领域已取得了重要进展, 特别是扫描隧道显微镜(STM)[84] 和原子力显微镜(AFM)[85] 的发明及其同系列仪器侧向力显微镜(LFM)、磁力显微镜(MFM) 等的研制并广泛用于自组装单分子膜的研究工作, 研究进展迅猛且研究成果不断涌现[86~108]. 此外, 自组装、扫描探针显微术(SPM)、纳米加工和相关技术的完美结合, 创立了一个广泛而又独具魅力的研究领域, 这些成就表现在:

(1) 自组装机理[109~113]. 单分子膜的形成经历两步过程, 第一步从低密度气相态到低密度结晶岛的凝聚, 第二步结晶岛固相把基片表面完全覆盖而达到饱和时, 形成单分子膜的分子沿着膜表面法线方向发生重排使得所形成的膜经过相转移而形成紧密排列的单分子膜. 烷基

硫醇 $HS(CH_2)_nX$ 在金表面自组装机理研究的最新成果如图 2 所示[109].

(2) 高分辨图象[109~117]. 有机分子自组装单分子膜的具有分子或原子级分辨率的高分辨图象比较容易获得. 有机分子在金表面自组装单分子膜的高分辨 STM 图象如图 3 所示[109, 114].

(3) 自组装体系[118~157]. 有机分子自组装体系已扩展到分子聚集、聚合、复制以及通过氢键网络连接的超分子构筑.

(4) 膜的纳米结构和相关器件[158~163]. 自组装单分子膜的纳米结构和微畴结构已经确定, 采用自组装制备超分子材料和相关器件. 有机分子自组装超分子材料的纳米结构研究的最新成果之一如图 4 所示[159].

(5) 自组装的应用[164~178]. 分子自组装及相关技术已经用于生物化学、医学、材料科学、化学分离等领域.

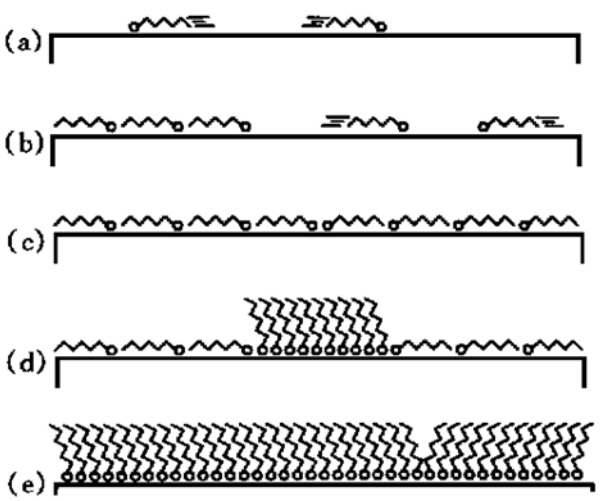

图 2　烷基硫醇在 Au(111) 上自组装机理
(a) 在很低覆盖度情况下硫醇则以高流动性晶格气相存在; (b) 在表面覆盖度临界值以上, 恒压晶格气相时, 解吸相岛、分子沿轴线排列、多相成核和生长达平衡; (c) 表面解吸相覆盖达饱和; (d) 在解吸相畴界, 通过高密度岛的成核, 表面进行侧压诱导的固_固相转移; (e) 解吸相到表面达到饱和时, 高密度岛生长

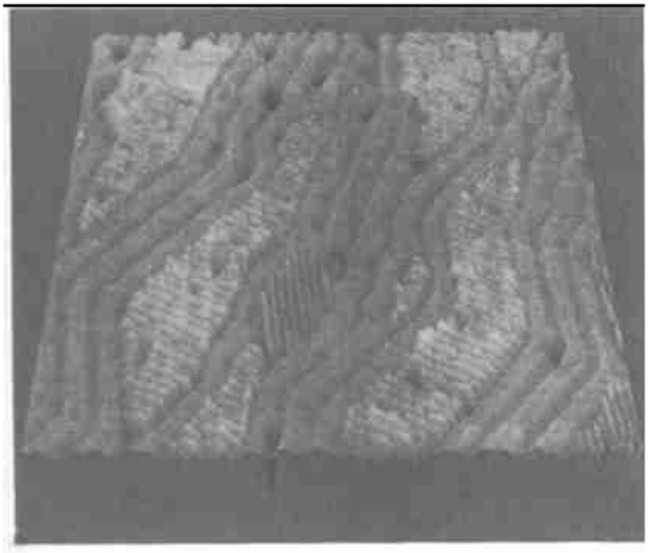

图 3　烷基硫醇在 Au(111) 上自组装单分子膜的 STM 图象

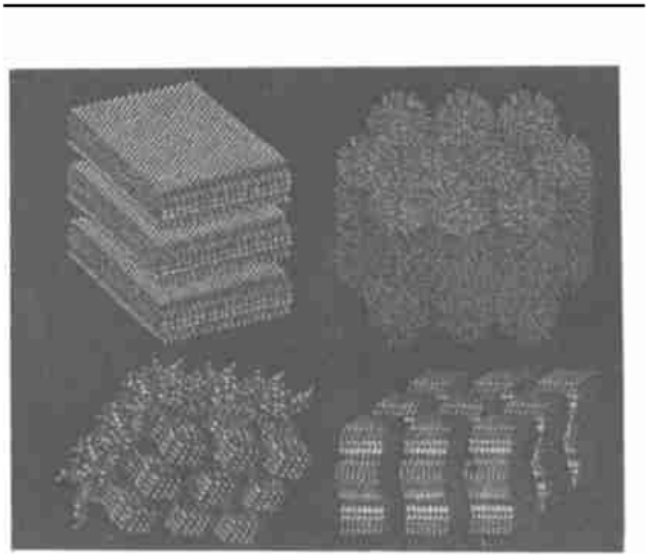

图 4　通过自组装形成的超分子体系的纳米结构

(6) 新技术方法的诞生[179~186]. 化学力显微学(CFM) 概念的提出, 力滴定方法的提出和建立.

显然, 烷基硫醇在自组装单分子膜的研究中扮演了重要角色, 在大多数情况下起着不可替代的作用. 正是烷基硫醇使得自组装单分子膜的研究内容丰富多彩. 烷基硫醇和烷基二硫醇具有显著的特征, 例如 $HS(CH_2)_nX$(X= SH, OH, COOH, NH_2 等) 分子含有两个活性基团, 此外分子链可以含有烯双键 —CH= CH —、炔三键 —C ≡C —、偶氮 —N= N —基、共轭烯键 —CH= CH —CH= CH —、共轭炔键 —C ≡C —C ≡C —和其他特殊功能团. 在分子自组装时,

单分子膜形成后分子链的活性尾基X可以继续与其他物质反应,所以烷基硫醇起到的作用相当于"多功能桥"(MFB). 如果分子链含有不饱和功能团如—C≡C—、—CH= CH—、—C≡C—C≡C—、—CH= CH—CH= CH—,单分子膜可以聚合成网状聚合物. 事实上,自从1990年以来,自组装研究的进展迅速,值得一提的是在最近两三年,自组装的研究突飞猛进. 除了已取得的成就外,许多新的重大成果不断涌现,这些成果包括自组装单分子膜微结构的测定、成膜的动力学过程和机理、超分子自组装体系、微传感器的诞生和应用、交叉技术的出现等.

超导材料和足球分子C_{60}及其衍生物具有重要的科学价值和潜在的应用前景这是人所共知的事实. 令人兴慰的是烷基硫醇类物质愈已引起科学家们的关注. 烷基硫醇与超导材料和C_{60}衍生物相比,前者具有如下显著特征. 第一,烷基硫醇的组成元素有C、H、S、O、N等,化合物属于共价键物质. 此外,由于烷烃链的异构化,化合物的种数比超导材料和C_{60}衍生物多得多. 第二,通过分子自组装形成的膜可以是单层、多层、甚至三明治式夹心结构,膜具有晶态、液晶态或超晶格结构. 第三,形成单分子膜的分子可含有各种功能团,如—SH、—OH、—COOH、—NH_2、—CH= CH—、—C≡C—等,设计的分子易于合成. 第四,烷基硫醇及其单分子膜是稳定的,且价格便宜. 自组装单分子膜在生物传感器[187],生物仿生[188],微电子学、光学、微电子机械系统、显示、催化和电化学[189~197],化学传感器、光学器件和润滑剂[198],微接触印刷、微电量传感器和分子主_客体识别[199~201]等许多方面具有潜在的应用. 它们在如下领域也具有重要的科学意义和应用前景: (1) 对科学研究本身的贡献,特别是对自组装、超分子化学、电化学、生物化学、分子生物学、医学、材料科学等的贡献,许多新的科学概念和原理将被提出和建立; (2) 为有机合成指明了新的方向并开辟了新的领域,人们可以较容易地设计并合成具有特殊功能团和特定结构的化合物; (3) 在分子器件和相关技术如单分子元件、分子开关、分子电路、分子嫁接、分子传感器等方面起重要作用. 在不远的将来,分子机器将被发明和制造,如果分子机器被发明和制造出来,它将对人类作出巨大贡献; (4) 它将推动纳米制造技术和扫描探针显微术(SPM)包括扫描隧道显微术(STM)、原子力显微术(AFM)、侧向力显微术(LFM)、磁力显微术(MFM)、化学力显微术(CFM)等的发展.

3 烷基硫醇自组装研究的展望

总而言之,烷基硫醇及其自组装单分子膜在科学研究和应用中,并不亚于超导材料、C_{60}及其衍生物. 在下个世纪,将会取得突破性进展,特别是在纳米制造、分子器件、分子生物学、生物化学和环境保护等领域. 如果在分子自组装及其相关领域的研究给予足够的投资,取得突破的速度将会更快,取得的成就将会更辉煌,获得的效益将会更大,培养出的科学家将会更多. 一个五彩缤纷的世界将会呈现在您眼前.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19634010)、中国科学院"九五"重大项目基金和中国博士后科学基金资助项目.

参 考 文 献

1 Bain C D, Troughton E B, Tao Y T, et al. J Am Chem Soc, 1989, 111: 321
2 Laibinis P E, Whitesides G M, Allara D L, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113: 7 152
3 Abbott N L, Rolison D R, Whitesides G M. Langmuir, 1994, 10: 2 672

4 Abbott N L, Gorman C B, Whitesides G M. Langmuir, 1995, 11: 16
5 Bain C D, Evoil J, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1989, 111: 7 155
6 Bain C D, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1989, 111: 7164
7 Laibinis P E, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1992, 114: 1 990
8 Laibinis P E, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1992, 114: 9 022
9 Lopez G P, Biebuyck H A, Harter R, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115: 10 774
10 Grosdemange C P, Simon E S, Prime K L, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113: 12
11 Troughton E B, Bain C D, Whitesides G M, et al. Langmuir, 1988, 4: 365
12 Bain C D, Whitesides G M. Langmuir, 1989, 5: 1 370
13 Abbott N L, Folkers J P, Whitesides G M. Science, 1992, 257: 1 380
14 Laibinis P E, Graham R L, Biebuyck H A, et al. Science, 1991, 254: 981
15 Bain C D, Whitesides G M. Science, 1988, 240: 62
16 Laibinis P E, Bain C D, Whitesides G M. J Phys Chem, 1991, 95: 7 071
17 Deng W L, Ph D Dissertation, University of Electronic Science and Technology of China, 1995
18 Deng W L, Yang D B, Fang Y, et al. Science in China, Ser B, 1996, 39: 225
19 Bain C D, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1988, 110: 3 665
20 Bain C D, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6 560
21 Bain C D, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1988, 110: 5 897
22 Bain C D, Whitesides G M. J Phys Chem, 1989, 93: 1 670
23 Bain C D, Biebucyck H A, Whitesides G M. Langmuir, 1989, 5: 723
24 Strong L, Whitesides G M. Langmuir, 1988, 4: 546
25 Whitesides G M, Laibinis P E. Langmuir, 1990, 6: 87
26 Porter M D, Bright T B, Allara D L, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109: 3 559
27 Nuzzo R G, Fusco F A, Allara D L. J Am Chem Soc, 1987, 109: 2 358
28 Sellers H, Ulman A, Shnidman Y, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115: 9 389
29 Miller C, Gratzel M. J Phys Chem, 1991, 95: 5 225
30 Ulman A, Eilers J E, Tillman N. Langmuir, 1989, 5: 1 147
31 Chidsey C E D, Loiacono D N. Langmuir, 1990, 6: 682
32 Offord D A, John C M, Griffin J H. Langmuir, 1994, 10: 761
33 Guo L H, Facci J S, McLendon G, et al. Langmuir, 1994, 10: 4 588
34 Ulman A, Evans S D, Shnidman Y, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113: 1 499
35 Nuzzo R G, Dubois L H, Allara D L. J Am Chem Soc, 1990, 112: 553
36 Dubois L H, Zegarski B R, Nuzzo R G. J Am Chem Soc, 1990, 112: 570
37 Zhong C J, Porter M D. J Am Chem Soc, 1994, 116: 11 616
38 Nuzzo R G, Allara D L. J Am Chem Soc, 1983, 105: 4 481
39 Li T T T, Weaver M. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6 107
40 Li T T T, Weaver M. J Am Chem Soc, 1984, 106: 1 233
41 Finklea H O, Avery S, Lynch M, et al. Langmuir, 1987, 3: 409
42 Chidsey C E D, Liu G Y, Rowntree P, et al. J Chem Phys, 1989, 91: 4 421
43 Chidsey C E D, Bertozzi C R, Putvinski T M, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4 301
44 Walczak M M, Chung C, Stole S M, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113: 2 370
45 Shi X B, Caldwell W B, Chen K M, et al. J Am Chem Soc, 1994, 116: 11 598
46 Bigelow W C, Pickett D L, Zisman W A. J Colloid Sci, 1946, 1: 513
47 Zisman W A. Adv Chem Ser, 1964. 43: 1
48 Sagiv J. J Am Chem Soc, 1980, 102. 92

49 Wasserman S R, Whitesides G M, Tidswell I M, et al, J Am Chem Soc, 1989, 111: 5 852
50 Maoz R, Sagiv J. J Colloid Interface Sci, 1984, 100: 465
51 Gun J, Iscovici R, Sagiv J. J Colloid Interface Sci, 1985, 101: 201
52 Gun J, Sagiv J. J Colloid Interface Sci, 1986, 102: 457
53 Wasserman S R, Tao Y T, Whitesides G M. Langmuir, 1989, 5: 1 074
54 Netzer L, Sagiv J. J Am Chem Soc, 1983, 105: 674
55 Li D Q, Swanson B I, Robinson J M, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115: 6 975
56 Timmons C O, Zisman W A. J Phys Chem, 1965, 69: 984
57 Golden W G, Snyder C D, Smith B. J Phys Chem, 1982, 86: 4 675
58 Allara D L, Nuzzo R G. Langmuir, 1985, 1: 45
59 Allara D L. Nuzzo R G. Langmuir, 1985, 1: 52
60 Chen S H, Frank C. Langmuir, 1989, 5: 978
61 Schlotter N E, Porter M D, Bright T B, et al. Chem Phys Lett, 1986, 132: 93
62 Chau L K, Poter M D. Chem Phys Lett, 1990, 167: 198
63 Allara D L, Atre S V, Ellinger C A, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113: 1 852
64 Samant M G, Brown C A, Gordon J G. Langmuir, 1993, 9: 1 082
65 Smith E L, Porter M D. J Phys Chem, 1993, 97: 8 032
66 King D E, Czanderna A W, Spaulding D. J Vac Sci Technol A, 1993, 11: 180
67 Tao Y T. J Am Chem Soc, 1993, 115: 4 350
68 Tao Y T, Lee M T, Chang S C. J Am Chem Soc, 1993, 115: 9 547
69 Tarlov M J, Bowden E F. J Am Chem Soc, 1991, 113; 1 847
70 Kim T, Crooks R M, Tsen M, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3 963
71 Laininis P E, Hickman J J, Wrighton M S, et al. Science, 1989, 245: 845
72 Folkers J P, Gorman C B, Laibinis P E, et al, Langmuir, 1995, 11: 813
73 Sheen C W, Shi J X, Martensson J, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114: 1 514
74 Troughton E B. Langmuir, 1988, 4: 365
75 Seto C T, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1990, 112: 6 409
76 Zerkowski J A, Seto C T, Wierda D A, et al, J Am Chem Soc, 1990, 112: 9 025
77 Seto C T, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1991, 113: 712
78 Yang J, Fan E, Geib S J, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115: 5 314
79 Seto C T, Mathias J P, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1993, 115: 1 321
80 Seto C T, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1993, 115: 905
81 Seto C T, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1993, 115: 1 330
82 Piguet C, Hopfgartner G, Bocquet B, et al. J Am Chem Soc, 1994, 116: 9 092
83 Papers published by Whitesides and his co_workers in Science, Nature, J Am Chem Soc, Langmuir, J Phys Chem, J Chem Phys, Adv Mater, etc. are more than 200 by the end of Auguest, 1997
84 Binning G, Rohrer H. Surf Sci, 1983, 126: 236
85 Binnig G, Gerber C F, Gerber Ch. Phys Rev Lett, 1986, 456: 930
86 Widrig C A, Alves C A, Porter M D. J Am Chem Soc, 1991, 113: 2 805
87 Alves C A, Smith E L, Porter M D. J Am Chem Soc, 1992, 114: 1 222
88 Pan J, Tao N, Lindsay S M. Langmuir, 1993, 9: 1 556
89 Shi X B, Caldwell W B, Chen K, et al. J Am Chem Soc, 1994, 116: 11 598
90 Poririer G E, Tarlov M J. Langmuir, 1994, 10: 2 853
91 Stranick S J, Kamna M M, Krom K R, et al. J Vac Sci Technol B, 1994, 12: 2 004
92 Schott J H, Yip C M, Ward M D. Langmuir, 1995, 11: 177

93 Heinz R, Rabe J P. Langmuir, 1995, 11: 506
94 Kawaski M, Ishii H. Langmuir, 1995, 11: 832
95 Wilbur J L, Biebuyck H A, MacDonald J C, et al. Langmuir, 1995, 11: 825
96 Liu G Y, Salmeron M B. Langmuir, 1994, 10: 367
97 Schonenberger C, Sondag_Huethorst J A M, Jorritsma J, et al. Langmuir, 1994, 10: 611
98 Poirier G E, Tarlov M J, Rushmer H F. Langmuir, 1994, 10: 3 383
99 Okusa H, Kurihara K, Kunitake T. Langmuir, 1994, 10: 3 566
100 Dunaway D J, McCarley R L. Langmuir, 1994, 10: 3 598
101 Delamarche E, Michel B, Kang H, et al. Langmuir, 1994, 10: 4 103
102 Sprik M, Delamarche E, Michel B, et al. Langmuir, 1994, 10: 4 116
103 Delamarche E, Michel B, Gerber C, et al. Langmuir, 1994, 10: 2 869
104 Magonov S N, Zonnchen P, Rotter H, et al. J Am Chem Soc, 1993, 115: 2 495
105 Haussling L, Michel B, Ringsdorf H, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30: 569
106 Groppel M, Roth W, Elbel N, et al. Surf Sci, 1995, 323: 304
107 Yan S L, Kim Y G, Itaya K. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7 795
108 Dhirani A A, Zehner R W, Hsung R P, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3 319
109 Poirier G E, Pylant E D. Science, 1996, 272: 1 145
110 Jung T A, Schlittler R R, Gimzewski J K. Nature, 1997, 386: 696
111 Berger R, Delamarche E, Lang H P, et al. Science, 1997, 276: 2 021
112 Badia A, Cuccia L, Demers L, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2 682
113 Buscher C T, McBranch D, Li D Q. J Am Chem Soc, 1996, 118: 2 950
114 Chiang S. Science, 1996, 272: 1 123
115 Larsen N B, Biebuyck H, Delamarche E, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 3 017
116 Lin W, Lee T L, Lyman P F, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2 205
117 Yan S L, Kim Y G, Itaya K. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7 795
118 Zimmerman S C, Zeng F, Reichert D E C, et al. Science, 1996, 271: 1 095
119 Kim T, Chan K C, Crooks R M. J Am Chem Soc, 1997, 119: 189
120 Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, et al. Science, 1997, 276: 923
121 Magnussen O M, Ocko B M, Deutsch M, et al. Nature, 1996, 384: 250
122 Bowden N, Terfort A, Carbeck J, et al. Science, 1997, 276: 233
123 Miller S A, Luo H, Pachuta S J, et al. Science, 1997, 275: 1 447
124 Maoz R, Mattis S, Dumasi E, et al. Nature, 1996, 384: 150
125 Russell V A, Evans C C, Li W, et al. Science, 1997, 276: 575
126 Jennings G K, Laibinis P E. J Am Chem Soc, 1997, 119: 5 208
127 Stang P J, Persky N E, Manna J. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4 777
128 Tirumala S, Daris J T. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2 669
129 Kleppinger R, Lillya C P, Yang C. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4 097
130 Nakamura K, Sheu C, Keating A E, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4 321
131 Hillmyer M A, Lipic P M, Hajduk D A, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2 749
132 Balagursamy V S K, Ungar G, Percec V, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 1 539
133 Aronoff Y G, Chen B, Lu G, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 259
134 Endo K, Ezuhara T, Koyanagi M, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 499
135 Shetly A S, Fischer P R, Stork K F, et al. J Am Chem Soc, 1996, 11: 9 409
136 Whiteford J A, Lu C V, Stang P J. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2 524
137 Schunherv H, Kremer F J B, Kumar S, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 13 051

138 Lo R K, Ritchie J E, Zhao J P, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11 295
139 Li Z, Zhao W, Liu Y, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 10 892
140 Percec V, Johnasson G, Ungar G, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 9 855
141 Manna J, Whiteford J A, Stang P J, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 8 731
142 Delnoye D A P, Sijbesma R P, Vekemans J A J M, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 8 717
143 Feldheirm D L, Grabar K C, Natan M J, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7 640
144 Murakami H, Watanabe Y, Nakashima N. J Am Chem Soc, 1996, 118: 4 484
145 Gerdy J J, Goodard ⑨⑭W A. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3 233
146 Dhirani A A, Zehner R W, Hsang R P, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3 319
147 Huisman B H, Rudhevich D M, Veggel F C J M, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3 523
148 Cheng J, Szabo G S, Tossell J A, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 680
149 Zhou Y, Bruening M L, Bergbreiter D E, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 3 773
150 Garrell R L, Chadwick J E, Severance D L, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117: 11 563
151 Dishner M H, Hemminger J C, Feher F J. Langmuir, 1997, 13: 2 318
152 Schoer J K, Crooks R M. Langmuir, 1997, 13: 2 323
153 Yang D F, Wilde C P, Merin M. Langmuir, 1997, 13: 243
154 McDermott M T, Green J B D, Porter M D. Langmuir, 1997, 13: 2 504
155 Poirier G E. Langmuir, 1997, 13: 2 019
156 Bhatia R, Garrison B J. Langmuir, 1997, 13: 765
157 Bar G, Rubin S, Parikh A N, et al. Langmuir, 1997, 13: 373
158 Andres R P, Bein T, Dorogi M, et al. Science, 1996, 272: 1 323
159 Stupp S I, LeBonheur V, Walker K, et al. Science, 1997, 276: 384
160 Terfort A, Bowden N, Whitesides G M. Nature, 1997, 386; 162
161 Yoo M I, Fulton T A, Hess H F, et al. Science, 1997, 276: 579
162 Kolb D M, Ullmann R, Will T. Science, 1997, 275: 1 097
163 Lin W B, Lin W P, Wong G K, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 8 034
164 Spector M S, Schnur J M. Science, 1997, 275: 791
165 Radler J O, Koltover I, Salditt T, et al. Science, 1997, 275: 810
166 Aksay I A, Trau M, Manne S, et al. Science, 1996, 273; 892
167 Wirth M J, Fairbank R W P, Fatunmbi H O. Science, 1997, 275: 44
168 Lasic D D, Strey M, Stuart H C A, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 832
169 Aggeli A, Bell M, Boden N, et al. Nature, 1997, 386: 259
170 Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, et al. Nature, 1996, 382: 607
171 Potera C. Science, 1997, 276: 1 499
172 Han W H, Lindsay S M, Dlakic M, et al. Nature, 1997, 386; 563
173 Arnold P A, Shelton W R, Benson D R. J Am Chem Soc, 1997, 119: 3 181
174 Word L L, Cheng S S, Edmiston P L, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 571
175 Yu Y C, Berndt P, Tirrell M, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 12 515
176 Firestone M A, Shank M L, Sligar S G, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 9 033
177 Deng L, Mrksich M, Whitesides G M. J Am Chem Soc, 1996, 118: 5 136
178 Potera C, Science, 1997, 276: 1 499
179 Frisbie C D, Rozsnyai L F, Wrighton M S, et al. Science, 1994, 265; 2 071
180 Noy A, Frisbie C D, Rosznyai L F, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7 943
181 Green J B, McDermott M T, Porter M D, et al. J Phys Chem, 1995, 99: 10 960

Markov 骨架过程

侯振挺　刘再明　邹捷中　李学伟④
(　长沙铁道学院科研所, 长沙 410075;　④北方交通大学经济学院, 北京 100044)

摘要　引入了一类新的随机过程——Markov 骨架过程: 在一系列随机时刻具有 Markov 性. 它包括诸如最小 Q 过程, Doob 过程, 一阶 Q 过程, 半 Markov 过程[1], 逐段决定的 Markov 过程[2], 以及 $GI/G/1$ 排队系统的输入过程、队长、等待时间等为其特例. 首先, 文中给出了 Markov 骨架过程的一维分布所满足的向前和向后方程、正则性判定准则、及 n 维分布的计算公式. 接着, 研究了 Markov 骨架过程的 3 个特例: (H, G, Π)-过程、逐段决定的 Markov 骨架过程以及马氏型 Markov 骨架过程. 最后, 一展 Markov 骨架过程的广阔应用前景.

关键词　马氏骨架　马氏骨架过程　(H, Q)-过程　正规马氏骨架过程

自从 1905 年俄国 Markov 提出 Markov 链以来, 随机过程的各种模型不断出现, 并从各种角度加以研究. 到目前为止, 随机过程的研究可大致分成两大类: 一类是描述事物渐变或曰量变的本质上属于轨道光滑的连续过程, 另一类是描述突变或曰质变的轨道间断的跳过程. 然而事物的发展总是由量变到质变, 再由质变到量变的两种变化重复交替过程. 为此, 不少学者一再强调, 应当注意轨道既有光滑段又有间断点的混合型过程的研究, 也就是要把两类过程混在一起加以考察. 最近我们提出了具有马氏骨架的随机过程(也称为量变质变过程, 或 QN-QL 过程) 的概念, 并加以研究. 粗略的说, 这类过程是: 具有一列有 Markov 性的跳跃点(不排

182　Han T, Williams J M, Beebe Jr T P. Anal Chim Acta, 1995, 307: 365
183　Thomas R C, Houston J E, Crooks R M, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3 830
184　Akari S, Horn D, Keller H, et al. Adv Mater, 1995, 7: 549
185　Sinniah S K, Steel A B, Miller C J, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118: 8 925
186　Vezenov D V, Noy A, Rozsnyai L F, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 2 006
187　Haussling L, Knoll W, Ringsdorf H, et al. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46: 145
188　DiMilla P A, Folkers J P, Biebuyck H A, et al. J Am Chem Soc, 1994, 116: 2 225
189　Tu J K, Talghader J J, Hadley M A, et al. Electron Lett, 1995, 31: 1 448
190　Aviram A, Molecular Electronics: Science and Technology, New York: American Institute of Physics, 1992
191　Ashkin A, Dziedzic J M. Science, 1987, 235: 1 517
192　Svoboda K, Block S M. Annu Rev Biophys Biomol Struct, 1994, 23: 247
193　Kim E, Whitesides G M, Lee L K, et al. Adv Mater, 1996, 8: 139
194　Berggren K K, Bard A, Wilbur J L, et al. Science, 1995, 269: 1 255
195　Li D, Ratner M A, Marks T J, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112: 7 389
196　Bard A J. J Phys Chem, 1993, 97: 7 147
197　Harrison D J, Fluri K, Chiem N, et al. Sensors and Actuators B Chemical, Vol. B33(Middelhoek S, Cammann K eds), Amsterdam: Elsevier, 1996. 105
198　Swalen J D, Allara D L, Andrade J D, et al. Langmuir, 1987, 3: 932
199　Kumar A, Biebuyck H A, Whitesides G M. Langmuir, 1994, 10: 1 498
200　Hickman J J, Ofer D, Laibinis P E, et al. Science, 1991, 252: 688
201　Schierbaum K D, Weiss T, Thoden van Velzen E U. Science, 1994, 265: 1 413

(1997-10-08 收稿)