

Beyond the Crystallin State

Keadaan kristalin ditandai oleh keberaturan berjangkauan-panjang pada posisi atom-atom dan keberaturan berjangkauan panjang pada orientasi jajaran atom-atom. Keadaan alloy ditandai oleh keberaturan posisi site-site atomnya, tetapi pengisian atom pada site-site tersebut agak random. Dalam keadaan liquid, baik keberaturan posisi atom-atom maupun keberaturan orientasi jajaran atom-atom musnah sama sekali. Apabila liquid dilakukan penurunan suhu yang sangat cepat, maka site atom-atom terlokalisir ke dalam keadaan nonkristalin, yaitu gelas (glass). Jadi gelas merupakan liquid super-dingin (*super-cooled liquid*) yang ditandai dengan keberaturan berjangkauan pendek. Kristal cair ditandai oleh keberaturan orientasi; polimer dan biopolimer menunjukkan struktur supramolekuler kompleks.

1 Alloy dan Ketakberaturan Substitusional

1.1 Alloy Beraturan dan Takberaturan

Meskipun ketakberaturan substitusional merupakan hal lazim dalam struktur alloy, namun hal ini menjadi hal yang spektakuler dalam transisi order-disorder. Sebagai contoh, alloy β -CuZn memiliki suhu kritis $T_c=743\text{ K}$, bahan ini berada pada fase beraturan pada suhu dibawah T_c dan fase bcc takberaturan pada suhu di atas T_c . Suhu kritis pada bahan Cu_3Au adalah 665 : fase suhu tinggi adalah fase fcc takberaturan. Perbedaan mendasar antara fase suhu tinggi dan suhu rendah dari tipe transisi ini dapat dijelaskan oleh distribusi bulatan hitam dan putih pada kisi seperti diperlihatkan pada gambar 1. Bulatan hitam dan putih menyatakan jenis atom berbeda dengan konsentrasi sama (50%). Gambar (a) memperlihatkan dua jenis site a dan b yang dapat dibedakan dengan mudah dimana site a diisi oleh bulatan putih dan site b diisi oleh bulatan hitam dan sistem berada dalam keadaan beraturan. Sebaliknya, pada gambar (b) bulatan hitam dan putih terdistribusi sembarang (statistik), site a dan b dapat diisi oleh bulatan hitam atau putih. Hal ini menyatakan keadaan takberaturan. Dengan kata lain, dalam keadaan takberaturan simetri translasional musnah tetapi jika syarat simetri diganti menggunakan konsep simetri statistik, maka sistem dapat dianggap sebagai kisi square tak beraturan sebagaimana diperlihatkan oleh gambar (c). Perlu diketahui bahwa dari (a) hingga (c),

transisi dari keadaan beraturan ke ketakberaturan melibatkan perubahan tipe kisi: tipe kisi pertama adalah persegi miring dan membesar yang mengandung dua macam site-site kisi, sedangkan yang terakhir adalah sel persegi primitif dengan satu macam site kisi. Juga ditunjukkan bentuk lain dari keberaturan atau keberaturan balik seperti ditunjukkan oleh (d).

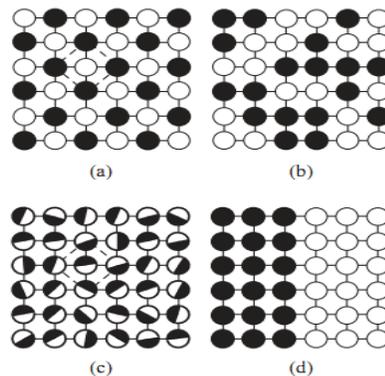
Gambar 1(a) adalah keadaan ideal (0 K), dalam kenyataannya terdapat salah pengisian karena fluktuasi termal. Dua site a dan b dapat dibedakan: benar jika site a ditempati atom-atom A dan salah jika ditempati oleh atom-atom B, demikian pula sebaliknya untuk site b. Selanjutnya dapat didefinisikan kebolehjadian pengisian yang benar pada site a sebagai r_a dan kesalahannya sebagai w_a . Demikian pula r_b dan w_b didefinisikan. Parameter benahan η didefinisikan sebagai

$$\eta = r_a - w_b = r_b - w_a = r_a + r_b - 1 \quad (1)$$

Untuk keadaan takberaturan sempurna, maka site-site terisi random dan kebolehjadian bahwa site a diisi oleh atom-atom A dan site-site b diisi oleh atom-atom B masing-masing adalah c_a dan c_b yang merupakan konsentrasi masing-masing atom. Karena $c_a + c_b = 1$, maka η dapat didefinisikan sebagai

$$\eta = \frac{r_a - c_a}{1 - c_a} = \frac{r_b - c_b}{1 - c_b} \quad (2)$$

Jika $r_a = r_b = 1$, $\eta = 1$, maka sistem berada dalam keadaan beraturan sempurna dan jika $r_a = c_a, r_b = c_b$, $\eta = 0$ maka sistem berada dalam keadaan takberaturan.



Gambar 1 Deskripsi keadaan beraturan dan takberaturan. (a) fase beraturan, (b) fase takberaturan, (c) deskripsi statistik untuk fase takberaturan

1.2 Fungsi Distribusi dan Fungsi Korelasi

Ada dua keadaan ekstrim dalam alloy biner: beraturan sempurna dan takberaturan sempurna. Akan tetapi, keadaan yang nyata akan berada diantara keadaan ekstrim tersebut, sehingga masalah pengisian site oleh atom-atom menjadi hal yang penting. Sebagai contoh, misalnya energi ikat untuk atom A-A atau B-B tidak sama dengan energi ikat A-B maka parameter benahan berjangkauan pendek pada distribusi atomik akan muncul dalam keadaan takberaturan.

Untuk penggambaran secara kuantitatif, misalnya jumlah tetangga terdekat A-B adalah N_{AB} dan jika sebuah site atom memiliki z tetangga terdekat, maka jumlah total tetangga terdekat dalam sistem dengan N atom adalah $(1/2)zN$, sehingga kebolehjadian A-B sebagai tetangga terdekat adalah

$$P_{AB} = \lim \frac{N_{AB}}{(1/2)zN} \quad (3)$$

Jika kebolehjadian pengisian site tunggal adalah c_A atau c_B dan kebolehjadian pengisian site-site dengan random sempurna adalah $2c_A c_B$, maka parameter benahan berjangkauan pendek yang menggambarkan tetangga terdekat didefinisikan sebagai

$$\Gamma_{AB} = \frac{1}{2} P_{AB} - c_A c_B \quad (4)$$

$\Gamma_{AB} \neq 0$ menyatakan bahwa sistem memiliki keberaturan berjangkauan pendek sekalipun sistem berada pada keadaan takberaturan.

Disamping itu, keberaturan berjangkauan pendek juga dapat diperluas untuk pasangan site-site sembarang. Dimisalkan jarak antar site adalah R dan $\langle \alpha_{AB}^{ab} \rangle$ adalah kebolehjadian rerata dari site a dan b dengan jarak R berada diantara A dan B maka diperoleh fungsi korelasi pasangan yaitu

$$\Gamma_{AB} = \langle \alpha_{AB}^{ab} \rangle - \langle \alpha_A \rangle \langle \alpha_B \rangle \quad (5)$$

dimana $\langle \alpha_A \rangle$ adalah kebolehjadian rerata dari atom A mengisi site, atau dapat dituliskan $\langle \alpha_A \rangle = c_A$, demikian pula $\langle \alpha_B \rangle = c_B$. Dalam keadaan takberaturan, korelasi atomik menurun dengan cepat seiring bertambahnya R_{AB} sehingga jika diambil sebuah titik kisi sebagai origin maka fungsi korelasi dapat dinyatakan sebagai

$$\Gamma(R) \sim R^{-n} \exp(-R/\zeta) \quad (6)$$

dimana ζ adalah panjang korelasi dan ketika $R \gg \zeta$, $\Gamma(R) \rightarrow 0$. Pada suhu mendekati T_c , $\zeta \rightarrow \infty$ dan sistem mendekati daerah kritis, sedangkan n adalah sebuah konstanta yang ditentukan oleh dimensi dan tipe interaksi. Pada suhu dibawah T_c maka akan muncul keberaturan

berjangkauan panjang. Mengingat tanda $\Gamma(R)$ berselang-seling dengan perubahan R , maka definisi parameter benahan sebaiknya menggunakan nilai mutlak dan parameter berjangkauan panjang didefinisikan sebagai

$$|\Gamma_\infty| = \lim_{R \rightarrow \infty} |\Gamma_R| \quad (7)$$

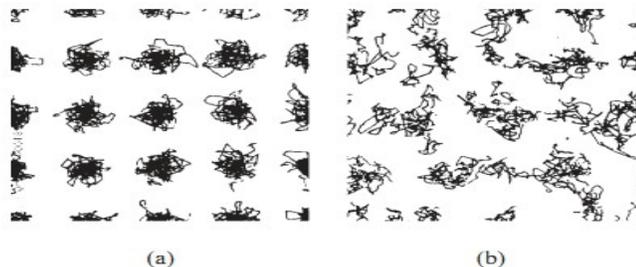
2 Liquid dan Gelas

2.1 Gambaran Umum

Gambaran fisis mengenai peleburan kristal: pada suhu di bawah suhu lebur T_m , vibrasi termal atom-atom hanya menyebabkan gerakan takberaturan di sekitar titik-titik kisi, sedangkan pada suhu di atas T_m fluktuasi termal mengarah pada pengrusakan kisi seperti diperlihatkan pada gambar 2.

Dari gambar 2a dapat dilihat bahwa gerakan termal menyebabkan gerakan atom-atom disekitar titik kisi, tetapi gerakan sudah mulai keluar dari titik kisi (delokalisasi) manakala suhu sudah di atas T_m . Hal ini memberikan gambaran tentang perbedaan mendasar antara struktur kristal dan liquid.

Ketika liquid didinginkan menuju ke titik leburnya, maka tidak seketika membeku atau mengkristal tetapi berada sebagai liquid super-dingin di bawah titik lebur. Jika laju pendinginan tersebut sangat cepat, maka alih-alih kristalin yang terbentuk melainkan sebuah gelas. Biasanya, gelas merupakan oksida gelas berdasarkan pada SiO_2 . Oksida ini memiliki struktur kristal yang kompleks dan membawa sifat viskositas kuat dalam keadaan cair sehingga menyebabkan difusi atom-atom sangat sulit. Jadi pembentukan dan pertumbuhan inti kristal adalah sangat lamban dan laju pendinginan ($10^{-4} - 10^{-1}$ K/s) cukup untuk mencegah oksida liquid ini menjadi kristal sehingga yang terbentuk adalah gelas.



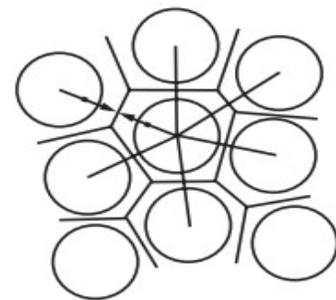
Gambar 2 (a) Kristal pada temperatur tinggi, (b) keadaan cair

Keadaan yang sangat berbeda dialami oleh metal atau alloy dimana difusitas atom-atom sangat besar sehingga untuk membentuk gelas tidak dapat dilakukan dengan penurunan suhu dengan cara biasa. Telah banya teknik quenching yang dilakukan oleh para ahli untuk memperoleh keadaan gelas metalik.

Apa fitur penting dari transisi gelas? Sebagaimana telah didiskusikan sebelumnya mengenai perbedaan antara kristal dan liquid, yaitu bahwa kristal tersusun oleh atom-atom yang beraturan dan terlokalisir pada titik-titik kisi. Sedangkan liquid bersifat fluiditas, sehingga strukturnya tak beraturan dan atom-atomnya tidak terlokalisir. Lokalisasi atom-atom adalah karakteristik dari zat padat. Transisi gelas berhubungan dengan lokalisasi atom-atom dalam struktur yang tidak beraturan. Jadi ada dua jenis transisi, (1) lokalisasi dan keberaturan terjadi bersama-sama (terkopel) pada kristalisasi liquid, dan (2) transisi gelas: antara lokalisasi dan keberaturan tidak terkopel, yakni dalam transisi ini terjadi lokalisasi atom-atom dalam struktur yang takberaturan.

2.2 Deskripsi Statistik

Oleh karena keadaan gelas dan liquid dicirikan oleh ketakberaturan berjangkauan panjang, maka deskripsi statistik perlu diambil untuk menjelaskan kedua keadaan tersebut. Dalam kristal kita mengenal sel WS yang bentuknya identik, sedangkan dalam gelas dikenal sel Voronoi atau polihedra Voronoi yang bentuknya tidak sama. Jumlah muka sel Voronoi berkaitan dengan bilangan koordinasi z . Dalam sistem takberaturan, harga z tidak konstan dan harga rerata z merupakan parameter penting untuk menggambarkan struktur.



dari

Gambar 3 Gambar skema polihedra Voronoi pada sistem takberaturan

Untuk menggambarkan secara kuantitatif struktur takberaturan maka dikenalkan fungsi distribusi atomik $n(\mathbf{r}_1), n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \dots$ sebagai rapat statistik satu-benda, dua-benda, tiga-benda dan seterusnya. Fungsi distribusi rapat didefinisikan sebagai

$$dP(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) = n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_s \quad (8)$$

yang merupakan probabilitas ditemukannya sebuah atom pada posisi $d\mathbf{r}_1$ dekat \mathbf{r}_1 , $d\mathbf{r}_2$ dekat \mathbf{r}_2 dan seterusnya. Fungsi distribusi ternormalisasinya adalah

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) = n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) / n^s \quad (9)$$

dimana n adalah rapat rerata. Jika $s = 2$, maka disebut fungsi distribusi dua-benda, jika $s = 3$ maka disebut fungsi distribusi tiga-benda begitu seterusnya. Akan tetapi, fungsi distribusi dua-benda paling sering digunakan.

Misalnya dikenalkan sebuah vektor \mathbf{R}_{12} dan probabilitas menemukan sebuah atom di dalam daerah kecil yang mengelilingi ujung vektor $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{R}_{12})$. Karena liquid dan gelas adalah isotropik maka \mathbf{R}_{12} dapat diambil sembarang dan arah vektor dapat diabaikan, sehingga kita dapat menuliskan fungsi distribusi atomik lagi sebagai

$$g(R) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(R, R+dR)}{dv(R, R+dR)} \quad (10)$$

fungsi distribusi atomik ini dikenal dengan nama fungsi distribusi radial (*Radial Distribution Function* atau *RDF*).

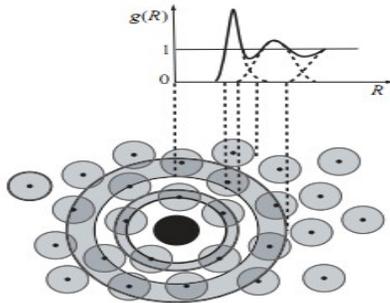
Makna fisis dari persamaan () dapat dijelaskan sebagai berikut. Dimulai dari pusat atom pada gambar 3, jumlah rerata atom dalam lempeng dengan radius antara R dan $R + dR$ adalah $g(R) 4\pi R^2 dR$. Puncak pertama $g(R)$ berhubungan dengan lempeng koordinasi pertama dari atom di pusat dan area dibawah puncak pertama merupakan bilangan koordinasi z struktur ini. Mengingat keberadaan dari keadaan yang takberaturan, maka z tidak selalu bilangan integer. Puncak kedua sama dengan puncak pertama, hanya lebih lebar dan puncaknya lebih rendah. Akhirnya, jika $R \rightarrow \infty$, $g(R) = 1$. Kemudian dikenalkan fungsi korelasi

$$\Gamma(R) = g(R) - 1 \quad (11)$$

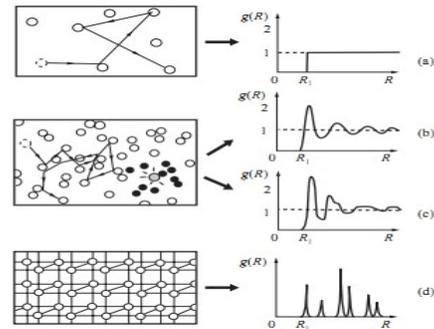
yang bisa digunakan untuk menyatakan penyimpangan (deviasi) dari uniformitas statistik. Kita juga dapat mendefinisikan jangkauan dari keberaturan berjangkauan-panjang sebagai L dan ketika $R > L$ maka $\Gamma(R) = 0$. Sementara struktur kristal memiliki keberaturan berjangkauan-panjang $L \rightarrow \infty$ dan struktur liquid dan gelas hanya memiliki keberaturan berjangkauan pendek saja (hanya sekitar beberapa spasi atom).

Gambar 4 memperlihatkan RDF dan distribusi atomik yang pada gas, liquid, gelas dan kristal. Dengan pengukuran melalui RDF, kita akan dapat informasi mengenai struktur liquid dan gelas seperti keberaturan berjangkauan-pendek dan ikatan kimia. Dalam hal ini dapat dibandingkan antara keadaan liquid dengan gelas dimana keadaan liquid memiliki puncak lebih rendah dari gelas.

RDF adalah hasil statistik rerata dari seluruh atom dan memberikan deskripsi rerata atom-atom yang mengelilingi sebuah atom di dalam zat padat. Model ini tidak dapat memberikan gambaran menyeluruh mengenai distribusi atom-atom dalam struktur amorfus. Oleh sebab itu, beberapa model diusulkan untuk menutupi kekurangan model ini.



Gambar 5 Diagram skematik yang menjelaskan fungsi distribusi radial



Gambar 4 Fungsi distribusi radial yang bersesuaian dengan keadaan (a) gas (b) cair, (c) gelas dan (d) kristal

Untuk liquid, posisi atom-atom berubah terhadap waktu, maka parameter waktu t perlu ditambahkan untuk deskripsi statistik yang lebih komplit. Fungsi rapat untuk liquid dinyatakan oleh

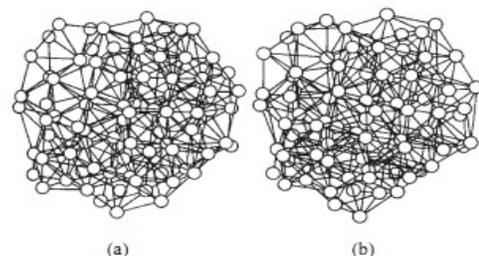
$$n(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{V} \sum_i \delta\{\mathbf{R} - \mathbf{R}_i(t)\} \quad (12)$$

dimana V adalah volume dan δ : delta Dirac. Untuk memberikan gambaran penuh tentang liquid ini maka dikenalkan fungsi korelasi van Hove

$$\Gamma(\mathbf{R}, t) = \langle n'(\mathbf{R}', t') n(\mathbf{R}' + \mathbf{R}, t', t) \rangle \quad (13)$$

2.3 Model Struktur untuk Keadaan Amorfus

Model **pengepakan tertutup acak** (*random close packing*) pertama kali dikenalkan oleh J.D Bernal (1959) sebagai sebuah model dari struktur liquid dan model ini dekat dengan struktur gelas metalik. Ide dasar model ini adalah: anggap liquid adalah homogen, koheren dan kumpulan molekul-molekul tak beraturan yang berisi daerah-daerah nonkristalin atau lubang-lubang yang cukup lebar untuk mengijinkan molekul lainnya. Untuk menghindarkan dari kerumitan bentuk molekul, maka dianggap liquid monoatomik saja. Bernal menggunakan pendekatan empirik berupa bola-bola

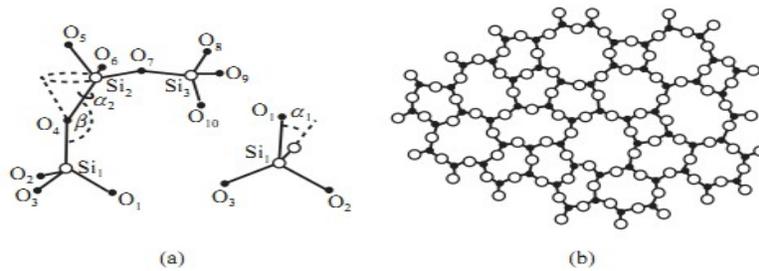


Gambar 6 Model bola dan jejari untuk RCP (100 atom) (a) bola-bola keras, (b) bola-bola lunak

plastisin, ball-bearing atau bisa juga bola-dan-jejari. Dia menempatkan bola plastisin di dalam wadah karet dengan diberi berbagai tekanan dan diperoleh polihidra dengan berbagai bentuk yang bersesuaian dengan polihidra Voronoi di dalam liquid dan gelas. Polihidra terbanyak yang ditemukan berisi pentagon dan sebagian dodecahedra. Dengan simulasi komputer yang dilakukan diperoleh keterisian ruang sebesar $63.66 \pm 0.004\%$ yang mana hasilnya lebih kecil dari pengepakan kristalin sebesar 74.05%. Jumlah rerata muka pada satu polihedron adalah 14.251 dan jumlah rerata tepian sebuah muka adalah 5.158 atau mendekati pentagon. Berikutnya model tersebut diperhalus lagi dan interaksi potensial ditambahkan untuk menggantikan bola keras sehingga model menjadi lebih realistik. Lihat gambar 5.

Model ini juga dicirikan oleh distribusi ruang-ruang kosong polihedra (gambar 6). Dalam penelitian awal Bernal, distribusi ruang kosong adalah kontinu dengan puncak tertinggi terletak pada tetrahedra kemudian octahedra dan lainnya. Bentuk-bentuk ruang kosong tidak beraturan. Tetapi dengan penambahan potensial interaksi, maka yang tersisa adalah tetrahedra dan octahedra.

Model **jarangan acak kontinu** (*continous random network*) diusulkan oleh W.H Zachariasen (1932) untuk menjelaskan mengenai struktur SiO_2 . Ide dasarnya adalah: unit struktur adalah tetrahedron yang tersusun atas 4 atom O yang terikat oleh atom Si di pusat melalui empat ikatan valensi. Tetrahedra yang berdekatan mensharing verteks bersama sehingga dengan ekstensi takhingga terbentuk SiO_2 . Akan tetapi, dengan penambahan randomness memungkinkan sudut ikatan Si-O-Si menyimpang dari nilai rerata dan panjang ikatan dapat diregangkan. Bahkan azimuth dari tetrahedron dapat divariasikan oleh rotasi kecil sepanjang ikatan Si-O (lihat gambar 7). Berbeda dengan random close packing, kita dapat memperoleh koordinat sebuah atom, rapat dan jumlah statistik bagian-bagian yang membentuk loop tertutup dari model continuous random network.



Gambar 7 (a) Tetrahedron Si-O yang bergandengan dengan atom-atom O, (b) Diagram skematik model continuous random network

Model honeycomb statistik diusulkan oleh H.S.M Coxeter (1958). Polihedron Voronoi ditandai dengan notasi Schläfli $\{p,q,r\}$ dimana p adalah jumlah tepian poligon, q adalah jumlah muka yang mensharing verteks dan r adalah jumlah polihedron yang mensharing tepian. Untuk model random close packing, distribusi statistik memperlihatkan $q=r=3$, $5 \leq p \leq 6$. Kita juga sudah mengetahui bahwa penumpukan polihedron regular dalam 3D memenuhi syarat

$$\cos\left(\frac{\pi}{q}\right) = \sin\left(\frac{\pi}{p}\right) \sin\left(\frac{\pi}{r}\right) \quad (15)$$

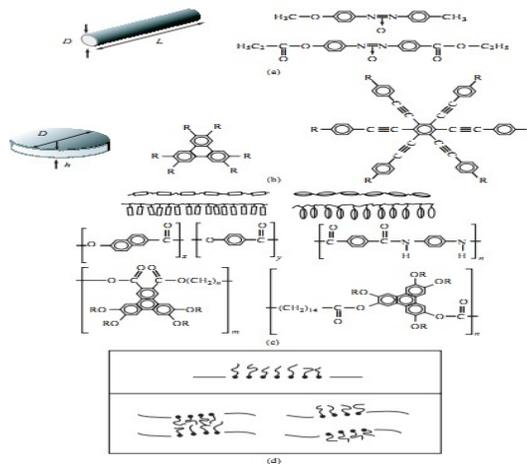
Dalam (15) tidak ada bilangan integer p yang memenuhi dan p adalah bilangan non integer $\{p,3,3\}$ yang berarti bahwa hanya ada dalam *statistical sense*. Di dalam polihedron Voronoi atom-atom berada di pusat dan sudut dihedral dari tetrahedron dibentuk oleh atom-atom yang berdekatan yaitu $\arccos(1/3)$, sehingga

$$p = \frac{2\pi}{\arccos(1/3)} = 5.1043 \quad (16)$$

Bilangan koordinasi rata-rata adalah $\bar{z} = 12/(6-p) = 13.398$

3 Keadaan Liquid-Kristalin

Keadaan liquid-kristal dapat diperoleh melalui dua cara, yaitu dengan penurunan suhu (thermotropik) dan dengan mengubah konsentrasi larutan (lyotropic). Blok bangunan yang membentuk keadaan liquid-kristal dapat dibagi menjadi empat macam yaitu: (a) rod-like molekul, (b) disc-like molekul, (c) polimer-rantai-panjang yang terhubung oleh molekul rod-like atau disc-like, (d) selaput yang tersusun oleh molekul amphiphilic. Lihat gambar 7.



Gambar 8 Empat macam blok bangunan untuk keadaan liquid crystal (a) rod-like, (b) disc-like, (c) polimer rantai panjang yang terhubung dengan molekul rod-like atau disc-like, (d) membran yang disusun dari molekul amphiphilic

3.1 Fase Nematik dan Cholesterik

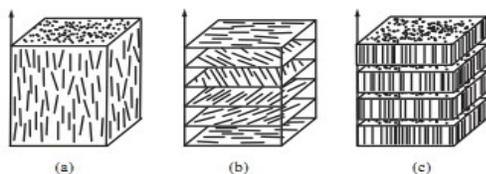
Liquid kristal nematik dicirikan oleh adanya keberaturan orientasional berjangkauan panjang dan absennya keberaturan translasional berjangkauan panjang. Molekul-molekul tersusun sepanjang n (director) dengan orientasi yang bervariasi, sedangkan pusat massa molekul terdistribusi random dalam ruang. Absennya keberaturan translasional berjangkauan panjang bertanggung jawab terhadap sifat liquid. Untuk menggambarkan molekul rod-like pada fase ini, maka dikenalkan tiga sudut Euler θ , φ dan ψ dan *key point*nya adalah distribusi molekul dengan θ di sekitar n yang dinyatakan oleh

$$f(\cos\theta) = \sum_{l=0, \text{genap}} \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos\theta) \rangle P_l(\cos\theta) \tag{17}$$

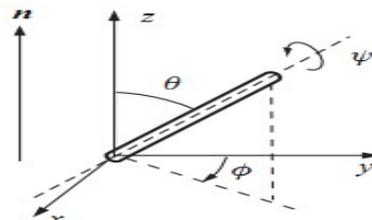
Rerata dari $P_l(\cos\theta)$ atau $\langle P_l(\cos\theta) \rangle$ dinyatakan oleh

$$\langle P_l(\cos\theta) \rangle = \int_{-1}^1 P_l(\cos\theta) f(\cos\theta) d(\cos\theta), \tag{18}$$

$$\langle P_0(\cos\theta) \rangle = 1, \quad \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2\theta \rangle - 1), \quad \langle P_4(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{8}(35\langle \cos^4\theta \rangle - 30\langle \cos^2\theta \rangle + 3)$$



Gambar 10 Diagram skema struktur liquid crystal (a) fase nematik, (b) cholesterik dan (c) smectik



Gambar 9 Sudut Euler yang menggambarkan liquid crystal pada fase nematik

Parameter keberaturan berjangkauan panjang η selanjutnya memenuhi persamaan

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (19)$$

Dari persamaan (19) diketahui, jika sistem order sempurna $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ atau $\eta = 1$, sebaliknya jika dalam keadaan disorder sempurna $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ atau $\eta = 0$.

Untuk fase cholesterik director \mathbf{n} dinyatakan oleh

$$n_x = \cos(q_c z + \varphi), n_y = \cos(q_c z + \varphi), n_z = 0 \quad (20)$$

dengan periode

$$L = \frac{\pi}{|q_c|} \quad (21)$$

Jika $L \rightarrow \infty$ atau $q_c = 0$ maka fase berubah ke nematik, sehingga fase nematik merupakan kasus khusus dari fase cholesterik.

3.2 Fase Smectic dan Columnar

Fase Smectic dibagi menjadi dua yaitu Smectic A dan Smectic C. Pusat-pusat massa dari molekul rod-like pada fase ini tersusun dalam lapisan-lapisan periodik yang sejajar dengan jarak-jarak lapisan yang sama. Smectic A ditandai dengan molekul-molekul yang mengarah tegak lurus bidang lapisan, sedangkan pada Smectic C arah molekul-molekul membentuk sudut tertentu.

Fase Smectic lebih beraturan dibandingkan dengan fase-fase di atas, karena fase ini tidak hanya memiliki keberaturan orientasional molekuler 2D tetapi juga simetri translasional 1D sepanjang normal lapisan. Fungsi distribusi molekul fase ini dinyatakan oleh

$$f(\cos \theta, z) = \sum_{l=0, \text{genap}} \sum_{n=0} A_{ln} P_l(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi nz}{d}\right) \quad (22)$$

memenuhi syarat normalisasi

$$\int_{-1}^1 \int_0^d f(\cos \theta, z) dz d(\cos \theta) = 1 \quad (23)$$

Hasilnya adalah

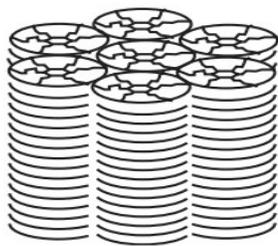
$$A_{00} = \frac{1}{2d}, \quad A_{0n} = \frac{1}{d} \left\langle \cos\left(\frac{2\pi nz}{d}\right) \right\rangle, (n \neq 0); \quad A_{l0} = \frac{2l+1}{2d} \langle P_l(\cos \theta) \rangle, (l \neq 0) \quad (24)$$

$$A_{ln} = \frac{2l+1}{2d} \left\langle P_l(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi nz}{d}\right) \right\rangle, (l, n \neq 0)$$

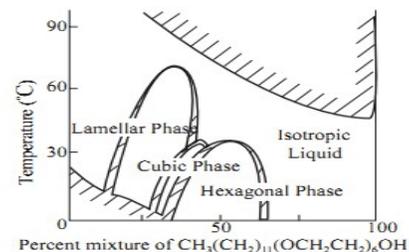
Parameter benahannya adalah

$$\eta = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad \tau = \langle \cos(2\pi z/d) \rangle, \quad \sigma = \langle P_2(\cos \theta) \cos(2\pi z/d) \rangle \quad (25)$$

dimana z adalah koordinat pusat massa molekuler. Dari pers. (25) dapat diketahui bahwa untuk fase liquid isotropik $\eta = \tau = \sigma = 0$, untuk fase nematik $\eta \neq 0, \tau = \sigma = 0$ dan untuk fase smectic $\eta \neq 0, \tau \neq 0, \sigma \neq 0$. Dalam fase columnar liquid crystal, molekul-molekul berbeda ditumpuk dalam kolom-kolom dengan struktur hexagonal, sehingga fase ini memiliki keberaturan translasional 2D seperti ditunjukkan pada gambar 10.



Gambar 11 Kristal cair dalam fase columnar

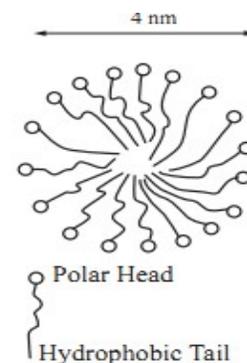


Gambar 12 Diagram fase dari sabun-air

Ketika suhu dinaikkan, keberaturan translasional dari fase columnar pertama-tama menghilang, selanjutnya diikuti keberaturan orientasionalnya. Dengan menghilangnya keberaturan translasional tersebut, mula-mula fase ini akan berubah menjadi fase nematik, kemudian fase nematik diubah menjadi isotropik.

3.3 Lyotropik

Keberaturan molekuler dari kristal cair lyotropik sangat berbeda dengan thermotropik. Blok bangunan kristal biasa adalah atom atau ion 0D (zero dimension), sedangkan blok bangunan untuk kristal cair thermotropik adalah molekul rod-like 1D dan untuk kristal cair lyotropik adalah membran cair 2D. Struktur membran cair sendiri tidak memiliki keberaturan berjangkauan panjang, tetapi kristal cair lyotropik yang tersusun atas blok-blok bangunan ini memiliki keberaturan berjangkauan panjang. Gambar 11 disajikan diagram fase dari sabun-air, dimana dengan menambahkan konsentrasi pada sabun, maka akan diperoleh deretan kristal cair dengan struktur berbeda.



Gambar 13 Diagram skema sebuah micell

Dalam konsentrasi rendah, fase sabun-air dalam keadaan isotropik, dimana molekul-molekul amphipilic untuk membran mirip sphere-like (micell) diperlihatkan pada gambar 12. Ukuran dan bentuk micell tidak tentu, tetapi akan menjaga kesetimbangan statistik dengan molekul-molekul amphipilic yang dibubarkan di dalam liquid yang melingkunginya. Jika larutan ditambahi air, maka micell akan menghilang dengan cepat, sebaliknya jika konsentrasi ditambah maka micell akan terbentuk dalam area yang luas dan akhirnya terbentuklah deretan kristal cair lyotropik dengan konsentrasi berlainan.

4 Polimer

4.1 Struktur dan Konstitusi

Polimer tersusun atas molekul-molekul rantai panjang atau disebut macromolekul. Satuan struktural molekul polimer disebut monomer yang berjumlah antara 10^2 hingga 10^5 dalam sebuah macromolekul. Gambar 13 diperlihatkan beberapa struktur monomer dan gambar 14 (a) disajikan struktur ruang $-CH_2-$ dalam polyethilen dan 14(b) disajikan konfigurasi ikatan pada rangkaian ikatan C – C.

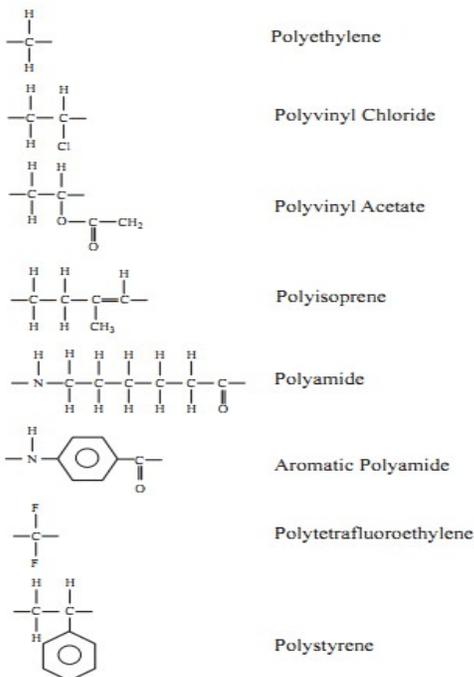
Untuk membentuk polimer, sebuah monomer dapat berulang-ulang untuk membentuk macromolekul.



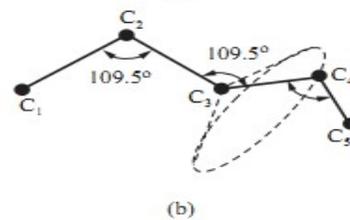
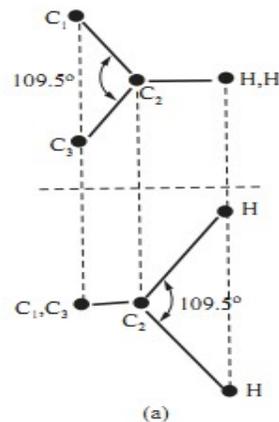
dimana X dan Y adalah basis awal dan akhir. Struktur monomer tidak selalu sama dalam sebuah polimer sehingga banyak varian dapat dibentuk, misalnya



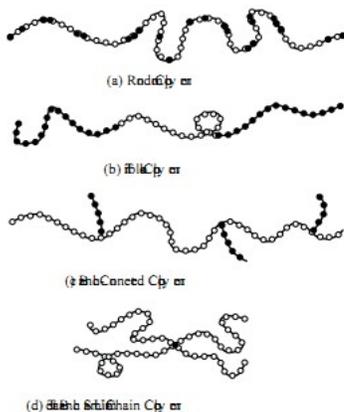
Copolimer tersusun atas dua atau lebih monomer berbeda menurut beberapa mode susunan. Berdasar pada mode susunan, maka ada random copolimer, block copolimer dan lain-lain (lihat gambar 15). Didalam biopolimer, monomer tidak sama dan ini membawa konsekuensi pada sifat biologis yang dibawa. Sementara rantai macromolekuler dapat dibagi menjadi tiga: fleksibel, kaku dan helik.



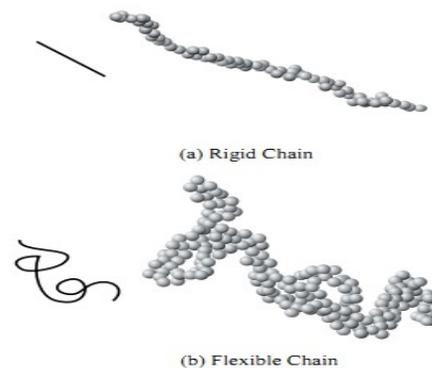
Gambar 15 Rumus struktur monomer dalam polimer



Gambar 14 CH₂ dalam polyetilene (tampak dari atas dan samping), (b) konfigurasi ikatan 5 atom C



Gambar 17 Berbagai macam copolimer



Gambar 16 Struktur rantai-panjang dari dua polimer (a) rantai kaku, (b) rantai fleksibel

4.2 Gulungan Random dan Gulungan Mengembang

Dalam bagian ini akan dibahas model struktur polimer takberaturan dengan molekul rantai-panjang sebagai unit dasar, model ini dikenal dengan *random walk model*. Model ini didasarkan pada tempat-tempat partikel dalam gerak Brownian. Dengan mengikuti perpindahan acak partikel di dalam liquid, maka rantai panjang macromolekuler dibagi atas segmen-segmen dengan panjang a . Dengan dimulai dari origin, polimer fleksibel mengubah arahnya secara random dan bergerak random. Setelah

N langkah, maka jarak dari origin adalah

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \quad (28)$$

Karena setiap langkah adalah sembarang, maka rerata dari \mathbf{r} adalah nol. Sedangkan untuk rerata dari r^2 adalah

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^N (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N)^2 = \sum_{i=j} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j + \sum_{i \neq j} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = Na^2 = R_0^2 \quad (29)$$

Karena arah \mathbf{a}_i dengan \mathbf{a}_j acak, maka $\sum_{i \neq j} a^2 \cos \theta_{ij} = 0$ sehingga diperoleh

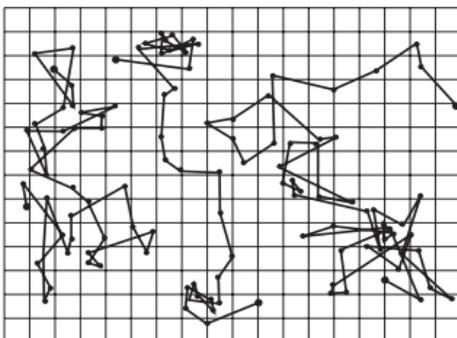
$$R_0 = a\sqrt{N} \quad (30)$$

Jika probabilitas dimana jarak antara kepala dan ekor dari polimer fleksibel dengan jarak R adalah $P(R)$. Untuk fase liquid, N adalah besar, maka distribusi Gaussian adalah pendekatan yang tepat,

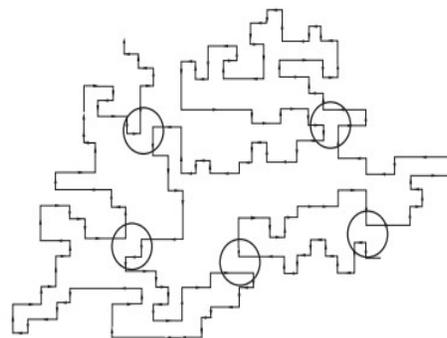
$$P(R) = A \exp(-BR^2) \quad (31)$$

dimana $A = (2\pi/3)^{-3/2} R_0^{-3}$, $B = (3/2) R_0^{-2}$.

Model gulungan random dari macromolekuler fleksibel merupakan model paling sederhana. Tetapi model ini dapat memiliki banyak perpotongan dengan dirinya sendiri, padahal untuk macromolekuler nyata tidak mungkin terjadi. Oleh sebab itu diusulkan model *self-avoiding walk* (SAW). Lihat gambar 18. Model ini didasarkan pada penghindaran diri terhadap bagian-bagian lain dalam rantai molekuler dan memasuki rantai yang tak mungkin dilalui. Area di dalam lingkaran merupakan efek self-avoiding antara monomer molekuler.



Gambar 19 Tempat-tempat partikel dalam gerak Brownian



Gambar 18 Self-avoiding walk dalam kisi square 2D

Model ini melibatkan masalah matematika yang kompleks, sehingga diperlukan simulasi komputer untuk menyelesaikannya. Korelasi antara R dan N dapat dinyatakan oleh

$$R_0 = aN^v$$

Definisikan

$$\mu_N = \langle R_{N+1}^2 \rangle / \langle R_N^2 \rangle, \quad N = 1, 2, \dots \quad (32)$$

Jika $N \rightarrow \infty$ maka $\mu_N \rightarrow 1$ dan

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Nt(\mu_N - 1) = \lim_{N \rightarrow \infty} N \left[\left(1 + \frac{1}{N} \right)^{2v} - 1 \right] = 2v \quad (33)$$

untuk self-avoiding walk d dimensi, hasil simulasi komputer diperoleh

$$v = \frac{3}{d+2} \quad (34)$$

Rumus ini menunjukkan bahwa harga v berhubungan dengan dimensi ruang d . Jika $d=1$, mengingat molekul rantai-panjang tidak dapat berpotongan dengan dirinya sendiri dan hanya bergerak maju, maka $v=1$. Untuk rantai macromolekuler dalam 3D diperoleh $v=3/5$.

Distribusi jarak R antara kepala dan ekor dapat dinyatakan sebagai

$$P(R) = R_0^{-d} f_p \left(\frac{R}{R_0} \right) = R_0^{-d} f_p(x) \quad (35)$$

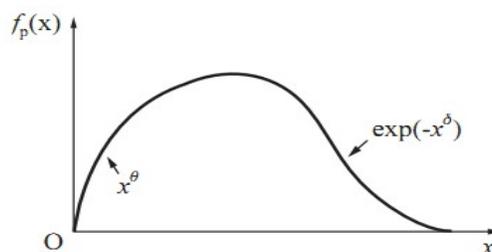
Hasil untuk $d=3$ ditunjukkan pada gambar 19. Untuk harga x yang besar, $f_p(x)$ turun drastis dan dapat dinyatakan sebagai

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f_p(x) = x^k \exp(-x^\delta) \quad (36)$$

Sebaliknya, untuk x kecil, f_p turun drastis mendekati nol yang akan menurunkan probabilitas kembalinya ke origin. Jadi kita memiliki

$$\lim_{x \rightarrow 0} f_p(x) = C_0 \exp(-x^\theta) \quad (37)$$

dimana k, δ, θ adalah konstanta yang berhubungan dengan dimensi d .

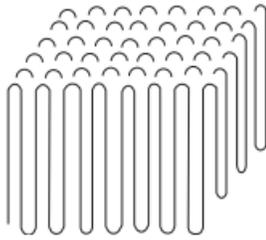


Gambar 20 Distribusi jarak kepala-ekor dengan rantai self-avoiding ($x = R/R_0$)

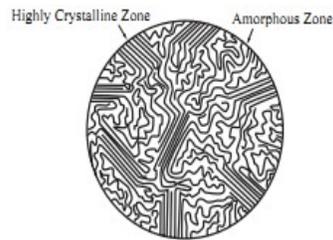
4.3 Struktur Beraturan dan Sebagian Beraturan

Banyak macromolekul memiliki struktur dengan orientasi tertentu. Dengan memberikan pengaruh luar, maka orientasi dari sebuah polimer dapat diatur sehingga rantai molekuler dan unit struktur lainnya berada sepanjang arah tertentu. Proses orientasi adalah penataan molekul-molekul dan model untuk orientasi yang disukai macromolekul berbanding langsung dengan derajat kristalisasi. Lipatan rantai molekuler (*molecular chain folding*) adalah salah satu metode kristalisasi.

Dengan memberikan pengaruh gaya luar juga dapat menyebabkan macromolekul berada pada orientasi yang kuat, seperti kristalisasi arah dan pengendapan larutan macromolekuler. Dengan penebaran gaya luar, gulungan macromolekul acak dapat diatur orientasi dan arahnya seperti pitalan serat sepanjang sumbu panjang. Gambaran pengkristalan bagian-bagian ditunjukkan pada gambar 22. Setelah perlakuan ini, maka bahan macromolekuler memiliki sifat fisis dan mekanis yang menarik.



Gambar 21 Model lipatan-rantai untuk kristalisasi polimer dari macromeluker lapisan tipis monokristalin



Gambar 22 diagram skematik dari struktur macromolekuler terkristalisasi sebagian



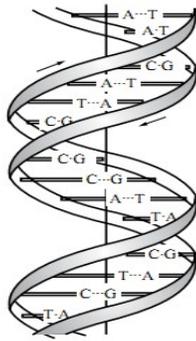
Gambar 23 diagram skematik ekstrusi arah

Pendekatan lainnya adalah dengan membentuk kristal cair polimerik dengan cara pengendapan larutan. Metode ini paling efektif untuk membuat material polimerik berkekuatan tinggi. Dalam keadaan kristalin, rantai macromolekuler tersusun sepanjang arah tertentu. Ikatan C-C dalam macromolekuler merupakan ikatan kuat dan jika ikatan C-C tersusun pada arah tertentu maka material akan memiliki kekuatan tinggi dalam arah tertentu.

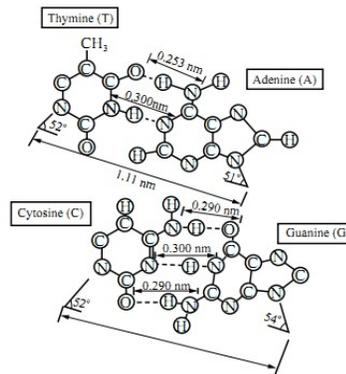
5 Biopolimer

5.1 Struktur Asam Nukleat (Nucleic Acid)

Ada dua jenis biopolimer penting, yaitu asam nukleat dan protein. Diantara asam nukleat terdapat asam dioksiribonukleat (DNA) sebagai carrier yang mengontrol proses genetik. DNA di dalam inti sel merupakan fondasi fisis dari materi genetik dan informasi genetik dikandung dalam struktur molekul DNA. Unit struktur dasar DNA terdiri atas backbone phosfat dan grup molecular dioksiribosa. Ada empat basis penyusun DNA yaitu adenin (A), guanin (G), Cytosin (c) dan tymin (T). Struktur double helix dari DNA dipelihara oleh pasangan basis tersebut. Pasangan basis dalam DNA adalah A dengan T dan G dengan C (gambar 23), sehingga jumlah keempat basis adalah sama.



Gambar 24 Diagram skema double helix dari DNA

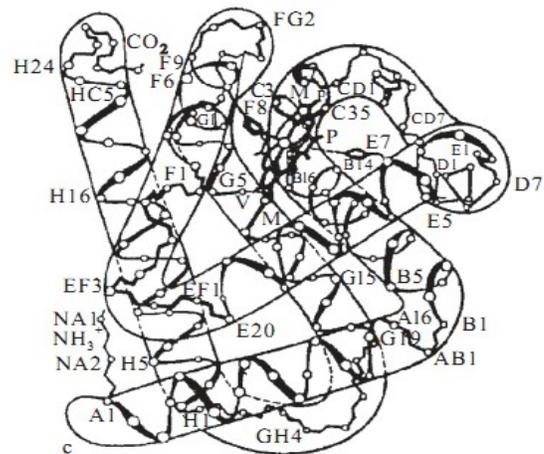


Gambar 25 Dua macam pasangan basis

Rangkaian basis menyusun informasi genetik dan susunannya merupakan code genetik. Warisan zat-zat biologis dipelihara oleh duplikasi DNA pada skala molekuler dengan cara rantai ganda DNA terputus kemudian tiap rantai terhubung dengan rantai baru dengan prinsip pasangan basis yang hasilnya adalah dua heliks-ganda identik.

5.2 Struktur Protein

Molekul penting lainnya yang ada dalam makhluk hidup adalah protein yang memiliki struktur lebih rumit dibandingkan DNA. Molekul protein paling sederhana adalah *myoglobin* (gambar 25). Fungsi protein dikendalikan oleh 20 macam asam amino, sementara hanya 4 macam asam nukleat yang menyusun DNA. Mengingat DNA harus mengontrol penyusunan asam amino, maka diperlukan metode khusus yang dapat mengontrol penyusunan 20 macam asam amino oleh 4 macam asam nukleat (*encoding*).



Gambar 26 Struktur myoglobin

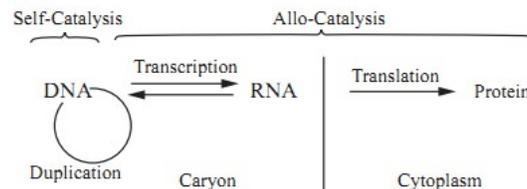
Jika kita menggunakan satu asam nukleat sebagai kode, maka kita hanya mendapatkan 4 macam asam amino, jika digunakan dua asam nukleat maka diperoleh 16 codon dan masih kurang dari 20. Sementara jika digunakan 3 asam nukleat maka diperoleh 64 codon yang mana lebih dari 20. Dari 64 codon tersebut, terdapat tiga codon sebagai *terminaion codon* dan 61 codon merupakan asam

amino dimana sebagian besar asam amino memiliki lebih dari satu code. Hampir semua bentuk kehidupan menggunakan code yang sama dan ini menunjukkan universalitas dari coden (tabel 1).

Table 1 Kode universal

x \ y	U	C	A	G	z
U	Phe Phe Leu Leu	Ser Ser Ser Ser	Tyr Tyr Term Term	Cys Cys Term Trp	U C A G
C	Leu Leu Leu Leu	Pro Pro Pro Pro	His His Gln Gln	Arg Arg Arg Arg	U C A G
A	Ile Ile Ile Met	Thr Thr Thr Thr	Asn Asn Lys Lys	Ser Ser Arg Arg	U C A G
G	Val Val Val Val	Ala Ala Ala Ala	Asp Asp Glu Glu	Gly Gly Gly Gly	U C A G

Langkah pertama dari ungkapan informasi genetik adalah mentransfer informasi tersebut ke *RNA messenger (mRNA)* tetapi basis T diganti Urasil (U). Proses ini disebut *transcription*. Informasi selanjutnya ditranskripsi ke dalam *RNA transfer (tRNA)* dan *RNA ribosomal (rRNA)*. Informasi berikutnya diterjemahkan ke dalam kode-kode asam-asam amino di dalam cytoplasma.



Gambar 27 Fungsi katalitik DNA dan arah informasi genetik

5.3 Informasi dan Struktur

Struktur materi mengandung informasi pada setiap tingkatan, seperti tingkat atomik, tingkat molekul dan bahkan level-level skala lebih besar. Sebelumnya kita sudah membahas tentang transisi order-disorder. Dalam fase beraturan informasi pasti tentang posisi dari sebuah kelompok kecil atom-atom dapat mewakili deskripsi keseluruhan struktur. Hal ini tidak mungkin pada fase takberaturan, karena untuk menentukan setiap site atomik memerlukan terlalu banyak jumlah atom ($\sim 10^{24}$), sehingga metode statistik diperlukan. Sejak lama sudah diketahui bahwa rahasia kehidupan terletak pada keberadaan kode-kode genetik didalam sebuah *aperiodic crystal* dan jika kita ingin

memperlakukan informasi dari molekul-molekul aperiodic ini maka diperlukan teori kuantitatif.

Definisi mengenai informasi scientific diusulkan oleh C. Shannon, yaitu (1) Anggap terdapat P pilihan yang mungkin dengan probabilitas sama, misalnya untuk kode Morse $P=2$, huruf latin $P=27$ (26 huruf dan 1 blank). Jika satu dalam P dipilih, maka kita dapatkan informasi. Dengan P yang lebih besar, maka akan dapat lebih banyak informasi. Kandungan informasi I didefinisikan sebagai

$$I = K \ln P \quad (38)$$

dimana K merupakan konstanta kesetimbangan.

Oleh karena kebolehjadian pemilihan saling bebas memenuhi teorema perkalian, maka kandungan informasi yang berkaitan memiliki sifat penjumlahan (*additivity*). Anggap sebuah kandungan informasi sebagai deretan pemilihan saling bebas dan setiap pilihan adalah antara 0 dan 1, maka total nilai $P = 2^n$, sehingga

$$I = K \ln P = nK \ln 2 \quad (39)$$

dan misalnya I sama dengan n , maka

$$K = \frac{1}{\ln 2} \log_2 e \quad (40)$$

Dengan cara ini, kita dapat mendefinisikan satuan dari kandungan informasi, dalam ilmu komputer dikenal satuan *bit*. Jika K didefinisikan sebagai konstanta Boltzman k_B , maka kandungan informasi dapat diukur dalam satuan entropi.

Dalam list struktur DNA ada 4 basis yaitu A,T, G dan C. Jika disusun dengan dua basis, maka terdapat $4^2=16$ macam susunan berbeda. Jika dipilih 3 basis maka terdapat $4^3=64$ macam. Jika disusun 100 basis, maka terdapat 4^{100} susunan. Dalam tubuh manusia terdapat sekitar $2,9 \times 10^9$ deretan pasangan basis.