

Silniki molekularne

UKRYWAJĄC SIĘ W RUINACH DOMU w południowo-zachodnim Londynie, bohater *Wojny światów* zachwycał się techniką Marsjan:

Najbardziej chyba człowieka zdumiewa w ich urządzeniach nieobecność koła – dominującej cechy wszystkich prawie ludzkich mechanizmów.

Zaawansowana technika może się obejść bez wszystkiego, co zwykle uważamy za niezbędne. Tak właśnie jest w szybko rozwijającej się dziedzinie, w której spotykają się fizyka, chemia i biologia: w badaniu i konstruowaniu urządzeń pełniących rolę pomp i silników w molekularnej skali. Mechanizmy te zwykle nie mają obracających się elementów, przekładni i innych części kojarzących się z konwencjonalnymi silnikami. Na tym jednak różnice się nie kończą. W zwykłym silniku dostarczana energia powoduje ruch, a w tych silnikach używa się jej do zatrzymania ruchu. I chociaż wydają się one przykładem obcej, kosmicznej techniki, są najpowszechniejszym rodzajem silników na naszej planecie, bo na nich właśnie opierają się procesy zachodzące we wszystkich żywych komórkach.

Nasza codzienna intuicja wykształcona na obserwacji dużych maszyn zawodzi, gdy zaczynamy zastanawiać się nad mikroświatem. To kapryśny świat rządzony przez termiczne i kwantowe fluktuacje. Deterministyczny ruch cząsteczek podobny jest do prób chodzenia podczas huraganu: siły popychające cząsteczkę w pożądanym kierunku są znikome w porównaniu z potężnymi siłami wywieranymi przez otoczenie. A jednak komórki żyją. Transportują materiały, pompują jony, budują białka, przemieszczają się z miejsca na miejsce. Z chaosu tworzą porządek.

W ostatnich latach badacze zrozumieli, jak to się dzieje. Wymyślili coś, co można by nazwać zapadkowym mechanizmem ruchów Browna – pozwala on robić dobry użytek z przypadkowego szumu. Sztuczka polega na „wyprostowaniu” szumu, odfiltrowaniu niechcianych przypadków i pozostawieniu tylko tych, które nam odpowiadają. Zasada ta przypomina zjawisko znane jako stochastyczna synchronizacja, w którym zwiększenie szumu w kanale komunikacyjnym może w efekcie ułatwić przekazywanie sygnału [patrz: Frank Moss i Kurt Wiesenfeld „Użyteczność szumów tła”; *Świat Nauki*, październik 1995].

**Molekularny zamęt,
kwantowe szaleństwo:
mikroskopijne maszyny
muszą działać
w zwariowanym świecie.
Jeśli jednak nie można
chaosu pokonać, czemu
go nie wykorzystać?**

R. Dean Astumian

Naukowcy korzystając z metod stosowanych w chemii, zaczęli opracowywać miniaturowe silniki i inne podobne urządzenia mogące manipulować pojedynczymi cząsteczkami. Takie małe maszyny naśladują czynności zbudowanych z białek silników i pomp działających w komórkach – przekształcają energię chemiczną w pracę mechaniczną z prawie 100-procentową wydajnością – i mogą wykonywać takie zadania, jak molekularna synteza, precyzyjne przesiewanie, operacje logiczne z niskim poborem energii i kontrola procesów porównywalna z tą, w której ludzie wykorzystują mikroprocesory. Może to być pierwszy krok zmieniający naukową fikcję nanotechnologii – marzenie o kontroli nad materią w skali atomowej – w naukowy fakt.

Hamowanie ruchu

NAWET WYJĄTKOWO silne gradobicie nie może się równać z gwałtownym bombardowaniem występującym normalnie w molekularnym świecie, efekty jednak są podobne. Gdy zaparkujemy samochód przed pagórkami, wyłączymy silnik i zaciągniemy ręczny hamulec, to samochód nie zacznie wdrapywać się pod górę. Wyobraźmy sobie jednak następującą sytuację: setki gradowych bryłek w każdej sekundzie uderzają ze wszystkich stron w samochód. Każda z nich przekazuje pojazdowi niewielki pęd, przesuwając go troszkę do przodu lub do tyłu. Średnio biorąc, pęd przekazywany pojazdowi równy jest zeru, jednak w każdym wybranym przedziale czasu samochód przemieści się nieco bardziej w jednym kierunku niż w drugim.

Możemy w prosty sposób wykorzystać te przypadkowe popchnięcia. Włożyć cegłę pod tylne koło, aby uniemożliwić pojazdowi zjeżdżanie do tyłu i czekać

na gradowe popchnięcie do przodu. Jeśli nic wtedy nie zrobimy, to samochód wkrótce przemieści się do tyłu, jeśli jednak szybko przesuniemy cegłę, to możemy zatrzymać samochód w nowym położeniu. Kontynuując takie postępowanie – przesuwając cegłę za każdym razem, gdy samochód poruszy się nieco do przodu – możemy jechać po ulicy, nawet pod górkę.

Przesuwanie cegły za drgającym samochodem pośród gwałtownej gradowej burzy wymaga bystrego oka i zręczności. Na szczęście taki sam efekt można uzyskać, zastępując standardowy hamulec mechanizmem zapadkowym – urządzeniem pozwalającym na ruch tylko w jednym kierunku. Mechanizm zapadkowy składa się z koła zębatego o asymetrycznych zębach i zapadki – niewielkiej dźwignicy zatrzymującej ruch koła i nie pozwalającej na obrót do tyłu. W kołowrocie czy w zapadkowym kluczu zapadka jest popychana przez sprężynę. Podobny mechanizm zapadkowy mógłby zapewnić ruch samochodu w jednym tylko kierunku. Byłyby to jednak niezwykle powolny ruch, bo przyczyniłaby się do niego tylko niewielka część gradowych bryłek, jedynie te mające dostatecznie duży pęd, aby przewyciężyć działanie sprężyny na zapadkę.

Lepszym rozwiązaniem jest pochylenie zębów w przeciwnym kierunku i zastąpienie zapadki ze sprężyną popychaczem uruchamianym przez pedał hamulca. Gdy hamulec nie jest włączony, popychacz nie działa i samochód może się swobodnie przesuwać do przodu i do tyłu. Gdy zaś kierowca naciska pedał hamulca, to uruchamia popychacz i zatrzymuje koło zębate (wraz z samochodem).

Tak zmodyfikowany mechanizm zapadkowy odbywa się bez dokładnych po-

miarów i świadomej interwencji. Kierowca musi jedynie siedzieć w samochodzie i „pompować” hamulec, na przemian blokując i uwalniając zęby koła. Ze względu na pochylone zęby w kole zapadkowym do popchnięcia samochodu do przodu i przeskoczenia jednego zęba wystarcza uderzenie z tyłu kilku gradowych bryłek, gdy hamulec jest zwolniony (następnie po naciśnięciu hamulca popychacz ślizga się po zębie obracając koło, zanim je zablokuje). Zaś na popchnięcie do tyłu połączone z przeskoczeniem jednego zęba w tył potrzeba większej liczby uderzeń gradowych bryłek w przód samochodu (obrót koła musi być tak duży, by popychacz trafił na sąsiedni ząb). Ta asymetria zapewnia ruch samochodu do przodu nawet wtedy, gdy hamulec jest włączony i wyłączony przypadkowo. Piękno tego układu polega na tym, że nie wymaga on synchronizacji – nie potrzebuje starannego skorelowania ruchów, z jakim mamy do czynienia w zwyczajnym silniku.

Uśrednianie w czasie wykazuje, że gradowe bryłki nie wywierają żadnej wypadkowej siły na samochód. Pojazd porusza się do przodu dzięki użyciu hamulca, który uruchamia popychacz naciskający na łagodnie nachyloną stronę asymetrycznego zęba w kole zapadkowym. Jeśli zabraknie jednego ze składników – asymetrii zębów w kole zapadkowym, wstrząsów samochodu spowodowanych przez uderzenia gradowych bryłek czy energii dostarczanej podczas pompowania hamulca – to mechanizm przestaje działać.

Taki wynalazek nie miałby oczywiście sensu w przypadku prawdziwego samochodu. Przybliżone obliczenia wykazują, że przy realistycznej częstości naciskania hamulca samochód mógłby osiągnąć prędkość nie przekraczającą kilometra na godzinę, czyli mniej więcej jedną dziesiątą swojej długości na sekundę. Maksymalna siła wywierana na samochód byłaby równa jednej milionowej siły ciężkości, a więc w najlepszym razie samochód mógłby podjeżdżać pod bardzo niewielkie wzniesienie.

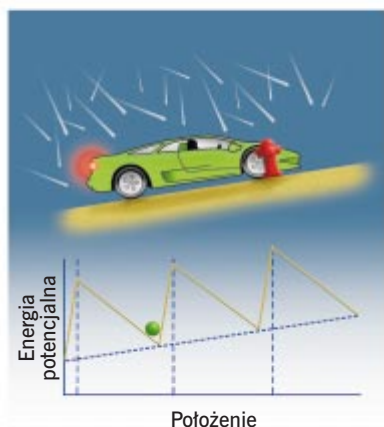
Jednak gdy samochód jest bardzo mały – powiedzmy, wielkości dużej cząsteczki – a w dodatku zanurzony w wodzie, to ten sam mechanizm jest znacznie bardziej skuteczny [ramka na stronie 38]. Stosunek masy cząsteczki wody i niewielkiej cząsteczki białka jest mniej więcej taki sam, jak stosunek mas gradowej

Przegląd / Jak działają silniki molekularne

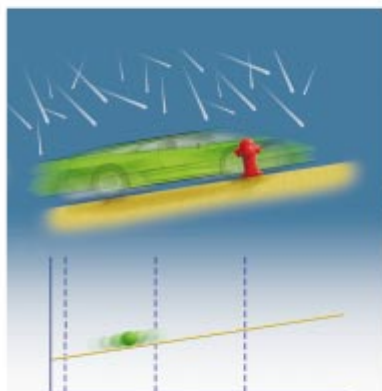
- By zbudować silnik molekularny, nie wystarczy zminiaturyzować zwykły silnik. Badacze zmuszeni są do przemyślenia zasad jego działania.
- W zwykłych silnikach dostarczana energia powoduje ruch. W silnikach molekularnych dostarczana energia ruch zatrzymuje. Dzięki selektywnemu eliminowaniu ruchów niepożądanych i zezwalaniu na pożądane oraz wykorzystaniu mechanizmu zapadkowego, podobnego do znanego nam z kluczy zapadkowych, silnik molekularny przekształca pęd czerpany z przypadkowych wpływów otoczenia na zorganizowany ruch.
- Wydaje się, że mechanizm zapadkowy pozwala uzyskać coś z niczego, ale drugie prawo termodynamiki nie pozwoliłoby na to. Słynny fizyk Richard Feynman wyjaśnił, że wszystko jest tu w porządku.
- Silniki takie umożliwiają spełnienie wielu marzeń nanotechnologów. Tłumaczą również, jak funkcjonują komórki w chaosie mikroświata.

WALKA O WZGÓRZE

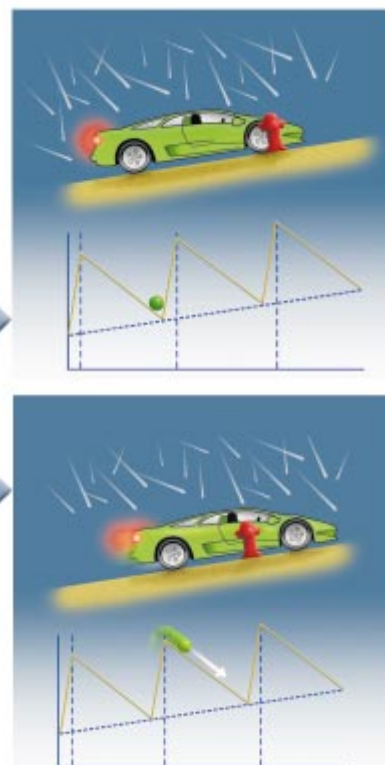
JAZDA POD GÓRKĘ SAMOCHODEM Z WYŁĄCZONYM SILNIKIEM jest przenośnią ułatwiającą zrozumienie molekularnych silników. Wydaje się to nieprawdopodobne, a jednak może się zdarzyć, jeśli samochód wyposażony został w specjalny zapadkowy hamulec i bombardowany jest nieustannie przez gradowe bryłki. W kategoriach energii potencjalnej górkę może reprezentować linia prosta, a hamulec (gdy jest włączony) – niesymetryczne zęby.



Gdy hamulec jest włączony, wówczas samochód (a właściwie popychacz blokujący zęby koła) musi znaleźć się w dolnej pozycji zęba, czyli w lokalnym minimum energii potencjalnej. Prawdopodobieństwo wypchnięcia samochodu z tej zablokowanej pozycji przez uderzenia gradowych bryłek jest niewielkie. (Gdyby to się zdarzyło, samochód miałby tendencję do cofania się – tzn. do zjeżdżania po drodze najmniejszego oporu zapadki.)



Gdy hamulec jest wyłączony, a gradowe bryłki ciągle uderzają w samochód, to przesuwa się on drgającym ruchem, beładnie do przodu i do tyłu. Prawdopodobieństwo osiągnięcia określonego położenia można obliczyć na podstawie nachylenia drogi i długości odcinka czasu. Mimo iż zsuwanie się z góry jest uprzywilejowanym kierunkiem ruchu, to prawdopodobieństwo przesunięcia się samochodu z hamulcem zapadkowym tak, aby przeskoczyć położenie wierzchołka zęba z prawej strony, jest większe niż zęba z lewej (*linie przerywane*).



Powtórne naciśnięcie hamulca sprowadza samochód do początkowego położenia (w danym przypadku z 60-procentowym prawdopodobieństwem), popycha do przodu o jeden ząb (39%) lub do tyłu (1%, przypadek nie pokazany).

bryłki i samochodu. Różnica polega na tym, że cząsteczki wody uderzają w białko miliardy razy w każdej sekundzie. Te uderzenia powodują beładne przesunięcia, dobrze znane jako ruchy Browna. Nie zdajemy sobie jednak sprawy z tego, że lilipuci mechanizm zapadkowy umożliwia wykorzystanie ruchów Browna do przekształcenia energii beładnych uderzeń w ukierunkowany ruch. Niewielka cząsteczka białka mogłaby w ten sposób osiągnąć prędkość jednego mikrometra (dziesięć długości cząsteczki) na sekundę, co odpowiadałoby 100 km/h w przypadku samochodu. Mechanizm zapadkowy pokonywałby przy tym siłę sięgającą 10 pN, prawie milion razy większą od działającej na cząsteczkę siły ciężkości.

To zadziwiające, że połączenie dwu przypadkowych procesów może prowadzić do nieprzypadkowych efektów. Fi-

zyk Juan M. R. Parrondo z Universidad Complutense de Madrid wykazał ostatnio, że ta sama zasada stosuje się do gier hazardowych. Branie udziału cyklicznie w dwu grach, z których żadna nie daje graczowi szans na wygranie, może przechylić szanse na jego stronę.

Długie ramię drugiego prawa

PIERWSZĄ REAKCJĄ FIZYKA na opisane powyżej działanie mechanizmu zapadkowego byłoby stwierdzenie, że mamy do czynienia z naruszeniem drugiego prawa termodynamiki, w myśl którego nie

można przypadkowych fluktuacji termicznych zamienić w mechaniczną pracę. W swoich słynnych *Wykładach z fizyki* Richard Feynman analizował ten mechanizm umieszczony na osi koła łożatkowego. Jeśli zapadka mogłaby zapobiec cofaniu się koła, to zderzenia cząsteczkowe mogłyby spowodować nieregularny, ale ciągły obrót [*rysunek na stronie 39*]. W rezultacie otrzymalibyśmy perpetuum mobile drugiego rodzaju – tj. takie, które zaprzecza drugiemu prawu. (W tym urządzeniu nie czerpie się energii z niczego, zatem nie zaprze-

O AUTORZE

R. DEAN ASTUMIAN jest profesorem fizyki w University of Maine, dokąd przeniósł się niedawno z University of Chicago, gdzie wykładał biofizykę. Jest autorem ponad 50 artykułów na temat molekularnych silników i pomp. W roku 1987 otrzymał Nagrodę im. Galvaniego od Bioelectrochemical Society, jest również członkiem American Physical Society. Inne jego zainteresowania wiążą się z mechaniką statystyczną przekazu sygnałów przez komórki. Jest zapalonym pianistą i wędrownym cieszącym się wraz z żoną, synem i córką naturalnym pięknem krajobrazów stanu Maine.

cza ono pierwszemu prawu termodynamiki, prawu zachowania energii).

Jednakże jak wykazał Feynman, urządzenie takie nie może działać bez dostarczenia energii z zewnątrz. Zapadka musi być dociskana do koła zębatego sprężynką, która również podlega termicznemu szumowi. Od czasu do czasu termiczne fluktuacje odchylają sprężynkę, zapadka się podnosi i przedwcześnie rozłącza mechanizm zapadkowy. Ze względu na asymetrię zębów zapadka najprawdopodobniej przesuwa się przy tym do wcześniejszego zagłębienia. Jeżeli koło łopatkowe i zapadkowy mechanizm mają tę samą temperaturę, to tendencja do ruchu naprzód (spowodowana zderzeniami molekularnymi) i tendencja do ruchu wstecz (związana z zawodną sprężyną) dokładnie się równoważą. Mimo iż pozory zdają się świadczyć o czymś innym, łopatkowe koło z mechanizmem zapadkowym nie będzie się obracać.

Ograniczenie takie nie działa w sytuacji, gdy układ nie znajduje się w równowadze termicznej. Jeśli koło łopatkowe jest cieplejsze od sprężyny mechanizmu zapadkowego, to jego koło, zgodnie z

naszą intuicją, będzie się obracać w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Jeśli zaś sprężyna jest cieplejsza, to koło zapadkowe obraca się zgodnie z ruchem wskazówek zegara, wykonując ruch uniemożliwiany zwykle przez zapadkę. Każde odstępstwo od równowagi umożliwia ruch mechanizmu zapadkowego, a czynnik prowadzący do tego braku równowagi dostarcza jednocześnie energię do układu. W przypadku samochodu energia pochodzi od stopy kierowcy na pedale hamulca. Energia ta rozprasza się na energię cieplną, gdy samochód zostaje zatrzymany. Dzięki temu nie ma w takich układach naruszenia drugiego prawa.

Chociaż na poziomie molekularnym rzadko spotykamy duże gradienty termiczne, to inne rodzaje nierównowagi są dosyć powszechne. Trzy lata temu zademonstrowali to w przemysłnym doświadczeniu T. Ross Kelly i jego współpracownicy z Boston College. Użyli oni tryptocenu, Y-podobnej cząsteczki organicznej, pełniącej w ich doświadczeniu rolę koła łopatkowego, oraz helicenu, cząsteczki o kształcie podobnym do litery G, działającej jako zapadka i sprę-

żynka. Ponieważ cząsteczka helicenu ma zagięcie, to łatwiej jej obracać „koło łopatkowe” zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara niż przeciwnie. Jednak pomimo tej asymetrii badania za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) wykazały dokładnie taką samą częstość obrotów w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara, jak w kierunku przeciwnym, zgodnie z przewidywaniami Feynmana [patrz: WIADOMOŚCI I OPINIE „Oswajanie demona Maxwella”; *Świat Nauki*, kwiecień 1999].

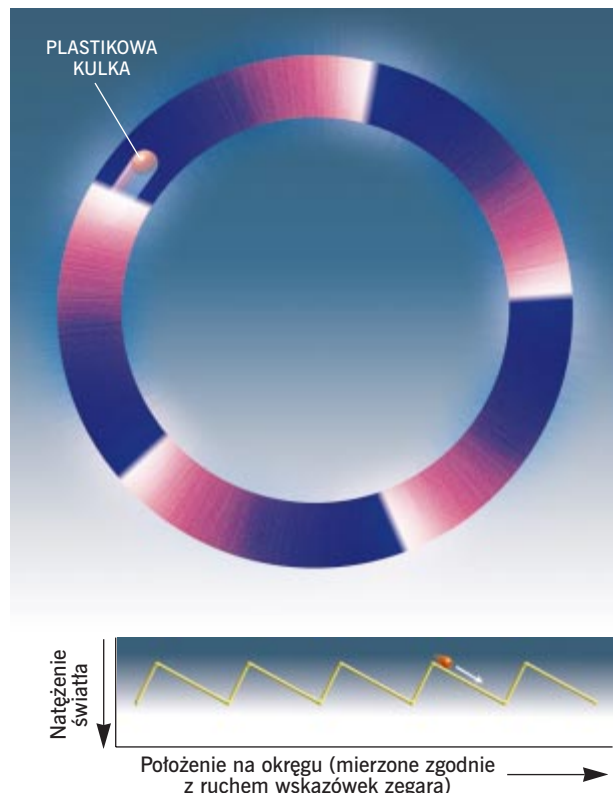
Grupa Kelly’ego zastosowała nierównowagowy proces chemiczny – hydroлизę, rozkład fosgeny zachodzący pod wpływem wody. Do „zapadki” dołączono grupę hydroksyalkilową, a do jednej z „łopatek” – grupę aminową. Razem tworzyły hamulec. Kiedy „łopatkę” zbliżała się do „zapadki”, grupy (aktywowane przez fosgen) reagowały ze sobą i blokowały dalszy obrót w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. W rezultacie większość „kółek łopatkowych” obracała się w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara. Układ taki nie jest prawdziwym molekularnym silnikiem –

HAMOWANIE ŚWIATŁEM

MOŻE SIĘ TO WYDAWAĆ DZIWCZNE, ale poruszany hamulcem samochód jest analogiem prostego silnika molekularnego. W jednym z eleganckich eksperymentów przeprowadzonych siedem lat temu przez Alberta J. Libchabera, fizyka zatrudnionego wówczas w Princeton University, i jego współpracowników rolę samochodu pełniły mikrometrowe plastikowe kuleczki pływające w zlewce z wodą. Do manipulowania kuleczkami wykorzystano wiązki światła. Niewielkie ciśnienie światła podlegającego załamaniu w kulkach popychało je do obszarów o największym natężeniu światła. Jedną z wiązek świetlnych wyznaczała kolistą obszar, w którym znajdowały się kulki, była to ich „droga”. Na wiązkę światła wyznaczającą drogę nakładano drugą wiązkę, którą można było włączać i wyłączać – pełniła ona rolę hamulca. W niej utworzono szereg obszarów kolejno jasnych i ciemnych, przy czym położenia maksimum i minimum natężenia rozmieszczone były asymetrycznie (z *prawej*). Podczas ruchu zgodnie z kierunkiem wskazówek zegara odległość od maksimum do minimum była niewielka, w kierunku przeciwnym – znacznie większa. Utworzona asymetria była analogiczna do nachylonych zębów w mechanizmie zapadkowym.

Przy włączonej wiązce pełniącej rolę hamulca kulka poruszała się w kierunku wzrastającego natężenia. Po dojściu do maksimum pozostawała tam tak długo, jak długo „hamulec” był włączony. Przy wyłączonej wiązce hamującej kulka beładnie biegła po kolistej drodze. Jeśli udało się jej przejść przez minimum, to następne włączenie hamującej wiązki popychało ją w kierunku następnego maksimum. Ze względu na asymetrię bardziej prawdopodobny był ruch kulki zgodny z ruchem wskazówek zegara. Średnia prędkość zależała od tego, jak często włączano i wyłączało hamującą wiązkę. Gdy tę częstość zwiększano, prędkość także rosła, aż do momentu, gdy nie nadążały za nią ruchy Browna.

Podobnie jak w przykładzie z samochodem ten układ nie wymagał pomiarów, synchronizacji ani kontroli podczas funkcjonowania. Działał nawet wtedy, gdy wiązkę hamującą włączano w przypadkowych odstępach czasu.



W przeciwieństwie do zwykłych silników silnik oparty na ruchach Browna **NIE WYMAGA** ani pomiaru sygnałów, ani synchronizacji.



gdyby hamulec zwolniono i włączono ponownie, to koła powracałyby do początkowego położenia – demonstruje jednak dobrze jego zasadę. Inne zespoły uzyskały ciągły obrót, stosując odmienne mechanizmy zapadkowe. Na przykład grupa kierowana przez Bena L. Feringa z University of Groningen użyła światła do poruszania silnika molekularnego.

Pompowanie hamulcem

OSTATNIO PRZEPROWADZONE doświadczenia zdają się wskazywać, że podobnie poruszają się niektóre silniki biologiczne. Jednym z przykładów jest pompa jonowa, białko przemieszczające naładowane cząstki przez błonę komórkową. Jony zwykle poruszają się od wyższego do niższego potencjału elektrochemicznego, ale te pompy mogą przemieszczać jony w przeciwnym kierunku, podtrzymując gradienty elektrochemiczne istotne dla procesów życiowych.

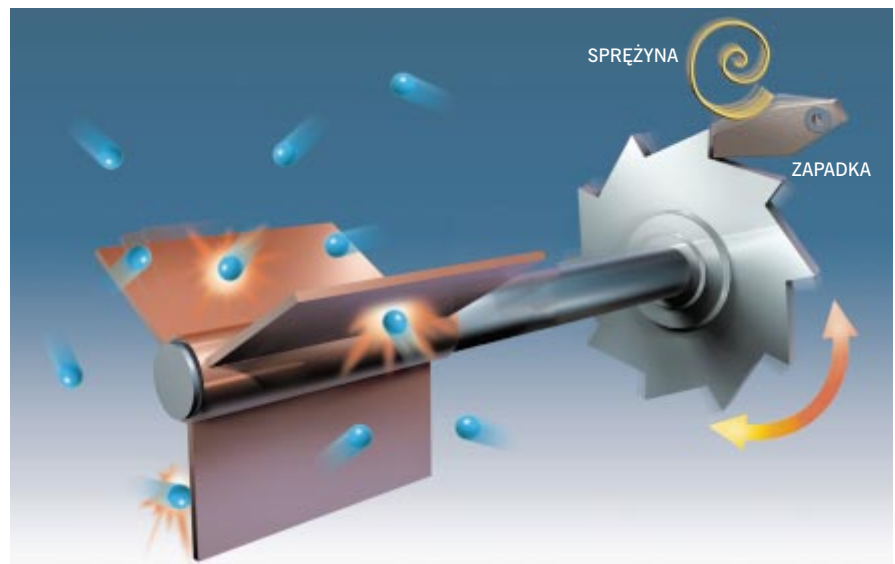
Pompa jonowa jest prawdopodobnie oparta na prostszym mechanizmie – kanale jonowym. Kanał jonowy jest biologicznym prostownikiem; pozwala na przepływ prądu elektrycznego tylko w jednym kierunku (ściślej: na transport jonów przez błonę w kierunku termodynamicznie korzystnym, tzn. zgodnym z gradientem ich stężenia – przyp. red.). Typowy kanał to cząsteczka białka o długości około 10 nm, mająca lejkaty kształt. Jony mogą przesuwac się od rozszerzenia lejka do przewężenia, ale nie w przeciwnym kierunku. Zmiana takiego prostownika w pompie jonowej wymaga jakiegoś mechanizmu modulującego wielkość rozszerzonej części lejka i siłę oddziaływania jonu z kanałem. Lejkowaty kanał dobrze się do tego nadaje, bo działa jak dźwignia: niewielka zmiana położenia atomów w obszarze ujścia lejka powoduje duże zmiany w obszarze wejściowym. Cyklicznie otwierając i zamykając wejście lejka, pompa może przesuwac jony od ujścia do wejścia, podobnie jak naciskanie pedału hamulca powodowało obracanie się koła zapadkowego w kierunku przeciwnym do oczekiwanego.

Energia pozwalająca zmienić kanał jonowy w pompie jest uzyskiwana na drodze hydrolizy adenozyntrifosfora-

nu (ATP), paliwa używanego przez komórki. Upraszczając opis: pompa ma dwa dopuszczalne stany. W pierwszym otwór wejściowy lejka jest otwarty do wewnątrz komórki, a jony silnie oddziałują z kanałem. W drugim stanie otwór wejściowy jest od strony wnętrza komórki zamknięty, a jony słabo oddziałują z kanałem. Dzięki związaniu ATP uprzywilejowany jest pierwszy stan, a dzięki uwolnieniu produktów hydrolizy – drugi. Proces taki jest analogiczny do działania zastawy w kanale, ale z jedną zasadniczą różnicą: żaden mechanizm kontrolny nie jest potrzebny do synchronizowania hydrolizy z ruchem jonów. Wystarcza losowe przełączanie pomiędzy dwoma stanami białkowej cząsteczki. Gdy otwór jest otwarty od wewnątrz, a energia kanału niska, to jony wchodzi do niego od wewnątrz. Gdy otwór jest od wewnątrz zamknięty, a energia kanału wysoka – jony wypływają na zewnątrz. Ten obraz procesu przywołujący analogie z mechanizmem zapadkowym opracowany został w połowie lat osiemdziesiątych przez Tiana Y.

Tsonga, pracującego wówczas w Johns Hopkins University, przeze mnie i naszych współpracowników. Oddziaływaaliśmy zmiennym polem elektrycznym na pompę jonową i zaobserwowaliśmy, jak przemieszcza jony przeciwnie do gradientu elektrochemicznego, nawet bez hydrolizy ATP.

Innym przykładem jest białko kinezyrna, molekularny podnośnik transportujący białka wewnątrz komórki. Kinezyrna złożona jest z dwu luźno połączonych fragmentów i porusza się wzdłuż toru zwanego mikrotubulą, która z kolei zbudowana jest z wielu cząsteczek innego białka – tubuliny – każda z nich ma długość około 10 nm. Potencjał elektryczny pomiędzy kinezyną a mikrotubulą ma zwykle kształt piłopodobny z barierami energetycznymi uniemożliwiającymi przesuwanie się kinezyzny od jednej cząsteczki tubuliny do drugiej. W modelu wykrzystującym ruchy Browna hydroliza cząsteczek ATP zmienia ten potencjał w płaski, pozwalając, by przypadkowe zderzenia przemieszczały kinezynę. Uwolnienie produktów hydrolizy przywraca



MECHANIZM ZAPADKOWY opisany przez Richarda Feynmana w *Wykładach z fizyki* wyjaśnia, w jaki sposób przypadkowe bombardowania cząsteczek mogą prowadzić do uporządkowanego ruchu. Cząsteczki gazu, uderzając w łopatki, powodują obrót przekładni. Ale w którą stronę? Jeżeli zapadka dociskana sprężyną działa niezawodnie, możliwy jest obrót koła tylko w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Ale gdy szum termiczny działający na sprężynę powoduje unoszenie zapadki i ponowne jej opadanie, koło ma tendencję do obracania się zgodnie z ruchem wskazówek zegara. Powodem jest asymetria zębów koła. Efekt ten dominuje wtedy, gdy do sprężyny dostarczane jest więcej energii cieplnej niż do gazu.

zębaty kształt potencjału, który w zależności od tego, jak daleko kinezyzna przedryfowała, przesuwa ją do przodu.

Taki model ruchu kinezyzny, uwzględniający ruchy Browna, różni się zasadniczo od modelu tradycyjnego, w którym główną rolę odgrywał kształt cząsteczki. W modelu tradycyjnym dwa fragmenty kinezyzny, działając jak ramiona, przyczepiały się na przemian do mikrotubuli – podobnie jak dziecko na placu zabaw wiążące na drążku rozpiętym pomiędzy dwoma słupami. Oczywiście wnioskiem

wypływającym z tego modelu było stwierdzenie, że po usunięciu jednego z ramion cząsteczka nie mogłaby przemieszczać się wzdłuż mikrotubuli. Yasushi Okada i Nobutaka Hirokawa z Uniwersytetu w Tokio wykonali w 1998 roku eksperyment, w którym zastąpili jeden z fragmentów naładowaną elektrycznie pętelką złożoną z aminokwasów, tak że cząsteczka kinezyzny miała inny kształt, ale prawie taką samą energię wiązania. Tak zmodyfikowana cząsteczka kinezyzny poruszała się prawie tak szybko, jak

normalna cząsteczka o dwu ramionach, co było argumentem przemawiającym na rzecz modelu korzystającego z ruchów Browna.

Ruchy Browna mogą również pełnić istotną rolę w silnikach molekularnych, z których zbudowane są mięśnie [ramka na stronie 42], a także tych, które syntetyzują białka i ATP, szczepiają i rozczepiają nici DNA, transportują białko przez błony komórkowe i rozkładają cząsteczki niepotrzebnych już organizmowi białek. W niektórych przypadkach dowody

PARADOKS GRACZA

POZORNY PARADOKS brownowskiej zapadki polegający na tym, że przełączanie się układu pomiędzy dwoma stanami, z których każdy wiąże się ze stratą energii, pozwala układowi uzyskać energię, stosuje się również do gier hazardowych. W ubiegłym roku fizyk Juan M. R. Parrondo z Universidad Complutense de Madrid i inżynier Derek Abbott z University of Adelaide w Australii wymyślili ilustrującą ten paradoks parę gier, w których rzuca się monetami. Jeśli gra się w każdą z nich oddzielnie – przegrywa się, ale gdy zmienia się je losowo – zwycięża. Zmieniając gry, korzysta się z przypadkowych wygranych, zanim zabierze je nieunikniona przegrana.

Parrondo i Abbott używali obciążonych monet, jednak w innych podobnych przykładach wystarczy zwykła moneta i para nieobciążonych kostek. Weźmy na przykład parę gier, łączących craps z warcabami. Gra się w nie, przesuując pionek po fragmencie szachownicy. Celem jest wystartowanie ze środkowego położenia i dojście do prawej strony (*poniżej*). Gracz przesuwa pionek do przodu lub do tyłu, wyrzucając dwie kości i korzystając z tabeli crapsopodobnych reguł. Gdy gracz korzysta z któregoś z podanych tu zestawów reguł – identycznych, jeśli nie brać pod uwagę odwrócenia roli białych i czarnych pól – to przegrywa. Prawdopodobieństwo wygranej jest proporcjonalne do liczby sposobów przejścia do przodu z białego pola na czarne pomnożonej przez liczbę przejść do przodu z czarnego pola na białe (8×2). Przegrana wiąże się z dwoma ruchami do tyłu (5×4). Dla każdego z zestawów reguł gracz może oczekiwać 80 wygranych na 100 przegranych.

Przypuśćmy jednak, że przed każdym ruchem rzuca się monetą. Gdy wypadnie orzeł, gracz postępuje się pierwszym zestawem reguł; gdy reszka – korzysta z drugiego zestawu. Teraz prawdopodobieństwo wygranej jest proporcjonalne do iloczynu średniej liczby ruchów do przodu: $(8 + 2)/2 \times (8 + 2)/2 = 25$. Natomiast prawdopodobieństwo przegranej zależy od iloczynu średniej liczby ruchów do tyłu: $(4 + 5)/2 \times (4 + 5)/2 = 20.25$. Gracz może więc oczekiwać 100 wygranych na każde 81 przegranych.

Kostka odpowiada w tej grze ruchom termicznym, niesprzyjające przypadki w każdej grze reprezentują siłę napędzającą proces, a rzucanie monetą odpowiada losowemu dostarczaniu porcji energii. W grę wbudowana jest asymetria: zgodnie z pierwszym zestawem reguł pio-

nek częściej odwiedza czarne pola niż białe, a dla drugiego zestawu odwrotnie. Rzucanie monetą zaciera tę asymetrię. (Niestety, ta sztuczka nie będzie działać w przypadku dwu gier w kasynie nie mających tego typu asymetrii, którą usuwałoby rzucanie monetą.)

Z podobnym odwróceniem szans mamy do czynienia w wielu dziedzinach życia. Statystycy nazywają je paradoksem Simpsona. Występuje on wówczas, gdy prawdopodobieństwo niektórych zdarzeń jest stałe, podczas gdy dla innych się zmienia. W podanym wyżej przykładzie prawdopodobieństwo ruchu do tyłu jest prawie stałe, podczas gdy prawdopodobieństwo ruchu do przodu zmienia się w zależności od wyniku rzutu monetą. Paradoks ten doprowadzał badaczy do wyciągnięcia fałszywych wniosków z analizy zbioru danych uzyskanego z połączenia dwu zestawów wyników, a naiwne osoby może doprowadzić do nabrania się na sprytnie sztuczki inwestycyjne czy ubezpieczeniowe.

Wyobraźmy sobie pakiet ubezpieczeń wzajemnych od nieszczęśliwych wypadków pokrywający zarówno skutki huraganów (które mają tendencję do występowania pod koniec lata i na jesieni), jak i trzęsień ziemi (które nie zależą od pory roku). W tym prostym przykładzie obydwa zjawiska występują, średnio biorąc, z tą samą częstością. Mieszkańcy Florydy i Kalifornii płacą miesięczną składkę, a gdy zdarzy się nieszczęście, poszkodowani otrzymują pewien procent od funduszu znajdującego się aktualnie na koncie. Mieszkańcy Florydy argumentując, że ich interesy są sezonowe, skłonni byłiby płacić większą składkę wiosną i latem, a mniejszą jesienią i zimą. Czy byłoby to sprawiedliwe? Odpowiedź jest zaskakująca, ale brzmi – nie. Takie podejście mieszkańców Florydy zwiększałoby fundusz w sezonie huraganów, dostawiałyby więc większe odszkodowania niż mieszkańcy Kalifornii. Sprytni mieszkańcy Kalifornii, postępując się inną regułą, mogliby przechylić szalę na swoją korzyść.

GRA PODOBNA do craps polega na przesuwaniu pionka w zależności od rezultatu rzutu dwiema kostkami. Suma wyrzuconych oczek określa kierunek ruchu. Przy stosowaniu któregoś z dwu zestawów reguł pionek częściej porusza się do tyłu, ale losowe przełączanie pomiędzy zestawami reguł odwraca ten kierunek.

1 ZBIÓR REGUŁ			PRZEGRANA	WYGRANA	2 ZBIÓR REGUŁ		
	BIĄŁE	CZARNE				BIĄŁE	CZARNE
NAPRZÓD	7, 11	11					11
W TYŁ	2, 3, 12	2, 4, 12			2, 4, 12	2, 3, 12	

nie są jednak jednoznaczne i badacze wciąż się zastanawiają, co się tam właściwie dzieje. Jedno jest jasne: każdy mikroskopowy mechanizm musi albo korzystać z ruchów Browna, albo się im przeciwstawiać i wydaje się, że pierwsza z tych możliwości jest korzystniejsza.

Zasada brownowskiej zapadki dostarcza naukowcom i inżynierom zupełnie nowych sposobów manipulowania materią w mikroskopowej skali. Jednym z pierwszych zastosowań była separacja cząstek o różnej masie. Proces taki jest mikroskopową wersją wyflukiwania złota z piasku. Przypadkowa fluktuacja cząsteczek zachodząca pod wpływem potrząsania patelnią lub ruchów Browna powoduje, że masywniejsze z nich poruszają się wolniej. Pierwszy krok do zbudowania separatorów wykorzystujących ruchy Browna zrobili Armand Ajdari z paryskiej ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles) i Jacques Prost z Instytutu Curie. Ostatnio Joel S. Bader i współpracownicy z firmy biotechnologicznej Curagen w New Haven w stanie Connecticut zbudowali urządzenie do sortowania cząsteczek DNA. Ich podejście

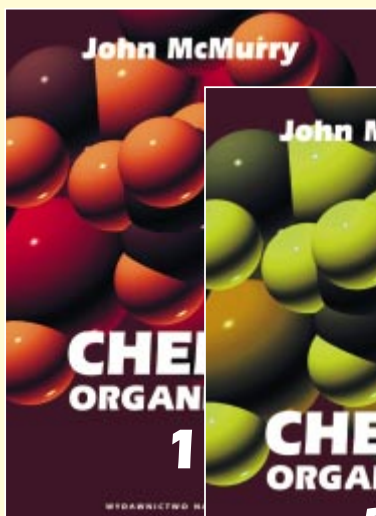
obecuje większą precyzję i selektywność niż standardowe techniki sortowania, takie jak elektroforeza, odwirowywanie i destylacja.

We wszystkich powyższych przykładach mechanizmów zapadkowych pole elektryczne albo było włączone, albo wyłączone. W 1996 roku zaproponowałem wraz z Martinem Bierem (obaj pracowaliśmy wtedy w University of Chicago) wykorzystanie trzech stanów: pola dodatniego, ujemnego lub wyłączonego. Dzięki przełączaniu pomiędzy tymi stanami brownowski separator mógł przemieszczać ciężkie cząstki w jedną stronę, a lekkie w drugą. Cząstki mogły być wprowadzane w sposób ciągły do środkowej części separatora, odbierane na każdym z końców, wprowadzane do

DWIE ZAPADKI mogą się różnić szczegółami budowy, ale działać na takiej samej zasadzie. Kropka kwantowa o mikrometrowych rozmiarach wytrawiona na płytce krzemowej działa jak dioda – urządzenie zamieniające prąd zmienny na stały. Kanał jonowy – cząsteczka białka pokazana tutaj w przekroju poprzecznym – jest biologiczną wersją diody, stokrotnie mniejszą od kropki kwantowej. Jednak uważa się, że kształt rozkładu energii potencjalnej jest w obydwu urządzeniach taki sam.



NOWOCZESNY PODRĘCZNIK CHEMII ORGANICZNEJ

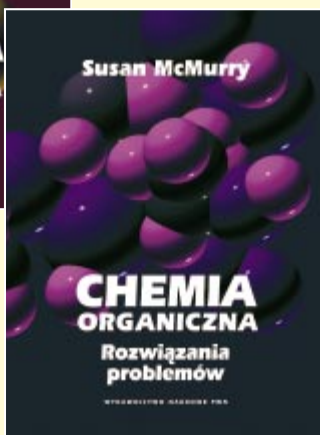


John McMurry

Chemia organiczna t. 1-2, cena 199,00 zł



- systematyczny wykład chemii organicznej zgodny z jej tradycyjnym podziałem, traktującym grupy funkcyjne jako wyróżniki
- omówienie zagadnień struktury związków organicznych w logicznym połączeniu z mechanizmami reakcji oraz zagadnieniami spektroskopowymi
- nowość – wzory strukturalne narysowane stereoskopowo, które można oglądać przestrzennie przez dołączone do książki **okulary stereowizyjne**
- doskonała, kolorowa szata graficzna, glosariusz, liczne indeksy, uzupełnienia i podsumowania oraz problemy i zadania do rozwiązania



Susan McMurry

Chemia organiczna
Rozwiązania problemów cena ok. 60,00 zł

Książka stanowi integralną część podstawowego podręcznika Johna McMurry'ego **Chemia organiczna**, (WN PWN, Warszawa 2000). Czytelnik znajdzie tu, opatrzone często odpowiednim komentarzem, rozwiązania zawartych w podręczniku problemów, mechanizmy reakcji i wizualizację problemów stereochemicznych. Publikacja zawiera ponadto kilka bardzo przydatnych uzupełnień, m.in. dane dotyczące syntezy i reaktywności grup funkcyjnych, wykaz reakcji i odczynników stosowanych w chemii organicznej, dane spektroskopowe, popularne skróty i symbole.



Wydawnictwo Naukowe PWN

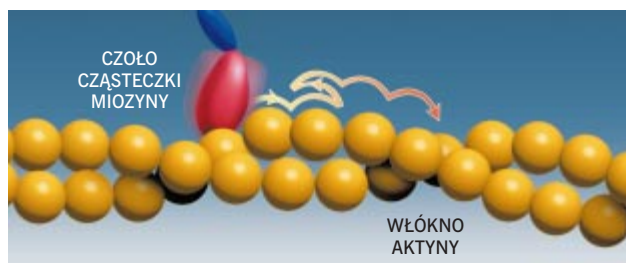
ul. Miodowa 10, 00-251 Warszawa

infolinia **0 801 351 929**

e-mail wysylka@pwn.com.pl

księgarnia internetowa www.pwn.com.pl

JEDNYM Z NIEOCZEKIWANYCH SUKCESÓW teorii zapadek opartych na ruchach Browna było nowe wyjaśnienie mechanizmu skurczu mięśni. Badacze z dziedziny nauk biomedycznych wiedzieli od dość dawna, że uruchomienie mięśnia jest spowodowane przez wzajemne przesunięcia dwu rodzajów włókien zbudowanych z białek nazywanych miozyną i aktyną. Częsteczki zamieniają przy tym energię chemiczną zawartą w adenosynotrifosforanie (ATP) na energię kinetyczną ze sprawnością bliską 50%. Ten proces zachodzi nawet wówczas, gdy energia chemiczna jest niewiele większa od energii termicznego szumu otoczenia. Maszyny zbudowane przez człowieka, takie jak silniki elektryczne i spalinowe, zachowują się odwrotnie – działają jedynie wówczas, gdy dostarczana im energia znacznie przekracza energię szumu termicznego. Czemu silniki molekularne zawdzięczają swoją sprawność?



RUCH MIOZYNY, tak istotny w działaniu mięśni, to nie tylko skoki do przodu, ale również skoki będące wielokrotnościami minimalnego skoku, a także skoki do tyłu. Jest to wynik zgodny z przewidywaniami, jeśli założyć, że istotną rolę gra bombardowanie molekularne pochodzące od otoczenia.

Dotychczas obowiązująca teoria mówi, że mięsień się kurczy, gdy cząsteczka miozyny uzyskuje energię z hydrolizy ATP i zmienia kształt. W procesie tym jednokrotnie pociąga za włókno aktyny, a nie wspina się po nim jak po drabinie. Model ten wciąż jest popularny, ponieważ wynika z niego, że skurcz mięśnia, podobnie jak działanie zwykłego silnika, jest łatwym do zrozumienia, deterministycznym procesem. Problemem jest jednak to, że zwykły silnik przy zmniejszaniu jego wymiarów staje się mniej, a nie bardziej sprawny.

Aby rozwiązać tę sprzeczność opracowaliśmy nowe technologie manipulowania cząsteczkami oraz mierzenia niewielkich sił i przesunięć. Korzystamy ze znaczników fluorescencyjnych, specjalnego rodzaju krótkozasięgowego oświetlenia, laserowego pułapkowania i skanujących nanosond. Cztery lata temu te prace przyniosły pierwsze wyniki.

Odkryliśmy, że miozyna i aktyna nie działają deterministycznie. Miozyna wykonuje losowo skoki o długości od 5.5 do 27.5 nm. Długość każdego skoku jest wielokrotnością 5.5 nm, czyli okresu ułożenia cząsteczek we włóknie aktyny. Każdy przeskok, niezależnie od jego długości, odpowiadał „zużyciu” jednej cząsteczki ATP. Miozyna czasami wykonywała skok do tyłu, zamiast do przodu. Obserwacje te są trudno wytłumaczalne w oparciu o model tradycyjny, zgadzają się natomiast z modelem brownowskiej zapadki. I chociaż wiele kwestii pozostaje nie wyjaśnionych – na przykład jak właściwie cząsteczka ATP przekształca losowe ruchy Browna na ukierunkowany ruch – to jednak powyższy model wydaje się wyjaśniać wysoką sprawność mechanizmu skurczu mięśnia: zamiast starać się pokonać termiczny szum, wykorzystuje go.

Toshio Yanagida, jeden z najwybitniejszych eksperymentatorów w biofizyce, jest profesorem medycyny na Wydziale Studiów Podyplomowych Uniwersytetu w Osace.

następnego separatora nastawionego na rozdzielanie innych mas itd., z coraz lepszą separacją na każdym etapie. Tego typu urządzenia mogą dokonywać separacji nie tylko ze względu na masy, ale również rozmiar czy ładunki elektryczne. Od tego czasu teoretycy z Princeton, University of Chicago, Massachusetts Institute of Technology i University of Ottawa rozszerzyli ten pomysł na separatory dwuwymiarowe.

Dwa lata temu Alexander van Oudenaarden i Steven G. Boxer, obydwaj pracujący wówczas w Stanford University, zbudowali skutecznie działający separator dwuwymiarowy. Wykorzystali litografię elektronową do wytworzenia na powierzchni płytki szklanej układu asymetrycznych barier o wysokości 25 nm. Wypełnili ten miniaturowy labirynt cieczą zawierającą obojętną cząsteczkę fosfolipidu z domieszką różnie naładowanych cząsteczek innego fosfolipidu i przyłożyli pole elektryczne. Pole to przeciągało naładowane cząsteczki przez obszar z barierami. Cząsteczki o pojedynczym ładunku poruszały się wolniej niż podwójnie naładowane, miały więc, znajdując się pomiędzy barierami, więcej czasu na dry-

fowanie w bok. Asymetryczne bariery ułatwiały im dryfowanie raczej w jednym kierunku niż równomiernie na boki. Zanim naładowane cząsteczki osiągnęły krawędź płytki, rozdzielały się na różnie naładowane grupy.

Kwantowy przeskok

WEJŚCIE MODELU zapadkowego do świata kwantów było jedynie kwestią czasu. Cztery lata temu Peter Hänggi i jego koledzy z Uniwersytetu w Augsburgu w Niemczech przedstawili kuszącą ideę: zasugerowali, że efekty kwantowe – interferencja pomiędzy funkcjami falowymi, kwantowanie poziomów energetycznych, tunelowanie elektronów przez bariery potencjału – mogłyby dostarczać innej jeszcze losowo działającej siły. Takie efekty mogłyby przejąć rolę ruchów Browna w obszarze najniższych temperatur i najmniejszej skali przestrzennej. Korzystając z kwantowego mechanizmu zapadkowego, badacze mogliby uzyskać precyzyjną kontrolę nad pojedynczymi elektronami bez konieczności precyzyjnego sterowania polami elektrycznymi, które na nie oddziałują.

Następnie Charles M. Marcus, pracujący wówczas w Stanford University, i je-

go współpracownicy zbudowali pompę elektronową, wykorzystując kropkę kwantową. Działa ona jak tunel pomiędzy dwoma większymi zbiornikami elektronów, który można zamykać bramkami elektrostatycznymi. Przez cykliczne zmiany potencjału kropek i bramek grupa Marcusa przemieszczała pojedyncze elektrony z jednego zbiornika do drugiego. A ponieważ ich układ znajdował się zawsze w pobliżu warunków równowagi, to proces ten był odwracalny, co pozwalało na używanie dowolnie małych energii.

Dwa lata temu Imre Derényi i ja (wtedy zatrudnieni w Chicago University) opracowaliśmy podobny mechanizm, w którym zmiany napięcia mogły być losowe i skokowe. Działanie takiego układu byłoby z zasady nieodwracalne – kierunek pompowania elektronów nie zależy od kolejności zmian przykładowego napięcia – a więc łączyłoby się z większymi stratami energii. Miałby on jednak pewne zalety, zwłaszcza jako model nieodwracalnych reakcji chemicznych, na przykład jak te, które napędzają pompy jonowe. Inne potencjalne zastosowania to pompy elektronowe w komputerach molekularnych i wzmacnianie sygnałów w nanodrutach.

Tymczasem Heiner Linke z Uniwersytetu w Lundzie w Szwecji i jego koledzy zastosowali trójkątne kropki kwantowe. Trójkąty działały jak zapadki, bo elektronom trudniej było przeciskać się przez wierzchołek. Gdy oscylujące napięcie modulowało taki asymetryczny kanał, to płynął pewien wypadkowy prąd, mimo iż wartość średnia napięcia była równa zeru. Zmiany temperatury określały kierunek przepływu prądu. W wyższej temperaturze urządzenie działało jak zapadka termiczna: elektrony miały tendencję do wypływania przez wierzchołek trójkąta, bo po przejściu przezeń trudno im było wrócić. W niskich temperaturach zmieniało się w zapadkę kwantową: elektrony wypływały przez podstawę trójkąta, bo szerokość bariery energetycznej dla ruchu w tym kierunku była mniejsza, a więc tunelowanie szybsze. Niezależnie od zastosowań w elektronice zapadki kwantowe mogłyby być użyte do tłumienia wirów prądu, które pojawiają się w nadprzewodnikach, rozwiązując w ten sposób jeden z podstawowych problemów utrudniających konstruowanie przewodów i magnesów nadprzewodzących.

JEŚLI CHCESZ WIEDZIEĆ WIĘCEJ

The Laws of the Game. Manfred Eigen i Ruthild Winkler; Princeton University Press, 1993.

The Second Law. P. W. Atkins; W. H. Freeman and Company, 1994.

Thermodynamics and Kinetics of a Brownian Motor. R. Dean Astumian; *Science*, tom 276, s. 917-922; 9 V 1997.

A Single Myosin Head Moves along an Actin Filament with Regular Steps of 5.3 Nanometres.

K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane i T. Yanagida; *Nature*, tom 397, s. 129-134, 14 I 1999.

Warmth Disperses and Time Passes: A History of Heat. Hans Christian Von Baeyer; Random House, 1999.

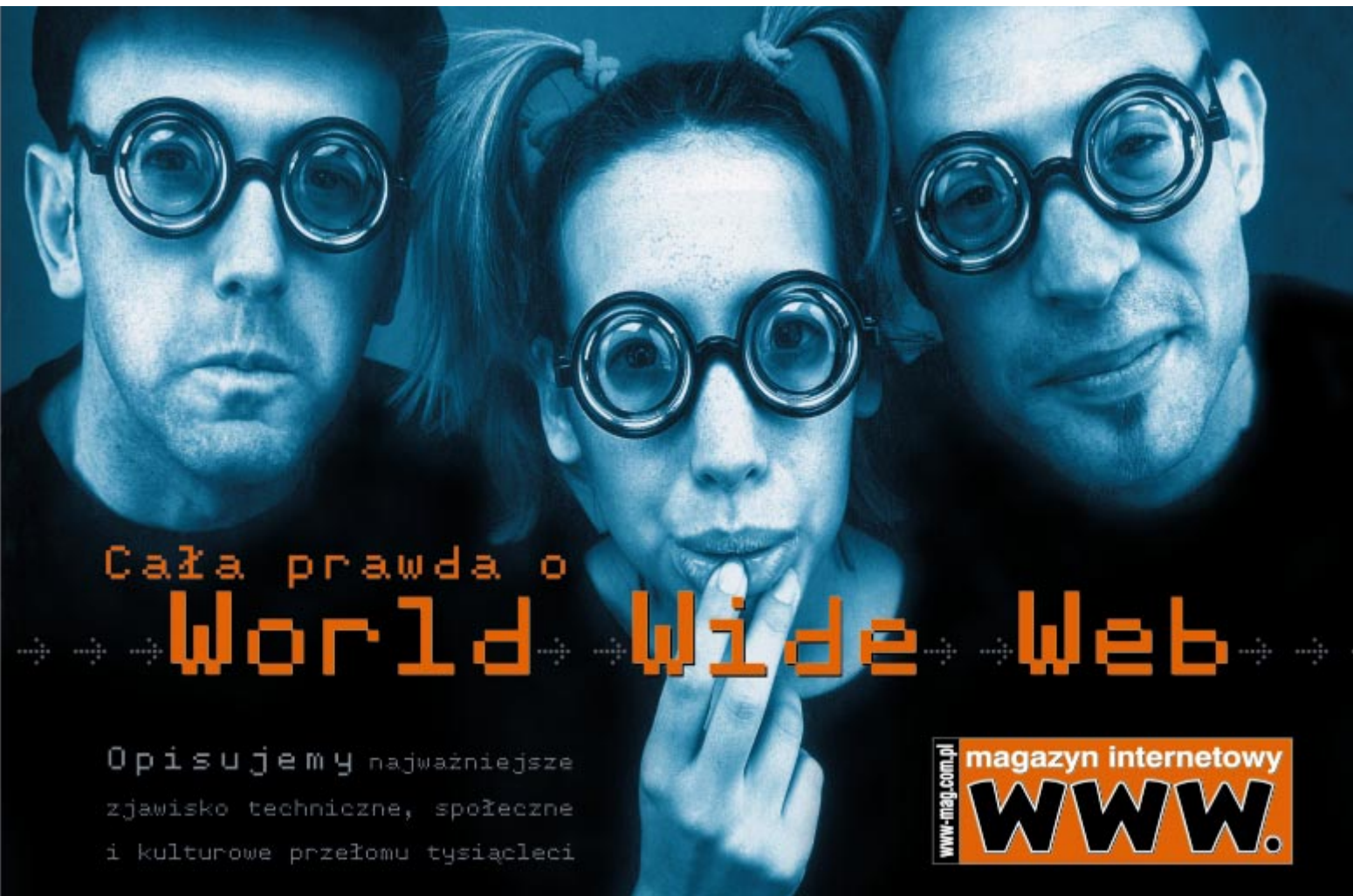
Playing Both Sides. Erica Klarreich; *The Sciences*, tom 41, nr 1, s. 25-29; I / II 2001.

Symulacje mechanizmu zapadkowego znajdziemy w Internecie pod adresem: monet.physik.uni-bas.ch/~elmer/bm, a polemikę na stronie: <http://seneca.fis.ucm.es/parr/FEYNMAN/nice.html>

I tak, rozważając te idee, wróciliśmy do punktu wyjścia. Sto lat temu ruchy Browna bardzo pomogły w zadamnowaniu istnienia atomów. Pozwoliły również wyjaśnić szybkość reakcji chemicznych jako równowagę pomiędzy termicznym szumem, któremu zawdzięczamy zbliżanie się cząsteczek do siebie, a rozdzielającym je elektrycznym odpychaniem. Koncepcje te przeniknęły następnie do biologii, pozwalając wyjaśnić transport biologiczny napędzany przez nierównowagowe reakcje chemiczne. Dzisiaj układy biologiczne inspirują projektowanie syntezowanych chemicznie silników molekularnych i pomp, precyzyjnych separatorów i kwantowych prostowników. Kierunek przepływu idei od-

wrócił się i postęp nie jest przypadkowy. W niedalekiej przyszłości, korzystając raczej z zasad chemii niż mechaniki, możemy uzyskać mikrometrowej wielkości urządzenia składające nanometrowe części, by zbudować silniki napędzające mikrochirurgiczne agregaty; będziemy w stanie budować pompy pozwalające fabrykom (a być może i naszym komórkom) pozbyć się niepotrzebnych odpadów oraz tranzystory do komputerów molekularnych kontrolujących te (i inne jeszcze) procesy. Podobnie jak w *Wojnie światów*, gdzie Marsjanie zginęli pokonani przez maleńkie zarazki, może w końcu niewielkie pokona duże.

Tłumaczył
Jan Kozubowski



Cała prawda o
World Wide Web

Opisujemy najważniejsze zjawisko techniczne, społeczne i kulturowe przełomu tysiącleci

magazyn internetowy
WWW.

www-mag.com.pl