

УДК 537.9
PACS 66.10.C

Релаксация ионного пограничного слоя в задаче протонного обмена

М. И. Петухов, М. В. Усатов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
geniusmaxp@yandex.ru

Статья посвящена исследованию поведения продуктов реакции протонного обмена в расплаве бензойной кислоты при ее взаимодействии с кристаллом ниобата лития. В ходе протонирования в кислоту попадают положительно заряженные ионы лития и отрицательно заряженные бензоат-ионы, которые после рекомбинации образуют молекулы бензоата лития. Описание процессов диффузии и рекомбинации было осуществлено при помощи уравнений механики сплошных сред: уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости, уравнений электростатики и уравнений переноса. В результате численного решения данной системы уравнений было показано, что вблизи межфазной поверхности бензоат-ионы формируют стационарный пограничный слой, поддерживаемый потоком ионов со стороны кристалла. Ионы лития в силу большей подвижности заполняют всю расчетную область. Из-за различий в распределениях концентрации ионов в пределах пограничного слоя возникает электрическое поле. Тем не менее, возникающих неоднородностей недостаточно для возникновения крупномасштабного конвективного переноса, поэтому все поля являются однородными вдоль межфазной поверхности. В работе проводится моделирование ситуации, в которой в определенный момент времени перестают выполняться условия, способствующие протонному обмену, и указанный поток ионов со стороны кристалла прекращается, в результате чего наблюдается постепенное исчезновение пограничного слоя. Приводятся временные эволюции профилей концентрации ионов, молекул бензоата лития и электрического потенциала в ходе данной релаксации. Ионы, как и электрическое поле, с течением времени исчезают, в то время как молекулы бензоата лития стремятся равномерно заполнить все пространство. Показано влияние интенсивности начального потока ионов на релаксационные процессы.

Ключевые слова: протонный обмен; диффузия; рекомбинация; численное моделирование

Поступила в редакцию 23.10.2023; после рецензии 22.01.2024; принята к опубликованию 22.01.2024

The ionic boundary layer relaxation in the problem of proton exchange

M. I. Petukhov, M. V. Usatov

Perm State University, Perm, Russia
geniusmaxp@yandex.ru

The article is devoted to the study of the behavior of proton exchange reaction products in a benzoic acid melt during its interaction with a lithium niobate crystal. During protonation, positively charged lithium ions and negatively charged benzoate ions got into the acid. After recombination, these ions formed lithium benzoate molecules. The diffusion and recombination processes were described using the equations of continuum mechanics: the Navier-Stokes equation for an incom-

compressible fluid, the equations of electrostatics, and transport equations. The numerical solution of this system of equations shows that near the interphase, benzoate ions form a stationary boundary layer supported by the flux of ions from the side of the crystal. Lithium ions, due to greater mobility, filled the entire computational region. Due to differences in ion concentration distributions within the boundary layer, an electric field formed. However, the emerging inhomogeneities were not sufficient for the occurrence of large-scale convective transfer, therefore all fields were uniform along the interphase. The study simulates a situation in which, at a certain moment of time, the conditions promoting proton exchange cease to be met, and the indicated flow of ions from the crystal ceases, as a result of which a gradual disappearance of the boundary layer is observed. The article provides time evolutions of the concentration profiles of ions and lithium benzoate molecules and of the electric potential during this relaxation. The ions, like the electric field, disappear over time, while the lithium benzoate molecules tend to uniformly fill the entire region. The influence of the intensity of the initial ion flow on relaxation processes is shown.

Keywords: proton exchange; diffusion; recombination; numerical simulation

Received 23 October 2023; revised 22 January 2024; accepted 22 January 2024

doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-16-23

1. Введение

Исследование эффектов, имеющих место в процессе протонирования кристалла ниобата лития после его погружения в расплав бензойной кислоты при характерных температурах ~ 500 К, началось с экспериментальных работ [1, 2]. Их результаты показали, что протоны, образующиеся в бензойной кислоте в результате термической диссоциации ее молекул, проникают в кристалл и замещают собой ионы лития. Таким образом, внутри кристалла формируется область с избытком водорода. Ее толщина варьируется от 10^{-6} до $6 \cdot 10^{-6}$ м в зависимости от условий как самого протонирования, так и дальнейшего отжига кристалла [3]. Значение показателя преломления данной области отличается от изначального значения у ниобата лития, что позволяет использовать кристалл, подвергшийся такой обработке, в качестве волновода. Дальнейшие эксперименты показали возможность осуществления протонного обмена большим количеством способов [4], в которых могут использоваться различные кислоты, примеси к ним, обработка поверхности кристалла и пр.

Теоретическое описание диффузии ионов водорода в кристалле ниобата лития было выполнено в работе [5]. Модель, основанная на уравнениях переноса и зависимости коэффициентов диффузии от концентрации, позволила получить профили концентрации ионов водорода и лития внутри подложки. Профили, полученные в ходе моделирования, обладали той же особенностью, что и экспериментальные: они имели ступенчатую форму. Более того, в данной работе был произведен учет отжига кристалла после протонного обмена, что также позволило построить профили концентрации, сопоставимые с экспериментами в аналогичных условиях. Характерная толщина данного

слоя также совпадала с результатами экспериментов.

С другой стороны, в работе [6] была предложена физико-математическая модель, описывающая процессы, проходящие в бензойной кислоте на начальных этапах протонирования. Несмотря на малость исследуемой области, поведение бензоат-ионов, которые остались в кислоте после диссоциации ее молекул, и ионов лития, инжектируемых в кислоту после их замещения протонами в кристалле, оказалось возможным описать при использовании уравнений механики сплошных сред. Основными механизмами, определяющими поведение продуктов реакции, оказались диффузия и рекомбинация. В ходе решения задачи в стационарной постановке было показано, что бензоат-ионы образуют пограничный слой, толщина которого составляет $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ м. Ионы лития, в свою очередь, стремятся заполнить всю рассматриваемую область. Различие в профилях концентраций, связанное с разницей в кинетике ионов, приводит к тому, что в формирующемся пограничном слое присутствует электрическое поле.

Дальнейшие исследования динамики образования данного пограничного слоя [7] показали, что время его формирования составляет $\sim 10^{-4}$ с. Также было обнаружено, что молекулы бензоата лития, аккумулирующиеся в бензойной кислоте в результате рекомбинации ионов, способны достичь заметных значений концентрации спустя 1–2 ч после начала обменного процесса. Данное обстоятельство является возможной причиной замедления реакции с течением времени, так как присутствие бензоата лития в кислоте снижает интенсивность протонного обмена [8].

Так или иначе, условия, сопутствующие протонному обмену, могут поддерживаться лишь до определенного момента времени. После прекращения обменного процесса в сформированном в

кислоте пограничном слое должны протекать релаксационные процессы, которые будут изучены в данной статье.

2. Постановка задачи

В работе рассматриваются процессы, протекаемые в бензойной кислоте, разогретой до температуры 500 К и находящейся в выемке, сформированной однородными стенками фотолитографической маски и поверхностью кристалла ниобата лития, через которую в кислоту проникают ионы лития (рис. 1). Размеры указанной области: $H = 10^{-6}$ м, $L = 5H$ [9].



Рис. 1. Геометрия задачи и система координат: 1 – расплав бензойной кислоты, 2 – кристалл ниобата лития, 3 – фотолитографическая маска

Как показали оценки, сделанные ранее, величина потока ионов $J = 10^{18}$ с $^{-1}$ м $^{-2}$ достаточно велика для того, чтобы рассматривать процессы в кислоте при помощи уравнений механики сплошных сред [7, 10], а именно, уравнения Навье-Стокса

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v} + e(n_+ - n_-) \vec{E}, \quad (1)$$

уравнения непрерывности

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0, \quad (2)$$

уравнений электростатики

$$\operatorname{div}(\varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}) = e(n_+ - n_-), \quad \vec{E} = -\nabla \varphi \quad (3)$$

и уравнений переноса для ионов лития, бензоат-ионов и молекул бензоата лития

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) n_{\pm} = D_{\pm} \Delta n_{\pm} \mp k_{\pm} \nabla (n_{\pm} \vec{E}) - k_R n_+ n_-, \quad (4)$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) n_0 = D_0 \Delta n_0 + k_R n_+ n_-, \quad (5)$$

где \vec{v} , \vec{E} , φ , p , n_{\pm} , n_0 – поля скорости, напряженности электрического поля, электрического потенциала, давления, концентрации положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов, а также концентрации бензоата лития. Коэффициенты ρ , η , g , e , ε_0 , ε обозначают плотность и динамическую вязкость бензойной кислоты, ускорение свободного падения, заряд электрона, электрическую постоянную и диэлектрическую проницае-

мость. Последняя принимала модельное значение, равное 1. Параметры D_{\pm} , D_0 задают значения коэффициентов диффузии соответствующих ионов и бензоата лития, k_{\pm} и k_R – коэффициенты подвижности и рекомбинации ионов.

Система уравнений (1) – (5) будет решаться совместно с граничными условиями, согласно которым стенки маски и поверхность кристалла являются твердыми, т.е. на них выполняется условие прилипания:

$$\begin{aligned} x = 0, L: \quad \vec{v} &= 0, \\ y = 0: \quad \vec{v} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Со стороны подложки имеются потоки ионов лития и бензоат-ионов, являющиеся следствием протонного обмена. Будем считать, что каждый ион водорода замещает собой один ион лития, поэтому производные концентраций на границе можно задать при помощи плотности потока J , одинаковой для двух примесей:

$$y = 0: \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} = -\frac{J}{D_{\pm}}. \quad (7)$$

Рекомбинация должна приводить к появлению в расплаве молекул бензоата лития, не проникающих в кристалл. Для данных молекул поверхность подложки считается непроницаемой:

$$y = 0: \quad \frac{\partial n_0}{\partial y} = 0. \quad (8)$$

Более того, в рассматриваемой модели стенки маски являются непроницаемыми для всех примесей:

$$x = 0, L: \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} = \frac{\partial n_0}{\partial x} = 0. \quad (9)$$

Значение электрического потенциала на границе кристалла, со стороны которого происходит инжекция ионов, бралось по аналогии с работами [10-12]:

$$y = 0: \quad \varphi = 0. \quad (10)$$

Данное условие позволяет определить φ с точностью до аддитивной постоянной при решении уравнения (3).

На стенках маски электрический потенциал определялся из условий

$$x = 0, L: \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad (11)$$

отвечающим нулевому значению компоненты электрического поля касательной к поверхности подложки. Данное условие следует из оценок, полученных в [6], согласно которым в рассматриваемой постановке все поля должны быть однородными вдоль оси x .

Из формы уравнений (4) можно сказать, что плотность потока ионов определяется соотношением $\vec{j} = -D_{\pm} \nabla n_{\pm} \mp k_{\pm} n_{\pm} \nabla \varphi$. Использование граничных условий (9) и (11) позволяет сказать, что значения пока \vec{j} на границах маски считаются нулевыми.

Верхняя граница расчетной области считается свободной. Значения компонент скорости будут определяться через следующее граничное условие:

$$y = H : \frac{\partial v_x}{\partial y} = v_y = 0. \quad (12)$$

Также данная граница непроницаема для всех примесей:

$$y = H : \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} = \frac{\partial n_0}{\partial x} = 0. \quad (13)$$

Помимо этого, на ней ставится аналогичное (11) условие на потенциал:

$$y = H : \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0. \quad (14)$$

Использование приведенных граничных условий позволяет автоматически выполнить требование на общую электронейтральность системы, которое выражается в виде закона сохранения заряда:

$$\int_0^L \int_0^H n_+ dx dy = \int_0^L \int_0^H n_- dx dy.$$

Краевая задача (1) – (8) была решена в безразмерном виде. В качестве единиц измерения длины, скорости, времени, концентрации, электрического потенциала и давления были приняты следующие величины: H , v/H , H^2/v , JH/D_+ , $eJH^3/\varepsilon_0 D_+$, $\rho v^2/H^2$. Здесь $v = \eta/\rho$ – кинематическая вязкость бензойной кислоты.

Таким образом, после исключения из системы уравнений напряженности электрического поля и процедуры обезразмеривания имеем:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\nabla p + \Delta \vec{v} + A(n_+ - n_-) \nabla \varphi, \quad (15)$$

$$\text{div} \vec{v} = 0, \quad \Delta \varphi = n_- - n_+, \quad (16)$$

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) n_{\pm} = \frac{1}{Sc_{\pm}} \Delta n_{\pm} \pm \pm B_{\pm} \nabla (n_{\pm} \nabla \varphi) - C n_+ n_{\pm}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) n_0 = \frac{1}{Sc_0} \Delta n_0 + C n_+ n_-, \quad (18)$$

$$x = 0,5 : \vec{v} = 0, \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} = \frac{\partial n_0}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad (19)$$

$$y = 0 : \vec{v} = 0, \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} = -\frac{D_+}{D_{\pm}}, \quad \frac{\partial n_0}{\partial y} = \varphi = 0, \quad (20)$$

$$y = 1 : \frac{\partial v_x}{\partial y} = v_y = 0, \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} = \frac{\partial n_0}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad (21)$$

$$\int_0^5 \int_0^1 n_+ dx dy = \int_0^5 \int_0^1 n_- dx dy,$$

где

$$A = \frac{e^2 J^2 H^6}{\varepsilon_0 \rho v^2 D_+^2}, \quad B_{\pm} = \frac{k_{\pm} e J H^3}{\varepsilon_0 v D_+}, \quad C = \frac{k_R J H^3}{v D_+},$$

$$Sc_{\pm} = \frac{v}{D_{\pm}}, \quad Sc_0 = \frac{v}{D_0}.$$

Задача была решена в двумерной постановке в терминах функции тока ψ и завихренности ϕ :

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \phi = \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x}.$$

После исключения давления система уравнений (15) – (18) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \\ = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + A \left(\frac{\partial \Delta}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \Delta}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = n_- - n_+ = \Delta, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \phi, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} = \\ = \frac{1}{Sc_{\pm}} \left(\frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial y^2} \right) - C n_+ n_{\pm} \pm \\ \pm B_{\pm} \left(\frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + n_{\pm} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) \right), \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_0}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial n_0}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial n_0}{\partial y} = \\ = \frac{1}{Sc_0} \left(\frac{\partial^2 n_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_0}{\partial y^2} \right) + C n_+ n_-. \end{aligned} \quad (25)$$

Согласно результатам, полученным в [7], спустя безразмерное время $t_0 = 50$ (0.4 мс) после начала протонного обмена поля концентрации и электрического потенциала становились стационарными. В настоящей работе моделируются процессы, происходящие в кислоте после достижения рассматриваемой системой установления и последующего отключения потока ионов со стороны кристалла. Таким образом, граничные условия на поток ионов (20) претерпевали следующие изменения:

$$y = 0, \quad t \geq t_0 : \frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} = 0. \quad (26)$$

3. Метод решения

Система уравнений (22)–(25) совместно с граничными условиями (19)–(21) и (26) решались численно с применением двухполюсного метода [13], реализованного при помощи явной схемы на языке программирования C++. Во внутренних узлах производные по координатам аппроксимировались при помощи центральных разностей. Производные по времени, а также по координатам на границах аппроксимировались односторонними

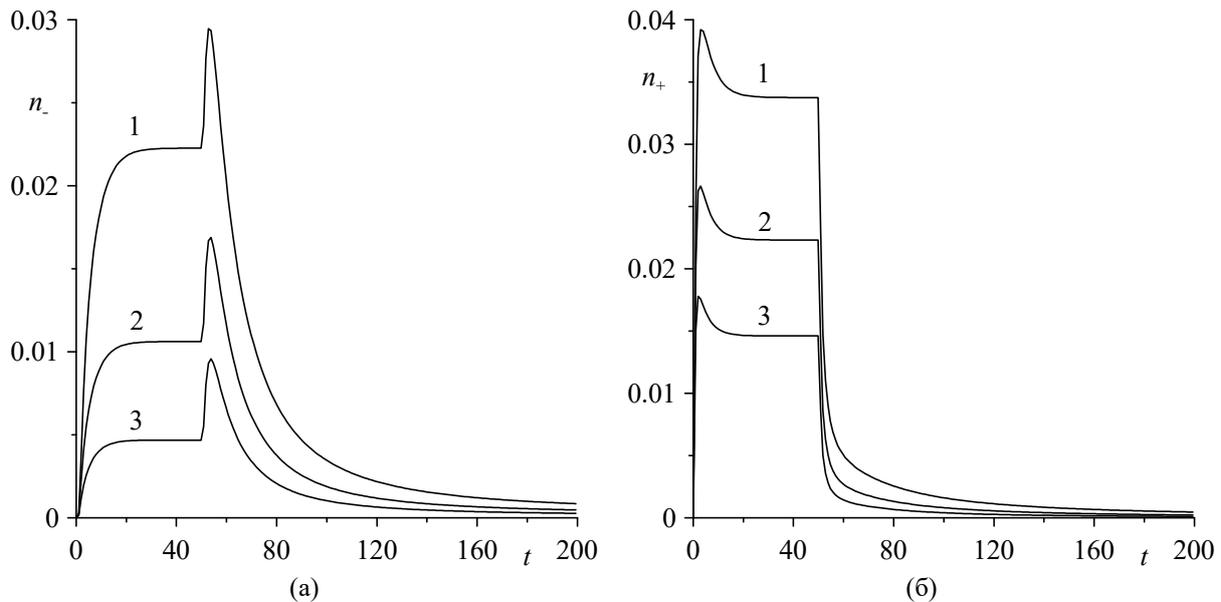


Рис. 2. Зависимости концентрации отрицательно (а) положительно заряженных (б) ионов в точке $x = 2.5$, $y = 0.5$ от времени: 1 – $J = 0.5 \cdot 10^{18} \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-2}$, 2 – $J = 10^{18} \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-2}$, 3 – $J = 2 \cdot 10^{18} \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-2}$

разностями. При решении уравнений Пуассона использовался метод последовательной верхней релаксации. Шаг по времени был подобран таким образом, чтобы обеспечить сходимость метода. Дискретизация расчетной области выполнялась при помощи равномерной сетки, состоящей из 40 узлов вдоль оси x и 100 узлов вдоль оси y . Значения завихренности на твердых границах вычислялись при помощи формулы Тома.

В процессе численного моделирования использовался следующий набор размерных управляющих параметров: $H = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $k_+ = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, $k_- = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, $k_R = 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$, $D_+ = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_- = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $\nu = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Помимо этого, предполагается, что бензоат-ионы и молекулы бензоата лития незначительно отличаются по своей кинетике, поэтому $D_0 = D_-$.

4. Результаты численного моделирования

По аналогии с результатами, полученными в [7], после начала протонирования все возмущения, способные начать в рассматриваемой системе крупномасштабный конвективный перенос, затухают за очень короткое время ~ 0.3 (2.4 мкс) в сравнении со временем протонирования. В связи с этим все поля становятся однородными вдоль оси x .

На рис. 2 показаны зависимости значений концентраций ионов от времени в центре расчетной области. Видно, что к безразмерному моменту времени $t_0 = 50$, которое соответствует 0.4 мс, система достигает установления, характеризующегося равновесием между потоком новых ионов со стороны межфазной поверхности, их диффузией вглубь кислоты и дальнейшей рекомбинацией.

В этот же момент времени происходит отключение потока ионов путем смены граничных условий на концентрацию c (20) на (26). Это приводит к резкому изменению профилей ионов обоих знаков. Так, в центре области (рис. 2) концентрация отрицательно заряженных ионов начинает расти, в то время как концентрация положительно заряженных ионов уменьшается.

Такой эффект связан с заметным отличием распределений концентрации указанных ионов перед отключением потока. К моменту установления бензоат-ионы формируют пограничный слой, толщина которого составляет $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. В то же время ионы лития, обладая большей подвижностью, имеют возможность гораздо глубже проникать в кислоту, заполняя всю расчетную область. При достижении стационарного режима концентрации ионов обоих знаков имеют максимальные значения вблизи кристалла (рис. 3). Таким образом, интенсивность рекомбинации, которая в уравнениях (17) и (18) определяется слагаемым Cn_+n_- , должна быть наибольшей в непосредственной близости от подложки и постепенно убывать при удалении от нее. Именно с этим связано то, что значения концентраций n_+ и n_- после отключения источника ионов уменьшаются в первую очередь вблизи границы $y = 0$.

В силу того, что к моменту t_0 бензоат-ионов в пределах пограничного слоя ($0 < y < 0.25$) было больше, чем ионов лития, рекомбинационный процесс после t_0 за очень короткое время ~ 5 единиц ($4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$) приводит к недостатку последних в данной области. Это является причиной, по которой ионы лития начинают активно диффундировать из области $y > 0.25$ в сторону межфазной поверхности, и их концентрация в центре области уменьшается (рис. 2, 3). Обратный процесс происходит с бензоат-ионами, которые, оставшись в избытке, в

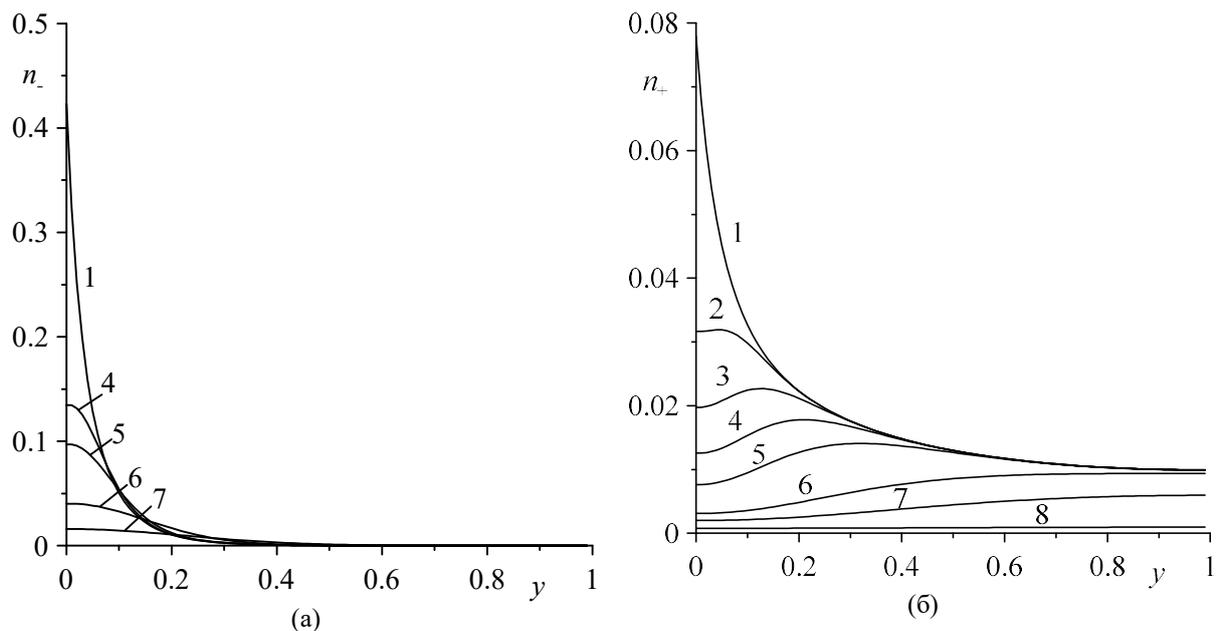


Рис. 3. Профили концентрации отрицательно (а) положительно заряженных (б) ионов в точке $x = 0.5$, $y = 2.5$ в разные моменты времени: 1 – $t = 50$, 2 – $t = 50.1$, 3 – $t = 50.25$, 4 – $t = 50.5$, 5 – $t = 51$, 6 – $t = 54$, 7 – $t = 61$, 8 – $t = 100$

области $0 < y < 0.25$ начинают диффузию в направлении от поверхности кристалла.

Таким образом, происходит постепенное выравнивание концентраций ионов и, как следствие, достижение более-менее равномерной рекомбинации во всей расчетной области.

Необходимо отметить принципиальную разницу в скорости отклика концентраций n_+ и n_- на отключение внешнего потока (рис. 2). Это связано с тем, что коэффициенты диффузии и подвижности у ионов лития значительно больше, чем у бензоат-ионов.

Спустя время ~ 100 единиц ($8 \cdot 10^{-4}$ с) после отключения источника ионов можно считать концентрации ионов в расчетной области пренебрежимо малыми. Расчеты, проведенные для разных значений J , показали незначительное изменение полного времени релаксации. Таким образом, изменение общего времени реализации протонного обмена от 30 мин до 4 ч не должно сильно сказаться на продолжительности релаксационных процессов в расплаве бензойной кислоты.

В ходе расчетов профили n_+ и n_- становятся одинаковыми лишь по завершении рекомбинации всех ионов. Как следствие, неоднородное электрическое поле, возникающее в пограничном слое за счет уравнения электростатики (16), будет иметь место на протяжении всего релаксационного процесса. Эволюция профиля электрического потенциала с течением времени показана на рис. 4. Видно, что за время рекомбинации профили концентрации меняются настолько заметно, что напряженность электрического поля рассматриваемой системы меняет знак.

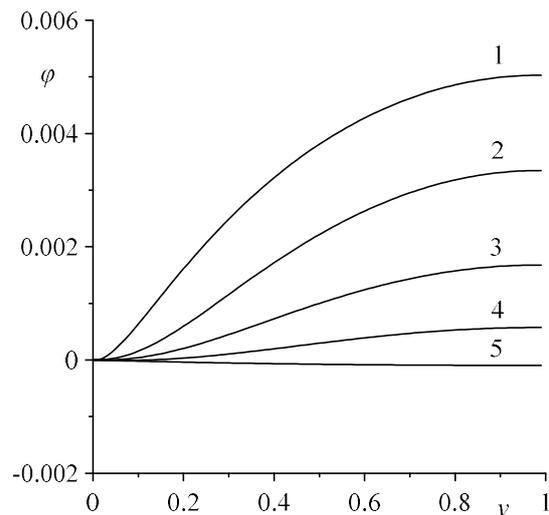


Рис. 4. Профили электрического потенциала в разные моменты времени: 1 – $t = 50$, 2 – $t = 54$, 3 – $t = 61$, 4 – $t = 74$, 5 – $t = 175$

Отключение потока J не останавливает процесс аккумуляции молекул бензоата лития. Из [7] известно, что за время установления концентрация данных молекул становится сопоставимой с концентрацией самих ионов. При этом в силу того, что рекомбинация вблизи поверхности кристалла наиболее интенсивна, профиль бензоата лития является неоднородным. Сильное изменение профилей концентрации ионов за время релаксации отдаляет область интенсивной рекомбинации от кристалла, что позволяет молекулам бензоата лития равномерно распределиться по всей расчетной области к моменту окончания релаксации (рис. 5). В ходе данного процесса суммарное количество

молекул за счет остаточной рекомбинации ионов увеличивается примерно на 1 %.

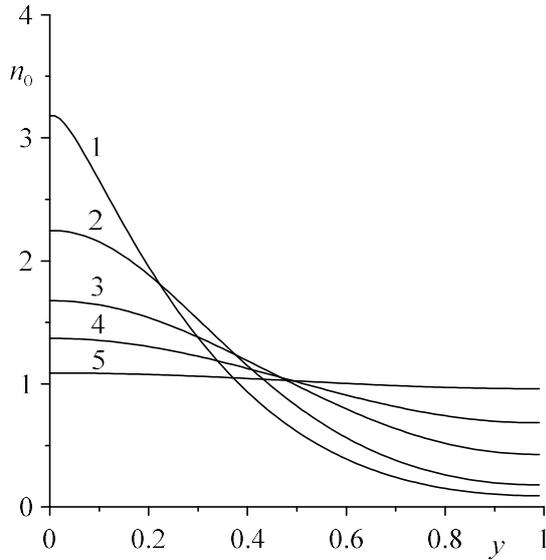


Рис. 5. Профили концентрации молекул бензойной кислоты (б) в разные моменты времени: 1 – $t = 50$, 2 – $t = 61$, 3 – $t = 85$, 4 – $t = 115$, 5 – $t = 200$

5. Заключение

Полученные результаты позволяют сказать, что релаксационные процессы в пограничном слое, формирующемся вблизи протонируемой поверхности кристалла ниобата лития, протекают за сравнительно короткое время. Если на образование данного слоя требуется $\sim 0.3 \cdot 10^{-3}$ с, то его полное исчезновение после отключения потока ионов со стороны кристалла в кислоту занимает время $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ с.

За данное время изначально стационарные профили концентрации ионов и электрического поля испытывают сильные изменения, которые, тем не менее, не приводят к конвективному переносу. Другими словами, после отключения потока нарушается баланс между их диффузией и рекомбинацией. Именно эти механизмы и играют основные роли в ходе нелинейного процесса релаксации.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № 121101300016-2.

Список литературы

1. Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 1982. Vol. 41. P. 607–608.
2. Rice C. E. The structure and properties of $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry.* 1986. Vol. 64. P. 188–199.

3. Petukhov I. V., Kichigin V. I., Skachkov A. P., Mushinsky S. S., Shevtsov D. I., Volyntsev A. B. Microindentation of proton exchange layers on X cut of lithium niobate crystals // *Materials of Chemistry and Physics.* 2012. Vol. 135. P. 493–496.
4. Kuneva M. Optical waveguides obtained via proton exchange technology in LiNbO_3 and LiTaO_3 – a short review // *International Journal of Scientific Research in Science and Technology.* 2016. Vol. 2. P. 40–50.
5. Vohra S. T., Michelson A. R., Asher S. E. Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton-exchanged and annealed LiNbO_3 channel waveguides // *J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 66. P. 5161–5174.
6. Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S. An ionic boundary layer near the lithium niobate surface in the proton exchange process // *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2023. Vol. 59. N. 3. P. 321–328.
7. Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S., Kuneva M. Dynamics of the proton exchange process in benzoic acid interacting with lithium niobate crystals // *Langmuir.* 2023. Vol. 39. P. 10855–10862.
8. De Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D. B., Papuchon M. Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides // *Opt. Lett.* 1983. Vol. 8. P. 114–115.
9. Mushinsky S. S., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Minkin A. M., Skachkov A. P., Salgaeva U. O., Malinina A. M., Shevtsov D. I., Volyntsev A. B. Structure and properties of proton exchanged layers in +Z cut and –Z cut lithium niobate // *Ferroelectrics.* 2013. Vol. 443. P. 20–34.
10. Pontiga F., Castellanos A. Physical mechanisms of instability in a liquid layer subjected to an electric field and a thermal gradient // *Phys. Fluids.* 1994. Vol. 6. P. 1684–1701.
11. Жакин А. И. Электродинамика // УФН. 2012. Т. 182. № 5. С. 495–520.
12. Жакин А. И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках // УФН. 2006. Т. 176. № 3. С. 289–310.
13. Тарунин Е. Л. Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 228 с.

References

1. Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 41, pp. 607–608.
2. Rice C. E. The structure and properties of $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, vol. 64, pp. 188–199.

- Petukhov I. V., Kichigin V. I., Skachkov A. P., Mushinsky S. S., Shevtsov D. I., Volyntsev A. B. Microindentation of proton exchange layers on X cut of lithium niobate crystals. *Materials of Chemistry and Physics*, 2012, vol. 135, pp. 493–496.
- Kuneva M. Optical waveguides obtained via proton exchange technology in LiNbO₃ and LiTaO₃ – a short review. *Int. J. Scientific Research in Science and Technology*, 2016, vol. 2, pp. 40–50.
- Vohra S. T., Michelson A. R., Asher S. E. Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton-exchanged and annealed LiNbO₃ channel waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 66, pp. 5161–5174.
- Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R.S. An ionic boundary layer near the lithium niobate surface in the proton exchange process. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 3, pp. 321–328.
- Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S., Kuneva M. Dynamics of the proton exchange process in benzoic acid interacting with lithium niobate crystals. *Langmuir*, 2023, vol. 39, pp. 10855–10862.
- De Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., Papuchon M. Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides. *Opt. Lett.*, 1983, vol. 8, pp. 114–115.
- Mushinsky S. S., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Minkin A. M., Skachkov A. P., Salgaeva U. O., Malinina A. M., Shevtsov D. I., Volyntsev A. B. Structure and properties of proton exchanged layers in +Z cut and –Z cut lithium niobate. *Ferroelectrics*, 2013, vol. 443, pp. 20–34.
- Pontiga F., Castellanos A. Physical mechanisms of instability in a liquid layer subjected to an electric field and a thermal gradient. *Phys. Fluids*. 1994, vol. 6, pp. 1684–1701.
- Zhakin A. I. Electrohydrodynamics. *Phys. Usp.*, 2012, vol. 55 (5), pp. 465–488.
- Zhakin A. I. Near-electrode and transient processes in liquid dielectrics. *Phys. Usp.*, 2006, vol. 49 (3), pp. 275–295.
- Tarunin E. L. *Vychislitel'nyy ehksperiment v zadachah svobodnoj konvekcii* [Computational experiment in free convection problems]. Irkutsk: Irkutsk University, 1990. 228 p. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Петухов М. И., Усатов М. В. Релаксация ионного пограничного слоя в задаче протонного обмена // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 1. С. 16–23. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-16-23

Please cite this article in English as:

Petukhov M. I., Usatov M. V. The ionic boundary layer relaxation in the problem of proton exchange. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 1, pp. 16–23. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-16-23

Сведения об авторах

- Петухов Максим Иванович, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры теоретической физики, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
- Усатов Михаил Вадимович, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068

Author information

- Maxim I. Petukhov, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Lecturer, Department of Theoretical Physics, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia
- Mikhail V. Usatov, Student, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia