

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Механизм радикальных пар в магнитобиологии: состояние дел

В.Н. Бинги

Рассмотрена проблема биологического действия слабых магнитных полей, ожидающая решения около полувека. Обсуждается спин-химический механизм радикальных пар — наиболее представленный в литературе по объяснению наблюдаемых явлений. Эффективность механизма ограничена спиновой релаксацией. Даны оценки её скорости для радикала в белке по каналам зеемановского, сверхтонкого, спин-орбитального и обменного взаимодействий. Приводится аналитическое решение уравнения Лиувилля–фон Неймана для двух электронов и ядра с учётом релаксации и химической кинетики, связывающее магнитуду эффектов со скоростью релаксации. Обсуждаются разные аспекты решения: влияние радиочастотных и гипомангнитных полей, роль квантовой запутанности, трудности и перспективы теории и др.

Ключевые слова: магнитный биологический эффект, магнитная навигация животных, спиновая декогеренция, спиновая релаксация, спиновая химия, механизм радикальных пар, уравнение Лиувилля–фон Неймана, открытая квантовая система, химический компас, гипомангнитное поле

PACS numbers: 82.39.–k, 87.10.–e, 87.50.–a, 87.50.C–

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.09.040032>

Содержание

1. Введение (1312).

1.1. Механизм радикальных пар. 1.2. Величина биологических эффектов слабых магнитных полей. 1.3. Фундаментальный предел чувствительности. 1.4. Релаксация и декогеренция. 1.5. Экспериментальные данные о времени спиновой декогеренции. 1.6. Расчётные данные о времени декогеренции.

2. Магнитный РПМ-эффект с учётом спиновой релаксации (1319).

2.1. Уравнение Лиувилля–фон Неймана. 2.2. Величина РПМ-эффекта. 2.3. Области РПМ-эффектов. 2.4. Спиновая релаксация гасит "эффект малых полей".

3. Спиновая декогеренция (1325).

3.1. Канал сверхтонкого взаимодействия. 3.2. Каналы зеемановский, спин-орбитального взаимодействия и обменный. 3.3. Оценки времени декогеренции.

4. Обсуждение (1331).

4.1. Зависимость РПМ-эффекта от скоростей химической кинетики и спиновой релаксации. 4.2. Эффект гипомангнитного поля. 4.3. Влияние радиочастотных магнитных полей. 4.4. Нужна ли квантовая запутанность в РПМ? 4.5. Есть ли конкурирующие механизмы?

5. Заключение (1336).

Список литературы (1337).

В.Н. Бинги

Федеральный научно-клинический центр космической медицины и биологии Федерального медико-биологического агентства, ул. Суцёвский вал 24, 127018 Москва, Российская Федерация
E-mail: vnbin@mail.ru

Статья поступила 5 октября 2024 г.,
после доработки 15 сентября 2025 г.

1. Введение

По мере того как биофизика и молекулярная биология осваивают нано- и субнанодиапазоны размеров и времён, использование квантовой физики становится неизбежным. Квантового подхода требует изучение многих биологических процессов [1]. К их числу относятся фотосинтез [2], дыхание, зрение, мутации, обоняние, ферментные реакции в целом [3], а в последнее время и работа сознания [4–7]. Все эти области исследований объединяют под общим названием "квантовая биология" [8–11]. Магнитобиологические эффекты — тоже квантовые. Действие магнитного поля (МП) геомагнитного уровня на организмы невозможно понять иначе, чем действие на магнитные моменты, — на квантовую динамику электронов в первую очередь.

Биологическому действию слабых МП посвящена обширная литература, обзоры которой имеются, например, в монографиях [12–16]. Полагают, что МП способно вызывать разнообразные, в том числе токсические, эффекты в организмах [17]. Хроническое пребывание в МП промышленных частот с амплитудой более 0,3 мкТл (0,003 Гс) признано Всемирной организацией здравоохранения возможным канцерогенным фактором [18]. В то же время средняя интенсивность флуктуаций МП на магистральных крупных городов в полосе частот 1–100 Гц составляет около 3–4 мкТл [19]. С другой стороны, МП предлагают использовать для терапии онкологических заболеваний [20]. Трудность оценки действия МП на организмы состоит в том, что не было видно убедительного физического механизма, который обеспечил бы заметное изменение вероятности отдельного акта химической реакции в МП порядка геомагнитного поля (геоМП, около 50 мкТл). Один из механизмов связывает

биологическое действие МП с присутствием магнитных наночастиц в организмах (см., например, [21, 22]). Однако многие клеточные культуры и растения, реагирующие на МП, не содержат магнитных наночастиц. Поэтому поиски общего молекулярного механизма биологического отклика на МП продолжаются.

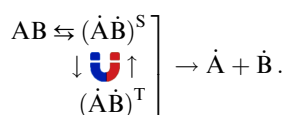
В настоящее время накоплено много фактов о действии электромагнитных полей на биосистемы. Наиболее парадоксальным выглядит действие очень малых вариаций квазипостоянного МП. С одной стороны, для таких эффектов до сих пор не установлена даже первичная молекулярная мишень действия МП. С другой стороны, ясно, что МП может действовать только на магнитные моменты. Типов носителей магнитных моментов в организмах и водных системах не много — это спиновые и орбитальные моменты электронов, протонов и других магнитных ядер, а также моменты, порождённые вращением многочастичных молекулярных систем с неравномерной плотностью электрического заряда.

В условиях, когда неизвестна первичная мишень МП в белковых системах, основная задача теоретического исследования состоит в том, чтобы предложить непротиворечивую модель, объясняющую эффекты слабых МП и допускающую экспериментальную проверку. Главной проблемой в объяснении эффектов слабых МП является малость магнитного влияния на отдельные микроскопические магнитные моменты, поскольку они обычно находятся в термализованном состоянии и их тепловая энергия kT на 7–8 порядков больше магнитной в геоМП.

Видимая парадоксальность влияния небольших МП, удовлетворяющих неравенству $\mu_B H \ll kT$ (μ_B — магнетон Бора), отмечена ещё в работе [23]. В ней рассматривалось влияние МП на фотопроцессы в органических твёрдых телах и объяснялось оно смешиванием спиновых состояний пар частиц типа электрон–дырка. Даже раньше, в [24], показано, что результат рекомбинации радикалов должен зависеть от МП. Из указанных и последующих работ родился известный в спиновой химии механизм радикальных пар (Radical Pair Mechanism), или РПМ [25–28]. Он связывает возникновение магнитных квантовых эффектов с практически нетермализованными спин-коррелированными парами электронов. Это позволяет "набрать" около пяти порядков в величине магнитных эффектов в сравнении с простой магнитной спиновой поляризацией и объяснить биологическое действие относительно сильных МП порядка 10–100 мТл и более. Однако наблюдаемое действие намного более слабых МП — уровня геоМП и даже флуктуаций геоМП — остаётся необъяснённым, что составляет проблему.

1.1. Механизм радикальных пар

Суть РПМ можно проиллюстрировать на примере распада непарамагнитной молекулы АВ на свободные радикалы $\dot{A}$ и $\dot{B}$ с образованием промежуточной пары радикалов $\dot{A}\dot{B}$, в которой под действием МП происходят переходы $(\dot{A}\dot{B})^S \rightleftharpoons (\dot{A}\dot{B})^T$ в спиновых синглет-триплетных состояниях пары,



Химическая эволюция пары зависит от её спинового состояния. Если коррелированное, или когерентное, состояние спинов долговременно, то МП, влияя на скорость переходов, меняет и количество продуктов реакции. РПМ объясняет, почему тепловые возмущения не нарушают хода реакции, — они не успевают этого сделать: магнитный эффект развивается до наступления теплового равновесия. Но если спиновая декогеренция быстрая, то магнитного эффекта нет.

Спиновая химия изучает различные сценарии возникновения радикальных пар и спин-селективных реакций. Нас интересует, главным образом, физический процесс декогеренции и его влияние на величину магнитных биологических эффектов в геоМП. Поэтому ниже рассматривается только один из возможных сценариев РПМ, — имеющий отношение к функционированию организмов.

Идея возможной вовлечённости РПМ в наблюдаемый отклик организмов на изменение МП известна со времени становления спиновой химии как науки [25]. Действие МП уровня 5–10 мТл на фотосинтетические бактерии объяснено на основе РПМ в [29], — населённости синглет-триплетных состояний пары фотоиндуцированных радикалов в реакционном центре зависят от величины МП, что и меняет ход фотосинтеза. Годом позже было показано [30], что с учётом анизотропии сверхтонкого взаимодействия в РПМ можно объяснить способность некоторых биологических видов ориентироваться в геоМП [31]. Этот тип РПМ с анизотропией отклика называют с тех пор квантовым химическим компасом и рассматривают его как прообраз нового типа квантовых магнитометров [32–35].

Несмотря на определённый теоретический успех концепции химического компаса, конкретная молекулярная мишень слабого МП в магниточувствительных организмах оставалась неясной до 2000 г. В [36] предположили, что криптохром — белок, участвующий во многих биологических процессах, например, в функционировании зрительного аппарата, — отвечает за магниторецепцию, — ориентирование птиц в геоМП. Криптохромы и родственные им фотолиазы имеются у всех организмов и задействованы в работе биологических часов, в репарации молекул ДНК, в процессах роста и др. [37]. Криптохромы найдены, в частности, в колбочках сетчатки глаз некоторых птиц [38]. Под действием квантов света из синей области спектра в молекуле криптохрома происходит каскад внутримолекулярных электронных переносов между донорно-акцепторными центрами с образованием промежуточных пар радикалов флавинов–триптофан (рис. 1). Некоторые из них обладают достаточно

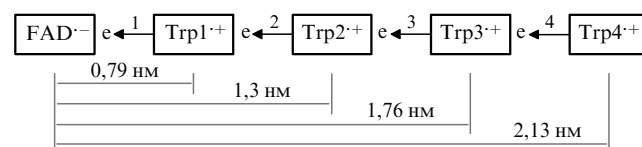


Рис. 1. Схема электронного транспорта в белке криптохрома CRY4 (адаптировано из [39, 40]). Молекулярные группы флавин-адениндинуклеотида (FAD) и аминокислотных остатков триптофана (Trp) — центры переноса по электронной транспортной цепи. После первоначального фотовозбуждения FAD четыре последовательных события туннелирования (отмечены номерами) порождают каскад радикальных пар FAD–Trp. Магниточувствительными являются долгоживущие пары FAD–Trp3 и FAD–Trp4.

долгим временем жизни и, похоже, являются магниточувствительными.

Вовлечённость криптохромов в магниторецепцию, хотя и не всегда [41], находит многочисленные экспериментальные подтверждения (см., например, [9, 40, 42–44]). Такое предположение согласуется [45] качественно с экспериментальными фактами того, что 1) магниточувствительность зависит от спектра используемого освещения, который соответствует спектру поглощения фламина, 2) криптохромы *in vitro* чувствительны к МП, хотя и в диапазоне относительно больших МП порядка десятков–сотен мТл, 3) криптохромы присутствуют в сетчатке глаз некоторых животных и насекомых, реагирующих на МП, 4) эти животные не реагируют на реверс направления МП, что является характерной особенностью квантово-механической модели РПМ и 5) ориентация криптохромов в сетчатке упорядочена, что необходимо для зависимости усреднённого магнитного эффекта от направления МП. В то же время количественно согласовать РПМ с наблюдениями затруднительно, прежде всего по причине низкой чувствительности РПМ-процессов к МП. Первичный магнитный физико-химический эффект, возникающий по механизму РПМ, называется ниже для краткости РПМ-эффектом. При выполнении ряда физико-химических условий [46] он мог бы лежать в основе наблюдаемого отклика организмов на слабое МП.

Как известно, для возникновения заметных первичных РПМ-эффектов в слабом МП порядка геоМП время жизни радикалов должно быть сравнимо или превышать время прецессии электрона в геоМП, около 0,7 мкс. Не все пары радикалов, возникающие в фотохимических реакциях, удовлетворяют данному условию. Например, в экспериментах [40] представлен *in vitro* анализ фотохимии и магнитной чувствительности рекомбинантного криптохрома, аналогичного криптохрому в фоторецепторных клетках глаза мигрирующих малиновок, известных своей магниторецепцией. В этом белке в ответ на фотовозбуждение возникают четыре последовательно сменяющие друг друга радикальные пары (см. рис. 1). Их времена химической жизни оценены соответственно в 10 пс, 100 пс, 100 нс и 1–10 мкс. Значит, только 3-я и 4-я пары могли бы быть магниточувствительны. Но время жизни пар, сравнимое с временем прецессии электрона в геоМП, — лишь одно из необходимых условий магниторецепции. Помимо многих биохимических и физиологических факторов, важным условием является когерентность синглет-триплетных состояний пар. С таким требованием, как будет показано ниже, имеются проблемы.

1.2. Величина биологических эффектов слабых магнитных полей

Авторы [47, 48] и многие другие утверждают, что промежуточные радикальные пары в белках чувствительны к малым МП порядка геоМП. Однако в других работах [45, 49, 50] указано на малость РПМ-эффекта и отсутствие надёжного объяснения магнитной навигации животных. Неясность порождается тем, что имеются магнитные эффекты разных типов: наблюдаемые в биологии, наблюдаемые в спиновой химии и рассчитываемые теоретически в рамках РПМ. Они отличаются по свойствам — по величине, в частности.

Величина наблюдаемых в биологии магнитных эффектов в низкоинтенсивных МП уровня геоМП охва-

тывает широкий диапазон от долей до десятков и даже сотен процентов [14, 51]. Приведём лишь несколько примеров. Морских черепах в наполненной водой арене во время сезонной миграции подвергали воздействию МП с незначительно, около 10 %, изменяемыми инклинацией и модулем [42]. Это заставляло черепах менять направление движения на очевидно противоположное, что доказывает существование магнитной навигации животных. В [52] реверс направления постоянного МП величиной около 50 мкТл приводил к снижению остроты ночного зрения человека. Число ошибок распознавания контрастного стимула возрастало в 2–3 раза. В экспериментах [53] слабое статическое МП влияло на экспрессию некоторых генов растения *A. thaliana*, где в магнитных зависимостях были хорошо разрешённые экстремумы. Измеряемая величина могла меняться в несколько раз и даже на порядок при изменении МП на 10 мкТл. В [54] элиминация МП способствовала пролиферации нервных стволовых клеток из гиппокампа мышей на десятки–сотни процентов. Обзор [55] приводит несколько десятков публикаций, где в ответ на 50-мкТл изменение МП наблюдали биологический отклик величиной порядка сотен процентов.

Напротив, величина РПМ-эффектов, наблюдаемых в спиновой химии в геоМП, намного меньше, не более 0,01–0,1 % (см., например, [32, 40, 56, 57]). Относительный магнитный эффект в фотосинтетическом реакционном центре бактерий в геоМП в [58] был около 0,3 % — уникально большое и неподтверждённое значение для РПМ-процесса. В [32] максимальная величина *in vitro* РПМ-эффекта составила 0,075 % на изменение МП в 50 мкТл при температуре жидкого азота. В [59] методом спектроскопии при импульсном фотовозбуждении молекул криптохрома из растения *Arabidopsis thaliana* получили 0,05%-ный эффект при вариации МП на величину порядка геоМП. Такие же небольшие магнитные эффекты были получены в аналогичном исследовании фотолиазы — белка, гомологичного криптохрому [60]. В *in vitro* исследованиях относительный РПМ-эффект на 50 мкТл составил для флавин-адениновых радикальных пар 0,025 % [61], для флавин-триптофановых радикальных пар 0,0007 % [45] и 0,00003 % [62].

Другими словами, если говорить об эффектах в слабом МП порядка геоМП, то биологические эффекты бывают значительными, в то время как спин-химические эффекты *in vitro* в таком МП обычно не достигают и десятой доли процента. При этом теоретические оценки РПМ-эффектов хорошо согласуются с наблюдениями спиновой химии и не согласуются с некоторыми биологическими наблюдениями, например, с магнитными эффектами в темноте или в отсутствие синего освещения [53, 63–66], с чувствительностью к реверсу направления МП [53, 67, 68] и с зачастую большими эффектами, наблюдаемыми в слабом МП.

1.3. Фундаментальный предел чувствительности

МП, начиная с которого магнитохимические эффекты приобретают величину, достаточную для наблюдения, связано с временем жизни когерентного спинового состояния. Имеется фундаментальное соотношение для минимально обнаружимого МП H в эффекте Зеемана, на котором основан РПМ.

Чувствительность квантовой системы к изменению какого-либо фактора, например МП, определяется спо-

способностью системы измениться на измеряемую величину ε за время жизни квантового состояния τ , т.е. $p \equiv \varepsilon/\tau$. Чем меньшее значение ε удаётся измерить, тем больше чувствительность. Но в силу квантово-механических принципов ε не может быть произвольно малой величиной. Следовательно, чувствительность квантовой системы к МП ограничена. Соотношение неопределённости энергия–время [69; 70; 71, с. 202] определяет, что измерение энергии ε доступно лишь с точностью порядка $\hbar/\tau$, где $\hbar$ — постоянная Планка. Поэтому с необходимостью $\varepsilon > \hbar/\tau$, и значит, $p > \hbar/\tau^2$ [51, с. 152; 72]. Для наблюдения магнитного эффекта надо, чтобы p превышало $\hbar/\tau^2$.

По своему определению p есть скорость процесса изменения энергии системы. Пусть речь идёт об энергии спинового магнитного момента электрона в однонаправленном переменном МП с амплитудой h и частотой ω . Из выражения для энергий момента $\pm\mu h \sin(\omega t)$ следует, что максимальная скорость изменения энергии есть $\mu h \omega$, откуда $\mu h \omega > p > \hbar/\tau^2$. Так как $\mu = \gamma\hbar/2$, где γ — гиромагнитное отношение, получим, в силу транзитивности, неравенство $\omega\tau > 2/\gamma h\tau$. В медленно меняющемся МП, т.е. при $\omega\tau < 1$, получаем неравенство $\gamma h\tau > 2$ — условие, необходимое для измеряемого магнитного эффекта в переменном МП амплитудой h и частотой менее 16 МГц при реалистичном времени жизни $\tau \sim 10$ нс. Отсюда $h \gtrsim 1$ мТл.

В случае спинового магнитного момента в прецессирующем МП — в постоянном H и перпендикулярном переменном МП $h \sin(\omega t)$ энергия момента меняется с частотой Раби Ω , $\Omega^2 = (\gamma H + \omega)^2 + (\gamma h)^2$ как $\mu H \gamma^2 h^2 \sin^2(\Omega t/2)/\Omega^2$ (см., например, [14, с. 371]). Пусть для оценки $H = h$, и частота МП ω соответствует низкочастотному диапазону, т.е. $\omega \ll \gamma h$ (8,8 МГц в геоМП), тогда $\Omega \sim \sqrt{2}\gamma h$, и максимальная скорость изменения энергии магнитного момента есть $\sqrt{2}\hbar\gamma^2 h^2/8$. Это даёт неравенство $\gamma^2 h^2 \tau^2 > \sqrt{32}$, т.е. практически то же значение $\gamma h\tau$, что и в переменном однонаправленном МП. Прецессионная динамика абстрактного магнитного момента зависит от произведения $\gamma H\tau$ [73], что даёт приблизительно то же неравенство.

К аналогичному соотношению для постоянных МП можно прийти и с помощью другого рассуждения. Согласно соотношению неопределённости энергия–время, время жизни квазистационарного квантового состояния связано с разбросом экспериментально определяемой энергии состояния, $1/\tau \propto \Delta\varepsilon$, т.е. с шириной уровня. С другой стороны, подуровни энергии магнитного момента вырождаются, или смешиваются, когда их ширина сравнима с зеемановским расщеплением, вызванным приложенным МП H . Ширина подуровней имеет порядок $\hbar/\tau$, а расщепление есть $\hbar\gamma H$. Тогда существует критическое, или пороговое, МП, определяемое приблизительно равенством этих величин, или соотношением

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

При достижении такого МП должны происходить качественные изменения на квантовом уровне. Простое понимание данного условия состоит в том, что надёжная регистрация изменения энергии момента при изменении МП возможна, если изменение энергии μH больше неопределённости измерения $\hbar/\tau$, т.е. если $\gamma H\tau \gtrsim 2$. В векторной классической модели спина магнитный эффект виден, если скорость прецессии момента γH

превышает скорость декогеренции $1/\tau$, что снова даёт (1). Такое общее и универсальное условие связывает МП, в котором мог бы наблюдаться заметный биологический эффект, с микроскопическими характеристиками мишени и её окружения — γ и τ . Далее станет ясно, каким образом это необходимое условие присутствует в РПМ. Удивительно, что важнейшее для магнитобиологии соотношение имеет столь простую форму и связано с одним из самых глубоких квантово-механических принципов [70].

Согласно (1), для объяснения биологических эффектов, индуцированных изменениями МП порядка геоМП, 5–50 мкТл, время жизни τ должно превышать 0,1–1 мкс. Пока не ясно, могут ли радикалы, так хорошо изолированные от тепловых возмущений среды и ответственные за магнитные эффекты, появляться в белках при физиологической температуре. Проблема становится особенно выпуклой, когда речь идёт о биологических эффектах геомагнитных вариаций, которые ещё в 100–1000 раз меньше, чем геоМП. Это потребовало бы уже миллисекундных времён декогеренции!

1.4. Релаксация и декогеренция

В квантовой механике *декогеренция* означает эволюцию состояния квантовой системы из чистого в смешанное за счёт взаимодействия с термостатом [74]. В настоящей работе термин декогеренция используется в прямом смысле, — это потеря когерентности изначально когерентного спинового состояния, не обязательно за счёт взаимодействия с термостатом. Вариация величины (но не направления) МП меняет фазу спинового состояния, не меняя энергии. Если такие вариации носят случайный характер, спиновое состояние теряет когерентность. Термин *время декогеренции* отражает данную ситуацию, — здесь пока нет релаксации, есть только рассогласование фаз.

Уравнение спиновой динамики в РПМ для пары электронов в МП — это уравнение Лиувилля–фон Неймана с химической кинетикой и обычно чистым начальным состоянием. Количество продукта химической реакции в конце эволюции в таком сценарии зависит от МП. Если же начальное состояние лишено чистоты — является полностью смешанным, то никакого магнитного эффекта не возникает. Если пара спинов, начав из чистого состояния, эволюционируют в МП, одновременно теряя взаимную когерентность, то магнитный эффект, соответственно, уменьшается. Поэтому спиновая декогеренция в РПМ является процессом, от интенсивности которого магнитный эффект зависит решающим образом. Для её учета в уравнение спиновой динамики добавляют член, описывающий релаксацию матрицы плотности к равновесному полностью смешанному состоянию с характерным временем релаксации. Как будет показано ниже, имеются основания считать, что в слабых МП времена спиновой декогеренции и релаксации совпадают.

С ростом МП спиновая релаксация разделяется на два хорошо различимых процесса со своими характерными временами. Как время спиновой декогеренции τ в РПМ соотносится с временами спиновой релаксации T_1 и T_2 в феноменологических уравнениях Блоха? Последние описывают динамику магнитного момента однородного ансамбля спинов в МП, в частности резонансное поглощение энергии дополнительного переменного МП — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Если из-

начально магнитный момент поляризован в направлении МП, то T_1 и T_2 — масштабы времени релаксации проекций момента соответственно вдоль и поперёк МП за счёт взаимодействия спинов с окружением и друг с другом (см., например, [75, с. 360]). Иначе говоря, это времена продольной и фазовой релаксации. Здесь время фазовой релаксации — по самой сути, и есть время декогеренции. Взаимодействие спинов с термостатом действует не только в сторону выравнивания населённостей уровней с характерным временем T_1 , но также вносит вклад и в разрушение спиновой когерентности, поэтому $T_2 \leq T_1$ [24; 76, с. 211]. Времена $T_{1,2}$, как и сами уравнения Блоха, дают лишь идеализированное описание релаксации. Влияние различных физических факторов реальной ситуации на релаксацию и форму ЭПР-спектров обсуждается, например, в работах [77, 78]. Решения уравнений Блоха показывают, что ширина линий ЭПР в малых переменных полях пропорциональна $1/T_2$.

Поле сверхтонкого взаимодействия (СТВ) — магнитной связи электрона с ядром — является естественным атомным масштабом МП. ГеоМП на порядок–два меньше, чем наиболее частые значения МП СТВ. То есть с точки зрения спиновой динамики геоМП есть нулевое МП. В нулевом МП нет выделенного направления, и понятия T_1 и T_2 становятся бессодержательными. Однако понятия декогеренции и релаксации спиновой когерентности сохраняют смысл: время T_2 обращается во время декогеренции. Заметим, что время жизни квантового состояния одного спина τ в (1) и время декогеренции в слабом МП связаны одинаково с экспериментально измеряемой шириной линии. Поэтому в отношении одного спина эти времена отождествляются. Однако в РПМ в слабом МП время релаксации когерентности в два раза меньше, чем у одного спина, так как речь идёт о взаимной когерентности пары спинов, влияющей на магнитный эффект. Обозначение τ далее используется и для данного времени, что не вызовет затруднений. Кроме того, в РПМ появляется ещё и характерная скорость химической реакции, — именно она определяет время жизни спинов в РПМ, которое, таким образом, отлично от времени их декогеренции.

В спектроскопии ЭПР уменьшение T_2 в несколько раз не приводит к исчезновению линии поглощения, может только пропорционально увеличить её ширину. В РПМ такое уменьшение времени декогеренции может, как будет ясно из дальнейшего, полностью заблокировать магнитный эффект. Для РПМ спиновая когерентность имеет решающее значение: в её отсутствие магнитных эффектов попросту не возникает. Даже если велико характерное время выравнивания населённостей квантовых уровней разной энергии, что различимо спектральными методами (см., например, [59, 60, 79]), время спиновой декогеренции может быть намного короче [80, с. 51], что ведёт к невозможности наблюдения РПМ-эффектов. Фактически вопрос о времени релаксации спиновой когерентности — о времени декогеренции радикальных пар в белках является центральным в объяснении биологического действия слабых МП.

Ниже будет показано, что а) величина РПМ-эффектов, — там, где они реальны в геоМП, — пропорциональна τ^3 , т.е. быстро падает с уменьшением τ , и б) имеются основания считать, что время декогеренции электронов радикалов в магниточувствительных белках при физиологической температуре меньше двух-трёх

десятков наносекунд. Поэтому величина РПМ-эффекта в белках составляет не более 0,01–0,1 % на 50 мкТл — значение, которое следует и из (1). Если характерное время τ_{ch} химического процесса заметно меньше τ , то справедливо $\gamma H \tau_{ch} \sim 1$, и магнитный эффект неразличим тем более. Таким образом, из-за кубической нелинейности вопрос о времени спиновой декогеренции эквивалентен вопросу о наблюдаемости РПМ-эффекта. Изменив в расчётах τ всего лишь в несколько раз, можно фактически "включить" или "выключить" магнитный эффект.

При реалистичных значениях времени декогеренции расчётные величины РПМ-эффектов малы и, как и данные спиновой химии, не соответствуют магнитным эффектам, наблюдаемым в биологическом эксперименте. Несмотря на данное обстоятельство, РПМ давно рассматривали в качестве основы для объяснения как специфической магниторецепции, так и неспецифических (без специальных рецепторов) биологических эффектов геоМП [13, 81–85], что достигается путём введения в теорию спорного предположения *ad hoc* о медленности спиновой декогеренции — медленнее, чем характерное время τ_{ch} химической кинетики радикалов. Это позволяло вообще не учитывать декогеренцию [30, 33, 36, 50, 86–99], что облегчало аналитические исследования и согласование с опытом. Если же декогеренцию принимали во внимание, то полагали $\tau > \tau_{ch}$, по порядку величины более 1 мкс в [88, 100] и многих других работах, и даже до 1 мс в [101, 102], что практически эквивалентно отсутствию декогеренции.

1.5. Экспериментальные данные о времени спиновой декогеренции

Исследования спиновой релаксации являются традиционными для области магнитных резонансов [103]. Спиновая релаксация электронов хорошо изучена в твёрдых телах и жидкостях [78, 104–108] и во многих других работах, но заметно меньше в белках [109, 110]. Экспериментальное изучение радикальных интермедиатов в белках затруднено их низкой концентрацией, малой доступностью и малым временем жизни.

Что известно о времени спиновой декогеренции магниточувствительных пар радикалов в белках? В отличие от измерений времени T_1 , которое, как отражение населённостей квантовых уровней, видно непосредственно в результатах времяз разрешённой ЭПР-спектроскопии, данных о T_2 мало. Имеется косвенная информация из экспериментов, аналитических расчётов и численных симуляций. Она говорит о большом разбросе возможных величин — на порядки — и о сильной зависимости от свойств радикала, окружающей среды и других факторов.

Времена релаксации $T_{1,2}$ органических радикалов в вязких жидкостях при физиологических температурах сравнительно большие, порядка 1 мкс. Это объясняется вращательной диффузией радикалов, которая усредняет анизотропные взаимодействия и эффективно подавляет спиновую релаксацию [111, с. 117]. На скорость декогеренции нитроксильных радикалов, например, влияют и различные вибрационные моды [112]. В вязких жидкостях и твёрдых телах $T_2 \ll T_1$ [24]. Для спиновых меток при физиологической температуре в биологических системах T_2 обычно примерно на порядок меньше, чем T_1 [113]. В [114] показано, что время релаксации T_2 нитроксид-радикалов в жидкости уменьшается с ростом вязко-

сти жидкости вследствие замедления диффузионных вращений; в 70%-ном водном растворе глицерола T_2 составляло около 200 нс. В [115] T_2 стабильных радикалов в кристалле L-аланина при комнатной температуре измерено методом спинового эха и составило 240 нс, что объясняется быстрыми вращениями метильных групп. Нитроксидный радикал в водном растворе исследовали в [116] различными методами ЭПР; время T_2 было 50–200 нс. Для многих ион-радикалов циклоалканов в неполярных растворителях данное время составляет 5–20 нс [28, 117]. Гетероорганические кислородные радикалы могут релаксировать и за 1 нс [118]. Быстрая релаксация таких и других радикалов с повышенной симметрией объясняется случающимися вырождением основного электронного состояния и возникающим из-за этого сильным спин-орбитальным взаимодействием [119].

В целом медленная спиновая релаксация радикалов в жидкостях связана с быстрой вращательной диффузией. Её нет в случае кратковременных промежуточных пар радикалов в белковых глобулах — плотно свёрнутых аминокислотных цепях. В отличие от радикалов в жидкости, радикалы, например, в реакционном центре фермента окружены близкими соседями и имеют лишь ограниченные вращательные вибрации. В них можно ожидать существенно меньших времён, или больших скоростей, спиновой релаксации [27, с. 117].

ЭПР-спектры во многих случаях получают путём вариации постоянной компоненты модулированного МП при фиксированной частоте и амплитуде h радиочастотного магнитного поля. Ширина L линии резонанса в единицах МП удовлетворяет тогда соотношению $L^2 = 1/(\gamma T_2)^2 + h^2 T_1/T_2$ [116]. При малых амплитудах $L \approx 1/\gamma T_2$, что удобно для оценки T_2 . Однако сигнал поглощения в данном случае тоже мал. Сигнал поглощения растёт с увеличением амплитуды, но при этом растёт и ширина линии резонанса, т.е. падает разрешающая способность спектрометра. Выбирают компромиссные значения мощности радиочастотного поля, вычислить h из которых затруднительно [120]. Поэтому оценить T_2 из ширины линий известных ЭПР-спектров промежуточных радикалов в белках практически невозможно, не зная зависимости $L(h)$. Но результатов измерений T_2 таких радикалов другими методами, например, наиболее подходящим методом спинового эха или методом насыщения из кривой $L(h)$ [104] явно недостаточно для надёжных обобщений.

Работы по ЭПР-спектрам промежуточных органических радикалов и спиновых зондов в белках (см., например, [121–129]) демонстрируют, как правило, спектры с шириной линий порядка 0,2–5 мТл. В обзоре [130] приведены общие результаты изучения промежуточных радикалов флавопротеинов методами ЭПР и непрерывного и импульсного двойного электрон-ядерного резонанса. Ширина ЭПР-сигнала анионной и нейтральной форм флавин-радикала составила 1,2–2 мТл. В целом, такие данные могли бы соответствовать времени фазовой релаксации в диапазоне около 1–25 нс при малой мощности радиочастотного поля и отсутствии факторов неоднородного уширения, но это, как правило, не имеет места. Время T_2 радикалов хинонов, возникающих в процессе фотосинтеза, было измерено с помощью импульсного ЭПР в очень сильном МП, 3,4 Тл, при температуре 120–190 К и объяснено тепловыми флук-

туациями g -фактора [131]; наименьшее время составило около 600 нс.

Технические ограничения на формирование высокочастотных импульсов для спинового эха не позволяют измерять T_2 короче приблизительно 50 нс. ЭПР-метод быстрого сканирования частоты микроволнового поля без формирования импульсов даёт возможность снизить границу на порядок [132, 133]. Однако пока не было этого типа измерений T_2 радикалов, которые могли бы составить основу неспецифических магнитных эффектов.

В [59] на основе теоретических данных об обменном взаимодействии в радикальных парах [134] время декогеренции в паре FAD–Trp, разделённой расстоянием 1,32 нм, оценено в 10 пс. Косвенные данные о времени спиновой декогеренции радикалов, появляющихся в активных сайтах ферментов, связаны с величиной МП, вызывающего заметный отклик в реактивности. Например, в пероксидазе хрена [135] и ДНК-полимеразе [57] РП-интермедиат вовлечён в химический процесс в активном сайте. Время его спиновой декогеренции в соответствии с (1) предположительно мало, менее 1 нс, судя по тому, что магнитный эффект величиной 1 % появляется в МП более 10 мТл.

В биохимических системах *in vitro* подходящей экспериментальной процедурой для выявления τ является метод квантовых биений, который гораздо чувствительнее, чем ЭПР, поскольку опирается на счёт фотонов, а не на поглощение энергии [28], и на методы спинового эха. Подобные работы в отношении интересных для магнитобиологии радикалов, по-видимому, отсутствуют. Таким образом, пока нет экспериментов, свидетельствующих о существовании больших времён спиновой декогеренции, превышающих 1 мкс, в промежуточных радикальных парах в белках при комнатной температуре. Опыт спиновой химии *in vitro*, хорошо согласованный с теоретическими оценками, ограничивает значения τ величинами менее 10 нс и, возможно, в некоторых исключительных случаях 100 нс. Однако для наблюдения заметных РПМ-эффектов это время должно быть порядка τ_{ch} или более. Ясно, что соотношение (1) накладывает ограничение и на τ_{ch} , которое в оценках обычно принимают равным 1 мкс и более [40, 49, 88, 91, 136, 137]. Поэтому многие теоретические работы были направлены на обоснование или на поиск условий, при которых $\tau \gtrsim \tau_{ch} \sim 1$ мкс.

1.6. Расчётные данные о времени декогеренции

Ввиду неопределённости экспериментальных значений времени декогеренции радикальных интермедиатов в предположительно магниточувствительных белках, τ оценивали исходя из соответствия величин магнитных эффектов в эксперименте с численными решениями РПМ-уравнений, в которые τ закладывалось как модельный параметр. Соответствие по порядку величины давало основание считать, что использованные значения τ близки к реальным. Такой подход методологически сомнителен, поскольку величины магнитных эффектов — как в эксперименте, так и в расчётах — зависят от множества условий. Тем не менее он позволяет получить хотя бы грубое представление о возможных временах декогеренции либо представление о несовершенстве РПМ-моделей, когда расчётные времена декогеренции электронного спина оказываются неправдоподобно велики, порядка 1 мс.

В [81] теоретически рассчитаны магнитные эффекты в радикальной системе коэнзима В12, достигающие 10 % в МП уровня геоМП при большом химическом времени жизни радикалов пары в 50 мкс, однако без учёта тепловой релаксации, т.е. в предположении, что $\tau > 50$ мкс. В то же время авторы приводят аргументы в пользу того, что в органических радикалах в квазитвёрдотельных условиях, как в ферментных белках, время спиновой релаксации могло бы достигать 1 мкс. Но за почти 30 лет с тех пор не появилось экспериментальных подтверждений.

В расчётах [49] относительный РПМ-эффект в простейшей конфигурации "два электрона, один протон" также составил около 10 % при изменении МП на величину геоМП. Проблема здесь в том, что для расчётов использовано маловероятное время 1 мкс тепловой релаксации электронов пары в биологическом окружении при физиологической температуре. Такое время спиновой релаксации характерно для органических радикалов с быстрой вращательной диффузией в вязких жидкостях [27, с. 117]. В твёрдом теле с низкосимметричным окружением радикала это значение теоретически не обосновано.

В [101] численно решали РПМ-уравнение Лиувилля – фон Неймана с линдбладовским диссипатором, но без химической кинетики в постоянно-переменном МП, соответствующем условию магнитного резонанса. Решение удавалось согласовать с экспериментальными наблюдениями, если использовать в расчётах время декогеренции не менее 100 мкс. На этом основании авторы заключили, что время декогеренции спиновых состояний химического компаса у птиц действительно больше 100 мкс.

Ещё одна модификация метода оценки τ путём сравнения теории и эксперимента состоит в численном моделировании случайных возмущений, вызывающих декогеренцию. Модуляция дипольного взаимодействия спинов радикалов, испытывающих трансляционную диффузию в мицеллах, изучена методом Монте-Карло в [138]. Радиус мицелл варьировали начиная с 1,5 нм, что приблизительно соответствует разделению триптофановых радикалов в белках. Скорость релаксационного замещения синглет-триплетных состояний фотохимически инициированной радикальной пары в МП 0,1–1 мТл вследствие диффузии составила 5×10^7 с⁻¹. Время декогеренции могло бы здесь быть около 20 нс.

В [139] для изучения роли спиновой релаксации выбрали в качестве модели молекулу криптохрома с известной молекулярной структурой — белок магнито-чувствительного растения *Arabidopsis thaliana*. В этой молекуле под действием фотовозбуждения образуются пары радикалов флавин–триптофан. Тепловые возмущения геометрии радикалов влияют на время спиновой релаксации вследствие модуляции анизотропного СТВ. Теория Редфилда позволяет оценить время декогеренции из свойств стохастической динамики окружения и вида операторов взаимодействия с ними. Оценки стохастической динамики проведены методом компьютерной симуляции тепловых вращательных либраций частей радикалов. Время декогеренции оценено в диапазоне 76–330 нс. Авторы [139, 140] полагают, что спиновая релаксация происходит за счёт модуляции СТВ, и не учитывают другие каналы релаксации, которые могли бы давать на порядки большую скорость утери когерентности. Кроме того, оценки времени τ , основанные на СТВ триптофано-

вых радикалов с моментами ближайших ядер, не учитывают того, что спиновая декогеренция в РПМ формируется не только триптофановыми радикалами, но и флавиновым радикалом, спиновая декогеренция которого может происходить быстрее [124].

Таким образом, в теоретических оценках для получения значимых по величине РПМ-эффектов, т.е. согласования с опытом, использовали времена декогеренции ~ 1 мкс в [49, 100, 136, 139], ~ 10 мкс [137], ~ 100 мкс [101] и ~ 1000 мкс [102]. Некоторые работы, в которых декогеренцию вообще не учитывали, т.е. полагали $\tau = \infty$, процитированы выше.

Тепловые возмущения среды трансформируются во флуктуации эквивалентного локального МП на спине посредством модуляции разных взаимодействий. Спиновая релаксация парамагнитных центров в общем случае обусловлена случайной модуляцией сверхтонкого, спин-вращательного, спин-орбитального, обменного, диполь-дипольного и зеемановского взаимодействий, а также кинетическими процессами. Предпринимались прямые теоретические расчёты времени декогеренции по каналам одного или другого из этих взаимодействий.

Время спиновой декогеренции обычно ассоциируется с T_2 , и сам этот термин заставляет закладывать в теоретические модели условия, при которых он имеет смысл, т.е. ненулевое МП. Поэтому расчёты T_2 обычно проводят в рамках теорий, где в спиновый гамильтониан включено зеемановское взаимодействие [75, 104, 141, 142].

В веществах, допускающих описание звуковых колебаний с помощью фононов, рассматривают различные механизмы спиновой релаксации на основе спин-фононного взаимодействия (см. обзор [143]); здесь время T_1 рассчитывали, используя ширину линии ЭПР в немалом переменном МП как параметр модели, т.е. оценки T_2 остались за рамками расчётов. Для изучения спиновой релаксации в кристаллах применяют и сложную диаграммную технику [144], которая, однако, не выглядит подходящей в отношении белков, когда неясен даже порядок величины T_2 и когда представление белка в виде кристалла вызывает сомнения.

Спиновую релаксацию часто изучают в рамках теории Редфилда [145], из которой следует, что матрица релаксации, описывающая релаксационные переходы, зависит от разностей энергий уровней, а значит, от величины МП. Под влиянием возмущений скорости некоторых переходов при снижении внешнего МП до значений, гораздо меньших поля СТВ — а это уровень геоМП, могут значительно возрасти, а других переходов — упасть до нуля [141]. В указанной работе проведены расчёты а) вероятностей релаксационных переходов в некоторых спиновых состояниях, б) при нулевом МП, в) главным образом T_1 , и г) в случае радикалов в среде, отличной от квазитвёрдого состояния белков. Использовать полученные результаты для оценки единого времени декогеренции τ в нулевом МП затруднительно, поскольку оно определяется вкладами всех переходов. Кроме того, в нулевом МП нет выделенной оси, и смысл продольной релаксации неясен. Если скорость релаксации $1/T_1$ определена как скорость стремления населённостей уровней с разной энергией к равновесным значениям, то она должна падать приблизительно пропорционально разности населённостей, т.е. стремиться к нулю с уменьшением МП. Нас же интересует фазовая релакса-

ция, на которую данное ограничение не распространяется.

В целом, в отсутствие МП часть зеemanовских уровней вырождается, переходы в них становятся возможными, и скорость декогеренции может возрасти. Согласно [146], релаксация в больших МП медленнее, чем в малых. Кроме того, вырождение квантовых уровней в нулевом МП означает усиление спин-орбитальных эффектов, что также ведёт к ускорению декогеренции [117]; для многих ион-радикалов в неполярных растворителях это время составляет 5–20 нс [28]. Теория Редфилда применялась для анализа времени спиновой релаксации оксидрадикалов в жидкости в [118], однако без численных оценок. Авторы [147] рассчитывали зависимость скорости некоторых синглет-триплетных переходов, инициированных случайными возмущениями констант СТВ, и нашли, что вероятность переходов $T_0 \rightarrow S$ падает до нуля в нулевом МП; ниже будет показано, что декогеренция по СТВ-каналу в нулевом МП происходит за счёт переходов в Т-состояниях.

Время декогеренции в МП по каналу СТВ оценивали [148], сводя уравнения квантовой динамики с феноменологической диссипацией к уравнениям типа Блоха. Получена оценка порядка миллисекунд. Правда, автор ввёл нестандартное определение декогеренции, отличая её от дефазирования. При этом скорость дефазирования была принята пропорциональной МП. В нулевом МП она обращается в нуль, что контринтуитивно ввиду существования спиновой декогеренции вообще в отсутствие МП. В геоМП время дефазирования составило около 40 пс. В [134] аналитически оценивали вклад релаксации в химическую кинетику по каналу обменного взаимодействия в геминальной рекомбинации, условия которой, однако, далеки от РПМ-процессов в белках.

В [149] изучали спиновую релаксацию радикалов в белке криптохрома при случайных вариациях расстояния между радикалами; среднее расстояние было 1,9 нм. При времени корреляции гауссовых случайных изменений расстояния 1 нс скорость расчётной спиновой релаксации в РПМ по каналу обменного взаимодействия составила $2,7 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ — на три порядка быстрее, чем по каналу диполь-дипольного взаимодействия. Это соответствует времени декогеренции около 4 нс. Авторы показывают, что флуктуации обменного взаимодействия при меньшей скорости релаксации — порядка 10^7 с^{-1} (время декогеренции 100 нс) — могли бы способствовать расширению диапазона параметров модели, обеспечивающих чувствительность РПМ-компас. Однако доводов в подтверждение существования такого времени декогеренции не приведено.

Видно, что успешных прямых аналитических расчётов τ предположительно магниточувствительных пар радикалов в белках пока нет. При косвенных оценках из сопоставления теории и эксперимента, в целом, во всех вышеуказанных работах полагали, что если магнитные эффекты наблюдаются, то неправдоподобно большие времена τ , использованные в РПМ-симуляциях эффекта, соответствуют реальным значениям. Авторы не оставляют возможности альтернативных объяснений наблюдаемой величины РПМ-эффектов в биологии.

Как сказано выше, РПМ-модели магниторецепции обычно предполагают большое время спиновой декогеренции — больше, чем время химического процесса, что позволяет вывести величину τ из теории. Очевидно, что в

отсутствие точного знания о величине τ теоретическая модель должна была бы содержать данный параметр: в уравнении Лиувилля–фон Неймана, помимо членов, описывающих спин-селективные реакции, должен присутствовать и релаксационный член, — это уравнение Неймана–Линдблада. Однако до сих пор, насколько нам известно, не было предложено аналитического решения такого уравнения, явно показывающего конкурентное влияние скоростей спин-селективной реакции и тепловой релаксации на величину магнитного эффекта. Кроме того, сведения о скорости декогеренции радикалов в белках в нулевом МП противоречивы и являются предметом дальнейших исследований.

Ниже получены функциональные соотношения для РПМ-эффекта в области слабых МП с явной зависимостью величины эффекта от скорости спиновой декогеренции. Сопоставление с известными экспериментальными данными говорит о том, что в белках типа криптохромов правдоподобны времена декогеренции спиновых пар в диапазоне 3–30 нс. Оценены времена декогеренции по каналам сверхтонкого, зеemanовского, спин-орбитального и обменного взаимодействий и, тем самым, показана малость магнитуды первичного магнитного эффекта.

2. Магнитный РПМ-эффект с учётом спиновой релаксации

В этом разделе мы фокусируемся на эффекте изменения населённостей синглет-триплетных состояний радикальной пары, не конкретизируя следующую стадию химической кинетики и трансдукции магнитного сигнала. Тем самым полагается, что интегральное МП-индуцированное изменение долей синглет-триплетных компонент приводит, посредством какой-либо спин-селективной реакции, к наблюдаемым эффектам.

Покажем, как спиновая релаксация, обусловленная декогеренцией, и химическая кинетика влияют на магнитный РПМ-эффект, когда они имеют место одновременно. Мы проследим за эволюцией состояния ансамбля радикальных пар от рождения до исчезновения вследствие химической кинетики. Используем частую идеализацию, когда пространственные движения радикальной пары учитываются в спиновом гамильтониане феноменологически [27, с. 114]. Уравнение Лиувилля–фон Неймана оператора плотности идеализированной спиновой системы с магнитными взаимодействиями дополнено членами, связанными с релаксацией и химической кинетикой. Будем полагать, что радикалы разделены расстоянием, достаточным для того, чтобы пренебречь магнитным дипольным и обменным взаимодействиями, обычно уменьшающими возможный магнитный эффект. Из магнитных взаимодействий учтём только зеemanовское и изотропную часть сверхтонкого — в "минимальной" системе из двух электронов и одного ядра, связанного с одним электроном.

Гамильтониан, в единицах $\hbar$, идеализированной гамильтоновой системы есть

$$-\gamma H(S_z^1 + S_z^2) + a \mathbf{IS}^1, \quad (2)$$

где S_i^1 и S_i^2 — операторы i -проекции спинов электронов 1 и 2, постоянное МП величиной H направлено по оси z , $\gamma \approx 1,76 \times 10^7 \text{ Гс}^{-1} \text{ с}^{-1}$ — гиромагнитное отношение

электрона, $\mathbf{I}$ — оператор спина ядра первого электрона, и a — константа контактного сверхтонкого взаимодействия ядра и электрона в единицах частоты; используется гауссова система единиц. Аналитическое решение для матрицы плотности ρ системы с гамильтонианом типа (2) исследовалось в [146]. Электроны промежуточных радикалов в белке обычно взаимодействуют с несколькими ядрами, что уменьшает магнитный эффект. Модель (2) с одним ядром позволяет оценить самые важные свойства РПМ-эффекта, в частности его максимально возможную величину.

Вклад кинетики спин-селективных химических реакций в эволюцию матрицы плотности ρ учитывают при помощи антикоммутатора $-(1/2)\{\kappa P + \kappa' P', \rho\}$, где κ и κ' — скорости химического процесса по синглетному и триплетному каналам, P и P' — проекторы на синглетное и триплетные состояния [150, 151].

Тепловые возмущения вызывают спиновую релаксацию посредством модуляции разных взаимодействий, в результате чего матрица плотности ρ релаксирует к конечному термализованному состоянию ρ_∞ . Этот процесс учтён ниже в виде феноменологического диссипатора $\propto \rho - \rho_\infty$ [145].

2.1. Уравнение Лиувилля – фон Неймана

В качестве единицы частоты удобно взять константу сверхтонкого взаимодействия a и использовать следующие обозначения для безразмерных времени t , МП h , скоростей кинетики k и тепловой релаксации g :

$$t \equiv at', \quad h \equiv \frac{\gamma H}{a}, \quad g \equiv \frac{\Gamma}{a} = \frac{1}{a\tau}, \quad k \equiv \frac{\kappa}{a}, \quad k' \equiv \frac{\kappa'}{a}, \quad (3)$$

где t' — время и Γ — константа затухания, обратно пропорциональная времени тепловой релаксации. По порядку величины константа изотропного СТВ радикалов в белках, в единицах МП, равна 0,1–1 мТл [30, 88, 152, 153] — приблизительно на порядок больше величины геоМП $H_{\text{geo}} \sim 0,05$ мТл. Пусть в единицах частоты константа изотропного СТВ есть $a \equiv \gamma 10 H_{\text{geo}} \approx 8,8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. В таком случае геомагнитному полю соответствует значение $h = 0,1$, что удобно, а единице безразмерного времени $t = at'$ соответствует время $1/a = 11,4$ нс. Этой же величине равно и время тепловой релаксации τ при $g = 1$.

В обозначениях (3) в отсутствие химической кинетики запишем уравнение открытой квантовой системы — уравнение Лиувилля – фон Неймана с диссипатором, или уравнение Линдблада, — в виде

$$\begin{aligned} \partial_t \rho &= -i[\mathcal{H}, \rho] - g(\rho - \rho_\infty), \\ \mathcal{H} &\equiv -h(S_z^1 + S_z^2) + \mathbf{I} \mathbf{S}^1, \end{aligned} \quad (4)$$

где ∂_t — оператор производной по времени, $\mathcal{H}$ — гамильтониан, $[\cdot, \cdot]$ — коммутатор. Спиновая релаксация представлена диссипатором, пропорциональным g . Поскольку в слабом МП зеемановское расщепление гораздо меньше $k_B T$, то ρ_∞ — матрица плотности полностью смешанного состояния. В матричном представлении ρ_∞ есть восьмимерная, по размерности спинового пространства трёхспиновой системы, нормализованная единичная матрица $1/\text{tr}(1)$. Уравнение (4) сохраняет единичный след матрицы плотности.

Наличие химической кинетики приводит к тому, что след не сохраняется; он стремится к нулю [150]. Последнее следует учесть и в диссипаторе, где вместо равновесной матрицы плотности ρ_∞ надо использовать редуцированную матрицу $\text{tr}(\rho)\rho_\infty$. Это предполагает, что скорость релаксации намного больше характерной скорости спиновой динамики. Диссипатор тогда имеет форму $-g[\rho - \text{tr}(\rho)\rho_\infty]$. Для анализа совместного действия тепловой релаксации и химической кинетики на РПМ-эффект мы используем следующее уравнение квантовой системы, в котором химическая кинетика и релаксация учитываются феноменологически:

$$\partial_t \rho = -i[\mathcal{H}, \rho] - \frac{1}{2}\{kP + k'P', \rho\} - g[\rho - \text{tr}(\rho)\rho_\infty]. \quad (5)$$

В частном случае $k = k' = 0$ имеем $\text{tr}(\rho) = 1$, и данное уравнение сводится к (4).

В численных симуляциях РПМ-компаса для учёта спиновой релаксации иногда применяют супероператор Линдблада с равными коэффициентами диссипации [149, 154, 155]. Как будет показано ниже, использование в (5) диссипатора в форме Линдблада $(1/2)\sum_i g_i([L_i\rho, L_i^\dagger] + [L_i, \rho L_i^\dagger])$ (см., например, [156, с. 447]), с общим коэффициентом $g_i = g/2$, где суммирование идёт по всем спиновым операторам L_i трёхспиновой системы, даёт результаты, практически неотличимые от результатов с простым диссипатором $-g[\rho - \text{tr}(\rho)\rho_\infty]$, что и обосновывает его использование в (5).

2.2. Величина РПМ-эффекта

В отличие от (4), уравнение (5) в общем случае не имеет аналитического решения. Рассмотрим сначала часто используемое приближение $k' = k$ [30, 97, 136, 139, 140, 154 и др.], которое допускает аналитическое решение. При $k' = k$, из-за того что сумма проекторов на синглетное и триплетные подпространства равна единичному оператору, химический член в уравнении (5) есть $-k\rho$. Он описывает тенденцию к экспоненциальной убыли матрицы плотности.

Аналитические решения уравнения типа (5) при $k' = k = 0$ изучались в [101, 145] и других работах, при $g = 0$ — в [153] и других, цитированных во введении. Численные решения уравнений, аналогичных (5), с диссипатором типа Линдблада получены, например, в [149, 154]. Аналитическое решение уравнения (5) с химической кинетикой и, конъюнктивно, с диссипацией получено в [73, 157],

$$\rho = (U\rho_0 U^\dagger - \rho_\infty) \exp[-(g+k)t] + \rho_\infty \exp(-kt), \quad (6)$$

где $U(t) \equiv \exp(-i\mathcal{H}t)$.

Пусть пара спин-коррелированных электронов рождается в синглетном состоянии с матрицей плотности $\rho_0 = P/\text{tr}(P)$. Диссипация, химическая кинетика и действие МП вызывают переходы между различными квантовыми состояниями системы — квантовые биения, или осцилляции. Вследствие этого доля синглетного состояния, откуда возможен процесс рекомбинации радикалов, уменьшается.

Нас интересует населённость синглетного состояния $\rho_s \equiv \text{tr}(P\rho)$, поведение которой характеризует магнитный эффект. С обозначением $F \equiv \text{tr}(PU\rho_0 U^\dagger)$ и, поскольку в рассматриваемом случае трёхспиновой сис-

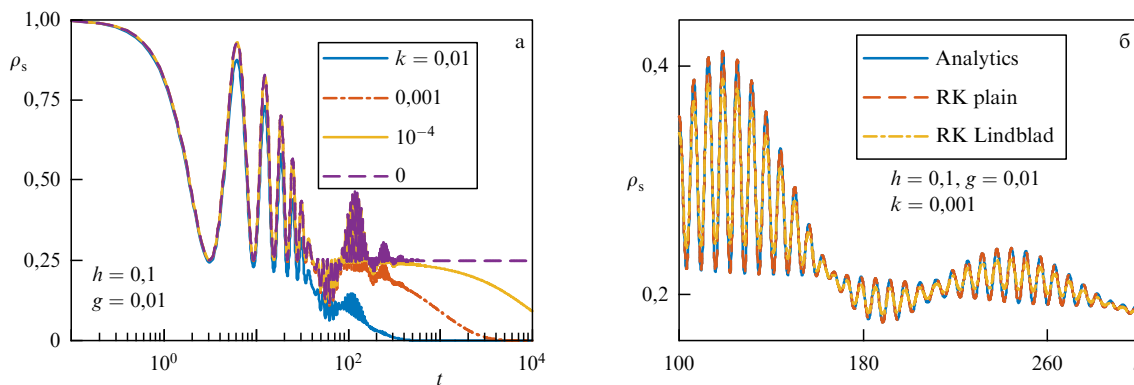


Рис. 2. Квантовые осцилляции населённости синглетного состояния $\rho_s(t, h, g, k)$: (а) расчёт по формуле (7) при разных значениях скорости химической кинетики k ; (б) расчёт по формуле (7) и методом РК для диссипаторов простого и Линдблада. Значения шага и интервала времени интегрирования, 0,003 и 10^4 соответственно, обеспечивали сходимость и точность процедуры РК.

темы справедливо $\text{tr}(P\rho_\infty) = 1/4$, получим из (6)

$$\rho_s(t, k, g) = \frac{\exp(-kt)}{4} + \left[\rho_s(t, k, 0) - \frac{\exp(-kt)}{4} \right] \exp(-gt), \quad (7)$$

$$\rho_s(t, k, 0) \equiv \exp(-kt)F(t),$$

где $\rho_s(t, k, 0)$ — ρ_s в отсутствие релаксации, а переменная h для удобства опущена. Приемлемое аналитическое представление ρ_s , как и F , возможно не всегда и определяется выбором базиса, простотой гамильтониана и начальной матрицы плотности. Здесь использован зеемановский базис, построенный из тензорных произведений собственных векторов оператора S_z в спиновых пространствах двух электронов и ядра.

Если кинетика отсутствует, $k = 0$, то (7) имеет вид $\rho_s(t, 0, g) = 1/4 + [\rho_s(t, 0, 0) - 1/4] \exp(-gt)$. Такое соотношение предложено в [28] для учёта спиновой релаксации в РПМ-модели квантовых биений. Оно основано на том полумпирическом утверждении, что при наличии релаксации ρ_s стремится, начиная с $\rho_s(0, 0, 0) = 1$, к равновесному значению $1/4$. Так как при $k = 0$ справедливо $\rho_s(t, 0, g) + \rho_t(t, 0, g) = \text{tr}(\rho) = 1$, где $\rho_t(t, 0, g)$ — триплетный компонент, то из формулы Багрянского следует $\rho_t(t, 0, g) = 3/4 + [\rho_t(t, 0, 0) - 3/4] \exp(-gt)$. В работе [49] последнее соотношение использовано для учёта релаксации, однако в модели с кинетикой, т.е. положено (формула (3) из указанной работы)

$$\rho_t(t, k, g) = \frac{3}{4} + \left[\rho_t(t, k, 0) - \frac{3}{4} \right] \exp(-gt).$$

Это соотношение даёт значение $3/4$ в конце эволюции, что неправильно, поскольку при $k \neq 0$ справедливо $\rho_t(t, k, g) + \rho_s(t, k, g) = \text{tr}(\rho) = \exp(-kt)$, и значит, $\rho_t(t, k, g) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

Далее потребуется явное задание всех аргументов функций F и ρ_s : $F = F(t, h)$, $\rho_s = \rho_s(t, h, g, k)$; напомним, что g и k — скорости спин-релаксационного и кинетического процессов. Вычислить оператор эволюции $U \equiv \exp(-iHt)$ и $F(t, h) \equiv \text{tr}(PU\rho_0U^+)$ можно диагонализацией гамильтониана $\mathcal{H}$ из (4). Или проще, учитывая, 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, получим $2F = \sum_{i,k} |\langle\sigma_i|U|\sigma_k\rangle|^2$. Опуская промежуточные

выкладки, запишем результат:

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

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

Зависимости населённости ρ_s синглетного состояния от времени, рассчитанные по формулам (7), (8), представлены на рис. 2а. Подобные осцилляции — квантовые биения вследствие интерференционных эффектов, аналогичные осцилляциям Торре в импульсном ЭПР [158], — хорошо известны (см., например, [151, 159]) и наблюдаются экспериментально, составляя предмет мощного исследовательского метода (см., например, [28, 160]). В начале спиновой эволюции (7) даёт $U = 1$, $F = \text{tr}(P\rho_0) = 1$ и $\rho_s = 1$, т.е. система находится в синглетном состоянии, как и было определено выбором начальной матрицы плотности ρ_0 . В конце эволюции $\rho_s = 0$, за исключением случая отсутствия химической кинетики $k = 0$.

На рисунке 2б показаны временные эволюции ρ_s , рассчитанные по формуле (7) и путём численного интегрирования уравнения (5) методом Рунге–Кутты (РК) для простого диссипатора и диссипатора Линдблада. Видно, что кривые по аналитическому и численному счёту совпадают. Это подтверждает корректность аналитического решения и точность численной процедуры, которая использована далее и для случая $k' \neq k$. Кроме того, диссипаторы — простой и Линдблада — дают практически одинаковый результат, что оправдывает использование простого диссипатора в уравнении (5).

Рассматриваемый ниже интегральный магнитный эффект зависит от тонкой структуры колебаний $\rho_s(t)$ (см. рис. 2). Когерентность спиновых состояний, задаваемая скоростью релаксации g , отражается на структуре колебаний и поэтому оказывает сильное влияние на величину магнитного эффекта.

Как определяют магнитный эффект? Обычно так, чтобы он мог быть связан с измеряемой в опыте величиной, т.е. усредняя так или иначе зависимость $\rho_s(t)$ на интервале времени, существенно превосходящем быстрые колебания, которые видны на рис. 2. В РПМ-моделях

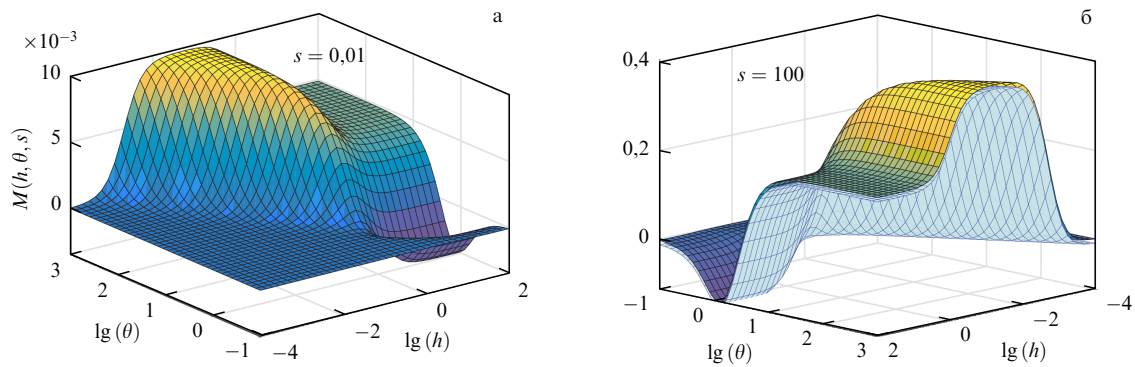


Рис. 3. Зависимость РПМ-эффекта от МП h и параметра $\theta = 1/(g + k)$ для значений s , отличающихся на четыре порядка, в разных проекциях; (а) расчёт по формуле (11), (б) расчёт по формуле (11) (верхний слой) и с использованием решения уравнения (5) методом РК (нижний слой). Для лучшего различения слои даны с небольшим сдвигом по вертикальной оси.

часто используют определение магнитного эффекта в виде усреднённой фракции синглетных радикальных пар (см., например, [82, 153])

$$k \int_0^\infty \exp(-kt) \rho_s(t, h, k) dt. \quad (9)$$

Такое определение, в котором "окно" усреднения задано скоростью химической кинетики, имело бы смысл для феноменологического учёта убывания матрицы плотности вследствие кинетического процесса, если бы уравнение спиновой динамики не содержало хаберкорновских членов. В нашем случае общий экспоненциальный множитель $\exp(-kt)$ уже входит в решение (6) уравнения (5), и повторное его использование для усреднения не имеет смысла. В настоящей работе изучаются РПМ-эффекты в слабом МП порядка геоМП. Удобно поэтому определить магнитный эффект так, чтобы он был положительным в малых МП и относительно ситуации, в которой МП h отсутствует. Полагая $k > 0$, запишем магнитный эффект в виде

$$M(h) \equiv 1 - \frac{\int_0^\infty \rho_s(t, h, g, k) dt}{\int_0^\infty \rho_s(t, 0, g, k) dt}. \quad (10)$$

При таком определении $M(0) = 0$, а МП h изменяет данную величину так, что, например, $M = 0,1$ означает 10%-ный эффект. В этом определении существенно, что $k \neq 0$; иначе доля синглетной компоненты при $t \rightarrow \infty$ стремилась бы к $1/4$ (рис. 2а) и интегралы расходились бы. Однако ситуация, когда кинетикой в РПМ можно пренебречь и положить $k = 0$, не имеет смысла для магнитобиологии, поскольку "исчезает" продукт, а вместе с ним и канал влияния МП на биологические измеряемые величины. Возможное определение M через триплетную компоненту $\rho_t \equiv \text{tr}(\rho) - \rho_s$ оставляет результаты практически неизменными.

Удачный выбор переменных упрощает задачу и зачастую делает возможным её аналитическое решение. Здесь такими переменными являются $\theta \equiv (g + k)^{-1}$ и $s \equiv k/g$; они определяют соответственно общее характерное время редукции матрицы плотности и асимметрию скоростей химической кинетики и тепловой релаксации. Оказывается, что θ и s — это параметры формы и, соответственно, масштаба магнитных зависимостей.

Вычисление интегралов в (10) даёт результат, который в компактном явном виде есть

$$M(h, \theta, s) = \frac{A_1(h, \theta)}{A_2(h, \theta)} B(\theta, s), \quad (11)$$

где $B(\theta, s) \equiv s\theta^4/(8s + 5s\theta^2 + 2\theta^2 + 2)$ и

$$\begin{aligned} A_1(h, \theta) &\equiv h^2(h^4\theta^8 - 4h^4\theta^6 - 32h^4\theta^4 + 2h^2\theta^8 + 6h^2\theta^6 - \\ &\quad - 12h^2\theta^4 - 64h^2\theta^2 + 8\theta^6 + 16\theta^4 - 24\theta^2 - 32), \\ A_2(h, \theta) &\equiv (h^2\theta^2 + \theta^2 + 1)(h^2\theta^4 + 4h^2\theta^2 - 4h\theta^2 + 4\theta^2 + 4) \times \\ &\quad \times (h^2\theta^4 + 4h^2\theta^2 + 4h\theta^2 + 4\theta^2 + 4). \end{aligned}$$

Зависимость $M(h, \theta, s)$ показана на рис. 3 в логарифмическом масштабе по осям h и θ для двух значений s . Магнитный эффект может быть положительным — это уменьшение средней по времени синглетной компоненты ρ_s при включении МП — и отрицательным. Видно, что форма поверхности мало зависит от соотношения скоростей $s = k/g$. Параметр s контролирует главным образом общую магнитуду эффектов, что следует из сравнения вертикальных масштабов зависимостей рис. 3а и 3б и из вида функции $B(\theta, s)$ в (11).

2.3. Области РПМ-эффектов

Рассмотрим решение (11) подробнее. Имеются различные области вариации параметров h и $\theta \equiv (g + k)^{-1}$ (рис. 4а) — области, в которых магнитные эффекты отличаются либо по знаку, либо существенно по величине. Наклонная штриховая линия $h\theta = 1$, или $h \sim g + k$, отделяет области сравнительно больших эффектов, В и С, от областей на порядки меньших эффектов, А и D. Это соотношение означает, что сумма тепловой и кинетической скоростей соответствует частоте спиновой прецессии электрона γH .

В силу определений (3) уравнение $h \sim g + k$ для величин с физическими размерностями есть $\gamma H\tau \sim 1 + \kappa\tau$, где τ — время спиновой декогеренции. Это фундаментальное соотношение более общего вида. При малой скорости химической кинетики, $\kappa\tau < 1$, имеет место $\gamma H\tau \sim 1$. Данное равенство (1), как показано во введении, вытекает из самых общих квантовых положений, и РПМ, разумеется, подчиняется ему. Если же скорость химической кинетики больше скорости спиновой декоге-

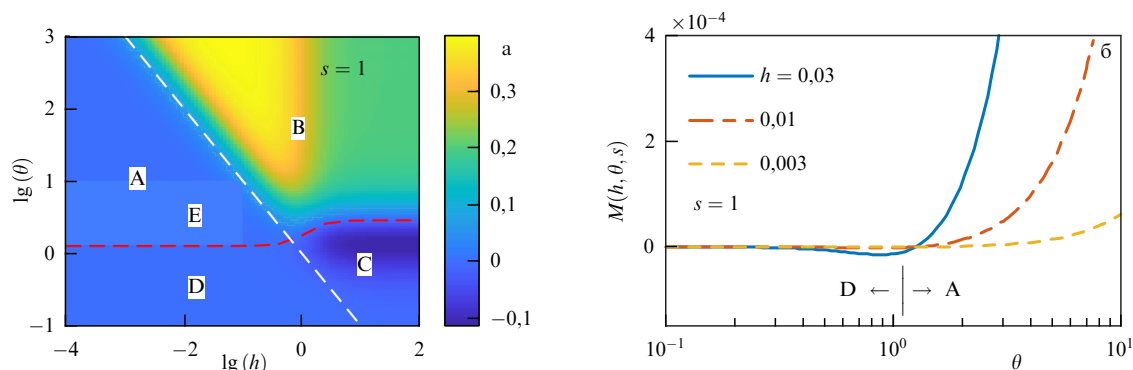


Рис. 4. (а) Распределение магнитных эффектов по величине в зависимости от значений параметров h и θ . А, В, С, D — области качественно различных эффектов. Белая штриховая линия — $\theta = 1/h$, красная штриховая линия — линия нулевого эффекта $M(h, \theta, s) = 0$. (б) θ -зависимость магнитного эффекта при разных значениях слабого МП. В слабом МП граница между А и D определяется равенством $\lg(\theta) \approx 0,097$ ($\theta = 1,25$).

ренции, т.е. $\kappa\tau > 1$, то именно она определяет критическое МП, $\gamma H \sim \kappa$, когда магнитные эффекты становятся большими.

Почти горизонтальная штриховая линия на рис. 4а — линия нулевых эффектов — есть решение уравнения $M(h, \theta, s) = 0$, которое даёт уравнение штриховой линии $\theta(h, s)$; она разделяет области положительных, А и В, и отрицательных, С и D, эффектов.

Большие, порядка 10–30 %, магнитные химические эффекты областей В и С наблюдают в спин-химическом эксперименте в МП диапазона десятков мТл и более. Казалось бы, большие эффекты области В могли наблюдаться и при малых МП $h \sim 0,1$ (верхняя жёлтая зона данной области). Однако значения $\lg(\theta)$ должны были бы в таком случае превышать единицу, или $g + k \lesssim 0,1$, и они вряд ли реальны. Для этого надо, по крайней мере, чтобы $g < 0,1$, т.е. $\tau = 1/(ag) \gtrsim 100$ нс, что маловероятно. Как сказано выше, времена тепловой спиновой релаксации неспаренных электронов в белках, превышающие 100 нс, при физиологической температуре часто принимают по умолчанию при объяснении магнитных эффектов в рамках РПМ. Однако экспериментальных свидетельств столь медленной релаксации спинов рассматриваемых радикалов до сих пор не получено.

Отрицательные эффекты области D (рис. 4б) на порядки меньше эффектов А. Следовательно, для объяснения биологических эффектов МП уровня геоМП и менее пригодна лишь узкая нижняя подобласть области А — полоса, ограниченная неравенствами $0,1 \lesssim \lg(\theta) \lesssim 1$ и $\lg(h) \lesssim -1$. На рисунке 4а она выделена чуть менее плотным цветом в области А и обозначена Е.

На рисунке 4а имеется удивительный участок в области С, — между красной штриховой линией нулевых значений РПМ-эффекта и серединой тёмно-синей области. На данном участке рост скорости g спиновой релаксации, сопровождаемый уменьшением $\lg(\theta)$, приводит к "парадоксальному" росту абсолютной величины магнитного эффекта. Значит, спиновая релаксация, вообще говоря, может способствовать магнитному эффекту, а не тормозить его. Заметим, однако, что вся область С — это область больших эффектов в МП, превышающем 0,5 мТл. Она находится далеко от области Е эффектов, действительно наблюдаемых в слабых МП, и поэтому вряд ли имеет отношение к магнитофизиологии.

Магнитный эффект в исходных переменных k и g получается из (11) подстановками $\theta = 1/(k + g)$ и $s = k/g$.

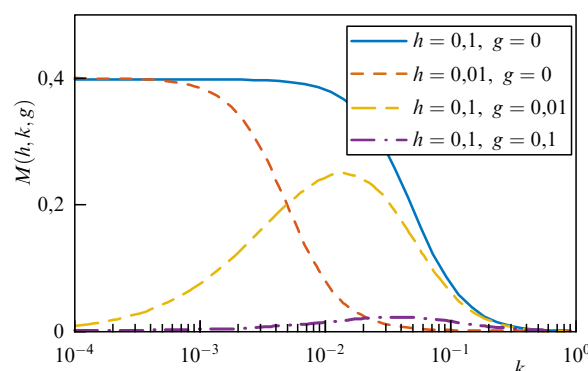


Рис. 5. Зависимость магнитного эффекта от скорости химической кинетики k при разных значениях МП и скорости спиновой релаксации. Значение $g = 0,01$ соответствует времени релаксации $\tau \approx 1$ мкс, а $g = 0,1$ — времени $\tau \approx 100$ нс.

Зависимости $M(k)$ при разных значениях h и g показаны на рис. 5. В отсутствие спиновой релаксации ($g = 0$) эффект появляется при скорости химической кинетики порядка скорости спиновой прецессии $k \sim h/2\pi$ (или $\kappa \sim \gamma H_{\text{geo}}/2\pi \approx 1,4$ МГц). Если имеет место релаксация, то скорость k кинетики, доставляющая наибольший эффект, зависит от g так, что при малых скоростях, $k \ll g$, магнитный эффект практически исчезает.

2.4. Спиновая релаксация гасит "эффект малых полей"

Имеется много работ, в которых большие эффекты области В исследуют теоретически в надежде объяснить ими магнитную ориентацию животных [159] и наблюдаемые в биологическом эксперименте неспецифические магнитные эффекты [13]. При этом, как правило, магнитный эффект определяют по синглетному выходу, — в нашем случае он равен $1 - M(h)$, а спиновой релаксацией пренебрегают. Получаемая таким образом зависимость от величины МП хорошо известна (см., например, [45, 119, 153]). Она следует из (11), если положить $g = 0$, или $s \rightarrow \infty$, т.е. допустить отсутствие тепловой релаксации (рис. 6а). Начальное падение синглетного выхода называют эффектом малых полей (low-field effect) [146]. Видно, что при низкой скорости кинетики k заметные РПМ-эффекты могли бы быть достигнуты уже в очень малых полях, $h \ll 1$, как, например, в [97]: 30%-ный расчётный эффект при изменении МП в гипомангнитном

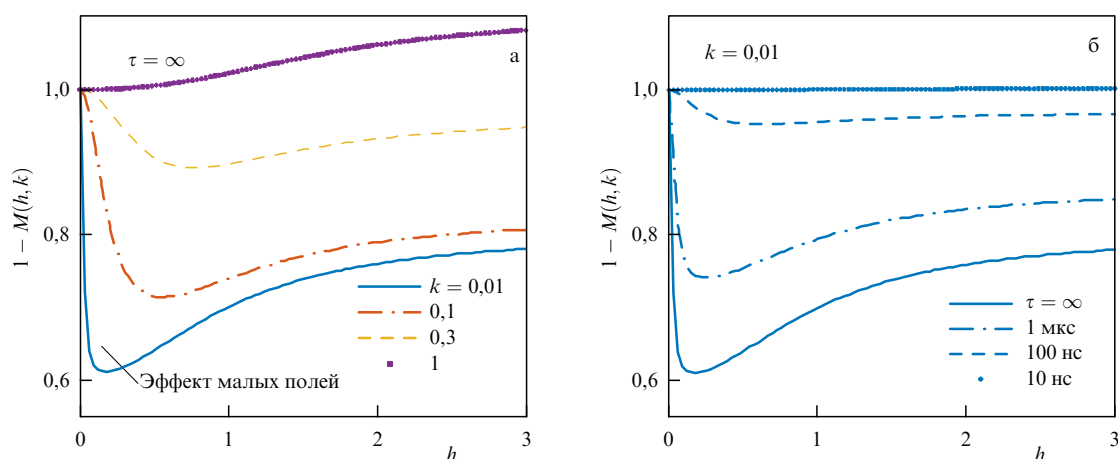


Рис. 6. Зависимость синглетного выхода реакции по механизму РПМ от величины МП в случае отсутствия (а) и с учётом (б) спиновой релаксации при разных значениях скорости химической реакции k и времени релаксации τ ; расчёт с использованием формулы (11).

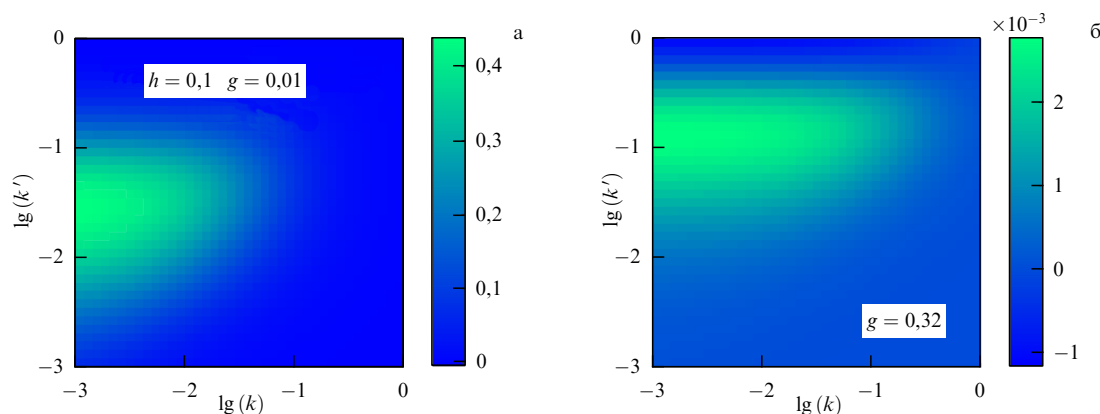


Рис. 7. Зависимость магнитного эффекта от скоростей химической кинетики по синглетному k и триплетному k' каналам при геоМП $h = 0,1$ и времени спиновой релаксации около 1 мкс (а) и 36 нс (б).

диапазоне от 0 до 5 мкТл. Однако такое утверждение неверно и является следствием неучёта спиновой релаксации. Как видно из рис. 6б, эффект малых полей быстро исчезает с уменьшением времени спиновой релаксации τ . При разумных значениях времени релаксации $\tau < 10 - 100$ нс эффект при изменении МП на величину геоМП не превышает десятых долей процента.

Магнитный эффект при $k \neq k'$. Аналитически полученная формула (11) справедлива при равенстве скоростей кинетики по синглетному и триплетным каналам, $k' \sim k$. Этот случай показателен в анализе вклада тепловой релаксации в РПМ-эффект. Интересно также получить представление о магнитных эффектах в практически важном случае $k' \neq k$, когда аналитическое решение уравнения (5) невозможно. Ниже приведены результаты расчёта M на основе численного РК-интегрирования данного уравнения при значениях $k \in [10^{-3}, 1]$ и $k' \in [10^{-3}, 1]$ и разных скоростях спиновой релаксации (рис. 7).

Видно, что как малые, так и большие скорости кинетики по триплетному каналу подавляют магнитный эффект. Значение $k' \approx 0,05$, дающее максимальный эффект, мало зависит от k . Расчёт M в области Е на рис. 4а показывает, что и в случае отличающихся скоростей k и k' сохраняется квадратичная зависимость эффекта от МП в области малых полей $h < k + g$. Видно также, что

смещение времени релаксации от значений порядка 1 мкс к более вероятному в белковой среде в 30 раз меньшему значению ведёт к резкому снижению величины M более чем на два порядка и к небольшому росту максимизирующего значения k' от 0,05 до 0,2. Значения $k' \sim 0,1$ в единицах частоты есть $k'a \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$.

Начальное состояние радикальной пары. Величина РПМ-эффекта зависит от начального состояния пары. В частности, при равновесном начальном состоянии магнитный эффект должен отсутствовать. Везде выше, как и во всех работах по РПМ-эффекту в магнитной биологии, полагают, что начальное состояние пары синглетное либо триплетное. Насколько хороша такая идеализация? Если пара рождается вследствие, например, разрыва ковалентной связи, то закон сохранения момента импульса диктует начальное синглетное состояние. Но возникновение радикальных пар при фотовозбуждении фламина иное (см. рис. 1). Радикалы первых пар разделены относительно малыми дистанциями, что означает большое обменное взаимодействие и, соответственно, быструю декогеренцию FAD-радикала. В [59] время декогеренции в радикальной паре FAD-Trp, разделённой расстоянием 1,32 нм, оценено в 10 пс. Следовательно, начальное состояние следующей — магниточувствительной — пары могло бы быть равновесным. Однако большая скорость декогеренции компенсируется малыми

пикосекундными временами жизни этих пар [161], и значительная декогеренция, судя по всему, не успевает произойти. Поэтому идеализация синглетного начального состояния приемлема, хотя отсутствие наблюдаемого эффекта могло бы объясняться не только быстрой декогеренцией магниточувствительной пары, описываемой уравнением (5), но и значительной декогеренцией предшествующих пар.

3. Спиновая декогеренция

Поскольку время спиновой декогеренции является определяющим фактором для возникновения наблюдаемых, т.е. достаточно больших по величине, магнитных эффектов, интересно получить оценки такого времени аналитически, из общих соображений. Время декогеренции радикалов зависит от величины МП. Однако мы ограничиваемся рассмотрением РПМ-эффектов в слабых МП геомагнитного уровня, меньших на 1–2 порядка, чем обычные поля СТВ. В столь малых МП зеемановский мультиплет частью вырождается, а время фазовой релаксации переходит во время спиновой декогеренции. Тогда имеет смысл оценку декогеренции проводить в "нулевом" МП, что упрощает расчёты. Заметим, что теория Редфилда получения матрицы спиновой релаксации избыточна в применении к простым системам из-за громоздкой математики. Нас интересуют порядки величин, что оправдывает использование упрощённых моделей спиновой динамики. При этом полученные решения являются точными.

Ниже рассчитаны времена декогеренции, возникающей из сверхтонкого, зеемановского, спин-орбитального и обменного взаимодействий, промодулированных тепловыми флуктуациями среды. Определён наиболее вероятный канал быстрой релаксации. Результаты имеют общий характер и могут быть распространены на систему химически реагирующих спин-коррелированных электронов в рамках теории РПМ. В этом разделе расчёты удобнее проводить, сохраняя за величинами их физические размерности.

3.1. Канал сверхтонкого взаимодействия

Здесь рассмотрен простой случай радикала с одним ядром и изотропным СТВ, с константой a , промодулированным случайными возмущениями. В слабом МП $\gamma H \ll a$ (см. (3)), поэтому будем считать его нулевым и, значит, пренебрежём в (2) зеемановским взаимодействием. Пусть спиновый гамильтониан контактного СТВ, за счёт ненулевой электронной плотности на магнитном ядре,

$$\mathcal{H}_{\text{hf}}(t) = \mathcal{H}_0 + V(t) \equiv \hbar a \sum_i S_i I_i + \sum_i v_i(t) S_i I_i, \quad i = x, y, z, \quad (12)$$

содержит постоянную часть $\mathcal{H}_0$ и случайную часть $V(t)$. В этой форме возмущение V частью анизотропно, иначе все v_i были бы одинаковы и не вызывали бы переходов. Оператор возмущения $V(t)$ включает случайные процессы $v_i(t)$, которые полагаются стационарными и понимаются в смысле обобщённых функций.

Если стационарный случайный процесс $v(t)$ представим в виде преобразования Фурье $v_t = \int v_f \exp(i2\pi f t) df$, где v_f — спектральные амплитуды, то согласно теореме Винера – Хинчина автокорреляционная функция $\langle v_i^* v_{t+\tau} \rangle$

есть $\int Q(f) \exp(i2\pi f \tau) df$, где $Q(f)$ — спектральная плотность мощности, такая что $\int Q(f) df \equiv \sigma_v^2$, а σ_v^2 — дисперсия процесса v_t . Ниже принята идеализация равномерного спектра тепловых возмущений, имеющих отношение к задаче, т.е. $Q(f) = q = \text{const}$. Тогда $\langle v_i^* v_{t+\tau} \rangle = q \int \exp(i2\pi f \tau) df = q \delta(\tau)$, где $\delta(\dots)$ — дельта-функция Дирака. В отличие от белого шума с бесконечной дисперсией, полагаем, что ширина спектра ограничена, $f \in (-f_0, f_0)$, т.е. $q = \sigma_v^2 / 2f_0 = \sigma_v^2 \tau_c$, где τ_c — время автокорреляции возмущений. Принимаем также, что спектральная плотность возмущений q одинакова для всех компонент v_i , которые считаются независимыми, так что

$$\langle v_i(t) \rangle = 0, \quad \langle v_i^*(t) v_k(t') \rangle = q \delta_{ik} \delta(t - t'), \quad (13)$$

где δ_{ik} — символ Кронекера. Это очень хорошая идеализация ввиду того, что время корреляции тепловых возмущений на порядки меньше характерного масштаба времени спиновой динамики [145]. Угловыми скобками здесь и далее обозначено как усреднение по ансамблю, так и квантово-механическое усреднение; тип усреднения ясен из контекста.

Кажется, что для описания связанных процессов спиновой декогеренции и релаксации без учёта явного взаимодействия с термостатом гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{hf}}$ должен был бы включать феноменологическое взаимодействие спина с термостатом. Однако в нашем случае оператор возмущения V не вызывает переходов с изменением энергии. В данном случае феноменологический учёт обмена энергией с термостатом является избыточным. Следовательно, присутствие затухания в уравнении Шрёдингера $\partial_t \Psi = -(i/\hbar) \mathcal{H}_{\text{hf}} \Psi$ не является необходимым. При этом, как мы увидим, переходы в вырожденных уровнях под действием флуктуирующего возмущения имеют место и вызывают декогеренцию спиновой динамики.

Удобно перейти к базису из собственных функций оператора $\mathcal{H}_0 = \hbar a \sum_i S_i I_i$ в (12), — это триплет $\phi_0 \equiv |\uparrow\uparrow\rangle$, $\phi_1 \equiv (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$, $\phi_2 \equiv |\downarrow\downarrow\rangle$ и синглет $\phi_3 \equiv (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ с собственными значениями $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \hbar a/4$ и $\varepsilon_3 = -3\hbar a/4$; стрелками показаны значения z -проекции спина электрона и ядра в зеемановском базисе. Оператор возмущения и его матричные элементы в базисе ϕ есть

$$V = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} v_z & 0 & v_{xy} & 0 \\ 0 & v'_{xy} - v_z & 0 & 0 \\ v_{xy} & 0 & v_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -v'_{xy} - v_z \end{bmatrix}, \quad V_{kn} \equiv \langle \phi_k | V | \phi_n \rangle,$$

где обозначено $v_{xy} \equiv v_x - v_y$ и $v'_{xy} \equiv v_x + v_y$. Уравнение на коэффициенты c_k разложения функции Ψ по стационарным состояниям, $\Psi = \sum_k c_k(t) \exp(-i\varepsilon_k t/\hbar) |\phi_k\rangle$, получаемое из уравнения Шрёдингера, имеет стандартный вид [71, с. 183; 162] $\partial_t c_k = -(i/\hbar) \sum_n c_n \exp(i\omega_{kn} t/\hbar) V_{kn}$, в котором, в силу вырождения уровней триплета, все частоты $\omega_{kn} \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_n$, соответствующие ненулевым элементам V_{kn} , равны нулю, так что

$$\partial_t c_k = -\frac{i}{\hbar} \sum_n V_{kn} c_n, \quad \text{или} \quad \partial_t \mathbf{c} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{V} \mathbf{c}, \quad (14)$$

где $\mathbf{c}$ — четырёхрядный столбец коэффициентов. Из вида столбца $\mathbf{V} \mathbf{c}$, как и из вида матрицы $\mathbf{V}$, следует, что переходы происходят только между состояниями 0 и 2

($T_+ \leftrightarrow T_-$), а населённости состояний 1 и 3 не меняются. Значит, размерность задачи можно сократить до двух.

Введём элементы редуцированной матрицы плотности $\rho_{00} \equiv c_0^* c_0$, ρ_{02} , ρ_{20} , ρ_{22} и, обозначая $\rho_{00} - \rho_{22} \equiv X$, $\rho_{02} - \rho_{20} \equiv Y$, запишем уравнения, следующие из (14): $\partial_t X = -i w Y$, $\partial_t Y = -i w X$, где $w(t) = v_{xy}(t)/2\hbar$. Эти уравнения не содержат v_z и v'_{xy} . Их решение при начальном условии $X(0) = 1$, $Y(0) = 0$, или, что то же, $c_0(0) = 1$ и $c_2(0) = 0$, есть $X(t) = \cos[W(t)]$, $Y(t) = -i \sin[W(t)]$, где

$$W(t) \equiv \int_0^t w(t') dt'. \quad (15)$$

Так как мы положили, что $w \propto v_{xy} \equiv v_x(t) - v_y(t)$ соответствует белому шуму (см. (13)), то функция $W(t)$ есть винеровский, или броуновский, процесс с дисперсией, растущей пропорционально t . Это не мешает вычислить статистические характеристики процессов X и Y , которые являются периодическими функциями случайного аргумента и, в отличие от $W(t)$, являются стационарными на достаточно больших интервалах времени.

Нас интересует процесс утери спиновой когерентности электрона, т.е. функция автокорреляции квантовомеханического среднего какой-либо проекции спина. Пусть это среднее будет $s(t) \equiv \langle S_z \rangle = \text{tr}(S_z \rho)$; оно не зависит от выбора базиса. Определив элементы редуцированной матрицы плотности из решений $X(t)$ и $Y(t)$ и восстанавливая четырёхрядную матрицу плотности ρ из редуцированной, получим при указанных начальных условиях

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \cos W & 0 & -i \sin W & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i \sin W & 0 & 1 - \cos W & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (16)$$

Поскольку здесь $\text{tr}(\rho) = \text{tr}(\rho^2) = 1$, состояние системы остаётся чистым, что естественно, так как переходы имеют место в вырожденных состояниях. Используя (16) для вычисления следа $\text{tr}(S_z \rho)$, где оператор S_z берётся в базисе ϕ , имеем

$$s(t) = \text{tr}(S_z \rho) = \frac{1}{2} \cos[W(t)] = \frac{1}{2} \cos\left(\int_0^t w(t') dt'\right). \quad (17)$$

Автокоррелятор $K \equiv \langle s(t)s(t') \rangle / (\sigma_{s(t)} \sigma_{s(t')})$, с учётом того что дисперсия σ^2 синусоидального случайного процесса (17) в силу статистических свойств w равна $1/8$, имеет вид $K = \langle \cos[W(t) - W(t + \Delta t)] \rangle + \langle \cos[W(t) + W(t + \Delta t)] \rangle \equiv k_1 + k_2$, (18)

где положено $t' \equiv t + \Delta t$, а произведение косинусов преобразовано в сумму.

Рассмотрим первое слагаемое. Представляя косинус в виде ряда Тейлора и учитывая (15), получаем

$$k_1 \equiv \langle \cos[W(t) - W(t + \Delta t)] \rangle = \left\langle \cos \left[\int_t^{t+\Delta t} w(t') dt' \right] \right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} \langle u^{2k} \rangle, \quad (19)$$

где $\langle u^{2k} \rangle$, применяя теорему Фубини, записываем как

$$\langle u^{2k} \rangle = \int \dots \int \langle w(t_1) \dots w(t_{2k}) \rangle dt_1 \dots dt_{2k}. \quad (20)$$

Все интегралы берутся в пределах от t до $t + \Delta t$. Для гауссова процесса $w(t)$ согласно [163, ур. (6); 164, с. 332, 341] коррелятор под интегралами может быть представлен в виде суммы произведений попарных корреляторов

$$\langle w(t_1) \dots w(t_{2k}) \rangle = \sum \prod \langle w(t_i) w(t_j) \rangle \dots \langle w(t_{2k-1}) w(t_{2k}) \rangle \quad (21)$$

с суммированием по всем возможным разбиениям массива $w(t_i)$, $i = 1, \dots, 2k$, на пары. Число таких разбиений $\prod_{i=1}^k (2i - 1) = (2k)! / (2^k k!)$ [165; 166, с. 13; 167, с. 41]. Обозначим n — номер разбиения. С учётом соотношения (13), т.е. $\langle v_i^*(t) v_k(t') \rangle = q \delta_{ik} \delta(t - t')$, и вещественности функций $v_i(t)$ и $w(t) = [v_x(t) - v_y(t)]/2\hbar$ попарные корреляторы в (21), обозначенные как w_{ij} , равны

$$w_{ij} \equiv \langle w(t_i) w(t_j) \rangle = \frac{1}{4\hbar^2} \langle [v_x(t_i) - v_y(t_i)] [v_x(t_j) - v_y(t_j)] \rangle = \frac{q}{2\hbar^2} \delta(t_i - t_j), \quad (22)$$

где определение q дано в (13). Подставляя (21) в (20), используя (22) и снова применяя теорему Фубини, получаем выражение

$$\langle u^{2k} \rangle = \sum_n \iint w_{12} dt_1 dt_2 \dots \iint w_{2k-1, 2k} dt_{2k-1} dt_{2k}, \quad (23)$$

в котором под знаком суммы стоит произведение k двойных интегралов. Каждый из них есть

$$\frac{q}{2\hbar^2} \iint_t^{t+\Delta t} \delta(t_i - t_j) dt_i dt_j = \frac{q}{2\hbar^2} \Delta t \quad (24)$$

и не зависит от n . Поэтому суммирование по возможным разбиениям в (23) сводится к умножению на число таких разбиений,

$$\langle u^{2k} \rangle = \frac{(2k)!}{2^k k!} \left(\frac{q}{2\hbar^2} \Delta t \right)^k.$$

Подставляя это в (19), собирая получившийся ряд в экспоненту и замечая, что второе слагаемое, k_2 , в (18), как среднее от косинуса случайной функции с нулевым первым моментом, равно нулю, можно заключить, что автокорреляция z -проекции спина электрона имеет вид

$$K = k_1 = \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{\text{hf}}}\right), \quad \tau_{\text{hf}} = \frac{4\hbar^2}{q} = \frac{4\hbar^2}{\tau_c \sigma_v^2}, \quad (25)$$

где τ_{hf} — время спиновой декогеренции по каналу СТВ.

Полезно также найти зависимость от времени средней z -проекции спина, $\langle s(t) \rangle = (1/2) \langle \cos(\int_0^t w(t') dt') \rangle$ (см. (17)), которая определяет время спиновой релаксации, а не декогеренции. Из (19) видно, что k_1 в данном случае отличается делением на два и заменой нижнего и верхнего пределов интегрирования в (19) на 0 и t соответственно. Тогда из (24) и (25) можно сразу записать $\langle s(t) \rangle = (1/2) \exp(-t/\tau_{\text{hf}})$. Таким образом, скорость декогеренции спиновой динамики и скорость спиновой релаксации — релаксации величины $\langle S_z \rangle \equiv \text{tr}(S_z \rho)$ к равновесному значению 0 — в нулевом МП одинаковы. Именно это позволяет учесть спиновую декогеренцию в уравне-

нии Лиувилля – фон Неймана (4), (5) феноменологически в виде релаксации матрицы плотности.

Скорость декогеренции в данной задаче, как видно из (25), полностью определяется спектральной плотностью q тепловых возмущений контактного СТВ. Численные оценки будут даны ниже в разделе 3.3.

Аналогичный расчёт может быть проведён для гамильтониана анизотропного СТВ с аксиальными константами a и b ,

$$\mathcal{H}_{\text{hfa}} = \hbar a [(b + \beta_x) S_x I_x + (b + \beta_y) S_y I_y + S_z I_z],$$

в котором β — случайные функции времени, $\langle \beta_i \rangle = 0$, $\langle \beta_i(t) \beta_j(t') \rangle = \sigma_\beta^2 \tau_c \delta_{ij} \delta(t - t')$. Зависящий от времени оператор возмущения в СТ-базисе имеет блочный вид и допускает переходы опять только между состояниями 0 и 2. Среднее значение z -проекции спина электрона по-прежнему имеет вид (17), где вместо w надо использовать $a(\beta_x - \beta_y)/2$. Можно показать, что время декогеренции тогда записывается как

$$\tau_{\text{hfa}} = \frac{4}{\tau_c (a \sigma_\beta)^2},$$

и при значении стандартного отклонения флуктуаций анизотропии СТВ порядка $a \sigma_\beta \sim 10$ МГц [168] оно мало отличается от времени декогеренции по каналу изотропного СТВ.

Интересно сравнить результат (25) с оценкой времени декогеренции по теории Редфилда [145]. В ней для описания релаксационных процессов вводится так называемая матрица релаксации R , такая что уравнение для матрицы плотности имеет вид

$$\partial_t \sigma_{\alpha\alpha'} = i(\alpha' - \alpha) \sigma_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \sigma_{\beta\beta'}, \quad (26)$$

где α — собственные значения гамильтониана и одновременно индексы этих значений. Гамильтониан записывается в виде $\mathcal{H} = \hbar \mathcal{H}_0 + \hbar G(t)$, где $G(t)$ — оператор возмущения, ответственный за релаксацию вследствие взаимодействия с термостатом. Редфилд показал, что уравнение Шрёдингера с таким гамильтонианом приводит к уравнению (26), если положить

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\beta' - \alpha') + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\alpha - \beta) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha} (\gamma - \alpha) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'} (\alpha' - \gamma), \quad (27)$$

где $J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega) = \int_0^\infty \langle G_{\alpha\beta}(t) G_{\alpha'\beta'}^+(t - \tau) \rangle \exp(i\omega\tau) d\tau$, величины $J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ достаточно малы, так что масштаб времён релаксации $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{-1}$ намного больше времени корреляции тепловых возмущений, и обратная величина элемента $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ аналогична времени T_2 уравнений Блоха, т.е. характеризует время спиновой декогеренции.

Сравнивая приведённый гамильтониан $\mathcal{H}$ и $\mathcal{H}_{\text{hf}}$ (12), можно видеть, что $G = V/\hbar$, собственными функциями являются синглет-триплетные состояния ϕ со спектром собственных значений триплета $\hbar a/4$ и синглета $-3\hbar a/4$. Из вида матрицы V в таком базисе следует, что переходы связывают вырожденные состояния 0 и 2, так что индексы в (27) пробегают всего пару значений, а все аргументы матриц J нулевые, так как они есть разности равных собственных значений. В данном случае

$J_{0000} = J_{2222} = -J_{0022} = -q/32\hbar^2$, $J_{2020} = J_{0202} = -q/16\hbar^2$, и подстановка в (27) показывает, что $\tau = -R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{-1} = 8\hbar^2/\tau_c \sigma_v^2$. Это время в два раза больше, чем τ_{hf} из (25). Расхождение объясняется тем, что $-R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}^{-1}$ не есть время декогеренции в точном смысле, а масштаб времени декогеренции. Чтобы рассчитать τ , надо вычислить все (в данном случае 16) элементы R , решить уравнение (26) и только затем найти автокоррелятор зависимости $\text{tr}(S_z \sigma)$ от времени. Такая громоздкая процедура неоправдана в рассматриваемых нами простых показательных случаях, и оценки декогеренции здесь и ниже опираются на прямые решения уравнений Шрёдингера.

3.2. Каналы зеемановский, спин-орбитального взаимодействия и обменный

Спиновая декогеренция происходит также вследствие других взаимодействий электронов: зеемановского, спин-орбитального и обменного.

Зеемановский канал. В нулевом внешнем МП зеемановский спиновый гамильтониан есть

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar \sum_i h_i S_i = -\frac{\gamma \hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & h \\ h^* & 0 \end{bmatrix},$$

где h_i — случайное МП на электроны, для простоты положено $h_z = 0$, и обозначено $h \equiv h_x - i h_y$. Полагаем, что $\langle h_i(t) \rangle = 0$, $\langle h_i(t) h_k(t') \rangle = q_{ze} \delta_{ik} \delta(t - t')$, где $q_{ze} = \tau_c \sigma_H^2$ — спектральная плотность случайного МП. Подстановка волновой функции вида $\Psi \equiv \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix}$ в уравнение Шрёдингера $\partial_t \Psi = -(i/\hbar) \mathcal{H}_Z \Psi$ даёт систему уравнений для компонент Ψ , $\partial_t f = i\gamma \hbar g/2$, $\partial_t g = i\gamma \hbar^* f/2$, решение которой с начальными условиями $f(0) = 1$, $g(0) = 0$ есть $f(t) = \cos(W/2)$, $g(t) = i \sin(W/2)$, где $W \equiv \gamma \int_0^t h(t') dt'$ — броуновский процесс. Отсюда квантово-механическое среднее z -проекции спина есть $s(t) = (1/2) f^* f - (1/2) g^* g = (1/2) \cos[W(t)]$. Это выражение повторяет (17), где вместо w надо подставить $\gamma \hbar$ и, соответственно, вместо (22) использовать коррелятор

$$\begin{aligned} \langle \gamma [h_x(t_i) + i h_y(t_i)] \gamma [h_x(t_j) - i h_y(t_j)] \rangle &= 2\gamma^2 q_{ze} \delta(t_i - t_j) = \\ &= \frac{q'}{2\hbar^2} \delta(t_i - t_j) \end{aligned}$$

с обозначением $q' \equiv 4\tau_c \gamma^2 \hbar^2 \sigma_H^2$. Тогда время декогеренции по зеемановскому каналу сразу следует из (25), где вместо q надо подставить q' ,

$$\tau_{ze} = \frac{4\hbar^2}{q'} = \frac{1}{\tau_c \gamma^2 \sigma_H^2}. \quad (28)$$

Заметим, что случайное МП может быть вызвано случайными колебаниями как магнитного ядра, так и другого парамагнитного центра — по механизму магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Канал СОВ. Спин-орбитальное взаимодействие является ещё одним известным источником спиновой релаксации в жидкостях и твёрдых телах. Атом вовлечён в тепловое движение в кулоновском поле ядра и соседних атомов. Электронный спин движется в электрическом поле (ЭП) и взаимодействует с ним, поскольку СОВ пропорционально ЭП, спину и импульсу электрона.

СОВ возникает в нерелятивистском пределе уравнения Дирака и приводит к тонкому расщеплению атомных спектральных линий; сверхтонкое расщепление намного

меньше. Разница между масштабами СОВ и СТВ в атоме около трёх порядков. Иллюстрация СТВ состоит во взаимодействии магнитных моментов электрона и ядра, тогда как СОВ есть взаимодействие магнитного момента электрона с МП, возникающим в его собственной системе координат при движении в ЭП ядра. Возможная вовлечённость СОВ в магнитные биологические эффекты обсуждалась в [169, 170]. СОВ обеспечивает спиновую декогеренцию за счёт его модуляции тепловыми колебаниями среды, обладающей распределённым дипольным моментом.

СОВ описывается оператором, пропорциональным спину $\mathbf{S}$, вектору ЭП $\mathbf{E}$ и импульсу электрона $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ [171, с. 151],

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S}[\mathbf{E} \times \mathbf{p}].$$

При сферической симметрии ЭП ядра этот оператор сводится к обычному виду произведения спинного и орбитального моментов электрона. Так как в конденсированном веществе сферически-симметричное поле ядра возмущается случайным ЭП со стороны соседних диполей, испытывающих тепловые смещения, оператор СОВ приобретает несферическую случайную компоненту, вызывающую декогеренцию спиновых состояний.

Для оценки возможного влияния случайного ЭП на время декогеренции рассмотрим простой случай одномерного движения электрона вдоль оси z в ЭП $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$ и, для большей общности, в МП H , направленном вдоль той же оси. Оператор СОВ в зеемановском базисе можно записать как

$$V = -\eta \begin{bmatrix} 0 & E_{xy} \\ E_{xy}^* & 0 \end{bmatrix} p_z, \quad \eta = \frac{e\hbar}{4m^2c^2}. \quad (29)$$

Здесь $E_{xy} \equiv E_y(t) + iE_x(t)$; $e = |e|$ — заряд и m — масса электрона, c — скорость света. Как и в случае корреляторов возмущений (13) из раздела СТВ, полагаем, что $\langle E_i(t) \rangle = 0$ и $\langle E_i(t)E_j(t') \rangle = q_E \delta_{ij} \delta(t - t')$, где q_E — спектральная плотность мощности флуктуаций ЭП, $q_E = \tau_c \sigma_E^2$. Уравнение движения имеет вид

$$\partial_t \Psi = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_Z + V(t)] \Psi, \\ \mathcal{H}_0 \equiv \frac{p_z^2}{2m}, \quad \mathcal{H}_Z \equiv -\varepsilon \sigma_z, \quad \varepsilon \equiv \frac{1}{2} \gamma \hbar H,$$

где $\mathcal{H}_0$ и $\mathcal{H}_Z$ — операторы свободного движения и зеемановский соответственно; σ_z — матрица Паули. Можно показать, что выкладки, аналогичные приведённым выше, дают время декогеренции

$$\tau_{\text{so}} = \frac{4\hbar^2}{q'} = \frac{\hbar^2}{4\tau_c \eta^2 p^2 \sigma_E^2}. \quad (30)$$

Время декогеренции в этом сценарии не зависит от постоянного МП, несмотря на присутствие зеемановского взаимодействия.

Время декогеренции (30) быстро падает с ростом импульса p , или с ростом углового момента, если применить этот результат к реальной молекуле. В молекулах, обладающих осевой симметрией, как гидроксил-радикал НО, заселённость состояний с ненулевым угловым моментом может быть значительной даже в жидко-

сти, что приведёт к заметной анизотропии g -фактора и быстрой спиновой декогеренции. Она происходит менее чем за 1 нс [172].

Канал обменного взаимодействия. В контексте магнитных биологических эффектов пренебрежение обменным взаимодействием электронов пары радикалов является типичным. Полагают, что оно, внося дополнительное взаимовлияние спинов, уменьшает возможный магнитный эффект. Это происходит вследствие индукции дополнительной синглет-триплетной конверсии, разрушающей тонко устроенный "симбиоз" зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. Ниже показано, что индукция синглет-триплетных переходов обменным взаимодействием не является единственной причиной, по которой обмен разрушает магнитные эффекты. Имеют место случайные осцилляции обменного взаимодействия, и они сами по себе вызывают спиновую декогеренцию — общую причину подавления магнитных РПМ-эффектов.

Обменный гамильтониан пары электронов есть (см., например, [71, с. 289])

$$\mathcal{H} = -\hbar J(1/2 + 2\mathbf{S}^1 \mathbf{S}^2),$$

где 1 — четырёхрядная единичная матрица, J — величина обменного взаимодействия в единицах частоты, меняющаяся вместе со случайно осциллирующим расстоянием между электронами. Опуская для простоты постоянную компоненту, полагаем, что $\langle J(t) \rangle = 0$, $\langle J(t)J(t') \rangle = q_{\text{ex}} \delta(t - t')$, где $q_{\text{ex}} = \tau_c \sigma_J^2$ — спектральная плотность случайных изменений обменного взаимодействия. Расчёт, аналогичный вышеприведённому, показывает, что время декогеренции по обменному каналу есть

$$\tau_{\text{ex}} = \frac{4\hbar^2}{q''} = \frac{1}{2\tau_c \sigma_J^2}. \quad (31)$$

3.3. Оценки времени декогеренции

Сверхтонкое взаимодействие. Оценка времени декогеренции по каналу СТВ (25) есть $\tau_{\text{hf}} = 4\hbar^2 / \tau_c \sigma_v^2$. Поскольку $v(t)$ в (13) — переменная компонента СТВ, равная по порядку энергии дипольного взаимодействия магнитного момента электрона и момента внешнего магнитного ядра, $v \sim \mu_B \mu_N / r^3$, расположенного поблизости на расстоянии r , то $\sigma_v^2 \sim \mu_B^2 \mu_N^2 D[r^{-3}(t)]$, где символом $D[\dots]$ обозначена дисперсия, а μ_B и μ_N — магнетоны Бора и ядерный. Введём безразмерное расстояние $x \equiv r/r_B$. Тогда $D[r^{-3}(t)] = r_B^{-6} D[x^{-3}(t)]$. Следовательно, $\sigma_v^2 \sim \mu_B^2 \mu_N^2 r_B^{-6} D$, где безразмерная величина D есть $D[x^{-3}(t)]$. Подставляя всё это в формулу для времени декогеренции, при $\tau_c \sim 100$ пс получим $\tau_{\text{hf}} \sim D^{-1} 4\hbar^2 r_B^6 / (\tau_c \mu_B^2 \mu_N^2) = 0,45 \times 10^{-6} D^{-1}$ с. Оценка D^{-1} будет приведена ниже.

Поясним выбор значения $\tau_c \sim 100$ пс — времени корреляции тепловых флуктуаций атомных групп, окружающих радикал. Размах тепловых колебаний атомных групп в белках гораздо больше, чем амплитуда колебаний атомов в твёрдых телах и жидкостях, из-за того что пептидные связи, соединяющие аминокислотные остатки, допускают повороты. Благодаря этому белковые цепи сворачиваются в глобулы и обладают гораздо меньшей жёсткостью. Соответственно, растёт время корреляции возмущений, и оно зависит от множества факторов. В [173] частотный диапазон вибраций групп

атомов в одном из распространённых белков составил 0,4 ТГц, или время корреляции ~ 1 пс. В [140] численной симуляцией РПМ с тепловыми вращательными возмущениями Тгр радикала нашли, что для заметного ориентационного магнитного эффекта время корреляции вращательных либраций должно быть порядка 100 пс. В [149] время корреляции случайных смещений Тгр радикала принималось равным 1 нс. В [174] время вращательной автокорреляции флавиновой группы в белке составило несколько наносекунд, а в [175] магнитный эффект в геоМП при времени жизни радикалов 1 мкс был достаточно велик, если время корреляции случайных вращений превышало 250 нс. Заметим, что для больших времён τ_c , сопоставимых с оцениваемым значением τ , приближение дельта-коррелированных возмущений становится недопустимым. При вышеуказанном разбросе используемых времён компромисс $\tau_c \sim 100$ пс представляется разумным.

Зеемановское взаимодействие. Оценка времени декогеренции по зеемановскому каналу $\tau_{ze} = 1/(\tau_c \gamma^2 \sigma_H^2)$ похожа на оценку по СТВ-каналу, поскольку в обоих случаях речь идёт о влиянии флуктуаций МП, порождаемых случайными колебаниями близко расположенных магнитных диполей. В данном случае речь идёт о магнитном моменте близко расположенного парамагнитного иона или электрона той же пары радикалов — моменте, создающем на расстоянии r МП порядка $H \sim \mu_B/r^3$. Это поле примерно в 1800 раз больше, чем от ядерного магнетона; поэтому декогеренция будет происходить приблизительно на шесть-семь порядков быстрее. Действительно, $\sigma_H^2 \sim \mu_B^2 D[r^{-3}(t)]$, или, с безразмерным расстоянием $x \equiv r/r_B$, $\sigma_H^2 \sim \mu_B^2 r_B^{-6} D[x^{-3}(t)]$. Так как ранее обозначено $D \equiv D[x^{-3}(t)]$, то $\sigma_H^2 \sim \mu_B^2 r_B^{-6} D$. Соответственно, $\tau_{ze} \sim D^{-1} r_B^6 / (\tau_c \gamma^2 \mu_B^2) = 8,2 \times 10^{-15} D^{-1}$ с.

Для расчёта τ_{ze} надо оценить дисперсию $D \equiv D[x^{-3}(t)]$ на основе какого-либо правдоподобного распределения значений x . Это, напомним, безразмерные расстояния, в боровских радиусах, между электроном радикала и источником возмущений. Нормальное распределение для x не подходит, так как оно допускает значения как отрицательные, так и очень большие, что не имеет физического смысла. Пусть распределение значений x построено на основе β -распределения с параметрами формы $\alpha = \beta = 4$,

$$B(x, r, \sigma) \equiv \frac{1}{2s} \text{Beta} \left[\frac{x - r + s}{2s}, \alpha, \alpha \right], \quad s \equiv \sigma \sqrt{2\alpha + 1}. \quad (32)$$

Тогда распределение симметрично относительно центра r , а форма аппроксимирует форму нормального распределения $N(x, r, \sigma)$. В отличие от нормального, распределение $B(\dots)$ при не обязывающем условии $\sigma < \mu/\sqrt{2\alpha + 1}$ имеет положительный ограниченный носитель $x \in [r - \sigma\sqrt{2\alpha + 1}, r + \sigma\sqrt{2\alpha + 1}]$, что соответствует физике и удобно для оценки вариаций случайных величин типа $1/x^3$ и $\exp(x)$. С ростом α точность аппроксимации растёт, но область допустимых значений σ сужается, поэтому для оценок выбран удобный компромисс $\alpha = 4$.

Используя законы преобразования распределений при обращении, умножении и возведении в степень, можно, зная распределение значений x , найти распределение случайной величины $1/x^3$,

$$C(x, r, \sigma) = \frac{1}{6sx^{4/3}} \text{Beta} \left[\frac{1}{2s} (x^{-1/3} - r + s), \alpha, \alpha \right],$$

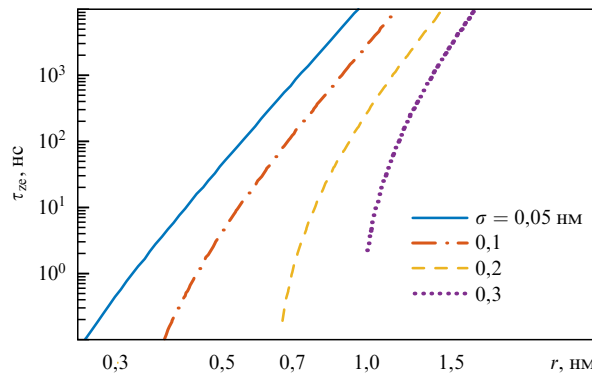


Рис. 8. Зависимость времени τ_{ze} спиновой декогеренции по зеемановскому каналу от среднего расстояния r до источника МП при нескольких значениях стандартного отклонения σ случайных колебаний r .

с носителем $[(r+s)^{-3}, (r-s)^{-3}]$. Отсюда $D = \int (x - \langle x \rangle)^2 \times C(x, r, \sigma) dx$, где пределы интегрирования соответствуют интервалу носителя. График времени спиновой декогеренции $\tau_{ze} = 8,2 \times 10^{-15} D^{-1}$ с в зависимости от расстояния r с несколькими значениями параметра σ показан на рис. 8.

Понятно, что расстояние r не может быть меньше $(2-3)\sigma$. Видно, что если $\sigma = 0,1$ нм, время декогеренции порядка 3 мкс при $r = 1$ нм, но всего 4 нс при $r = 0,5$ нм. Если σ в два раза больше, то на расстоянии 1 нм это время составляет 300 нс и 1 нс на расстоянии 0,7 нм. Из двух параметров определяющим является расстояние r . Время декогеренции быстро, быстрее чем в восьмой степени, падает с уменьшением расстояния между электроном радикала и диполем и с ростом стандартного отклонения тепловых колебаний диполя. Из-за столь резкой зависимости надёжные оценки могут быть получены только из точной динамической структуры окружения радикальных пар.

Спин-орбитальное взаимодействие. Время декогеренции по каналу СОВ (30) есть $\tau_{so} \sim \hbar^2 / (4\tau_c \eta^2 p^2 \sigma_E^2)$, где $E(t)$ — ЭП $E = d/r^3$ на электроном, созданном колеблющимся электрическим диполем d на расстоянии r , в приближении точечных диполей. Тогда $\sigma_E^2 \sim d^2 r_B^{-6} D$ и $\tau_{so} \sim D^{-1} \hbar^2 r_B^6 / (4\tau_c \eta^2 p^2 d^2)$. Далее потребуются оценки p и d . Угловой момент электрона в p -состоянии в атоме по порядку величины есть $\hbar$, откуда оценкой импульса будет $p \sim \hbar/r_B$. Дипольные моменты аминокислотных остатков в основном от 1,5 до 3 Д [176], а дипольные моменты простых молекул и распространённых валентных связей в белках приблизительно от 0,5 до 3 Д [177, с. 9–59]; для молекулы воды — 1,83 Д. Напомним, что Д — единица измерения электрического дипольного момента, равная моменту электрона на расстоянии 1 Å. Молекулы воды могут присутствовать в активных сайтах ферментов, где происходят процессы переноса электрона, часто сопровождаемые возникновением промежуточных пар радикалов. Возьмём для оценок дипольный момент в 1 Д, т.е. $d \sim 2r_B e$; e — абсолютная величина заряда электрона. Используя все эти соотношения и оценки, а также значение η из (29) и равенство $\mu_B = e\hbar/(2mc)$, получим $\tau_{so} \sim D^{-1} \hbar^2 r_B^6 / (16\tau_c \mu_B^4) = 2,1 \times 10^{-15} D^{-1}$ с.

Такое время декогеренции — наименьшее из выше-рассмотренных. Однако из (30) видно, что электрон после рождения пары должен обладать ненулевым орбитальным моментом, иначе время декогеренции беско-

нечно велико. Ввиду большого размера молекул флавина и триптофановых аминокислотных остатков, образующих электронные радикалы, и вовлечённости в их фотоили термоионизацию процессов различной природы наиболее вероятно появление нескомпенсированных электронов в s -состоянии с нулевым орбитальным моментом и, возможно, с незначительной примесью состояний с $l \neq 0$. Анизотропия g -фактора, возникающая при вырождении уровней с ненулевыми l , в органических радикалах мало отличается от изотропного значения [124]. Обычная ширина линий ЭПР таких радикалов в белках порядка 1 мТл в МП несколько Тл говорит о низкой анизотропии g -фактора [178, с. 36], не более 10^{-3} , что означает столь же малую относительную заселённость состояний с ненулевыми l . В силу (30) это приведёт к увеличению времени когерентности на много порядков. Вероятно, в рассматриваемых условиях канал СОВ не превосходит зеемановский по эффективности разрушения когерентности.

Обменное взаимодействие. Обменное взаимодействие электронов — часть кулоновского взаимодействия — определяется перекрытием их экспоненциально спадающих волновых функций. Таковы, например, радиальные функции основного состояния электрона в атоме водорода. Для пары атомов водорода интеграл перекрытия волновых функций, центрированных на расстоянии r , быстро спадает, приблизительно как $\exp(-\kappa r^{5/3})$, где κ — константа. В диамагнитной белковой среде взаимодействие электронов радикалов спадает медленнее, они способны туннелировать по ковалентным и водородным связям [179] на расстояния до 3 нм [180]. Основываясь на этих данных, авторы [89] оценили величину обменного взаимодействия флавин-триптофановых радикалов в белке криптохроме в зависимости от межрадикального расстояния, $J(r) \sim J_0 \exp(-\kappa r)$, $\kappa \sim 14 \text{ нм}^{-1}$, $J_0 \sim 8 \times 10^{13} \text{ мкТл}$. Тогда, зная дисперсию случайных изменений r , можно оценить дисперсию величины обменного взаимодействия $\sigma_J^2(r, \sigma_r)$ и время спиновой декогеренции (31), $\tau_{\text{ex}} = 1/(2\tau_c \sigma_J^2)$.

Амплитуда вибраций радикала в криптохроме CRY3 была оценена в [139] методом молекулярной динамики и составила около 0,1 нм. Если распределение значений r — это аппроксимация нормального распределения $N(r, \sigma_r)$ сдвинутым и масштабированным β -распределением $B(r, \sigma_r)$ (32), то при флуктуациях r около среднего значения 1,9 нм (расстояние между радикалами финальной пары FAD–Trp) со стандартным отклонением $\sigma_r = 0,1 \text{ нм}$ девиация σ_J составляет 890 мкТл, или $1,6 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ в единицах частоты; $J(1,9 \text{ нм}) = 0,22 \text{ мТл}$. Отсюда время декогеренции $\tau_{\text{ex}} \sim 200 \text{ нс}$. Однако при несколько больших случайных отклонениях с $\sigma_r = 0,15 \text{ нм}$ время декогеренции падает до 10 нс.

Приведённые оценки ненадёжны вследствие малой определённости констант J_0 и κ [90] и из-за сильной зависимости σ_J от r и σ_r . Так, уже при 1%-ном изменении r величина σ_J может измениться на десятки процентов. Здесь значительную роль играют скорее редкие большие флуктуации r , когда всего одного события сближения достаточно, чтобы электроны потеряли спиновую когерентность. Поскольку амплитуды смещений групп атомов в белках могут быть весьма большими, до 1 нм [173], случайные сближения электронной пары на расстояния в доли нанометров вполне правдоподобны. Возможная роль таких событий в РПМ пока остаётся неизученной.

Таким образом, время спиновой декогеренции, фактически определяющее возникновение заметного магнитного эффекта, чрезвычайно сильно зависит от расстояния между электронами пары, так что его небольшое изменение может быть решающим фактором существования магнитного эффекта. В этих условиях теоретические оценки становятся ненадёжными, и опираться имеет смысл только на экспериментальные данные по магнитным эффектам, напрямую зависимым от τ . Такие данные, даже в том случае, когда они касаются белков криптохромов *in vitro* [40] с межрадикальным расстоянием до 2–3 нм, показывают лишь незначительные эффекты уровня 2 % мТл $^{-1}$ и тем самым свидетельствуют о времени спиновой декогеренции, на порядки меньшем микросекунды.

Общие замечания. Стоит иметь в виду, что истинное время спиновой декогеренции может быть ещё существенно меньше приведённых оценок по нескольким причинам. Время декогеренции падает обратно пропорционально числу электрических и магнитных диполей, окружающих электрон радикала, поскольку дисперсии их полей складываются. Так, в [98] СТВ-взаимодействие пары электронов уже с несколькими близлежащими ядрами влекло псевдослучайную динамику и, как следствие, быструю спиновую декогеренцию. Кроме того, спиновую декогеренцию испытывают независимо оба радикала пары, поэтому их взаимная расфазировка, которая и влияет на магнитный эффект, происходит раза в два быстрее.

Пары радикалов возникают не только в криптохромах и фотолиазах, но и в фермент-субстратных комплексах, так как в активном центре фермента идёт окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся переносом электрона [128]. Для всех рассмотренных каналов декогеренции имеется сильная зависимость τ от дистанции до источника возмущений и амплитуды его флуктуаций. Поскольку устройство активных сайтов ферментов таково, что предусматривает близкие контакты реагирующих пептидов, аминокислот и белков при относительно малой скорости собственно химических актов, то быстрая спиновая декогеренция в них выглядит правдоподобной. Размер радикальной пары, возникающей в активном сайте фермента, может быть значительно меньше 2 нм. Например, для электронов на расстоянии 1,2 нм с амплитудой вибраций 0,01 нм только обменное взаимодействие с параметрами, указанными в предыдущем разделе, дало бы время декогеренции порядка 100 пс. РПМ-эффект, согласно соотношению $\gamma H \tau \sim 1$, мог бы тогда наблюдаться в МП, превосходящем геоМП более чем в 1000 раз. Это соответствует обычно используемым значениям МП для наблюдения РПМ-эффектов в ферментных реакциях *in vitro* (см., например, [15, 181]). Добавим ещё, что увеличение скорости спиновой декогеренции происходит при синергическом одновременном действии нескольких каналов декогеренции.

В [100] предложен ещё один источник декогеренции в РПМ — сама химическая реакция, представленная оператором. Отождествление прерывного химического процесса с непрерывным квантовым измерением контринтуитивно, хотя представление об атомарных событиях обмена энергией как о квантовых коллапсах имеет основания [182; 183, с. 197]. Такой подход, возможно, даёт расширенное толкование квантовых РПМ-процессов, но

не способствует принятию гипотезы медленной спиновой релаксации в магниточувствительных белках. В частности, показано в [94], что учёт данного канала спиновой декогеренции приводит не к уменьшению, а к увеличению в два раза скорости редукции недиагональных элементов матрицы плотности, а это означает ускорение релаксации квантовой когерентности.

Ясно, что в любом случае не является обоснованной гипотеза о микросекундных и более временах спиновой релаксации в оценках РПМ-эффектов в белках — гипотеза, часто принимаемая по умолчанию для объяснения магнитных биологических эффектов слабого МП. Нужны оценки с учётом динамической структуры конкретных ферментов, поскольку рентгенография даёт структуру белков в их кристаллическом, а не функциональном состоянии.

Таким образом, имеются основания полагать, что в отсутствие МП или в МП менее геоМП время спиновой декогеренции радикалов в белковых средах может быть менее 10 нс по порядку величины. Ввиду отсутствия экспериментальных фактов, подтверждающих микросекундные времена спиновой декогеренции электронов радикалов в белках, и, наоборот, присутствия фактов, согласующихся с предположением о наносекундных временах, — по крайней мере в активных центрах ферментов — имеет смысл в оценке ожидаемых неспецифических магнитных эффектов использовать наносекундный диапазон τ .

4. Обсуждение

4.1. Зависимость РПМ-эффекта от скоростей химической кинетики и спиновой релаксации

Параметр s в (11) есть $s \equiv k/g = \kappa\tau$. Судя по совокупности экспериментальных данных и оценок, правдоподобные значения времени релаксации τ не превышают 100 нс, а скорости химической кинетики долгоживущих радикалов в белках $\kappa \lesssim 1 \text{ мкс}^{-1}$. Будем полагать поэтому, что $s \lesssim 0,1$, т.е. s — малый параметр. Тогда функция $M_a(h, \theta, s) = h^2 s (\theta^2 - 1,25^2) / 5$ является аппроксимацией (11) при $h < 0,1$ и $s < 0,1$, где в разложении M членами $O(h^2 s^2)$ и $O(h^4 s)$ пренебрежено. Эта функция нигде в диапазоне $1,25 \leq \theta \leq 10$, т.е. в области Е магнитофизиологических эффектов на рис. 4а, не отклоняется от (11) более

чем на 4 % в логарифмическом масштабе. Приведём для удобства её полноразмерный вид, используя обозначения (3),

$$M_a(H, \kappa, \tau) = \frac{1}{5} \gamma^2 H^2 \kappa \tau \left[\frac{\tau^2}{(1 + \kappa\tau)^2} - \frac{1,25^2}{a^2} \right], \quad (33)$$

где a — константа изотропного СТВ и все величины даны в системе Гаусса. Область применимости формулы (33) по величине МП есть $H \lesssim H_{\text{geo}}$. Другое ограничение — по значениям скоростей кинетики и релаксации, $\kappa\tau \lesssim 0,1$ и $\kappa + 1/\tau < a/1,25$; в данной области справедливо разложение и магнитный эффект (33) остаётся положительным. На рисунке 9а показана зависимость $M_a(H, \kappa, \tau)$ от τ при нескольких значениях κ . Видно хорошее соответствие исходной функции и её аппроксимации. Величина РПМ-эффекта с уменьшением τ падает приблизительно как τ^3 . Если важна точность аппроксимации максимальных (уровня $10^{-3} - 10^{-2}$) из этих малых эффектов, то справедливо ещё более простое соотношение $M_{\text{ар}} \approx 0,2(\gamma H \tau)^2 \kappa \tau / (1 + \kappa\tau)^4$ (рис. 9б).

Квадратичный по H эффект в области малых МП до 1 мТл наблюдали экспериментально, например, в [61, 184–188] и оценивали теоретически, например, в [153, 189–191]. Аналитической зависимости РПМ-эффекта от времени спиновой декогеренции τ ранее предложено не было; здесь она получена в виде (11), (33).

4.2. Эффект гипомангнитного поля

В последнее время растёт внимание к биологическим эффектам гипомангнитного поля (гипоМП), точнее к эффектам, инициируемым подавлением естественного геоМП на один–два и более порядков. Интерес понятен, — в нулевом МП происходят качественные изменения квантовой динамики магнитных моментов *всех* микрочастиц, которые им обладают. В нулевом поле имеется больше шансов наблюдать трудно воспроизводимые магнитные биологические явления.

Организмы на Земле эволюционировали в геоМП, значит, его отсутствие может вызывать нарушения в нормальном функционировании организмов. Подавление геоМП в лабораторных условиях сопровождается изменениями биохимических показателей и поведения самых разных организмов: от бактерий и грибов до млекопитающих и человека (см., например, [55, 192, 193]). В дальнем космическом полёте и в будущих мис-

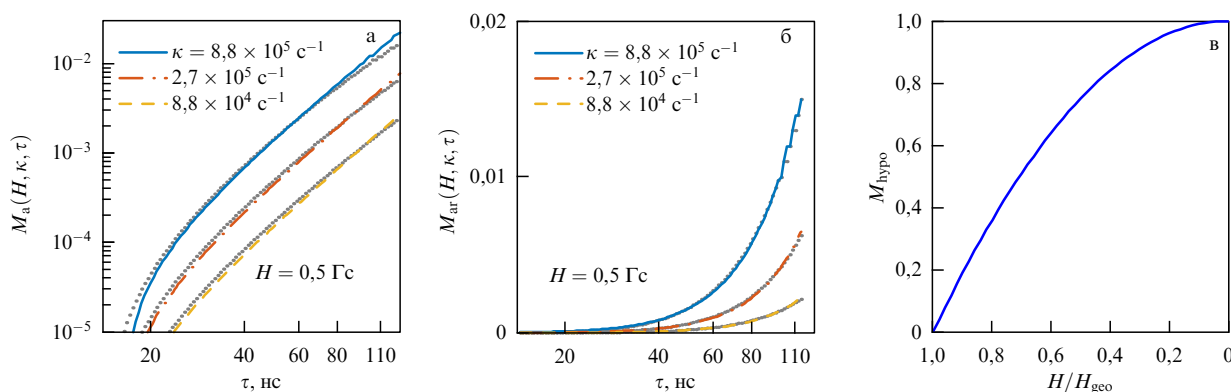


Рис. 9. (а) Зависимость $M_a(H, \kappa, \tau)$ от τ при нескольких значениях κ , рассчитанная по формуле (33). Пунктиром показан расчёт с теми же значениями параметров с использованием формулы (11) для M . (б) То же по формуле для $M_{\text{ар}}$. (в) Гипомангнитный эффект — относительный эффект при снижении МП от геоМП до нуля.

сиях на Луну и Марс космонавты будут находиться в условиях гипомП. Это сопряжено с дополнительным риском. Действие на организмы МП, ослабленных по сравнению с геоМП, — одно из направлений космической медицины [194].

Гипомагнитный эффект удобно определить так, чтобы он равнялся нулю в геоМП и единице в нулевом МП. Тогда, при его обусловленности РПМ-процессом, из (33) сразу следует: $M_{\text{гипо}} = 1 - (H/H_{\text{geo}})^2$, где H_{geo} — величина геоМП (рис. 9в). Данный относительный эффект имеет смысл, когда абсолютный достаточно велик в сравнении с естественным разбросом биологических переменных. $M_{\text{гипо}}$, как и M , — это лишь изменения интегральных компонент матрицы плотности радикальной пары. Вследствие дальнейшей нелинейной трансдукции сигнала на уровень наблюдений экспериментальные МП-зависимости могут значительно отличаться.

Таким образом, магнитный эффект (33) спадает с уменьшением МП как H^2 и с уменьшением времени релаксации очень быстро, как τ^3 , оставаясь незначительным во всём 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.

4.3. Влияние радиочастотных магнитных полей

Для экспериментального доказательства вовлечённости квантового химического РПМ-компас в магнитную навигацию животных используют дополнительное к геоМП высокочастотное МП, охватывающее пространство пребывания животных [195–199], или поле небольшого излучателя, закрепляемого на голове животного [197, 200]. Предполагалось, что МП с частотой, близкой к резонансной, будет вызывать квантовые переходы в зеемановских состояниях радикальных пар в криптохромах сетчатки глаза, что нарушит работоспособность РПМ и, значит, подтвердит его вовлечённость в магниторецепцию. Имеется сходство с одним из методов наблюдения магнитного резонанса — по выходу химической реакции (RYDMR) [201, 202]. Только в случае РПМ в биологии резонанс должен обнаруживать себя в изменении биологической переменной.

В оценке этого эффекта значение имеют, помимо частоты дополнительного МП, его амплитуда, а также время спиновой декогеренции. В [157] исследование вклада радиочастотного МП в магнитный РПМ-эффект проведено на основе уравнения Лиувилля – фон Неймана (4) с зеемановским гамильтонианом и с использованием обозначений (3). МП было направлено по оси z и включало перпендикулярную переменную компоненту: $\mathbf{H} \equiv h[\varepsilon \cos(\omega t), \varepsilon \sin(\omega t), 1]$, где ε и ω — её относительная амплитуда и частота. Относительный магнитный эффект в переменном МП в такой системе был получен в виде лоренцевского резонансного контура,

$$\tilde{M}(h, \varepsilon, \omega, g) = \frac{\varepsilon^2 h^2}{g^2 + \varepsilon^2 h^2 + (\omega - h)^2},$$

шириной порядка $\sqrt{g^2 + \varepsilon^2 h^2}$. В малом поле, $\varepsilon \ll 1$, ширина резонанса есть g или, в силу (3), $1/\tau$ в единицах с^{-1} , — хорошо известный результат (см., например, [111; 203, с. 15]). Было показано, что даже в условиях,

способствующих наблюдению магнитного резонансного эффекта, при точном резонансе в двухуровневой системе в отсутствие химической кинетики и взаимодействий, отличных от зеемановского, изменения, вносимые в населённость квантовых уровней такой идеализированной системы при возмущениях, как в вышеуказанных экспериментах, незначительны, менее 10^{-5} , и не могут нарушить закономерности РПМ. Эта оценка была получена при большом времени спиновой релаксации 1 мкс ($g \approx 0,01$). При правдоподобных временах декогеренции в белках 3–30 нс эффекты радиочастотного МП в указанных экспериментах исчезающе малы.

Интересно, что вывод о невлинии малых радиочастотных полей на РПМ-эффект сделан в [50] на основании численных расчётов даже в отсутствие как кинетики, так и спиновой декогеренции. Ещё раньше в терминах блоховских времён релаксации $T_{1,2}$ было показано, что объяснение наблюдаемого влияния радиочастотных МП на магнитную ориентацию животных в рамках теории ЭПР потребовало бы невероятного времени электронной спиновой релаксации в 1 с [204].

Таким образом, наблюдавшийся во всех выше цитированных экспериментах сбой магнитной ориентационной способности животных в очень малых переменных МП вряд ли связан с РПМ. Такая связь была бы возможна, если только предположить какое-то дальнейшее усиление столь малого первичного сигнала РПМ, причём только в том случае, когда этот первичный сигнал достигает обычных для РПМ значений $10^{-4} - 10^{-3}$. Также неизученным остаётся возможное влияние на ориентационную способность со стороны электрической компоненты радиочастотного поля.

4.4. Нужна ли квантовая запутанность в РПМ?

В настоящее время интенсивно изучают фундаментальное свойство составных квантовых систем находиться в так называемых запутанных состояниях, когда имеется необъяснимая корреляция частей системы [205]. Данное свойство, лежащее в основе знаменитого парадокса ЭПР [206], находит сегодня применение в квантовой криптографии, квантовых вычислениях и квантовой микроскопии [207–211].

Предполагали, что ранее неучтённый в магнитобиологии ресурс квантовой запутанности мог бы снять противоречия РПМ. Является ли запутанность начального состояния существенным фактором в объяснении РПМ-эффектов, обсуждается в [33]. Авторы аргументируют, что не является, однако косвенно, без количественного расчёта запутанности смешанных состояний. В [97] количественно оценена запутанность эволюционирующей матрицы плотности в модели РПМ, но связь запутанности начального состояния с РПМ-эффектом не обсуждается. В [35] исследовали эволюцию запутанности электрон-ядерной системы относительно синглетного по электронам начального состояния, однако в упрощённой РПМ-модели без учёта тепловой релаксации и химической кинетики. Разные меры запутанности в отношении РПМ рассматривали в [34, 101, 212].

Ниже проведена количественная оценка запутанности и представлены корреляционные связи между чистотой и запутанностью начального состояния, с одной стороны, и величиной возникающего магнитного эффекта, с другой, в РПМ-модели со спиновой релаксацией и химической кинетикой.

Запутанное состояние составной системы, в отличие от незапутанного, или сепарабельного, не допускает записи волновой функции системы в виде произведения волновых функций частей (см., например, [76, с. 80]). Единой меры запутанности квантовых состояний систем нет, поскольку запутанность — это явление, обладающее разными свойствами [213]. Соответственно, предложены разные меры запутанности как для чистых, так и для смешанных состояний [214, 215]. Напомним, что чистое состояние есть суперпозиция собственных состояний, а матрица плотности смешанного состояния есть линейная комбинация матриц плотности чистых состояний с весами-вероятностями.

Запутанность квантовых состояний определяют, в частности, на основе энтропии фон Неймана — $\text{tr}(\rho \ln \rho)$ — положительной величины, равной нулю для сепарабельных состояний. Запутанность чистых состояний составной системы есть тогда энтропия любой из её частей (см., например, [215]). Для смешанных состояний единого определения не существует. Если речь идёт о чистых состояниях системы АВ, т.е. о векторе состояния системы, то запутанность определяется через отрицание сепарабельности, которая в данном случае сводится к возможности представления состояния системы в виде тензорного произведения векторов состояний частей А и В. Если же речь идёт о смешанных состояниях, представимых лишь матрицей плотности, то определение запутанности усложняется. В последнем случае состояние системы считают запутанным [216], если его матрица плотности непредставима в виде комбинации возможных тензорных произведений матриц плотности частей, т.е. в виде $\rho_{AB} = \sum_i p_i \rho_A^i \otimes \rho_B^i$, $\sum p_i = 1$. Это более общее определение сепарабельности связывает её с возможностью факторизации не наблюдаемой матрицы плотности, а ожидаемых значений результатов измерений наблюдаемых в частях А и В. Число членов суммы ограничено квадратом размерности гильбертова пространства системы [214].

В [217] в качестве меры запутанности смешанного состояния предложена относительная энтропия запутанности (relative entropy of entanglement). Это минимальное "расстояние" от запутанного состояния ρ до сепарабельного ρ' , — минимальное на подмножестве сепарабельных состояний ρ' . В качестве расстояния использована относительная энтропия фон Неймана $S_{\text{rel}}(\rho|\rho') \equiv \text{tr}(\rho \ln \rho - \rho \ln \rho')$. Если матрицы плотности представимы в виде спектральных разложений по проекторам на собственные состояния, $\rho = \sum_i r_i |i\rangle\langle i|$ и $\rho' = \sum_j s_j |j\rangle\langle j|$, то относительная энтропия запутанности есть [218, с. 109]

$$S_{\text{rel}}(\rho|\rho') = \sum_i r_i \left[\ln r_i - \sum_j P_{ij} \ln s_j \right], \quad P_{ij} \equiv \langle i|j\rangle\langle j|i \rangle, \quad (34)$$

где полагается $0 \ln 0 \equiv 0$. Всегда $S_{\text{rel}} \geq 0$; видно, что $S_{\text{rel}} = 0$ при $\rho = \rho'$. Мера (34) применена ниже для расчёта запутанности.

Уравнение (5) описывает эволюцию составной системы, в которую входит пара электронов и магнитное ядро. Поскольку было принято, что начальное состояние электронов всегда синглетное, то спины пары электронов — это одна часть системы, а спин магнитного ядра — вторая часть. Тогда, вообще говоря, начальная матрица ρ_0 системы из спинов электронов и спина ядра в произвольном состоянии может быть построена по-раз-

ному. Приведённый выше выбор $\rho_0 = P/\text{tr}(P)$, где P — проектор на синглетное, т.е. антисимметричное с нулевым суммарным спином электронов, состояние, отвечает полностью неопределённому состоянию ядерного спина. Однако магнитный эффект в рассматриваемой модели РПМ зависит от того, в каком состоянии находился ядерный спин в начальный момент времени, — синглетное состояние пары электронов антисимметрично относительно их перестановки, но только первый электрон испытывает действие сверхтонкого поля ядра.

Пусть $|\sigma_\uparrow\rangle \equiv |\sigma\rangle \otimes |\uparrow\rangle$ и $|\sigma_\downarrow\rangle \equiv |\sigma\rangle \otimes |\downarrow\rangle$ — состояния системы, отвечающие синглетному состоянию электронов $|\sigma\rangle$ и разным проекциям спина ядра. Это сепарабельные состояния, так как они есть произведения спиновых функций частей. Используемая при вычислении (7) начальная матрица плотности в таких обозначениях имеет вид $\rho_0 = |\sigma_\uparrow\rangle\langle\sigma_\uparrow|/2 + |\sigma_\downarrow\rangle\langle\sigma_\downarrow|/2$, что отвечает состоянию системы, максимально смешанному и максимально запутанному по состояниям спина ядра. Но начальное состояние спина ядра неизвестно, и магнитный эффект мог бы зависеть как от чистоты, так и от запутанности ρ_0 .

Матрица плотности начального состояния общего вида различной степени чистоты и запутанности строится следующим образом. Запишем сначала нормированное состояние $\psi(b, \phi) = b|\sigma_\uparrow\rangle + \exp(i\phi)\sqrt{1-b^2}|\sigma_\downarrow\rangle$, где области определения действительных параметров есть $b \in [0, 1]$ и $\phi \in [0, 2\pi)$. Это чистое запутанное состояние. Его матрица плотности есть $\rho_{\text{pur}}(b, \phi) = \psi(b, \phi)\psi^\dagger(b, \phi)$. Теперь создадим матрицу плотности произвольной смеси таких чистых состояний,

$$\rho_{\text{mix}}(a, b_1, \phi_1, b_2, \phi_2) = a\rho_{\text{pur}}(b_1, \phi_1) + (1-a)\rho_{\text{pur}}(b_2, \phi_2), \quad (35)$$

где $a \in [0, 1]$ — действительная константа. Это общего вида матрица плотности синглетного по электронам состояния с произвольной относительно спина ядра чистотой и запутанностью, задаваемыми пятью параметрами.

Нетрудно найти, что чистота данного состояния, определяемая следом квадрата матрицы плотности, $\text{pur} \equiv \text{tr}(\rho_{\text{mix}}^2)$, находится в интервале от 1/2 до 1; значение 1 соответствует чистому состоянию,

$$\text{pur}(a, b_1, \phi_1, b_2, \phi_2) = 1 - 2a(1-a) \left[b_1^2 - 2b_1^2b_2^2 + b_2^2 - 2b_1b_2\sqrt{1-b_1^2}\sqrt{1-b_2^2} \cos(\phi_1 - \phi_2) \right]. \quad (36)$$

Чистое состояние, как видно из (35), (36), имеет место, когда $a = 0$ или $a = 1$, или если одновременно $b_1 = b_2$ и $\phi_1 = \phi_2$. Оценка запутанности $E(\rho_{\text{mix}})$, как сказано выше, находится из относительной энтропии (34) путём её минимизации на множестве сепарабельных состояний,

$$E(\rho_{\text{mix}}) \equiv \min_{\{\rho_{\text{sep}}\}} S_{\text{rel}}(\rho_{\text{mix}}|\rho_{\text{sep}}). \quad (37)$$

Матрица плотности какого-либо сепарабельного начального состояния ρ_{sep} отличается от ρ_{mix} . Это тензорное произведение $\rho_{\text{sep}} \equiv \rho_e \otimes \rho_n$, где $\rho_e \equiv |\sigma\rangle\langle\sigma|$ — матрица плотности всегда по условию синглетного состояния электронной пары, а ρ_n — матрица плотности общего вида смешанного состояния спина ядра. Последняя строится из смеси суперпозиций собственных состояний

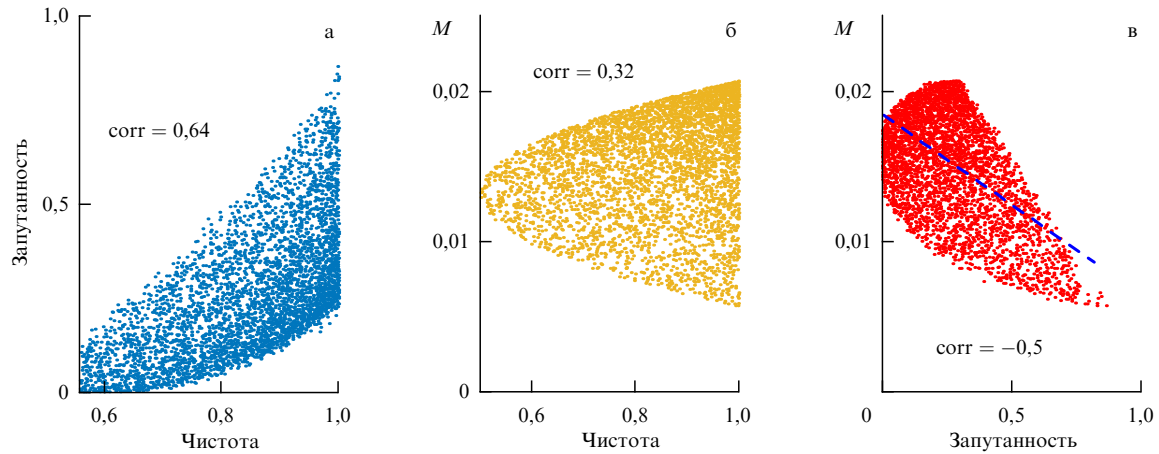


Рис. 10. Корреляции между чистотой и запутанностью начальной матрицы плотности (а), между чистотой и величиной магнитного РПМ-эффекта при $h = 0,1$, $g = 0,1$, $k = 0,01$ (б) и между запутанностью и величиной магнитного эффекта (в). Показаны значения коэффициента корреляции и линейная регрессия штриховой линией для диаграммы (в).

спина ядра $\xi(b, \phi) = b|\uparrow\rangle + \exp(i\phi)\sqrt{1-b^2}|\downarrow\rangle$, так что, обозначая $\rho_\xi(b, \phi) \equiv \xi(b, \phi)\xi^\dagger(b, \phi)$, получаем

$$\rho_{\text{sep}}(a, b_1, \phi_1, b_2, \phi_2) \equiv \rho_e \otimes [a\rho_\xi(b_1, \phi_1) + (1-a)\rho_\xi(b_2, \phi_2)],$$

где для параметров использованы те же, что и выше, обозначения и те же носители. Наконец, из разных матриц ρ_{sep} — в нашем случае их 64 — строится их выпуклая комбинация со случайными коэффициентами. Это и есть сепарабельное состояние ρ_{sep} общего вида, использованное для расчётов в (37). Из-за громоздкости матриц ρ_{mix} и ρ_{sep} они здесь не приведены.

Варьируя параметры матрицы сепарабельного состояния, можно численно определить запутанность каждой конкретной матрицы ρ_{mix} . Выбором значений параметров ρ_{mix} случайным образом, были сгенерированы 5000 начальных матриц плотности $\rho_0 \leftarrow \rho_{\text{mix}}$, определены их чистота (36) и запутанность (37), а также рассчитаны (численно, поскольку формула (11) выведена для ρ_0 , максимально смешанного по спину ядра) значения соответствующих магнитных эффектов. Имеется ли корреляция между ними?

На рисунке 10 показаны результаты расчётов. Видно, что коррелируют все величины. Видно также, что чистота и запутанность, хотя и коррелируют, являются независимыми характеристиками квантового состояния. Отрицательная корреляция, $-0,5$, имеется между запутанностью и величиной РПМ-эффекта. Максимальные эффекты могут появляться при чистых начальных состояниях с промежуточной запутанностью $1/4$.

Рост электрон-ядерной запутанности сопровождается в среднем, как видно, уменьшением эффекта. Однако это лишь корреляционная связь. Затруднительно было бы говорить о зависимости магнитного эффекта от запутанности. Запутанность — сложная нелинейная функция квантового состояния, параметризуемая несколькими параметрами. Но не наоборот, — квантовое состояние не есть функция запутанности. При заданной величине запутанности состояние системы не определено, даже если известна и чистота. Зная величину E , невозможно вычислить значения параметров состояния, что было бы необходимо для расчёта РПМ-эффекта. Здесь запутанность является всего лишь эпифеноменом

магнитного эффекта, в отличие от области квантовых вычислений, где ею можно управлять и где она является полезным ресурсом. Таким образом, ответить на вопрос, вынесенный в название раздела, можно однозначно. Квантовая запутанность не является фактором, полезным в изучении РПМ-эффектов. Важна обычная квантовая когерентность, обеспечивающая согласованную спиновую динамику, а значит, и магнитный эффект.

Роль запутанности начального электронного состояния обсуждали в [159]. Здесь оно выбрано синглетным, $\rho_e \equiv |\sigma\rangle\langle\sigma|$, т.е. максимально запутанным. Мы дополнительно провели численное решение (5) с разными комбинациями триплетных по электронам начальных состояний. Величина РПМ-эффекта действительно зависит от параметров состояния вплоть до изменения знака эффекта, однако ничего качественно нового в сравнении со случаем синглетного состояния не найдено. В [212] изучали влияние запутанности триплетного электронного начального состояния на чувствительность химического компаса и нашли, что запутанность не является полезной концепцией.

В литературе обсуждают и другой аспект квантовой когерентности в РМП — квантовый эффект Зенона. Эффект возникает, когда квантовая система стартует из одного из собственных состояний какого-либо оператора наблюдаемой физической величины. Периодические измерения данной величины прерывают унитарную эволюцию системы и возвращают её в ближайшее собственное состояние, т.е. исходное, с большой вероятностью. Если измерения проводить достаточно часто, то унитарная эволюция как бы "останавливается". В отношении РПМ квантовый эффект Зенона рассматривают в предположении, что химическая реакция обладает свойствами непрерывного квантового измерения, вызывающего декогеренцию. При таком подходе меняется вид оператора $-(1/2)\{kP + k'P', \rho\}$ химической реакции в уравнении Лиувилля–фон Неймана [100]. Но это не меняет величины РПМ-эффекта, который даже при микросекундном масштабе релевантных характеристических времён остаётся очень малым. Скорость декогеренции также меняется мало [94]. Авторы [151] показывают, что эффект Зенона имеет место и со стандартным оператором химической реакции, и его модификация не обоснована.

Как показано в [157], при реалистичных значениях параметров РПМ-модели эффект Зенона невозможен. Кроме того, эффект Зенона состоит в остановке квантовой эволюции, СТ-переходов в частности. Но последнее противоречит РПМ, необходимым условием работоспособности которого как раз является СТ-эволюция. В целом эта тема несущественна для решения физической проблемы магнитной биологии.

4.5. Есть ли конкурирующие механизмы?

Если положить время спиновой декогеренции большим, порядка 1 мкс, т.е. $g \sim k \sim 0,01$, то $\theta \sim 50$ и $s \sim 1$, что в геоМП $h = 0,1$ даёт, согласно (10), относительный эффект $M \sim 25\%$. Это выглядит достаточным для работы химического квантового компаса и, следовательно, для объяснения магнитной ориентационной способности животных. Однако если МП меняется на 100 нТл, т.е. $\Delta h \sim 2 \times 10^{-3}$, то M меняется всего на 0,1 %. Значит, даже при неправдоподобно большом времени спиновой декогеренции РПМ не в состоянии объяснить специфическую чувствительность некоторых сезонно мигрирующих видов, обладающих специальными магниторецепторами, к геомагнитным вариациям МП на уровне десятков нТл. Нет объяснения и множественно наблюдающимся биологическим эффектам геомагнитных возмущений на человека и другие организмы (см., например, [219–222]). При правдоподобных же временах декогеренции в 3–30 нс эффект не превышает долей процента и в геоМП. Кажется, что малость первичного РПМ-эффекта M (10) могла бы быть скомпенсирована последующим усилительным процессом. Например, такой процесс в виде биополимерной рибосомальной трансляции белка предложен в [223]. Чувствительность может быть усилена на два-три порядка включением спин-коррелированных радикальных пар в работу биополимерных ферментов, в частности рибосомальных. При этом первичный сигнал МП преобразуется в рост количества неправильно свёрнутых нефункциональных и часто токсичных белковых глобул, что создаёт дополнительную нагрузку на защитные функции организма и сказывается на скорости и безошибочности когнитивных процессов. Однако M в (10) — абстрактная величина, введённая для удобства анализа. Реальной же физической переменной является интегральный продукт реакции $1 - M$ — относительная величина, равная единице в отсутствие МП и почти не меняющаяся в геоМП. Очевидно, усиление сигнала в таком виде не имеет смысла, так как результирующий относительный эффект остаётся малым.

Неудовлетворённость впечатляюще малой отзывчивостью РПМ к слабым МП сопровождается поиском других механизмов, которые были бы более чувствительны. Сразу же отметим, что много предложенных механизмов: основанных на силе Лоренца, на циклотронном, параметрическом и магнитном резонансах, на магнитной индукции, прямом действии МП на молекулы с высокой реакционной способностью и др., — представляют на сегодня лишь исторический интерес [224]. В частности, в отличие от триплетного основного состояния молекулярного кислорода, его синглетная форма с наименьшей энергией, называемая синглетным кислородом, обладает высокой реакционной способностью и может повреждать биополимеры. По этой причине предполагали иногда, что МП могло бы влиять на организм,

непосредственно возбуждая синглет-триплетные переходы и повышая концентрацию синглетного кислорода. Однако разность энергий синглетного и триплетных состояний молекулы O_2 на много порядков больше, чем у пары радикалов в белках, так что прямого влияния на синглетный кислород слабое МП не оказывает.

Отклик организмов на МП вообще подразумевает его необходимое действие на магнитные моменты атомов и молекул. Поэтому разрабатывались механизмы влияния МП на абстрактные одиночные магнитные моменты [225], на индуцированные магнитные моменты при вращении молекулярных групп внутри биофизических структур [55, 226], а также на магнитные моменты ядер [227, 228].

4.5.1. Одиночный магнитный момент. Помимо специфических эффектов магниторецепции, существуют неспецифические эффекты — эпифеномен жизнедеятельности в геоМП. Среди их свойств — чувствительность к реверсу МП и частотная селективность. РПМ не объясняет такие свойства. Многие исследования показывают несовместимость наблюдаемых эффектов с РПМ-сценарием [197]. Например, магнитный отклик возникает при возбуждении красным светом, недостаточным для генерации радикальных пар, или в темноте [229]. Для объяснения нужен иной механизм. Отдельный МП-сенсор должен реагировать на изменение знака МП. Нечувствительность РПМ к реверсу обусловлена влиянием МП на взаимную динамику пары моментов. Поэтому перспективен сценарий, где МП меняет динамику одиночного момента относительно локального выделенного направления [55, 230].

Этот механизм универсален: его выводы не зависят от природы магнитных моментов. Он требует минимума переменных и параметров, качественно объясняет неспецифические эффекты и предлагает способ экспериментальной верификации [225]. Как было показано в разделе 1.3, параметр $\gamma H\tau$, среди других факторов влияния, управляет вероятностью реакции сенсора на МП. Найденное в опыте значение H области перегиба связано с $\gamma\tau$, что позволяет уточнить природу мишени МП (электрон, протон, ядро, орбитальный момент), поскольку их γ , как и τ , сильно различаются.

Важно, что часть сенсоров МП находится на вращающихся молекулах [230]. Расчёты показывают, что отклик на МП сдвинут относительно нулевого МП: $\gamma\tau(H - A/\gamma) \sim 1$, где A — скорость вращения. Эффект меняется при реверсе МП, что позволяет отличить этот механизм от РПМ. Авторы экспериментов [53, 229] интерпретируют свои результаты на основе динамики одиночного момента, сомневаясь в объяснении на основе РПМ.

4.5.2. Мезоскопический квантовый ротатор. Действие МП на организмы возможно только как действие на магнитные моменты атомов и молекул. Однако момент не обязательно должен быть спиновым. Вращение зарядов приводит к возникновению магнитного момента, взаимодействующего с внешним МП. Был предложен механизм биологических эффектов слабого МП на основе вращательного движения молекулы как целого между двумя "опорами" в виде ковалентных связей с ближайшим молекулярным каркасом [51, с. 385]. Несмотря на тепловой шум и хаотическое окружение внутри живой

клетки, молекулярный ротатор, благодаря увеличенной инерционности и иммунитету к колебаниям опор, обладает относительно большим временем декогеренции, что позволяет ему находиться в состоянии квантовой суперпозиции и демонстрировать квантовые интерференционные эффекты. Это та самая мезоскопическая область, где квантовое поведение борется с классическим. Гиромагнитное отношение молекулярного ротатора на несколько порядков меньше электронного из-за большой массы гироскопа, но время релаксации когерентности на те же несколько порядков больше электронного [226]. Поэтому фундаментальное соотношение $\gamma H\tau \sim 1$, управляющее возникновением магнитных эффектов, могло бы здесь быть выполнено.

МП, влияя на фазы квантовых состояний, влияет на интерференцию и тем самым меняет вероятности пребывания молекулярной группы в различных угловых положениях. Например, изменение вероятности угловых позиций аминокислотных остатков при рибосомальной трансляции или в процессе фолдинга белковой цепи могло бы сказаться на скорости или результатах синтеза белков. В активных сайтах ДНК-полимераз стерические ограничения могли бы быть ослаблены и допускать почти свободное вращение азотистых оснований, скрепляющих нити ДНК в двойную спираль. Интересно, что мелкомасштабная интерференция ротатора очень чувствительна к слабым, но не к сильным магнитным полям. Кроме того, в отличие от спин-химического РПМ, квантовый мезоскопический ротатор демонстрирует большие эффекты в широком диапазоне реалистичных значений скорости декогеренции [55].

В целом представляется перспективным поиск таких механизмов детекции малых сигналов, которые связаны с компаративными и сильно нелинейными процессами. В них небольшие вариации сигнала на фоне относительно большой постоянной компоненты могли бы обернуться значительными изменениями. Возможно, следовало бы расширить стандартные РПМ и другие модели объединением их с кинетическими схемами, допускающими положительные обратные связи, как, например, в "катастрофе ошибок" [231]. Ещё одна перспектива связана с исследованием не средних величин, изучаемых в существующих моделях магнитного отклика, а вероятностей и эффектов относительно редких, но больших флуктуаций квантовых переменных.

5. Заключение

Доступные на сегодня наблюдательные и теоретические сведения убедительно показывают, что действие на организмы магнитных полей, даже весьма малых вариаций геоМП, есть реальное положение дел, с которым надо считаться в биологических и медицинских исследованиях и приложениях.

Спин-химический механизм радикальных пар, РПМ, рассматривается сегодня как один из наиболее вероятных молекулярных механизмов наблюдаемых эффектов. В неспецифических РПМ-эффектах биологического ответа на слабое МП первичными мишенями МП являются спин-коррелированные пары радикалов с типичным временем тепловой спиновой релаксации менее 100 нс. В настоящем обзоре представлены имеющиеся в литературе экспериментальные и теоретические сведения о скорости релаксации и даны простые оценки времени

спиновой декогеренции τ электронного органического радикала в белке по механизмам сверхтонкого, зеемановского, спин-орбитального и обменного взаимодействий. Все эти данные свидетельствуют о том, что часто используемое допущение о временах декогеренции электронов радикалов в белках, превышающих 1 мкс, не является обоснованным. Однако такое допущение часто используют для согласования теории с экспериментальными данными о величине магнитных биологических эффектов.

Величина РПМ-эффектов зависит от скорости спиновой релаксации, однако явной функциональной зависимости до сих пор предложено не было. Представлено аналитическое решение уравнения Лиувилля – фон Неймана для системы двух электронов и ядра с учётом спиновой релаксации и химической кинетики. Аналитическое решение подтверждено численным РК-интегрированием в логарифмически широком диапазоне значений релевантных параметров. Показано, что скорости химической кинетики k и релаксации спиновой когерентности g образуют параметры $k + g$ и k/g , определяющие соответственно форму и величину магнитных эффектов. Найдено простое аппроксимирующее соотношение (33), работоспособное в области наиболее релевантных значений параметров РПМ-модели. С уменьшением времени спиновой релаксации магнитный РПМ-эффект резко — как τ^3 — спадает. Поэтому первичные химические РПМ-эффекты, имея так или иначе место в биохимической машинерии всех организмов, очень малы, порядка 10^{-3} – 10^{-4} и менее. Магнитные РПМ-эффекты могут приобретать заметную величину только там, где выполняется фундаментальное соотношение $\gamma H\tau \sim 1$, "встроенное" в РПМ и согласующееся с опытом спиновой химии.

Обсуждаются разные аспекты соотношения (33): влияние радиочастотных и гипوماгнитных полей на магнитную навигацию, роль квантовой запутанности начального состояния и др. Показано, что наибольшее влияние на величину магнитного эффекта в белке следует связывать с конформационной динамикой и тепловыми флуктуациями обменного взаимодействия, приводящими к подавлению эффекта до очень малых относительных значений.

Таким образом, при правдоподобных скоростях спиновой декогеренции расчётные эффекты малы и не могут объяснить наблюдения. Несмотря на возросшее теоретическое понимание, проблема магнитобиологии всё ещё не имеет концептуального решения, свободного от физических и методологических противоречий.

Ближайшей задачей в этой области является, по-видимому, измерение времени спиновой декогеренции радикалов в белках *in vitro*. Важную информацию о природе магнитных биологических эффектов могло бы дать измерение зависимостей магнитного отклика от величины гипوماгнитного поля в лог-масштабе. Определение типа белков, инициирующих магнитный отклик, судя по всему, произойдёт уже в ближайшем десятилетии. Будет выяснена роль процессов биополимеризации, отличающих живые системы, в которых наблюдают большие магнитные эффекты, от систем *in vitro*, где наблюдаемые эффекты малы, — процессов, возможно, ответственных за усиление незначительных первичных магнитных сигналов.

Накопленный опыт теоретических исследований РПМ и других моделей магнитного отклика организмов

позволяет надеяться на скорое решение проблемы магнитобиологии. Мы стали ближе к идентификации первичной молекулярной мишени МП, а это открывает дорогу к разработке технологий направленного действия слабых электромагнитных полей на производство белков в организмах и к появлению новаторских медицинских методов.

Список литературы

- Fleming G R, Scholes G D, in *Quantum Effects in Biology* (Eds M Mohseni et al.) (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2014) p. 3, DOI:10.1017/CBO9780511863189.003
- Фрайкин Г Я, Рубин А Б, в кн. *Горизонты биофизики* Т. 1 (Под ред. А Б Рубина) (Ижевск: Инст. компьют. исслед., 2022) с. 426
- Asano M et al. *Quantum Adaptivity in Biology: From Genetics to Cognition* (Dordrecht: Springer, 2015) DOI:10.1007/978-94-017-9819-8
- Менский М Б *УФН* **175** 413 (2005); Menskii M B *Phys. Usp.* **48** 389 (2005)
- Иваницкий Г Р *УФН* **180** 337 (2010); Ivanitskii G R *Phys. Usp.* **53** 327 (2010)
- Бинги В Н *Физические эффекты сознания: закон воспроизводимости* (М.: ИНФРА-М, 2021)
- Khrennikov A Y *Open Quantum Systems in Biology, Cognitive and Social Sciences* (Cham: Springer, 2023) DOI:10.1007/978-3-031-29024-4
- Ball P *Nature* **474** 272 (2011)
- McFadden J, Al-Khalili J *Proc. R. Soc. London A* **474** 20180674 (2018)
- Marais A et al. *J. R. Soc. Interface* **15** 20180640 (2018)
- Сюракшин А В, Салеев В А, Юшанхай В Ю *Вестн. Самарского ун-та. Естественные науки. сер.* **28** (1–2) 74 (2022) DOI:10.18287/2541-7525-2022-28-1-2-74-94
- Barnothy M F (Ed.) *Biological Effects of Magnetic Fields* (New York: Plenum Press, 1964) DOI:10.1007/978-1-4899-6578-3
- Grissom C B *Chem. Rev.* **95** (1) 3 (1995)
- Бинги В Н *Принципы электромагнитной биофизики* (М.: Физматлит, 2011)
- Бучаченко А Л *Успехи химии* **83** (1) 1 (2014); Buchachenko A L *Russ. Chem. Rev.* **83** (1) 1 (2014)
- Greenebaum B, Barnes F (Eds) *Biological and Medical Aspects of Electromagnetic Fields* Vols. 1, 2, 4th ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 2019) DOI:10.1201/9781315186641
- Ghodbane S et al. *BioMed Res. Int.* **2013** 602987 (2013)
- Non-Ionizing Radiation Pt. 1 Static and Extremely Low-Frequency (ELF) Electric and Magnetic Fields* (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 80) (Lyon: IARC Press, 2002)
- Sarimov R M, Binh V *Bioelectromagnetics* **41** 360 (2020)
- Buchachenko A L, Kuznetsov D A *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** 1 (2021)
- Kirschvink J L, Jones D S, MacFadden B J (Eds) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms. A New Biomagnetism* (Topics in Geobiology, Vol. 5) (New York: Plenum Press, 1985) DOI:10.1007/978-1-4613-0313-8
- Бинги В Н, Чернавский Д С *Биофизика* **50** 684 (2005); Binh V N, Chernavsky D S *Biophysics* **50** 599 (2005)
- Соколик И А, Франкевич Е Л *УФН* **111** 261 (1973); Sokolik I A, Frankevich E L *Sov. Phys. Usp.* **16** 687 (1974)
- Brocklehurst B *Nature* **221** 921 (1969)
- Бучаченко А Л, Сагдеев Р З, Салихов К М *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях* (Отв. ред. Ю Н Молин) (Новосибирск: Наука, 1978); см. также: Salikhov K M, Molin Yu N, Sagdeev R Z, Buchachenko A L *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 22, Ed. Yu N Molin) (Amsterdam: Elsevier, 1984)
- Зельдович Я Б, Бучаченко А Л, Франкевич Е Л *УФН* **155** 3 (1988); Zel'dovich Ya B, Buchachenko A L, Frankevich E L *Sov. Phys. Usp.* **31** 385 (1988)
- Steiner U E, Ulrich T *Chem. Rev.* **89** (1) 51 (1989)
- Багрянский В А, Боровков В И, Молин Ю Н *Успехи химии* **76** 535 (2007); Bagryansky V A, Borovkov V I, Molin Yu N *Russ. Chem. Rev.* **76** 493 (2007)
- Hoff A J et al. *Biochim. Biophys. Acta BBA Bioenergetics* **460** 547 (1977)
- Schulten K, Swenberg C E, Weller A Z. *Phys. Chem. Neue Folge* **111** (1) 1 (1978)
- Wiltshko R, Wiltshko W *BioEssays* **28** 157 (2006)
- Maeda K et al. *Nature* **453** 387 (2008)
- Cai J, Guerreschi G G, Briegel H J *Phys. Rev. Lett.* **104** 220502 (2010)
- Kominis I K *Chem. Phys. Lett.* **542** 143 (2012)
- Tiersch M et al. *J. Phys. Chem. A* **118** (1) 13 (2014)
- Ritz T, Adem S, Schulten K *Biophys. J.* **78** 707 (2000)
- Lin C, Todo T *Genome Biol.* **6** 220 (2005) DOI:10.1186/gb-2005-6-5-220
- Астахова Л А и др. *Журн. общей биологии* **80** (2) 83 (2019)
- Wong S Y et al. *J. R. Soc. Interface* **18** 20210601 (2021)
- Xu J et al. *Nature* **594** 535 (2021)
- Fedele G et al. *PLoS Genet.* **10** e1004804 (2014)
- Lohmann K J et al. *Nature* **428** 909 (2004)
- Wu H et al. *Sci. Rep.* **10** 7364 (2020)
- Wan G et al. *Nature Commun.* **12** 771 (2021)
- Kattinig D R et al. *Nature Chem.* **8** 384 (2016)
- Rodgers C T, Hore P J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 353 (2009)
- Kerpel C et al. *Nature Commun.* **10** 3707 (2019)
- Bradlaugh A A et al. *Nature* **615** 111 (2023)
- Hore P J *eLife* **8** e44179 (2019)
- Hiscock H G et al. *Biophys. J.* **113** 1475 (2017)
- Binh V N *Magnetobiology: Underlying Physical Problems* (San Diego, CA: Academic Press, 2002)
- Cremer-Bartels G, Krause K, Kuchle H J *Graefes Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.* **220** (5) 248 (1983)
- Dhiman S K, Galland P J. *Plant Physiol.* **231** 9 (2018)
- Fu J-P et al. *Protein Cell* **7** 624 (2016)
- Binh V N, Prato F S *PLoS ONE* **12** e0179340 (2017) DOI:10.1371/journal.pone.0179340
- Magin I M et al. *J. Phys. Chem. A* **109** 7396 (2005)
- Stovbun S V et al. *Sci. Rep.* **13** 465 (2023)
- Boxer S G, Chidsey C E D, Roelofs M G *Annu. Rev. Phys. Chem.* **34** 389 (1983)
- Maeda K et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 4774 (2012)
- Henbest K B et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14395 (2008)
- Beardmore J P, Antill L M, Woodward J R *Angew. Chem. Int. Ed.* **127** 8614 (2015)
- Golesworthy M J et al. *J. Chem. Phys.* **159** 105102 (2023)
- Höytö A et al. *Int. J. Rad. Biol.* **93** 646 (2017)
- Agliassa C et al. *J. Photochem. Photobiol. B* **185** 32 (2018)
- Pooam M et al. *Planta* **249** 319 (2019)
- Ren J et al. *Front. Phys.* **10** 995860 (2022)
- Lambinet V et al. *J. Comp. Physiol. A* **203** 1029 (2017)
- Wang C X et al. *eNeuro* **6** (2) e0483 (2019) DOI:10.1523/ENEURO.0483-18.2019
- Мандельштам Л И, Тамм И Е *Изв. АН СССР Сер. физ.* **9** (1–2) 122 (1945); Mandelstam L, Tamm I J. *Phys. USSR* **9** 249 (1945)
- Sen D *Curr. Sci. India* **107** 203 (2014)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* 3-е изд., перераб. и доп. (М.: Наука, 1974); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)
- Бинги В Н, Савин А В *УФН* **173** 265 (2003); Binh V N, Savin A V *Phys. Usp.* **46** 259 (2003)
- Бинги В Н *Биофизика* **70** 390 (2025)
- Менский М Б *УФН* **173** 1199 (2003); Menskii M B *Phys. Usp.* **46** 1163 (2003)
- Louisell W H *Quantum Statistical Properties of Radiation* (New York: Wiley, 1990)
- Блум К *Теория матрицы плотности и ее приложения* (М.: Мир, 1983); Пер. с англ. яз.: Blum K *Density Matrix Theory and Applications* (New York: Plenum Press, 1981)
- Bertini I, Martini G, Luchinat C, in *Handbook of Electron Spin Resonance. Data Sources, Computer Technology, Relaxation, and ENDOR* (Eds C P Poole (Jr.), H A Farach) (New York: AIP Press, 1994) Ch. IV: Relaxation Data Tabulation

78. Goldfarb D, Stoll S (Eds) *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods* (Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2018)
79. Liedvogel M et al. *PLoS ONE* **2** (10) e1106 (2007) DOI:10.1371/journal.pone.0001106
80. Валиев К А, Кокин А А *Квантовые компьютеры. Надежды и реальность* (Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001)
81. Canfield J M, Belford R L, Debrunner P G *Mol. Phys.* **89** 889 (1996)
82. Brocklehurst B, McLauchlan K A *Int. J. Rad. Biol.* **69** (1) 3 (1996)
83. Бучаченко А Л, Кузнецов Д А, Бердинский В Л *Биофизика* **51** (3) 545 (2006); Buchachenko A L, Berdinsky V L, Kuznetsov D A *Biophysics* **51** (3) 489 (2006) DOI:10.1134/S0006350906030249
84. Hore P J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 1357 (2012)
85. Thoradit T et al. *Front. Plant Sci.* **14** 1266357 (2023)
86. Salikhov K M *Chem. Phys.* **82** (1–2) 145 (1983)
87. Ivanov K L et al. *Mol. Phys.* **100** 1197 (2002)
88. Cintolesi F et al. *Chem. Phys.* **294** 385 (2003)
89. Efimova O, Hore P J *Biophys. J.* **94** 1565 (2008)
90. Solov'yov I A, Chandler D E, Schulten K *Biophys. J.* **92** 2711 (2007)
91. Solov'yov I A, Schulten K *Biophys. J.* **96** 4804 (2009)
92. Ritz T *Procedia Chem.* **3** (1) 262 (2011)
93. Cai J *Phys. Rev. Lett.* **106** 100501 (2011)
94. Jones J A, Hore P J *Chem. Phys. Lett.* **488** (1–3) 90 (2010)
95. Bandyopadhyay J N, Paterek T, Kaszlikowski D *Phys. Rev. Lett.* **109** 110502 (2012)
96. Lee A A et al. *J. R. Soc. Interface* **11** 20131063 (2014)
97. Zhang Y, Berman G P, Kais S *Phys. Rev. E* **90** 042707 (2014)
98. Jain R et al. *Proc. R. Soc. London A* **477** 20200778 (2021) DOI:10.1098/rspa.2020.0778
99. Wong S Y, Benjamin P, Hore P J *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 975 (2023)
100. Kominiis I K *Phys. Rev. E* **80** 056115 (2009)
101. Gauger E M et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 040503 (2011)
102. Lambert N et al. *New J. Phys.* **15** 083024 (2013)
103. Абрагам А *Ядерный магнетизм* (М.: ИЛ, 1963); Пер. с англ. яз.: Abragam A *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford: Clarendon Press, 1961)
104. Standley K J, Vaughan R A *Electron Spin Relaxation Phenomena in Solids* (New York: Plenum Press, 1969) DOI:10.1007/978-1-4899-6539-4
105. Лебедев Я С, Муромцев В И *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов* (М.: Химия, 1972)
106. Weil J A, Bolton J R *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications* (Hoboken, NJ: Wiley, 2007)
107. Kowalewski J, Mäler L *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications* (New York: Taylor and Francis, 2006)
108. Petasis D T *EPR Spectroscopy* (Berlin: de Gruyter, 2022) DOI:10.1515/9783110417562
109. Hemminga M A, Berliner L J *ESR Spectroscopy in Membrane Biophysics* (Biological Magnetic Resonance, Vol. 27) (New York: Springer, 2007) DOI:10.1007/978-0-387-49367-1
110. Möbius K, Savitsky A *Appl. Magn. Reson.* **54** 207 (2023)
111. Бажин Н М, Салихов К М *ЭПР. Релаксация свободных радикалов в жидкостях* (Новосибирск: НГУ, 1973)
112. Sato H et al. *Mol. Phys.* **105** 2137 (2007)
113. Klug C S, Feix J B, in *Biomedical EPR Pt. B Methodology, Instrumentation, and Dynamics* (Biological Magnetic Resonance, Vol. 24, Eds S R Eaton, G R Eaton, L J Berliner) (New York: Kluwer Acad., Plenum Publ., 2005) p. 269, DOI:10.1007/0-306-48533-8_10
114. Biller J R et al. *J. Magn. Reson.* **236** 47 (2013)
115. Brustolon M, Segre U *Appl. Magn. Reson.* **7** 405 (1994)
116. Mailer C et al. *J. Magn. Reson.* **91** 475 (1991)
117. Боровков В И, Молин Ю Н *Докл. РАН* **396** 633 (2004); Borovkov V I, Molin Yu N *Dokl. Phys. Chem.* **396** (4–6) 123 (2004) DOI:10.1023/B:DOPC.0000033503.81149.87
118. Kubarev S I, Pshenichnov E A, Shustov A S *Theor. Exp. Chem.* **15** (1) 10 (1979)
119. Brocklehurst B *Chem. Soc. Rev.* **31** 301 (2002)
120. Hedin E M K et al. *J. Biochem. Biophys. Methods* **60** 117 (2004)
121. Commoner B, Heise J J, Townsend J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **42** 710 (1956)
122. Ivancich A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **123** 5050 (2001)
123. Trubitsin B V, Tikhonov A N *J. Magn. Reson.* **163** 257 (2003)
124. Jeschke G *Biochim. Biophys. Acta BBA Bioenergetics* **1707** (1) 91 (2005)
125. Antholine W E, in *Biomedical EPR Pt. A Free Radicals, Metals, Medicine and Physiology* (Biological Magnetic Resonance, Vol. 23, Eds S R Eaton, G R Eaton, L J Berliner) (New York: Kluwer Acad., Plenum Publ., 2005) p. 417, DOI:10.1007/0-387-26741-7_14
126. Tikhonov A N et al. *Biochim. Biophys. Acta BBA Bioenergetics* **1777** 285 (2008)
127. Connor H D et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 6381 (2008)
128. Liu A "Electron paramagnetic resonance (EPR) in enzymology", in *Wiley Encyclopedia of Chemical Biology* (Ed. T P Begley) (New York: John Wiley and Sons, 2008) DOI:10.1002/9780470048672.wecb668
129. Biskup T et al. *Angew. Chem. Int. Edit.* **48** 404 (2009)
130. Schleicher E, Weber S, in *EPR Spectroscopy. Applications in Chemistry and Biology* (Topics in Current Chemistry, Vol. 321, Eds M Drescher, G Jeschke) (Berlin: Springer, 2012) p. 41, DOI:10.1007/128_2011_301
131. Schnegg A et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 9454 (2002)
132. Stoner J W et al. *J. Magn. Reson.* **170** (1) 127 (2004)
133. Laguta O et al. *Appl. Phys. Lett.* **120** 120502 (2022)
134. Shushin A I *Chem. Phys. Lett.* **181** (2–3) 274 (1991)
135. Афанасьева М С и др. *Успехи химии* **76** 651 (2007); Afanasyeva M S et al. *Russ. Chem. Rev.* **76** 599 (2007)
136. Hiscock H G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 4634 (2016)
137. Zadeh-Haghighi H, Rishabh R, Simon C *Front. Phys.* **11** 1026460 (2023)
138. Steiner U E, Wu J Q *Chem. Phys.* **162** (1) 53 (1992)
139. Kattinig D R, Solov'yov I A, Hore P J *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12443 (2016)
140. Worster S, Kattinig D R, Hore P J *J. Chem. Phys.* **145** 035104 (2016)
141. Федин М В и др. *Изв. РАН. Сер. хим.* (10) 1642 (2006); Fedin M V et al. *Russ. Chem. Bull.* **55** 1703 (2006)
142. Бройер Х-П, Петруччионе Ф *Теория открытых квантовых систем* (М.–Ижевск: РХД, Ин-т компьют. исслед., 2010); Пер. с англ. яз.: Breuer H-P, Petruccione F *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2002)
143. Дуглав А В *Спин-решеточная релаксация электронов и ядер в диэлектрических кристаллах с парамагнитными примесями* (Казань: Казанский ун-т, 2018)
144. Аминов Л К, Малкин Б З *Динамика и кинетика электронных и спиновых возбуждений в парамагнитных кристаллах* (Казань: Казанский ун-т, 2008)
145. Redfield A G *IBM J. Res. Dev.* **1** (1) 19 (1957)
146. Brocklehurst B J *Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72** 1869 (1976)
147. Fedin M V, Purtov P A, Bagryanskaya E G *J. Chem. Phys.* **118** 192 (2003)
148. Walters Z B *Phys. Rev. E* **90** 042710 (2014)
149. Kattinig D R et al. *New J. Phys.* **18** 063007 (2016)
150. Haberkorn R *Mol. Phys.* **32** 1491 (1976)
151. Ivanov K L et al. *J. Phys. Chem. A* **114** 9447 (2010)
152. Бучаченко А Л, Вассерман А М *Стабильные радикалы* (М.: Химия, 1973)
153. Timmel C R et al. *Mol. Phys.* **95** (1) 71 (1998)
154. Cai J, Plenio M B *Phys. Rev. Lett.* **111** 230503 (2013)
155. Xiao D-W et al. *Phys. Rev. Lett.* **124** 128101 (2020)
156. Van Kampen N G *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* 3rd ed. (Amsterdam: Elsevier, 2007) DOI:10.1016/B978-0-444-52965-7.X5000-4
157. Binhi V *Phys. Rev. E* **112** 014409 (2025)
158. Torrey H C *Phys. Rev.* **76** 1059 (1949)
159. Hore P J, Mouritsen H *Annu. Rev. Biophys.* **45** (1) 299 (2016)
160. Багрянский В А, Боровков В И, Молин Ю Н *Докл. РАН* **382** 794 (2002); Bagryansky V A, Borovkov V I, Molin Yu N *Dokl. Phys. Chem.* **382** (4–6) 62 (2002)
161. Bianco G, Ilieva M, Åkesson S *Biol. Lett.* **15** 20180918 (2019)
162. Feintuch A, Vega S, in *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods* (Eds D Goldfarb, S Stoll) (Chichester: John Wiley and Sons, 2018) p. 143
163. Isserlis L *Biometrika* **12** (1–2) 134 (1918)
164. Wang M C, Uhlenbeck G E *Rev. Mod. Phys.* **17** 323 (1945)
165. Uhlenbeck G E, Ornstein L S *Phys. Rev.* **36** 823 (1930)
166. Coffey W T, Kalmykov Yu P, Waldron J T *The Langevin Equation: With Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering* (World Scientific Series in Contemporary

- Chemical Physics, Vol. 14) 2nd ed. (Singapore: World Scientific, 2004) DOI:10.1142/5343
167. Ахманов С А, Дьяков Ю Е, Чиркин А С *Статистическая радиофизика и оптика. Случайные колебания и волны в линейных системах* (М.: Физматлит, 2010)
 168. Orlando T, Kuprov I, Hiller M J. *Magn. Reson. Open* **10–11** 100040 (2022) DOI:10.1016/j.jmro.2022.100040
 169. Бинги В Н *Биофизика* **40** 677 (1995); Binhi V N *Biophysics* **40** 671 (1995)
 170. Binhi V N *J. Chem. Phys.* **151** 204101 (2019)
 171. Berestetskii V B, Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Quantum Electrodynamics* (Oxford: Pergamon Press, 1982); Пер. с русск. яз.: Берестецкий В Б, Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Квантовая электродинамика* (М.: Наука, 1974)
 172. Brocklehurst B J. *Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** 123 (1979)
 173. Scaramozzino D et al. *Int. J. Mol. Sci.* **22** 10501 (2021)
 174. Leenders R et al. *Eur. J. Biochem.* **211** (1–2) 37 (1993)
 175. Lau J C S et al. *J. R. Soc. Interface* **7** (Suppl. 2) S257 (2010) DOI:10.1098/rsif.2009.0399.focus
 176. Palekar D, Shiue M, Lien E J *Pharm. Res.* **13** 1191 (1996)
 177. Haynes W M (Ed.-in-Chief), Lide D R, Bruno T J (Associate Eds) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 97th ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 2017) DOI:10.1201/9781315380476
 178. Atherton N M *Principles of Electron Spin Resonance* (Chichester: Ellis Horwood, 1993)
 179. Fournel A et al. *J. Chem. Phys.* **109** 10905 (1998)
 180. Moser C C et al. *Nature* **355** 796 (1992)
 181. Harkins T T, Grissom C B *Science* **263** 958 (1994)
 182. Кадомцев Б Б, Кадомцев М Б *УФН* **166** 651 (1996); Kadomtsev B B, Kadomtsev M B *Phys. Usp.* **40** 609 (1996)
 183. Кадомцев Б Б *Динамика и информация* (М.: Редакция журнала "Успехи физических наук", 1997)
 184. Fischer H *Chem. Phys. Lett.* **100** 255 (1983)
 185. Hamilton C A et al. *Mol. Phys.* **65** 423 (1988)
 186. Saik V O, Ostafin A E, Lipsky S J. *Chem. Phys.* **103** 7347 (1995)
 187. Sacher M, Grampp G *Berichte Bunsengesell. phys. Chemie* **101** 971 (1997) DOI:10.1002/bbpc.19971010613
 188. Paul S et al. *Sci. Rep.* **7** 11892 (2017)
 189. Schulten Z, Schulten K J. *Chem. Phys.* **66** 4616 (1977)
 190. Stass D V, Tadjikov B M, Molin Yu N *Chem. Phys. Lett.* **235** (5–6) 511 (1995)
 191. Letuta U G et al. *Bioelectromagnetics* **38** 511 (2017)
 192. Krylov V et al. *Front. Physiol.* **13** 1040083 (2022)
 193. Sinčák M, Sedlakova-Kadukova J *Processes* **11** 282 (2023)
 194. Каспранский Р Р, Бинги В Н, Кошель И В *Физ. биол. мед.* (1) 77 (2024)
 195. Ritz T et al. *Nature* **429** 177 (2004)
 196. Engels S et al. *Nature* **509** 353 (2014)
 197. Bojarinova J et al. *Sci. Rep.* **10** 3473 (2020)
 198. Leberecht B et al. *J. Comp. Physiol. A* **208** 97 (2022)
 199. Phillips J, Painter M *Lynx nova série* **53** (1) 219 (2022) DOI:10.37520/lynx.2022.015
 200. Kobylkov D et al. *J. R. Soc. Interface* **16** 20190716 (2019)
 201. Frankevich E L, Pristupa A I, Lesin V I *Chem. Phys. Lett.* **54** (1) 99 (1978)
 202. Lesin V I et al. *Phys. Status Solidi B* **84** 513 (1977)
 203. Slichter C P *Principles of Magnetic Resonance* 3rd ed. (Heidelberg: Springer-Verlag, 1996)
 204. Kavokin K V *Bioelectromagnetics* **30** 402 (2009)
 205. Баргатын И В, Гришанин Б А, Задков В Н *УФН* **171** 625 (2001); Bargatin I V, Grishanin B A, Zadkov V N *Phys. Usp.* **44** 597 (2001)
 206. Фок В А и др. *УФН* **16** 436 (1936)
 207. Килин С Я *УФН* **169** 507 (1999); Kilin S Ya *Phys. Usp.* **42** 435 (1999)
 208. Холево А С *Введение в квантовую теорию информации* (М.: МЦНМО, 2002)
 209. Валиев К А *УФН* **175** 3 (2005); Valiev K A *Phys. Usp.* **48** 1 (2005)
 210. Нильсен М, Чанг И *Квантовые вычисления и квантовая информация* (М.: Мир, 2006); Пер. с англ. яз.: Nielsen M A, Chuang I L *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000)
 211. Жёлтиков А М, Скалли М О *УФН* **190** 749 (2020); Zheltikov A M, Scully M O *Phys. Usp.* **63** 698 (2020)
 212. Hogben H J, Biskup T, Hore P J *Phys. Rev. Lett.* **109** 220501 (2012)
 213. Vesperini A, Bel-Hadj-Aissa G, Franzosi R *Sci. Rep.* **13** 2852 (2023)
 214. Horodecki R et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 865 (2009)
 215. Eltschka C, Siewert J J. *Phys. A* **47** 424005 (2014)
 216. Werner R F *Phys. Rev. A* **40** 4277 (1989)
 217. Vedral V et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 2275 (1997)
 218. Audretsch J *Entangled Systems. New Directions in Quantum Physics* (Weinheim: Wiley-VCH, 2007) DOI:10.1002/9783527619153
 219. Бреус Т К, Бинги В Н, Петрукович А А *УФН* **186** 568 (2016); Breus T K, Binhi V N, Petrukovich A A *Phys. Usp.* **59** 502 (2016)
 220. Krylov V V et al. *Int. J. Biometeorol.* **63** 241 (2019)
 221. Pishchalnikov R Y et al. *Biomed. Signal Proces. Control* **51** 401 (2019)
 222. Дорохов В Б и др. *Геофиз. процессы и биосфера* **20** (3) 76 (2021) DOI:10.21455/GPB2021.3-5
 223. Binhi V N *Cells* **12** 724 (2023)
 224. Бинги В Н, Рубин А Б *Физика биологии и медицины* (1) 44 (2023) DOI:10.7256/2730-0560.2023.1.40435
 225. Binhi V N, Prato F S *Bioelectromagnetics* **38** (1) 41 (2017)
 226. Binhi V N, Savin A V *Phys. Rev. E* **65** 051912 (2002)
 227. Bajtoš M et al. *Front. Public Health* **13** 1535155 (2025) DOI:10.3389/fpubh.2025.1535155
 228. Binhi V N, Rubin A B *Electromagn. Biol. Med.* **26** (1) 45 (2007)
 229. Dhiman S K, Wu F, Galland P *Protoplasma* **260** 767 (2023)
 230. Binhi V N, Prato F S *Sci. Rep.* **8** 13495 (2018)
 231. Orgel L E *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **67** 1476 (1970)

Radical pair mechanism in magnetobiology: state of the art

V.N. Binhi

Federal Medical-Biological Agency, Federal Scientific and Clinical Center for Space Medicine and Biology,
Sushchevskii val 24, 127018 Moscow, Russian Federation
E-mail: vnbin@mail.ru

We discuss the biological effects of weak magnetic fields, a problem that has gone unresolved for nearly half a century. We consider the spin–chemical mechanism of radical pairs, which is prevalent in the literature aiming to explain the observed phenomena. The effectiveness of this mechanism is limited by spin relaxation. The relaxation rate is estimated for a radical in a protein via the Zeeman, hyperfine, spin–orbit, and exchange interactions. Taking the relaxation and chemical kinetics into account, we present an analytic solution of the Liouville–von Neumann equation for two electrons and a nucleus, which relates the magnitude of the effects to the relaxation rate. Various aspects of the solution are discussed: the influence of the radiofrequency and hypomagnetic fields, the role of quantum entanglement, theoretical challenges and prospects, and others.

Keywords: magnetic biological effects, animal magnetic navigation, spin decoherence, spin relaxation, spin chemistry, radical pair mechanism, Liouville–von Neumann equation, open quantum system, chemical compass, hypomagnetic fields

PACS numbers: **82.39. – k**, **87.10. – e**, **87.50. – a**, 87.50.C –

Bibliography — 231 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (12) 1312–1339 (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.09.040032>

Received 5 October 2024, revised 15 September 2025

Physics – Uspekhi **68** (12) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.09.040032>