

子材料,实现电子和空穴在两边具有相等的注入速率不是一件简单的事,因为很难同时使低功函数电极及高功函数电极与导带和价带相匹配,因此电极的制作是相当重要的,一般利用电极和有机界面的势垒来控制载流子的注入。

4 有机及高分子薄膜电致发光展望及存在的问题

有机及高分子薄膜电致发光具有低电压、高亮度、高效率,制作工艺简单等优点,可制成大面积显示屏,因而它成为平板显示的重要候选者而受到广泛重视。目前研究进展来看,应该说亮度、效率和全色性上都超过了无机电致发光。现在唯一最大的问题就是寿命不够,当前,很多科学家把研究的重点转移到改进稳定性上并已取得重要进展。在最近(1994年10月)1994国际电致发光会议上,美国柯达公司的C. W. Tang^[9]报告已得到高亮度、高效率、高稳定性的有机薄膜器件,对于稳定性,他坚定地说“no problem”。英国剑桥的J. H. Burroughes^[10]小组也宣布得到具有很好稳定性的polymer。看来,稳定性的解决将是指日可待的

事情,一旦稳定性得到解决,有机及高分子薄膜电致发光将前程无量。

目前,有机及高分子电致发光薄膜正象当年的液晶,尽管尚有一些困难,但由于它的明显优势及大量的科研投入,这些问题迟早能得到解决。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 913.
- [2] C. W. Tang, S. A. Van Slyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 3610.
- [3] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 1489.
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, et al., *Nature*, **347**(1990), 539.
- [5] Y. Ohmori, M. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), L1945.
- [6] C. Hosokawa, N. Kawasaki, S. Sakamoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1991), 2500.
- [7] Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, Xu. Shaohong et al., *Chines. Phys. Lett.*, to be published.
- [8] Y. Ohmori, A. Fuji, M. Uchida et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1871.
- [9] C. W. Tang, Digest of 1994 International Workshop on Electroluminescence, Beijing, China, Oct. 10—12, 1994, 33
- [10] D. D. C. Bradley, Digest of 1994 International Workshop on Electroluminescence, Beijing, China, Oct. 10—12, 1994, 29.

无机介孔固体制备及其在纳米科技中的应用¹⁾

邹炳锁 解思深

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘要 由于量子限域和介电限域效应,固体纳米结构具有显著异于体相的量子特性,无机介孔固体作为周期性纳米结构的载体近年来备受注目。本文综述了无机介孔固体的制备、表征、及其在纳米微结构设计中的应用,对最近的进展包括其在光子学、光电子学领域的材料设计、功能和应用进行了系统的分析。

关键词 无机介孔固体,最新进展,光子学新材料

1) 1994年8月1日收到初稿,1995年4月10日收到修改稿。

Abstract Nanostructures have significant quantum properties in contrast to the bulk phase due to quantum confinement and dielectric confinement effects. Recently, mesoporous materials, as the carrier of periodical nanostructures, have attracted much attention. We review the preparation, characterization and applications of nanostructures, analyse recent developments including their potential as optoelectronic or photonic materials and devices.

Key words mesoporous materials, recent advances, new photonic materials

近年来国际上纳米材料科学和应用的研究非常活跃, 主要是由于它在纳米尺寸效应和界面效应占据主导地位时表现出了显著异于体相的物理和化学性质, 很多情况下表现出量子尺寸效应, 如单电子充放电^[1]、能级量子化^[2]、超顺磁性^[3]、三阶光学非线性响应增强^[4]、介观超辐射增强^[5]等, 因而被认为是 21 世纪的新材料。

从物理上讲, 纳米科技研究的是介于微观和宏观间的现象, 需要扫描隧道显微镜 (STM) 等价格高而操作难度也大的精密设备。但化学法制备量子限域纳米结构微粒更具有简便、快捷、规模可控、粒度分布窄、成分可控等特点。现纳米科技已形成了纳米物理学、纳米化学、纳米生物学、纳米电子学、纳米材料科学等多学科交叉的研究领域, 在可预见的将来, 量子电子学、非线性光学、光子学、化学选择传感、信息存储与处理、超导、电磁学等领域均可从中获益。其中纳米化学中占据很大内涵的就是化学方法合成各种各样纳米尺度的材料^[6]与纳米物理从体相或表面出发相反, 化学家总是试图从原子分子出发制纳米材料, 为实现纳米结构在电子的、光学的和信息处理系统中的应用, 化学家们梦想着能够把单个纳米微粒置于适当相关的有序阵列中, 其化学手段包括注模或导向法。前者如可利用纳米刻蚀技术在平面基板上形成空间规则分布的化学活性点, 然后再于其上定点选择合成纳米尺度^[7]客体结构; 后一方法是利用具有完整周期性、有单一尺寸和形状通道(层或微孔空间)的晶体材料进行主客体嵌入化学制备^[8], 也许可叫做固体微结构内的内延生长(相对于外延生长)^[9], 这一方面的工作即本文想要介绍的内容。

1 无机介孔固体 (inorganic mesoporous solids)

希腊词头“meso”的含义为“介于、中间”, 根据 IUPAC 的定义, 介孔固体的孔径在 2—50 nm 之间(见图 1)。众所周知的大孔固体有多孔凝胶和多孔玻璃, 由于其无定形结构, 它们一般拥有比较宽的孔径分布, 其典型应用是在分离科学如色谱技术或作为催化剂载体。微孔固体即指沸石及类似化合物^[10], 沸石是带孔的具有三维周期性骨架结构的硅酸铝; 而类似化合物是指具有类似结构但化学成分不同的物质如磷酸铝, 它们都具有非常窄的孔径分布(见图 1), 此点非常重要, 因为这些孔过去用于分子的选择性吸收、筛分和催化, 近期被用于纳米尺度客体的内延生长, 制备各种功能材料。

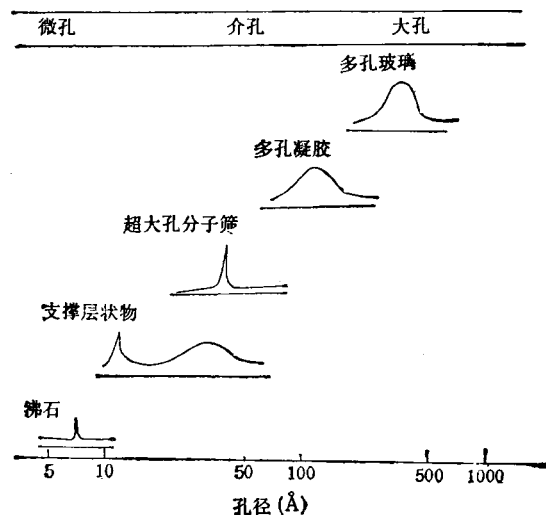


图 1 不同孔径材料的孔径分布示意简图

沸石及相关化合物(微孔固体)的优异特性

物理

使它们在过去二十年间成为固态化学的最重要的研究领域^[11], 限制其应用的主要缺点是其有限的孔径尺寸, 使大的分子客体难于参与其中的分子选择过程。但目前分子筛作为功能材料模体或载体的应用地位已被确立, 迫切需要具有大于 X/Y- 沸石的孔径 (7 Å) 或通道的无机介孔固体, 实际上仅化学化工方面的应用就足以产生巨大的需求, 如重油裂解, 水中痕量的毒性氯化二苯基物的吸收, 生物有机化学模拟如酶固定化反应或有机化学电子转移链等。孔径增大使处理更大的分子或基团成为可能, 大多数情况下几十 Å 的孔径就可以了, 许多物质就是在此范畴内产生量子尺寸效应, 这也是 1992 年 4 月在 Sintra (葡萄牙) 召开的 NATO 高级研讨会所定义的孔径范畴^[12]。

与微孔化学相比, 介孔化学还很不成熟, 主要有两个合成渠道: 其一是利用水热法的延伸, 来合成较大孔径的固体, 但目前成绩还有限; 另一种方法是将各种层状化合物如粘土等物质用特定大小的支架支撑起来, 形成介孔, 见图 2。这方法常用的材料有粘土、层状的双氢氧化物, 四价金属的磷酸酯等。

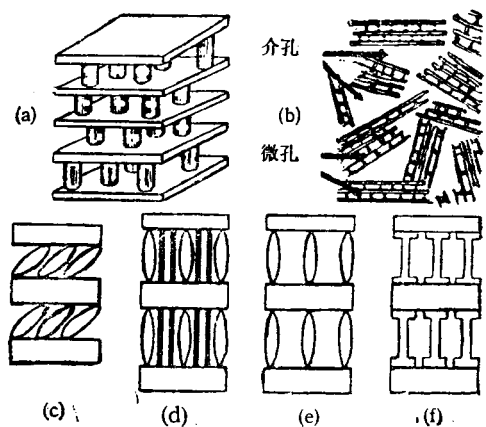


图 2 支撑型层状物的微观结构简图^[13]

1.1 层状物的支撑法^[13]

粘土一般以三层的叠层硅酸盐形式存在, 叠层由两层四配位的原子包围一层八配位的原子构成, 整个结构带有负电荷, 来自于四配位 (Al^{3+} 、 Fe^{3+} 取代 Si^{4+}) 层或八配位 (Fe^{2+} 、 Mg^{2+}

取代 Al^{3+} , Li^{+} 取代 Mg^{2+}) 层的取代物, 其负电荷可用合适的支撑物离子来补偿, 如 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{8+}$, 此法大部分孔分布在 10—20 Å (见图 2), 但也有 20—100 Å 的孔径分布, 此乃介孔结构形成机制上的多样性造成的。

用支撑法来得到可控的介孔结构, 还包括 DIMOS 路线, 即直接用金属氧化物溶胶进行夹层化作支撑, 这样可把层间距扩大, 但也可能会导致球形微粒充满空间, 长形的微粒会在层间倾斜 [见图 2(c)], 解决此缺点需要利用合适的有机分子, 或带有一些基团规则排列以防其倾斜, 截止到目前, 此法仅对锆磷酸酯适用。

另一类是层状双氢氧化物 (LDH)^[14], 其结构是基于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite) 的层状结构, 如 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它又可叫阴离子粘土, 是阴离子交换剂, 而其它的分子筛沸石、还有粘土等都是阳离子交换剂。LDH 比粘土稳定性低, 除离子交换外, 还用于催化如吸附剂和制药, 它的真正化学还刚开始。

还有一类四价离子的磷酸盐 (酯) $M(\text{HP-O})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$ or Sn)^[15], M 和磷酸根位于层中, H 和 H_2O 位于层间, 这样可以用连有有机胺的物种如 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ 等^[16] 或有机磷酸 ($\text{HO}_3\text{P-R-PO}_3\text{H}$) 作支撑物, 这是个有前途的方法, 不过要提高稳定性, 以适合各种需要^[17]。最近已有报道磷酸锆 (α -zirconium phosphate) 塞入 NiO 团簇后具有铁磁性^[17]。

1.2 扩充分子筛类物质内孔的水热合成

最直接造出介孔物质的方法就是仍用水热法^[10], 提高其中导向剂或模板剂分子的尺寸, 以生成有较大孔径的周期性三维骨架结构, 或者进行骨架上的原子掺杂, 以改变其结构。但很长时间内, 作为天然矿物或人工合成的沸石 X/Y, 一直是具有最大孔径 12 Å 和 7 Å 窗口的硅铝分子筛, 这种情况一直到磷铝或磷砷氧化物分子筛的出现才改变^[10], 1988 年合成出的 VPI-5^[18], 是拥有直径 13 Å 的一维通道的六角排列结构 [见图 3(a)], 而 1991 年又合成出有

30 Å 直径的介孔磷铝分子筛 (cloverite) [见图 3(b)]^[19], 具有三维通道系统的骨架结构, 但是其孔径窗口上有 OH 基阻挡了部分空间, 仅留下 13 Å 的流动空间, 这就使它仍处于微孔区域内。在发现 cloverite 之后, Mobil 石油开发与发展公司的研究人员宣布发现了超大孔分子筛 MCM-41^[20], 其直径可以从 18—200 Å 之间调节, 与传统的分子筛一样, 它的孔径分布很窄。有一维通道(类似于 VPI-5); 有三维交叉通道的(类似于 cloverite) 介孔固体也可通过此法得到, 它们的孔径都可用 TEM 看到[见图 3(c)] 它们的发现填补了沸石类物质应用在介孔区的空白。这些材料的合成化学并不新颖, 只不过是水热法的延伸, 通常使用的导向剂(或称模板剂) 是十六烷基三甲基铵离子, 体积较大。就象传统的沸石类微孔物质, 它们晶体的骨架结构单元或带负电荷, 就象 $\{3_{\infty}\}[\text{AlSiO}_4]^-$ 或 $\{3_{\infty}\}[(\text{CoAl})\text{PO}_4]^-$, 或电中性, 就象 $[\text{AlPO}_4]\{3_{\infty}\}$ 和纯 SiO_2 成份, 其有机成份可以烧掉, 留下与灼烧前稍有变化的孔。

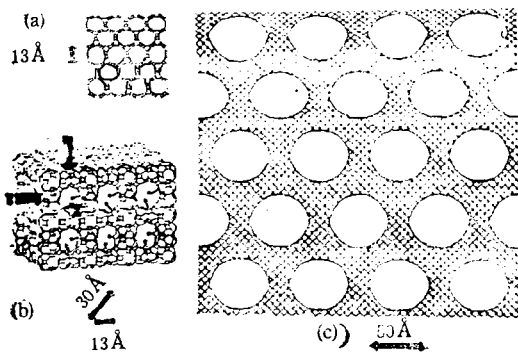


图 3 介孔固体和沸石型微孔固体分子筛的微观结构简图^[11]
(a) VPI-5; (b) cloverite; (c) MCM-41

图 4 是对沸石、支撑的粘土和新的超大孔材料的 XRD 的比较。做支撑材料的化学家习惯于从产物的小角区 X 射线衍射结构中得出它们的相关的解理面的 d 值, 在大衍射角区堆积无序常导致扭曲的宽衍射峰。沸石学家可从图中看出产物种类和结晶度。传统的沸石基本上在中角区 $10^\circ-40^\circ$ 反映出它们的三维结构,

而介孔及超大孔分子筛材料却在小角 $1^\circ-10^\circ$ 间表现出衍射锐线, 中角或大角区 ($10^\circ-60^\circ$) 表现类似于无定形物质的特征, 对搞结构的人来说是一种遗憾。超大孔分子筛是通过小角 XRD 和电镜手段观察到的, 可看到这些材料存在规则排列的孔, 但孔壁无序对完美周期结构是个缺憾, 这就是介孔分子筛的特征。

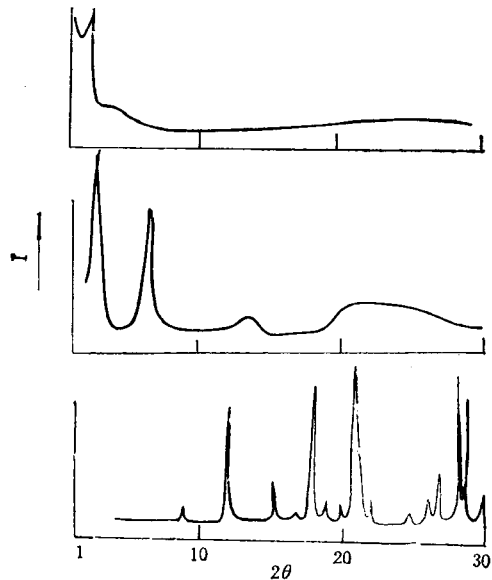


图 4 沸石 (a)、支撑型层状物 (b) 和新的介孔材料 (c) 的 X 射线衍射图结构比较^[11]

不管水热定向合成、化学支撑等方法如何变化, 无机介孔材料的实现真正开辟了介孔区域内的一系列新应用。事实上有许多有机材料可以起与无机介孔材料类似的作用, 如胶束 (micelle), 胶囊 (vesicles), 微乳液 (microemulsion), 高分子凝胶 (polymerized gel)、生物肽体系等^[21], 而且同样有着广阔的前景, 但这里就不详细介绍了。

2 无机分子筛在功能材料设计中的新应用

过去为催化和气体分离技术所必需的沸石及相关材料现在已成为新技术或新材料的生长中心, 由于具有纳米笼、通道空间的周期性和拓扑学的完美性, 将无机物半导体、有机金属化合

物、金属羰基化合物等物质注入其笼或通道内，可形成新的分子筛物种，例如在其中注入的量子线或量子点构成了半导体超晶格状态等，可以用于构筑成新的分子器件，会具有独特的结构-物理及化学特性对应关系，如表现为定向的电子传导、共振隧穿量子电子效应、大的光学非线性响应、快离子导体、超顺磁性、铁电性等，并可能在量子电子学、非线性光学、高密度可擦除光学数据存储、化学选择性传感等方面获得应用。下面我们就介绍几种生成纳米周期结构的方法。

2.1 分子筛内的内延生长 (intrazeolite topology)^[9]

与外延生长方法 (epitaxy) 相对，可于分子筛内孔或通道内进行内延生长，图 5 所示即为利用光解法产生混合的 CdTe/HgTe 量子阱和量子点纳米结构，此过程与外延技术相同的是，原始物的表面化学都起着重要的作用。例如在 Y-型分子筛中 α -笼的性质 (包括拓扑结构和化学活性) 可起主要作用，它有 12 Å 的内孔，外由 12 个氧原子组成的环状窗口通道连接，通道直径为 7.5—8 Å； α 笼这些纳米尺度的

反应室以金刚石的立方结构方式排列，可以认为是由有 6.6 Å 自由内径的立方八面体笼 (β 笼) 进行面心立方堆积而成，而这些六元环则有双氧六元环连接而成。

一进入笼，一个客体分子就会碰到一个规则弯曲的氧化物表面，它们是由氧的四元环和六元环构成，从这氧骨架外壳上半裸着伸入 α 笼中的基团是起电荷平衡作用的钠离子，这些半屏蔽的离子 (在 Na_{56}Y 中有 32 个点) 伴有个强到 3V/nm 的电场^[22]，它们对客体分子的影响巨大，Y-型沸石中 α 笼几何排列的一个关键特征似乎是其中的 Na^+ 的四面体分布及 HY 中的 Bronsted 酸位置，无机物、有机金属化合物、金属羰基化合物与它们有类似于锁和钥匙的配置和固定关系，即均与此内孔的离子分布、电性等有关，了解此点是沸石内延技术的重要一环，图 6 所示即为不同物质的配置简图。

这种内延技术目前最简明的例子是利用简单的二元金属羰基化合物来进行分子筛内半导体量子纳米结构的成核、生长、稳定化，之所以选择它们是因为它们的挥发性、分子尺度、易提纯、易获得、易处理、和可定量地转变成仅有极少量碳污染的金属氧化物材料，结果发现 NaY 和 HY 的 α 笼内的六羰基钨在氧气氛下的光氧化提供了一种合成位于 α 笼的 $n(\text{WO}_3)\text{-NaY(HY)}$ 微团簇和由这些微团簇构成的量子超晶格的新方法，同样还可于孔中生成各种过渡金属团簇，它们可能在量子电子学和非线性光学及磁光器件上获得应用^[23]。IR、Raman、XPS、XRD、光反射谱、EXAFS 等手段的表征结果证实整个过程近于理想化，几乎可将其化学过程完全地设想出来^[23]。当然这样尺寸的材料表现了明显的量子尺寸效应，这可从该体系的可见光谱和光电子能谱看到 (见图 7 和表 1)。

2.2 大分子筛晶体的电场致序

最近 Caro 及合作者们^[24]给人们展示了大的沸石和针状的分子筛晶体 (大约 $200 \times 50 \times 50 \mu\text{m}$ 的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 H-SAPO-5 、silicalite、ZSM-5) 能在电场下有序排列并被水玻璃或环氧树脂

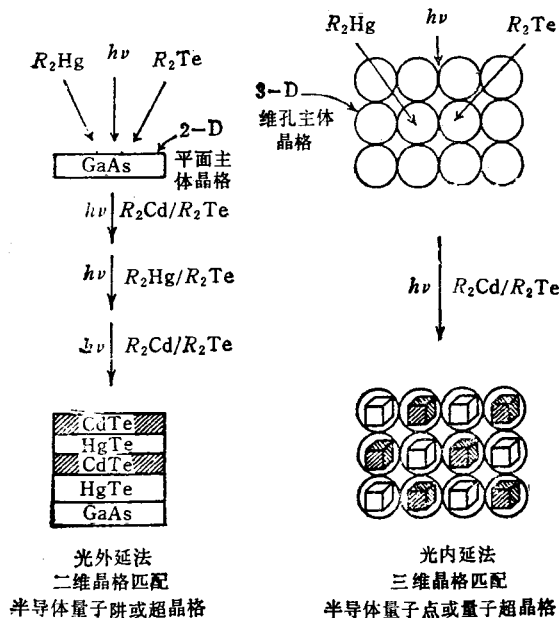


图 5 半导体纳米结构的光外延与光内延生长过程简图^[9]

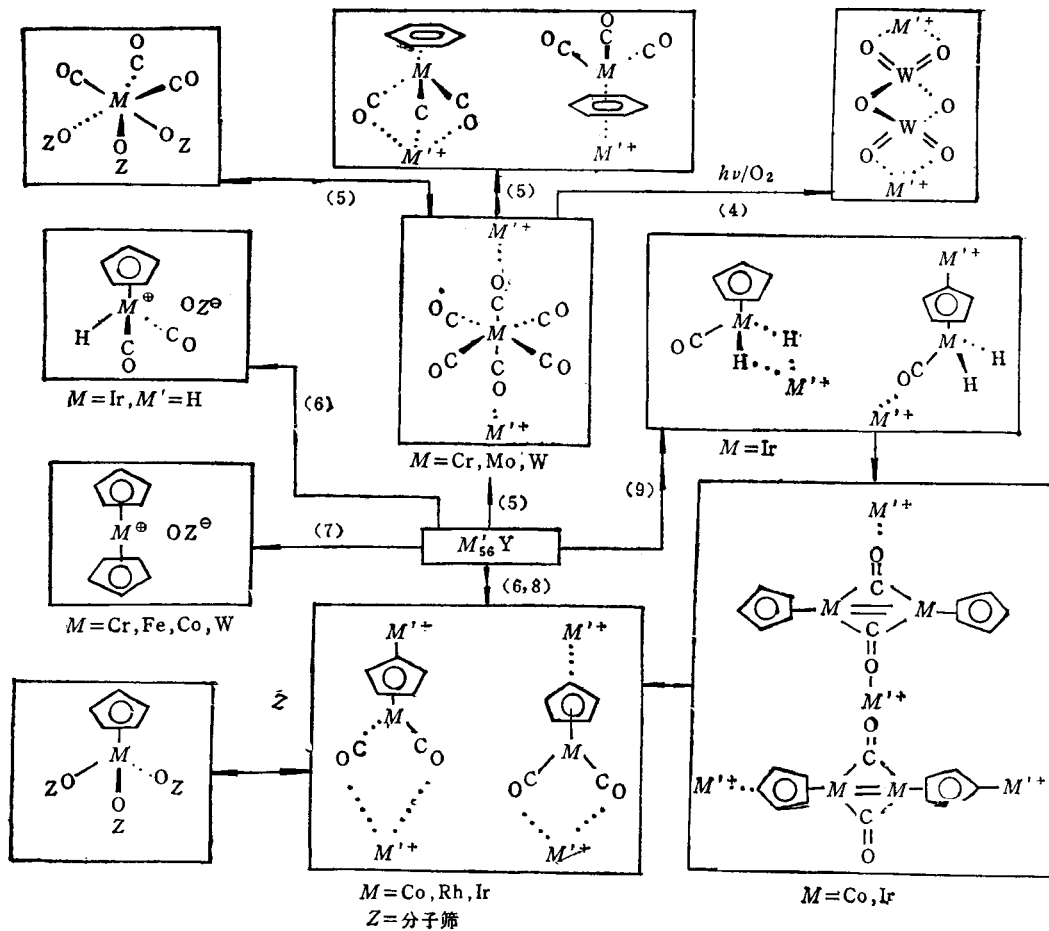


图6 不同物种分子的结构配置简图^[9]
M——分子筛中的金属离子，Z——类沸石结构物质

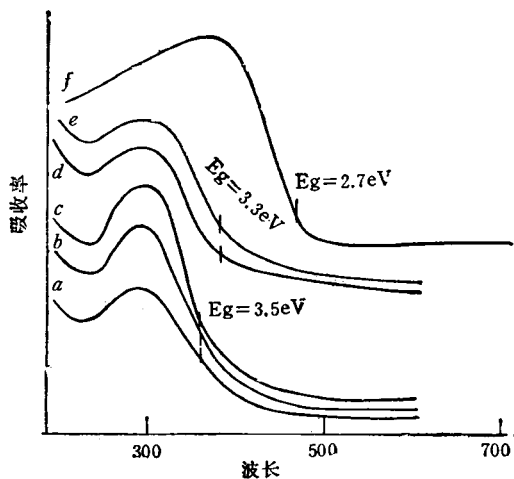


图7 $(\text{WO}_3)_n$ 纳米微粒在 NaY 沸石中的吸收光谱^[9]
(a) $n = 0.8$; (b) $n = 1.6$; (c) $n = 3.2$;
(d) $n = 8.0$; (e) $n = 32$; (f) 体相 WO_3

脂固定住，这样的体系中如果 AlPO_4-5 的 12 元环的 7.5 \AA 的一维通道均沿六角晶体的 c -轴方向平行排列的话，将可使其内部的客体分子也是定向排列，这样大量的可极化分子定向和非中心对称地排列，为二次谐波产生提供了可能；^[23]Stucky 和合作者^[26] 首先实现了在 AlPO_4-5 的一维孔道中对硝基苯胺分子的嵌入和非对称排列，孔中的最大添充量为整个重量的 13%，对某一排列的晶体其倍频 (SHG) 信号最强；对每个含对硝基苯胺的 AlPO_4-5 晶体，Caro 等^[24]证实 SHG 响应是强烈地依方向而变的，当入射的线偏振激光的电场沿极化分子的偶极方向振荡时 SHG 最大，这是偶极分子组装和排列的纳米化学方法用于电光和光学器件的一个漂亮例子。

表 1 (WO₃)_n-Na₅₆Y 沸石中的量子限域效应

材料尺寸	带隙 (eV)	W(4d3/2) 结合能	W(4f3/2) 结合能
体相 WO ₃	2.7	246.8	35.9
量子超晶格 (<i>n</i> = 32)	3.3	247.8	36.9
偶联的二聚体 (8 < <i>n</i> < 32)	3.3	247.8	36.9
孤立二聚体 (<i>n</i> < 8)	3.5	247.8	36.9

2.3 沸石主体内电子传导链的自组装

Mallouk 及其合作者^[27]利用沸石的尺寸选择和离子交换特性使多至四种电活性物种在沸石/溶液界面排成线,沸石可作为一导向剂使电子传导链自动组装起来,该体系可起到生物模拟光合作用体系、电流整流器、光二极管等功能。让我们简单地看一下 Mallouk 的方法,即利用四个亚单元,一个阴离子 A,由于电排斥不能接近孔结构;一个界面阳离子 B-C,其中亚单元 B 由于尺寸被孔拒之门外;还有一个沸石内离子 D。结合于阴离子 A 的阳离子性高分子在一电极上拉住自动排列的 A-B-D 链,见图 8。例如铁(II)氰络离子-钨联吡啶络离子-(三甲基胺-)甲基二茂铁离子(Fc⁺)间形成的链可作为电流整流器,因为分子筛内的 Fc⁺/Fc⁰ 电对不能直接与电极相联,而钨络离子电对比 Fc⁺/Fc⁰ 电对更具氧化性,电子只能从 Fc⁺/Fc⁰ 电对传到电极,当然这种选择还可有很多。通过在链中引入合适的吸收光的分子, Mallouk 及合作者们构筑了光二极管,它就象紫细菌的

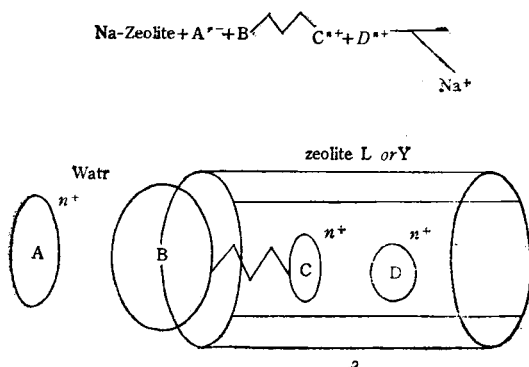


图 8 在分子筛-水界面四组元氧化还原链的自组装^[6]

光合作用反应中心中的给体-受体-受体链,其中存在着高效而且不可逆的电荷分离。这个例子表明分子筛内的化学-物理将包括多么大的内涵。

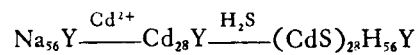
2.4 沸石内共轭高分子的密封

Bein 和 Enzel^[28]首先建立了在分子筛内密封共轭高分子的工作基础,他们的动机就是把高分子单链隔离开以研究其导电机理,其实此工作的深层意义是为今后纳米化学设计此维度下的电子回路提供了不同元件的互联结构,而现在是利用其载流子迁移率和光学非线性的提高,其中聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚丙烯腈等都已沸石的通道内被合成出来,其结构、电性质等均表现出与体相结构有显著差别,量子限域效应的贡献可能起重要作用,值得深入探讨。

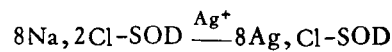
2.5 量子限域半导体微粒的孔内生成

沸石内可进行均分散微粒(6—100 Å)的有序注入和规则构筑,这些主体结构的差异就造成了其微粒空间排列和相互作用的不同,还有分子筛内电荷密度、内电场梯度、微观组成等的变化均可改变或微调其内生成的纳米微粒的电子结构和光学性质,因而需要特定的方法合成特定成分的材料。除前面介绍的内延生长外,还有如下方法:

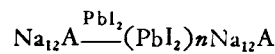
溶液离子交换^[29]



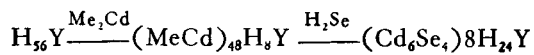
熔融离子交换^[30]



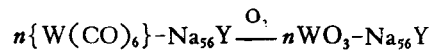
气相注入^[31]



分子筛内 MOCVD^[32]



分子筛内光致内延生长^[23]



最近 Stucky 等^[33]报道了利用固溶体反应在方钠石分子筛内生成了 ZnSe/GaP 混合半导体团簇的成功例子,这些团簇与主体结构浑然一体。另外还有许多研究组就沸石密封的硒

链和硒环化学进行了细致的研究^[34], 当前的课题是研究其物理。野末泰夫^[35]等还报道了铂纳米微粒在分子筛内的铁磁性和量子尺寸效应。

最近 Hamilton 等^[36]作出了个漂亮的工作, 利用高压液相注入法将 C₆₀ 分子嵌入磷酸铝分子筛骨架内, 形成有序的 C₆₀ 空间分布, 结果大大出乎人们的预料: 与其苯溶液的情况不同, C₆₀ 在分子筛内会产生显著的光致发光, 造成这种现象很可能是由于量子尺寸效应和介电限域效应, 尤其是后者, 在分子筛体系中将是很强的, 它们改变了 C₆₀ 原来的跃迁选律, 这种情况在纳米微粒结构中屡见不鲜^[37]。还有报道说利用气相蒸发也可将 C₆₀ 注入分子筛中^[38]。Wu^[39] 等在介孔 MCM-41 分子筛内成功地生成了石墨碳线的阵列结构, 另外 C₆₀ 及其它碳纳米管和葱头类物质均可用作孔材料, 出于对其物理及化学性质的兴趣, 最近已有不少这方面的工作^[40]新进展。

总之介孔固体及嵌入物的化学和物理研究现正起步, 很快就会处于蓬勃发展的时期, 近期的进展表明它在光电子学、新材料等领域的巨大潜力, 人们完全有理由相信, 在二十一世纪纳米材料发挥作用时, 介孔材料的应用占有重要的位置, 在当前迫切需要物理学家和化学家更多地合作, 以研究它们的各种物理性质。

参 考 文 献

- [1] D. V. Averin, K. K. Likharew, *Mesoscopic phenomena in Solids*, Ed. by B. L. Al'tshuler, P. A. Lee, R. A. Webb, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [2] L. E. Brus, *Appl. Phys.*, **A53**(1991), 465.
- [3] A. H. Morrish, *Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, (1965).
- [4] S. Shimitt-Rink et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 8113.
- [5] T. Kataoka et al., *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 2815.
- [6] G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**(1992), 612.
- [7] M. Nishizawa et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9042.
- [8] *Inclusion phenomena and Molecules recognition*, Ed. by J. L. Atwood, Plenum Press, New York, (1990).
- [9] G. A. Ozin, S. Ozkar, *Adv. Mater.*, **4**(1992), 11.
- [10] S. L. Suib, *Chem. Rev.*, **93**(1993), 803.
- [11] P. Behrens, *Adv. Mater.*, **5**(1993), 127.
- [12] M. Hudson, C. A. C. Sequeira, Eds., *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*, Kluwer, Dordrecht, (1993).
- [13] J. J. Pinnavaia, *Science*, **220**(1983), 365.
- [14] W. T. Reichle, *Chem. Tech.*, No. 58(1986).
- [15] A. Clearfield, *Comments on Inorganic Chem.*, **10**(1990), 89.
- [16] G. Alberti et al., In "Inclusion compounds", Vol. 5, Ed. by J. L. Atwood et al., Oxford University Press, Oxford, (1991), 132.
- [17] D. A. Burwell et al., *Chem. Mater.*, **3**(1990), 730; B. Shpeizer, D. M. Poojary, K. Ahn, et al., *Science*, **266**(1994), 1357.
- [18] M. E. Davis et al., *Nature*, **331**(1988), 698.
- [19] M. Estermann et al., *Nature*, **352**(1991), 320.
- [20] C. T. Kresge et al., *Nature*, **359**(1992), 710.
- [21] G. D. Rees, B. H. Robinson, *Adv. Mater.*, **5**(1993), 608; 邹炳锁等, *科学通报*, **38**(1993), 1649.
- [22] W. J. Mortier et al., *Prog. Sol. Stat. Chem.*, **16**(1985), 1.
- [23] G. A. Ozin et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 7756; 6939.
- [24] J. Caro et al., *Adv. Mater.*, **4**(1992), 273.
- [25] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, (1991).
- [26] G. D. Stucky et al., *J. Amer. Soc. Chem.*, **110**(1990), 609.
- [27] T. E. Mallouk et al., *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 643; **92**(1988), 2592.
- [28] P. Enzel, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, **93**(1989), 6270; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **28**(1989), 1692.
- [29] Y. Wang et al., *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 7556; **92**(1988), 4988.
- [30] G. D. Stucky et al., *J. Amer. Soc. Chem.*, **112**(1990), 904.
- [31] O. Terasaki et al., *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.*, **233**(1991), 139.
- [32] G. A. Ozin et al., *Chem. Mater.*, **4**(1992), 551.
- [33] O. Terasaki et al., *Nature*, **330**(1987), 58; V.N. Bogomolov, *Sol. Stat. Commun.*, **47**(1983), 181.
- [34] G. D. Stucky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**(1993), 10553.
- [35] 野末泰夫, *日本应用磁气学会志*, **17**(1993), 863.
- [36] B. Hamilton et al., *Adv. Mater.*, **5**(1993), 583.
- [37] 邹炳锁等, *科学通报*, **39**(1994), 499.
- [38] A. Gugel et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **32**(1993), 556.
- [39] Chun-Guey Wu, T. Bein, *Science*, **266**(1994), 1013.
- [40] S. C. Tsang et al., *Nature*, **372**(1994), 159. Q. S. Huo et al., *Nature*, **368**(1994), 317.