

Záró szakmai beszámoló

a 49673 számú OTKA projektről

A projekt során végzett kutatásaink és a kapott eredmények négy nagy témakör szerint csoportosíthatók: (i) határfelületek és e felületeken történő adszorpció vizsgálata; (ii) lipid membránok vizsgálata, (iii) epesavsók vizes közegben alkotott aggregátumainak (micelláinak) vizsgálata, illetve (iv) egyéb metodológiai fejlesztések. Kutatási módszerünk alapvetően a számítógépes szimuláció volt. A projekt megvalósítása során kapott eredményeinket 33, nemzetközi folyóiratban a projekt számának feltüntetésével közölt publikációban közöltük. A kapott fontosabb eredményeket az alábbiakban foglaljuk össze.

(i) Határfelületek és felületi adszorpció vizsgálata

E fő témakör eredményei három részre tagolódnak.

A. AMFIPATIKUS MOLEKULÁK ADSZORPCIÓJA VÍZ/GŐZ HATÁRFELÜLETEN

Amfipatikus molekulák határfelületi adszorpciójának vizsgálataiban folytattuk a jelen projekt megkezdése előtti munkánkat trietilénoksi-monooktiléter (C_8E_3) víz-gőz határfelületen való adszorpciójának számítógépes szimulációs vizsgálatával. A vizsgált adszorbens beleillett a korábban vizsgált oktánszármazékok (oktán (C_8) mint referenciarendszer, oktanol (C_8E_0)) sorába. Szimulációs vizsgálatainkat felületi feszültség mérésekkel, és a kritikus micellaképződési koncentráció ilymódon való meghatározásával egészítettük ki. A szimulációkat az adszorpció réteg közepes telítettségénél végeztük. Az adszorbeált molekulák preferáltan a felülettel párhuzamosan, elnyújtott konformációban helyezkednek el. A C_8E_3 molekulák felületi sűrűségének növekedésével a legkülső molekulák apoláros oktil láncának a felülettel párhuzamos preferált orientációját fokozatosan a felületre merőleges orientáció preferenciája váltja fel, miközben a molekulák konformációja is kevésbé nyújtottá válik. E változások arra utalnak, hogy a rendszerben a víz és C_8E_3 molekulák közötti H-kötések száma

maximalizálódik, noha az ilyen kötések számának növekedésével az egyes kötések átlagos erőssége csökken.

Vizsgálatainkat a nitrilcsoportot tartalmazó oktilcianid (C_8CN) molekula adszorpciós rétegeinek vizsgálatával folytattuk. Emellett vizsgáltuk a szintén nitrilcsoportot tartalmazó amfipatikus 5-ciano-bifenil és 5-ciano-terfenil molekulák adszorpciós rétegeit is. Eredményeink szerint alacsony borítottságnál a vízzel alkotott H-kötések, nagy borítottságnál a szomszédos molekulák fejcsoportjai közötti dipól-dipól kölcsönhatások határozzák meg az adszorpciós réteg szerkezetét.

B. FOLYADÉK-FOLYADÉK ÉS FOLYADÉK-GŐZ HATÁRFELÜLETEK VIZSGÁLATA

Folytatván a jelen projekt megkezdése előtti kutatásainkat vizsgáltuk metanol adszorpcióját is víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén. A metanol, apoláros metil- és poláros (H-donor és H-akceptor képességű) OH csoportjának egyidejű jelenléte miatt az amfipatikus molekulák legegyszerűbb reprezentánsának tekinthető, és az amfipatikus molekulák összes jellemző viselkedési formáját (felületi adszorpció, oldatfázisbeli aggregáció) ha viszonylag gyengén is, de mutatja. A szimulációk eredményei, összhangban friss összegfrekvencia-keltési (SFG) spektroszkópiai mérések eredményeivel azt mutatták, hogy a felületen egy adszorpciós kettős réteg jön létre: a külső, gőzfázis felőli rétegben a metanol molekulák feldúsulnak, preferált orientációjuk a felületre merőleges, metilcsoportjuk preferáltan a gőzfázis felé mutat a felület normális mentén. A második réteg ezzel szemben a metanolnak a tömbfázisbelinél alacsonyabb koncentrációjával jelezhető. Kis (25% alatti) tömbfázisbeli metanol koncentrációknál az előbbi, közepes (25-50% közötti) koncentrációknál az utóbbi réteg kiépülése dominálja a határfelület szerkezetét.

E munkák sorába illeszkedett a 3-metilpiridin molekulák adszorpciós rétegének vizsgálata vizes oldatuk gőzfázissal alkotott határfelületén. Az adszorpciós réteg molekuláinak orientációs preferenciáit vizsgálva megállapítottuk, hogy a molekuláknak két különböző preferált orientációja van. A gőzfázis közvetlen közelében a felületre merőleges orientáció a preferált, melyben a C-CH₃ kötés ferdén, a piridingyűrű tengelye mentén az N atomtól a szemben lévő szénatom felé mutató vektor pedig egyenesen a gőzfázis felé mutat. Ezzel szemben a határfelület folyadékfázishoz közelebbi rétegében

preferált orientáció a felülettel közel párhuzamos állásnak felel meg. A felülettel tökéletesen párhuzamos álláshoz képest a molekula síkja ebben az orientációban úgy fordul el nagyjából 30 fokot, hogy a piridingyűrű szimmetriatengelye mentén az N atomtól a szemben lévő szénatom felé mutató vektor a lehető legmeredekebben mutasson a gőzfázis felé. Ezek az eredmények alkalmasak a korábbi kísérleti adatok interpretálása során felmerült ellentmondások feloldására, hiszen ezen interpretációk során minden esetben feltételezték, hogy a 3-metilpiridin molekulák csak egyetlen orientációt preferálnak a rendszer teljes felületi tartományában.

Vizsgáltuk a termodinamikai feltételek hatását a határfelület tulajdonságaira víz-benzol rendszer széles termodinamikai tartományban való szimulációja során. Eredményeink azt mutatták, hogy a felületi molekulák preferált orientációja nem érzékeny a termodinamikai állapotra, a hőmérséklet növekedésével azonban ezeknek a preferenciáknak az erőssége csökken. A határfelületi réteg vastagságát a hőmérséklet fordítottan arányosnak találtuk széles nyomás tartományban. A reciprok vastagság – hőmérséklet függvény nulla reciprok vastagságra (végtelen vastagságra) való extrapolációjával becsléshez jutottunk az adott nyomáshoz tartozó elegyedési hőmérsékletre vonatkozóan, a rendszer hőmérséklet növekedésének hatására bekövetkező egy fázisúvá válásának mechanizmusára nézve pedig megállapítottuk, hogy az a határfelületi réteg hirtelen megvastagodásával, majd a rétegvastagság elegyedési hőmérsékleten bekövetkező divergenciájával történik.

Ezirányú kutatásaink során folyamatosan beleütköztünk egy komoly problémába, aminek a kiküszöbölése érdekében munkánkat metodológiai fejlesztésekkel folytattuk. Számítógépes szimulációs vizsgálatok során, amikor a vizsgált rendszer szerkezetét atomi szintű felbontásban láthatjuk, két rendezetlen fázis határfelületének definiálása nem triviális feladat. A korábbi, irodalomban található vizsgálatok (beleértve saját korábbi vizsgálatainkat is) zöme a határfelületet egyszerűen a rendszer átmeneti sűrűségű régiójaként definiálta (azaz azt a régiót tekintette határfelületnek, ahol a komponensek sűrűsége a két fázisra jellemző érték között van). Ez a kezelés azonban hibákhoz vezethet, hiszen egyes esetekben valóban határfelületi (azaz ténylegesen a két fázis határán lévő) részecskék eshetnek valamelyik tömbfázissal azonos sűrűségű régióba (azaz a fenti definíció nem tekinti őket határfelületinek), más esetekben pedig az átmeneti

sűrűségű régiókba is eshetnek tömbfázisbeli részecskék, akiket a tér minden irányából a saját fázisuk részecskéi vesznek körül – ezeket a részecskéket a hagyományos módon tévesen határfelületinek azonosítanánk.

Munkánk során kidolgoztunk egy módszert a valóban határfelületi részecskék azonosítására (**I**dentification of the **T**ruly **I**nterfacial **M**olecules, ITIM), és módszerünket alkalmaztuk a tiszta víz és különböző összetételű víz-metanol elegyek folyadék-gőz, illetve víz/ CCl_4 folyadék-folyadék határfelületének, illetve O_2 adszorpciójának ilyen felületen történő vizsgálatára. A módszer lényege a következő. A szimulációs dobozban a határfelület makroszkopikus síkjára merőlegesen tesztvonalak sorozatát vesszük fel (általában rácsszerűen). Minden tesztvonal mentén mozgatunk egy adott sugarú próbagömböt az egyik fázis (gőz vagy folyadék) belsejéből a másik fázis (folyadék) felé addig, amíg a próbagömb meg nem érinti a másik fázis első molekuláját. Azokat a molekulákat tekintjük ténylegesen a határfelületen lévőnek, amelyek valamelyik tesztvonal mentén megállították a próbagömböt. A valóban határfelületi molekulák végső listája természetesen függ a próbagömb sugarától, azonban a probléma természete miatt egy szabad paraméter alkalmazása ilyen eljárásban elkerülhetetlen. Megadható a próbagömb sugarára egy olyan tartomány (amikor az a fázist alkotó részecskék méretének nagyságrendjébe esik), ahol ez a függés igen gyenge.

A határfelületi molekulák teljes listájának megállapítása lehetővé teszi a felület egy sor olyan tulajdonságának a vizsgálatát, ami másképpen nem volna lehetséges. Munkánk során vizsgáltuk a határfelület érdességét (ennek jellemzésére is javasoltunk egy módszert), a felületi molekulák perkolációját a felület két dimenziós rétegében, a felületi molekulák határfelülethez viszonyított orientációját, és ennek függését a felület lokális görbületétől, valamint folyadékelegyek esetén a felületi réteg összetételét és szélességét, az egyes komponensek molekuláinak tartózkodási idejét a felületi rétegben, illetve a felületi molekulák mikroszkopikus szeparációra és önaggregációra való hajlamát. Folyadék-folyadék felületek esetén módszerünk segítségével becslést adtunk a határfelület szélességére is.

C. KIS MOLEKULÁK ADSZORPCIÓJA SZILÁRD-GŐZ HATÁRFELÜLETEN

A projekt megvalósítása során korábbi, folyadék-gőz határfelületek vizsgálatára vonatkozó kutatásaink mellett elkezdtek egy számunkra új, a szimulációs irodalomban viszonylag kevésbé kutatott terület, a szilárd-gőz határfelületeken kialakuló adszorpciós rétegek számítógépes szimulációs vizsgálatát is. Ennek során nagykanonikus Monte Carlo szimuláció segítségével vizsgáltuk víz adszorpcióját koromszemcsén, illetve kis poláros molekulák adszorpcióját jég felületén.

Az első koromszemcse modellünk 19 szénatomos, öt anellált benzolgyűrűt tartalmazó egységekből (grafit fragmentumok) épül fel. Ezek a C_{19} egységek hagymahéjszerű szerkezetben négy koncentrikus gömbön helyezkednek el véletlenszerűen, de két különböző C_{19} egységhez tartozó C atom távolsága legalább 3.8 \AA (a C atomok van der Waals átmérője). A gömbhéjak távolsága 3.4 \AA , közel a grafit rétegeinek távolságához. A legbelső gömb belsejében még egy C_{19} egység helyezkedik el. Az adszorpciós izoterma meghatározásához a szimulációt a víz kémiai potenciáljának 27 különböző értékénél végeztük el. A kapott izoterma jó egyezést mutat a kísérleti adatokkal. A görbén két karakterisztikus „lépcső” (egyensúlyi telítettség érték) jelenik meg. A szimulált görbe első lépcsőjét a koromszemcse belső részének telítődésével tudtuk azonosítani. Számításaink során megállapítottuk, hogy a vízmolekuláknak a koromszemcse belsejében történő adszorpciójának hajtóereje jelentős mértékben származik a már ott adszorbeálódott vízmolekulákkal való kölcsönhatásból, és így végső soron a vízmolekulák aggregációs hajlamából. A szimulált görbe második lépcsője a víz kondenzációjának felel meg. Később vizsgáltuk az adszorpció függését a koromszemcse méretétől, illetve a kormon található kémiai hibáktól. Eredményeink szerint különösen a COOH csoportok jelenléte segíti az adszorpciót.

Elvégeztük a metanol, formaldehid, hangyasav illetve acetone molekulák jég felületén történő adszorpciójának szimulációs vizsgálatát is. Az adszorpciós izoterma meghatározásához a szimulációt az adszorptívum kémiai potenciáljának különböző értékeinél végeztük el. A kapott izotermákat, amikor lehetett, összevetettük rendelkezésre álló kísérleti adatokkal. A kapott egyezés minden esetben igen jó volt. Eredményeink azt mutatták, hogy a jég felülete a metanol igen kis parciális nyomása mellett is telítődik, a

telített adszorpciós réteg pedig monomolekulás. Az adszorbeálódott metanol molekulák zöme hidrogénkötéses kapcsolatba lép egy metanol szomszédjával, és kb. 60%-uk egyetlen, míg 40%-uk két vízmolekulával is. Formaldehid esetében az adszorbeált monoréteg nem bizonyult stabilnak. Az adszorpció fő hajtóereje a formaldehid-víz H-kötések kialakulása, a formaldehid-formaldehid laterális kölcsönhatás jelentősége másodlagos. Ennek megfelelően a kapott izoterma jól illeszkedik a Langmuir izoterma egyenletéhez. Hangyasav esetén azt találtuk hogy kellően kis nyomásokon az adszorbeálódott molekulák a felületnek azon pozícióit foglalják el (α -kötőhelyek), ahol a felületi vízmolekulákkal két stabil hidrogénkötést is tudnak alkotni. Ekkor a laterális kölcsönhatások szerepe elenyésző, az izoterma az α -kötőhelyek telítődéséig a Langmuir egyenlettel írható le. Az α -kötőhelyek telítődése után azonban további hangyasav molekulák adszorbeálódnak a felületi rétegbe, majd további adszorpciós rétegek is kiépülnek. Az adszorbeálódott molekulák igen változatos hidrogénkötéses mintázatot mutattak a felszíni vízmolekulákkal, valamint a rétegen belüli illetve szomszédos réteghez tartozó más hangyasav molekulákkal is. Aceton esetén szintén többrétegű adszorpciót tapasztaltunk, itt azonban az aceton-víz hidrogénkötések mellett a szomszédos aceton molekulák közötti dipólus-dipólus kölcsönhatásoknak is komoly szerepe van az adszorpciós réteg tulajdonságainak kialakításában. Munkánk teljessé tétele érdekében kiszámítottuk 15 légköri szennyező kis molekula szabadenergia profilját víz illetve jég felületén.

Tudomásunk szerint e számításaink jelentik az első, irodalomban leírt vizsgálatot adszorpciós izoterma koromszemcsén, illetve mobilis szilárd fázison (jég, melynek molekulái a számításaink során szintén mozoghattak) történő számítógépes szimulációs meghatározására.

(ii) Lipid membránok vizsgálata

Korábbi ilyen irányú kutatásaink folytatásaképp megvizsgáltuk a vakanciák eloszlását telítetlen foszfolipid membránokban, illetve telített foszfolipid molekulák koleszterinnel alkotott elegyeinek membránjaiban. Megállapítottuk, hogy a membránban a három hagyományosan megkülönböztetett réteg (vizes fázis, fejcsoportok sűrű rétege,

membrán apoláros belseje) mellett több, tulajdonságaiban jelentősen eltérő alréteg is elkülöníthető. Dimirisztoilfoszfadilkolin (DMPC) – koleszterin elegy membránokban azt tapasztaltuk, hogy koleszterin jelenlétében az üres tér kompaktabban, kevésbé egyenletes eloszlásban jelenik meg, mint koleszterin hiányában. Az üregek elnyúlt csatornák, legnagyobb átmérőjük sem haladja meg egy O atom méretét, miközben a csatornák átérhetik akár a fejcsoportok sűrű rétegét vagy a membrán apoláros belsejét is. A legnagyobb üregek térfogata nagyjából megegyezik a koleszterin molekula térfogatával. A csatornák preferált orientációja jól korrelál a molekulák preferált orientációjával. Noha azok az üres csatornák, melyeken egy kisebb molekula (pl. CO, CO₂, O₂, víz stb.) végig tud haladni, semmiképpen sem elég hosszúak ahhoz hogy átérjék a membránt, a talált csatornák mégis nagy szerepet játszhatnak az ilyen molekulák membránon keresztül zajló, élettanilag is nagy jelentőségű passzív transzportjában.

A projekt során vizsgáltuk foszfolipid (DMPC) membrán fejcsoportjának szerkezetét. Az ikerionos foszforilkolin fejcsoportot alkotó ionok (tetrametilammónium, TA ill. dimetilfoszfát, DP) membránbeli elrendeződését az ezen ionokat szabad (nem ikerionos) formában tartalmazó homogén vizes oldatukban, mint referenciarendszerben tapasztalt elrendeződéssel vetettük össze. Megállapítottuk, hogy a TA és DP ionok egymástól markánsan eltérő módon hidratálódnak: míg a TA ion hidratációja hidrofób jellegű, addig a DP ion a környező vízmolekulákkal több hidrogénkötést is képes alkotni. A TA és DP ionos csoportok egymástól eltérő hidratációja DMPC molekulák fejcsoporti rétegében a fejcsoportok olyan elrendeződésének kialakulását segíti elő, amelyet egyébként a membrán kettősréteg geometriája az ikerionos csoportok töltései közt ható elektrosztatikus kölcsönhatások ellenében amúgy is kikényszerít (nevezetesen a fejcsoportok dipólusmomentum vektorainak egymás mellé rendeződő, párhuzamos állását). Ez a tény magyarázhatja a foszfadilkolin fejcsoportot tartalmazó lipid molekulák membránjainak kiemelkedő stabilitását, és így az ilyen típusú lipidek dominanciáját az élő sejtek membránjában is.

Vizsgáltuk egy ionos fejcsoportú GM1 gangliozid molekula tulajdonságait foszfadilkolin molekulákból (DOPC) álló membránban. Megállapítottuk, hogy a GM1 molekula negatívan töltött fejcsoportja töltés-töltés kapcsolatba lép a szomszédos DOPC molekulák ikerionos fejcsoportjának pozitív töltést hordozó TA csoportjával. Ebben a

töltés-töltés komplexben egy, de esetenként akár két DOPC molekula is részt vehet. Az egy DOPC molekulát tartalmazó komplex élettartama néhány ns-nak, míg a két DOPC molekulát is tartalmazó komplex élettartama néhány száz ps-nak adódott.

Munkánk során vizsgáltuk az anesztetikus hatású halotán molekula aggregátumait DMPC membránban. Megállapítottuk, hogy léghőmérsékleten a halotán a membránban izolált monomerek formájában van jelen, a nyomás növelésével azonban aggregátumokat képez. Ez alapján mind az anesztetikus hatás mechanizmusára, mind annak a nyomás növekedésével való megszűnésére egy lehetséges magyarázatot adtunk. E szerint a halotán molekula a feltételezett receptorához ($GABA_A$) kötődve fejt ki anesztetikus hatását. Ez a kötőhely azonban csak egy halotán molekula fogadására képes, ha a halotán aggregátumok formájában van jelen a membránban, akkor a receptorhoz többé már nem tud kötődni.

(iii) Epesavsók aggregátumainak vizsgálata

Nátrium kolát és nátrium dezoxikolát vizes oldatának szimulációját végeztük háromféle koncentráció mellett. Az eredmények (kritikus micellaképződési koncentráció, aggregációs szám) jól egyeztek a mért adatokkal. Eredményeink azt mutatták, hogy az epesavsók aggregálódása a koncentráció növekedésével két lépcsőben megy végbe. Az első lépésben kis, elsődleges micellák jönnek létre, melyeket kolát ion esetén vagy hidrogénkötéses, vagy hidrofób kölcsönhatások tartanak össze, míg dezoxikolát ion esetén az elsődleges micellákat összetartó kölcsönhatás mindig hidrofób. Az epesav ionok koncentrációjának növekedésével az elsődleges, hidrofób kölcsönhatással összetartott micellák összekapcsolódnak nagyobb, másodlagos micellákká. Kolát ionok esetén a másodlagos micellák képződésének másik lehetséges útja az, hogy a hidrogénkötésekkel összetartott micellák egymással hidrofób kölcsönhatás segítségével kapcsolódnak össze. Eredményeink igazolják a Small által feltételezett aggregációs mechanizmust, és egyben finomítják is azt az aggregáció részleteinek az ionok minőségétől való függéséről mondottakkal.

Részletesen vizsgáltuk a micellákban szomszédos ionok relatív orientációját, valamint a micellák ezen orientációk által (is) meghatározott alakját. A szomszédos kolát

ionok gyűrűrendszere preferáltan egymással párhuzamos síkokba rendeződik, míg dezoxikolát ionok esetén a szomszédok közötti szög kinyílását figyeltük meg. Ez a viselkedés azzal a ténnyel függ össze, hogy a kolát ion poláros csoportjai a gyűrűrendszer egyik oldalán helyezkednek el, kialakítva ezáltal a gyűrűrendszer hidrofób és hidrofil oldalát. Dezoxikolát ionok esetén azonban a gyűrűrendszernek csak egy hidrofil éle van, a többi része hidrofób. A micellák alakját a három tehetetlenségi főtengely mentén vett tehetetlenségi momentumaik arányával jellemeztük. Az elsődleges dezoxikolát micellák gömbszerűnek bizonyultak, míg a kolát ionok elsődleges micellái laposabb, korongszerű illetve oblát ellipszoid alakú objektumok. A másodlagos micellák alakja igen változatos lehet, mely lapított ellipszoidtól a gömbszerű és elnyújtott alakokon keresztül a különböző szabálytalan alakokig terjed.

Vizsgáltuk végezetül a micellák ellenion kötését a szimulált rendszerekben. Az ellenion kötés a nettó töltéssel rendelkező micellák összetartásában igen komoly szerepet játszó tényező, értékét egy sor kísérleti módszerrel (pl. fagyáspontcsökkenés, elektródpotenciál, vagy mobilitás mérés, NMR spektroszkópia) mérhetjük. Az irodalomban rendelkezésre álló mérési adatok (más micelláris rendszerekhez hasonlóan) az epesav micellák ellenion kötésére vonatkozóan is nagy, sokszor nagyságrendi szórást mutatnak. Vizsgálataink során a kötött Na^+ ellenionokat az epesavak O atomjaival való párkorrelációs függvényük alapján kétféle, fizikailag egyaránt értelmes módon is definiáltuk. „Kontakt” ellenionnak neveztük a micella egy ionjának O atomjával közvetlen kontaktusban lévő, míg „oldószer-szeparált” ellenionnak az ilyen O atomtól legfeljebb egy vízmolekula által elválasztott elleniont. Az első definícióval kapott eredményeink igen jó egyezést mutattak fagyáspontcsökkenés mérés alapján kapott, míg a második definíció alapján számolt eredményeink az elektródpotenciál mérésen alapuló, valamint NMR spektroszkópiával mért kísérleti adatokkal. Eredményeink arra utalnak, hogy az ellenion kötődés kísérleti adatai közötti feltűnően nagy eltérés abból adódik, hogy más-más kísérleti módszerrel más-más erősséggel kötött elleniont látunk „kötöttnek”.

(iv) Egyéb metodológiai fejlesztések

Molekulák aggregátumainak vizsgálata során alapvető jelentőségű kérdés, hogy az aggregátumok mikor perkolálnak. A számítógépes szimulációk alapján végzett perkolációs számítások fő problémája azonban, hogy a perkolációs küszöb definíció szerint a részecskék által alkotott összefüggő klaszter végtelen nagyvá válását jelenti, míg a szimuláció során nyert konfigurációkon közvetlenül csak azt a pontot detektálhatjuk, amikor ezen klaszter mérete eléri a rendszer méretének nagyságrendjét. Ezért a szimulációval kapott értéket a dolog természeténél fogva szisztematikus hiba terheli. Munkánk során sikerült a valódi perkolációs küszöb meghatározására két (közvetett) módszert is találnunk. Az így meghatározott valódi perkolációs küszöb a vizsgált rendszereinkben valóban szisztematikus eltolódást mutatott a hagyományos módszerekkel meghatározott látszólagos küszöbhez képest, míg a kétféle módszerrel meghatározott valódi perkolációs küszöb értéke egymással minden esetben jól egyezett. Az egyik ilyen módszer azon a tényen alapul, hogy a perkolációs küszöbön a rendszerben található legnagyobb klaszter egy fraktál, és három dimenziós térben nem lehet végtelen nagy olyan fraktál, melynek dimenziója 2.53-nál kisebb. Ezért a valódi perkolációs küszöb ott található, ahol a rendszerben lévő legnagyobb klaszter fraktális dimenziója eléri ezt a küszöbértéket. A másik módszer szerint a rendszer alkalmasan választott kiterjedési valószínűsége azonos dimenziójú, azonos periodikus határfeltételekkel ellátott rendszer esetében a perkolációs küszöbön független a rendszer méretétől. E módszerrel tehát a valódi perkolációs küszöb ott található, ahol a különböző méretű rendszerekben kapott kiterjedési valószínűség görbék metszik egymást.