甲烷在 AFS 型分子筛中的吸附模拟

陈善俊^{1,2} 戴 伟^{1,2} 罗江山² 唐永建^{2,*} 王朝阳² 孙卫国¹(¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065; ² 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)方法模拟了甲烷分子在 AFS 型分子筛中的吸附量, 并和 Düren 等人 (Langmuir, 2004, 20: 2683)设计的金属有机骨架中的甲烷吸附量进行比较, 发现 AFS 型沸石分子筛对甲烷分子有很好的吸附性能, AFS 型分子筛是中低压吸附储存天然气系统中的一种比较理想的吸附剂. 采用 Dubinin Astakhov(DA)微孔分析方法, 分析了沸石结构对甲烷储量大小的影响, 总结了影响甲烷储量大小的物理因素.

关键词: 甲烷; 吸附等温线; 分子筛; 巨正则蒙特卡罗; 模拟
中图分类号: O641

Simulation of Methane Adsorption in AFS Molecular Sieves

CHEN Shan-Jun^{1,2} DAI Wei^{1,2} LUO Jiang-Shan² TANG Yong-Jian^{2,*}WANG Chao-Yang² SUN Wei-Guo¹⁽¹⁾Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;⁽²⁾Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan Province, P. R. China)

Abstract: The adsorption of methane in AFS molecular sieves was investigated by a grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation. The results were compared with the methane adsorption in IRMOF-6 materials obtained by Düren *et al.* (Langmuir, 2004, 20: 2683). It was indicated that the adsorbed amounts in AFS were very striking. AFS molecular sieve is relative ideal adsorbent in the adsorbs storage natural gas system at the medium and low pressure. The Dubinin-Astakhov (DA) method was employed to analyze the physical factors that affect the storage of methane.

Key Words: Methane; Adsorption isotherm; Molecular sieve; Grand canonical Monte Carlo; Simulation

与日俱增的能源需求和化石燃料的有限储量之间的矛盾, 致使在世界范围内掀起了新型能源开发与利用的研究热潮. 天然气以其独特的性质——资源丰富、燃烧值高、使用方便、无副产物和可再生而备受重视. 但因天然气易燃、易爆、易扩散, 使得人们在实际应用中要首先考虑天然气储存和运输中的安全、高效和无泄漏损失. 尽管天然气作为一种低污染的汽车燃料, 已经进入实用化阶段, 但就投入使用的反馈信息, 目前普遍使用的高压压缩天然气(CNG)存储仍有许多不足之处^[1], 因此, 如何在较低的压力下成倍增加容器中天然气的储存密度成为人们研究

的热点^[2–10].

近年来天然气汽车的改装技术已相对成熟, 天然气汽车使用燃料多为CNG, 但其利用却受到一些限制, 存在的主要问题是天然气难以压缩, CNG的能量储存密度(单位: MJ·L⁻¹)仅为汽油的22%, 在高压20 MPa下使用7个国产或5个进口钢瓶的储气量仅约60 m³, 汽车行使不超过250 km, 严重影响汽车的续航里程^[11,12]. 所以如何在有限的汽车空间里经济而有效地储存足够数量的天然气已成为急待解决的课题. 现有的主要两种储气方法, 液化法和高压法, 存在能耗高、操作困难、对设备要求高、投资费用高且高压

Received: July 25, 2008; Revised: October 27, 2008; Published on Web: December 8, 2008.

*Corresponding author. Email: yj_tang2008@126.com; Tel: +86816-2484233.

国家自然科学基金(10774105)和教育部基金(107033)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

设备的国产技术尚待进一步完善和提高等问题。

因此,人们希望利用现有的吸附技术实现在中低压(3–6 MPa)下吸附储存天然气,在中低压下将天然气充入含专用天然气吸附剂的轻型容器内以备使用。现实的需要直接导致中低压吸附储存天然气系统(ANG)这一新兴工艺。ANG 储气技术的主要优点表现在^[13]: ① 由于压力较低(3.5–6.0 MPa),对储气和充气设备耐压性能要求不高,所需设备均可实现国产化,投资费用低; ② 中低压下使用天然气,安全性能更好; ③ 储存容积自重轻,形状选择余地大,可根据车型对储气设备进行合理设计; ④ 中低压吸附储存天然气的日常维护方便,操作费用低。这些优点使得 ANG 储气技术在天然气汽车行业日益受到重视。但该技术关键在于研究和开发出专用的天然气吸附剂,这种吸附剂要求具备良好的吸附特性和装填密度。因此,很有必要对甲烷吸附存储材料做一些新的探索研究。

本文运用巨正则蒙特卡罗方法^[14–16],模拟了甲烷气体在 AFS 型分子筛内的吸附扩散行为,并和 Düren 等人^[17]设计的金属有机骨架中的甲烷吸附量进行比较,发现甲烷气体在 AFS 类分子筛中有着相当惊人的吸附量,本工作有利于指导合理的设计与合成新型甲烷储存材料,为改善材料储存甲烷气体的能力提供了有力的理论支撑。

1 巨正则系综蒙特卡罗方法

多孔材料储甲烷系统是一个与外界既有能量交换又有物质交换的巨正则系综。在此系综中,温度、体积和化学势是固定的。模拟开始时,被吸附气体和粒子源(与吸附剂接触的气体)中的气体处于平衡态,平衡条件是吸附剂内气体和吸附剂外气体的温度与化学势相等。我们用粒子源的温度和化学势来计算吸附剂内的平衡组成。在模拟期间,温度和化学势能固定不变,而吸附剂内的气体分子数目在不断变化。

巨正则系综蒙特卡罗方法包含三个基本步骤:(1)粒子坐标方面的位形变化;(2)粒子的产生;(3)粒子的消灭。考虑一个体积 V , 初始时被 N 个粒子占据。随着时间流逝,体积内的粒子经常变化。我们必须把粒子从体积中移出或加入到体积中。必须移走哪些粒子? 应该把一个粒子加到什么地方? 为此,我们先计算巨正则系综的可观察量 A :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{N!} \frac{a^N}{N!} \int_{\Omega} A(r^N) \exp[-U(r^N)/k_B T] dr^N \\ Z &= \sum_N \frac{a^N}{N!} \int_{\Omega} \exp[-U(r^N)/k_B T] dr^N \end{aligned}$$

其中 $a=(h^2/2\pi m k_B T)^{-3/2} \lambda$, h 为普朗克常数, T 为温度, m 为粒子质量, N 为粒子总数, r^N 为全部 N 个粒子坐标, U 为体系的势能, 坐标前置因子 Z 来自动量空间积分, λ 是绝对活度, $\lambda=\exp(\mu/k_B T)$, μ 为化学势, k_B 为玻尔兹曼常数, Ω 指积分空间。

对一个巨正则系综, 体积为 V , 包含有 N 个粒子, 在随机的地方增加一个粒子, 体积内有 $N+1$ 个粒子的概率是

$$P(r^{N+1})=[(a/\lambda)^{N+1}/(N+1)!]\exp[-U(r^{N+1})/k_B T]/Z$$

类似地,若体积内包含 N 个粒子而随机地移走一个, 那么系统处于具有 $N-1$ 个粒子的状态中的概率是

$$P(r^{N-1})=[(a/\lambda)^{N-1}/(N-1)!]\exp[-U(r^{N-1})/k_B T]/Z$$

因此,产生一个粒子和消灭一个粒子的跃迁概率,可分别写成

$$W(r^N, r^{N+1})=\min\{1, P(r^{N+1})/P(r^N)\}$$

$$W(r^N, r^{N-1})=\min\{1, P(r^{N-1})/P(r^N)\}$$

根据这些跃迁概率, 就可以写出多孔材料吸附储甲烷的巨正则系综蒙特卡罗算法。具体步骤如下:

(1) 指定一个初始位形, 在元包内预置 N 个甲烷分子。

(2) 等概率地随机选择以下三个过程之一, 即移动, 产生和消灭。

(3) 移动

(3.1) 在元包内任挑一个甲烷分子并随机移动它 $(x_i, y_i, z_i) \rightarrow (x'_i, y'_i, z'_i)$

$$(3.2) \text{ 计算能量变化 } \Delta U = \sum_{i,j} U(r'_{ij}) - \sum_{i,j} U(r_{ij})$$

(3.3) 若 $\Delta U < 0$ 或 $\xi < \exp[-\Delta U/(k_B T)]$, 允许该分子移动; 否则, 禁止移动。

(3.4) 返回第(2)步。

(4) 产生

(4.1) 在元包内为一个即将产生的甲烷分子随机地选择坐标 $(x_{N+1}, y_{N+1}, z_{N+1})$ 。

$$(4.2) \text{ 计算能量变化 } \Delta U = \sum_{i,j} U(r^{N+1}_{ij}) - \sum_{i,j} U(r^N_{ij})$$

(4.3) 若 $(aV/(\Lambda^3(N+1)))\exp[(\mu-\Delta U)/(k_B T)] > 1$ 或 $\xi < (aV/(\Lambda^3(N+1)))\exp[(\mu-\Delta U)/(k_B T)]$, 允许该分子产生; 否则禁止产生。

(4.4) 返回第(2)步.

(5) 消灭

(5.1) 从元包内 N 个甲烷分子中随机地选择一个准备消灭的甲烷分子.

(5.2) 计算能量变化 $\Delta U = \sum_{i,j} U(r_{ij}^{N-1}) - \sum_{i,j} U(r_{ij}^N)$

(5.3) 若 $(\Lambda^3 N / aV) \exp[(\mu - \Delta U) / (k_B T)] > 1$ 或 $\xi < (\Lambda^3 N / aV) \exp[(\mu - \Delta U) / (k_B T)]$, 允许该分子消灭, 否则禁止消灭.

(5.4) 返回第(2)步.

(6) 重复步骤(2)–(5)若干次, 直至构象达到平衡.

上述模拟步骤中, ξ 为(0–1)区间上均匀分布的随机数, $\Lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi m k_B T)}$ 为 de Broglie 波长, m 为甲烷分子质量.

巨正则系综蒙特卡罗方法算法的收敛快慢依赖于允许的坐标变化. 如果允许的变化太小, 那么需要经过许多个位形, 系统才能达到平衡, 即收敛慢; 另一方面, 较大的坐标变化可能会使拒绝的概率很高, 从而使收敛减慢. 研究表明, 限制坐标变化的步长因子应取随机变量区间长度的十分之一. 所有的巨正则蒙特卡罗模拟都是用 Material Studio 4.0 的吸附模块完成的, 由于吸附质分子甲烷是非极性分子, 而静电力只产生于极性分子之间, 为了节省 CPU 时长, 在计算中合理地忽略了静电相互作用. 文中流体分子与流体分子之间, 以及流体分子与分子筛孔壁之间相互作用是用 Lennard-Jones 势能函数描述. 其具体形式如下:

$$u(r) = 4\epsilon_{ff}[(\sigma_{ff}/r)^{12} - (\sigma_{ff}/r)^6]$$

其中, u 表示两个分子之间的相互作用势能; r 表示两分子之间的距离; ϵ_{ff} 表示两分子之间相互作用能的最小值, 也称为相互作用势阱的阱深; σ_{ff} 表示两分子间相互作用势能为零时对应的分子间距离, 也称碰撞直径. 考虑到分子间的相互作用随分子间距离的增大而迅速衰减. 本文中在 1.25 nm 处对该势能进行合理的截断. 势能中的相关参数由几何合并规则(geometric combination rule)^[18]计算得到, 所有的模拟是在 298 和 398 K 以及 0–15 MPa 下进行的. 所模拟体系的体积是 4.0733 nm³.

2 结果及讨论

2.1 AFS 型沸石分子筛的结构

AFS 型沸石分子筛, 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/mcm$, 晶胞参数 a 和 c 分别为 1.3225 和 26.892 nm^[19,20],

图 1 AFS 骨架结构

Fig.1 Framework structure of AFS

通道是 $[001] 12.7.0 \times 7.0^* \leftrightarrow \perp [001] 8.4.0 \times 4.0^{**}$. 其骨架结构如图 1 所示. 由此可知, AFS 由一维的十二元环的主孔道和二维八元环孔道相交叉而形成三维的孔道体系.

2.2 甲烷的吸附

IRMOF-6 是 Düren 等人^[17]合成的目前报道较好的储存甲烷的材料, 我们模拟 298 K 时甲烷在 AFS 型分子筛中的吸附量并和 IRMOF-6 金属有机骨架中的吸附量进行了比较. 其吸附等温线如图 2,3 所示. 由图 2 可以看到 298 K 时, AFS 对甲烷的体积吸附等温线为 I 型. 即在一定的压强范围内, 甲烷的吸附量随着压强增大而增大. 在相对压力较低时(<0.5 MPa)这种趋势变化较为明显, 随着压力逐渐增大, 这种趋势逐渐趋于缓和, 直到 2.25 MPa 左右时, 出现吸附平台, 这说明所模拟的吸附剂 AFS 对甲烷的吸附是多孔性固体的微孔吸附^[21]. 因为: 微孔吸附机理并不是孔壁上的表面覆盖, 而是与毛细管凝聚相似但又不完全一样的微孔填充(volume filling of microspores)^[22], 由于微孔的孔径不超过几个分子的

图 2 298 K 时模拟的甲烷在 AFS 和 IRMOF-6^[17]中的体积吸附等温线

Fig.2 Simulated volume adsorption isotherm of methane in AFS and IRMOF-6^[17] materials at 298 K

图3 298 K时模拟的甲烷在AFS和IRMOF-6^[17]中的质量吸附等温线

Fig.3 Simulated mass adsorption isotherm of methane in AFS and IRMOF-6^[17] materials at 298 K

直径, 相对孔壁的势能场相互叠加, 增强了固体表面和气体分子间的相互作用能, 因而使吸附增强. 计算结果表明, 当两个平行的孔壁间距接近于分子大小时, 其吸附势能大约是离开单一的固体表面相当距离时势能的 3.5 倍. 所以在相对压力不高时, 这种相互作用已足够强, 可以吸引被吸附分子在微孔中填充, 此时表面上吸附尚远不足以形成单层. 由此可知, 如果吸附剂固体主要含有微孔, 则当微孔填充后, 压力再增加, 吸附量只会稍增加一点, 故在其吸附等温线上就会出现平台. 最大饱和吸附量应相当于全部微孔的容积^[15]. 图2中在相同的压强下, 甲烷在AFS型的沸石分子筛中的体积吸附量要比甲烷在Düren等人^[17]设计的IRMOF-6金属有机骨架吸附量大得多. 当压强为2.25 MPa时, 我们模拟的甲烷的吸附量为245 cm³·cm⁻³, 基本达到饱和, 可见其惊人的吸附量, 即使在0.5 MPa左右其甲烷吸附量225 cm³·cm⁻³左右也大于3.5 MPa时甲烷在IRMOF-6中的吸附量(135 cm³·cm⁻³)^[17], 可见吸附量确实大得惊人.

图3中分别为不同的压强下, 单位质量的两种不同的材料吸附甲烷的体积. 可以看出在中低等压强(2.5 MPa) 以下, 相同质量的AFS型的沸石分子筛比IRMOF-6吸附的甲烷量大得多, 特别是在0.3–0.6 MPa范围内, 我们模拟的AFS的甲烷的吸附量已经达到160 cm³·g⁻¹左右. 但压强大于2.25 MPa, AFS型沸石吸附的甲烷的量比IRMOF-6小.

综上所述, 在 298 K 时, 0.25 MPa 以下, 单位质量AFS型沸石分子筛吸附的甲烷量比IRMOF-6 高, 2.5 MPa 以上, 单位质量 AFS 型的沸石分子筛吸附的甲烷量比IRMOF-6低. 但在298 K时, 在4.0 MPa

图4 298和398K时甲烷在AFS型沸石分子筛吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm of methane in AFS at 298 and 398 K

以内, 单位体积 AFS 型沸石分子筛吸附的甲烷体积比 IRMOF-6 高得多. 而对于吸附储存甲烷的实际应用来讲, 当储罐体积有限时, 吸附密度就很重要了, 必须考虑单位体积吸附剂的吸附量而非单位质量吸附剂的吸附量. 由此可看出 AFS 型沸石是中低压吸附储存天然气系统一种比较理想的吸附剂.

2.3 温度对吸附等温线的影响

图4是298、398 K时甲烷在AFS型沸石分子筛吸附等温线. 两个温度的等温线都是典型的I型等温线. 从图中可以看出, 随着压力的增加, 吸附量呈增加的趋势; 低温时甲烷的吸附容量大于高温时的吸附容量. 即随着温度升高, 甲烷的吸附容量降低. 原因是温度升高, 甲烷分子能量增加, 有更多的分子脱离沸石分子筛而处于非吸附状态.

2.4 比表面积和孔径分布对吸附量的影响

根据吸附等温线, 采用 BET^[23,24]和 DA 微孔分析方法^[25,26]分别计算了两种微孔材料的比表面积和孔径分布, 图5分别为两种多孔材料的比表面积和孔径分布图. 由图5(a)可以看出, AFS型分子筛的比表面积大于IRMOF-6的, 说明AFS的微孔比IRMOF-6多; 由图5(b)可以看出AFS和IRMOF-6微孔的孔径分别集中在0.39–2.00 nm和0.50–2.50 nm, AFS的孔径相对IRMOF-6向微孔方向发生了偏移, 小尺寸的微孔含量更高. 因此结合两图, 当 $p/p_0 < 0.656$ 时, AFS对甲烷的吸附能力更强些, 大量的微孔体积迅速地被甲烷分子充满, 相同质量的AFS和IRMOF-6, 前者对甲烷的吸附量明显大于后者; 随着吸附压力的逐步增大, 较大孔径的吸附作用也逐步地增强, IRMOF-6的吸附量逐渐超过了AFS型分子筛, 这

图 5 AFS 和 IRMOF-6 的比表面积(a)和孔径(b)分布图

Fig.5 Graph of specific surface area (a) and pore size distribution (b) of AFS and IRMOF-6

和图 3 中结果一致.

3 结 论

运用巨正则蒙特卡罗方法, 模拟了甲烷气体在 AFS 型沸石分子筛内的吸附扩散行为, 并和 Düren 等人设计的金属有机骨架中的甲烷吸附量进行比较, 采用 BET 和 DA 方法分别对两类微孔材料的表面积和孔径分布进行了对比分析, 从微观角度分析了两种材料的不同吸附机理, 对两种材料的吸附等温线作出了合理的物理解释. 由此得到以下的结论:

(1) AFS 型沸石分子筛的甲烷吸附量相当惊人, 达到 $245 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ (298 K, 2.25 MPa), 比 IRMOF-6 材料 $135 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ (298 K, 3.5 MPa) 高得多. 考虑到吸附储存甲烷的实际应用, 当储罐体积有限时, 必须考虑单位体积吸附剂的吸附量而非单位质量吸附剂的吸附量. 所以 AFS 型分子筛是中低压吸附储存天然气系统中的一种比较理想的吸附剂.

(2) 甲烷在 AFS 型沸石分子筛中不同温度下的吸附等温线, 表明随着压力的增加, 吸附量成增加的趋势, 随着温度的升高, 吸附量降低, 所以高压、低温有利于体积吸附量的增加.

(3) 根据吸附等温线, 运用 BET 和 DA 方法分别对两类微孔材料的表面积和孔径分布进行了对比分析, 发现在较低的压强下 (<0.5 MPa), AFS 型沸石对甲烷的吸附能力比 IRMOF-6 更强些, 甲烷分子更快地填充到 AFS 型分子筛的微孔里, AFS 型分子筛对甲烷的吸附量更大, 所以, 低压下 AFS 型分子筛展现了更好的储存甲烷分子的能力.

References

- Vander, W. *Energiespectrum*, **1990**, **14**: 98
- Hou, T. J.; Zhu, L. L.; Xu, X. J.; Ji, M. J.; Ye, X. Q. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2000**, **16**: 701 [侯廷军, 朱丽荔, 徐筱杰, 计明娟, 叶学琪. 物理化学学报, **2000**, **16**: 701]
- Fuchs, A. H.; Cheetham, A. K. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 7375
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science*, **2002**, **295**: 469
- Noro, S. I.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Seki, K. *Angew. Chem. -Int. Edit.*, **2002**, **39**: 2018
- Zhang, X. R.; Shen, Z. G.; Chen, J. F.; Wang, W. C. *Acta Phys. Sin.*, **2003**, **52**: 163 [张现仁, 沈志刚, 陈建峰, 汪文川. 物理学报, **2003**, **52**: 163]
- Song, H. H.; Yin, X. Y. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2005**, **18**: 719 [宋海华, 尹小勇. 化学物理学报, **2005**, **18**: 719]
- Zhang, D.; Li, W. Z.; Liu, Z. Y.; Xu, R. W. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **804**: 89
- Shao, X. H.; Wang, W. C.; Zhang, X. J. *Carbon*, **2007**, **45**: 188
- Chen, Y. P.; Lü, L. H.; Shao, Q.; Huang, L. L.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 905 [陈玉平, 吕玲红, 邵庆, 黄亮亮, 陆小华. 物理化学学报, **2007**, **23**: 905]
- Tang, X. D. *Chem. Eng. Oil Gas*, **1997**, **26**: 227 [唐晓东. 石油与天然气化工, **1997**, **26**: 227]
- Xu, W. Y. *Nat. Gas Ind.*, **1993**, **13**: 76 [徐文渊. 天然气工业, **1993**, **13**: 76]
- Chen, J. F.; Lu, S. X. *Nat. Gas Ind.*, **1999**, **19**: 81 [陈进富, 陆绍信. 天然气工业, **1999**, **19**: 81]
- Kalos, M. H.; Whitlock, P. A. *Monte Carlo methods*. New York: Wiley, 1986
- Cao, D. P.; Wang, W. C. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, **23**(5): 910 [曹达鹏, 汪文川. 高等学校化学学报, **2002**, **23**(5): 910]
- Frenkel, H.; Smit, D. *Understanding molecular simulation—from algorithms to applications*. Trans. Wang, W. C.; Zhou, J.;

- Cao, D. P.; Jin, W. Z. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 18–50 [分子模拟——从算法到应用. 汪文川, 周健, 曹达鹏, 金文正译. 北京: 化学工业出版社, 2002: 18–50]
- 17 Dören, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Langmuir*, **2004**, **20**: 2683
- 18 Halgren, T. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**: 7827
- 19 Bennett, J. M.; Marcus, B. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, **37**: 269
- 20 Akolekar, D. B.; Kaliaguine, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, **89**: 4141
- 21 Zhang, Y. H. Adsorption interaction. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1989: 1341 [章燕豪. 吸附作用. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 1341]
- 22 Gregg, S. J.; Sing, K. S. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982: 56
- 23 Yang, R. T. Adsorbents: fundamentals and application, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003: 8–17
- 24 Gubbins, K. E.; Fraissard, J. Physical adsorption: experiment, theory and applications. Paris: Kluwer Academic Publisher, 1997: 628
- 25 Marsh, H.; Rand, B. J. *Colloid Interface Sci.*, **1970**, **33**: 101
- 26 Stoeckli, H. F. *Carbon*, **1990**, **28**: 1

撤 稿 声 明

《物理化学学报》编辑部决定对[物理化学学报, **2008**, **24**(8): 1432–1438]一文作撤稿处理。

题目: Mn 掺杂 GaN 的电子结构及光学性质

作者: 邢海英*, 范广涵*, 周天明, 李述体, 丁少锋, 孙慧卿, 董海平

单位: 华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631

原因: 此文与《物理学报》2008 年第 57 卷第 10 期 6513–6519 页文章中的部分数据重复发表。

Retraction Notice

We have to decide to retract the article [*Acta Physico-Chimica Sinica*, **2008**, **24**(8): 1432–1438].

Title: Electronic Structure and Optical Properties of GaN by Mn-Doping

Authors: XING Hai-Ying*; FAN Guang-Han*; ZHOU Tian-Ming; LI Shu-Ti; DING Shao-Feng; SUN Hui-Qing; DONG Hai-Ping

Address: Institute of Optoelectronic Material and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, P. R. China

Reason: Part of the data in *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2008**, **24**(8): 1432–1438 are published repeatedly in *Acta Physica Sinica*, **2008**, **57**(10): 6513–6519.