

## 6. Procese de condensare și cristalizare

Să cercetăm un sistem în stare gazoasă format din particule identice (molecule), pe care le vom numi în continuare monomeri. În general, monomerii sunt definiți ca particule identice indivizibile care se mișcă într-un volum închis sau deschis și sunt capabile să formeze clusteri, iar variația parametrilor termodinamici perturbază starea de echilibru a sistemului.

Vom defini funcția de distribuție a clusterilor  $N$  în momentul  $t$  astfel:

$$N(t) = (N_0, N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_N), \quad (6.1)$$

care definește numărul de clusteri  $N_n$  de dimensiunea  $n$ . Particulele (moleculele) libere sunt monomerii cu  $n=0$ , iar moleculele  $N_1$  sunt cele excitate care ar putea fi numite precluster cu dimensiunea  $n=1$ . Numărul total de particule  $N_{total}$  în acest sistem finit este, la fel ca și volumul  $V$  și temperatura  $T$ , constant:

$$N_{total} = N_0 + N_1 + \sum_{n=2}^N nN_n = const. \quad (6.2)$$

Vom considera aproximația când numai un singur cluster cu dimensiunea  $n$ , i.e.  $N_n=1$ , coexistă cu  $N_0 = N_{total} - n$  particule libere.

Prin urmare,

$$N(t) = (N_0, 0, \dots, 0, N_n = 1, 0, \dots, 0) \quad (6.3)$$

și numărul total corespunzător de particule este

$$N_{total} = N_0 + n \cdot 1 = const, \quad (6.4)$$

unde variabila stocastică  $n=n(t)$  este numărul particulelor care formează clusterul dat în momentul de timp  $t$ . Vom considera că spațiul în care se află particulele (volumul  $V$ ) este plasat într-un termostat (temperatura  $T$ ) și procesul de condensare în sistem de la prezența numai a monomerilor **(a)** la formarea unui oarecare cluster **(b)** este prezentat schematic pe Figura 6.1.

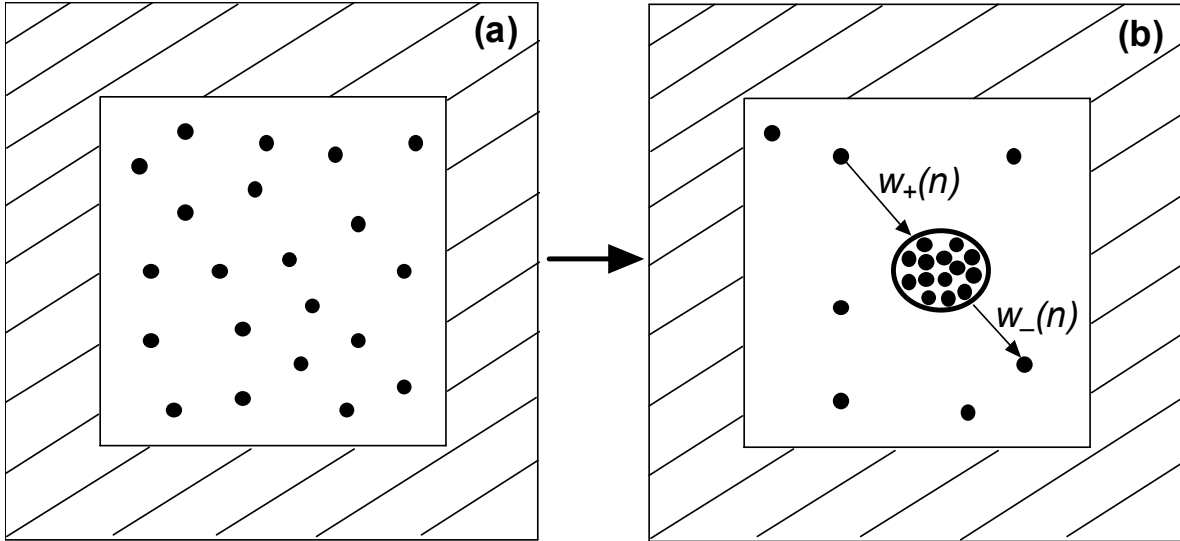


Figura 6.1. Formarea izotermic-izocorică a clusterilor din vapori suprasaturați. Ratele de tranziție sunt  $w_+(n)$  și  $w_-(n)$ .

În continuare vom folosi ecuația (2.30) și vom considera că probabilitatea de anexare într-o unitate de timp a unui monomer la clusterul sferic cu dimensiunea  $n$  este proporțională suprafeții acestui cluster  $A(n)$  și densității monomerilor liberi  $\frac{N_0}{V_{free}}$ . Astfel,

$$w_+(n) = \alpha A(n) \frac{N_{total} - n}{V_{free}}, \quad 1 \leq n \leq N_{total}, \quad (6.5)$$

unde 
$$V_{free} = V - n c_{clust}^{-1} \quad (6.6)$$

este volumul liber (*free*) care nu este ocupat de către cluster. Aici, totodată, am presupus că fiecare particulă posedă volumul propriu  $c_{liq}^{-1}$  corespunzător densității lichidului  $c_{liq}$  echivalentă densității particulelor în cluster, i.e.  $c_{liq} \equiv c_{clust} = const$ , iar  $\alpha$  este un coeficient de proporționalitate, care poate fi interpretat ca viteza de anexare. Suprafața clusterului sferic este

$$A(n) = 4\pi r^2 = 4\pi \left( \frac{4\pi c_{clust}}{3} \right)^{-2/3} n^{2/3} \propto n^{2/3}. \quad (6.7)$$

Se va considera că fiecare dintre cei  $N_{total}$  monomeri aflați în starea  $n=0$  poate deveni excitat, adică poate apoi forma un dimer ( $n=2$ ) împreună cu un alt monomer. Prin urmare,

$$w_+(0) = \frac{p}{\tau} N_{total}, \quad (6.8)$$

unde  $p$  este probabilitatea de excitare într-o unitate de timp înmulțită la constanta  $\tau$ .

Conform condiției de echilibru (2.40), rata de vaporizare  $w_-(n)$  a unui monomer din clusterul cu dimensiunea  $n$  se calculează pe baza ratei de anexare cunoscute (6.5). În cazul distribuției de echilibru a clusterilor, valoarea cea mai probabilă a dimensiunii clusterilor  $n$  corespunde conform (2.41) minimului potențialului termodinamic, e.g. a energiei libere  $F$ . Această ecuație pentru  $\Omega \equiv F$  împreună cu condiția (2.40) ne permite să scriem relația dintre ratele de tranziție  $w(N'|N)$  și  $w(N|N')$  ale evenimentelor stocastice opuse (tranziția din starea  $N$  în  $N'$  și vice versa). Astfel,

$$\frac{w(N'|N)}{w(N|N')} = \exp\left( \frac{F(T, V, N) - F(T, V, N')}{k_B T} \right) \quad (6.9)$$

și pentru determinarea relației dintre ratele de tranziție este necesar, prin urmare, de a cunoaște energia liberă  $F$  a sistemului.

Pentru a cunoaște suma (sau integrala) statistică  $Z$  necesară pentru calcularea energiei libere  $F = -k_B T \ln Z$ , vom defini Hamiltonianul sistemului caracterizat de către distribuția clusterilor  $N$  definită de relația generală (6.1). Hamiltonianul total  $H(N)$  este următoarea superpoziție:

$$H = \sum_{n=0}^N H_n, \quad (6.10)$$

unde  $H_n$  este contribuția clusterilor  $N_n$  de dimensiunea  $n$  cu coordonatele  $\vec{r}_i^{(n)}$  și impulsul  $\vec{p}_i^{(n)}$ , scris ca sumă a energiilor cinetice și potențială:

$$H_n(\vec{p}^{(n)}, \vec{r}^{(n)}) = \sum_i \frac{(\vec{p}_i^{(n)})^2}{2m_i^{(n)}} + \sum_{i<j} U_{ij}^{(n,n)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (6.11)$$

Masa  $m_i^{(n)}$  a unui cluster care conține  $n$  monomeri ( $n \geq 1$ ) este

$$m_i^{(n)} \equiv m_n = nm, \quad (6.12)$$

unde  $m \equiv m_0$  este masa unui monomer.

Integrala statistică în aproximația semiclassicală este

$$Z(T, V, N) = \prod_{n=0}^N \frac{1}{N_n! h^{3N_n}} \int d^{3N_n} p d^{3N_n} q \exp(-\beta H_n), \quad (6.13)$$

unde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Relația (6.13) poate fi divizată în doi termeni, unul

dintre care corespunde energiei cinetice și reprezintă cazul ideal (**a**) din Figura 6.1:

$$Z_{ideal}(T, V, N) = \prod_{n=0}^N \frac{V_{eff}^{N_n}}{N_n! h^{3N_n}} \left( \sqrt{2\pi m_n k_B T} \right)^{3N_n}, \quad (6.14)$$

iar cel de-al doilea termen  $Z_{binding}(T, V, N)$  este responsabil pentru energia acumulată (*binding*) în clusteri. Aici  $V_{eff} < V$  este volumul efectiv, astfel ținându-se cont de faptul că particulele nu sunt punctiforme și integrarea după coordonate în (6.13) se efectuează *de facto* într-un volum redus  $V_{eff}$ . Ambii termeni pot fi aproximați ca

$$Z(T, V, N) = \prod_{n=0}^N \frac{V_{eff}^{N_n}}{N_n!} \left[ \left( \frac{\sqrt{2\pi m_n k_B T}}{h} \right)^3 \exp\left(-\frac{f_n}{k_B T}\right) \right]^{N_n}, \quad (6.15)$$

unde energia de legătură  $f_n(T)$  este valoarea minimă a energiei potențiale obținută în rezultatul cercetării tuturor repartizărilor spațiale posibile pentru  $n$  monomeri:

$$f_n(T) = \min_r \sum_{i<j} U_{ij}^{(n,n)}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (6.16)$$

Energia liberă  $F$  se calculează cunoscând funcția  $Z$  (6.15) după formula deja menționată:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N). \quad (6.17)$$

Prin urmare, pentru temperatura și volumul constant se obține

$$F(T, V, N) = k_B T \sum_{n=0}^N \left[ N_n \ln \left( \frac{\lambda_n^3(T)}{V_{eff}} \right) + \ln N_n! \right] + \sum_{n=0}^N N_n f_n(T) \quad (6.18)$$

cu lungimea de undă de Broglie

$$\lambda_n(T) = n^{-1/2} \lambda_0(T) = n^{-1/2} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \text{ pentru } n \geq 1, \text{ unde } \lambda_0(T)$$

este lungimea de undă de Broglie a unui monomer (particulă cu masa  $m$ ):

$$\lambda_0 = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \approx 10^{-10} \text{ m}. \quad (6.19)$$

Aceasta este lungimea de undă a unei particule cuantice libere cu energia  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , unde  $k$  este numărul de undă corespunzător lungimii de undă  $\lambda_0$ .

Folosind în (6.18) formula Stirling  $\ln N_n! \approx N_n \ln N_n - N_n$ , se obține aproximația pentru numărul mare de clusteri  $N_n$ :

$$F(T, V, N) = k_B T \sum_{n=0}^N N_n \left[ \ln \left( \frac{\lambda_n^3(T) N_n}{V_{eff}} \right) - 1 \right] + \sum_{n=0}^N N_n f_n(T). \quad (6.20)$$

Pentru cazul când există numai un cluster cu dimensiunea  $n$  (vezi (6.3)) și pentru  $N_0 = N_{total} - n \rightarrow \infty$ , i.e. în limita termodinamică cu descompunerea lui  $\ln N_0!$ , energia liberă (6.18) devine:

$$F(T, V, n) = k_B T \left\{ (N_{total} - n) \left[ \ln \left( \frac{\lambda_0^3(T)(N_{total} - n)}{V_{eff}} \right) - 1 \right] + (1 - \delta_{n,0}) \ln \left( \frac{\lambda_n^3(T)}{V_{eff}} \right) \right\} + f_n(T). \quad (6.21)$$

În acest caz limită, când numai un cluster cu dimensiunea  $n$  există în sistem, ecuația (6.9) devine:

$$\frac{w_-(n)}{w_+(n-1)} = \frac{V_{eff} \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{3/2}}{\lambda_0^3(T)(N_{total} - n)} \exp\left(\frac{f_n(T) - f_{n-1}(T)}{k_B T}\right), \quad n \geq 2, \quad (6.22)$$

$$\frac{w_-(1)}{w_+(0)} = \frac{1}{N_{total}} \exp\left(\frac{f_1(T)}{k_B T}\right). \quad (6.23)$$

Integrarea în (6.13) după un volum redus corespunde densităților mari pentru care clusterul conține un număr important de particule din sistem. Astfel volumul efectiv  $V_{eff}$  poate fi aproximat cu volumul  $V_{free}$  (6.6). Atunci pe baza ecuației (6.22) se obține următoarea relație:

$$\frac{w_-(n)}{w_+(n-1)} = \frac{V_{free}}{\lambda_0^3(T)(N_{total} - n)} \exp\left(\frac{f_n(T) - f_{n-1}(T)}{k_B T}\right), \quad (6.24)$$

care este adevărată pentru un număr mare  $n$  de particule în cluster. Într-o aproximație mai puțin exactă, am putea presupune că (6.24) poate fi extrapolată până la  $n=1$ . Ținând cont de (6.5), se obține:

$$w_-(n) = \alpha A(n) \frac{1}{\lambda_0^3} \exp\left(\frac{f_n(T) - f_{n-1}(T)}{k_B T}\right), \quad (6.25)$$

unde  $f_n - f_{n-1}$  este diferența energiilor de legătură dintre clusterii cu dimensiunile  $n$  și  $n-1$ . Pe baza ecuației (6.23) se determină parametrul stocastic  $p$  din (6.8):

$$\frac{p}{\tau} = w_-(1) \exp\left(-\frac{f_1(T)}{k_B T}\right). \quad (6.26)$$

Astfel ecuațiile (6.25) și (6.26), împreună cu (6.5), definesc consistent toate ratele de tranziție conform principiilor de bază ale mecanicii statistice.

Energia de legătură a monomerilor în clusteri sau energia potențială a clusterilor este o energie negativă, iar funcția  $f_n(T)$  este cunoscută, de exemplu, ca formula Bethe-Weizsacker [28–30], care în aproximație neliniară poate fi scrisă ca

$$f_n(T) = \mu_\infty(T)n + \sigma A(n), \quad (6.27)$$

unde contribuția de volum este negativă ( $\mu_\infty < 0$ ), iar cea de suprafață este pozitivă. Mărimea  $\mu_\infty(T)$  este potențialul chimic al unui monomer sau, cu alte cuvinte, energia necesară pentru a îndepărta o particulă elementară (monomer) de la un cluster cu suprafață plană. Parametrul  $\sigma > 0$  reprezintă tensiunea superficială a unei suprafețe plane. Ecuația (6.27) este o aproximație bună pentru dimensiuni mari  $n$  și satisface, de asemenea, condiția  $f_0=0$  pentru particula liberă  $n=0$ . Vom substitui (6.27) în (6.25):

$$\begin{aligned} w_-(n) &= \alpha A(n) \frac{1}{\lambda_0^3} \exp\left(\frac{\mu_\infty(T) + \sigma[A(n) - A(n-1)]}{k_B T}\right) \\ &\approx \alpha A(n) \frac{1}{\lambda_0^3} \exp\left(\frac{\mu_\infty(T)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{2\sigma k(n)}{c_{clust} k_B T}\right). \end{aligned} \quad (6.28)$$

Acest rezultat este corect pentru clusteri suficient de mari (de la  $n \approx 10$ ) și conține parametrul

$$k(n) = \frac{1}{r} = \left(\frac{4\pi c_{clust}}{3n}\right)^{1/3}. \quad (6.29)$$

Diferența din (6.28) dintre ariile suprafețelor  $A(n) - A(n-1)$  poate fi estimată folosind descompunerea în serie pentru  $A(n-1)$  în vecinătatea lui  $n$  și păstrând doar primii doi termeni:

$$n^{2/3} - (n-1)^{2/3} \approx n^{2/3} - n^{2/3} \left(1 - \frac{2}{3n}\right) \propto n^{-1/3}. \quad (6.30)$$

Ținând cont de modelul gazului ideal, potențialul chimic  $\mu_\infty$  poate fi ușor exprimat cu ajutorul densității (concentrației) de echilibru  $c_{eq}(\infty)$  a monomerilor în cazul unei interfețe plane ( $r \rightarrow \infty$ ) dintre faza lichidă (cluster) și cea gazoasă (monomeri liberi). Astfel se obține:

$$\mu_\infty(T) = k_B T \ln[\lambda_0^3(T) c_{eq}(\infty)]. \quad (6.31)$$

În realitate, însă, datorită formei sferice a clusterilor interfața respectivă posedă o oarecare curbura ce reduce din volumul liber. Prin urmare, concentrația monomerilor liberi în echilibru este mai mare decât  $c_{eq}(\infty)$ .

Pentru clusterii suficient de mari,

$$w_-(n) = \alpha A(n) c_{eq}(\infty) \exp[lk(n)] \quad (6.32)$$

se obține în rezultatul substituției ecuației (6.31) în (6.28), unde lungimea  $l=l(T)$  se definește ca

$$l(T) = \frac{2\sigma}{c_{clust} k_B T} \quad (6.33)$$

și este reprezentată grafic pe Figura 6.2.

Considerând dimensiunea clusterilor ca o variabilă continuă  $n(t)$  care poate fi măsurată experimental, ecuația fenomenologică (legea Fick; vezi [27], pag.51) de mișcare  $\frac{dn}{dt} \equiv v(n)$  descrie evoluția dimensiunii

clusterului astfel:

$$\frac{dn}{dt} \equiv v(n) = \frac{D}{l} A(n) (c_{free} - c_{eq}(n)), \quad (6.34)$$

unde  $c_{free} = \frac{N_0}{V_{free}} = \frac{N_{total} - n}{V_{free}} = \frac{c - n/V}{1 - c_{clust}^{-1} n/V}$  este densitatea

monomerilor liberi,  $c = \frac{N_{total}}{V}$  este densitatea totală a particulelor.



Constanta  $D$  se numește coeficientul de difuzie, iar  $l$  – lungimea capilară definită de (6.33).

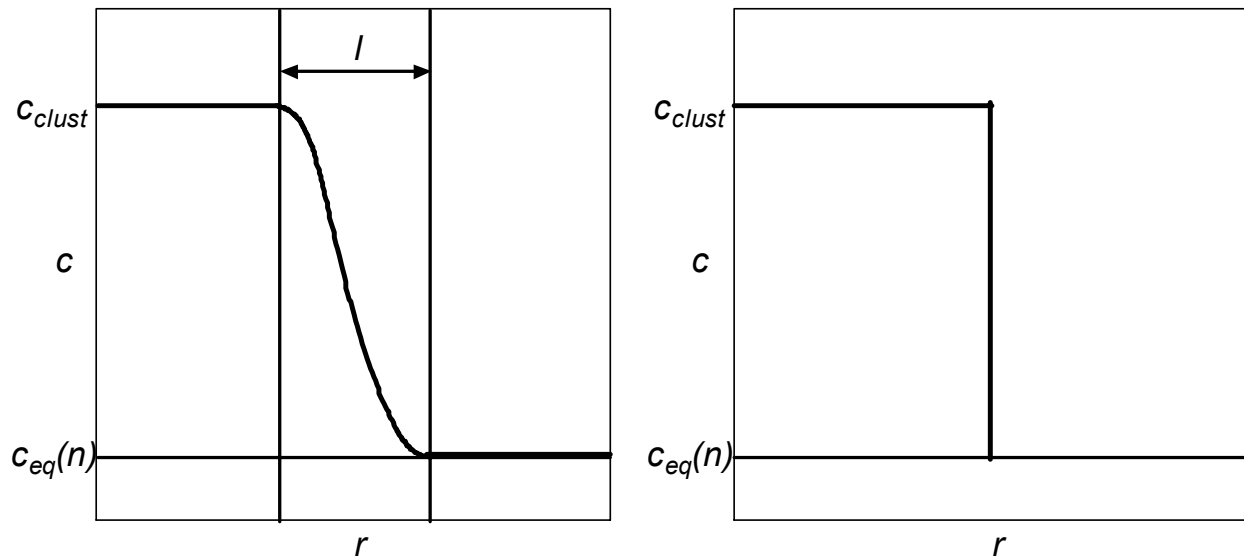


Figura 6.2. Concentrația particulelor  $c$  ca funcție de distanța  $r$  de la centrul clusterului. Figura din stânga reprezintă profilul densității reale, pe când pe cea din dreapta el se aproximează în corespundere cu modelul clusterului cu frontieră plană. Distanța  $l$  reprezintă lățimea interfaței dintre faza densă  $c_{clust}$  și mediul înconjurător  $c_{eq}(n)$  al clusterului cu dimensiunea  $n$ .

În aproximația stocastică ecuația pentru valoarea medie a dimensiunii clusterului  $\langle n \rangle$ , care este similară cu (6.34), poate fi obținută conform ecuației de bază (2.30):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle n \rangle &= \frac{d}{dt} \sum_n n p(n, t) = \langle w^+(n) \rangle - \langle w^-(n) \rangle \\ &\approx w^+(\langle n \rangle) - w^-(\langle n \rangle). \end{aligned} \quad (6.35)$$

Prin urmare, folosind definițiile pentru frecvențele de tranziție (6.5) și (6.32), evoluția lui  $\langle n \rangle$  conform ecuației (6.35) poate fi scrisă într-o formă similară expresiei (6.34):

$$\frac{d}{dt} \langle n \rangle = \alpha A(\langle n \rangle) \left[ \frac{N_{total} - \langle n \rangle}{V_{free}} - c_{eq}(\infty) \exp(lk(\langle n \rangle)) \right]. \quad (6.36)$$

Comparând aceste două ecuații, obținem coeficientul  $\alpha$  și concentrația de echilibru  $c_{eq}(n)$ :

$$\alpha = \frac{D}{l}, \quad (6.37)$$

$$c_{eq}(n) = c_{eq}(\infty) \exp(lk(n)). \quad (6.38)$$

Unica diferență dintre (6.34) și (6.36) constă în faptul, că în (6.36) se folosește valoarea medie a dimensiunii clusterului  $\langle n \rangle$  în schimbul lui  $n$ . Ținând cont de (6.6) și (6.37), ecuația (6.36) poate fi, în final, scrisă:

$$\frac{d}{dt} \langle n \rangle = \frac{D}{l} A(\langle n \rangle) \left[ \frac{c - \langle n \rangle / V}{1 - c_{clust}^{-1} \langle n \rangle / V} - c_{eq}(\infty) \exp(lk(\langle n \rangle)) \right]. \quad (6.39)$$

În echilibru  $d\langle n \rangle / dt = 0$ . Ecuația (6.39) este corectă pentru valori mari ale lui  $n$ , iar pentru  $\langle n \rangle \rightarrow 0$  ea trebuie modificată pentru a evita divergența termenului din paranteze. Atunci se obțin trei soluții staționare. Situației omogene fără clusteri sau lui  $\langle n \rangle_{st} = 0$  va corespunde  $A(\langle n \rangle_{st}) = 0$ . Celelalte două soluții care descriu sistemul heterogen se bazează pe egalitatea  $c_{free}(\langle n \rangle_{st}) = c_{eq}(\langle n \rangle_{st})$  sau pe varianta ei extinsă

$$\frac{c - \langle n \rangle_{st} / V}{1 - c_{clust}^{-1} \langle n \rangle_{st} / V} = c_{eq}(\infty) \exp \left[ l (c_{clust} 4\pi/3)^{1/3} \langle n \rangle_{st}^{-1/3} \right]. \quad (6.40)$$

Din ecuația (6.40) se poate obține dimensiunea staționară a clusterului  $\langle n \rangle_{st}$  ca funcție de densitatea totală  $c$ , aceasta fiind o ecuație neliniară care se soluționează numeric. Pe Figura 6.3 termenii ei din dreapta și

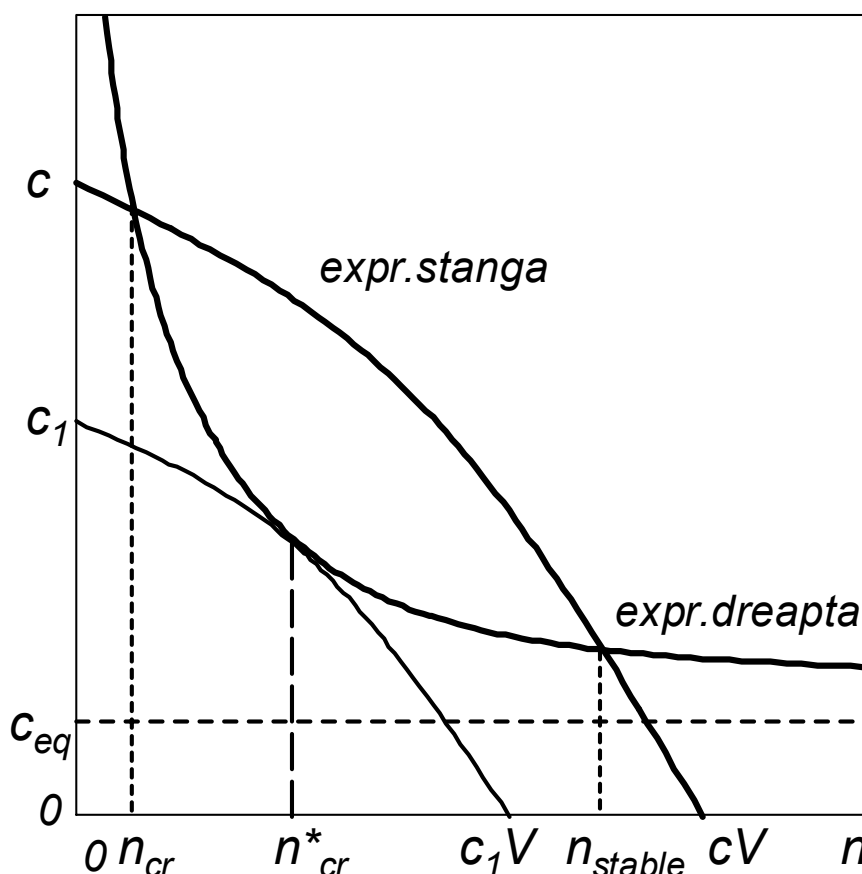


Figura 6.3. Reprezentarea grafică a expresiilor din stânga și din dreapta ecuației (6.40) ca funcție de dimensiunea clusterului  $n \equiv \langle n \rangle$ ;  $n = n_{cr}$  și  $n = n_{stable}$  sunt punctele de intersecție care corespund soluțiilor ecuației, iar  $n = n_{cr}^*$  este dimensiunea critică a clusterului. Concentrația  $c_{eq}(\infty)$  este reprezentată cu linia frântă orizontală.

din stânga sunt reprezentați ca funcție de  $\langle n \rangle$ . Cele două puncte de intersecție  $\langle n \rangle = n_{cr}$  și  $\langle n \rangle = n_{stable}$  corespund la două soluții diferite ale ecuației (6.40). În teoria proceselor de cristalizare mărimea  $n_{cr}$  se numește dimensiune critică a clusterului (*critical cluster size*), iar  $n_{stable}$  este dimensiunea staționară stabilă (*stable*) a clusterului. Punctele de intersecție există doar dacă concentrația totală  $c$  depășește o anumită valoare critică  $c > c_1$ , care corespunde punctului

de bifurcație unde soluțiile coincid. Acest fapt este prezentat pe figură de către curba mai subțire care are un singur punct de intersecție pentru valoarea marginală a dimensiunii critice a clusterului  $\langle n \rangle_{st} = n_{cr}^*$ . Pentru  $c > c_1$  există trei regiuni diferite pentru dimensiunea clusterului  $\langle n \rangle_{st}$ :

- I. Pentru  $\langle n \rangle < n_{cr}$  se obține  $\frac{d\langle n \rangle}{dt} < 0$ , adică clusterul dispare.
- II. Pentru  $n_{cr} < \langle n \rangle < n_{stable}$  se obține  $\frac{d\langle n \rangle}{dt} > 0$ . Prin urmare, clusterul crește până atinge dimensiunea staționară stabilă  $n_{stable}$ .
- III. Pentru  $\langle n \rangle > n_{stable}$  se obține  $\frac{d\langle n \rangle}{dt} < 0$ , adică clusterul își va micșora dimensiunea până la valoarea staționară  $n_{stable}$ .

În conformitate cu aceasta, soluția  $\langle n \rangle = n_{stable}(c)$  corespunde dimensiunii stabile a clusterului, pe când  $\langle n \rangle = n_{cr}(c)$  caracterizează dimensiunea staționară instabilă a clusterului. Aici chiar și cele mai mici fluctuații pot cauza dispariția clusterului. Pe Figura 6.4 sunt reprezentate ambele soluții ale ecuației (6.40),  $n_1(c)$  și  $n_2(c)$ , examinând variația dimensiunii staționare a clusterului în funcție de densitatea totală  $c$ . Linia continuă corespunde ramurii  $n_1(c)$  a dimensiunii stabile a clusterului, iar cea frântă caracterizează dimensiunea critică (instabilă) a clusterului  $n_2(c)$ . Câteva traiectorii care prezintă evoluția mărimii  $\langle n \rangle$  către una din valorile staționare stabile (linia continuă) sunt indicate cu săgeți. Pentru valori mari ale densității se constată lipsa creșterii dimensiunii critice  $n_2(c)$ .

Pentru descompunerea exponentei din ecuația (6.38) cu menținerea doar a termenului liniar se obține:

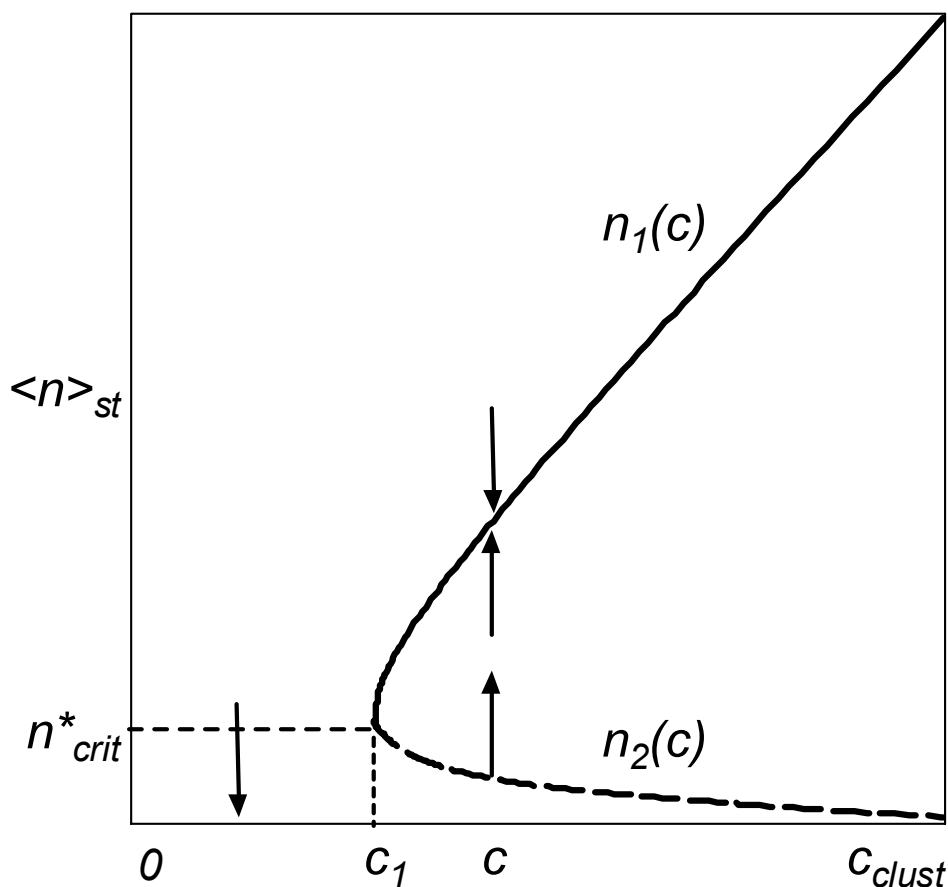


Figura 6.4. Dependența dimensiunii staționare a clusterului  $\langle n \rangle_{st}$  de densitatea totală  $c$ . Dimensiunea stabilă a clusterului este reprezentată cu linia continuă ( $n_1(c)$ ), iar cea instabilă – cu linia frântă ( $n_2(c)$ ). Evoluția mărimii  $\langle n \rangle$  este indicată cu săgeți.

$$c_{eq}(\langle n \rangle) = c_{eq}(\infty)(1 + lk(\langle n \rangle)). \quad (6.41)$$

Folosind această expresie în vecinătatea dimensiunii critice a clusterului  $n_{cr}$ , ecuația (6.39) poate fi scrisă:

$$\frac{d}{dt}\langle n \rangle = D c_{eq}(\infty) A(\langle n \rangle) [k(n_{cr}) - k(\langle n \rangle)], \quad (6.42)$$

unde

$$k(n_{cr}) = \frac{1}{l} \frac{c - n_{cr}/V - c_{eq}(\infty)}{c_{eq}(\infty)(1 - c_{clust}^{-1} n_{cr}/V)} \quad (6.43)$$

este curbura clusterului critic. Pe baza acestei ecuații se poate ușor concluziona că clusterii cu dimensiunea mai mare decât cea critică ( $n > n_{cr}$ , i.e.  $k(n) < k(n_{cr})$ ) cresc, iar cei cu dimensiunea mai mică ( $n < n_{cr}$ , i.e.  $k(n) > k(n_{cr})$ ) dispar cu timpul. În situația bistabilă creșterea clusterului de la dimensiunea subcritică la una supracritică nu poate fi descrisă de ecuații deterministe de mișcare de tipul (6.42). Acest fenomen poate fi cercetat numai cu ajutorul metodelor stocastice.

Concluzionând cele expuse în acest capitol, putem menționa, că procesul Markov descris de ecuația de bază (2.30) este aplicabil cu succes la studierea fenomenelor de condensare/cristalizare. Soluționarea ecuației respective într-un cadru general va fi, de asemenea, prezentată în această lucrare. Se observă o tranziție de fază de gradul întâi cu generarea prin salt a dimensiunii critice a clusterului diferită de zero și o barieră de cristalizare care trebuie depășită pentru a forma un cluster stabil. Proprietățile critice ale sistemului pot fi observate atunci când sunt adecvat selectate ratele de tranziție ale modelului.