ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2022, том 58, № 9, с. 491–495

УДК 541.13

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННОЙ КОНЦЕПЦИИ ЭЙНШТЕЙНА К АНАЛИЗУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ[1]

© 2022 г. Б. М. Графов[a], *, А. Л. Клюев[a], А. Д. Давыдов[a]

[a] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: boris.grafov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.
После доработки 04.03.2022 г.
Принята к публикации 09.03.2022 г.

В рамках флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна проведен теоретический анализ шумового сопротивления для двух классических электрохимических цепей переменного тока: Эршлера–Рэндлса и Фрумкина–Мелик-Гайказяна. Показано, что при увеличении периода считывания шумового сигнала шумовое сопротивление цепи Эршлера–Рэндлса стремится к предельному значению, которое совпадает с сопротивлением замедленного разряда. Асимптотическое поведение цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна имеет другой характер. При увеличении периода считывания шумового сигнала кривая шумового сопротивления цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна переходит в прямую, наклон которой обратно пропорционален термодинамической емкости электрода. Флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна может быть применена к теоретическому анализу шумового сопротивления и других электрохимических цепей переменного тока.

Ключевые слова: электрохимический шум, флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна, шумовое сопротивление, цепь Эршлера–Рэндлса, цепь Фрумкина–Мелик-Гайказяна

DOI: 10.31857/S0424857022090067

ВВЕДЕНИЕ

Понятие шумового сопротивления (R_{noise}) широко используется в шумовом анализе электрохимических систем [1–12]. Стандартным определением шумового сопротивления (R_{noise}) служит уравнение (1):

$$R_{\text{noise}} = \frac{\sqrt{\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle}}{\sqrt{\left\langle i^2 \right\rangle}} \quad . \tag{1}$$

В уравнении (1) $\left(\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle\right)$ представляет собой дисперсию случайного напряжения (ε) в разомкнутой цепи, а $\left(\left\langle i^2 \right\rangle\right)$ – дисперсию случайного электрического тока (i) в режиме короткого замыкания. Угловые скобки обозначают статистическое усреднение. Согласно (1), шумовое сопротивление равно отношению стандартного отклонения потенциального шума к стандартному отклонению токового шума.

В основе уравнения (1) лежат два флуктуационно-диссипационных соотношения Найквиста [13–17] для резистора с сопротивлением (R):

$$\left\langle i^2 \right\rangle = 4kTR^{-1}B, \tag{2}$$

$$\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle = 4kTRB, \tag{3}$$

где (kT) – произведение постоянной Больцмана (k) и температуры (T), (B) – частотная полоса пропускания измерительной аппаратуры. Из (2) и (3) находим:

$$\frac{\sqrt{\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle}}{\sqrt{\left\langle i^2 \right\rangle}} = R. \tag{4}$$

Сопоставление уравнений (1) и (4) показывает, что согласно флуктуационно-диссипационным соотношениям Найквиста шумовое сопротивление резистора (R_{noise}) совпадает с его электрическим сопротивлением (R). Если исследуемая цепь является более сложной, чем простой резистор, то уравнение (1) определяет некоторое эффективное шумовое сопротивление изучаемой электрохимической цепи.

[1] Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

Первые работы по теории броуновского движения были выполнены в рамках флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна [18–20]. Флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна будет применена в настоящей работе. В случае резистора пара флуктуационно-диссипационных соотношений Эйнштейна включает уравнение (5) для дисперсии $\left(\left\langle q^2\right\rangle\right)$ случайного количества электричества (q), измеряемого в режиме короткого замыкания резистора, и уравнение (6) для дисперсии $\left(\left\langle \psi^2\right\rangle\right)$ потенциальной броуновской координаты (ψ), измеряемой в режиме разомкнутой цепи.

$$\left\langle q^2\right\rangle = 2kTR^{-1}\tau, \tag{5}$$

$$\left\langle \psi^2\right\rangle = 2kTR\tau. \tag{6}$$

Время (τ) представляет собой верхний предел интегрирования как в интеграле, определяющем токовую броуновскую координату (q), так и в интеграле, определяющем потенциальную броуновскую координату (ψ).

$$q = \int_0^\tau i(t')\,dt', \quad \psi = \int_0^\tau \varepsilon(t')\,dt'. \tag{7}$$

Одновременно, время (τ) является периодом считывания как броуновской координаты (q), так и броуновской координаты (ψ).

Из уравнений (5) и (6) находим

$$\frac{\sqrt{\left\langle \psi^2\right\rangle}}{\sqrt{\left\langle q^2\right\rangle}} = R. \tag{8}$$

Уравнение (8) показывает, что в рамках флуктуационно-диссипационной концепции Эйнштейна шумовое сопротивление электрохимической цепи целесообразно определить в соответствии с уравнением

$$R_{\text{noise}} = \frac{\sqrt{\left\langle \psi^2\right\rangle}}{\sqrt{\left\langle q^2\right\rangle}}. \tag{9}$$

Уравнение (9) существенно отличается от уравнения (1). Видно, что вместо дисперсии $\left(\left\langle \varepsilon^2\right\rangle\right)$ потенциального электрохимического шума стоит дисперсия $\left(\left\langle \psi^2\right\rangle\right)$ потенциальной броуновской координаты, а вместо дисперсии $\left(\left\langle i^2\right\rangle\right)$ токового электрохимического шума стоит дисперсия $\left(\left\langle q^2\right\rangle\right)$ токовой броуновской координаты. Согласно уравнению (9) шумовое сопротивление в концепции Эйнштейна равно отношению стандартного отклонения потенциального броуновской координаты к стандартному отклонению токовой броуновской координаты.

Если электрохимическая цепь состоит не из одного резистора и является более сложной, то формулу (9) можно использовать для нахождения некоторого эффективного шумового сопротивления в концепции Эйнштейна.

Цель настоящей работы – применить флуктуационно-диссипационную концепцию Эйнштейна для анализа шумового сопротивления двух классических электрохимических цепей переменного тока: Эршлера–Рэндлса [21, 22] и Фрумкина–Мелик-Гайказяна [23].

Ранее флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна к анализу электрохимического шумового сопротивления не применялась.

ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ЭЙНШТЕЙНА

Формулы Эйнштейна (5) и (6) для резистора имеют обобщение на произвольные равновесные системы [24–26] в виде уравнений (10) и (11).

$$\left\langle q^2\right\rangle = 2kTQ_E(\tau), \tag{10}$$

$$\left\langle \psi^2\right\rangle = 2kT\Psi_I(\tau). \tag{11}$$

Величина (Q_E) есть макроскопический линейный отклик в момент времени (τ) в виде количества электричества, прошедшего через изучаемую систему после наложения единичной ступеньки напряжения ($E_1(\tau)$). Определение ($E_1(\tau)$) записывается в следующем виде:

$$\left(E_1(\tau) = 0 \ (\text{при } \tau < 0), \ \ E_1(\tau) = 1 \ (\text{при } \tau > 0)\right).$$

Аналогичный смысл имеет макроскопическая величина (Ψ_I). Она представляет собой макроскопический линейный отклик в момент времени (τ) потенциальной броуновской координаты на единичную ступеньку электрического тока ($I_1(\tau)$):

$$\left(I_1(\tau) = 0 \ (\text{при } \tau < 0), \ \ I_1(\tau) = 1 \ (\text{при } \tau > 0)\right).$$

Из уравнений (10) и (11) находим общее выражение (12) для шумового сопротивления в концепции Эйнштейна:

$$R_{\text{noise}} = \frac{\sqrt{\Psi_I(\tau)}}{\sqrt{Q_E(\tau)}}. \tag{12}$$

Уравнение (12) применимо для любой равновесной электрохимической цепи переменного тока. Уравнение (12) позволяет рассчитать шумовое сопротивление любой равновесной системы, исходя из свойств макроскопического линейного отклика. В следующем разделе статьи уравнение (12) применено для расчета шумового сопротивления

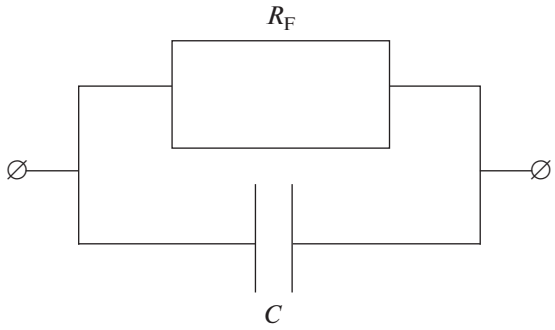

Рис. 1. Электрохимическая цепь Эршлера–Рэндлса.

двух классических электрохимических цепей переменного тока.

ШУМОВОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ЭРШЛЕРА–РЭНДЛСА В КОНЦЕПЦИИ ЭЙНШТЕЙНА

Модельная цепь Эршлера–Рэндлса (рис. 1) содержит емкость двойного электрического слоя (C) и фарадеевское сопротивление (R_F).

Вычисление макрокопического линейного отклика (Q_E) токовой броуновской координаты (q) для цепи Эршлера–Рэндлса приводит к результату:

$$Q_E(\tau) = [\tau + R_F C]/R_F \ . \tag{13}$$

Макроскопический линейный отклик (Ψ_I) потенциальной броуновской координаты (ψ) для цепи Эршлера–Рэндлса имеет следующий вид:

$$\Psi_I(\tau) = R_F\left[\tau - R_F C + R_F C\exp\left(-\frac{\tau}{R_F C}\right)\right]. \tag{14}$$

Подставив (13) и (14) в (12), приходим к теоретическому выражению (15) для нормированного шумового сопротивления (R_{noise}/R_F) цепи Эршлера–Рэндлса.

$$\frac{R_{noise}}{R_F} = \sqrt{\left[\frac{\dfrac{\tau}{R_F C} - 1 + \exp\left(-\dfrac{\tau}{R_F C}\right)}{\dfrac{\tau}{R_F C} + 1}\right]}. \tag{15}$$

Графическое представление уравнения (15) дано на рис. 2. Видно, что в области малых периодов считывания ($\tau \ll R_F C$) шумовое сопротивление (R_{noise}) линейно растет с увеличением периода считывания (τ). В области больших периодов считывания ($\tau \gg R_F C$) шумовое сопротивление (R_{noise}) асимптотически приближается к сопротивлению электрохимического разряда (R_F).

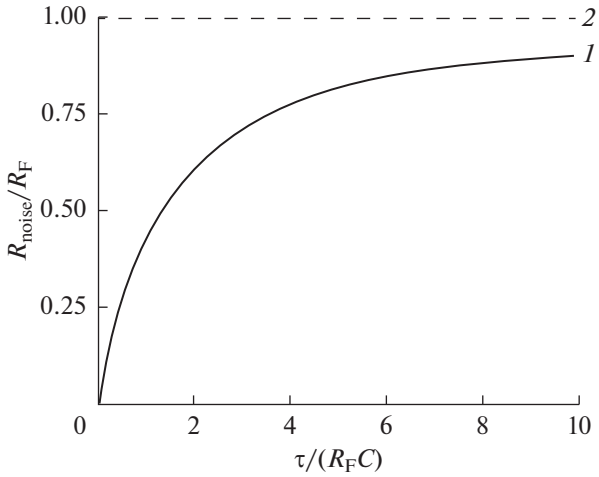

Рис. 2. Зависимость нормированного шумового сопротивления (R_{noise}/R_F) для электрохимической цепи Эршлера–Рэндлса от нормированного периода считывания ($\tau/R_F C$) электрохимической броуновской координаты. Кривая *1* соответствует уравнению (15). Прямая *2* является асимптотой для кривой *1*.

ШУМОВОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ФРУМКИНА–МЕЛИК-ГАЙКАЗЯНА В КОНЦЕПЦИИ ЭЙНШТЕЙНА

Модельная цепь Фрумкина–Мелик-Гайказяна (рис. 3) содержит высокочастотную емкость электрода (C), адсорбционную емкость (C_A) и сопротивление замедленной адсорбции (R_A).

Макроскопический линейный отклик потенциальной броуновской координаты цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна записывается в виде уравнения (16):

$$\Psi_I(\tau) = \frac{C_A^2 R_A \tau}{(C_A + C)^2} + \frac{\tau^2}{2(C_A + C)} - \\ - \frac{R_A^2 C C_A^3}{(C_A + C)^3}\left(1 - \exp\left(-\frac{(C_A + C)\tau}{C R_A C_A}\right)\right). \tag{16}$$

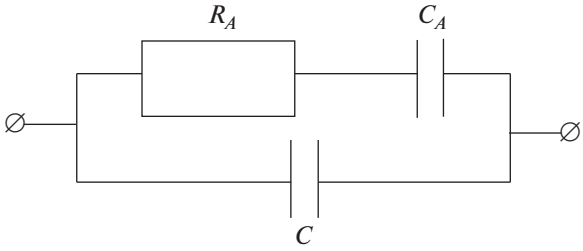

Рис. 3. Электрохимическая цепь Фрумкина–Мелик-Гайказяна.

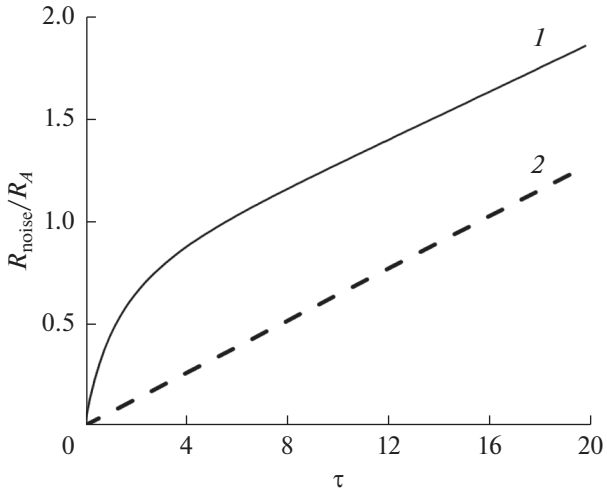

Рис. 4. Зависимость нормированного (R_{noise}/R_A) шумового сопротивления для электрохимической цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна от периода считывания (τ) при соблюдении условия (20). Кривая *1* рассчитана по уравнению (18). Прямая *2* рассчитана по уравнению (19).

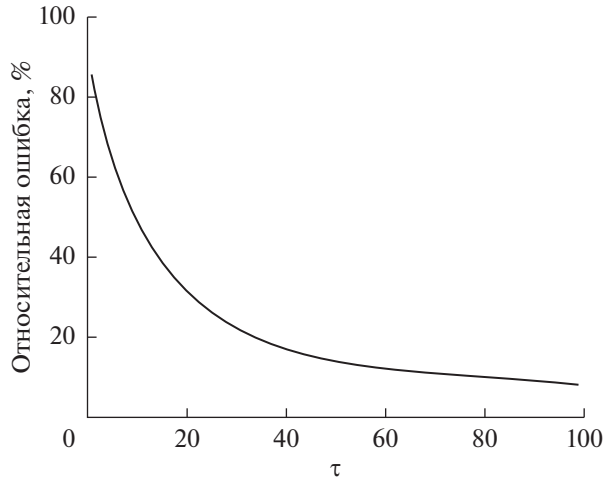

Рис. 5. Относительное расхождение между кривой шумового сопротивления и ее асимптотой для электрохимической цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна.

Макроскопический линейный отклик токовой броуновской координаты цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна дается уравнением

$$Q_E(\tau) = \left(C + C_A - C_A \exp\left(-\frac{\tau}{R_A C_A}\right)\right). \quad (17)$$

Отсюда находим для шумового сопротивления цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна, нормированного на сопротивление замедленной адсорбции (R_A):

$$\frac{R_{noise}}{R_A} = \sqrt{\frac{\dfrac{C_A^2 R_A \tau}{(C_A + C)^2} + \dfrac{\tau^2}{2(C_A + C)} - \dfrac{R_A^2 C C_A^3}{(C_A + C)^3}\left(1 - \exp\left(-\dfrac{(C_A + C)\tau}{C R_A C_A}\right)\right)}{R_A^2\left(C + C_A - C_A \exp\left(-\dfrac{\tau}{R_A C_A}\right)\right)}}. \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что при больших временах наблюдения (τ) шумовое сопротивление (R_{noise}) цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна имеет асимптоту

$$R_{noise} = \frac{\tau}{\sqrt{2}(C_A + C)}. \quad (19)$$

Сумма емкостей ($C_A + C$), стоящая в знаменателе уравнения (19), представляет собой термодинамическую емкость электрода.

Графическая иллюстрация выражения (18) для шумового сопротивления электрохимической цепи Эршлера–Рэндлса приведена на рис. 4.

Для графического представления уравнения (18) было принято, что

$$R_A C = 1, \quad C_A/C = 10. \quad (20)$$

Видно, что кривая шумового сопротивления цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна, начиная с времени наблюдения (τ), равного 10, идет с наклоном, который весьма слабо отличается от наклона асимптоты (19). Количественное расхождение кривой шумового сопротивления и ее асимптоты представлено на рис. 5. Видно, что при τ, равном 100 ($\tau = 100 R_A C$), относительное расхождение составляет менее 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна применена для анализа шумового сопротивления двух классических электрохимических цепей переменного тока: Эршлера–Рэндлса и Фрумкина–Мелик-Гайказяна. Применение концепции Эйнштейна в данном случае имеет ряд преимуществ. Во-первых, флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна не требует знания такого трудноопределяемого параметра обработки электрохимического шума, как частотная полоса пропускания измерительной аппаратуры. Во-вторых, концепция Эйнштейна имеет дело с электрохимической броуновской координатой, которая может быть измерена аналого-цифровыми преобразователями с сигма-дельта архитектурой, например сигма-дельта преобразователем AD7176-2 компании Analog Device. В-третьих,

флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна допускает как непрерывное, так и дискретное описание электрохимического шума.

Установлено, что шумовые сопротивления рассмотренных цепей переменного тока при низких скоростях считывания выходного сигнала обладают принципиально разной асимптотикой. Шумовое сопротивление в концепции Эйнштейна для цепи Фрумкина–Мелик-Гайказяна асимптотически растет пропорционально периоду считывания. При этом наклон асимптотической прямой обратно пропорционален термодинамической емкости электрода. Шумовое сопротивление в концепции Эйнштейна для цепи Эршлера–Рэндлса асимптотически (при больших периодах считывания) выходит на постоянное значение, равное сопротивлению замедленного разряда.

На примере двух классических цепей переменного тока, Эршлера–Рэндлса и Фрумкина–Мелик-Гайказяна, показано, что флуктуационно-диссипационная концепция Эйнштейна является мощным инструментом, позволяющим проводить теоретический анализ шумового сопротивления равновесных электрохимических систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bierwagen, G.P., Calculation of noise resistance from simultaneous electrochemical voltage and current noise data, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. L155.
2. Chen, J.F. and Bogaerts, W.F., The physical meaning of noise resistance, *Corros. Sci.*, 1995, vol. 37, p.1839.
3. Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., and Keddam, M., Noise resistance applied to corrosion measurements: I. Theoretical analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 31.
4. Bautista, A., Bertocci, U., and Huet, F., Noise resistance applied to corrosion measurements: V. Influence of electrode asymmetry, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. B412.
5. Cottis, R.A., Interpretation of electrochemical noise data, *Corrosion*, 2001, vol. 57, p. 265.
6. Lowe, A.M., Eren, H., and Bailey, S.I., Electrochemical noise analysis: detection of electrode asymmetry, *Corros. Sci.*, 2003, vol. 45, p. 941.
7. Rivera, A.L. and Castaño, V.M., Corrosion analysis by electrochemical noise: A teaching approach, *J. Mater. Educ.*, 2012, vol. 34, p. 5.
8. Jamali, S.S. and Mills, D.J., A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings, *Prog.Org. Coat.*, 2016, vol. 95, p. 26.
9. Tang, Y., Dai, N., Wu, J., Jiang, Y., and Li, J., Effect of surface roughness on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel investigated by electrochemical noise measurements, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 738.
10. Obot, I.B., Onyeachu, I.B., Zeino, A., and Umoren, S.A., Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2019, vol. 33, p. 1453.
11. Xia, D.H., Song, S., Behnamian, Y., Hu, W., Cheng, Y.F., Luo, J.L., and Huet, F., Review-Electrochemical noise applied in corrosion science: theoretical and mathematical models towards quantitative analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 081507.
12. Тимашев, С.Ф. Обобщение флуктуационно-диссипационных соотношений. *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79. № 11. С. 1938.
13. Nyquist, H., Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, p. 110.
14. Johnson, J.B., Thermal agitation of electricity in conductors, *Phys. Rev.*, 1928, vol. 32, p. 97.
15. Callen, H.B. and Welton, T.A., Irreversibility and generalized noise, *Phys. Rev.*, 1951, vol. 83, p. 34.
16. Johnson, P.J., Clark, C.D., and Artus, R.G., The determination of electrical conductivity by thermal noise measurements, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986, vol. 19, p. 835.
17. Gomila, G., Pennetta, C., Reggiani, L., Sampietro, M., Ferrari, G., and Bertuccio, G., Shot noise in linear macroscopic resistors, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 92, p. 226601.
18. Einstein, A., On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat, *Ann. Phys.*, 1905, vol. 17, p. 549.
19. Einstein, A., Elementare theorie der brownschen bewegung, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.,* 1908 Apr 24; 14(17):235-9.
20. Coffey, W. and Kalmykov, Y.P., *The Langevin Equation: with Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering, in World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*, World Scientific, 2012, vol. 27.
21. Ershler, B.V., Investigation of electrode reactions by the method of charging-curves and with the aid of alternating currents, *Disc. Faraday Soc.*, 1947, vol. 1, p. 269.
22. Randles, J.E.B., Kinetics of rapid electrode reactions, *Disc. Farad. Soc.*, 1947, vol. 1, p. 11.
23. Фрумкин, А.Н., Мелик-Гайказян, В.И. Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод/раствор переменным током. *Докл. АН СССР.* 1951. Т. 77. С. 855.
24. Bouchaud, J.P. and Georges, A., Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications, *Phys. Rep.,* 1990, vol. 195, p. 127.
25. Barkai, E. and Fleurov, V.N., Generalized Einstein relation: A stochastic modeling approach, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids*, 1998, vol. 58, p. 1296.
26. Gradenigo, G., Sarracino, A., Villamaina, D., and Vulpiani, A., Einstein relation in superdiffusive systems, *J. Stat. Mech.: Theory Exp.,* 2012, p. L06001.