

## О переносе продуктов реакции протонного обмена в расплаве бензойной кислоты

Демин В.А., Петухов М.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

В работе рассматривается расплав бензойной кислоты, контактирующий с кристаллом ниобата лития, с поверхности которого имеется постоянный поток продуктов реакции протонного обмена. Наводороживание кристалла приводит к появлению в расплаве отрицательных бензоат-ионов и положительных ионов лития. Приводятся результаты аналитического и численного решения одномерных уравнений переноса, описывающих диффузию, электромиграцию и рекомбинацию указанных продуктов реакции. Показано, что при учете электромиграционного механизма, ионы каждого типа формируют стационарные пограничные слои. Отличие в их размерах определяется отношением подвижностей ионов. Увеличение размеров рассматриваемой области приводит к тому, что толщины слоев растут и достигают предельных значений, отвечающих реалистичным значениям параметров.

Технология наводороживания кристаллов ниобата или танталата лития известна на протяжении достаточно большого времени [1]. Использование данной технологии на производстве стало причиной большого числа ее модификаций [2], позволяющих контролировать толщину слоя, обогащенного протонами, скорость протонного обмена, фазовую диаграмму полученного образца и пр. Однако, несмотря на регулярность получаемых результатов, по-прежнему остается множество фундаментальных вопросов, связанных с физикой и химией процессов, имеющих место при протонном обмене.

Физико-математическая модель, описывающая поведение бензоат-ионов и ионов лития в расплаве бензойной кислоты, была предложена в [3,4]. В основе данной модели лежат уравнения в приближении сплошной среды. В частности, в модель входят уравнения переноса и электростатики, которые играют основную роль в формировании пограничного слоя. Задача о распределении ионов в области вблизи кристалла может быть решена в одномерном случае, поэтому указанные уравнения принимают следующий вид:

$$\varepsilon_0 \varepsilon \varphi'' = e(n_- - n_+), \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = D_{\pm} n_{\pm}'' \pm k_{\pm} (n_{\pm}' \varphi' + n_{\pm} \varphi'') - k_R n_+ n_-. \quad (2)$$

Здесь  $n_{\pm}$ ,  $\varphi$  – поля концентрации положительных и отрицательных ионов и электрического потенциала. Параметры  $D_{\pm}$ ,  $k_{\pm}$  и  $k_R$  обозначают коэффициенты диффузии, подвижности и коэффициент рекомбинации ионов. Константы  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  и  $e$  – электрическая постоянная, диэлектрическая проницаемость бензойной кислоты и заряд электрона. Штрихом обозначается производная по координате  $x$ . Соответствующая ось направлена от поверхности кристалла вглубь расплава.

Межфазная граница служит точкой отсчета для определения электрического потенциала. Помимо этого, на ней моделируется постоянный поток вещества в расплав:

$$x = 0: \quad n_{\pm}' = -\frac{J}{D_{\pm}}, \quad \varphi = 0, \quad (3)$$

где  $J$  – плотность потока ионов.

На удалении от границы раздела ставятся условия, отвечающие непроницаемой стенке реактора, в котором проводится протонный обмен и отсутствию поля на границе раздела:

$$x = h: \quad n_{\pm}' = 0, \quad \varphi' = 0. \quad (4)$$

Соответственно,  $h$  – размер реактора.

Использование данных граничных условий согласуется с общей электронейтральностью системы:

$$\int_0^h n_+ dx = \int_0^h n_- dx. \quad (5)$$

Краевую задачу (1) – (5) имеет аналитическое решение в стационарной постановке в случае пренебрежения влиянием электромиграционного механизма на перенос ионов. Метод многих масштабов дает следующие профили концентрации:

$$n_+ = \frac{Jh}{D_+} \left( \frac{a}{A} + bD \exp \left( -\sqrt{\frac{a}{D}} \frac{x}{hA} \right) \right), \quad n_- = \frac{Jh}{D_+} b \exp \left( -\sqrt{\frac{a}{D}} \frac{x}{hA} \right), \quad (6)$$

где

$$a = A^{\frac{3}{2}} \sqrt{1-D}, \quad b = \left( \frac{A}{(1-D)D^2} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad D = \frac{D_-}{D_+}, \quad A = \frac{D_+^2}{h^3 k_R J}.$$

Использование решения (6) позволяет оценить толщину пограничного слоя, формируемого бензоат-ионами:

$$\delta = \frac{5h^{\frac{1}{4}}}{\left( \frac{k_R J}{D_-} \left( \frac{1}{D_-} - \frac{1}{D_+} \right) \right)^{\frac{1}{4}}}. \quad (7)$$

Для проверки полученного соотношения полная система уравнений (1) – (2) решалась численно. В программной реализации использовалась явная конечно-разностная схема со сгущением узлов в области, близкой к межфазной границе, таким образом, чтобы на пограничный слой, образованный бензоат-ионами всегда приходилось примерно 100 узлов. Уравнение Пуассона (1) решалось с использованием схемы Либмана. В ходе расчетов использовался следующий набор параметров:  $D_+ = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_- = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $k_+ = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сВ}$ ,  $k_- = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{сВ}$ ,  $k_R = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $J = 10^{18} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-2}$ .

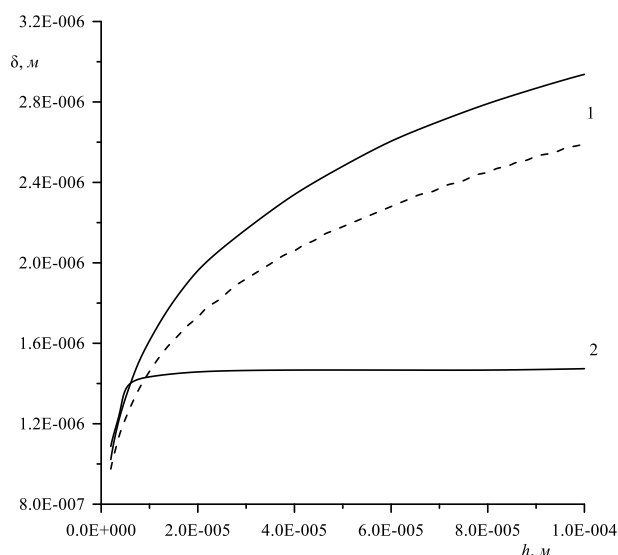


Рис. 1. Толщина пограничного слоя бензоат-ионов при  $\epsilon = 10$ : 1 – без учета электромиграции (штриховая линия – аналитическое решение (7), сплошная линия – численное решение); 2 – численное решение с учетом электромиграции.

Результаты решения (рис. 1) показывают, что в случае, когда  $k_{\pm} = 0$ , пограничный слой бензоат-ионов растет по степенному закону (7) с ростом размеров реактора. В свою очередь, учет электромиграции позволяет электрическому полю, созданному за счет разности концентраций, оказать обратное влияние на распределения ионов. В результате толщина пограничного слоя бензоат-ионов достигает постоянного значения  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ . При достаточном размере расчетной области профиль концентрации ионов лития начинает обладать теми же характеристиками, что и профиль бензоат-ионов, т.е. в нем также прослеживаются черты пограничного слоя, толщина которого на порядок больше и составляет  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-20277

## Список литературы

- [1] Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO<sub>3</sub>, Appl. Phys. Lett. 41, 607-608, 1982
- [2] M.Kuneva, Optical waveguides obtained via proton exchange technology in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> – a short review, International Journal of Scientific Research in Science and Technology, 2, 40–50, 2016
- [3] Demin V.A., Petukhov M.I., Ponomarev R.S. An ionic boundary layer near the lithium niobate surface in the proton exchange process. Surface engineering and applied electrochemistry, 59, 3, 321-328, 2023
- [4] 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, 39, 10855-10862, 2023