

Magnetic Catalyst

磁性催化剂

李裕 著



化学工业出版社

Magnetic Catalyst

磁性催化剂

李裕 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《磁性催化剂》从磁性催化剂涉及的磁学基础、磁学概念和磁性载体的要求入手,阐述了单分散磁性载体的制备及表征、稳定磁性悬浮物的调控、磁性催化剂的设计和构造相关理论,详细说明了磁性钛硅分子筛、磁性介孔壳结构氧化钛、磁性固体碱和磁性固体酸四大类常用磁性催化剂的制备、表征和催化评价。最后,讲述了磁性催化剂所用的磁分离和反应装置的结构与设计。

《磁性催化剂》脉络清晰、内容丰富、结构完整、理论严谨,可作为从事催化和催化材料研究的科技工作者、高校教师、研究生、本科生等人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

磁性催化剂/李裕著. —北京:化学工业出版社, 2015.8

ISBN 978-7-122-24338-8

I. ①磁… II. ①李… III. ①磁性催化剂 IV. ①0441.2

②0643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 129934 号

责任编辑:徐雅妮

装帧设计:王晓宇

责任校对:边涛

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11¼ 字数257千字 2015年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00 元

版权所有 违者必究

前言

Foreword

绿色催化为化学工业及相关过程工业领域的清洁生产带来重大变革,在解决资源、环境、经济三者矛盾和统一的过程中发挥至关重要的作用。尽可能选择具有原子经济特征、高选择性和高催化活性的反应,生产环境友好的产品,将有望从源头上消除污染和节省资源。

悬浮态纳米催化剂具有良好的催化活性、高效的传热传质效率、超低的外扩散阻力等优点,在液-固体系和气-液-固催化反应系统中应用非常广泛。然而,悬浮态纳米催化剂的固液分离非常困难,传统的板框过滤和离心分离无能为力,有机膜或无机膜等精密过滤器的分离效率也十分低下,分离能耗高,由于多次循环浓缩致使催化剂易磨损流失,更重要的是膜分离最后仍残留部分浓缩液,不能使催化剂和液相彻底分离。因此,悬浮态纳米催化剂的固液分离问题是催化领域多年来面临的国际性难题。

磁性催化剂的巧妙设计有望解决这一根本性难题。其基本思路是采用超顺磁性纳米颗粒为载体,通过化学控制方法将催化活性组分负载于磁性颗粒表面,形成具有壳核结构或混合型结构的磁性催化剂。由于磁性催化剂的整体尺度仍控制在纳米范畴,在不同溶剂中具有良好的分散性,使得反应物与纳米粒子表面的活性基团有着更为紧密的接触,其转化率和选择性等均优于块状成型催化剂。同时,在外加磁场的作用下,磁性催化剂被快速磁化,在磁场环境下聚集,从反应系统中分离出来;当撤销外部磁场时,磁性催化剂的磁性消失,又可以重新分散在液相中,实现催化剂重复使用。磁性催化剂使得多相催化剂“均相化”,并使均相催化剂“多相化”,同时具备悬浮态和负载型催化剂的特征。

笔者多年来一直致力于悬浮态催化剂的分离问题研究,先后研究了磁性介孔氧化钛光催化剂、磁性钛硅分子筛、磁性超强固体碱、磁性糠醛液相加氢铜硅催化剂等多种磁性催化剂。承担完成了山西省科技重大专项“磁性钛硅基催化剂制备及磁分离反应装置开发”(项目编号 20111101013),以及“磁性介孔氧化钛光催化剂降解硝基废水”、“磁性介孔钛硅催化剂处理鞣酸废水”、“磁稳流化床多相催化氧化技术”等横向课题。结合笔者和其课题组的研究经历,本书将磁性催化剂的设计、制备、表征和评价的思想和手段加以整理和总结,希望为从事该研究方向的同行提供一些有用的信息和参考。

本书从磁性催化剂涉及的磁学基础、磁学概念和磁性载体的要求入手。阐述了单分散磁性载体的制备及表征、稳定磁性悬浮物的调控、磁性催化剂的设计和构造相关理论。详细说明了磁性钛硅分子筛、磁性介孔壳结构氧化钛、磁性固体碱和磁性固体酸四大类常用磁性催化剂的制备、表征和催化评价。最后,讲述了磁性催化剂所用的磁分离和反应装置的结构和设计。

在本书成稿之际,首先感谢我的老师刘有智教授和曹端林教授的培养与关怀;感谢山西省科技厅及基金委、山西省生态环境研究中心、山西兴安化学工业集团有限责任公司功能材料研制部、太原矿山机器厂工程液压机械修配厂等在研究经费和装置研发方面给予的大力支持;李军平、柳来栓、李同川等老师在研究过程中提供了许多帮助和建议;王东

琴、张茹、张齐、杨阳、孙翠桃、薛泽慧等硕士研究生参与了大部分磁性催化剂实验研究工作，在此一并衷心表示感谢。最后，感谢爱人王燕萍和儿子李成杰在我人生身心最低谷时陪我走过那段最艰难的时光。

另外，本书参考了大量的研究文献，已在书中以参考文献形式列出，在此对各位专家表示敬意。

由于笔者水平有限、经验欠缺，书中难免存在不少有待商榷的观点和问题，敬请同行专家学者批评指正。

李裕

2015 年 6 月于中北大学

目录

CONTENTS

Chapter 1

第 1 章 磁学基础与磁性载体	1
1.1 磁学概念	1
1.1.1 磁场强度	1
1.1.2 磁化强度	2
1.1.3 磁感应强度	3
1.1.4 磁化率和磁导率	3
1.1.5 磁化曲线	3
1.1.6 磁滞回线	4
1.1.7 磁学常量	5
1.2 磁学基础	5
1.2.1 磁矩	5
1.2.2 原子磁矩	6
1.2.3 电子轨道磁矩	6
1.2.4 电子自旋磁矩	8
1.2.5 原子磁矩计算	9
1.2.6 磁有序性	11
1.2.7 抗磁性	12
1.2.8 顺磁性	12
1.2.9 铁磁性	12
1.2.10 反铁磁性	13
1.2.11 亚铁磁性	14
1.2.12 超顺磁性	14
1.3 磁性催化剂的载体	14
1.3.1 纳米磁性颗粒的性质	14
1.3.2 尖晶石磁铁氧体	16
1.3.3 磁性载体	18
参考文献	19

Chapter 2

第 2 章 磁性催化剂的复合与构造	21
2.1 磁性催化剂的复合原理	21
2.1.1 机械力化学复合过程	22
2.1.2 气相沉积复合过程	23
2.1.3 超临界流体复合过程	23
2.1.4 非均相生长复合过程	24

2.2 单分散磁性颗粒的制备及表征	25
2.2.1 铁酸镍磁性颗粒的合成	25
2.2.2 纳米铁酸镍的表征	26
2.2.3 纳米铁酸镍颗粒的合成机理	29
2.3 悬浮液中磁性颗粒间的相互作用	29
2.3.1 范德华力	30
2.3.2 静电作用力	30
2.3.3 颗粒间的结构力	30
2.3.4 颗粒间的毛细管作用力	31
2.4 磁性颗粒的再分散与调控	32
2.4.1 磁性颗粒的润湿	32
2.4.2 颗粒分散的判据	33
2.4.3 悬浮液分散的调控	33
2.5 混合型磁性催化剂的构造	35
2.5.1 三元复合催化剂的构造思想	35
2.5.2 三元复合催化剂的制备及表征	35
2.5.3 三元复合催化剂的催化活性	38
2.6 壳核型磁性催化剂的构造	40
2.6.1 氧化硅-磁核结构催化剂的构造	40
2.6.2 介孔壳层-磁核结构催化剂的构造	41
2.6.3 MFI 型壳层-磁核结构催化剂的构造	43
2.7 壳核型磁性催化剂的包覆控制	44
2.7.1 理论包覆量	44
2.7.2 包覆层原料用量	46
2.7.3 包覆调控理论	49
2.7.4 包覆过程调控	50
参考文献	53

Chapter 3

第3章 磁性钛硅分子筛	55
3.1 钛硅分子筛	55
3.1.1 钛硅分子筛的结构	55
3.1.2 钛硅分子筛的用途	56
3.1.3 钛硅分子筛的合成方法	57
3.2 TS-1 催化环己酮氨肟化制备环己酮肟	61
3.2.1 环己酮肟的工业用途	61
3.2.2 环己酮肟传统生产工艺	61
3.2.3 钛硅分子筛固液分离的难题	64
3.2.4 磁性钛硅分子筛的提出	65
3.3 磁性钛硅分子筛的制备及表征	66
3.3.1 钛硅分子筛的制备方法	66

3.3.2 磁性钛硅分子筛的制备过程	67
3.4 磁性钛硅分子筛的表征	68
3.4.1 磁性钛硅分子筛电子衍射谱	68
3.4.2 磁性钛硅分子筛红外光谱	68
3.4.3 磁性钛硅分子筛紫外-可见光谱	69
3.4.4 磁性钛硅分子筛拉曼光谱	70
3.4.5 磁性钛硅分子筛壳-核形貌	71
3.4.6 磁性钛硅分子筛磁滞回线	71
3.5 磁性钛硅分子筛催化环己酮氨肟化	72
3.6 磁性钛硅分子筛催化环己酮氨肟化动力学	74
3.6.1 外扩散的消除	75
3.6.2 内扩散的消除	76
3.6.3 动力学研究	76
参考文献	79

Chapter 4

第 4 章 磁性介孔氧化钛光催化剂	84
4.1 光催化降解有机污染物	84
4.2 国内外光催化研究进展	86
4.2.1 国外光催化研究情况	86
4.2.2 国内光催化研究进展	92
4.2.3 磁性介孔氧化钛光催化剂的提出	96
4.3 磁性介孔氧化钛光催化剂的制备	97
4.4 磁性介孔氧化钛光催化剂的表征	99
4.4.1 PEG 分子量对孔结构的影响	99
4.4.2 PEG 用量对孔结构的影响	100
4.4.3 煅烧温度对孔结构的影响	101
4.4.4 不同氧化钛包覆量的表征	102
4.4.5 磁性介孔氧化钛形貌表征	104
4.5 磁性介孔氧化钛光催化剂降解硝基苯废水	106
4.5.1 光降解过程硝基苯的浓度及体系的 TOC 变化	107
4.5.2 光催化剂添加量对硝基苯降解效果的影响	108
4.5.3 双氧水的加入量对光催化降解硝基苯的影响	108
4.5.4 溶液 pH 值对硝基苯降解效果的影响	109
4.5.5 催化稳定性	110
4.6 硝基苯光催化降解动力学方程	112
4.6.1 过程模型	112
4.6.2 数学模型	112
4.6.3 实验数据	113
4.6.4 光降解过程分析	114
参考文献	117

第 5 章 磁性固体碱催化剂	122
5.1 固体碱催化剂	122
5.1.1 金属氧化物固体碱	123
5.1.2 水合滑石类固体碱	123
5.1.3 负载型无机固体碱	124
5.2 磁性固体碱催化剂	126
5.2.1 磁性氧化钙或氧化镁固体碱	127
5.2.2 磁性钾盐或钠盐固体碱	127
5.2.3 磁性水合滑石类固体碱	128
5.3 磁性固体碱催化剂的制备及表征	128
5.3.1 磁性氧化钙固体碱的制备	128
5.3.2 磁性氧化钙固体碱的表征	129
5.3.3 磁性氧化钙固体碱催化酯交换反应	130
5.4 磁性固体碱用于糠醛液相加氢制糠醇	132
5.4.1 氧化钙在糠醛液相加氢制糠醇难以固液分离	132
5.4.2 糠醛液相加氢制糠醇固液分离现状	133
5.4.3 磁性固体碱用于糠醛液相加氢制糠醇新工艺	133
参考文献	135

第 6 章 磁性固体酸催化剂	136
6.1 固体酸催化剂	136
6.1.1 硅铝沸石分子筛	137
6.1.2 磷酸硅铝系分子筛	137
6.1.3 中孔分子筛——M41S 族	137
6.1.4 酸性氧化物	137
6.1.5 杂多酸化合物	138
6.1.6 固体超强酸催化剂	138
6.2 磁性固体酸催化剂的设计	138
6.2.1 磁性固体酸催化剂	138
6.2.2 后嫁接法引入固体酸	139
6.2.3 共聚合成引入酸性基团	146
6.3 磁性超强固体酸制备乙酸正丁酯	147
6.3.1 乙酸正丁酯的制备现状	147
6.3.2 磁性超强固体酸催化剂的制备	149
6.3.3 磁性超强固体酸催化剂的表征	149
6.3.4 磁性超强固体酸催化合成乙酸正丁酯	153
参考文献	156

第 7 章 磁分离及反应器	158
---------------------	-----

7.1 化学反应器	158
7.2 磁分离器	160
7.2.1 磁性分离器	160
7.2.2 流化床耦合旋流磁分离装置	161
7.2.3 磁分离耦合悬浮态光催化反应器	161
7.2.4 活性污泥磁分离器	163
7.3 磁稳流化床反应器	165
7.4 釜式反应器耦合磁分离装置	166
7.5 磁分离反应器的发展方向	168
参考文献	168

第1章

磁学基础与磁性载体

1.1 磁学概念

1.1.1 磁场强度

磁极受到作用力的空间称为磁场,永磁体或者导体中电流流过时在周围空间都会产生磁场。磁场对置于其中的磁极会产生力的作用,该作用力与磁极强度和磁场强度的乘积成正比。

假定磁极强度为 $m(\text{Wb})$, 磁场强度为 $H(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$, 此时, 磁极受到作用力的大小为 $F(\text{N})$, 则

$$F = mH \quad (1-1)$$

同样也可以认为, 当相距为 r 的两个磁极的磁极强度为 $m_1(\text{Wb})$ 和 $m_2(\text{Wb})$, 其中每一个磁极均置于另外一个磁极所产生的磁场中, 则磁极 m_1 和 m_2 处磁场强度大小分别为

$$H_{m1} = \frac{m_2}{4\pi\mu_0 r^2}, \quad H_{m2} = \frac{m_1}{4\pi\mu_0 r^2} \quad (1-2)$$

磁场强度 H 的物理意义: 单位强度的磁场对应于 1Wb 强度的磁极受到 1N 的力, μ_0 , 真空磁导率, $\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

永磁体和导体中电流都能产生磁场, 在实际应用中, 常用电流来产生磁场, 并采用稳定电流在周围空间产生的磁场强度来规定磁场强度的单位。

例如: 在 SI 制中, 用电流 $I=1\text{A}$ 通过直导线, 在距导线为 $r=1/(2\pi)\text{m}$ 处得到的磁场强度, 规定为 1 个磁场强度单位, 即 $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

电流产生磁场常见有三种形式:

① 无限长载流直导线的磁场强度表示为

$$H = \frac{I}{2\pi r} \quad (1-3)$$

式中, I 为通过直导线的电流; r 为计算点导线的距离。 H 方向是与导线垂直且以导线为轴的圆周相切。

② 载流环形线圈圆心上的磁场强度表示为

$$H = \frac{I}{2r} \quad (1-4)$$

式中, I 为通过环形线圈的电流; r 为环形线圈的半径。 H 的方向按右手螺旋法则确定。

③ 无限长载流螺线管的磁场强度为

$$H = nI \quad (1-5)$$

式中， I 为流经环形线圈的电流； n 为螺线管上单位长度的线圈匝数。 H 的方向为螺线管的轴线方向。

1.1.2 磁化强度

磁化强度 M 是描述宏观磁体的磁性强弱的物理量。在磁体内取一个体积元 ΔV ，则在这个体积元内部包含了大量的磁偶极子，这些磁偶极子具有磁偶极矩 $j_{m1}, j_{m2}, \dots, j_{mi}, \dots, j_{mn}$ 或磁矩 $\mu_{m1}, \mu_{m2}, \dots, \mu_{mi}, \dots, \mu_{mn}$ 。

单位体积磁体内磁偶极矩矢量之和称为磁极化强度，用 J_m 表示

$$J_m = \frac{\sum_{i=1}^n j_{mi}}{\Delta V} \quad (\text{Wb} \cdot \text{m}^{-2}) \tag{1-6}$$

单位体积内磁偶极子具有磁矩矢量之和称为磁化强度，用 M 表示

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_{mi}}{\Delta V} \quad (\text{A} \cdot \text{m}^{-1}) \tag{1-7}$$

虽然 J_m 和 M 有各自的单位和数值，却都是用来描述磁体磁化的方向和强度的。其关系为

$$J_m = \mu_0 M \tag{1-8}$$

如果这些磁偶极子磁矩大小相等且相互平行排列如图 1-1 所示，则磁化强度简化为

$$M = n\mu_m \tag{1-9}$$

式中， n 为单位体积内磁矩 μ_m 的总和。

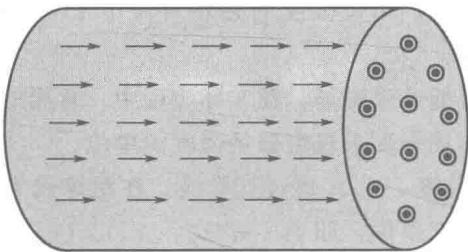


图 1-1 将磁化强度看成磁偶极子的集合

磁偶极子又可以用微小电流回路来表示，这样磁体内部就由很多基本的闭合电流充满，如图 1-2 所示，磁体内部相邻电流因为方向相反而相互抵消，只有在表面一层上的电流未被抵消。

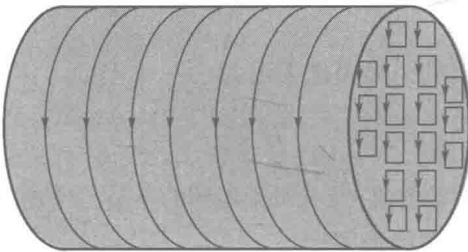


图 1-2 将磁化强度看成闭合电路的集合

1.1.3 磁感应强度

磁感应强度 B 被称为磁通量密度或磁通密度。物理学中磁场强弱常使用磁感应强度来表示,磁感应强度大表示磁感强;磁感应强度小,表示磁感弱。在 SI 单位制中,磁感应强度的定义为

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1-10)$$

B 的单位是 T 或 $\text{Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

在真空中, $M=0$, 则

$$B = \mu_0 H \quad (1-11)$$

B 和 H 始终是平行的, 数值上呈比例, 两者的关系只由真空磁导率 μ_0 联系。但是在磁体内部, 两者的关系就复杂得多。

在高斯单位制中, 磁感应强度、磁场强度和磁化强度三者的关系有

$$B = \mu_0 H + 4\pi M \quad (1-12)$$

1.1.4 磁化率和磁导率

对于置于外磁场的磁体, 其磁化强度 M 和外磁场强度 H 的关系为

$$M = \chi H \text{ 或 } \chi = \frac{M}{H} \quad (1-13)$$

式中, χ 为磁体的磁化率, 是表征磁体磁性强弱的一个参数。

$$B = \mu_0 (H + \chi H) = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (1-14)$$

定义: $\mu = 1 + \chi$ 为相对磁导率, 即

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (1-15)$$

磁导率是表征磁体的磁性、导磁性及磁化难易程度的磁学量。

起始磁导率 μ_i 是磁中性状态下磁导率的极限值。

$$\mu_i = \frac{B}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H} \quad (1-16)$$

最大磁导率 $\mu_{\max}$ 在起始磁化曲线上, 磁导率随着磁场强度的不同而不同, 其最大值称为最大磁导率。

$$\mu_{\max} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{B}{H} \right)_{\max} \quad (1-17)$$

1.1.5 磁化曲线

磁性材料对外磁场有明显的响应特性, 这种特性可以用磁化曲线和磁滞回线来表征。其中磁化曲线是表示磁感应强度 B 、磁化强度 M 与磁场强度 H 三者之间的非线性关系, 磁化理论常用 $M-H$ 关系讨论问题, 工程技术中多采用 $B-H$ 关系研究问题。

$B-H$ 磁化曲线可以通过实验测量的方法作出, 在环形磁性材料上缠绕上初级线圈 N_1 和次级线圈 N_2 , N_1 两端接上直流电源, N_2 的两端接上电子磁通计。当初级线圈通上电源后, 产生沿磁环轴向的磁场, 磁性材料就会磁化。假设磁化强度为 M , 那么磁性材料产生的磁感应强度为 $B = \mu_0 (M + H)$ 。随着初级线圈上的电流不断增大, 电子磁通计便

会检出相应的磁通大小，从而得到磁性材料的 B - H 关系曲线。

根据 $B = \mu_0 (M + H)$ ，可以画出 M - H 曲线，图 1-3 为铝镍合金的 B - H 和 M - H 关系曲线。

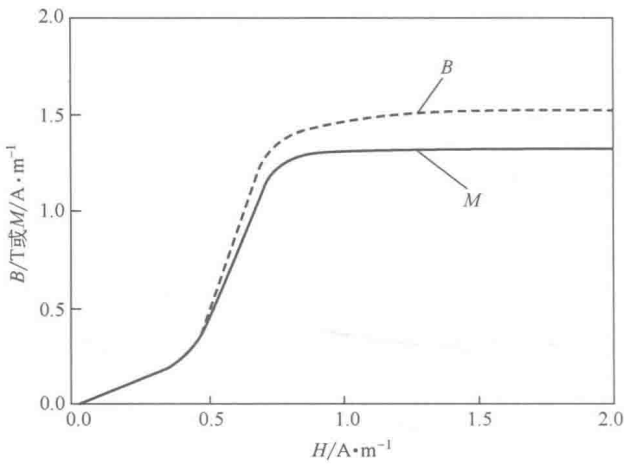


图 1-3 铝镍合金的 B - H 和 M - H 两种磁化曲线

在 M - H 曲线中， H 从小变大时， M 随着急剧增大，当 H 增大到一定值时， M 逐渐趋近于一个确定的 M_s 值， M_s 称为饱和磁化强度；在 B - H 曲线中， H 从小变大时，刚开始 B 随着 H 而急剧变化，当 H 增大到一定值后， B 却并不趋近于某一定值，而是以一定的斜率上升。可见，磁感应强度 B 是随着 H 而不断地增大的，饱和磁感应强度并不是“饱和”。

1. 1. 6 磁滞回线

在 M - H 磁化曲线中，当磁性材料磁化到饱和后，外加磁场强度 H 逐渐减小，磁感应强度 B 或磁化强度 M 也将随之减小，但并不沿着初始磁化曲线返回，并且当外部磁场强度减小到零时，材料仍保留一定大小的磁感应强度 B 或磁化强度 M ，称为剩余磁感应强度 M_r 或剩余磁化强度 B_r ，简称剩磁。

在反向上增加磁场， M 或 B 继续减小，当反方向磁场达到一定数值时，满足 $M=0$ 或 $B=0$ ，那么该反向磁场强度称为矫顽力，分别标记为 ${}_M H_c$ 或 ${}_B H_c$ 。它们具有不同的物理意义， ${}_M H_c$ 表示 $M=0$ 时的矫顽力，又称为内禀矫顽力；而 ${}_B H_c$ 表示 $B=0$ 时的矫顽力，又称为磁感矫顽力。这两种矫顽力大小不等，一般满足 $|{}_M H_c| > |{}_B H_c|$ 。

矫顽力的物理意义：表征磁性材料在磁化以后保持磁化状态的能力，它是磁性材料重要的参数，矫顽力不仅是考察永磁材料的重要标准之一，也是划分软磁材料和永磁材料的重要依据。

M 或 B 变为零后，继续增加反应磁场，材料中磁感应强度 B 或磁化强度 M 的方向将发生反转，随着反向磁场的增大， M 或 B 在反方向逐渐达到饱和。在材料反向饱和和磁化后，再重复上述步骤， M 或 B 的变化与上述的过程相对称，在外加磁场 H 从正的最大到负的最大，再回到正的最大这个过程中， M - H 或 B - H 形成了一条闭合曲线，称为磁滞回线，如图 1-4 所示。磁滞回线是磁性材料的又一重要特征。

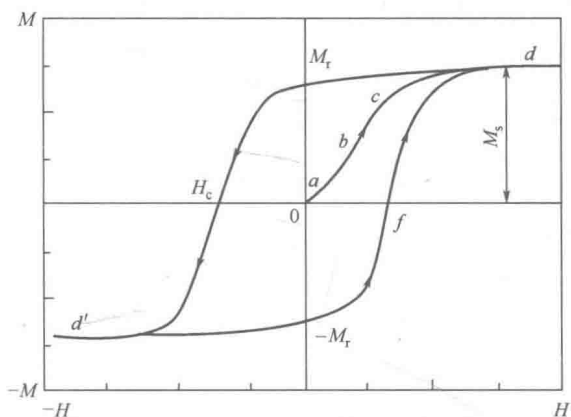


图 1-4 磁滞回路

1.1.7 磁学常量

磁学量及其常用单位和换算因子见表 1-1。

表 1-1 磁学量常用单位及换算因子

磁学量	符号	SI 单位		CGS 单位		SI→CGS 换算因子	CGS→SI 换算因子
		名称	符号	名称	符号		
磁极强度	m	韦伯	Wb	电磁单位		$10^8/4\pi$	$4\pi \times 10^{-8}$
磁通量	Φ	韦伯	Wb	麦克斯韦	MX	10^8	10^{-8}
偶极磁矩	j_m	韦伯·米	Wb·m	电磁单位		$10^{10}/4\pi$	$4\pi \times 10^{-10}$
磁矩	μ_m	安培·平方米	A·m ²	电磁单位		10^3	10^{-3}
磁场强度	H	安培每米	A·m ⁻¹	奥斯特	Oe	$4\pi \times 10^{-3}$	$10^3/4\pi$
磁感应强度	B	特斯拉	T	高斯	Gs	10^4	10^{-4}
磁势	Ψ	安培每米	A·m ⁻¹	吉伯	Gb	$4\pi/10$	$10/4\pi$
磁极化强度	J_m	特斯拉	T	高斯	Gs	$10^4/4\pi$	$4\pi \times 10^{-4}$
磁化强度	M	安培每米	A·m ⁻¹	高斯	Gs	10^{-3}	10^3
相对磁化率	χ	—	—	—	—	$1/4\pi$	4π
相对磁导率	μ	—	—	—	—	1	1
真空磁导率	μ_0	亨利每米	H·m ⁻¹	—	—	$10^7/4\pi$	$4\pi \times 10^{-7}$
磁能量密度	F	焦每平方米	J·m ⁻³	尔格每立方厘米	erg·cm ⁻³	10	1/10

1.2 磁学基础

1.2.1 磁矩

物质磁性最直观的表现是两个磁体之间的吸引力或排斥力。磁体中受引力或排斥力最大的区域称为磁体的极，简称为磁极。迄今为止，所发现的磁体上都有两个自由的磁极存

在, 强度分别为 m_1 (Wb) 和 m_2 (Wb), 距离为 r (m) 的两个磁极, 相互之间的作用力 F (N) 为

$$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi\mu_0 r^2} \quad (1-18)$$

式中, μ_0 为真空磁导率, 为 $4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

磁极之间能发生相互作用, 这是由于在磁极的周围存在着磁场。磁体周围的磁场的分布由磁力线表示, 磁力线越密, 磁场越强。磁力线总是由 N 极出发, 进入与其最近的 S 极, 并形成闭合回路。磁力线总是走磁导率最大的路径, 因此磁力线通常呈直线或曲线, 不存在呈直角拐弯的磁力线。任意两条同向磁力线之间相互排斥, 因此不存在相交的磁力线。

通电流直导线的周围也会产生磁场, 对于微小磁体产生的磁场, 可以由平面电流回路来产生, 这种可以用无限小电流回路所表示的小磁体, 定义为磁偶极子。设磁偶极子的磁极强度为 m , 磁极间距离为 l , 则用 $j_m = m_l$ 来表示磁偶极子所具有的磁偶极矩。 j_m 的方向为由 S 极指向 N 极, 单位是 $\text{Wb} \cdot \text{m}$ 。

虽然磁偶极子磁性的强弱可以由磁偶极矩来表示, 实际上往往很难精确地确定磁极位置, 也难以确定磁偶极矩的大小。

磁偶极子大小和方向可以用磁矩来表示。磁矩定义是: 磁偶极子等效的平面回路的电流 i 和回路面积 S 的乘积, 即

$$\mu_m = iS \quad (1-19)$$

μ_m 的方向由右手螺旋法则确定, 单位是 $\text{A} \cdot \text{m}^2$ 。

虽然 j_m 和 μ_m 有各自的单位和数值, 却都是表征磁偶极子磁性强弱和方向的物理量, 两者之间的关系为

$$j_m = \mu_0 \mu_m \quad (1-20)$$

即磁偶极矩等于真空磁导率与磁矩的乘积。

1.2.2 原子磁矩

物质的磁性是构成物质的基本粒子的磁性的集中体现。构成物质的最小单元是原子, 原子又是由电子和原子核组成的。电子因其轨道运动和自旋效应而具有轨道磁矩和自旋磁矩。原子核具有核磁矩, 其值很小, 几乎对原子磁矩无贡献。这样, 原子的磁矩主要来自原子中的电子, 并可看作由电子轨道磁矩和自旋磁矩构成。

1.2.3 电子轨道磁矩

在原子的经典玻尔模型中, 电子绕核转动。电子在原子壳层中的轨道运动是稳定的, 因而, 这种运动与通常的电流闭合回路比较, 在磁性上是等效的。因此原子中电子的轨道运动同无限小尺寸的电流闭合回路一样, 可以视为磁偶极子, 其磁矩的大小由 $\mu_m = iS$ 确定。

为简化起见, 假定一个电子在半径为 r 的圆形轨道上以角速度 ω 绕核旋转, 如图 1-5

所示，则电子绕核旋转形成的电流（ $-e\omega/2\pi$ ）产生的轨道磁矩为

$$\mu_l = iS = -\frac{e\omega}{2\pi}(\pi r^2) = -\frac{e}{2}\omega r^2 \tag{1-21}$$

式中， μ_l 为轨道磁矩， $A \cdot m^2$ ； S 为环形轨道面积， m^2 。

令电子质量为 m_e ，其轨道运动同时具有角动量 P_l ，在近似圆形轨道时有

$$P_l = m_e \omega r^2 \tag{1-22}$$

式中， P_l 为角动量， $kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$ 。

将式(1-22)代入式(1-21)，则有

$$\mu_l = -\frac{e}{2m_e} \cdot P_l = -\gamma_l P_l \tag{1-23}$$

其中， $\lambda_l = \frac{e}{2m_e}$ 称为轨道旋磁比，其物理意义为：电子绕核做轨道运动，其轨道磁矩与动量矩之间在数值上成正比，而方向相反。

在量子力学中，原子内的电子轨道运动是量子化的，只有分立轨道存在。即角动量是量子化的，并且当电子运动状态的主量子数为 n 时，角动量由角动量数 l 来确定，角动量的绝对值为

$$P_l = h \sqrt{l(l+1)} \tag{1-24}$$

式中， l 为角量子数， l 的可能值为： $l=0, 1, 2, \dots (n-1)$ ； h 为普朗克常数， $6.6256 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

在量子化的情况下，式(1-23)仍然成立，其对应角动量的磁矩的绝对值为

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{2m_e} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \tag{1-25}$$

令
$$\mu_B = \frac{eh}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} A \cdot m^2 \tag{1-26}$$

μ_B 可以作为原子磁矩的基本单位，又被称为玻尔磁子。

从式(1-25)可知，当电子处于 $l=0$ ，即 s 态时电子的轨道角动量和轨道磁矩都等于 0，这是一种特殊的统计分布状态。而 $l \neq 0$ 时，电子轨道磁矩不是玻尔磁子 μ_B 的整数倍。

当在原子上施加一个磁场时，角动量和磁矩在空间上都是量子化的，它们在外磁场方向的分量不连续，只能有一组确定的间断值。直观地说，相当于电子轨道平面和磁场方向间具有一些不连续的倾斜角。这些间断值取决于磁量子数 m_l ，即

$$(P_l)_H = h m_l, (\mu_l)_H = m_l \mu_B \tag{1-27}$$

由于 l 可取 $l=1, 2, \dots, n-1$ ，共 n 个可能值；磁量子数 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ 确定的 $(2l+1)$ 个间断，所以， P_l 和 μ_l 在空间上的取向可以有 $(2l+1)$ 个。图 1-6 给出了 $l=1, 2, 3$ 时角动量的空间量子化情况。

如果原子中存在多个电子，则总轨道角动量等于各个电子轨道角动量的矢量和。总轨道角动量数值为

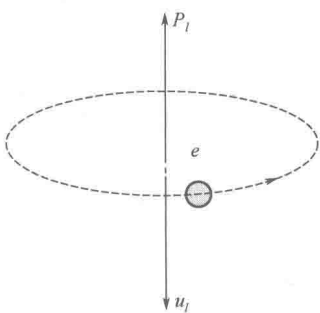


图 1-5 绕核运动的电子形成的环形电流示意图