

BAB 4

Kristal, quasi kristal dan Liquid Kristal

Kristal

Bab sebelumnya telah dibahas kristal, quasicrystals, dan kristal cair. Mereka semua dihasilkan dari rusaknya simetri translasi ruang dan orientasi. Dalam bab ini kita ingin membahas lebih dari untuk memberikan kejelasan tentang alasan fisis untuk pembentukannya. Teori Landau bisa menjadi langkah pertama untuk membahas masalah ini, tetapi teori-teori lebih yang mikroskopis diperlukan untuk penjelasan lebih lanjut.

4.1 Transisi Cair- Padat

Dimulai dari cairan homogen dan isotropik yang suhunya diturunkan perlahan-lahan, maka gelombang rapat massa dan komposisi akan muncul di dalam cairan. Di bawah suhu tertentu beberapa mode gelombang terkunci di dalam keadaan padat beraturan. Perhitungan stabilitas kristal sangat rumit dan beberapa pemahaman tentang stabilitas relatif padat dan cair dapat diperoleh dengan menggunakan postulat gelombang rapat periodik dengan kerangka teori fenomenologis Landau tentang transisi fase.

Pandanglah sebuah cairan 2D atau 3D yang memiliki simetri translasi dan rotasi penuh. Cairan tersebut dapat menggumpal dan berubah menjadi fase padat. Dari sini, dapat mengetahui struktur beraturan apa yang terbentuk pada suhu rendah. Untuk menyederhanakannya, kita dapat mengabaikan perbedaan rapat rerata antara cair dan padat, sehingga energi bebas Gibbs dapat diganti dengan energi bebas Helmotz F .

Dalam fase liquid isotropik dan homogen, fungsi rapat ρ_0 adalah konstan. Ketika suhu diturunkan, simetri original yang lebih tinggi akan rusak. Pada titik transisi dimana $\rho_0 + \delta\rho = \rho$,

$\delta\rho$ dan ρ memiliki simetri padat beraturan. Menurut teori Landau, fase mampat diGambarkan

Supardi

oleh rusaknya simetri parameter benahan. Simetri translasional, irreducible representation (IR) dilabelkan dengan vektor gelombang \mathbf{q} , dan rapat fase beraturan suhu rendah dituliskan sebagai

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1)$$

Konstanta kompleks $\rho_{\mathbf{q}}$ adalah parameter benahan transisi fase dan real, sehingga

$$\rho_{\mathbf{q}} = \rho'_{-\mathbf{q}} \quad (2)$$

dan tanda ' menyatakan konjugat kompleks. Untuk menentukan struktur mana yang benar-benar menjadi stabil, maka energi bebas sistem F diekspansikan dalam parameter benahan $\rho_{\mathbf{q}}$. Oleh

karena simetri rotasi ini, maka energi bebas hanya bergantung pada $|\mathbf{q}|$ dan bukan pada arahnya.

Biasanya parameter benahan bersesuaian dengan vektor gelombang dengan sebuah panjang tunggal. Sangat beralasan memfixkan \mathbf{q} menjadi \mathbf{G} , dimana \mathbf{G} adalah vektor kisi resiprok dari padat dan $\rho_{\mathbf{G}}$ adalah komponen Fourier densitas.

Energi bebas padatan merupakan fungsional dari $\rho(\mathbf{r})$ yaitu $F = F(P, T, \rho(\mathbf{r}))$. Di dekat

titik transisi, F dapat diekspansikan dalam pangkat $\rho_{\mathbf{G}}$

$$F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + \dots, \quad (3)$$

Dimana F_0 merupakan energi bebas fase liquid dan untuk $n \neq 0$ mengandung suku-suku dengan

Supardi

$\rho_{G_1}, \rho_{G_2}, \rho_{G_3} \dots \rho_{G_n}$. Sementara F_n dapat mengandung suku-suku yang memenuhi

$$G_1 + G_2 + \dots + G_n = 0 \tag{4}$$

Dalam hal ini, F seharusnya tidak berubah karena translasi dari origin, yaitu transformasi koordinat

$$r \rightarrow r + R$$

$$\rho_{G_1}, \rho_{G_2}, \rho_{G_3} \dots \rho_{G_n} = \rho_{G_1}, \rho_{G_2}, \rho_{G_3} \dots \rho_{G_n} \exp\{i(G_1 + G_2 + \dots + G_n) \cdot R\}$$

Karena R diambil sebagai vektor konstan sembarang, maka pers. 4 harus dipenuhi.

Pers. (4) memberikan hubungan penting dalam memberikan kendala pada vektor gelombang yang mungkin. Dengan mengambil $n = 1$, maka kita memiliki suku orde pertama

$G_1 = 0$ sehingga $F_1 = 0$. Hal ini sesuai dengan harga minimum energi bebas. Untuk suku orde

kedua, $n = 2G_1 = -G_2$ maka F_2 memenuhi

$$F_2 = \sum_G A_G |\rho_G|^2 \tag{5}$$

dimana A_G adalah konstanta bergantung pada tekanan P dan suhu T dan juga G . Oleh karena sifat

isotropik dari cairan, maka besaran A_G hanya bergantung pada besarnya dan tidak bergantung

pada arah dari vektor G . Di lain pihak, di dekat titik transisi kita dapat berharap bahwa gelombang rapat muncul yang bersesuaian hanya dengan gelombang bidang dengan satu panjang gelombang

Supardi

tertentu, dan A_G akan berharga minimum. Dengan mendesain koefisien A_G dengan A maka diperoleh

$$F_2 = \sum_G A |\rho_G|^2 \quad (6)$$

dimana jumlahan seluruh G dengan arah yang berbeda.

Suku ketiga memiliki bentuk

$$F_3 = \sum_{G_1, G_2, G_3} C_{G_1, G_2, G_3} \rho_{G_1, G_2, G_3} \quad (7)$$

dimana pada setiap suku $G_1 + G_2 + G_3 = 0$. Tetapi seperti telah dijelaskan bahwa di dekat titik

transisi, gelombang rapat seharusnya memiliki periode sama. Oleh sebab itu, pada suku orde

ketiga hanya G_1, G_2, G_3 yang memiliki besar yang sama dan hanya berbeda pada arahnya saja. Oleh

sebab itu, Pers. (8) memiliki arti bahwa seharusnya G_1, G_2, G_3 membentuk sebuah segitiga sama

sisi. Dalam semua suku orde ketiga memiliki ukuran sama karena kuantitas G ditentukan oleh suku orde kedua dan hanya berbeda pada orientasi dalam ruang. Karena sifat isotropik dari likuid

maka koefisien C_{G_1, G_2, G_3} hanya bergantung pada ukuran dan tidak pada orientasi dari segitiga-

segitiga ini. Oleh karena semua C_{G_1, G_2, G_3} pada suku ketiga adalah sama, harga bersamanya

dinyatakan oleh C . Dengan cara ini maka kita dapat menuliskan

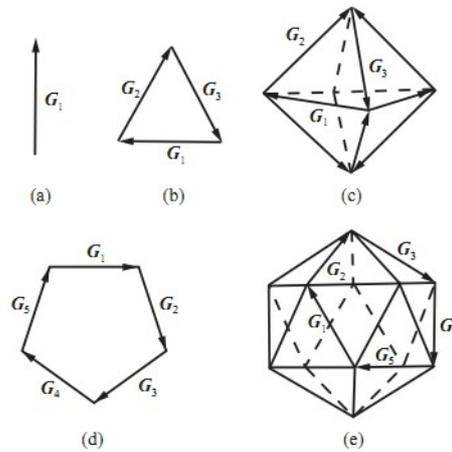
$$F_3 = C \sum_{G_1, G_2, G_3} \rho_{G_1, G_2, G_3} \quad (8)$$

Dengan cara yang sama F_4 dan F_5 dan seterusnya dapat dituliskan dengan cara yang sama,

sehingga energi bebas dapat diekspansi hingga orde kelima dan mengambil bentuk

$$F = F_0 + A \sum_G |\rho_G|^2 + C \sum_{|G_i|=G} \rho_{G_1, G_2, G_3} + B \sum_{|G_i|=G} \rho_{G_1, G_2, G_3, G_4} + E \sum_{|G_i|=G} \rho_{G_1, G_2, G_3, G_4, G_5} \quad (9)$$

Dari sini kita dapat membahas tentang stabilitas dari variasi struktur. Kombinasi vektor gelombang dari struktur yang mungkin diperlihatkan pada Gambar (1) dan akan dibahas pada dua sub bab berikutnya. Kita akan melihat bahwa suku ketiga Pers. (1) merupakan hal esensial untuk transisi cair-padat. Suku orde ketiga menghancurkan kriteria Landau untuk transisi fase kontinu, sehingga transisi cair-padat merupakan orde pertama. Akan tetapi transisi fase orde pertama atau teori Landau tetap masih valid.



Gambar 1. Kombinasi vector gelombang yang mewakili: (a) struktur smectic, (b) struktur segitiga rodlike, (c) struktur bcc, (d) struktur Penrose 2D atau struktur lyotropik rodlike 3D, (e) Kuasi kristal icosahedrons

4.1.1 Kristalisasi

Contoh paling sederna diberikan untuk gelombang rapat sederhana

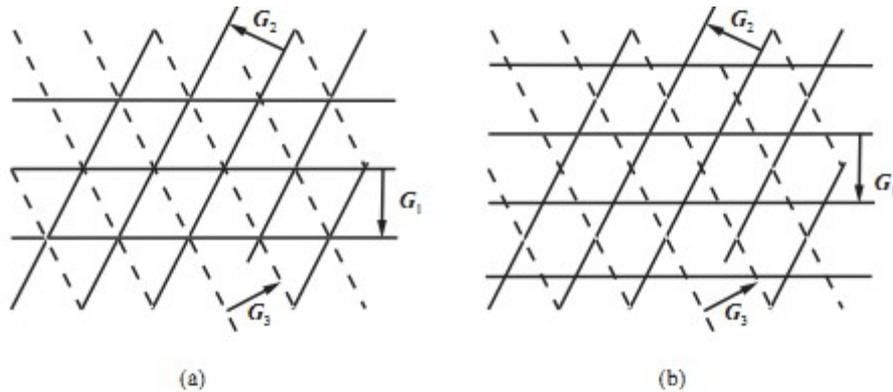
$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \rho \cos(\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (10)$$

yang menggambarkan kristal cair smectik dengan vektor gelombang \mathbf{G} dan juga $-\mathbf{G}$ seperti diperlihatkan Gamb. 1(a). Invariansi translasional rusak dalam satu arah saja. Harga minimum energi harus dipenuhi oleh suku kedua Pers. (5).

Berikutnya ditinjau gelombang rapat dalam 2D. Fase relatif dari gelombang rapat sangat berbeda dengan pembentukan kristal. Sebuah struktur yang tersusun dari penggabungan tiga

Supardi

gelombang yang membentuk sebuah segitiga sama sisi Gamb. 1(b) dapat mengambil keuntungan dari suku ketiga Pers. (10). Peranan dari suku ini adalah mengunci tiga gelombang bersama-sama. Dalam 2D, hasil dari struktur "triple \mathbf{G} " menggambarkan kristal triangular 2D (honeycomb) yang diabsorpsi pada substrat halus, contohnya pada permukaan grafit, atom-atom xenon dapat membentuk kisi triangular seperti diperlihatkan pada Gamb. (2). Dalam 3D, ini memberikan struktur rod-like dengan periodisitas 2D dan dengan simetri translasi cair dalam arah ketiga.



Gambar 2. Gelombang rapat untuk Kristal 2D

Untuk media homogen, banyak pilihan untuk vektor kisi resiprok, sehingga banyak jenis kristal 3D yang dapat dibentuk. Kisi sebenarnya bergantung pada kombinasi koefisien dalam energi bebas F . Sudah diketahui bahwa elemen metalik pada sisi kiri tabel periodik unsur-unsur, yaitu elemen-elemen grup IA, IIA, IIIB-VIB kecuali Mg dan hampir semua lantanida dan aktanida, ketika dekat atau lebih rendah dari melting curva semua berstruktur bcc.

S. Alexandre dan J. McTague menekankan bahwa jika $\pm G_i$ membentuk sebuah oktahedron seperti pada Gamb. 1(c), maka energi bebas biasanya turun dan menyebabkan pembentukan

struktur bcc 3D. Disini ρ_{G_i} dapat dituliskan sebagai $\rho_{G_i} = (1/2\sqrt{6})\rho \exp(i\theta_i)$ dan rapatnya

menjadi

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{octa} \frac{\rho}{\sqrt{6}} \cos(\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i) \tag{11}$$

Sebuah oktahedron memiliki empat pasang muka segitiga, dimana setiap pasang memberikan

Supardi

sumbangan energi bebas, sehingga diharapkan struktur bcc memiliki energi bebas yang lebih rendah dibandingkan dengan struktur lyotropik rod-like. Tidak semua vektor G_i bebas linier, mereka semua dapat dibentuk oleh kombinasi linier dari tiga vektor. Suku orde ketiga dari energi bebas mengambil bentuk

$$F = \sum \frac{c}{6\sqrt{6}} \rho^3 \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k) \quad (12)$$

dan energi bebas dapat diminimisasi dengan memilih

$$\theta_i + \theta_j + \theta_k = \pi p \quad (13)$$

dimana p adalah bilangan integer. Hanya tiga dari empat kendala yang bebas linier, sehingga hanya ada tiga derajat kebebasan yang meninggalkan invarian energi bebas

$$F_3 = \frac{2c}{3\sqrt{6}} \rho^3 \quad (14)$$

Dari teori ini, dapat difahami mengapa pada fase padat suhu tinggi hampir semua unsur metalik bestruktur bcc.

4.1.2 Kuasi Kristal

Suku orde kelima Pers. (9) menyokong struktur 2D yang tersusun atas lima gelombang rapat dengan vektor gelombang yang membentuk pentagon seperti diperlihatkan pada Gambar

1(d). Dengan menuliskan $\rho_i = (1/2\sqrt{5})\rho \exp(i\theta_i)$ dan rapat menjadi

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^5 \frac{\rho}{\sqrt{5}} \cos(\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i) \quad (15)$$

dan suku orde kelima dari energi bebas mengambil bentuk

Supardi

$$F_5 = \frac{E}{25\sqrt{5}} \rho^5 \cos(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \theta_5) \quad (16)$$

Jika E adalah positif maka harga minimum energi bebasnya adalah

$$(F_3^{pent})_{min} = -\frac{E}{25\sqrt{5}} \rho^5 \quad (17)$$

Hal sebaliknya terjadi pada kasus segitiga 2D dan kasus 3D, operasi-operasi ini tidak dapat diwakili oleh translasi 2D. Hal ini berhubungan dengan suatu kenyataan bahwa lima vektor G_i tidak dapat dibentuk sebagai kombinasi linier dua vektor yang menspanning kisi balik. Empat dari vektor-vektor tersebut adalah bebas linier. Hasil $\rho(r)$ untuk $\theta_i = 0$ memiliki simetri lipat lima, tetapi tidak dapat membentuk kisi Bravais. Struktur demikian dapat disebut sebagai struktur Penrose karena ekstensi Penrose yang asli. Untuk $\theta_i = 0$ struktur tersebut memiliki simetri lipat sepuluh, karena $\theta_i \rightarrow \theta_i + \pi$ meninggalkannya invarian. Gambar 3 memperlihatkan simetri tersebut. Garis lurus mewakili harga maksimum dari gelombang rapat individual sehingga pada pusat $r = 0$ rapat tersebut maksimum karena semua gelombang memiliki harga maksimum pada titik ini, yang mana dapat mewakili atom-atom aktual.

Sangat menarik untuk dicatat bahwa di dalam (9) suku orde kelima yang dikombinasikan dengan orde ketiga menyokong struktur yang lebih rumit dalam 3D yang tersusun atas vektor-vektor gelombang yang membentuk ikosahedron (Gambar 1 (e)). Sebuah ikosahedron memiliki dua puluh muka segitiga, 12 sudut dan 30 tepian. Kelimabelas pasang tepian vektor tepian $\pm G_i$

Supardi

mendefinisikan sebuah struktur

$$\rho(r) = \sum_i \frac{\rho}{\sqrt{15}} \cos(G_i \cdot r_i + \theta_i) \quad (18)$$

dan suku orde ketiga dan kelima dari energi bebas menjadi

$$F_3 = \frac{\rho^3 C}{15\sqrt{15}} \sum_{10\text{segitiga}} \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k) \quad (19)$$

dan

$$F_5 = \frac{\rho^5 E}{35\sqrt{15}} \sum_{6\text{segitima}} \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k + \theta_l + \theta_m) \quad (20)$$

Jika tanda untuk C dan E sama, maka harga minimum dari $F_3 + F_5$ terletak di $\theta_i = 0$ atau $\theta_i = \phi$.

Sebagai contoh, jika C dan E bertanda positif maka energi bebasnya menjadi

$$F_3 + F_5 = -\frac{2\rho^3 C}{3\sqrt{15}} - \frac{2\rho^5 E}{75\sqrt{15}} \quad (21)$$

Pembahasan diatas murni fenomenologis dan tidak dapat digunakan untuk memprediksi keberadaan ikosahedron pada bahan tertentu. Akan tetapi, teori Landau memungkinkan kita untuk memperlihatkan bahwa pada prinsipnya struktur ikosahedron dapat stabil dalam berbagai keadaan.

4.2 Transisi Fase dalam zat padat

Struktur beraturan yang dibentuk dibawah garis melting adalah tidak stabil karena suhu diturunkan secara kontinu. Selanjutnya simetri akan rusak, sehingga transisi fase dapat terjadi dari padat ke padat yang mana terjadi perubahan simetri. Terdapat banyak sekali transisi fase dalam zat padat dan disini akan dibahas satu persatu.

4.2.1 Transisi beraturan-takberaturan

Solubilitas langsung dua metal yang mampu membentuk sebuah alloy dapat dideskripsikan dalam suku-suku dari model sederhana yang menganggap bahwa energi kohesif merupakan jumlahan dari interaksi antara site-site terdekat, seperti $\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}$ dan ϵ_{BB} . Pada $T = 0$ K, jika

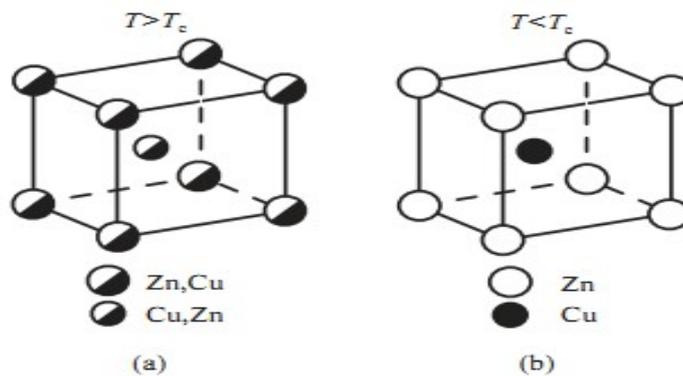
$\epsilon_{AB} > (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2$ maka kasus dimana semua atom A dipisahkan dari atom-atom B adalah yang

paling disukai, jika $\epsilon_{AB} < (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2$ maka kasus dimana atom-atom A bercampur dengan

atom-atom B adalah dominan. Ini merupakan keadaan-keadaan beraturan. Pada suhu lebih tinggi, entropi memainkan peranan penting dalam memixing atom-atom dalam site-site kisi sehingga

keadaan tak beraturan establish. Pada suhu kritis T_c , transisi fase beraturan-takberaturan akan terjadi.

Brag dan William mengusulkan model teori pertamanya untuk mendeskripsikan transisi beraturan-takberaturan pada alloy berdasar pada pendekatan medan rerata.



Gambar 3. Unit sel dari alloy CuZn dalam fase takberaturan dan beraturan

Pandanglah sebuah kasus sederhana misalnya β -brass (CuZn), sel satuannya diperlihatkan pada Gambar 3. Dalam fase takberaturan, setiap posisi atom dapat ditempati oleh atom A atau B dengan probabilitas sama. Dalam fase beraturan, terdapat dua kisi sederhana dimana setiap atom

Supardi

A dikelilingi oleh 8 atom tetangga terdekat B dan begitu sebaliknya.

Dalam alloy biner seperti CuZn, keberaturan atomik terjadi dibawah suhu transisi T_c yang muncul dari penyusunan kembali secara difusif atom-atom diantara site-site kisi. Karena prosesnya lamban (biasanya kuasi statik), maka penyusunan kembali dapat dideskripsikan oleh sebuah variabel σ_i yang didefinisikan sebagai

$$\sigma_i = p_i(A) - p_i(B) \quad (22)$$

Dimana $p_i(A)$ dan $p_i(B)$ adalah probabilitas lokal untuk site i yang diisi berturut-turut oleh atom A dan atom B dan memenuhi

$$p_i(A) + p_i(B) = 1 \quad (23)$$

Parameter bahan makroskopik η diberikan oleh rerata spasial

$$\eta = \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i \quad (24)$$

dimana jumlahan diambil pada seluruh subsistem.

Kita dapat memformulasikan model pseudospin untuk menjelaskan keberaturan di dalam sistem biner. Energi korelasi di dalam sistem ini dinyatakan dengan Hamiltonian

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (25)$$

Dimana J_{ij} adalah parameter magnitud dari korelasi antara σ_i dan σ_j . Selanjutnya akan dibuktikan bahwa Pers.(25) dapat diturunkan dari deskripsi fisis interaksi berjangkauan pendek dalam kristal.

Energi korelasi yang muncul karena interaksi antara site i dengan tetangganya j dapat

Supardi

dinyatakan oleh probabilitas $p_i(A), p_i(B), p_j(A), p_j(B)$.

$$E_i = \sum_i p_i(A)p_j(A)\epsilon_{AA} + p_i(B)p_j(B)\epsilon_{BB} + p_j(B)p_i(A)\epsilon_{BA} \quad (26)$$

Menurut (22) dan (23)

$$p_i(A) = \frac{1}{2}(1 + \sigma_i), p_i(B) = \frac{1}{2}(1 - \sigma_i) \quad (27)$$

Dengan mensubstitusi (27) ke (26), maka energi dinyatakan dalam suku-suku variabel benahan

dan σ_j , yaitu

$$E_i = \sum_j \text{const.} - K(\sigma_i + \sigma_j) - J\sigma_i\sigma_j$$

(28)

dimana

$$\text{const} = \frac{1}{2}(2\epsilon_{AB} + \epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}), K = \frac{1}{4}(\epsilon_{BB} - \epsilon_{AA}), J = \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}),$$

Suku konstanta pertama pada (28) adalah bebas linier terhadap proses ordering, sementara K

berharga nol pada sebagian besar alloy sehingga $\epsilon_{BB} = \epsilon_{AA}$. Parameter J adalah untuk korelasi

pasangan dengan tetangga terdekat dan pada dasarnya sama dengan J_{ij} pada (25). Oleh sebab itu,

(25) dan (28) dianggap sebagai pernyataan untuk interaksi pseudo spin.

Dengan menganggap z tetangga terdekat $i=1,2,\dots,z$ di dekat σ_i , maka E_i berjangkauan pendek diberikan oleh

Supardi

$$E_i = -J\sigma_i \sum_j \sigma_j \quad (29)$$

Dalam pernyataan ini, besaran $J \sum_j \sigma_j$ dapat diinterpretasikan sebagai medan lokal pada site i karena pengaruh dari grup terdekat σ_i . Dalam pendekatan medan rerata, rerata $|\sum_j \sigma_j|$ yang diambil pada seluruh grup tetangga z dapat diganti oleh $z\eta$ yang dikenakan pada seluruh subsistem, dan oleh sebab itu $F = \langle F_i \rangle = Jz\eta$, yang analogis dengan medan Weiss di dalam ferromagnetik. Seperti telah diketahui bahwa fase beraturan dari sistem biner terdiri atas dua subsistem yang dicirikan oleh $\pm\eta$ yang secara termodinamis tak dapat dibedakan karena invariansi energi bebas Gibbs oleh inverse $\eta \rightarrow -\eta$. Alternatifnya, probabilitas lokal yang direratakan dari seluruh site kisi di dalam subsistem dapat dituliskan sebagai

$$p(A) = \langle p_i(A) \rangle = p(B) = \langle p_i(B) \rangle$$

Dimana $p(A) + p(B) = 1$. Parameter benahan dapat didefinisikan sebagai

$$\eta = p(A) - p(B) \quad (30)$$

Disini, probabilitas rerata $p(A)$ dan $p(B)$ dapat mengambil nilai kontinu antara 0 dan 1 sehingga mereka dapat dinyatakan sebagai

$$p(A) = \frac{1}{2}(1 + \eta), \quad p(B) = \frac{1}{2}(1 - \eta)$$

Untuk keadaan tidak beraturan sempurna, $p(A) = p(B) = 1/2$ atau $\eta = 0$. Sedangkan untuk keadaan beraturan $\eta = \pm 1$ bersesuaian dengan $p(A) = 1, p(B) = 0$ atau $p(A) = 0, p(B) = 1$.

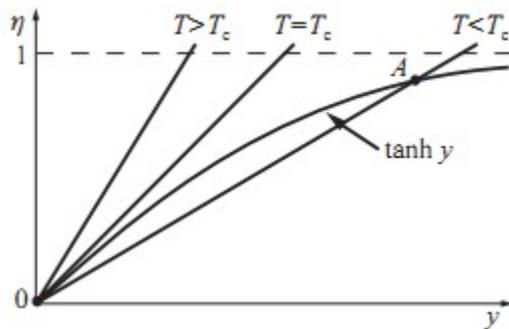
Medan rerata $F = zJ\eta$ memberikan persamaan self-consistent untuk parameter benahan

$$\eta = \tanh \frac{zJ}{2k_B T} \eta \quad (31)$$

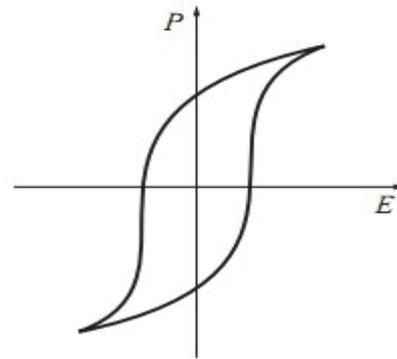
Supardi

Penyelesaian (31) dapat diperoleh secara grafis dari perpotongan garis lurus $y = (zJ / 2k_B T)\eta$ dan kurva hiperbolik $\eta = \tanh y$ seperti pada Gambar 4. Dapat dilihat bahwa pada $2k_B T / Z$ berpotongan hanya terjadi pada $\eta = 0$ sedangkan pada $2k_B T / zJ < 1$ terdapat perpotongan dimana harga tak sama dengan nol menunjukkan keadaan beraturan sebagian-sebagian. Suhu transisi diberikan oleh

$$T_c = \frac{zJ}{2k_B} \quad (32)$$



Gambar 4. Penyelesaian secara grafis untuk parameter benahan η



Gambar 5. Kurva P vs E dan $P_s(T)$ untuk transisi ferro-elektrik orde kedua

4.2.2 Transisi Paraelektrik-Ferroelektrik

Gejala ferroelektrisitas berkaitan erat dengan piezoelektrisitas dan pyroelektrisitas. Kristal ferroelektrik dapat didefinisikan sebagai sebuah piezoelektrik yang memiliki polarisasi listrik spontan yang reversibel dibawah penguasaan medan listrik luar. Piroelektrik memiliki polarisasi spontan bergantung suhu. Polarisasi dapat beralih sepanjang sumbu polar dibawah penguasaan medan listrik luar.

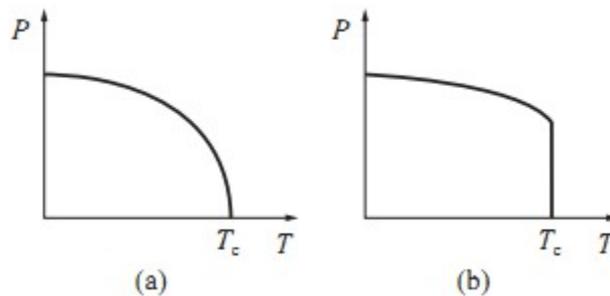
Transisi fase paraelektrik-ferroelektrik pada umumnya adalah transisi struktur dimana perubahan struktur kristal diikuti oleh munculnya polarisasi listrik spontan dengan anomali pada sifat dielektrik, yaitu seperti konstanta dielektrik memiliki puncak tajam pada suhu transisi, dan plot polarisasi dielektrik P vs medan listrik E menunjukkan loop histerisis (Lihat Gambar 5).

Transisi fase ferroelektrik dapat berupa transisi fase displacive atau disorder-order. Jika fase ferroelektrik direalisasikan oleh perpindahan atom-atom atau molekul-molekul dari menit ke menit

Supardi

di dalam fase paraelektrik, maka transisi tersebut disebut displacive. Di dalam transisi disoder-order, fase elektrik adalah hasil dari urutan atom-atom atau molekul-molekul tertentu di dalam fase paraelektrik. Adalah mungkin bahwa sebuah transisi memiliki kedua sifat tersebut.

Transisi fase feroelektrik bisa kontinu atau diskontinu. Dalam kasus transisi fase kontinu, polarisasi spontan bervariasi kontinu dengan suhu dan menuju ke nol pada suhu transisi (Gambar 6 (a)). Transisi fase diskontinu dicirikan oleh perubahan drastis polarisasi spontan pada suhu transisi.



Gambar 6. Ketergantungan suhu dari polarisasi spontan dalam transisi fase feroelektrik (a) kontinu, (b) diskontinu

Disini akan diberikan perlakuan untuk kasus sederhana pada sistem uniaksial dengan dipol elementer yang kaku yang dapat berorientasi pada arah bolak-balik. Oleh karena setiap dipole dikelilingi oleh banyak dipole lainnya dan saling berpengaruh, maka kita dapat menggunakan pendekatan medan efektif pada transisi feroelektrik. Pendekatan ini merupakan analogi dari teori Weiss untuk feroelektrik. Medan efektif dapat dituliskan sebagai

$$E_{eff} = E + \gamma P \tag{33}$$

Dimana E adalah medan luar dan γP adalah medan kooperatif karena sistem beraturan sebagian-sebagian dari dipole yang mengakibatkan munculnya medan dipolar non-zero. Kemudian energi

yang berhubungan dengan dua orientasi dari sebuah dipole adalah $w = \pm(E + \gamma P)\mu$ dengan μ

adalah momen dipole elementer. Fungsi partisi adalah jumlahan dari dua faktor Boltzman dengan

Supardi

$+w$ dan $-w$ dan jumlah dipole yang mengarah ke arah yang disukai dan kebalikannya dengan medan efektif diberikan oleh

$$N_+ = \frac{N}{Z} e^{w/k_B T}, N_- = \frac{N}{Z} e^{-w/k_B T} \quad (34)$$

dengan N adalah jumlah total dipole dan Z adalah fungsi partisi

$$Z = e^{w/k_B T} + e^{-w/k_B T} \quad (35)$$

Selanjutnya polarisasi diberikan oleh persamaan self-consistent

$$P = (N_+ - N_-)\mu = N\mu = N\mu \tanh \frac{(E + \gamma P)\mu}{k_B T} \quad (36)$$

Untuk mengkaji polarisasi spontan, maka dimisalkan $E = 0$. Jika T mendekati T_c dari bawah, maka

P mendekati nol dan diperoleh suhu kritis

$$T_c = \gamma N \mu^2 / k_B \quad (37)$$

Selanjutnya dengan mudah memperoleh polarisasi spontan

$$P_s = N\mu\sqrt{3}[1 - (T/T_c)]^{1/2} \quad (38)$$

Konstanta dielektrik yang didefinisikan sebagai $\epsilon = 4\pi dP/dE$ memperlihatkan

ketergantungan suhu yang kuat di dekat titik transisi. Dengan mudah dapat dibuktikan bahwa

konstanta dielektrik pada T dekat T_c mengikuti hukum Curie-Weiss

$$\epsilon(T) = \frac{C}{T - T_c}, T \geq T_c \quad (39)$$

Supardi

dan

$$\epsilon(T) = \frac{C}{2(T-T_c)}, T \leq T_c \quad (40)$$

dengan $C = 4\pi T_c$ adalah konstanta Curie.

Panas jenis dan sifat termal lainnya dari sistem feroelektrik dapat dihitung dari ketergantungan suhu energi internal yang berhubungan dengan keberaturan sistem dipol

$$U = -\frac{1}{2} E_{eff} P = -\frac{1}{2} \gamma P^2 \quad (41)$$

dengan panas transisi, entropi transisi dan diskontinuitas panas jenis pada T_c adalah

$$\Delta U = U(T_c) - U(0) = \frac{1}{2} N k_B T_c \quad (42)$$

$$\Delta S = \int_0^{T_c} d \left[-\frac{1}{2} \gamma P_s^2(T) \right] / T \quad (43)$$

dan

$$\Delta C_p = T_c \frac{dS}{dT} = \frac{3}{2} N k_B \quad (44)$$

Transisi feroelektrik biasanya diikuti oleh anomaly di dekat T_c dalam banyak sifat fisis lainnya: sifat structural (dimensi sel satuan, posisi atomic), sifat termal (panas jenis, konduktivitas termal), sifat elastic (kecepatan suara dan pelemahan, konstanta elastic), sifat optis (indeks bias, birefringence, aktivitas optis), dan lain-lain. Kenyataan-kenyataan ini membuat Kristal feroelektrik sangat berguna dalam berbagai aplikasi.

4.2.3 Transisi Incommensurate-Commensurate

Fase incommensurate terjadi pada banyak bahan ketika kerusakan simetri berkembang dalam variasi periodic struktur ruang atau komposisi atau rapat muatan atau rapat spin dengan sebuah periode yang tidak sederhana pada fase prototypic. Biasanya, fase incommensurate dalam keadaan stabil terjadi hanya pada range suhu tertentu dan periode kisinya menjadi lebih

Supardi

panjang ketika suhunya menurun. Pada suhu tertentu, struktur commensurate lebih stabil dibandingkan incommensurate sehingga transisi incommensurate-commensurate terjadi. Transisi fase berurutan prototypic-incommensurate-commensurate secara eksperimen dapat teramati dengan menurunkan suhunya. Kita dapat mengambil feroelektrik untuk memperlihatkan proses ini. Kristal molekuler thiourea bersifat paraelektrik diatas suhu 202 K dan feroelektrik dibawah 169 K. Antara 169 K dan 202 K memperlihatkan fase incommensurate. Pada range suhu ini terdapat gelombang polarisasi momen dipole di dalam Kristal yang memiliki panjang gelombang incommensurate dengan periodisitas kisi.

Adalah hal yang wajar untuk menyesuaikan diri dengan deskripsi gelombang rapat. Variasi ruang densitas tersebut dapat dinyatakan dalam bentuk fungsi basis dari grup simetri untuk fase suhu tinggi

$$\delta \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i \eta_{ik} \psi_{ik}(\mathbf{r}) \quad (45)$$

Vektor gelombang termodulasi \mathbf{k} berubah dengan suhu dan menunjukkan dua transisi, yaitu pada $T = T_c$ transisi dari fase prototypic suhu tinggi ke fase incommensurate. Sedangkan pada $T = T_L$ transisi dari fase incommensurate ke fase commensurate suhu rendah.

Kita akan memberikan contoh sederhana berkaitan dengan turunan kuantitatif transisi incommensurate. Dalam contoh ini, parameter benahan memiliki dua komponen yang ditandai dengan η_1 dan η_2 yang bersesuaian dengan wakilan dua dimensi grup simetri dari fase prototypic. Sesuai dengan sifat-sifat transformasi dari grup simetri, maka rapat energy semestinya dalam bentuk kombinasi invariant. Oleh karena di dalam fase incommensurate parameter benahan bergantung pada koordinat ruang maka penting memasukkan invariant gradient di dalam energy bebas. Dalam kasus parameter benahan dengan dua komponen, maka cukup menganggap ketergantungannya pada satu koordinat saja, misalnya x . Disini kita dapat menuliskan rapat energy bebas dengan mengingat kembali dua invariant orde keempat dan suku gradient yang memasukkan invariant Lifshitz dan suku Ginzburg,

$$\begin{aligned} g = & g_0 + A(\eta_1^2 + \eta_2^2) + B_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + B_2\eta_1^2\eta_2^2 \\ & + \delta \left[\eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial x} - \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial x} \right] + \frac{\kappa}{2} \left[\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial x} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (46)$$

Kita perhatikan bahwa kasus parameter benahan dua komponen dengan invariant Lifshitz

Supardi

direalisasi di dalam banyak Kristal dimana didalamnya teramati fase incommensurate. Untuk transisi fase structural tipe displacive, koordinat normal mode lunak diambil sebagai parameter benahan. Fase incommensurate berhubungan dengan vector gelombang mode lunak yang terletak di dalam sebuah titik general di dalam zone Brilluin. Vector eigen mode lunak Q, Q^* dapat diambil sebagai parameter benahan kompleks. Parameter benahan (Q, Q^*) sama dengan (η_1, η_2) dengan catatan pergeseran $Q = \eta_1 + i\eta_2$ dan $Q^* = \eta_1 - i\eta_2$.

Dengan mengenalkan transformasi

$$\eta_1 = \eta \sin \theta, \quad \eta_2 = \eta \cos \theta \quad (47)$$

dan dengan mendefinisikan $\alpha = 2A, \beta = 4[B_1 + B_2/8], \beta = -B_2/2$ maka rapat energy bebas memiliki bentuk

$$g = g_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta_1}{4}\eta^4 + \frac{\beta_2}{4}\eta^4 \cos 4\theta - \delta\eta^2 \frac{\partial \theta}{\partial x \partial x} + \frac{\kappa}{2} \left[\left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 + \eta^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (48)$$

Dimana $\eta(x)$ dan $\theta(x)$ termodulasi sepanjang arah x . Rapat energy bebas yang didefinisikan oleh (48) telah berhasil digunakan untuk mendeskripsikan transisi fase berturut-turut yaitu prototypic-incommensurate-commensurate dan anomaly sifat fisis pada feroelektrik.

Untuk menjamin stabilitas fase commensurate pada interval suhu tertentu tanpa mengekspansikan suku-suku derajat lebih tinggi, maka kita harus memiliki $\beta_1 > \beta_2$. Dilain pihak, sebuah bilangan gelombang positif k bermakna $\delta > 0$ dan $\kappa > 0$. Selanjutnya energy bebasnya adalah

$$G = \int_L g \left(\eta, \theta, \frac{\partial \eta}{\partial x}, \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) dx \quad (49)$$

Dimana L adalah panjang Kristal dalam arah x . Dari syarat kesetimbangan, $\partial F / \partial \eta = 0$, $\partial F / \partial \theta = 0$, maka kita memperoleh satu set persamaan diferensial terkopel

$$\alpha \eta + \beta_1 \eta^3 + \beta_2 \eta^3 \cos 4\theta - 2\delta \eta \frac{\partial \theta}{\partial x} + \kappa \eta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 - \kappa \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (50)$$

$$\beta_2 \eta^4 \sin 4\theta + 2\kappa \eta \frac{\partial \eta}{\partial x} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\delta}{\kappa} \right) + \kappa \eta^2 \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) = 0 \quad (51)$$

Penyelesaian dari dua persamaan tersebut hanya dapat diperoleh dengan metode numeric. Penyelesaian analitik dapat diperoleh jika η konstan dan hanya $\theta(x)$ yang dimodulasi. Dalam

Supardi

asumsi penyederhanaan ini, besaran termodinamik dan ketergantungan suhu dari vector gelombang termodulasi dapat dihitung. Akan tetapi, analisis matematis masih tetap rumit. Oleh sebab itu perlu dibatasi untuk kasus khusus dari kedua persamaan terkopel di atas.

Kita perhatikan penyelesaian untuk fase commensurate. Jika diperlukan bahwa $\partial \eta / \partial x = 0, \partial \theta / \partial x = 0$ maka persamaan (50) dan (51) menjadi bentuk sederhana

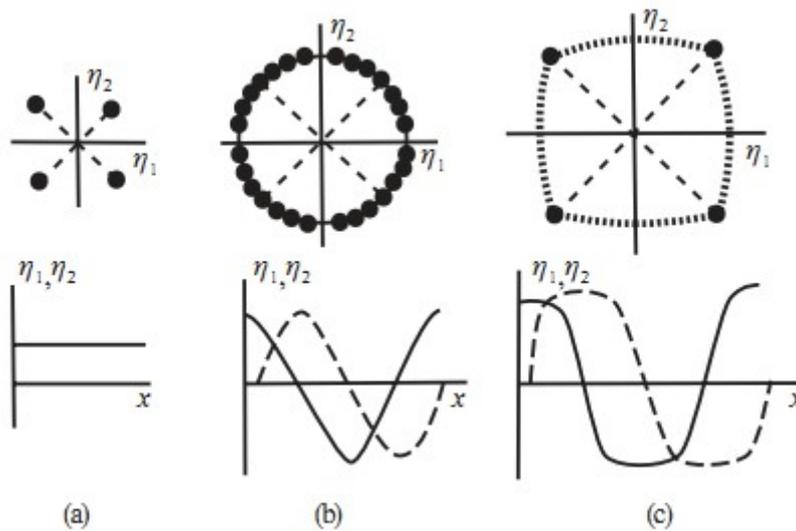
$$\eta (\alpha + \beta_1 \eta^2) + \beta_2 \eta^3 \cos 4\theta = 0 \quad (52)$$

$$\beta_2 \eta^4 \sin 4\theta = 0 \quad (53)$$

Jadi, ada dua set penyelesaian. Set penyelesaian pertama adalah $\eta = 0$ dan θ dapat diambil nilai sembarang. Kasus ini adalah fase prototypic suhu tinggi. Sedangkan set penyelesaian kedua berhubungan dengan $\eta \neq 0$ dan oleh sebab itu maka strukturnya beraturan. Disini $\sin 4\theta = 0$ menentukan delapan nilai θ yang mendefinisikan delapan arah dalam bidang (η_1, η_2) . Hanya empat arah bersesuaian dengan nilai minimum energy bebas yang bergantung pada tanda β_2 . Mereka itu adalah: untuk $\beta_2 > 0, \theta = \pm \pi / 4, \pm 3\pi / 4$ dan untuk $\beta_2 < 0, \theta = 0, \pm \pi / 2, \pi$. Amplitudo dari parameter benahan tersebut memiliki bentuk sama

$$\eta^2 = - \frac{\alpha}{\beta_1 - |\beta_2|} \quad (54)$$

Seperti biasa, kita mengeset $\alpha = \alpha_0 (T - T_L)$. Ketika $T < T_L, \eta^2 > 0$, maka fase suhu rendah adalah commensurate dan beraturan. Gambar 7(a) memperlihatkan fase commensurate suhu rendah yang ditandai oleh beberapa tanda dot terisolasi pada bidang (η_1, η_2) dengan amplitude η_e dan argument θ_e .



Gambar 7. Solusi mantap termodinamis pada bidang parameter benahan dengan $\beta_2 > 0$. (a) fase commensurate suhu-rendah, (b) ignoring anisotropic energy, (c) hasil numerik

Oleh karena keberadaan dari invariant Lifshitz, maka sebenarnya dilarang untuk transisi orde kedua terjadi secara langsung dari fase commensurate ke prototypic. Untuk fase commensurate: di dekat titik transisi dari fase prototypic ke commensurate, parameter benahan dapat dipandang sebagai besaran kecil dan memiliki bentuk gelombang bidang

$$\eta_1 = \eta \sin(k_1 x), \eta_2 = \eta \cos(k_1 x) \tag{55}$$

yaitu $\eta \approx 0$ dan $\theta = k_1 x$. Vektor gelombang termodulasi dapat diperoleh dengan mengabaikan suku-suku orde lebih tinggi pada (51), maka

$$\kappa \eta \frac{\partial \eta}{\partial x} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\delta}{K} \right) = 0 \tag{56}$$

Kita mendapatkan

$$k_1 = \delta / \kappa \tag{57}$$

Dapat dilihat bahwa vector gelombang termodulasi ditentukan oleh koefisien suku Lifshitz dan suku Ginzburg. Seandainya $\beta_1 \gg \beta_2$ dan dengan mengabaikan suku anisotropic, maka (50) dapat ditransformasi menjadi

$$\alpha_0 \left(T - T_L - \frac{\delta^2}{\alpha_0 \kappa} \right) + \beta_1 \eta^2 = 0 \tag{58}$$

Dari pernyataan ini, kita dapat mendefinisikan suhu transisi dari fase prototypic ke fase

Supardi

incommensurate

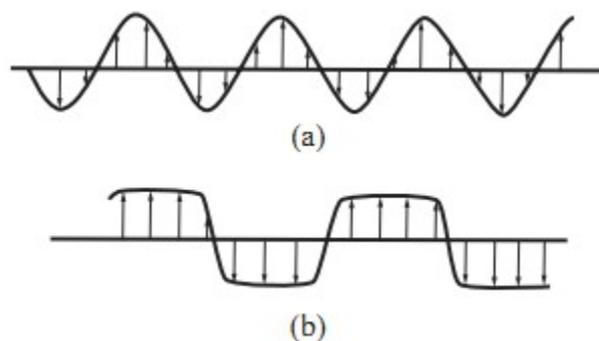
$$T_I = T_L + \frac{\delta^2}{\alpha_0 \kappa} \quad (59)$$

Ketika $T_L < T < T_I$, maka amplitude parameter benahan adalah

$$\eta_I^2 = -\frac{\alpha_0(T - T_I)}{\beta_1} > 0 \quad (60)$$

Jika $T \rightarrow T_I, \eta_I^2 \rightarrow 0$ maka transisi adalah kontinu. Di dekat T_I panjang gelombang modulasi $\sim 1/k_1 = \kappa / \delta$ adalah irasional terhadap periode kisi.

Dapat dilihat bahwa pada bidang parameter benahan, fase stabil dapat diwakili oleh setiap titik pada lingkaran dengan radius η_1, η_2 dan η_3 yang berubah secara sinusoidal sepanjang sumbu-x dengan amplitude η_I dan bilangan gelombang k_I seperti pada Gambar 7(b). Ini disebut bentuk gelombang bidang tunggal dari fase incommensurate (Gambar 8(a)). Jika suhu turun, maka energy anisotropic naik dan titik-titik wakilan pada bidang (η_1, η_2) tidak terdistribusi homogen tetapi akan memadat (mengumpul) di dekat fase incommensurate suhu rendah. Solusi numeric dari (50) dan (51) menunjukkan bahwa di dekat T_L gelombang termodulasi incommensurate menjadi gelombang kotak seperti ditunjukkan oleh Gambar 7(c). Gelombang kotak ini terdiri atas banyak struktur domain. Dinding-dinding domain adalah diskomensurasi, sementara diantara domain terdapat struktur commensurate seperti pada Gambar 8(b). Ketika suhu turun lebih lanjut, dinding domain berkurang dan akhirnya pada T_L dinding domain musnah dan hanya fase comensurate yang tertinggal.



Gambar 8. Gelombang modulasi dalam fase incommensurate, (a) modulasi bidang tunggal untuk T

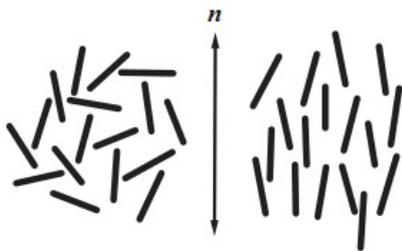
dekat T_I , (b) struktur domain dan dinding untuk $T_c < T < T_I$

4.2.4 Transisi Fase pada Bahan Lunak

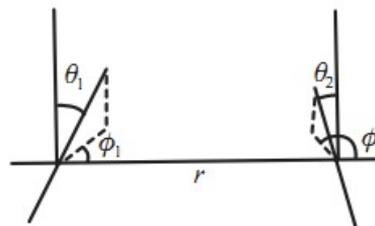
Yang termasuk dalam materi lunak adalah kristal cair, polimer, koloid dan lain-lain. Konfigurasi polimorfik menyebabkan banyak gejala menarik, khususnya pada transisi fase yang dapat didrive oleh entropi dan juga energy. Dalam bagian ini kita akan membahas transisi isotropik-nematik pada Kristal cair termotropik.

4.2.4.1 Teori Maier-Saupe untuk Transisi Isotropik-Nematik

Kristal cair termotropik diandaikan tersusun atas molekul-molekul rod-like. Jika suhu turun, maka bahan akan mengalami transisi isotropic-nematik. Fase nematik berbeda dengan likuid biasa dalam hal isotropiknya. Fase ini bersimetri silindris dan ditandai dengan \bar{n} yang disebut director. Anisotropic dari fase nematik muncul dari kecenderungan molekul rod-like dalam fluida menyelaraskan sumbu panjangnya dengan director. Pada suhu tertentu, gerak termal mencegah penyelarasan sempurna dengan \bar{n} , orientasi molekul sebenarnya terdistribusi lebih dari sudut θ seperti pada Gambar 10 dimana ϕ adalah sudut azimuth. Apabila tidak ada pilihan untuk θ tertentu, maka semua sudut memiliki kemungkinan yang sama dan hasilnya adalah isotropic sempurna. Inilah yang disebut fase liquid isotropic. Keberaturan dalam sudut polar θ membedakan struktur nematik dengan isotropic.



Gambar 9. Diagram skematik dari likuid Kristal nematik dan molekul rodlike tunggal



Gambar 10. Diagram skematik dari interaksi antara dua molekul rodlike

Kita akan mendefinisikan parameter bahan orientasional berjangkauan panjang dalam fase nematik. Salah satunya diharapkan proyeksi molekul sepanjang \bar{n} , $\cos\theta$ akan menjadi parameter bahan alami. Tetapi hal ini tidak benar karena arah \bar{n} maupun $-\bar{n}$ tidak dapat dibedakan, artinya sumbu yang disukai adalah nonpolar. Oleh karenanya, akan lebih baik digunakan bentuk $\cos^2\theta$ daripada $\cos\theta$ untuk mendekripsikan

Supardi

molekul. Lebih lanjut, kita menginginkan nilai rerata $\langle \cos^2 \theta \rangle$ yaitu rerata seluruh molekul di dalam cairan. Ketika semua molekul searah sempurna dengan \bar{n} , maka semua $\theta = 0$ dan $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$. Di lain pihak, jika semua sudut terdistribusi random pada semua arah, maka semua nilai θ sama-sama mungkin sehingga $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$. Oleh sebab itu, parameter benahan scalar dalam fase nematik dinyatakan oleh

$$\eta = \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (61)$$

P_2 adalah fungsi Legendre orde kedua.

Stabilitas nematik berasal dari interaksi antara molekul-molekul konstituen. Pasangan potensial antara dua molekul rod-like dapat dinyatakan sebagai

$$V_{12} = V_{12}(r, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) \quad (62)$$

Dimana r adalah jarak antar pusat massa, θ_i dan ϕ_i adalah sudut orientasional dan azimutal. Tetapi sangat sulit memperoleh bentuk eksak dari (62).

Sebuah pendekatan terbukti sangat berguna dalam mengembangkan teori keberaturan orientasional berjangkauan panjang dan sifat-sifat terkait, yaitu teori medan molekuler Maier-Saupe. Kita ambil potensial molekul tunggal, kemudian sebuah molekul berada di dalam medan rerata dari seluruh molekul, seperti

$$V(\cos \theta) = -v P_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle \quad (63)$$

dimana sumbangan dari seluruh molekul dicirikan oleh derajat keberaturan $\langle P_2 \rangle$, $-P_2(\cos \theta)$ mendeskripsikan ketergantungan sudut potensial yang bernilai minimum ketika molekul $\parallel \mathbf{n}$ dan bernilai maksimum ketika $\perp \mathbf{n}$, dan v adalah kekuatan interaksi intermolekuler dimana $v > 0$.

Sekarang, kita membutuhkan fungsi distribusi orientasional yang mendeskripsikan bagaimana molekul-molekul tersebut terdistribusi diantara arah yang mungkin di sekitar director. Ini akan memberikan probabilitas menemukan sebuah molekul pada sudut tertentu θ dari \bar{n} . Dengan fungsi ini kita dapat menghitung nilai rerata berbagai besaran yang berkaitan dengan fase nematik. Dari mekanika statistika klasik, fungsi distribusi orientasional adalah

$$f(\cos \theta) = Z^{-1} \exp[-\beta V(\cos \theta)] \quad (64)$$

Dan fungsi partisi molekul tunggal adalah

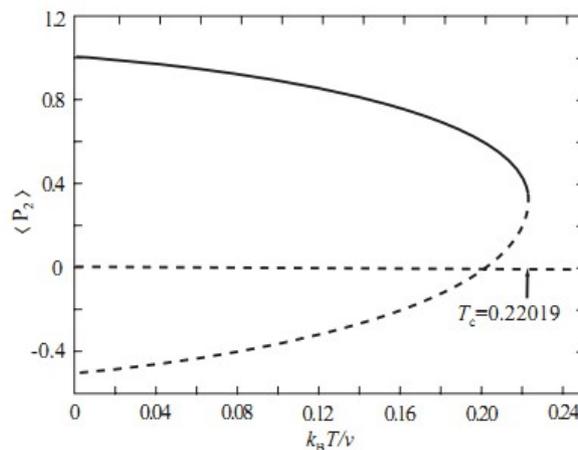
Supardi

$$Z = \int_0^1 \exp[-\beta V(\cos \theta)] d(\cos \theta) \quad (65)$$

dimana $\beta = 1/k_B T$. Sekarang, parameter benahan yang mirip dengan rerata dari fungsi Legendre orde kedua dapat dihitung dari

$$\begin{aligned} \langle P_2 \rangle &= \eta = \int_0^1 P_2(\cos \theta) f(\cos \theta) d(\cos \theta) \\ &= \frac{\int_0^1 P_2(\cos \theta) \exp[\beta v P_2(\cos \theta) \eta] d(\cos \theta)}{\int_0^1 \exp[\beta v P_2(\cos \theta) \eta] d(\cos \theta)} \end{aligned} \quad (66)$$

Ungkapan (66) adalah persamaan integral self-consistent yang dapat digunakan untuk menentukan ketergantungan suhu dari parameter benahan. Dengan memilih satu nilai dari $k_B T / v$ maka kita dapat mendapatkan satu $\langle P_2 \rangle$. Hasil numeric dapat dilihat pada Gambar 9. Diantara mereka nilai $\langle P_2 \rangle = 0$ adalah penyelesaian dari semua suhu dan ini bersesuaian dengan dengan likuid isotropic normal.



Gambar 11. Diagram fase dari transisi Maier-Saupe. Solusi setimbang mantap diperlihatkan sebagai solid line

Disini, suhu transisi sebenarnya adalah $T_c = 0.22019v/k_B$. Untuk suhu T dibawah T_c dua penyelesaian lainnya muncul. Cabang atas cenderung bernilai satu pada nilai absolute nol dan mewakili fase nematik. Cabang bawah cenderung bernilai -1/2 pada nol absolute dan mewakili fase dimana molokul berjajar tegak lurus terhadap director tanpa keberaturan azimutal. Kita dapat menjudge mana satu diantara tiga penyelesaian yang stabil dengan meminimisasi energy bebas.

Supardi

Energi dalam (*internal energy*) merupakan rerata potensial

$$U = \frac{1}{2} N \langle V \rangle = \frac{1}{2} N \int_0^{\pi} V(\cos\theta) f(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (67)$$

dimana N adalah jumlah molekul dan factor $\frac{1}{2}$ diperlukan untuk menghindari penghitungan dua kali interaksi molekuler. Entropi dihitung dengan mengambil rerata dari logaritma fungsi partisi

$$S = - Nk_B \langle \ln f \rangle = \frac{N}{T} \langle V \rangle + Nk_B \ln Z \quad (68)$$

Dengan menggabungkan ungkapan (67) dan (68) diperoleh energy bebas Helmutz

$$F = - Nk_B T \ln Z - \frac{1}{2} N \langle V \rangle \quad (69)$$

Alasan munculnya suku kedua adalah penggantian interaksi pasangan dengan potensial molekuler tunggal bergantung suhu. Kita dapat membuktikan kebenarannya dengan mensetting $\partial F / \partial \langle P_2 \rangle = 0$ dan lihat bahwa persamaan self-consistent (66) muncul kembali. Jadi seperti diinginkan oleh termodinamik, penyelesaian self-consistent pada masalah tersebut haruslah mewakili nilai ekstrim dari energy bebas. Dari nilai minimum F , maka kita dapat melihat bahwa ketika $T < T_c$ fase nematik adalah stabil.

Hasil perhitungan numeric memperlihatkan bahwa nilai parameter benahan menurun dari 1.00 ke nilai minimum 0.4289 pada $T = T_c$. Untuk suhu di atas T_c fase isotropic dengan musnahnya parameter benahan berada pada keadaan stabil. Fase stabil diperlihatkan oleh Gambar 9 dengan garis solid. Transisi fase adalah keberaturan pertama kali, karena parameter benahan berubah secara mendadak (diskontinu) dari 0.4289 ke 0. Trend umum dari ketergantungan suhu dari $\langle P_2 \rangle$ disajikan pada Gambar 9 yang sesuai dengan hasil eksperimen.

4.3 Teori Onsager pada Transisi Isotropik-Nematik

Dalam teori Maier-Saupe sudah dilihat bagaimana sebuah fase isotropic, interaksi tarik-menarik dapat memunculkan transisi isotropic-nematik. Awal mula dari anisotropic terletak pada kenyataan bahwa molekul adalah rod-like dan sangat kaku. Satu harapan bahwa disamping interaksi tarik-menarik isotropic, juga harus ada sebuah interaksi sterik oleh karena impenetrabilitas molekul-molekul. Dengan hanya memperhitungkan hanya interaksi sterik, Onsager membangun teorinya untuk transisi sebuah system *hard rod* dari fase isotropic ke

Supardi

anisotropic saat densitasnya ditambah.

Untuk memahami teori Onsager ini, kita akan memandang dua macam entropi dalam sebuah gas batang keras (*hard rod*). Entropi pertama adalah entropi akibat derajat kebebasan translasional dan entropi kedua adalah entropi orientasional. Hal yang lebih penting lagi adalah bahwa keduanya terkopel karena efek volume yang dikeluarkan (*excluded volume*). Excluded volume adalah volume dimana massa dari satu molekul tidak dapat bergerak karena impenetrabilitas dari molekul lainnya. Excluded volume selalu lebih besar ketika dua batang keras terletak pada sebuah sudut satu sama lain daripada ketika mereka parallel. Jelas bahwa entropi translasional lebih suka pada batang keras yang berjajar parallel karena susunan ini memberikan excluded volume lebih kecil. Oleh sebab itu, lebih banyak ruang kosong untuk molekul-molekul berdesak-desakan. Akan tetapi, jajaran parallel mewakili suatu keadaan dari entropi orientasional rendah. Oleh sebab itu, kompetisi ada diantara kecenderungan-kecenderungan tersebut untuk memaksimalkan entropi translasional dan entropi orientasional. Dalam limit densitas sama dengan nol, kecenderungan untuk memaksimalkan entropi orientasional selalu menang karena setiap molekul jarang bertumbukan dengan lainnya dan keuntungan dalam excluded volume karena jajaran parallel hanya sedikit saja terhadap volume besar yang sudah ada di dalam ruang dimana molekul-molekul dapat bergerak bebas. Akan tetapi, ketika densitas meningkat, efek excluded volume menjadi sangat penting. Dalam limit densitas pengepakan yang kuat, maka batang-batang keras harus parallel. Oleh karena itu, transisi diantara isotropic dan anisotropic harus terjadi pada suatu densitas pertengahan (*intermediate*).

Jadi, pada densitas yang cukup rendah batang-batang tersebut dapat mengasumsikan seluruh orientasi yang mungkin dan fluida akan isotropic. Saat densitas meningkat, akan sangat sulit bagi batang-batang tersebut untuk mengarah pada sembarang arah (random) dan secara intuitif diharapkan fluida tersebut mengalami transisi ke fase anisotropic yang beraturan dengan simetri uniaksial. Ini pertama kali dibuktikan oleh Onsager. Pendekatan Onsager didasarkan pada ekspansi densitas eksak dari energy bebas.

Kita menganggap sebuah fluida dari molekul-molekul batang keras yang tipis dan panjang dengan panjang L dan diameter D , dimana $L \gg D$. Satu-satunya gaya yang penting bersesuaian dengan tolakan sterik, yaitu batang-batang tersebut tidak dapat saling penetrasi dan fraksi volume $v = (1/4)\rho \pi L D^2$ bernilai kurang dari satu dengan ρ adalah konsentrasi batang.

Supardi

Untuk mengkaji system *hard rod* ini, kita tidak ahnya perlu menentukan konsentrasi ρ saja, tetapi juga harus menentukan distribusi anguler batang, sehingga kita dapat mendefinisikan $f(\Omega)$ sebagai jumlah batang per satuan volume yang mengarah ke sudut solid Ω . Jelas bahwa jumlahan seluruh sudut solid harus memenuhi syarat normalisasi, sehingga

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1 \quad (70)$$

Energi bebas yang diekspansi ke orde pertama dalam densitas adalah

$$F = F_0 + k_B T \left\{ \int f(\Omega) \ln[4\pi f(\Omega)] d\Omega + \frac{1}{2} \rho \int \int f(\Omega) f(\Omega') u(\Omega \Omega') d\Omega d\Omega' \right\} \quad (71)$$

Suku pertama ungkapan di atas dapat diambil sebagai konstanta sehingga diabaikan dalam bahasan ini, sementara suku kedua menjelaskan sumbangan entropi berhubungan dengan jajaran molekuler dan suku ketiga menjelaskan efek excluded volume, $u(\Omega \Omega')$ adalah volume yang dikeluarkan oleh batang dalam arah Ω seperti terlihat oleh satu batang dalam arah Ω' . Penghitungan u mudah untuk batang-batang panjang dimana efek-efek ujung diabaikan dan dinyatakan oleh

$$u = 2L^2 D |\sin \gamma| \quad (72)$$

dimana γ adalah sudut antara Ω dengan Ω' .

Kita dapat mendapatkan persamaan self-consistent untuk fungsi distribusi $f(\Omega)$ dengan menentukan bahwa energy bebas (71) minimum untuk seluruh variasi $f(\Omega)$ yang memenuhi kendala (70). Dengan mengambil λ sebagai pengali Lagrange, maka kita dapat menuliskan

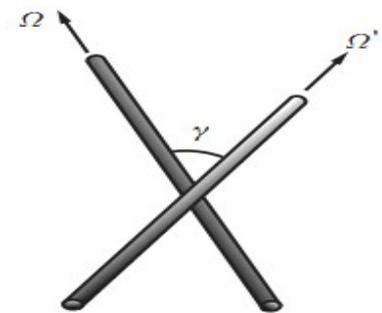
$$\delta F = k_B T \lambda \int \delta f(\Omega) d\Omega \quad (73)$$

dan memberikan persamaan self-consistent

$$\ln[4\pi f(\Omega)] = \lambda - 1 - \rho \int u(\Omega \Omega') f(\Omega') d\Omega' \quad (74)$$

Selanjutnya λ ditentukan oleh syarat normalisasi (70). Ungkapan (72) dan (74) memperlihatkan bahwa konsentrasi ρ masukkan masalah tersebut melalui kombinasi $\rho L^2 D \mu \times v L / D$.

Persamaan (74) selalu memiliki solusi isotropic, $f(\Omega) = 1/4\pi$, bebas terhadap \mathbf{a} , tetapi apabila $v L / D$ bernilai cukup besar, maka ini mungkin juga memiliki penyelesaian anisotropic yang mendeskripsikan sebuah fase nematik. Untuk menyelesaikan persamaan integral nonlinier



Gambar 12. Excluded volume dari dua hard roddengan sudut γ

Supardi

(75), Onsager mengadopsi metode variasi berdasarkan pada fungsi coba dalam bentuk

$$f(\Omega) = A \cosh(\alpha \cos \theta) \quad (75)$$

Dimana α adalah parameter variasi, θ adalah sudut antara \mathbf{a} dan sumbu nematik dan A adalah konstanta yang dipilih untuk menormalisasi f menurut (70). Dalam daerah yang ditinjau, α bernilai besar (~ 20) dan fungsi f mencapai puncak pada $\theta = 0$ dan $\theta = \pi$. Parameter benahannya adalah

$$\eta = \frac{1}{2} \int_0^\pi f(\Omega) (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta \approx 1 - 3/\alpha \quad (76)$$

untuk $\alpha \gg 1$. Dengan meminimisasi energy F dalam (71) terhadap α , maka akan diperoleh fungsi $f(c)$ yang memperlihatkan transisi fase orde pertama dari isotropic $\alpha = 0$ ke nematik ($\alpha \geq 18.6$). Fraksi volum yang diisi oleh batang-batang di dalam fase nematik pada titik transisi adalah $v_c^n = 4.5D/L$. Pada titik yang sama, nilai v pada fase isotropic dalam kesetimbangan dengan fase nematik bernilai lebih kecil: $v_c^i = 3.3D/L$.

Perlu diingat bahwa dalam model ini v_c^n dan v_c^i bebas terhadap T . Ini berarti bahwa batang-batang keras merupakan sebuah system "athermal" dan transisi fase ini didrive oleh entropi. Hal yang penting juga adalah nilai parameter benahan dalam fase nematik pada transisi yang bernilai cukup tinggi ($\eta_c \approx 0.84$). Jadi, penyelesaian Onsager menunjukkan transisi yang agak drastic antara fase nematik beraturan tinggi dan fase takberaturan sempurna atau fase isotropic.

4.4 Pemisahan Fase dalam Sistem Hard-Sphere

Pada tahun-tahun terakhir, konsep entang transisi fase yang didrive oleh entropi (*entropy-driven phase transition*) telah diaplikasikan untuk mengiluminasi perilaku fase dari bahan lunak. Disini akan dibahas pemisahan fase dari system hard-sphere.

Untuk fase bahan mampat dalam kesetimbangan, syarat energy bebas minimum harus dipenuhi. Di dalam energy bebas

$$F = U - TS \quad (77)$$

dimana U adalah energy internal, T adalah suhu dan S adalah entropi. Dalam zat padat konvensional yang didesain sebagai bahan keras, sumbangan energy internal lebih besar dari

Supardi

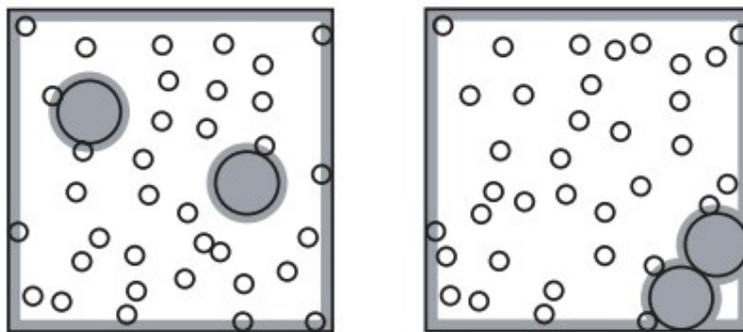
entropi. Dapat dikatakan bahwa energy dalam menentukan struktur dari fase kesetimbangan. Dengan mengambil kristalisasi seperti dibahas sebelumnya, jika suhu menurun maka transisi fase terjadi dari liquid takberaturan ke kristal beraturan. Dalam proses ini menurunnya entropi akan meningkatkan energy bebasnya, sehingga kemunculan dari fase beraturan diakibatkan oleh turunnya energy dalam, yaitu untuk menjamin energy bebas system berharga minimum. Transisi fase semacam ini dimunculkan dari energy sehingga dapat disebut sebagai *energy-driven phase transition*. Dalam kasus bahan lunak, situasinya berlawanan: jika dibandingkan dengan TS , sumbangan dari energy dalam U adalah terlampau kecil untuk mempengaruhi konfigurasi system. Sekarang, menurunnya energy bebas menyebabkan meningkatnya entropi. Keadaan setimbang ditentukan oleh nilai maksimum entropi bukan minimumnya energy dalam. Poin kuncinya adalah bahwa meningkatnya ketakberaturan mikroskopik menjadi keuntungan bagi munculnya keberaturan makroskopik. Secara formal, penyimpangan entropi dari nilai kesetimbangan akan memunculkan gaya entropic. Efeknya adalah seperti gradient potensial. Gaya entropic akan *drive* sebuah system untuk berkembang menjadi fase baru dengan energy bebas minimum. Ini adalah *driving force* untuk *entropy-driven phase transition*.

Model paling sederhana untuk menjelaskan *entropy-driven phase transition* adalah model computer Alder-Wainright tentang hard sphere untuk fluida. Sebenarnya interaksi tarik-menarik antar atom adalah lemah. Interaksi ini menyebabkan transisi fase gas-likuid. Untuk mempelajari *entropy-driven phase transition*, kita dapat mengasumsikan bahwa energy dalam system hanya bergantung pada suhu dan bukan densitas. Jika suhu konstan, yang bersesuaian dengan energy dalam tertentu, dan densitas bola divariasikan maka dimungkinkan mengobservasi *entropy-driven phase transition* secara langsung.

Dalam system hard sphere dengan ukuran radius bola yang sama, maka energy dalam akan selalu nol untuk konfigurasi yang berbeda-beda. Gaya antar partikel dan energy bebas system seluruhnya ditentukan oleh entropi. Jelas bahwa entropi system hanya berhubungan dengan fraksi volume yang ditempati oleh hard sphere ν . Ketika ν kecil, maka kesempatan bertumbukan antar partikel adalah kecil dan system terlihat sebagai gas ideal. Jika ν meningkat, maka pembatasan gerakan sebuah partikel oleh tumbukan dengan tetangganya juga meningkat. Dalam kasus close-packing seluruh partikel adalah terjebak. Cirri khusus yang dimiliki oleh system hard sphere adalah bahwa terdapat dua densitas close-packing, yaitu densitas hexagonal close packing $\nu_h = 0.7405$

Supardi

dan densitas random close packing $v_r = 0.638$. Dalam kasus random close packing, partikel tersusun random tetapi setiap partikel saling bersinggungan sehingga pergerakannya terhambat. Kita lihat bahwa $v_r < v_h$. Kita dapat membayangkan jika kisi dari struktur hexagonal close packing diperbesar, sementara struktur Kristal tetap invariant. Ini jelas, ketika kisi diperbesar, maka v menurun dan setiap partikel dapat bergerak bebas disekitar sebuah site dalam kisi yang diperbesar. Perlu digaris bawahi bahwa untuk random close packing, terdapat banyak konfigurasi yang membentuk entropi residu untuk kaca. Tetapi terdapat sedikit kesempatan pada konfigurasi berbeda untuk saling mengakses, sehingga sangat beralasan untuk mengambil entropi pada setiap konfigurasi sama dengan nol. Dengan demikian, kisi yang diperbesar dengan $v = nu_r$ memiliki entropi lebih tinggi dibandingkan dengan struktur RCP dengan fraksi volume yang sama. Ini artinya untuk fase cair dalam proses kuasi setimbang, ketika fraksi volume meningkat maka system lebih suka membentuk Kristal periodic dan tidak terjebak di dalam struktur cair random. Inilah transisi fase cair-padat orde pertama entropy-driven. Untuk merealisasikan transisi gelas pada likuid maka perlu menggunakan quenching, yaitu sebuah proses nonsetimbang.



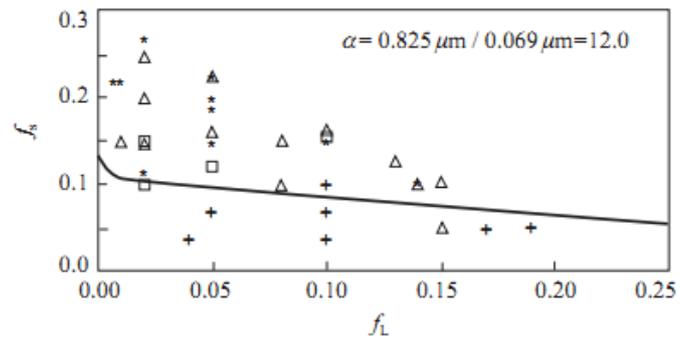
Gambar 13. Diagram skematik dari exclusive volume antara bola besar, bola kecil dan dinding container.

Pencampuran hard sphere dengan ukuran yang berbeda-beda memberikan contoh menarik yang menunjukkan peranan dari entropi. Untuk pembahasan sederhana maka dianggap sebuah system dispersi yang terdiri atas bola-bola koloid dengan dua diameter berbeda. Bola besar berdiameter jauh lebih besar d_L dibandingkan bola lainnya d_s . Jika kedua fraksi volum kira-kira sama maka jumlah bola kecil melebihi bola besar sehingga entropi dari bola-bola kecil memainkan peran utama dalam menentukan struktur system. Konfigurasi yang diadopsi oleh bola-bola besar harus membiarkan entropi bola-bola kecil bernilai maksimum. Dapat dilihat pada

Supardi

Gambar 13 bahwa dua bola besar memberikan lebih banyak ruang kosong untuk bola-bola kecil ketika mereka bersinggungan dan dekat dengan dinding container karena efek dari excluded volume. Pada Gambar 13 garis solid mewakili profil bola dan dinding container, sedangkan shadow mewakili daerah yang tak dapat dipenetrasi. Jadi, antara bola-bola besar terdapat gaya tarik menarik entropy-induced yang disebut *depletion force*. Konsep tentang depletion force adalah sangat penting dalam system koloid, lateks dan biologi. Partikel yang terlibat tidak hanya hard sphere tetapi juga hard rod atau campuran keduanya. Kontak dari partikel-partikel besar dengan dinding container dapat memberikan sumbangan pada lebih banyaknya ruang kosong kepada partikel-partikel berukuran kecil, sehingga permukaan-permukaan juga menyediakan gaya tarik-menarik. Secara eksperimen terbukti bahwa partikel-partikel besar tidak hanya dapat memisahkan permukaan-permukaan tetapi juga membentuk Kristal jika kerapatannya cukup tinggi. Dengan menggunakan pendekatan Fisika Statistik Modern, gaya entropic memunculkan fase kristalin dari partikel-partikel besar yang membasahi permukaan zat padat.

Berdasarkan pada pembahasan tentang gaya tarik-menarik antara bola-bola besar, kita dapat berharap bahwa pemisahan akan terjadi antara partikel berukuran besar dan kecil dengan meningkatnya fraksi volume. Mekanisme entropic untuk efek ini sangat jelas. Jika bola-bola besar membentuk Kristal close-packed, maka selurung ruang kosong antara bola-bola besar tidak dapat berisi bola-bola besar sehingga ruang-ruang kosong tersebut hanya bisa ditempati oleh bola-bola kecil. Campuran dari dua komponen hard sphere ini memperlihatkan perilaku fase yang sangat kaya. Perilaku fase-fase ini bergantung terhadap tiga parameter, yaitu fraksi volum dari bola-bola besar dan kecil v_L dan v_S dan rasio jari-jari bola besar dan kecil $\alpha = r_L / r_S$. Gas hard-sphere ideal, saat ini menarik perhatian banyak peneliti. Fase dispersi koloid yang tersusun atas bola-bola polystyrene dengan diameter 0.06 μm hingga 8 μm sudah digunakan untuk membuktikan secara eksperimen prediksi teori dari mode hard-sphere. Gambar 14 memperlihatkan diagram fase dari pengukuran eksperimen dan analisa teori untuk system koloid dengan bola-bola besar dan kecil berisometer 0.825 μm dan 0.069 μm . Sumbu horizontal dan vertical masing-masing mewakili fraksi volum dari bola besar dan kecil. Diperoleh bahwa batas fase (*phase boundary*) yang ditentukan melalui eksperimen adalah sesuai dengan perhitungan teori.



Gambar 14. Diagram fase dari dua komponen.