

МАГНИТНЫЙ БИОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ: КВАНТОВЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

© 2025 г. В.Н. Бинги*,#

*Федеральный научно-клинический центр космической медицины Федерального медико-биологического агентства России, ул. Гамалеи, 23/2, Москва, 123098, Россия

#E-mail: vnbin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2024 г.

После доработки 28.12.2024 г.

Принята к публикации 15.01.2025 г.

Спин-химический механизм радикальных пар рассматривается сегодня как наиболее вероятный молекулярный механизм, объясняющий наблюдаемые биологические эффекты слабых магнитных полей. Величина этих эффектов зависит от скорости спиновой релаксации, однако явной функциональной зависимости предложено не было. В настоящей работе найдено аналитическое решение уравнения Лиувилля–Неймана для системы двух электронов и ядра с учетом спиновой релаксации и химической кинетики. Получено соотношение, связывающее магнитуду магнитного эффекта со скоростью релаксации вследствие тепловых возмущений. Эффект подчиняется общему квантовому ограничению. При правдоподобных скоростях релаксации расчетные эффекты малы и не могут объяснить наблюдения. Можно заключить, что сегодня, несмотря на привлекательность механизма радикальных пар и возросшее теоретическое понимание, проблема магнитобиологии все еще не имеет концептуального решения, свободного от противоречий.

Ключевые слова: магнитный биологический эффект, спиновая декогеренция, спиновая химия, механизм радикальных пар, уравнение Лиувилля–Неймана, открытая квантовая система.

DOI: 10.31857/S0006302925020171, EDN: KYLFCG

Действие магнитных полей (МП), даже слабых, уровня геомагнитного поля (геоМП) и менее, на биологические системы является установленным научным фактом [1–5]. Проблема в том, что молекулярный механизм, заметно меняющий вероятность химической реакции при изменении МП, до сих пор не выяснен полностью. Ясно, однако, что это механизм квантовый [6–8], и что МП может действовать только на магнитные моменты.

Одна из возможностей связана с макроскопическими магнитными моментами наночастиц в организмах [9, 10], но многие клеточные культуры и растения реагируют на МП, не имея таких наночастиц. Соответственно, предложенные механизмы магнитных эффектов различаются по природе микроскопических элементарных моментов, на которые МП влияет в самом начале. Это, например, спиновые [11, 12] и орбитальные [13] моменты электронов и спиновые моменты магнитных ядер [14].

Парадоксальность наблюдаемого действия слабых МП на микроскопические моменты отмечена еще в [15]. Энергия спинового магнитного момента μ электрона в магнитном поле H порядка геоМП в миллионы раз меньше энергетического масштаба $k_B T$ химической активации, где T — температура, а k_B — постоянная Больцмана. Заметим, что фактор температуры здесь указывает на существенность процессов спиновой декогеренции. Состояния спина в моменты времени, отличающиеся более, чем на время декогеренции τ , не коррелируют.

С временем декогеренции — временем жизни когерентного состояния — связано фундаментальное соотношение, ограничивающее МП, в котором могли бы происходить заметные изменения в динамике спиновых моментов, а значит, и в организмах. Известно, что время жизни квазистационарного квантового состояния связано с разбросом экспериментально определяемой энергии состояния $1/\tau \propto \Delta\epsilon$, т.е. с шириной уровня [16]. С другой стороны, подуровни энергии магнитного момента вырождаются или смешиваются, когда их ширина сравнима с зеемановским расщеплением, вызванным приложенным магнитным

Сокращения: МП — магнитное поле, геоМП — геомагнитное поле, РПМ — механизм радикальных пар.

полем H . Ширина подуровней имеет порядок \hbar/τ , а расщепление есть $\hbar\gamma H$, где γ — гироманнитное отношение. Тогда существует критическое, или пороговое, МП, определяемое равенством по порядку величины:

$$\gamma H\tau \sim 1. \quad (1)$$

При достижении такого МП должны происходить качественные изменения на квантовом уровне. Рассуждая по-другому, надежная регистрация изменения энергии момента при изменении МП возможна, если это изменение, т.е. μH , больше неопределенности измерения \hbar/τ [17, с. 202]. Так как для спинового магнитного момента электрона $\mu = \gamma H/2$, то должно быть $\gamma H\tau \geq 2$. Наконец, в векторной классической модели спина магнитный эффект становится виден, если скорость декогеренции $1/\tau$ имеет порядок скорости когерентной прецессии момента γH , что снова дает равенство (1). Это общее и универсальное ограничение связывает минимальное МП, в котором мог бы наблюдаться заметный биологический эффект, с микроскопическими характеристиками мишени и ее окружения — γ и τ .

В разных механизмах ограничение (1) проявляется по-разному. Например, в работе [18] рассмотрена прецессионная динамика магнитного момента в постоянном МП и показано, что величина особенностей динамики управляется функцией $\text{sinc}^2(x)$ с аргументом $x \sim \gamma H\tau$, т.е. эффект здесь возникает при $\gamma H\tau \sim 1$.

Таким образом, важнейшее для магнитобиологии соотношение имеет простую форму и вытекает из одного из самых глубоких квантово-механических принципов — соотношения неопределенности «энергия—время». В данной работе будет показано, какую форму это ограничение приобретает в обсуждаемом в литературе квантовом механизме магнитобиологических эффектов — механизме радикальных пар [12].

МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ И РЕЛАКСАЦИИ

Суть механизма радикальных пар (РПМ) состоит в следующем [19]. В некоторых химических реакциях образуется интермедиат — пара радикалов $\dot{A}\dot{B}$ в спин-коррелированном состоянии. Последнее является квантовой суперпозицией синглетного $(\dot{A}\dot{B})^S$ и триплетного $(\dot{A}\dot{B})^T$ состояний. Такие реакции называют спин-химическими. Под действием внешнего или внутреннего МП происходят синглет-триплетные переходы, в результате чего меняется соотношение синглетной и триплетной компонент состояния. Вероятность образования продукта реакции зависит от соотношения компонент, так как реакции являются спин-селективными, и, следовательно, от МП.

Если МП достаточно велико, а скорость спиновой декогеренции мала, то изменения синглет-триплетного состояния под действием МП происходят до наступления теплового равновесия и магнитный эффект заметен. Но если спиновая декогеренция быстрее когерентной магнитной эволюции, то тепловое равновесие наступает быстро, и магнитный эффект очень мал, т.е. практически незаметен.

В химии спин-селективных реакций описано множество сценариев возникновения коррелированных пар радикалов. Нас интересует количественная закономерность влияния спиновой декогеренции на величину магнитных биологических эффектов. Поэтому ниже рассматривается простейший из возможных сценариев РПМ в системе из двух электронов и ядра, связанного с одним из них. Рассчитывается изменение населенностей синглет-триплетных состояний пары без конкретизации дальнейшей трансдукции магнитного сигнала. Магнитное дипольное и обменное взаимодействия, обычно уменьшающие РПМ-эффект, не принимаются во внимание. Из магнитных взаимодействий учтены только зеемановское — $\gamma H(S_z^1 + S_z^2)$ и изотропная часть сверхтонкого $a\mathbf{I}\mathbf{S}^1$, где S_i^1 и S_i^2 — операторы i -й проекции спинов электронов 1 и 2, постоянное МП величиной H направлено по оси z , $\gamma \approx 1.76 \cdot 10^7$ Гс⁻¹с⁻¹ — гироманнитное отношение электрона, \mathbf{I} — оператор спина ядра первого электрона и a — константа контактного сверхтонкого взаимодействия ядра и первого электрона в единицах частоты. Аналитическое решение для матрицы плотности ρ системы с гамильтонианом зеемановского и сверхтонкого взаимодействий исследовалось в работе [20].

Уравнение спиновой динамики в РПМ — это уравнение Лиувилля—Неймана с химической кинетикой и чистым начальным состоянием. Для учета декогеренции в уравнение добавляют член, представляющий релаксацию матрицы плотности к равновесному полностью смешанному состоянию с характерным временем τ . Химическую кинетику в эволюции матрицы плотности ρ описывают при помощи антикоммутиатора $(-1/2)\{\kappa P + \kappa' P', \rho\}$, где κ и κ' есть скорости кинетики по синглетному и триплетному каналам, а P и P' — проекторы соответственно на синглетное и триплетные состояния [21, 22].

Уравнение спиновой динамики в РПМ — это уравнение Лиувилля—Неймана с химической кинетикой и чистым начальным состоянием. Для учета декогеренции в уравнение добавляют член, представляющий релаксацию матрицы плотности к равновесному полностью смешанному состоянию с характерным временем τ . Химическую кинетику в эволюции матрицы плотности ρ описывают при помощи антикоммутиатора $(-1/2)\{\kappa P + \kappa' P', \rho\}$, где κ и κ' есть скорости кинетики по синглетному и триплетному каналам, а P и P' — проекторы соответственно на синглетное и триплетные состояния [21, 22].

Удобно ввести безразмерные время t , магнитное поле h , скорости кинетики k и k' и скорость тепловой релаксации g , где в качестве единицы частоты использована константа сверхтонкого взаимодействия a :

Удобно ввести безразмерные время t , магнитное поле h , скорости кинетики k и k' и скорость тепловой релаксации g , где в качестве единицы частоты использована константа сверхтонкого взаимодействия a :

$$t \equiv at', h \equiv \gamma H/a, g \equiv \Gamma/a = 1/a\tau, k \equiv \kappa/a, k' \equiv \kappa'/a, \quad (2)$$

где t' — время и Γ — размерная скорость релаксации, обратно пропорциональная τ . По порядку величины $a \sim 1-10$ Гс (соответствует индукции МП 0.1–1.0 мТл в единицах СИ), т. е. приблизительно на порядок больше величины геоМП $H_{\text{geo}} \sim 0.5$ Гс (0.05 мТл). Примем, что в единицах частоты константа сверхтонкого взаимодействия есть $a = \gamma 10 H_{\text{geo}} \approx 8.8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Тогда геомагнитному полю соответствует удобное значение $h = 0.1$.

Релаксация матрицы плотности ρ к конечному термализованному состоянию ρ_∞ возникает вследствие модуляции магнитных взаимодействий тепловыми возмущениями. Этот процесс учтен ниже при помощи феноменологического диссипатора $-g(\rho - \rho_\infty)$ [23]. Тогда в отсутствие химической кинетики уравнение открытой квантовой системы с диссипатором есть

$$\partial_t \rho = -i[\hat{H}, \rho] - g(\rho - \rho_\infty), \quad \hat{H} \equiv -h(S_z^1 + S_z^2) + \mathbf{IS}^1, \quad (3)$$

где оператор производной по времени обозначен ∂_t , а $[\hat{H}, \rho]$ — коммутатор. В слабом МП зеемановское расщепление гораздо меньше $k_B T$, поэтому ρ_∞ означает полностью смешанное состояние. Размерность спинового пространства трехспиновой системы равна восьми. Значит, в матричном представлении ρ_∞ — это восьмимерная нормализованная единичная матрица $\hat{1}/\text{tr}(\hat{1})$.

Эволюция ρ в соответствии с уравнениями (3) сохраняет единичный след матрицы плотности. Если же имеет место и химическая кинетика, то след не сохраняется, он стремится к нулю [21]. Это мы учитываем в диссипаторе, где вместо равновесной матрицы плотности ρ_∞ использована редуцированная матрица $\text{tr}(\rho)\rho_\infty$. Диссипатор тогда есть $-g[\rho - \text{tr}(\rho)\rho_\infty]$. Отсюда совместное действие тепловой релаксации и химической кинетики на РПМ-эффект подчиняется следующему уравнению:

$$\partial_t \rho = -i[\hat{H}, \rho] - \frac{1}{2}\{kP + k'P', \rho\} - g[\rho - \text{tr}(\rho)\rho_\infty]. \quad (4)$$

Если химической кинетики нет, т. е. $k = k' = 0$, то $\text{tr}(\rho) = 1$, и это уравнение сводится к уравнению (3).

Уравнение (4), в отличие от уравнения Неймана-Лиувилля в (3), в общем случае не имеет аналитического решения. Ниже рассматривается частое приближение $k' = k$ ([11, 24, 25] и др.), для которого аналитическое решение возможно. При $k' = k$ сумма проекторов на синглетное и триплетные состояния равна единичному оператору, откуда химический член в уравнении (4) есть $-k\rho$ и описывает экспоненциальную убыль следа матрицы плотности. Насколько нам известно, ана-

литическое решение уравнения (4) с феноменологической диссипацией и химической кинетикой ранее предложено не было.

Применение операции следа к уравнению (4) дает уравнение $\partial_t \text{tr}(\rho) + k \text{tr}(\rho) = 0$, откуда $\text{tr}(\rho) = \exp(-kt)$. Деля в уравнении (4) подстановку $\rho \equiv \xi \exp(-kt)$ и используя выражение для $\text{tr}(\rho)$, получаем уравнение для ξ , совпадающее по форме с уравнением (3): $\partial_t \xi = -i[\hat{H}, \xi] - g(\xi - \rho_\infty)$. Подстановкой $\xi' = \xi - \rho_\infty$ оно сводится к уравнению

$$\partial_t \xi' = -i[\hat{H}, \xi'] - g\xi' \quad (5)$$

со стандартным решением $\xi' = U\xi'_0 U^\dagger$ с неунитарным оператором эволюции $U = \exp[-i(\hat{H} - ig/2)t] \equiv U \exp(-gt/2)$, $U(t) \equiv \exp(-i\hat{H}t)$. Тогда решение уравнения (5) можно записать в виде $\xi' = U\xi'_0 U^\dagger \exp(-gt)$. Далее обратными подстановками $\xi \leftarrow \xi' + \rho_\infty$ и $\xi_0 \leftarrow \xi'_0 + \rho_\infty$ находим $\xi = (U\rho_0 U^\dagger - \rho_\infty) \exp(-gt) + \rho_\infty$. Так как $\rho \equiv \xi \exp(-kt)$ и, значит, $\xi_0 = \rho_0 \equiv \rho(0)$, то решение уравнения (4) имеет вид

$$\rho = (U\rho_0 U^\dagger - \rho_\infty) e^{-(g+k)t} + \rho_\infty e^{-kt}. \quad (6)$$

Пусть начальное состояние пары электронов есть синглетное состояние, т. е. $\rho_0 = P/\text{tr}(P)$. Действие МП, химическая кинетика и релаксация вызывают синглет-триплетные переходы. Следовательно, меняется соотношение синглетной и триплетной фракций, что влечет изменение выхода спин-селективной реакции. Обозначим $F \equiv \text{tr}(PU\rho_0 U^\dagger)$. Так как для трехспиновой системы имеет место $\text{tr}(P\rho_0) = 1/4$, из выражения (6) следует:

$$\rho_s(t, h, k, g) \equiv \text{tr}(P\rho) = [F(t, h) - 1/4] e^{-(k+g)t} + e^{-kt}/4. \quad (7)$$

Далее, для нахождения F использован зеемановский базис, построенный из тензорных произведений собственных векторов оператора S_z в спинных пространствах двух электронов и ядра. Вычислить оператор эволюции $U \equiv \exp(-i\hat{H}t)$ и затем $F(t, h)$ можно диагонализацией гамильтониана \hat{H} из уравнения (3). Несколько проще, с учетом того, что $\rho_0 = P/\text{tr}(P) = P/2$ и $P = \sum_i |\sigma_i\rangle\langle\sigma_i|$, где σ_i — синглетные по электронам состояния с разной проекцией спина ядра, найдем $2F = \sum_{i,k} |\langle\sigma_i|U|\sigma_k\rangle|^2$. Наконец, опуская промежуточные выкладки, можно записать результат в виде

$$F(t, h) = \frac{1}{2} - \frac{1}{8\eta^2} + \frac{\cos(t\eta)}{8\eta^2} + \frac{\cos(t\eta/2)\cos(t/2)\cos(ht/2)}{2} + \frac{h\sin(t\eta/2)\cos(t/2)\sin(ht/2)}{2\eta}, \eta \equiv \sqrt{h^2 + 1}. \quad (8)$$

Синглетный компонент $\rho_s(t, h, k, g)$ получается подстановкой F в уравнение (7).

Магнитный эффект обычно определяют так, чтобы он мог быть связан с измеряемой в опыте величиной, — т.е. осредняя зависимость $\rho_s(t, h, k, g)$ по времени на интервале, заметно превосходящем быстрые колебания — осцилляции Торре. Нас интересуют РПМ-эффекты в слабом магнитном поле порядка геоМП. Поэтому определить магнитный эффект M удобно так, чтобы он был нулевым в отсутствие МП и положительным в малых МП. Полагая $k > 0$, считаем, что

$$M(h, g, k) \equiv 1 - \frac{\int_0^\infty \rho_s(t, h, g, k) dt}{\int_0^\infty \rho_s(t, 0, g, k) dt}. \quad (9)$$

Тогда $M(0, g, k) = 0$, а магнитное поле h изменяет эту величину так, что, например, $M = 0.1$ означает 10%-й эффект.

Вместо скоростей g спин-релаксационного и k кинетического процессов удобно ввести новые переменные: $\theta \equiv (g + k)^{-1}$ — характерное общее время редукции матрицы плотности и $s \equiv k/g$ — асимметрию скоростей химической кинетики и тепловой релаксации. Оказывается, что θ и s — это параметры формы и соответственно масштаба магнитных зависимостей. Вычисление интегра-

лов в уравнении (9) в этих переменных дает явную функциональную зависимость $M(h, \theta, s)$. Так как она слишком громоздка для записи, приведем графическое представление.

Зависимость $M(h, \theta, s)$ показана на рис. 1 в логарифмическом масштабе по осям h и θ . Форма поверхности практически не зависит от переменной масштаба s в диапазоне $[10^{-2}, 10^2]$. Магнитный эффект может быть положительным, — это уменьшение средней по времени синглетной компоненты ρ_s при включении МП, — и отрицательным. Видно, что имеются две области изменения h и θ . В одной области — за линией — абсолютная величина РПМ-эффекта относительно большая, в другой же близка к нулю. Уравнение линии есть $h\theta = 1$. Используя определения (2), уравнение можно записать в размерных величинах:

$$\gamma H \tau = 1 + \kappa \tau. \quad (10)$$

Это фундаментальное соотношение, обобщенное на случай присутствия химической кинетики в РПМ. Если скорость κ кинетики заметно меньше, чем скорость спиновой декогеренции $1/\tau$, то соотношение сводится к уравнению (1). Если, наоборот, скорость кинетики велика, то именно она определяет границу малых и больших

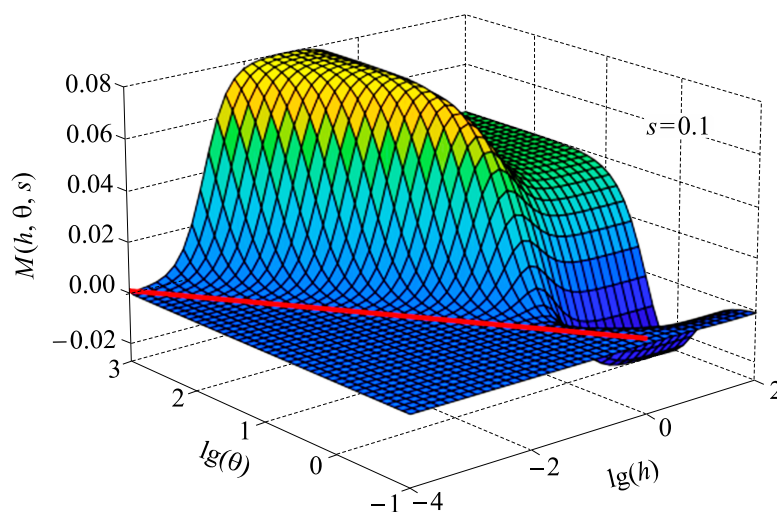


Рис. 1. Зависимость РПМ-эффекта от магнитного поля h и параметра $\theta = 1/(g + k)$ — расчет по формуле (9). Линия, разделяющая области больших и малых эффектов, определена соотношением $h\theta = 1$ и показана красным цветом.

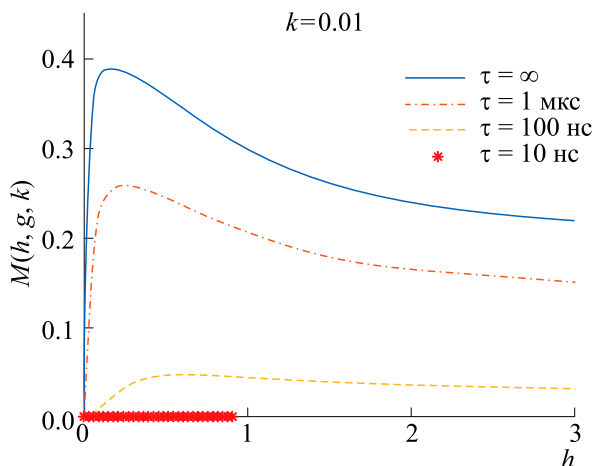


Рис. 2. Зависимость РПМ-эффекта M от величины МП в случае отсутствия ($\tau = \infty$) и с учетом спиновой релаксации при разных значениях τ ; расчет по формуле (9).

РПМ-эффектов: $\gamma H \sim \kappa$, что означает соответствие скоростей кинетики и спиновой прецессии в МП.

ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм радикальных пар давно привлекают для объяснения магнитной ориентации животных [12]. Им также пробуют объяснять [2] лабораторные неспецифические магнитные эффекты — в отсутствие специализированных магниторецепторов. При этом часто пренебрегают спиновой декогеренцией, т.е. полагают $g = 0$ в уравнении (4) или $\tau = \infty$ в определениях (2). Это приводит к возникновению так называемого эффекта малых полей [20].

На рис. 2 показаны зависимости M от магнитного поля h при разных временах спиновой декогеренции. Если скорость химической кинетики k мала, то значительные РПМ-эффекты могли бы быть достигнуты уже в очень малых полях ($h \ll 1$, сплошная кривая на рис. 2). Однако это утверждение не верно. Оно есть следствие неучета спиновой декогеренции. На рис. 2 видно, что эффект малых полей быстро исчезает с уменьшением времени декогеренции. При разумных значениях $\tau < 10$ – 100 нс эффект при изменении МП на величину геоМП не превышает долей процента.

Согласно уравнению (1), для объяснения магнитных биологических эффектов в магнитном поле порядка геоМП необходимо, чтобы время жизни τ было порядка 1 мкс или больше. Пока неясно, могут ли радикалы, столь хорошо изолированные от тепловых возмущений среды и ответственные за магнитные эффекты, появляться в белках при физиологической температуре. Проблема становится особенно выпуклой, когда речь идет о биологических эффектах геомагнитных

бурь, которые еще в 100–1000 раз меньше, чем геоМП.

На сегодня сведения о скорости декогеренции радикалов в белках в слабом МП противоречивы и являются предметом дальнейших исследований. Декогеренция возникает вследствие модуляции сверхтонкого, зеемановского, спин-орбитального и обменного взаимодействий тепловыми флуктуациями среды [26]. Канал обменного взаимодействия может оказывать наиболее выраженное действие, поскольку разрушает магнитный эффект, вызывая как дополнительные синглет-триплетные переходы, так и спиновую декогеренцию. Время декогеренции, фактически определяющее магнитный эффект, чрезвычайно сильно, экспоненциально в случае обменного взаимодействия, зависит от расстояния между электронами пары. Его изменение даже на сотые доли нм может быть решающим фактором существования магнитного эффекта. В этих условиях теоретические оценки становятся ненадежными, а компьютерные симуляции, как правило, содержат параметры, точные значения которых не определены. В то же время прямые экспериментальные измерения τ в белках, интересных для магнитобиологии, не известны.

Косвенные данные о декогеренции радикалов в активных сайтах ферментов, связаны с величиной МП, в котором имеется заметный отклик. Например, в пероксидазе хрена [27] и ДНК-полимеразе [28] радикальный интермедиат возникает в активном сайте. В соответствии с уравнением (1) время его спиновой декогеренции менее 1 нс, поскольку магнитный эффект величиной 1% наблюдался в МП более 100 Гс (10 мТл). В работе [29] в криптохроме растения *A. thaliana* и фототиазе из *E. coli* 1%-й эффект наблюдали в МП около 10 Гс (1 мТл), что указывает на возможное время декогеренции радикалов «флавинаденин-динуклеотид — триптофан» около 10 нс. Практически такое же время следует из результатов работы [30], где криптохромы сезонно мигрирующей птицы с межрадикальным расстоянием до 2–3 нм показывали эффекты уровня 2%/мТл.

В биохимических системах *in vitro* более надежную информацию о τ можно было бы выявить методом спинового эха и методом квантовых биений, который опирается на счет фотонов, а не на резонансное поглощение энергии [31]. Однако подобных исследований в отношении интересных для магнитобиологии радикалов, по-видимому, не было [6]. Таким образом, пока нет экспериментов, указывающих на большие времена спиновой декогеренции от 1 мкс и более в радикальных интермедиатах в белках при комнатной температуре. Теоретические оценки и эксперименты в области спиновой химии *in vitro* ограничивают значения τ величинами, как правило, менее 10 нс.

Поскольку имеется явное выражение для магнитного эффекта (9), допустим дальнейший анализ. Параметр s в $M(h, \theta, s)$ есть $s \equiv k/g = \kappa\tau$, см. уравнение (2). Как сказано выше, правдоподобные значения времени релаксации τ не превышают 100 нс, а скорости химической кинетики долгоживущих радикалов в белках $\kappa \leq 1 \text{ мкс}^{-1}$ [12]. Поэтому $s \leq 0.1$ — это малый параметр. Слабым магнитным полям, не более геоМП, соответствуют значения $h \leq 0.1$ — это тоже малый параметр. Тогда можно разложить выражение (9) в ряд по s и h и пренебречь членами $O(h^2 s^2)$ и $O(h^4 s)$. Получившееся приближенное выражение для магнитного эффекта после перехода к размерным величинам с помощью определений (2) имеет в системе Гаусса следующий вид:

$$M_a(H, \kappa, \tau) = \frac{1}{5} \gamma^2 H^2 \tau \kappa \left[\frac{1}{(\kappa + 1/\tau)^2} - \frac{1.25^2}{a^2} \right]. \quad (11)$$

Формула применима при $H \leq H_{\text{geo}}$. Ограничения по значениям скоростей декогеренции и химической кинетики есть $\kappa\tau \leq 0.1$ и $\kappa + 1/\tau < a/1.25$, когда магнитный эффект M_a остается положительным. Заметим, что даже при $\tau \sim 100$ нс эффект мал, около 1%. На рис. 3 показана зависимость $M_a(H, \kappa, \tau)$ от τ при нескольких значениях скорости химической кинетики. Видно хорошее соответствие исходной функции и ее аппроксимации. Величина РПМ-эффекта с уменьшением τ падает быстрее, чем τ^3 .

Квадратичный по H эффект в области малых МП до 10 Гс (1 мТл) наблюдали экспериментально ([32–34] и др.) и оценивали теоретически, например в работах [35, 36]. Аналитической зависимости РПМ-эффекта от времени спиновой декогеренции ранее предложено не было.

Таким образом, магнитный эффект (11) спадает с уменьшением МП как H^2 и с уменьшением времени релаксации очень быстро, как τ^3 или быстрее, оставаясь незначительным в реалистичном диапазоне изменения переменных. Следовательно, объяснить наблюдаемые магнитные неспецифические эффекты в биологии, иногда превышающие десятки процентов, на основе РПМ в его канонической форме, не предполагая дополнительного усиления первичных РПМ-сигналов, затруднительно.

Один из обсуждаемых типов усиления — статистический. В организме имеются циклические процессы, в которых малые первичные изменения уровня сотых долей процента могут накапливаться. Статистическое усиление сводится к повышению вероятности ошибок сборки биополимеров вследствие роста вероятности локальных ошибок в МП [37]. Это происходит из-за наличия радикальных интермедиатов в активных сайтах ферментов биополимеризации. Как следствие,

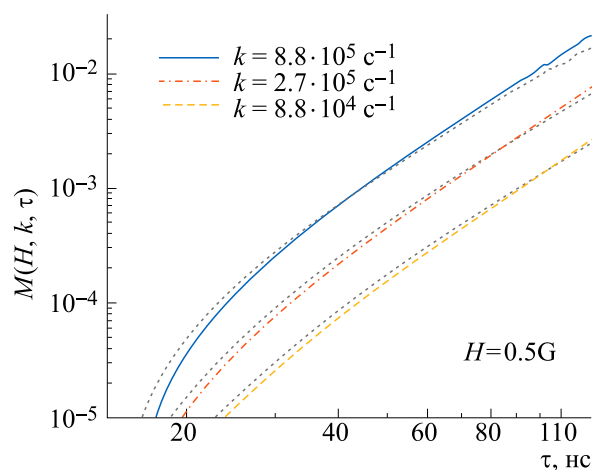


Рис. 3. Зависимость M_a от τ при нескольких значениях κ , рассчитанная по формуле (11). Пунктиром показан расчет с теми же значениями параметров с использованием формулы (9).

возникает значительная доля нефункциональных биомолекул. Степень усиления приблизительно пропорциональна длине синтезируемой последовательности биополимера. Усиление ошибок имеет место для любого процесса, результат которого правилен только при условии отсутствия ошибок на каждом локальном шаге в длинной серии последовательных шагов. Помимо трансляции, это процессы репликации и транскрипции. Известно, что организмы обладают очень совершенными механизмами репарации таких ошибок. Но ошибки на отдельных шагах все же происходят, а их малая вероятность может быть усилена за счет большого числа шагов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдено аналитическое решение (6) уравнения Лиувилля–Неймана для системы двух электронов и ядра, связанных зеемановским и сверхтонким взаимодействиями, в условиях ненулевой скорости тепловой спиновой декогеренции при равенстве скоростей химической кинетики по синглетному и триплетным каналам. Показано, что скорости релаксации когерентности g и химической кинетики k образуют комбинированные переменные $k + g$ и k/g , в которых представление магнитного эффекта особенно простое. Получено фундаментальное соотношение магнитобиологии для РПМ (10), обобщенное на случай одно-временных процессов декогеренции и кинетики. В согласии с ним РПМ-эффект не может быть значительным, если хотя бы одна из конкурирующих скоростей велика. Для величины РПМ-эффекта предложена аппроксимирующая функция (11), работоспособная в области слабых МП и реалистичных значений скоростей декогеренции и кинетики. Результат показывает резкое, быстрее,

чем τ^3 , падение магнитного эффекта с уменьшением времени декогеренции.

В силу малости эффектов РПМ пока не в состоянии объяснить специфическую чувствительность некоторых сезонно мигрирующих организмов, обладающих специальным, совмещенным со зрением магниторецептором, к геомагнитным вариациям МП на уровне десятков нТл. Нет объяснения и многим неспецифическим эффектам слабых МП и, тем более, эффектам геомагнитных бурь на состояние организмов биосферы [38]. В то же время имеющиеся на сегодня наблюдения убедительно показывают, что действие на организмы даже весьма малых вариаций геоМП порядка 10^{-4} Гс (десятки нТл) есть реальное положение дел, с которым надо считаться в биологических и медицинских исследованиях [39]. Малость вызываемых такими вариациями молекулярных РПМ-эффектов не означает, что возможный системный биологический отклик не возникнет. Организмы обладают биохимической кинетикой, богатой разнообразием нелинейной сигнальной динамики. В некоторых биохимических процессах может происходить усиление незначительных сигналов на порядки величин. Поэтому гипотеза вовлеченности РПМ в неспецифический магнитный отклик сохраняет свою привлекательность.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит описания исследований с участием людей или животных в качестве объектов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnothy M. F. *Biological Effects of Magnetic Fields* (Plenum, 1964).
2. Grissom C. B. Magnetic field effects in biology: A survey of possible mechanisms with emphasis on radical-pair recombination. *Chem. Rev.*, **95**, 3–24 (1995). DOI: 10.1021/cr00033a001
3. Бучаченко А. Л. Магнито-зависимые молекулярные и химические процессы в биохимии, генетике и медицине. *Успехи химии*, **83**, 1–12 (2014). DOI: 10.1070/RC2014v083n01ABEH004335
4. Greenebaum B. and Barnes F. *Biological and Medical Aspects of Electromagnetic Fields* (CRC Press, 2019), vol. 1, 2.
5. Binhi V. N. and Rubin A. B. Theoretical concepts in magnetobiology after 40 years of research. *Cells*, **11**, 274 (2022). DOI: 10.3390/cells11020274
6. Kim Y., Bertagna F., D'Souza E. M., Heyes D. J., Johannissen L. O., Nery E. T., Pantelias A., Sanchez-Pedreño

- Jimenez A., Slocombe L., Spencer M. G., Al-Khalili J., Engel G. S., Hay S., Hingley-Wilson S. M., Jeevaratnam K., Jones A. R., Kattnig D. R., Lewis R., Sacchi M., Scrutton N. S., Silva S. R. P., and McFadden J. Quantum biology: An update and perspective. *Quantum Rep.*, **3**, 80–126 (2021). DOI: 10.3390/quantum3010006
7. Сюракшин А. В., Салеев В. А. и Юшанхай В. Ю. Квантовые модели в биологии. *Вестн. Самар. ун-та. Естест. сер.*, **28**, 74–94 (2022). DOI: 10.18287/2541-7525-2022-28-1-2-74-94
8. Бинги В. Н. и Рубин А. Б. О квантовой природе магнитных явлений в биологии. *Физика биологии и медицины*, № 1, 44–73 (2023). DOI: 10.7256/2730-0560.2023.1.40435
9. Kirschvink J. L., Jones D. S., and MacFadden B. J. *Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism*. (Plenum, 1985).
10. Бинги В. Н. Поглощение микроволн магнитными наночастицами в организме. *Биофизика*, **56**, 1134–1137 (2011).
11. Schulten K., Swenberg C., and Weller A. A biomagnetic sensory mechanism based on magnetic field modulated coherent electron spin motion. *Z. Phys. Chem.*, **111**, 1–5 (1978). DOI: 10.1524/zpch.1978.111.1.001
12. Hore P. J. and Mouritsen H. The radical-pair mechanism of magnetoreception. *Annu. Rev. Biophys.*, **45**, 299–344 (2016). DOI: 10.1146/annurev-biophys-032116-094545
13. Binhi V. N. Nonspecific magnetic biological effects: A model assuming the spin-orbit coupling. *J. Chem. Phys.*, **151**, 204101 (2019). DOI: 10.1063/1.5127972
14. Бинги В. Н. Ядерные спины в первичных механизмах биологического действия магнитных полей. *Биофизика*, **40**, 677–691 (1995).
15. Соколик И. А. и Франкевич Е. Л. Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах. *Успехи физ. наук*, **111**, 261–288 (1973). DOI: 10.3367/UFG.0111.197310c.0261
16. Тамм И. Е. и Мандельштам Л. И. Соотношение неопределенности энергии–время в нерелятивистской квантовой механике. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **9**, 122–130 (1945).
17. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. *Квантовая механика* (Наука, 1974), т. III.
18. Бинги В. Н. Первичный физический механизм биологических эффектов слабых магнитных полей. *Биофизика*, **61**, 201–208 (2016).
19. Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л. и Франкевич Е. Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике. *Успехи физ. наук*, **155**, 3–45 (1988). DOI: 10.3367/UFG.0155.198805a.0003
20. Brocklehurst B. Spin correlation in the geminate recombination of radical ions in hydrocarbons. Part i. — theory of the magnetic field effect. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**, 1869–1884 (1976). DOI: 10.1039/F29767201869
21. Haberkorn R. Density matrix description of spin-selective radical pair reactions. *Mol. Phys.*, **32**, 1491–1493 (1976). DOI: 10.1080/00268977600102851
22. Ivanov K. L., Petrova M. V., Lukzen N. N., and Maeda K. Consistent treatment of spin-selective recombination of a radical pair confirms the Haberkorn approach. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 9447–9455 (2010). DOI: 10.1021/jp1048265

23. Redfield A. G. On the theory of relaxation processes. *IBM J. Res. Dev.*, **1**, 19–31 (1957). DOI: 10.1147/rd.11.0019
24. Cai J. and Plenio M. B. Chemical compass model for avian magnetoreception as a quantum coherent device. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 230503 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.230503
25. Hiscock H. G., Worster S., Kattnig D. R., Steers C., Jin Y., Manolopoulos D. E., Mouritsen H., and Hore P. J. The quantum needle of the avian magnetic compass. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **113** (17), 4634–4639 (2016). DOI: 10.1073/pnas.1600341113
26. Федин М. В., Шакиров С. Р., Пуртов П. А. и Багрянская Е. Г. Электронная спиновая релаксация радикалов в слабых магнитных полях. *Изв. РАН, Сер. хим.*, № 10, 1642–1655 (2006).
27. Афанасьева М. С., Пуртов П. А., Тарабан М. Б. и Лешина Т. В. Спиновая химия ферментативных процессов. *Успехи химии*, **76**, 651–668 (2007). DOI: 10.1070/RC2007v076n07ABEH003714
28. Stovbun S. V., Zlenko D. V., Bukhvostov A. A., Vedenkin A. A., Skoblin A. A., Kuznetsov D. A., and Buchachenko A. L. Magnetic field and nuclear spin influence on the DNA synthesis rate. *Sci. Rep.*, **13**, 465 (2023). DOI: 10.1038/s41598-022-26744-4
29. Maeda K., Robinson A. J., Henbest K. B., Hogben H. J., Biskup T., Ahmad M., Schleicher E., Weber S., Timmel Ch. R., and Hore P. J. Magnetically sensitive light-induced reactions in cryptochrome are consistent with its proposed role as a magnetoreceptor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109** (13), 4774–4779 (2012). DOI: 10.1073/pnas.1118959109
30. Xu J., Jarocha L. E., Zollitsch T., Konowalczyk M., Henbest K. B., Richert S., Golethworth M. J., Schmidt J., Déjean V., Sowood D. J. C., Bassetto M., Luo J., Walton J. R., Fleming J., Wei Y., Pitcher T. L., Moise G., Herrmann M., Yin H., Wu H., Bartölke R., Käsehaagen S. J., Horst S., Dautaj G., Murton P. D. F., Gehrckens A. S., Chelliah Y., Takahashi J. S., Koch K.-W., Weber S., Solov'yov I. A., Xie C., Mackenzie S. R., Timmel Ch. R., Mouritsen H., and Hore P. J. Magnetic sensitivity of cryptochrome 4 from a migratory songbird. *Nature*, **594**, 535–540 (2021). DOI: 10.1038/s41586-021-03618-9
31. Багрянский В. А., Боровков В. И. и Молин Ю. Н. Квантовые биения в радикальных парах. *Успехи химии*, **76**, 535–549 (2007). DOI: 10.1070/RC2007v076n06ABEH003715
32. Fischer H. The effect of a magnetic field on the product yield of a geminate radical-pair reaction in homogeneous solution. *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 255–258 (1983). DOI: 10.1016/0009-2614(83)87287-x
33. Sacher M. and Grampp G. Magnetic field effects on the luminescence of p-phenylenediamine derivatives. *Berich. Bunsen Gesell.*, **101**, (1997). DOI: 10.1002/bbpc.19971010613
34. Paul S., Kiryutin A. S., Guo J., Ivanov K. L., Matysik J., Yurkovskaya A. V., and Wang X. Magnetic field effect in natural cryptochrome explored with model compound. *Sci. Rep.*, **7**, 11892 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-10356-4
35. Schulten Z. and Schulten K. The generation, diffusion, spin motion, and recombination of radical pairs in solution in the nanosecond time domain. *J. Chem. Phys.*, **66**, 4616–4634 (1977). DOI: 10.1063/1.433719
36. Stass D. V., Tadjikov B. M., and Molin Yu. N. Manifestation of quantum coherence upon recombination of radical ion pairs in weak magnetic fields. Systems with equivalent nuclei. *Chem. Phys. Lett.*, **235**, 511–516 (1995). DOI: 10.1016/0009-2614(95)00135-Q
37. Binhi V. N. Statistical amplification of the effects of weak magnetic fields in cellular translation. *Cells*, **12**, 724 (2023). DOI: 10.3390/cells12050724
38. Pishchalnikov R. Y., Gurfinkel Yu. I., Sarimov R. M., Vasin A. L., Sasonko M. L., Matveeva T. A., Binhi V. N., and Baranov M. V. Cardiovascular response as a marker of environmental stress caused by variations in geomagnetic field and local weather. *Biomed. Signal. Proces.*, **51**, 401–410 (2019). DOI: 10.1016/j.bspc.2019.03.005
39. Каспранский Р. Р., Бинги В. Н. и Кошель И. В. Связано ли ослабление магнитного поля в космосе с риском ошибок в деятельности космонавтов? *Физ. биол. мед.*, **2**, 77–90 (2024). DOI: 10.7256/2730-0560.2024.1.71398

Magnetic Biological Effect: Quantum Constraints

V.N. Binhi*

*Federal Scientific and Clinical Center for Space Medicine, Federal Medical and Biological Agency of the Russian Federation, ul. Gamalei 23/2, Moscow, 123098 Russia

The spin-chemical mechanism of radical pairs is considered today as the most probable molecular mechanism explaining the observed biological effects of weak magnetic fields. The magnitude of these effects depends on the spin relaxation rate, but no explicit functional relationship has been proposed yet. In the present work, an analytical solution of the Liouville–Neumann equation for a system of two electrons and a nucleus has been found taking into account spin relaxation and chemical kinetics. A relation has been obtained linking the magnitude of the magnetic response with the rate of relaxation due to thermal fluctuations. This effect obeys a general quantum constraint. At plausible relaxation rates, the calculated effects are small and cannot explain the observations. It can be concluded that today, despite the attractiveness of the radical pair mechanism and the increased theoretical understanding, the problem of magnetobiology still lacks a coherent conceptual solution.

Keywords: biological effect of magnetic field, spin decoherence, spin chemistry, radical pair mechanism, Liouville–Neumann equation, open quantum system