

Анализ сверхслабых взаимодействий методом электрохимической импедансной спектроскопии

С. Кернбах, И. Куксин, О. Кернбах

Аннотация—В этой работе описывается метод электрохимической импедансной спектроскопии, адаптированный для анализа сверхслабых взаимодействий. Для увеличения точности измерений используется дифференциальная схема с температурной стабилизацией электронных компонентов и проб жидкости. Рассматриваются погрешности измерения комплексного импеданса такими методами как анализ частотного отклика, корреляции сигналов, среднеквадратичных амплитуд и интерференционного фазового сдвига. В качестве тестового воздействия жидкости и коллоиды обрабатываются в полностью экранированном ЭМ генераторе и в пассивной системе с конусными элементами. Проводится анализ проб жидкостей из мест с различной геобиологической обстановкой. Уделяется внимание проблеме потери электрохимической стационарности проб после облучения. Данный метод находит применение в лабораторном анализе сверхслабых взаимодействий и гарантирует высокую повторяемость результатов. Сочетание 'излучатель-материал-измеритель' может рассматриваться как модель производственной цепочки по изготовлению и контролю активированных материалов.

I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является широко распространенным лабораторным методом в аналитической химии [1], при безмаркерном анализе биосенсоров [2], в биологических исследованиях, например, при анализе ДНК, при анализе поверхностных свойств и неразрушающем контроле материалов и т.д. [3]. Суть этого метода заключается в подаче небольшого переменного напряжения в тестовую систему и регистрации проходящего тока. На основе соотношений напряжения и тока рассчитывается электрический импеданс – комплексное сопротивление $Z(f)$ двухполюсника для гармонического сигнала с частотой f . Данные измерений накладываются на модель исследуемой системы и позволяют идентифицировать ряд физических и химических параметров.

С электрохимической точки зрения существуют несколько моделей для ЭИС. В ряде публикаций (см.,

например, [1]) ток, протекающий через поверхность электрода, описывается электрохимической реакцией



где n – это число переданных электронов, O – окислитель, R – продукт (reductant). Передача заряда через поверхность электрода имеет фарадеевскую и нефарадеевскую компоненты. Фарадеевская компонента обусловлена трансфером электронов через барьер активации и вводится в модель как сопротивление поляризации R_p и сопротивление раствора R_s . Нефарадеевский ток

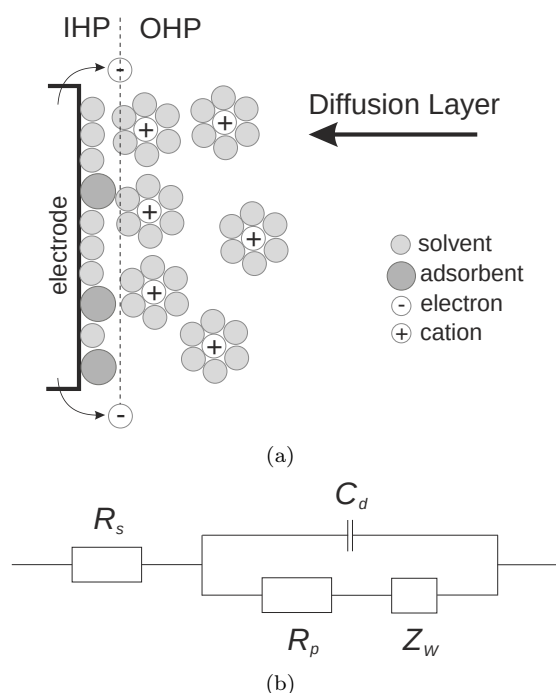


Рис. 1. (а) Схематическое представление распределения катионов, электронов, молекул растворов и адсорбента на поверхности отрицательно заряженного электрода, IHP/OHP – внутренний и внешний уровни Гемгольца, рисунок по [1]; (б) Идеализированная электрическая схема ЕИС из (а) по Рандлессу [4]. Высокочастотные компоненты – справа; C_d – конденсатор на двойном электрическом слое, R_p – сопротивление поляризации; R_s – сопротивление раствора, Z_w – Варбургский импеданс.

возникает через заряд конденсатора на двойном электрическом слое в приэлектродной области. Трансфер

окислителей O и продуктов R также в приэлектродной области обуславливает так называемый Варбургский импеданс Z_W , см. рисунок 1.

В литературе имеются указания на изменение физико-химических параметров растворов, выражаемых посредством R_p , R_s , C_d и Z_W , под воздействием сверхслабых излучений. Источниками подобных излучений являются полностью экранированные ЭМ генераторы (например, на основе магнитного векторного потенциала [5], [6], статические электрические поля [7], LED/лазеры [8]), пассивные геометрические структуры [9], [10], геологические места или различные 'операторные феномены' [11], [12], [13]. Подробный обзор этих феноменов приведен в [14]. Так в [8], [15], [16] исследовались изменения в диффузионном слое Гуи-Чепмена за счет пространственной поляризации диполей воды, см. также [17], [18], [19]. Соответствующие электрокинетические явления описываются моделью Гуи-Чепмена-Штерна [19], [20]. В работах [21], [22] приводились данные о вариации проводимости жидкостей и тканей растений, подвергшихся слабым неэлектромагнитным воздействиям, при кондуктометрическом анализе на переменном токе разных частот. В ряде источников [23], [24], [25] указывалось на изменение ионного трансфера растворов при сверхслабых взаимодействиях и их детекции потенциометрическими методами [26], [27], [28]. Также известны измерения различных параметров химических реакций, например, окисление раствора гидрохинона и регистрации дифференциального спектра поглощения [29], реакции гидратации уксусного ангидрида и регистрации оптической плотности раствора [30], спектроскопия в видимой и УФ областях кислотно-основного индикатора бромтимолового синего и раствора соли $SnCl_2$ [31].

Проводя исследования сверхслабых взаимодействий кондуктометрическими и потенциометрическими методами [8], [27], [28], мы обнаружили, что эти измерения обладают определенной специфичностью. В первую очередь это касается очень малой амплитуды изменений, а также высоким, по сравнению с измеряемой величиной, воздействием параметров окружающей среды, в первую очередь температуры. Сами воздействия демонстрируют ряд феноменов, которые не наблюдаются в других областях. Эти работы привели к разработке новых измерительных приборов, которые используют дифференциальные схемы, сверхнизкий уровень шума, высокую чувствительность, термостабилизацию как электронной схемы, так и измеряемых образцов.

В этой работе описывается адаптированная схема ЭИС и обсуждаются результаты, полученные для нескольких тестовых систем. В экспериментах применяются два разных прибора. Разработанный дифференциальный ЭИС спектрометр использует методы фазово-амплитудной детекции сигналов возбуждения и отклика, которые реализованы аппаратно в системе-на-чипе. Дополнительно анализируется частотный отклик через дискретное преобразование Фурье и корреляцию сигналов. В качестве контрольного прибора использу-

ется импедансный спектрометр на микросхеме AD5933 фирмы Analog Devices, который поддерживает только преобразование Фурье с оконной функцией Ханнинга. Эксперименты показали, что изменения проб под воздействием сверхслабых взаимодействий могут характеризоваться четырьмя величинами: амплитудой дифференциального сигнала (этот параметр входит в большинство амплитудных характеристик, полученных методом частотного отклика); изменением интерференционного фазового сдвига; изменением соотношения реальной и мнимой частей импеданса (показанного, например, на диаграмме Найквиста) и вариацией стационарности проб. Предполагается, что для электрохимической модели по Рандлессу [4], см. рисунок 1, эти параметры указывают как на изменение параметров приэлектродного слоя, так и диффузионных процессов, связанных с Варбургским импедансом.

Дифференциальная ЭИС позволяет анализировать различные жидкости и коллоидальные системы, при этом может производиться сравнение спектров контрольных и экспериментальных проб одного опыта или же более сложный анализ фазово-амплитудных характеристик опытных образцов по сравнению со стандартными 'ЭИС маркерами'. В качестве примера проводится сравнительный анализ спектров бутылочной воды и молока под воздействием ЭМ/не-ЭМ и геобиологических факторов. Поскольку эта работа имеет эксплоративный характер, что сказывается и на выборе ЭИС как метода анализа сверхслабых воздействий, то не преследовалась цель сбора статистически существенных данных для какой-либо конкретной системы. Это является задачей для последующих работ.

Данная статья имеет следующую структуру. В разделе II коротко описываются некоторые теоретические основы ЭИС, систематические и случайные погрешности этого метода, и используемые устройства. В разделах III и IV рассматриваются полученные результаты и делаются выводы из этих измерений.

II. ИЗМЕРЕНИЕ ИМПЕДАНСА, ПОГРЕШНОСТИ И ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

В настоящее время имеется достаточно обширная литература по ЭИС, как в области теории и моделей, так и для технических моментов измерений. Существует несколько схем измерения импедансов, один из распространенных методов – это метод автобалансированного моста [32], в котором на двухполюсник подается возбуждающее напряжение V_V , протекаемый ток I посредством трансимпедансного усилителя (ТИУ) преобразуется в напряжение V_I . Вариации схем касаются того, как именно оцифровываются и обрабатываются переменные сигналы V_I и V_V в дальнейшем анализе.

Широко распространенным методом обработки является анализ частотного отклика (frequency response analysis – FRA) для V_I сигналов, который основан на дискретном преобразовании Фурье (DFT) [33] и синтезе

идеальных частот [34]¹. Его суть заключается в использовании быстрых АЦП (со скоростью 1 msps и более) и оцифровке сигнала V_I . При этом максимальная частота ограничена скоростью АЦП. Оцифрованный временной сигнал $V_I(k)$ с N отсчетами преобразуется в частотную серию $F(f)$, содержащую реальную $F_r(f)$ и мнимую части $F_i(f)$:

$$F_r(f) + iF_i(f) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} V_I(k) \left[\cos\left(\frac{2\pi f k}{N}\right) - i \sin\left(\frac{2\pi f k}{N}\right) \right]. \quad (2)$$

В литературе зачастую принято заменять $\omega = 2\pi f$ и опускать фактор $\frac{1}{N}$, однако эти параметры важны при расчете периода [36] и используются в приведенной форме (2). Магнитуда (абсолютное значение) $M(f)$ и фаза $P(f)$ сигнала вычисляется как

$$M(f) = \sqrt{F_r(f)^2 + F_i(f)^2}, \quad P(f) = \tan^{-1}(F_i(f)/F_r(f)). \quad (3)$$

Этот процесс повторяется при сканировании частоты и вычислении импеданса переменного напряжения и тока на требуемых частотах f . Отличие между DFT и FRA заключается в том, каким образом вычисляются базовые вектора $\cos()$ и $\sin()$. В FRA методе они синтезируются в следующем виде (пример для синуса, см. [34]):

$$u(f) = A \sin(2\pi g(f)f), \quad g(f) = \frac{f_{max} - f_{min}}{t_{dur}} + f_{min}, \quad (4)$$

где A – максимальная амплитуда, f_{max} , f_{min} – максимальная и минимальная частота, t_{dur} – длительность измерения, $0 < t < t_{dur}$. Иными словами, синтезируемая частота базовых векторов должна точно совпадать с частотой измеренного сигнала. В некотором смысле (2) производит корреляцию между идеальными и измеренными гармоническими сигналами на различных частотах. Если сигналы V_V и V_I оцифровываются строго в одни и те же моменты времени, например, с помощью двух синхронных АЦП, и поскольку V_V представляет из себя синус-/косинусоидальный сигнал, то (2) может принять форму корреляции между V_V и V_I (необходимо помнить, что эти сигналы определены для частоты f , т.е. V_V^f и V_I^f)

$$Corr(f) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} V_I^f(k) V_V^f(k). \quad (5)$$

Выражение (5) более предпочтительно, так как с его помощью можно использовать негармонические сигналы высокой частоты для синтеза V_V .

В литературе рассматриваются достаточно часто негармонические сигналы для возбуждения электрохимической системы, например, в [37], [38] использовались цифровые прямоугольные импульсы. Для частотного анализа применяются методы прямой амплитудной и фазовой детекции. Например, для сигнала V_I находится максимальная или RMS амплитуда сигнала,

также как и фазовый сдвиг между возбуждаемым V_V сигналом и принятым V_I сигналами без использования FRA. В более сложных случаях производится преобразование Лапласа между V_V и V_I сигналами. Также известно возбуждение широкополосным шумовым сигналом для быстрой импедансной спектроскопии [39].

Если магнитуда или RMS амплитуда сигналов V_V и V_I известны, то при использовании автобалансируемого метода импеданс Z определяется как

$$Z(f) = r_k(f) R_{TIA} \frac{V_V(f)}{V_I(f)}, \quad (6)$$

где R_{TIA} – это референсный резистор в ТИУ, $r_k(f)$ – зависящий от частоты коэффициент усиления, обусловленный аналоговыми цепями, неточностями в дискретных элементах и т.д., см. [32]. Таким образом импеданс Z является обратно пропорциональным V_I .

Производя измерения, мы обнаружили интересный эффект изменения фазы дифференциального сигнала ($V_V - V_I$), как показано на рисунках 11(b), 12(b). Этот неожиданный результат не проявляется в фазовом анализе с FRA методом (3). Причиной появления фазовых вариаций является сочетание двух моментов: использование DDS² синтеза с низким количеством отсчетов и использование цифрового IIR фильтра³ в виде

$$y_n = ax_n + (1 - a)y_{n-1} = y_{n-1} + a(x_n - y_{n-1}), \quad (7)$$

где x_n – это дискретные отсчеты входного сигнала, y_n – это отфильтрованный сигнал, a – коэффициент. На рисунке 2 показано применение этого фильтра для одного периода DDS сигнала с 40 отсчетами и частотного спектра до 10 кГц.

Как видно, DDS синтез с низким количеством отсчетов включает в низкочастотный сигнал высокочастотные (с частотой в 400-600 кГц) компоненты. При взаимодействии с пробами происходит воздействие как низкочастотных, так и высокочастотных компонент. Этот метод схож с использованием широкополосного шумового сигнала для быстрой спектроскопии [39]. В IIR фильтре при $a < 0.5$ наблюдается увеличение влияния временной задержки y_{n-1} , однако это проявляется на разных частотах по-разному. Мы полагаем, что основной причиной периодического фазового сдвига является интерференция с высокочастотными компонентами в сигнале DDS генератора (в дальнейшем этот параметр будет обозначаться как интерференционный фазовый сдвиг Φ). Облучение проб воды изменяет реакцию на высокочастотные компоненты, что и проявляется как увеличение интерференционного фазового сдвига. Поскольку с увеличением частоты эффект малых отсчетов для DDS синтеза уменьшается, мы наблюдаем также и уменьшение вариации $\Phi(f)$.

Как подчеркивалось в [1], метод FRA можно применять только для стабильной и обратимой системы в

²Direct Digital Synthesis – прямой цифровой синтез.

³Infinite Impulse Response filter – фильтр с бесконечной импульсной характеристикой.

¹Этот метод называется иногда как Single Point DFT [35].

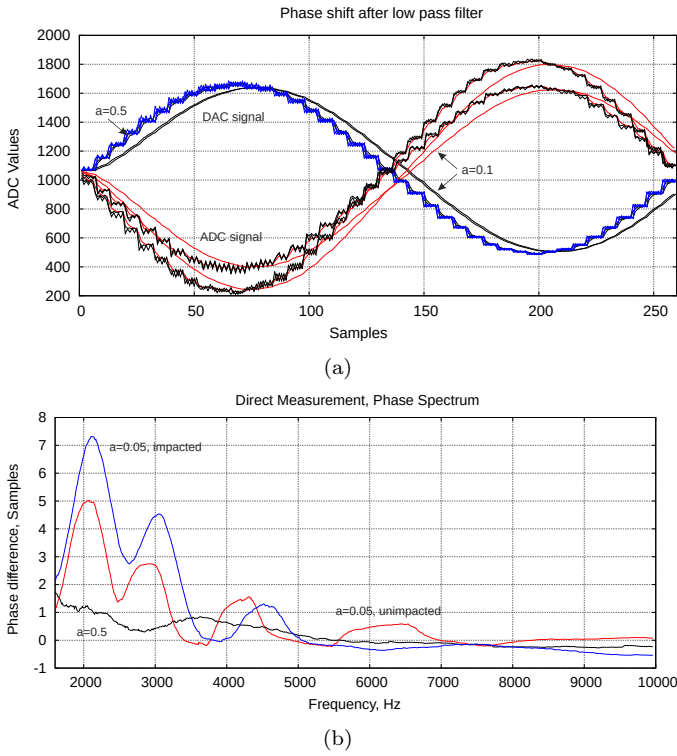


Рис. 2. Эффект вариации фазы при применении цифрового ПР фильтра (7) с $a = 0.5$, $a = 0.1$ и $a = 0.05$ при DDS синтезе сигнала с небольшим количеством отчетов для (а) одного периода сигнала с 40 отчетами, 3кГц; (б) частотного спектра до 10 кГц.

динамическом равновесии, причем должны быть обеспечены линейность и стабильность системы – так называемые условия стационарности. Нарушения в стационарности проявляются, например, в виде переходных процессов, когда значения измерений 'плывут'. Стационарность, как правило, не исследуется с помощью спектроскопии, однако может представлять собой дополнительный источник информации об электрохимических процессах в пробах до и после обработки.

Методика измерения для сверхслабых воздействий описана в [28], [40], [41]. Она использует два одинаковых канала А (экспериментальный) и В (контрольный), через которые в одно и то же время пропускается один и тот же сигнал возбуждения V_V . Спектрограммы А и В вычитаются друг из друга, полученный дифференциальный спектр близок к нулю на всех частотах, если пробы А и В одинаковые. Ненулевой дифференциальный спектр указывает на отличия в пробах. Поскольку обе пробы находятся при одинаковой температуре, в одинаковых ЭМ, световых и прочих условиях, то разница обуславливается только методом воздействия на экспериментальную пробу. Эта методика подразумевает как минимум два измерения. В первом измеряются пробы В-В или же А-В до воздействия и производится калибровка каналов. Второе измерение проб А-В осуществляется после воздействия на пробу А. Результат измерения представляет собой две дифференциальные кривые: калибровочную (близкую

к нулю) и экспериментальную. По разнице между ними судится о воздействии на пробу А.

А. Анализ погрешностей

Электрохимическая импедансная спектроскопия имеет несколько источников систематической и случайной погрешности. Первый источник систематических погрешностей относится к FRA и касается периода и фазы синтезированных базовых векторов и измеренного сигнала. Этот эффект заключается в том, что период сигнала, накопленного в массивах V_V и V_I , должен выражаться целым числом. Если это условие не выполняется, то при изменении частоты происходит скачок в показаниях FRA, что приводит к увеличению шума и погрешностей в спектрограмме.

Эта проблема решается тремя путями [36]. Во-первых, предлагается фиксировать выбор частоты f таким образом, чтобы V_I всегда содержал целое число периодов k . В работе [35] рассматривается выбор f исходя из выражения

$$T_s = k \frac{2^{27}}{f \frac{MCLK}{4}}, \quad (8)$$

где T_s – это время оцифровки, MCLK – это основная частота схемы AD5933 (работа [35] написана в контексте этой схемы). Очевидный недостаток этого подхода заключается в том, что частоты f лежат далеко друг от друга и невозможно проводить детальное частотное сканирование тестовой системы.

Второй метод состоит в изменении числа отчетов N . Вернемся к уравнению FRA (2) и предположим, что число отчетов N в сигнале V_I заменено на N_0 таким образом, чтобы фиксировать ровно один период сигнала в V_I :

$$F(f, N_0) = \frac{1}{N_0} \sum_{k=0}^{N_0} V_I(k) e^{-i2\pi \frac{fk}{N_0}}. \quad (9)$$

При вариации частоты f каждый раз происходит адаптация N_0 . Вспомним, что при FRA частота базового вектора должна быть той же самой, как и частота самого сигнала V_I , который является откликом на возбуждающий сигнал $\sin()$ в V_V (запишем как $\sin^{V_I}()$). Это приводит к

$$F(f, N_0) = \frac{1}{N_0} \sum_{k=0}^{N_0} \sin^{V_I}(2\pi \frac{fk}{N_0}) e^{-i2\pi \frac{fk}{N_0}} \quad (10)$$

или покомпонентно, например, для действительной части F_r

$$F_r(f, N_0) = \frac{1}{N_0} \sum_{k=0}^{N_0} \sin^{V_I}(2\pi \frac{fk}{N_0}) \cos(2\pi \frac{fk}{N_0}). \quad (11)$$

Поскольку мы договорились фиксировать только один период сигнала, то фактически это означает, что $N_0 =$

$f(f)$ для всех частот и основная вариация происходит за счет N_0

$$F_r(f(f)) = \frac{1}{f(f)} \sum_{k=0}^{f(f)} \sin^{V_I} \left(2\pi \frac{k}{N_0} \right) \cos \left(2\pi \frac{k}{N_0} \right). \quad (12)$$

Несмотря на то, что величина f ушла из $\sin()$ и $\cos()$, V_I и V_V по-прежнему воздействуют на тестовую систему на частотах f . Поэтому физический смысл (12) заключается в анализе изменения амплитуды, фазы и формы сигнала V_I на частотах f . Недостаток этого метода заключается в стремительном уменьшении N_0 при росте частоты. На рисунке 3 показана зависимость между частотой f и числом отсчетов N_0 при фиксировании разного числа периодов сигнала в V_I . Как видно, необходимо введение диапазонов измерений, при которых происходит фиксация разного числа периодов.

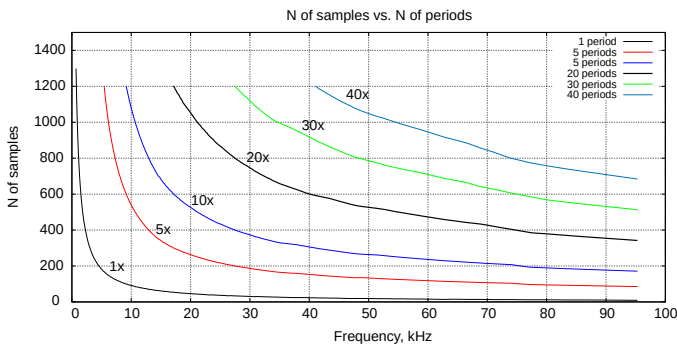


Рис. 3. Зависимость между частотой f и числом отсчетов N_0 при фиксировании разного числа периодов в сигнале V_I .

Третий способ заключается во введении так называемой оконной ('windowing') функции $W(N, k)$

$$F_r(f) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^N V_I(k) W(N, k) \cos \left(2\pi \frac{fk}{N} \right), \quad (13)$$

которая модулирует сигнал V_I и уменьшает его амплитуду к краям окна N . Так, AD5933 использует функцию Ханнинга (Hanning) [36]

$$W(N, k) = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi k}{N} \right) \right). \quad (14)$$

Использование оконных функций (13) позволяет держать N на одном уровне для всех частот, что очень удобно при оцифровке сигнала. Однако этот метод существенно искажает исходный сигнал, вместо $V_I(k)$ фактически анализируется сигнал $V_I(k)W(N, k)$. Данная проблематика подробно обсуждается в литературе [42]. Следствие использования (13) отражено на рисунке 8 в виде появления периодических компонент в спектрограммах, следы которых остаются даже в дифференциальном канале.

Вторым источником систематической погрешности являются частотные характеристики и особенно конечная полоса пропускания используемых аналоговых компонентов. Даже для постоянного калибровочного

импеданса R величина сигнала V_I уменьшается с частотой, величина импеданса пропорциональна $\frac{1}{V_I}$ (см. 6) возрастает. Эта проблема встречается практически во всех импедансных спектрометрах, включая и схему AD5933 [43], поэтому возникает эффект увеличения импеданса при увеличении частоты. Различные спектрометры решают эту проблему по-разному, например, в AD5933 предусмотрена процедура двухточечной или многоточечной калибровки (см. раздел II-D).

К третьему источнику систематической погрешности относится использование небольшого числа отсчетов для DDS синтеза сигнала V_V , что приводит к появлению пиков в сигнале V_I при измерениях в RC системе. Этот эффект существенно увеличивает шум (более подробное рассмотрение для схемы AD5933 приводится в [35]). В частности, для уменьшения шума в некоторых случаях можно отказаться от FRA и использовать методы прямой амплитудной и фазовой детекции. С этим источником погрешностей связано согласование импеданса Z исследуемой системы и референсного сопротивления R_{TIA} в ТИУ. Необходимо подчеркнуть, что

$$Z \sim R_{TIA}, \quad (15)$$

в противном случае происходит искажение сигнала на выходе ТИУ и даже возникновение автогенерационного режима в усилителе.

На систематическую погрешность этого метода также влияет эффект поляризации электродов (ЭПЭ). ЭПЭ является известной проблемой импедансной спектроскопии [44], [45], особенно в области низких частот, и приводит к ошибкам в измерениях импедансов. Этот эффект заметно проявляется при использовании небольших по размеру электродов и высокопроводящих жидкостей.

Случайная погрешность имеет также несколько компонентов. Во-первых, наличие шумов вносит небольшую случайную ошибку в определение фазово-амплитудных характеристик сигналов V_V и V_I . Во-вторых, измерение означает пропускание тока через пробы, что в небольших пределах приводит к взаимодействию с ними. При проведении множественных повторных измерений в одной и той же пробе видно, как амплитудные параметры немного 'плывут' – что вносит ошибку в измерения. Однако наибольшая случайная ошибка возникает при вариации начальных условий для малых импедансов. Это включает в себя небольшие изменения константы сосуда (позиции электродов по отношению к стенкам контейнера, объем жидкости и т.д.), небольшие вариации температуры контейнеров (например, взятие одного из контейнеров рукой) и подготовки жидкости для измерения (например, встряхивание, проведение дегазации или удаление микропузырьков). Подобные малые вариации между контрольным и экспериментальным контейнерами хорошо заметны при точном дифференциальном методе и могут создать видимость воздействия на экспериментальную жидкость. При анализе нетрадиционных

явлений, где амплитуда изменений очень мала, эти факторы необходимо учитывать при анализе конечного результата.

В. Прибор для ЭИС

Приборы для ЭИС отличаются высокой стоимостью. Помимо этого фактора, для измерения сверхслабых взаимодействий необходима дифференциальная схема измерения и термостабилизация системы и образцов. Доступные коммерческие приборы не предусматривают этих опций. В наших предыдущих работах (коммерческие измерители проводимости, redox и pH, см. [41], в особенности с невысоким классом точности) применение имеющихся в широком доступе приборов для измерения сверхслабых взаимодействий не принесло желаемого результата. В этой работе также было решено с одной стороны использовать готовые приборы, с другой стороны адаптировать MU систему для измерения ЭИС с нужной методологией и метрологией. Первые версии ЭИС на PSoC⁴ архитектуре были разработаны в 2012г., [8], [46] и 2013г. [40], [47] в виде приборов для высокочастотной неконтактной кондуктометрии.

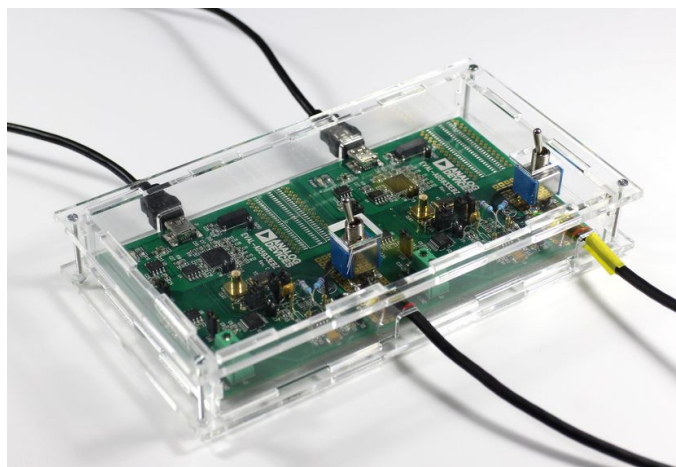


Рис. 4. Дифференциальный импедансный спектрометр на схемах AD5933.

В качестве версии измерителя из коммерчески доступных решений была выбрана схема AD5933 [43]. Она представляет собой готовый прецизионный импедансный спектрометр, выполненный на одном кристалле, который имеет внутреннюю цифровую обработку сигналов (DSP ядро) и по I2C интерфейсу подключается к основной системе. Имеется большое количество готовых приборов на этой схеме [35], [48], [49]. Для дифференциального спектрометра использовались две идентичные платы (см. рис. 4), термостабилизация выполнялась через MU систему. Программное обеспечение, предоставленное фирмой Analog Devices, было дописано для поддержки дифференциальных функций. Вторая версия измерителя основана на pH системе, которая уже поддерживает термостатирование

и дифференциальную систему измерений, см. рис. 5. В этом случае DSP ядро было аппаратно реализовано на реконфигурируемой PSoC архитектуре.



Рис. 5. Дифференциальный импедансный спектрометр на системе MU EIS с температурной стабилизацией проб и электронных компонентов.

В общих чертах обе версии достаточно сходные. Синтез сигнала V_V происходит DDS методом (AD5933 – 27 бит частотного разрешения, MU EIS – 32 бита), преобразование I-V производится посредством трансимпедансного усилителя, для анализа сигнала V_I применяется 12 битный 1 msp/s SAR АЦП (MU EIS использует два синхронных 1.2 msp/s SAR АЦП для одновременной оцифровки V_V и V_I сигналов). Для согласования импедансов обе системы используют внешние аналоговые цепи. Существует несколько принципиальных отличий между версиями. Так AD5933 использует оконный метод сглаживания периода с функцией Ханнинга, при этом число отчетов N фиксировано на 1024 и система допускает только 512 частот f для любого диапазона измерений. MU EIS использует метод динамической адаптации N , что приводит к появлению частотных диапазонов (их 5 в MU EIS), однако система допускает произвольное число сканирующих частот. Также верхняя граница частоты в MU EIS находится на уровне 0.6 МГц, в то время как AD5933 ограничено 0.1 МГц. MU EIS допускает использование негармонических сигналов V_V для возбуждения электрохимической системы, при том что AD5933 из-за используемого метода FRA и DFT анализа этого не допускает.

В обоих случаях к измерителю подключены две измерительные ячейки с контейнерами на 15 мл жидкости, которые используют штыверные электроды (графит, платина или нержавеющая сталь), установленные в крышечной части и жестко фиксируемые в измерительном контейнере, см. рисунок 6.

С. Излучающие устройства

Для подготовки проб воды использовалось устройство 'Cosma', см. рисунок 7(а). Этот прибор включа-

⁴Программируемая система на чипе

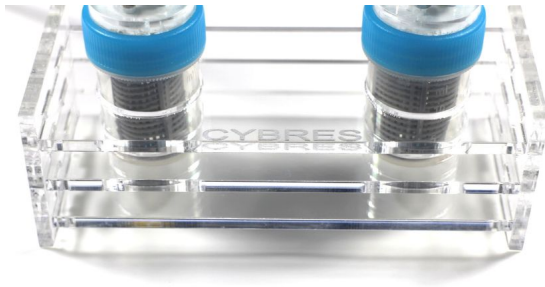


Рис. 6. Измерительные ячейки с электродами из нержавеющей стали/платины/графита в контейнерах на 15 мл, установленные на подставке.

ет в себя три подсистемы: светодиодные излучатели сверхкоротких импульсов (на основе [16], [8], [50], [51]), игольчатый излучатель электростатического поля (на основе [52], [53], [54], [55]) и генератор переменного магнитного поля (на основе [29], [56], [57], [58]). Излучение трех подсистем можно выборочно включать или выключать, каждая компонента общего излучения модулируется частотами между 0.1 Гц и 1 кГц. Прибор также включает в себя камеру для установки вещества-донора для исследования эффект переноса информационного действия [14]. Экранированные излучатели и электроника находятся в нижней части устройства. Время нахождения проб жидкостей в устройстве составляло от 10 до 30 минут.

Полностью пассивный генератор 'Контур' представляет собой систему из конусных элементов, см. рисунок 7(b). Основа каждого конуса изготовлена из органического полимера и покрыта слоем меди с обеих сторон. Толщина каждого слоя не менее 0.3мм. Конусы располагаются друг за другом, так что вершина предыдущего конуса входит в последующий на 1/3 или 1/2 его высоты, или же лежит на его основании. Это расположение обозначается как фокусная позиция. Эксперименты проводились с 0%, 33% и 50% фокусной позицией, и с системами из 3, 4, 5, 7 конусов. Пробы воды были установлены перед выходным конусом, см. рисунок 14.

D. Калибровка

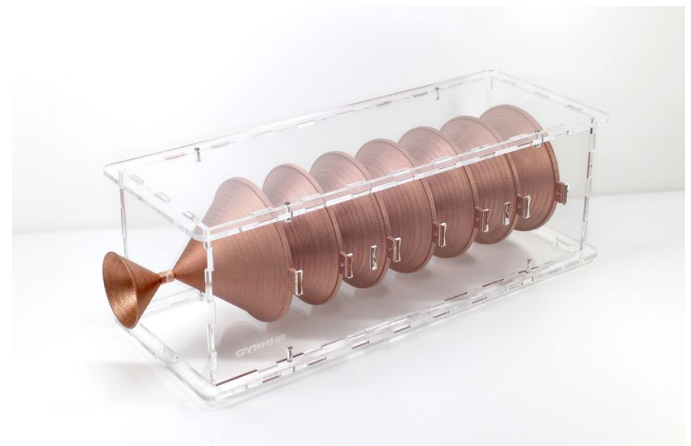
Калибровка для ЭИС является стандартной процедурой, посредством которой определяется общий коэффициент усиления и убираются нелинейности и погрешности, вносимые аналоговым трактом (включая соединяющие провода и электроды). Более того, калибровка в специальной калибровочной жидкости необходима для установления константы ячейки.

Для проведения калибровки следует обратить внимание на два важных момента в (6): во-первых, импеданс Z является обратно пропорциональным V_I , во-вторых, магнитуда FRA возбуждающего напряжения V_I является константой. Это позволяет записать (6) в виде

$$Z(f) = r_{total}(f) \frac{1}{V_I(f)}, \quad (16)$$



(a)



(b)

Рис. 7. (a) Устройство 'Cosma' для подготовки проб жидкостей, суспензий и гелей. Инженерный прототип. (b) Устройство 'Контур' – пассивная система из 7 конусных элементов с фокусной позицией 33%, используемая для исследования сверхслабых взаимодействий.

где значение $r_{total}(f)$ устанавливается калибровкой. Другой подход к калибровке заключается в вычислении RMS значения сигналов V_V^{RMS} , V_I^{RMS} .

$$Z(f) = r_k(f) R_{TIA} \frac{V_V^{RMS}(f)}{V_I^{RMS}(f)}, \quad (17)$$

Поскольку значение R_{TIA} известно, выражение (17) позволяет производить автокалибровку для всех измеряемых частот f с точностью до $r_k(f)$. При калибровке и измерениях необходимо устанавливать амплитуду сигнала V_V таким образом, чтобы амплитуда V_I находилась в рабочих пределах измерений АЦП и ТИУ.

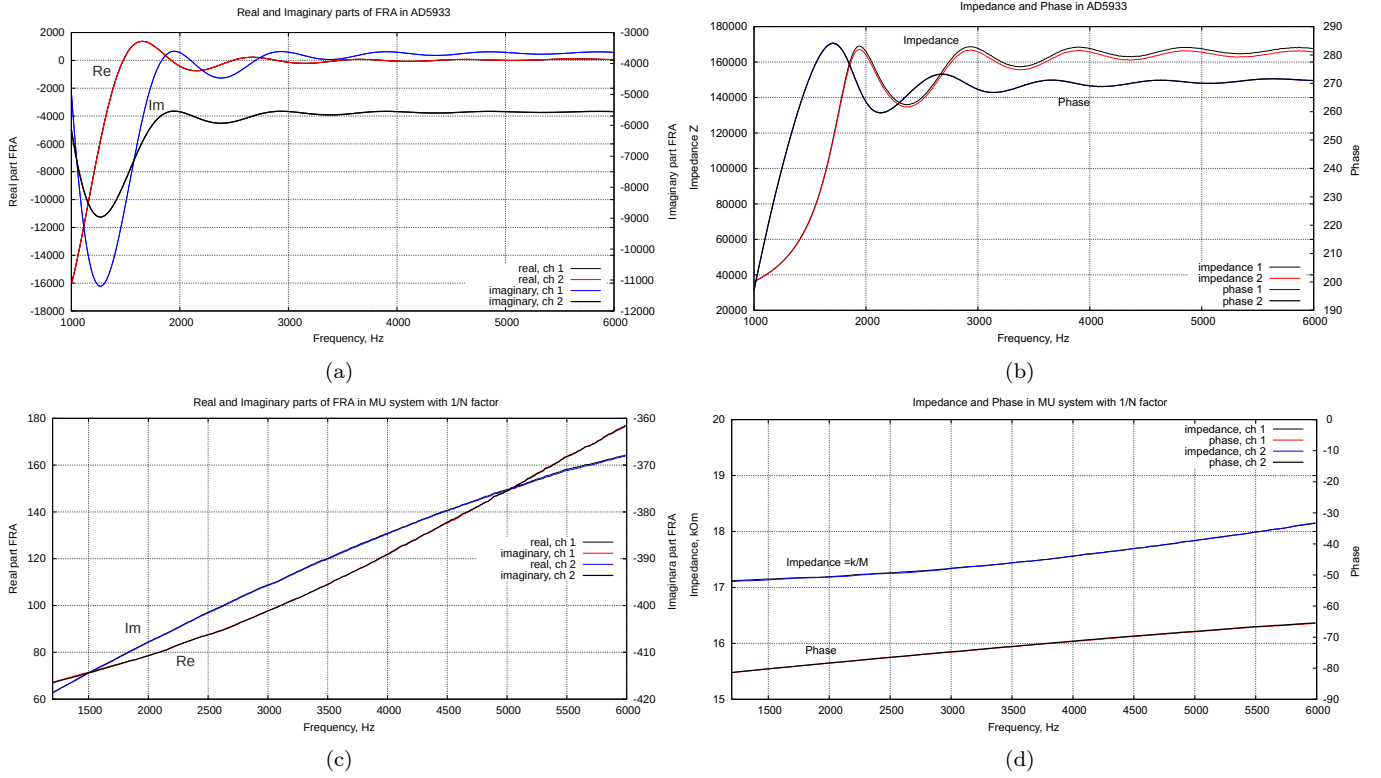


Рис. 8. (а) Реальные и мнимые части FRA и (б) импеданс и фаза для AD5933; (с) реальные и мнимые части FRA и (д) импеданс и фаза для MU. Измерение проведено с сопротивлением 17.6 кОм с шагом 10 Гц для одноточечной калибровки, показаны два канала, возбуждение проводится синусоидальным сигналом.

Для калибровки удобно применять резистор R и конденсатор C , как по отдельности, так и подключенные последовательно друг другу. При последовательном подключении их теоретический калибровочный импеданс Z^c выражается как

$$Z^c = R + \frac{1}{i2\pi fC}, \quad (18)$$

где $Z_r^c(f) = R$ и $Z_i^c(f) = \frac{1}{2\pi fC}$. К примеру, импеданс 10нФ конденсатора на частоте 1кГц равен 15915.5 Ом. Если $Z^m(f)$ это измеренный импеданс на частоте f для R и C , то массивы $k_r(f)$ и $k_i(f)$, представленные в виде

$$k_r(f) = \frac{Z_r^m(f)}{Z_r^c(f)}, \quad k_i(f) = \frac{Z_i^m(f)}{Z_i^c(f)}, \quad (19)$$

будут отражать калибровочные коэффициенты мнимой и реальной части импедансов для каждой частоты.

Схема AD5933 предлагает несколько другой подход к калибровке, который обусловлен структурой регистров схемы [43]. Рассчитывается коэффициент усиления G для калибровочного импеданса Z^c как

$$G = \frac{1}{Z^c M}, \quad (20)$$

где M – магнитуа (3). В дальнейшем каждый измеренный импеданс Z корректируется на величину G в виде

$$Z = \frac{1}{G\sqrt{(Z_r)^2 + (Z_i)^2}}. \quad (21)$$

На рисунке 8 показаны реальные и мнимые части FRA, а также магнитуа и фаза импеданса для калибровки с сопротивлением 17.6 кОм для обеих систем. Как уже указывалось выше, схема AD5933 имеет оконную функцию для сглаживания периода сигнала для соседних частот. Это выражается в том, что в выходных массивах $Re(Z)$ и $Im(Z)$ прослеживаются периодические компоненты $\sin()$ и $\cos()$. В результате импеданс также имеет колебательную компоненту, см. фазовый портрет на рисунке 9. Для компенсации этого явления Analog Devices предлагает проводить калибровку по всем частотам с указанием RC модели калибруемого устройства, т.е. калибровочный массив имеет ту же длину, как и измеренный массив, и в ней содержится 'противоосцилляционный' калибровочный сигнал.

На графике 8 показаны реальные и мнимые части FRA, а также магнитуа и фаза импеданса для MU EIS, при этом видно отсутствие осцилляции. Фаза обеих систем находится на уровне -90° из-за использования ТИУ преобразователя. Корреляционная кривая, полученная по формуле (5), повторяет магнитуа с точностью до коэффициента. На рисунке 10 показаны калибровочные данные для одноточечной калибровки с $R = 17.6\text{ кОм}$, $C = 10\text{ нФ}$ и диаграмма Найквиста для $Re(Z)$ и $Im(Z)$.

В работе [28] высказывались аргументы против проведения калибровки при дифференциальных измерениях.

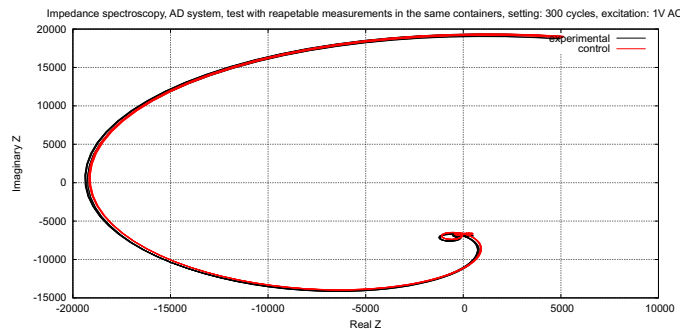
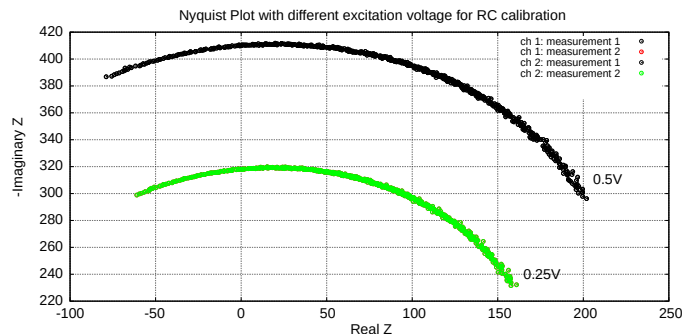
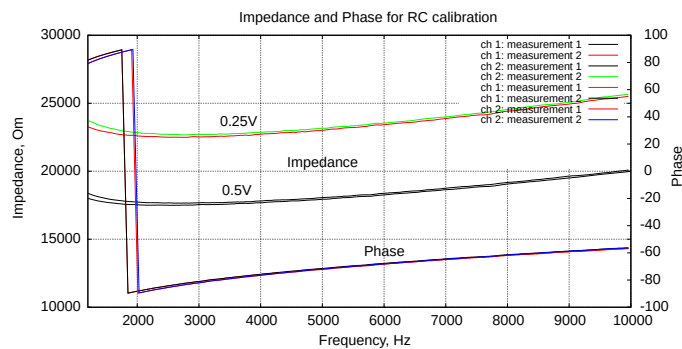


Рис. 9. Фазовый портрет $Re(Z)$ от $Im(Z)$ в схеме AD5933, отчетливо видны периодические компоненты из-за использования оконной функции Ханнинга.



(a)

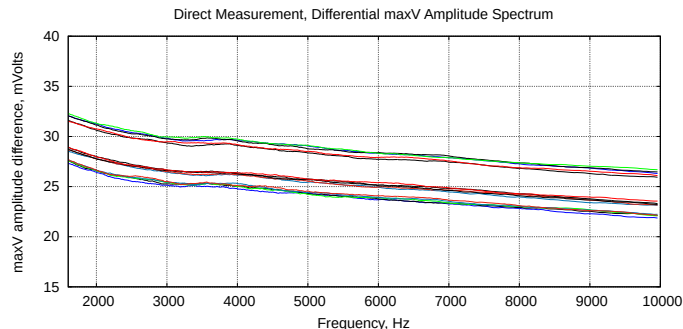


(b)

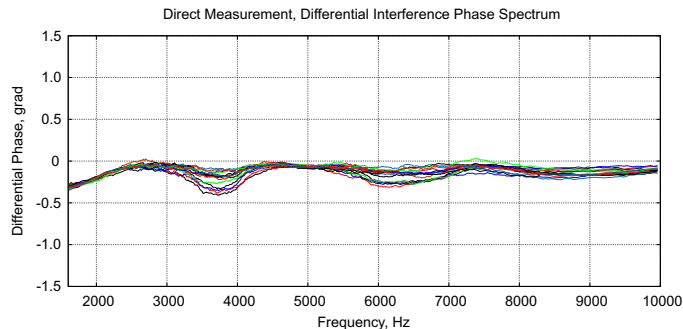
Рис. 10. (a) диаграмма Найквиста и (b) импеданс и фаза импеданса калибровки с RC цепочкой (17.6 кОм, 10 нФ) с однократной калибровкой. Скачок фазы обусловлен функцией $\tan^{-1}()$ в (3).

ниях сверхслабых взаимодействий с целью детекции их аномальности. Дело в том, что выражения (19) и (20) вводят в каждое измерение дополнительный шум, связанный с тестовым измерением. Поскольку амплитуда дифференциального сигнала мала, то дополнительный шум усложняет задачу детекции малых изменений. В этой связи более рациональным подходом будет изменение константы ячейки как для согласования импедансов, так и для выбора диапазона измерений (без дальнейшей калибровки). В разделе III показаны результаты дифференциальных измерений без проведения калибровки.

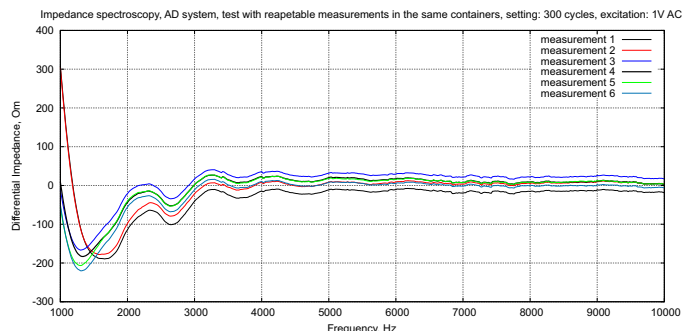
Константа ячейки включает в себя сложно идентифицируемые факторы, связанные с геометрией из-



(a)



(b)



(c)

Рис. 11. Контрольные измерения спектра и фазы импедансов бутылочной воды 'Black Forest', контрольный и экспериментальный контейнеры набраны из одной бутылки. В каждом подходе электроды вставляются в контейнеры, производится два измерения, и электроды вынимаются из контейнера. Произведено три таких подхода с промежутком в 5 минут, все измерения пронумерованы от 1 до 6. Используются штыверные электроды фирмы CYBRES. (a) Дифференциальный амплитудный спектр V_I , полученный методом максимальной амплитуды в MU EIS; (b) Дифференциальный интерференционный фазовый спектр в MU EIS; (c) спектр дифференциального импеданса в AD5933, произведена калибровка на нуль по среднему всех измерений.

мерительной ячейки, площади поверхности и геометрии электродов, распределением и динамикой потока жидкости в ячейке и т.д. Для учета этих факторов, рассчитывается калибровочный коэффициент для каждой конкретной ячейки. Для анализа погрешностей, обусловленных вариацией константы ячейки, использовался метод внешней подготовки электродов [45]. Во-первых, каждое измерение начинается с сухих элект-

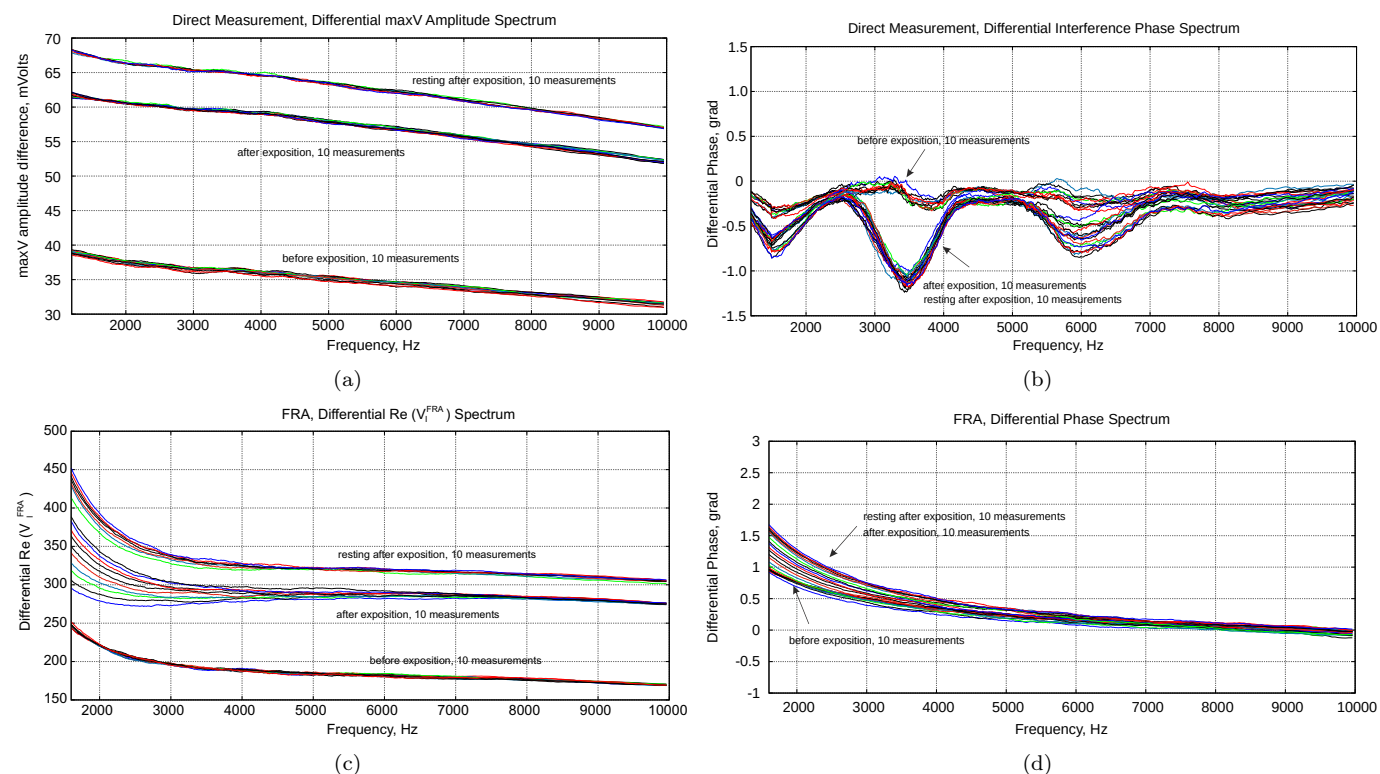


Рис. 12. Результаты эксперимента с вариацией константы ячейки с экспозицией воды в ЭМ полях. Время подачи сигнала до начала измерения составляет 1мс.

тродов и производится два раза для выяснения воспроизводимости одного измерения. Далее электроды вынимаются и осушиваются. Измерения повторяются три раза для выяснения степени вариабельности к начальным условиям. Установка на ноль производится по среднему значению всех шести измерений при условии малой дисперсии результатов. На рисунке 11 показан пример подобного измерения как для MU EIS, так и для AD5933. Как видно, вариация при одинаковых начальных условиях составляет не более ± 0.1 Ом (0.001% полной величины). Вариация начальных условий составляет от ± 5 Ом до ± 20 Ом (от $\pm 0.05\%$ до $\pm 0.2\%$ полной величины).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Опыты проходили следующим образом. Бутылочная вода 'Black Forest' с низкой степенью минерализации отстаивалась при комнатной температуре на полке и разливалась в контейнеры по 15 мл. Одновременно наливались 4 контейнера (по две пробы А и В) для AD5933 и MU-EIS системы. Термостат образцов устанавливался на 27°C . Контейнеры после установки в термостат выдерживались 20 минут для выравнивания температур. Поскольку как опытные, так и экспериментальные пробы имели одинаковые исходные свойства, например, одинаковые распределения вероятностей образования микропузырьков [59], то ожидался константный дифференциальный спектр, которых подтверждался даже при минимальном числе повторений одного и того же измерения.

1. Сначала производились контрольные измерения А-В. Частоты выбирались между 1кГц и 10кГц с шагом 10 Гц. Этот процесс повторялся 10 раз, спектры А и В вычитались друг из друга, таким образом получались 10 дифференциальных спектральных кривых. Цель этого множественного повторения заключалась в оценке систематической погрешности без учета погрешности ячейки, вызванные, например, взаимодействием микропузырьков и протекающего тока в пробах.

2. Для установления вариации случайной погрешности пробы вынимались из термостата и ставились на полку. Спустя 30 минут пробы повторно ставились в термостат, выдерживались 30 минут и проводились 10 дифференциальных измерений.

3. После этого пробы А и В вынимались из термостата, проба А ставилась на полку, на пробу В подавалось воздействие (проба помещалась в генераторы 'Cosma', 'Контур' или же отстаивалась в различных помещениях). После обработки проба В находилась порядка 10 минут на полке и после этого обе пробы ставились в термостат. Измерения начинались 30 минут спустя. Таким образом обеспечивался одинаковый температурный режим как для контрольных, так и для экспериментальных измерений.

4. Для установления вариации случайной погрешности после воздействия пробы вновь вынимались из термостата и ставились на полку. Спустя 30 минут пробы помещались в термостат, выдерживались 30 минут и вновь проводились 10 дифференциальных измерений.

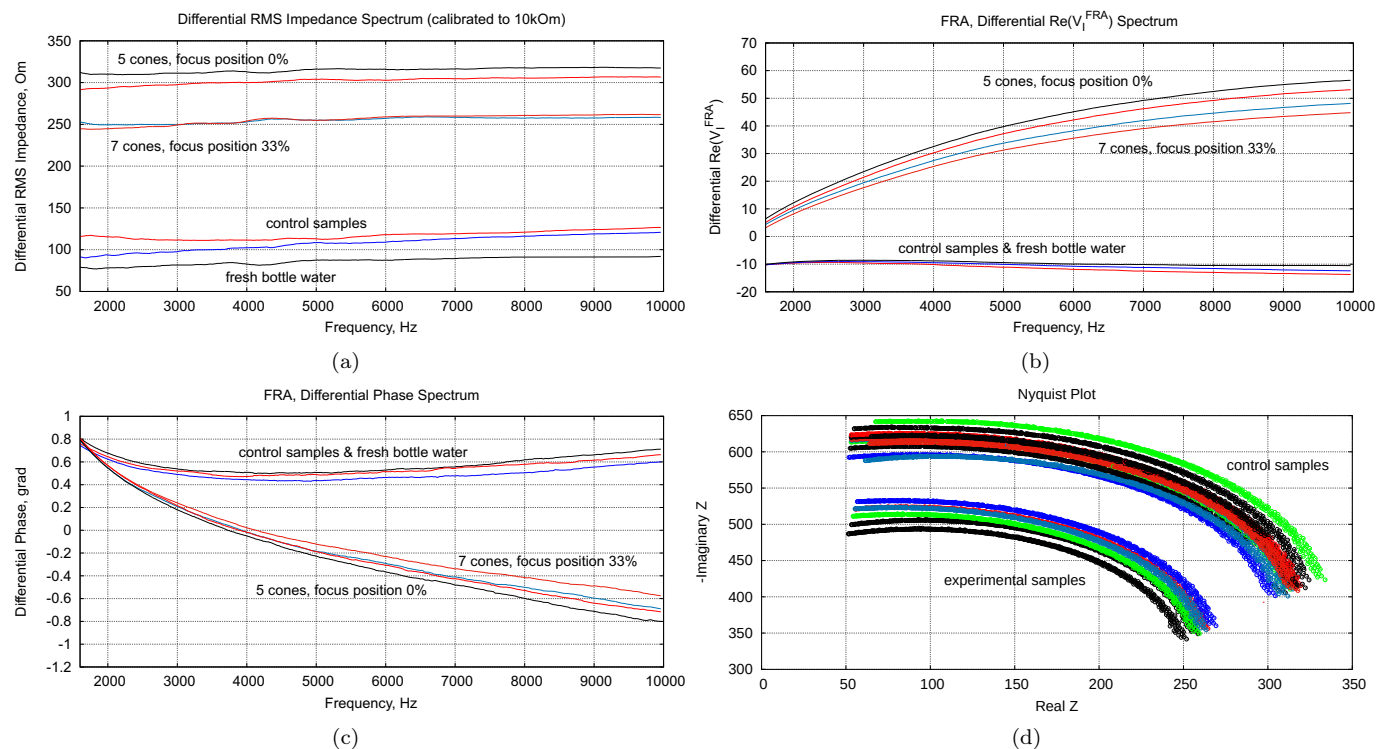


Рис. 13. Результаты ЭИС анализа проб воды, расположенной перед выходными конусами пассивных конусных генераторов с фокусной позицией 0% и 33%, каждое измерение контрольных и экспериментальных проб повторено два раза. (a) Дифференциальный спектр RMS импеданса (калиброван на 10кОм), (b) FRA, дифференциальный спектр $Re(V_I^{FRA})$ импеданса, (c) FRA, дифференциальный фазовый спектр, (d) диаграмма Найквиста. Температура термостата с пробами во время измерений составляла $28^{\circ}C \pm 0.02^{\circ}C$.

Таким образом этот метод позволил оценить вариации случайной погрешности и эффект, вызванный экспозицией воды в ЭМ полях.

Экспериментальная серия 1. На рисунке 11 показаны результаты одного из контрольных экспериментов с вариацией константы ячейки по вышеописанной методике без экспозиции воды в ЭМ полях. Как видно, амплитудные и фазовые характеристики показывают небольшие изменения, вызванные вариацией начальных условий. Эти эксперименты повторялись более 20 раз.

Экспериментальная серия 2. Эта серия представляет собой 'рабочий' вариант измерений, где тестировались различные параметры модуля 'Cosma', общее число повторений на момент написания статьи составляет несколько десятков. Результаты одного из этих экспериментов показаны на рисунке 12. В этом случае пробы воды вынимались из термостата после ее экспозиции. Мы отмечаем, что вариация константы ячейки до и после экспозиции имеет сходный характер. Однако существенными являются изменения, внесенные экспозицией пробы в ЭМ полях. Результаты измерения могут характеризоваться тремя величинами: ΔV_I^{diff} – изменение амплитуды дифференциального сигнала (этот параметр входит в $Re(V_I^{FRA})$, $Re(Z)$, $M(f)$, $Corr(f)$, которые будут проявлять сходные изменения); $\Delta \Phi$ – изменение интерференционного фазового сдвига и $\Delta V_I^{stationary}$ – вариация стационарности проб.

Повторные измерения облученной воды через 6-24 часа показывают довольно сильную вариацию значений на низких частотах при повторных измерениях, что может указывать на изменение электрохимической стационарности в пробах жидкости. Если необходимы численные значения для характеристики воздействия, то для всех этих величин могут измеряться максимальные значения.

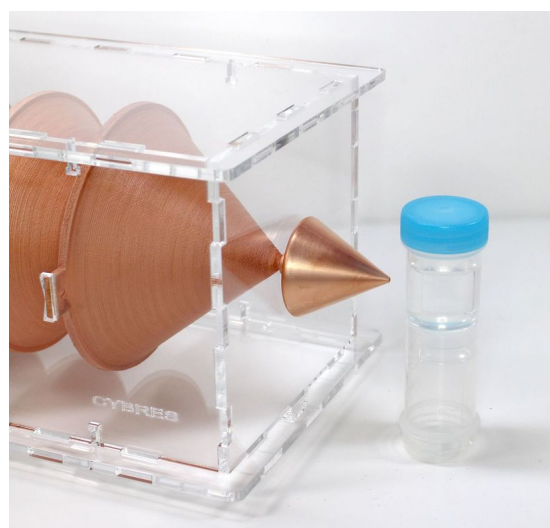


Рис. 14. Расположение конусных элементов и проб воды в устройстве 'Контур'.

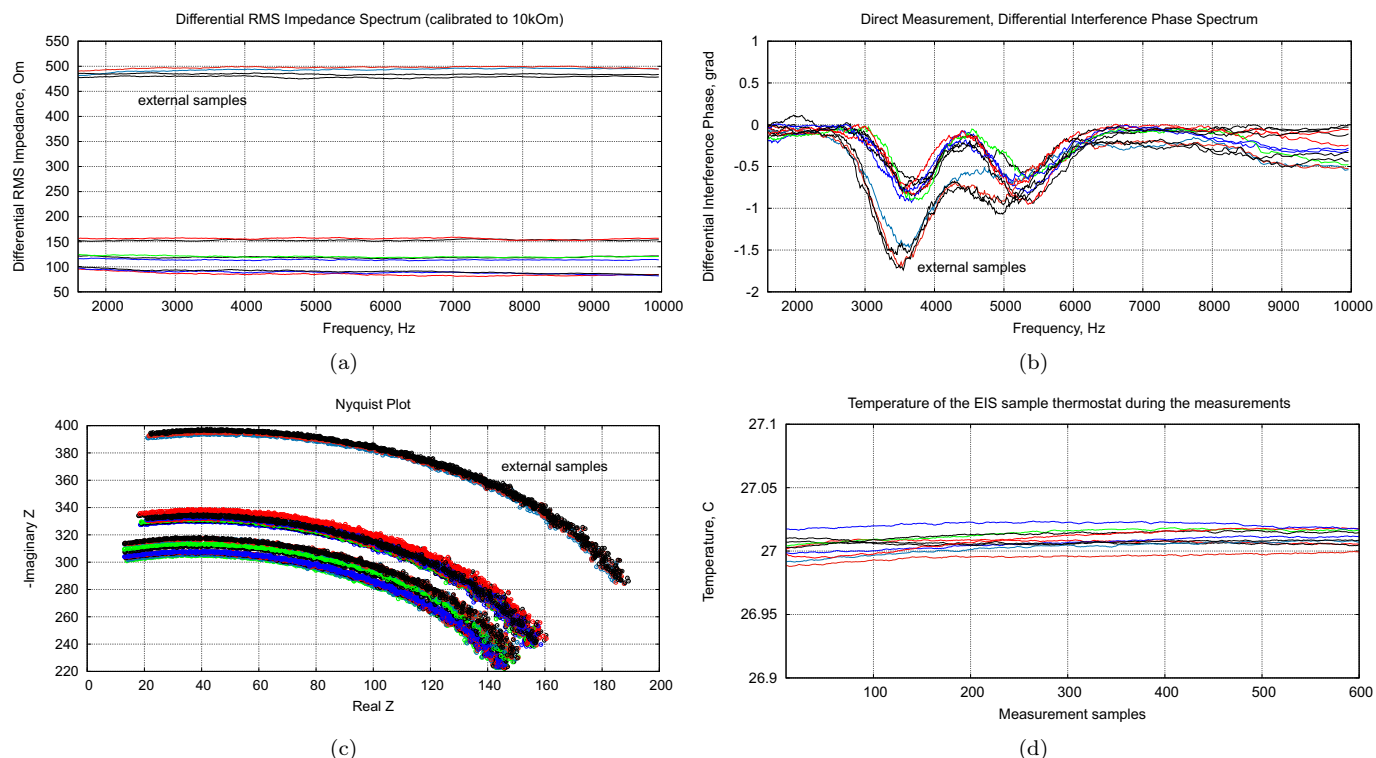


Рис. 15. Результаты ЭИС анализа 4х проб воды, отстоянной 12 часов в различных помещениях, External samples – пробы воды, находившейся в дальнем помещении (2.5 км от лаборатории) и показавшей сильное отклонение в измеряемых параметрах, каждое измерение повторено два раза. (а) Дифференциальный спектр RMS импеданса (калиброван на 10кОм), (b) дифференциальный спектр интерференционного фазового сдвига, (c) диаграмма Найквиста, (d) температура термостата с пробами во время измерений (заданная температура составляла 27°C).

Экспериментальная серия 3. Эти эксперименты проводились с пассивными конусными генераторами 'Контур', пример которых показан на рисунке 7(b). Контейнеры с водой располагались перед выходным конусом на 72 часа, см. рисунок 14. В качестве контрольных проб брались как контрольные контейнеры, так и свежая вода из бутылки. Некоторые результаты этих измерений показаны на рисунке 13. Практически все измеренные параметры указывают на отличия контрольных и экспериментальных проб. Поскольку контейнеры подвергались одинаковому воздействию ЭМ полей, температуры и других параметров окружающей среды, разница результатов объясняется воздействием некоего, предположительно неэлектромагнитного, фактора, связанного с эффектом форм.

Экспериментальная серия 4. Для этих экспериментов набирались 4 одинаковых пробы воды в 15 мл контейнеры, которые отстаивались порядка 12 часов в различных помещениях. Расстояние между помещениями варьировалось между 3 метрами и 2.5 км. Эксперимент повторялся 4 раза. На рисунке 15 показаны результаты ЭИС анализа для одного из экспериментов: дифференциальные спектры RMS импеданса, спектр интерференционного фазового сдвига и диаграмма Найквиста. Дополнительно показана температура термостата с пробами во время измерений (заданная температура – 27°C). Как видно колебания

температуры не превышают 0.02°C. Наиболее сильные изменения продемонстрировала жидкость в дальнем помещении. Поскольку в этих помещениях отсутствовали явные аномалии ЭМ или радиационного фона (измеренные значения были в среднем одинаковы и соответствовали нормам на жилые помещения), мы можем объяснить полученные отличия только неким геобиологическим фактором.

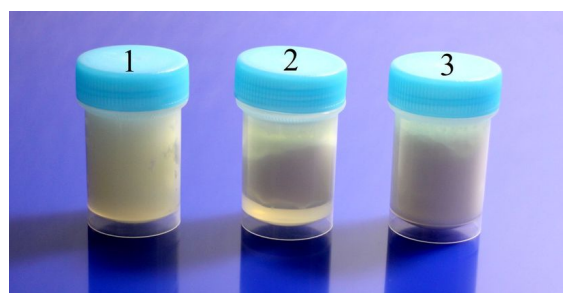


Рис. 16. Пробы молока спустя две недели после облучения, контейнер 1 – экспериментальная проба, контейнеры 2 и 3 – контрольные. Характер сворачивания молока в контейнере 1 существенно отличается от 2 и 3.

Экспериментальная серия 5. Эта серия экспериментов мотивирована работами группы В.А.Соколовой [21] с молоком, где удалось добиться студнеобразной консистенции молока под действием генератора А.Деева. Более того, широко известны патенты Павли-

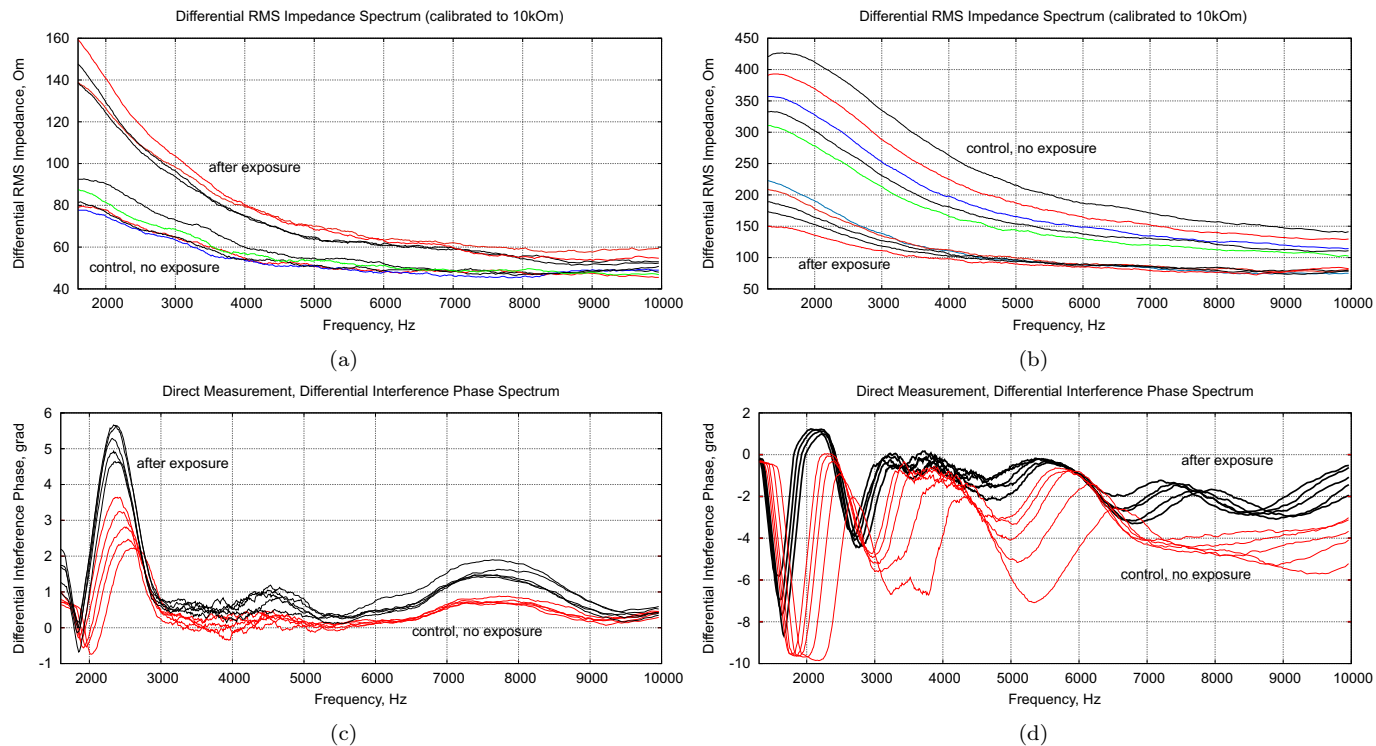


Рис. 17. Результаты ЭИС анализа проб молока, показаны 5 повторных измерений в каждом случае, (a,c) – пробы непосредственно после облучения, (b,d) – пробы спустя 24 часа после облучения, пробы находились в контейнерах при комнатной температуре. (a,b) Дифференциальный спектр RMS импеданса (калиброван на 10кОм); (c,d) дифференциальный спектр интерференционного фазового сдвига. Температура термостата составляла $27^{\circ}\text{C} \pm 0.02^{\circ}\text{C}$, см. рис. 15(d).

ты [60], работы А.Деева [61] и МНТЦ ВЕНТ (группы А.Е.Акимова) [62] по очистке взвешенных растворов под действием 'высокопроникающего' излучения. Например, на рисунке 16 показаны пробы молока две недели после облучения в модуле *Cosma*, мы действительно наблюдаем некоторое отличие в характере сворачивания молока между пробами.

В опытах использовалось нежирное 1.5% молоко различных изготовителей. Эта серия повторялась 4 раза. Поскольку проводимость молока существенно выше используемой бутылочной воды, необходимо согласование импедансов путем изменения R_{TIA} в ТИУ с 20кОм до 1кОм. Полученные результаты показаны на рисунке 17. Как и в случае исследования проб воды, наблюдается изменение импеданса и интерференционного фазового сдвига в облученных пробах. Однако в этих экспериментах была замечена сильная вариация электрохимической стационарности проб до, после облучения и спустя 24 часа после воздействия, что затрудняет распознавание воздействия. По всей видимости, сложные органические соединения имеют собственную динамику, обусловленную биохимическими процессами. Например, известны методы определения свежести молока на основе измерения ее проводимости. В этом смысле, молоко не является 'хорошим ЭИС маркером' для анализа сверхслабых взаимодействий.

IV. Выводы

В этой работе была представлена методика проведения электрохимической импедансной спектроскопии для анализа сверхслабых взаимодействий. Этот метод обеспечивает достоверные результаты с очень высокой степенью повторяемости. В проведенных опытах с применением как искусственного, так и естественного ЭМ/не-ЭМ излучения удалось отличить обработанные пробы от необработанных. Время измерения составляет несколько минут, т.е. этот метод потенциально подходит для экспресс анализа в полевых условиях. Другие приложения, например, в автономных системах [63], [64] и робототехнике [65], [66] также возможны.

Было выяснено, что величины ΔV_I^{diff} (амплитуда дифференциального сигнала) и $\Delta\Phi$ (интерференционный фазовый сдвиг), $Re(Z)$, $Im(Z)$ (диаграмма Найквиста) и изменение электрохимической стационарности описывают отличия контрольной пробы от экспериментальной. Например, спектры $Re(V_I^{FRA})$ на рисунках 13(c) и 12(c) при воздействии конусной системы и ЭМ генератора демонстрируют разную динамику. Очевидно, что подобные параметры могут являться характеристикой воздействия на тестовую пробу. Были проведены множественные контрольные эксперименты для выяснения степени достоверности этих показателей, например, определение роли микропузырьков в ЭИС измерениях [59]. Предполагается, что для электрохимической модели по Рандлессу [4], см. рисунок 1, эти

параметры указывают как на изменение параметров приэлектродного слоя, так и диффузионных процессов в пробах, связанных с Варбургским импедансом.

Были произведены три типа измерений: контрольные измерения с вариацией начальных условий для малых импедансов, воздействия различными конфигурациями ЭМ полей и неэлектромагнитных компонент на пробы воды, и анализ проб жидкостей, взятых из мест с различной геобиологической ситуацией. Во всех случаях использовались дифференциальные измерения (сравнение с контрольными необработанными пробами) и параметры на основе ΔV_I^{diff} , $\Delta\Phi$ и $Re(Z)$, $Im(Z)$ являлись характеристиками воздействия на жидкости. Более того, сравнивая результаты анализа проб воды из генераторов 'Cosma' и 'Контур', видна разница в динамике FRA и RMS параметров. Можно предположить, что тип сверхслабого воздействия можно определить по этим показателям. В экспериментах многие результаты воздействия получались более 'отчетливыми', если проводить измерения спустя 12-24 часа после воздействия на жидкости.

При анализе погрешностей мы полагаем, что наибольшую погрешность при измерении сверхслабых взаимодействий вносят вариация начальных условий для малых импедансов и потеря электрохимической стационарности жидкости. Если начальные условия можно в какой-то мере жестко фиксировать, то электрохимическая стационарность представляет собой неуправляемый параметр (который не относится к погрешностям самой ЭИС). Поскольку ЭИС представляет собой 'инвазивный' метод анализа, т.е. этот метод взаимодействует с пробами во время измерения, то не все жидкости и не все значения напряжения V_V подходят для анализа сверхслабых взаимодействий. Мы полагаем, что в будущих работах необходимо найти рабочую жидкость с высокой электрохимической стационарностью, которая хорошо реагирует на сверхслабые взаимодействия. Эта жидкость будет выступать в роли 'ЭИС маркера'.

Эксперименты с готовыми коммерческими приборами, в качестве примера использовалась система на основе AD5933 фирмы Analog Devices, показали три основных недостатка: отсутствие термостабилизации проб и электронных компонентов, невозможность проведения дифференциальных измерений, методика FRA анализа с оконными функциями. Результирующие погрешности для подобных измерений оказываются зачастую выше, чем амплитуды измеренных сигналов, обусловленных сверхслабыми взаимодействиями. В частности, осцилляционные компоненты функции Ханнинга в AD5933 делают невозможным дифференциальный анализ спектров. Как и в случае потенциометрии, необходима разработка приборов, специально адаптированных для подобного класса измерений.

При подготовке и проведении экспериментов в этой работе анализировались сходные работы других авторов, в частности публикаций пионеров советских нетрадиционных исследований 80х годов В.А.Соколовой и соавторов [21]. На эти работы ссылались широко

известные публикации коллектива А.Е.Акимова [67]. Можно подтвердить, что наибольшие изменения под воздействием сверхслабых взаимодействий приходятся именно на амплитудные параметры, которые измерялись в группе Соколовой методом ОДП (относительная дисперсия проводимости). В общих чертах мы полагаем, что репликация этих экспериментов была успешной. Однако возникли и множественные вопросы, поскольку работа Соколовой практически не описывает детали измерений. Например, в измерениях использовались жидкости и органические материалы с различной электропроводностью. Не понятно как выполнялось согласование импедансов в столь широких диапазонах на приборе 'Биосим' (конструкции В.В.Горчакова). Соколовой также были получены довольно разные значения электропроводности на частотах от 1кГц до 8кГц для одного и того же материала. В наших же экспериментах как правило, отличия в проводимости имеют значительно меньшую вариацию на этих частотах. Это может указывать на то, что в экспериментах группы Соколовой могла существовать значительная погрешность начальных условий для малых импедансов, обусловленная, например, ручным вводом электродов в пробы тканей и жидкостей, и отсутствием термостабилизации.

В дальнейших работах планируется расширить как статистику полученных данных для различных жидких материалов, как и методов воздействия на них. Также планируется получить больше данных FRA и RMS анализа для характеристики сверхслабого воздействия.

V. ДИСКУССИЯ С РЕЦЕНЗЕНТАМИ

Авторы хотят поблагодарить обеих рецензентов за замечания, способствующие улучшению работы. Большинство замечаний учтены в тексте, авторы хотят вынести на обсуждение следующие два пункта.

I. Как указывает рецензент 1, потенциально возможной является ситуация, когда 'сверхслабые' воздействия вызывают 'сильные' эффекты. Авторы в какой-то мере согласны с этой точкой зрения. Например, измерения, проводимые С.Н.Маслобродом с проростками растений, показывают значительные, макроскопически-наблюдаемые изменения при воздействии очень слабого нелокального (удаленного на большие расстояния) стрессового фактора. При обобщении этих экспериментов можно предположить, что нестабильные динамические системы, находящиеся в сильно-неравновесном состоянии, могут демонстрировать феноменологию 'сверхслабые воздействия – сильные эффекты'. В качестве потенциальных примеров можно указать на реакцию Белоусова-Жаботинского и более общие реакционно-диффузионные системы, связанные осцилляторы, биологические системы в процессе онтогенеза, и т.д. Причем, чем ближе выбранная рабочая точка к точке бифуркации, тем более чувствительной является такая система к воздействию внешних факторов, включая нетрадиционные.

При рассмотрении этих систем с метрологической точки зрения очевидно, что они крайне нестабильны. Измеряемые параметры 'плывут', что обусловлено как собственной динамикой, так и слабыми воздействиями окружающей среды. Можно привести пример ЭИС измерений молока, когда значения проводимости значительно меняются в результате биохимических процессов. Для проведения измерений подобные системы должны быть стабилизированы. Так, при точных измерениях pH производится термостабилизация до тысячных долей градуса. Расширяя эту точку зрения видно, что феноменология 'сверхслабые воздействия – сильные эффекты' может быть потенциально применима только к очень малому классу систем. В подавляющем большинстве случаев исследователи сталкиваются с 'сверхслабые воздействия – сверхслабые эффекты', в противном случае нетрадиционная тематика уже давно была бы включена в русло классической науки.

Обобщая вышесказанное, авторы придерживаются точки зрения, высказанной в тексте статьи. Необходим поиск 'маркеров сверхслабых взаимодействий', которые обладают достаточной чувствительностью к воздействию и одновременно стабильностью к обычным факторам, т.е. таким образом был бы найден компромисс между нестабильностью и величиной реакции. Например, вода с низким содержанием гидрокарбонатов, дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, зерна растений и вода от замачивания зерен, и т.д. – системы, которые уже применяются при точных измерениях сверхслабых взаимодействий. Поиск подобных первичных сенсорных систем должен быть продолжен.

II. Оба рецензента поднимают вопрос о природе сверхслабого излучения, генерируемого пассивной ко-нусной системой. Нужно отметить, что эффекты форм известны в контексте радиостезии еще с середины 20 века – работы французских авторов, например [68], [69] и многочисленные патенты на их основе, осмысление так называемой 'геометрии Павлиты' [70], работы Гребенникова [71], исследование свойств пирамид [72] (литература по этой тематике начинается еще в XVIII-XIX веках) и т.д. Эффекты форм широко применялись в советских нетрадиционных работах групп Акимова [73], Охатрина [74] и других. С одной стороны, авторы этой работы могут подтвердить некоторые 'странные' свойства эффекта форм – например, находящиеся в лаборатории пассивные генераторы однозначно воздействуют на психофизическое состояние человека. С другой стороны, авторы предпочитают экспериментальный подход к изучению этих эффектов. Например, высказанная мысль о применении пассивных генераторов как калибровочных устройств очень интересна. Необходимо больше времени для накопления и осмысления экспериментального материала. Авторы призывают читателей присоединиться к исследованию этих интересных феноменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Byoung-Yong Chang and Su-Moon Park. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 3:207–29, 2010.
- [2] V. Ganesh, R.R. Pandey, B.D. Malhotra, and V. Lakshminarayanan. Electrochemical characterization of self-assembled monolayers (sams) of thiophenol and aminothiophenols on polycrystalline au: effects of potential cycling and mixed sam formation. *J. Electroanal. Chem.*, 619:87–97, 2008.
- [3] D.D. Macdonald. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 51:1376–88, 2006.
- [4] J.E.B. Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.*, 1:11–19, 1947.
- [5] H.E. Puthoff. Communication method and apparatus with signals comprising scalar and vector potentials without electromagnetic fields. *Patent US5845220*, 1998.
- [6] A.E. Akimov, V.Ch. Tarasenko, A.V. Samochin, I.V. Kurick, V.P. Meiboroda, V.A. Licharev, and U.F. Perov. *Patent SU1748662 Approach and device for correction of structural properties of materials (rus)*. 1992.
- [7] Luc Bürgin. *Der Urzeit-Code*. Herbig, 2008.
- [8] Serge Kernbach. Replication attempt: Measuring water conductivity with polarized electrodes. *Journal of Scientific Exploration*, 27(1):69–105, 2013.
- [9] I.R.Kumar, N.V.C.Swamy, and H.R.Nagendra. Effect of pyramids on microorganisms. *Indian Journal of Traditional Knowledge*, 4(4):373–379, 2005.
- [10] S.V. Mjkin, I.V. Vasilieva, and A.V. Rudenko. Investigation of the influence of the field generated by a pyramid on the material objects (rus). *Consciousness and physical reality*, (7(2)):45–53, 2002.
- [11] Brenda J. Dunne and Robert G. Jahn. Consciousness and anomalous physical phenomena. *Technical Note PEAR 95004*, 1995.
- [12] H. Schmidt. Mental influence on random events. *New Scientist and Science Journal*, pages 757–758, 1971.
- [13] Peter Tompkins and Christopher Bird. *The Secret Life of Plants*. Hardcover, 1973.
- [14] С. Кернбах. *Сверхъестественное. Научно доказанные факты*. Алгоритм. Москва, 2015.
- [15] А.В. Бобров. Реакция Двойных Электрических Слоев на Воздействие Торсионного Поля V. Bobrov, Reaction of double electrical layer on torsion field). In *ВИНИТИ N 1055-B97*, 1997.
- [16] A.V. Bobrov. *Investigating a field concept of consciousness (rus)*. Orel, Orel University Publishing, 2006.
- [17] H. Stenschke. Polarization of water in the metal/electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 196(2):261 – 274, 1985.
- [18] David W. R. Gruen and Stjepan Marcelja. Spatially varying polarization in water. a model for the electric double layer and the hydration force. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79:225–242, 1983.
- [19] M. L. Belaya, M. V. Feigel'man, and V. G. Levadnyii. Structural forces as a result of nonlocal water polarizability. *Langmuir*, 3(5):648–654, 1987.
- [20] J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Academic Press, 2005.
- [21] В.А.Соколова. *Первое экспериментальное подтверждение существования торсионных полей и перспективы их использования в народном хозяйстве*. Москва, 2002.
- [22] М.А. Андрияшева. Изменение свойств воды через числовые коды. *ЖФНН*, 10(3):7–14, 2015.
- [23] В.Г.Краснобрыжев and М.В.Курик. Свойства когерентной воды. *Квантовая Магия*, 7(2):2161–2166, 2010.
- [24] Mark Krinker. Spinning process based info-sensors. *Материалы III-й международной научно-практической конференции 'Торсионные поля и информационные взаимодействия'*, pages 223–228, 2012.
- [25] M. Krinker, A. Goykadosh, and H. Einhorn. On the possibility of transferring information with non-electromagnetic fields, the relation of spinning processes and encoding information and the hydrogen spin detector. In *Systems, Applications and Technology Conference (LISAT), 2012 IEEE Long Island*, pages 1–12, May 2012.

- [26] Сергей Кернбах. Минимальный эксперимент. *Журнал Формирующихся Направлений Науки*, 4(2):50–61, 2014.
- [27] С. Кернбах and О. Кернбах. О высокоточном измерении pH и dpH . *Журнал Формирующихся Направлений Науки*, 5(2):83–103, 2014.
- [28] S. Kernbach and O. Kernbach. Detection of ultraweak interactions by precision dph approach (rus). *IJUS*, 9(3):17–41, 2015.
- [29] В.Н. Аносов and Э.М. Трухан. Новый подход к проблеме воздействия слабых магнитных полей на живые объекты. *Доклады Академии Наук: Биохимия, Биофизика и Молекулярная Биология*, (392):1–5, 2003.
- [30] Ю.В.Ткачук, С.Д.Яремчук, and А.А.Федотов. Экспериментальное исследование воздействия вращающихся феррит-магнитных дисков на реакцию гидратации углекислого ангидрида. *Материалы II-й международной научно-практической конференции 'Торсионные поля и информационные взаимодействия'*, pages 106–110, 2010.
- [31] С.В. Мякин, И.В. Васильева, and А.В. Руденко. Исследование влияния формируемого пирамидой поля на материальные объекты. *Сознание и физическая реальность*, (7(2)):45–53, 2002.
- [32] Agilent Technologies. *Agilent Impedance Measurement Handbook*. Agilent, 2013.
- [33] P.Norouzi, M.Pirali-Hamedani, T.M.Garakani, and M.R.Ganjali. Application of fast fourier transforms in some advanced electroanalytical methods. in: *Fourier Transforms – New Analytical Approaches and FTIR Strategies*, (ed.) G.Nikolic, pages 303–322, 2011.
- [34] Jong-Wook Kim, ByungKoo Park, Seung Cheol Jeong, Sang Woo Kim, and Poogyeon Park. Fault diagnosis of a power transformer using an improved frequency-response analysis. *Power Delivery, IEEE Transactions on*, 20(1):169–178, Jan 2005.
- [35] K. Chabowski, T.Piasecki, A.Dzierka, and K. Nitsch. Simple wide frequency range impedance meter based on AD5933 integrated circuit. *Metrology and Measurement Systems*, XXII(1):13–24, 2015.
- [36] L.Matsiev. Improving performance and versatility of systems based on single-frequency dft detectors such as ad5933. *Electronics*, 4(1):1–34, 2015.
- [37] J. Ojarand and M. Min. Simple and efficient excitation signals for fast impedance spectroscopy. *Elektronika ir Elektrotehnika*, 19(2):1392–1215, 2013.
- [38] A.Mejna-Aguilar and R.Pallas-Areny. Electrical impedance measurement using voltage/current pulse excitation. *XIX IMEKO World Congress, Fundamental and Applied Metrology*, pages 662–667, 2009.
- [39] D.E. Smith. The acquisition of electrochemical response spectra by on-line fast fourier transform. *Data processing in electrochemistry. Anal. Chem.*, 48:A221–40, 1976.
- [40] S. Kernbach. On metrology of systems operating with 'high-penetrating' emission (rus). *International Journal of Unconventional Science*, 1(2):76–91, 2013.
- [41] S.Kernbach and O.Kernbach. On precise pH and dpH measurements (rus). *International Journal of Unconventional Science*, 5(2):83–103, 2014.
- [42] F.J. Harris. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform. *IEEE Proc.*, 66:511–518, 1978.
- [43] Analog Devices. *Data sheet AD5933: 1 MSPS, 12-Bit Impedance Converter, Network Analyzer*. Analog Devices, 2005-2013.
- [44] Paul Ben Ishai, Mark S Talary, Andreas Caduff, Evgeniya Levy, and Yuri Feldman. Electrode polarization in dielectric measurements: a review. *Measurement Science and Technology*, 24(10):102001, 2013.
- [45] Kalvoy H, Johnsen GK, Martinsen OG, and Grimnes S. New method for separation of electrode polarization impedance from measured tissue impedance. *The Open Biomedical Engineering Journal*, 5:8–13, 2011.
- [46] S. Kernbach. Exploration of high-penetrating capability of LED and laser emission. Parts 1 and 2 (rus). *Nano- and microsystem's technics*, 6,7:38–46,28–38, 2013.
- [47] Serge Kernbach and Olga Kernbach. Impact of structural elements on high frequency non-contact conductometry. in *publication*, 2013.
- [48] S.A. Ghaffari, W.-O. Caron, M. Loubier, M. Rioux, J. Viens, B. Gosselin, and Y. Messaddeq. A wireless multi-sensor dielectric impedance spectroscopy platform. *Sensors*, 15:23572–23588, 2015.
- [49] Jerzy Hoja and Grzegorz Lentka. Interface circuit for impedance sensors using two specialized single-chip microsystems. *Sensors and Actuators A: Physical*, 163(1):191 – 197, 2010.
- [50] С. Кернбах. Исследование Проникающей Способности Светодиодного и Лазерного Излучения, ч.1. *Нано- и микросистемная техника*, 6:38–46, 2013.
- [51] С. Кернбах. Исследование Проникающей Способности Светодиодного и Лазерного Излучения, ч.2. *Нано- и микросистемная техника*, 7:28–38, 2013.
- [52] А.И.Вейник. *Книга скорби*. Минск: рукопись, 1981.
- [53] А.И.Вейник. *Термодинамика реальных процессов*. Минск: "Наука і техника", 1991.
- [54] А.Л.Чижевский. *Электрические и магнитные свойства эритроцитов*. М., 1973.
- [55] А.Л.Чижевский. *Эпидемиологические катастрофы и периодическая деятельность Солнца*. М., 1930.
- [56] Г.Дульнев. *В поисках нового мира*. Весь, 2004.
- [57] А.А. Ащеулов, Ю.Б. Добровольский, and В.А. Безулик. Воздействие электрического и магнитного полей на параметры полупроводниковых приборов. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, (1):33–35, 2000.
- [58] А.А.Бритова, И.В.Адамко, and В.Л.Бачурина. Активация воды лазерным излучением, магнитным полем и их сочетанием. *Вестник Новгородского государственного университета*, (7), 1998.
- [59] В.М.Шаталов, А.Э.Филиппов, and И.В.Нога. Пузырьковая природа флуктуаций некоторых свойств водных растворов. *БИОФИЗИКА*, 57(4):565–572, 2012.
- [60] The Pavlita Foundation. *Note on work of Robert Pavlita and his experiments in bio-energy*. www.keelynet.com/biology/pavlita1.txt, 1992.
- [61] Виктор Рубель. *Тайные пси-войны России и Америки*. АСТ, 2013.
- [62] S. Kernbach. Unconventional research in USSR and Russia: short overview. *arXiv 1312.1148*, 2013.
- [63] P. Levi, M. Schanz, S. Kornienko, and O. Kornienko. Application of order parameter equation for the analysis and the control of nonlinear time discrete dynamical systems. *Int. J. Bifurcation and Chaos*, 9(8):1619–1634, 1999.
- [64] A. E. Eiben, N. Ferreira, M. C. Schut, and S. Kernbach. Embodied artificial evolution: the future of artificial evolutionary systems. In *Proc. of the 13th conf. on Genetic and evolutionary computation, GECCO '11*, pages 27–28, New York, NY, USA, 2011. ACM.
- [65] S. Kornienko, O. Kornienko, and P. Levi. Swarm embodiment - a new way for deriving emergent behaviour in artificial swarms. In P.Levi and et al., editors, *Autonome Mobile Systeme (AMS'05)*, pages 25–32, 2005.
- [66] O. Kornienko, S. Kornienko, and P. Levi. Collective decision making using natural self-organization in distributed systems. In *Proc. of Int. Conf. on Computational Intelligence for Modelling, Control and Automation (CIMCA'2001), Las Vegas, USA*, pages 460–471, 2001.
- [67] А.Е.Акимов, В.Я.Тарасенко, and С.Ю.Толмачев. Торсионная связь – новая физическая основа для систем передачи информации. *Электросвязь*, (5), 2001.
- [68] Par Enel. *Radiations Des Formes Et Cancer*. Al Maaref, LE Caire, 1951.
- [69] Jean Pagot. *Radiestesie et emission de form*. Maloine,Paris, 1978.
- [70] Michael Donovan. *Robert Pavlita's Geometry*. интернет публикация, reocities.com/sunsetsea/lutm/basics.htm, www.midcoast.com/michael1/, divinecosmos.com/forums/showthread.php?5240-New-Geometry-of-Pavlita, 2013.
- [71] В.С. Гребенников. *Мой мир*. Советская Сибирь, 1997.
- [72] A. Alter. *The Pyramid and Food Dehydration*. New Horizons 1: 92-94, 1973.
- [73] А.Е.Акимов, Б.И.Петровский, and В.Я.Тарасенко. *Принципы построения торсионных генераторов, препринт N52*. М., МНТЦ ВЕИТ, 1995.

- [74] Сизов В.С. Охатрин А.Ф., Охатрин А.А. Патент RU2113000. Способ поиска месторождений полезных ископаемых по собственному излучению, устройство для его осуществления и микролептонный индикатор, от 21.07.1997, 1997.