

$$\Delta n(|\nu_B| B) = \frac{\nu_B}{|\nu_B|} \cdot \frac{\Delta q}{zF}, \quad (13)$$

$$\Delta m(|\nu_B| B) = \frac{\nu_B}{|\nu_B|} \cdot \frac{M(|\nu_B| B)}{zF} \cdot \Delta q. \quad (14)$$

式(13)和式(14)中的 $\frac{\nu_B}{|\nu_B|}$ 同样显示,当B是电极反应上的生成物时, Δn 或 Δm 有正值(增量);当B是电极反应上的消耗物时, Δn 或 Δm 有负值(减量)。

同样把 $\Delta n_B = |\nu_B| \Delta n(|\nu_B| B)$ 代入式(12)得

$$\frac{|\nu_A|}{\nu_A} \cdot z_A \cdot \Delta n(|\nu_A| A) = \frac{|\nu_B|}{\nu_B} \cdot z_B \cdot \Delta n(|\nu_B| B) = \frac{|\nu_C|}{\nu_C} \cdot z_C \cdot \Delta n(|\nu_C| C). \quad (15)$$

显然式(14)和式(15)表示的是法拉第电解第一、第二定律的另一种形式。

4 $\Delta q = \xi \cdot zF$ 与 $\Delta q = n \cdot zF$ 的区别

众所周知, n 表示的是某一种物质的物质的量; ξ 表示的是反应进度,它表示整体反应进度的数量关系,即二者是个体与整体的关系。反应进度 ξ 最早是由比利时热化学家德唐德(DONDER)引入的,后来经IUPAC推荐从而在反应热的计算、化学平衡和反应速率的表示式中被普遍使用。引入反应进度这个量的最大优点是在反应进行到任意时刻时,可用任一反应物或任一生成物来表示反应进行的程度,所得值 ξ 总是相等的。而法拉第定律所描述的正是电极反应或电池反应遵循的规律,因此用式 $\Delta q = \xi \cdot zF$ 来描述法拉第定律是必然的趋势,特别是在讨论电池反应时更为方便。如电池反应发生了1 mol,则所放电量 $\Delta q_m = zF$,所做可逆电功 $-W'_{r,m} = E\Delta q_m = zFE$,得出电池反应的摩尔吉布斯函数变化为

$$\Delta_r G_m = W'_{r,m} = -zFE. \quad (16)$$

如电池发生了任意数量的反应,则可根据 $\Delta q = \Delta \xi \cdot zF$,求出该电池反应的反应进度变化 $\Delta \xi$,进一步可求出该电池过程的吉布斯函数变化 $\Delta_r G = \Delta \xi \cdot \Delta_r G_m$,熵变 $\Delta_r S = \Delta \xi \cdot \Delta_r S_m$,焓变 $\Delta_r H = \Delta \xi \cdot \Delta_r H_m$,可逆热效应 $Q_r = \Delta \xi \cdot T\Delta_r S_m$ 。这说明电量与反应进度的关系式不但可以描述法拉第定律,而且还拓宽了其应用范围。

5 应用举例

例1 在电路中串联着3个电量计:1个为氢电量计,1个为银电量计,1个为铜电量计。当电路中通电1 h后,在氢电量计中收集到19℃,99.19 kPa的 $H_2(g)$ 95 cm³,在银电量计中沉积Ag的质量为0.836 8 g。计算电路中通过的恒定电流为多少?计算在铜电量计中沉积铜的质量为多少克?

解:以银电量计计算,电极反应为 $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$,沉积的银为产物, $\nu_B = 1, z = 1$,将已知数据代入式(10)或式(11)得

$$0.8368 \text{ g} = \frac{107.868 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times I \times 3600 \text{ s},$$

$$I = 0.208 \text{ A}.$$

以氢电量计计算,电极反应为 $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$,析出的氢为产物, $\nu_B = \frac{1}{2}, z = 1, n(H_2) = \frac{pV}{RT} =$

$$\frac{99.19 \times 10^3 \times 95 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273.15 + 19)} = 0.00388 \text{ mol}, \Delta n(\frac{1}{2}H_2) = 2\Delta n(H_2) = 0.00776 \text{ mol}, \text{代入式(10)得}$$

$$0.00776 \text{ mol} = \frac{I \times 3600 \text{ s}}{1 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}},$$

$$I = 0.208 \text{ A}.$$

若电极反应写为 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$,则 $\nu_B = 1, z = 2, \Delta n(H_2) = 0.00388 \text{ mol}$,代入式(10)得

$$0.00388 \text{ mol} = \frac{I \times 3600 \text{ s}}{2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}},$$

$$I = 0.208 \text{ A}.$$

对铜电量计计算,电极反应为 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$,析出的铜为产物, $\nu_{\text{B}} = 1, z = 2$,根据式(12),得 $\Delta n(\text{Cu}) = \Delta n(\text{H}_2)$,可求出

$$\Delta m(\text{Cu}) = \Delta n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0.00388 \text{ mol} \times 63.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.2465 \text{ g}.$$

例2 电池 $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势 $E = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4} \times (T - 298)$. 试计算在 298 K,当电池以 107 mA 恒定电流放电 120 min 时,该电池反应过程的 $\Delta_r G, \Delta_r S$ 和 $\Delta_r H$.

解: 电池反应为 $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$,

当 $T = 298 \text{ K}$ 时, $E = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4} \times (298 - 298) = 1.015$,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1},$$

所以

$$\Delta_r G_m = -zFE = -195.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -94.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -224.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

因为

$$\Delta \xi = \frac{\Delta q}{zF} = \frac{It}{zF} = 0.004 \text{ mol},$$

所以

$$\Delta_r G = \Delta \xi \cdot \Delta_r G_m = -0.784 \text{ kJ},$$

$$\Delta_r S = \Delta \xi \cdot \Delta_r S_m = -0.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta_r H = \Delta \xi \cdot \Delta_r H_m = -0.897 \text{ kJ}.$$

6 结 语

电量与反应进度表达式能够全面、确切地解释法拉第定律,不但适用于单个电极反应,还适用于整个电池反应,对原电池和电解池都适用。因此,建议用 $\Delta q = \Delta \xi \cdot zF$ 或 $\Delta q = \xi \cdot zF$ 来表示法拉第定律。

参考文献:

- [1] WALTER J. 基础物理化学[M]. 江逢霖译. 上海:复旦大学出版社,1990.
- [2] 印永嘉,奚正楷,李大珍. 物理化学简明教程[M]. 第3版. 北京:高等教育出版社,1992.
- [3] 王军民,薛方渝,刘芸. 物理化学[M]. 北京:清华大学出版社,1993.
- [4] 郭子成. 法拉第定律与反应进度[J]. 大学化学,1998,13(1):22-24.
- [5] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(下册)[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社,2001.
- [6] 胡英. 物理化学(下册)[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社,1999.
- [7] 赵梦月,吕灵翠. 等物质的量规则及其应用[J]. 化学通报,1992,(3):13-15.

(上接第184页)

参考文献:

- [1] 郑惠萍. 基于轨迹的非线性转子系统参数稳定裕度的计算[J]. 机械强度,2002,24(2):185-189.
- [2] ZHENG Hui-ping, XUE Yu-sheng, CHEN Yu-shu. Quantitative methodology for stability analysis of nonlinear rotor system[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2005, 26(9): 1138-1145.
- [3] 薛禹胜. 运动稳定性量化理论[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1999.
- [4] 曹书谦,陈予恕. 多跨不平衡轴系的非线性动力学建模[J]. 非线性动力学学报,2002,9(1,2):26-30.

文章编号:1008-1542(2006)03-0204-05

介观金属环中量子干涉晶体管对电子相干性的影响

杨玉峰,白志明

(河北科技大学理学院,河北石家庄 050018)

摘要:研究了介观金属环 1 个通道上的量子干涉晶体管的栅极电压及其在通道上的位置对电子相干性的影响。理论结果表明,一般情况下改变栅极长度 L_6 (下通道长度 L_2) 会使透射率以 $\pi(2\pi)$ 周期性变化。同时发现栅极在通道上的位置对透射率的周期性不产生影响,仅改变透射率的大小。但当 $kL_6 = n\pi$ 时,透射率为 kL_2 的函数,周期为 π ; 当 $kL_6 = \frac{(2n+1)}{2}\pi$ 时,量子干涉晶体管的位置不影响电子透射率的相干性; 当上、下通道长度相等,且 $kL_2 = kL = n\pi$ 时,透射率恒为 1, 与栅极长度及其在通道上的位置无关。

关键词: 介观金属环; 相位差; 振幅; 透射率

中图分类号: O488

文献标识码: A

Electronic coherence influenced by quantum-interference transistor in metallic ring of mesoscopic system

YANG Yu-feng, BAI Zhi-ming

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: This paper discusses the electronic coherence affected by the voltage and the position of quantum-interference transistor's gate on one arm of metallic ring of mesoscopic system. The theoretical results indicate that, generally changing the length L_6 of the gate (the length L_2 of the lower arm) can make transmissivity have the periodic variation whose period is π (2π), and simultaneously it is found that the position of quantum-interference transistor's gate on the arm doesn't influence the periodicity of the transmissivity, but only changes the size of the transmissivity, and the period of transmissivity as function of kL_2 will be π when kL_6 is equal to $n\pi$; quantum-interference transistor will not influence the coherence of electronic transmissivity when kL_6 is equal to $\frac{(2n+1)}{2}\pi$; the transmissivity will be permanently equal to 1, and irrelevant with the length of the gate and the position of quantum-interference transistor's gate on the arm when kL_2 and kL are both equal to $n\pi$.

Key words: metallic ring of mesoscopic system; phase difference; amplitude; transmissivity

自从电子在 Aharonov-Bohm 环 (AB 环) 中的量子干涉效应被证实以来,量子物理学又有了很大进展^[1,2]。最初 AB 环效应是基于多道理论,近年来随着制造工艺的提高,在半导体工业流水线上,生产线宽为 $0.25 \mu\text{m}$ 的电子元件已成为常规技术。由于宽度变小,在这些导线中仅存在一些能级最低的电子输运道。在电子输运过程中,载流子可能经过弹性散射,如杂质散射,尽管过程可能很复杂,但是散射前后载流子波函数的相位有确定的关系,保持了相位记忆,所以弹性散射不破坏波函数的相干性,而且波函数的能量也不会发生变化^[3]。分裂门 (splitting-gate) 实验验证了当电子通过一个宽-窄-宽系统进行输运时的波导特性^[4]。

夏建白利用介观系统量子波导理论研究了量子干涉晶体管对电子相干性的影响^[5],通过控制量子干涉晶体管的栅极电压改变电子相干性,从而改变电子波的透射率和反射率。

笔者研究了介观金属环中电子的相干性质。由于实际实验中改变通道的长度并不方便,笔者在上通道上增加了一个量子干涉晶体管,这样通过改变栅极电压就可间接改变上通道的长度,不但操作简易,而且能更方便地研究量子干涉晶体管的各种性质和它对介观金属环效果的影响。

1 理论计算

考虑一维输运的极限情况。如果回路的宽度 w 足够小,横向子能级第一激发态($n=2$)与基态($n=1$)的能量之差大于电子的费米能量 E_F ,则可以认为电子只占据横向基态子能级,也就是只有一个量子通道,而忽略其他通道的影响,电子可看作一维运动。假定 n 支一维电子波输运相交于一点,则在回路的交点处,各回路中的电子波函数满足波函数连续及粒子流连续^[6]。

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \cdots = \psi_n, \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2)$$

式中: ψ_i 是第 i 个回路中的波函数在交点处的值; $\partial \psi_i / \partial x_i$ 是第 i 个回路波函数的微商在交点处的值。为确定起见,规定所有的坐标 x_i 都是指向或者背向交点。

笔者所研究的介观金属环系统见图 1。 \widehat{ACB} (上通道)与 \widehat{AB} (下通道)构成一个环,1 和 5 为 2 条左、右输运线,6 为连接 F 的直导线,其中 2,3,4,6 回路中导线 \widehat{AB} , \widehat{AC} , \widehat{CB} ,CF 的长度分别为 L_2, L_3, L_4, L_6 。F 处为量子干涉晶体管的栅极,由于回路 6 是一条“死”路,电子在 F 处完全反射。通过改变栅极上的电压,控制栅极电压、改变 L_6 的长度,可改变由源极至漏极的电流。

假定回路的曲率半径不是太小,回路弯曲导致的电子波函数的变化可以忽略不计,在无磁场穿过金属环的情况下,按照薛定谔方程,回路 1,2,3,4,5,6 区域的电子波函数可分别写为

$$\begin{cases} \psi_1 = \exp(ikx) + a \exp(-ikx), \\ \psi_2 = b_1 \exp(ikx) + b_2 \exp(ikx), \\ \psi_3 = c_1 \exp(ikx) + c_2 \exp(ikx), \\ \psi_4 = d_1 \exp(ikx) + d_2 \exp(-ikx), \\ \psi_5 = g \exp(ikx), \\ \psi_6 = e \sin[k(x-L_6)], \end{cases} \quad (3)$$

图 1 介观金属环系统

波函数 ψ_1 中第一项前的系数取为 1,表示单位电子波输入该系统, a 是在节点 A 处的反射波系数;右输运线中只有流出的电子波,没有流入的电子波,所以波函数 ψ_5 中只有透射波, g 为透射系数。其他量子线中存在入射波与反射波。式(3)中, $a, b_1, b_2, c_1, c_2, d_1, d_2, e, g$ 是 9 个待定常数。由于回路 6 中的波函数在回路端的值为 0,因此 ψ_6 可用一个驻波表示。由于电子在系统中运动能量守恒,其波矢量大小完全由入射电子的能量确定,因此各支路中电子运动具有相同的波矢量。按照输运理论,系统的透射率可表示为

$$T = |g|^2, \quad (4)$$

利用式(1)和式(2),并注意到在每一回路中,坐标 x 的原点和方向可以任意取,但取定之后不得再改变,可得在节点 A 有

$$\begin{cases} 1 + a = c_1 + c_2, \\ 1 + a = b_1 + b_2, \\ 1 - a = b_1 - b_2 + c_1 - c_2, \end{cases} \quad (5)$$

在节点 B 有

Fig. 1 Setup of the metallic ring of mesoscopic system

$$\begin{cases} g = b_1 \exp(ikL_2) + b_2 \exp(-ikL_2), \\ g = d_1 \exp(ikL_4) + d_2 \exp(-ikL_4), \\ g = b_1 \exp(ikL_2) - b_2 \exp(-ikL_2) + d_1 \exp(ikL_4) - d_2 \exp(-ikL_4), \end{cases} \quad (6)$$

在节点 C 有

$$\begin{cases} -e \sin(kL_6) = d_1 + d_2, \\ -e \sin(kL_6) = c_1 \exp(-ikL_3) + c_2 \exp(-ikL_3), \\ i e \cos(kL_6) = c_2 \exp(-ikL_3) - c_1 \exp(ikL_3) + d_1 - d_2. \end{cases} \quad (7)$$

式(5)一式(7)给出了 9 个方程,因此可以确定 9 个待定系数。解得透射系数为

$$g = \frac{A_0 \sin(kL_6) + iB_0 \cos(kL_6)}{C_0 \sin(kL_6) + iD_0 \cos(kL_6)}, \quad (8)$$

式中:

$$A_0 = 4 - 4 \exp(i2kL_2) - i8 \exp(ikL_2) \sin(kL),$$

$$B_0 = 4 \exp(ikL_2) [\cos(kL) - \cos(k\delta L)],$$

$$C_0 = 8 \cos(kL) - i10 \sin(kL) + i2 \exp(i2kL_2) \sin(kL) - 8 \exp(ikL_2),$$

$$D_0 = 5 \cos(kL) - i4 \sin(kL) - 3 \cos(k\delta L) - \exp(i2kL_2) \cos(k\delta L) - \exp(i2kL_2) \cos(kL),$$

$$L = L_3 + L_4, \delta L = L_3 - L_4.$$

2 数值分析

图 2 是透射率 T 与 kL_2 的函数关系,不同的曲线对应不同的 kL_6 。由图 2 可见,在一般情况下, T 随 kL_2 作 2π 周期性变化。但是当 $kL_6 = n\pi$ 时(其中 n 为非负整数,下同), $g = \frac{B}{D}$, $T(kL_2) = T(\pi + kL_2)$, kL_2 的周期由原来的 2π 变为 π ,并且在 $kL = n\pi$ 时,出现陡峰,峰值为 1。而当 $kL_6 = \frac{(2n+1)\pi}{2}$ 时,透射系数为

$$g = \frac{2 - 2 \exp(ikL_2) - i4 \exp(ikL_2) \sin(kL)}{4 \cos(kL) - i5 \sin(kL) + i \exp(i2kL_2) \sin(kL) - 4 \exp(ikL_2)}. \quad (9)$$

图 2 当 $kL = 2\pi, k\delta L = 0.1\pi$ 时,透射率 T 随 kL_2 的变化关系

Fig. 2 T as functions of kL_2 for $kL = 2\pi$ and $k\delta L = 0.1\pi$

式(9)与文献[6]中的结论相一致。它的物理意义是清楚的,电子波从 C 点流入 F 处并流出到 C 点所经过的路程等于 $2 \frac{(2n+1)\pi}{2k}$,而栅极对电子波的位相影响为 π ,所以量子干涉晶体管将通过它的电子波的位相改变了 $2k \frac{(2n+1)\pi}{2k} + \pi = [(2n+1) + 1]\pi = 2n\pi$,此时的 kL_2 的周期是 2π ,电子波改变了波长的整数倍,因此量子干涉晶体管形同虚设,没有起作用, T 就等于直接去掉了量子干涉晶体管时金属环的穿透率。