

BAB I

Pengertian Dasar Keadaan Kristalin

Organisasi keadaan kristalin membahas tentang kumpulan atom, ion atau molekul-molekul yang dapat membentuk berbagai macam struktur, sehingga interaksi antar mereka dan juga entropi akan memainkan peranan penting dalam membentuk struktur zat mampat. Pada kasus materi keras, interaksi memainkan peran utama dalam membangun struktur materi. Sedangkan pada materi lunak, entropi memainkan peran dominan. Dalam tugas ini akan dibahas struktur *packing* termasuk didalamnya struktur kristalin dan kuasiperiodik. Selanjutnya, keadaan kristalin akan digeneralisir kepada struktur kuasiperiodik yang juga memiliki keberaturan berjangkauan panjang (*long range order*).

1.1 Kendala Geometri

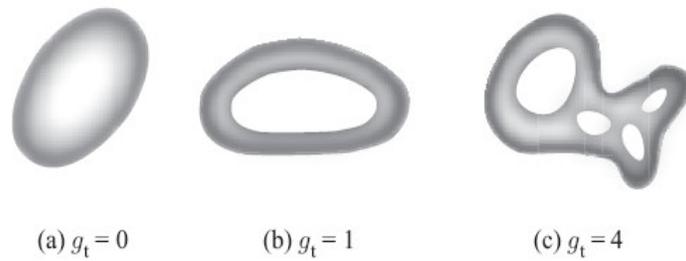
1.1.1 Kendala Topologi

Topologi merupakan jenis geometri yang mengizinkan deformasi pada bentuk benda, sedangkan aspek metrik diabaikan. Pada dasarnya benda berbentuk bola, kubus, dodecahedron dan silinder memiliki sifat metrik yang berbeda. Akan tetapi, jika ditinjau dari aspek topologi bentuk-bentuk tersebut adalah sama mengingat bentuk yang satu dapat ditransformasi menjadi bentuk lainnya (karena deformasi). Kasus berbeda ditemui pada benda berbentuk *torus* atau sebuah cangkir dengan pegangannya. Perbedaan mendasar dari bentuk tersebut terletak pada konektivitasnya. Pada benda berbentuk bola (dan juga benda dengan topologi sama), setiap loop tertutup yang berada pada permukaannya akan dapat disusutkan terus menerus (kontinu) hingga diperoleh sebuah titik, sehingga disebut terhubung-tunggal (*singly-connected*). Sedangkan pada torus (dan juga benda satu topologi dengannya), setiap loop tertutup pada permukaannya tidak dapat disusutkan menjadi sebuah titik tanpa mempertemukan sebuah tanggul yang tak mungkin dihindari, sehingga disebut terhubung-ganda (*multiply-connected*).

Kita dapat mengukur konektivitas sebuah bentuk benda melalui jumlah minimum lubang yang diperlukan untuk membedah mejadi daerah-daerah terhubung tunggal. Jumlah lubang ini disebut *genus* (diberi simbol g_i). Sebagai contoh, pada ruang topologi 1D misalnya garis atau loop, jumlah lubang (potongan) yang diperlukan untuk membuatnya menjadi terhubung tunggal bisa 0, 1 atau

Supardi

$g_t > 0$. Sedangkan untuk ruang topologi 2D, misalnya pada permukaan bola maka setiap kurva tertutup dapat disusutkan menjadi sebuah titik. Lain halnya dengan torus, dimana setiap kurva tertutup yang berada di permukaan torus tidak dapat disusutkan menjadi sebuah titik. Gambar 1 mengilustrasikan jumlah lubang pada bentuk benda tertentu.



Gambar 1. Permukaan 2D dengan genus yang berbeda

Sifat-sifat topologi bentuk geometris dicirikan oleh invariansi topologis. Invariansi yang harus dipenuhi adalah dimensi topologi dan konektivitas (genus). Invariansi lain yang harus dipenuhi adalah karakteristik Euler-Poincare yang dinyatakan

$$\chi = \sum_{p=0}^n (-1)^p N_p \quad (1)$$

dimana N_0 : jumlah titik puncak (vertex), N_1 : jumlah cabang, N_2 : jumlah muka dan N_3 : jumlah chamber atau sel. Untuk setiap permukaan tertutup 2D dengan genus g_t diperoleh karakteristik Euler-Poincare

$$\chi = 2(1 - g_t) \quad (2)$$

Untuk $g_t = 0$ diperoleh rumus Euler untuk setiap polyhedron sebagai

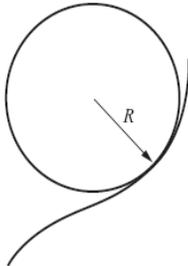
$$\chi = N_0 - N_1 + N_2 = 2 \quad (3)$$

1.1.2 Lengkungan-Kurva dan Permukaan

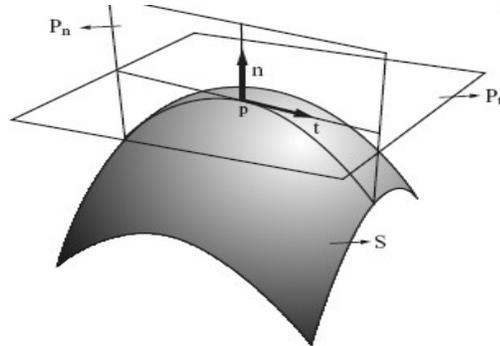
Pandanglah sebuah lengkungan pada sebuah bidang seperti terlihat pada gambar 2. Setiap titik P pada kurva tersebut dapat dibuat sebuah lingkaran dengan radius tertentu. Lengkungan di setiap titik pada kurva tersebut didefinisikan sebagai rasio perubahan pada arah tangensial vektor $\Delta \psi$ dengan panjang lintasan Δs , atau jika dinyatakan dalam ungkapan matematis

$$\kappa = \frac{d\psi}{ds} = \lim \frac{\Delta\psi}{\Delta s} = \frac{1}{r} \tag{4}$$

Dari ungkapan (4) dapat disimpulkan bahwa kebalikan (resiprok) dari radius menyatakan ukuran kelengkungan. Dengan definisi (4) maka untuk garis lurus dimana $r = \infty$, $\kappa = 0$, sedangkan untuk lingkaran atau helix $r = konstan$ dan $\kappa = konstan$.



Gambar 2. Lengkungan kurva planar



Gambar 3. Definisi lengkung normal pada titik P pada sebuah permukaan

Definisi (4) dapat diperluas untuk sebuah permukaan (lihat Gambar 3). Pada titik P terdapat vektor normal \mathbf{n} . Setiap bidang yang mengandung \mathbf{n} akan memotong permukaan dengan lengkung normal κ_n . Dengan cara mengubah orientasi bidang yang mengandung \mathbf{n} maka akan diperoleh berbagai lengkung normal κ_n . Sedangkan nilai minimum dan maksimum dari κ_n mendefinisikan lengkung utama κ_1 dan κ_2 yang bersesuaian dengan arah utama. Biasanya, arah utama tersebut saling ortogonal. Lengkungan rerata κ_m dan lengkung Gaussian κ_G dinyatakan oleh

$$\kappa_m = \frac{1}{2}[\kappa_1 + \kappa_2], \quad \kappa_G = \frac{1}{r_1 r_2} \tag{5}$$

Geometri diferensial memberikan gambaran lokal pada permukaan, sedangkan topologi memberikan gambaran global. Hubungan keduanya dapat dijelaskan sebagai berikut. Pertama, didefinisikan integral lengkung sebagai integral berbobot-area dari lengkung Gaussian pada seluruh permukaan, yaitu

$\oint \kappa_G dS$. Hubungan kuantitatifnya diberikan oleh ungkapan Gauss-Bonnet sebagai

$$2\pi \chi = \oint \kappa_G dS \tag{6}$$

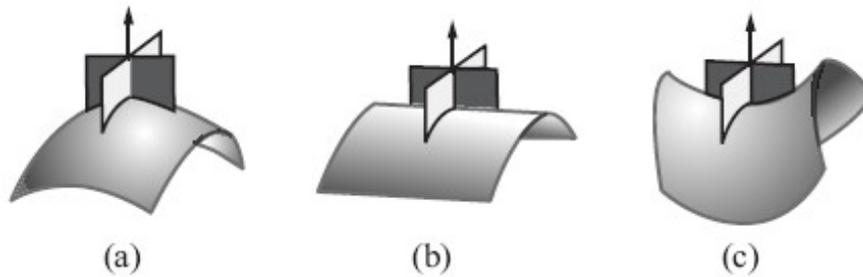
dengan χ : karakteristik Euler-Poincare yang dinyatakan oleh persamaan (2). Ini berarti bahwa

Supardi

semua permukaan dengan genus yang sama akan dicirikan dengan integral yang sama.

Ada tiga bentuk geometri yang dapat dibedakan dari nilai lokal lengkungan Gaussnya, yaitu $\kappa_G=0$ untuk bentuk euklidean, $\kappa_G>0$ untuk bentuk eliptik dan $\kappa_G<0$ untuk bentuk hiperbolik. Biasanya, permukaan dapat merupakan campuran dari ketiganya, sehingga rerata geometri permukaannya dicirikan oleh nilai rerata lengkungan Gaussiannya, yaitu

$$\langle \kappa_G \rangle = \frac{\oint \kappa_G dS}{\oint dS} = \frac{2(1-g_t)}{S} \quad (7)$$



Gambar 4. Permukaan kurva dengan berbagai tipe, (a) $\kappa_1>0$ dan $\kappa_2>0$ sehingga $\kappa_G>0$, (b) $\kappa_1=0$ dan $\kappa_2\neq 0$, $\kappa_G=0$, (c) κ_1 dan κ_2 berbeda tanda sehingga $\kappa_G<0$.

1.1.3 Penataan bangun dalam Ruang (Tiling of Space)

Dalam gambar 5 dapat dilihat bahwa kisi 2D berkaitan dengan penataan paralelogram identik. Sekarang, kita akan fokus pada penataan bangun identik tanpa terjadinya overlap. Dengan menggunakan notasi Schaffli $\{p,q\}$ untuk mencirikan bangun-bangun beraturan (dalam hal ini p menyatakan jumlah muka (sisi) bangun dan q menyatakan jumlah bangun yang terkoneksi pada sebuah vertex), α yang menyatakan sudut yang diapit oleh dua sisi yang berdekatan. Oleh karena sudut luar bangun regular adalah $(\pi-\alpha)p=2\pi$, maka

$$\alpha = \pi \left(1 - \frac{2}{p} \right) = \frac{2\pi}{q} \quad (8)$$

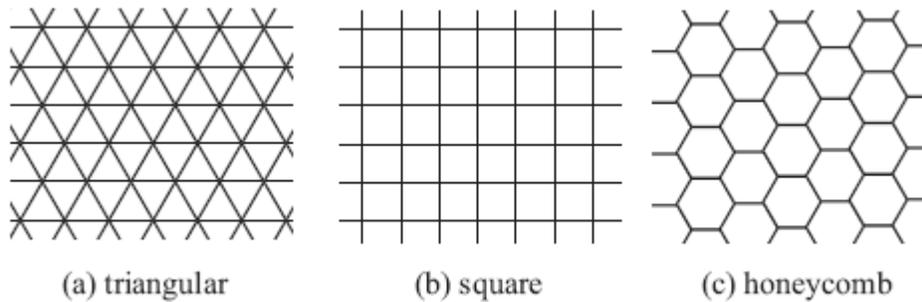
atau

$$(p-2)(q-2)=4 \quad (9)$$

Dari persamaan (9) dapat ditentukan bangun-bangun yang sesuai untuk ditata pada sebuah bidang. Sesuai dengan notasi Schaffli diperoleh bangun-bangun $\{3,6\}$, $\{4,4\}$ dan $\{6,3\}$ seperti diperlihatkan

Supardi

pada gambar 5.



Gambar 5. Penataan bangun beraturan pada bidang

Sekarang, pandanglah sebuah permukaan bola. Mengingat tidak ada lubang yang membedah bola, maka menurut ungkapan Euler

$$N_0 - N_1 + N_2 = 2 \quad (10)$$

dan dengan menghitung jumlah tepian, maka diperoleh persamaan

$$qN_0 = 2N_1 = pN_2 \quad (11)$$

Dengan menggunakan hubungan (10) dan (11) maka diperoleh harga untuk N_0, N_1 dan N_2 , yaitu

$$\begin{aligned} N_0 &= \frac{4p}{4 - (p-2)(q-2)} \\ N_1 &= \frac{2pq}{4 - (p-2)(q-2)} \\ N_2 &= \frac{4q}{4 - (p-2)(q-2)} \end{aligned} \quad (12)$$

Mengingat sudut yang mengelilingi sebuah titik pada permukaan bola kurang dari 2π , maka berarti $q\alpha < 2\pi$ sehingga diperoleh

$$(p-2)(q-2) < 4 \quad (13)$$

Berdasarkan pada (13) maka bangun beraturan yang dapat ditata rapi pada sebuah permukaan bola adalah bangun $\{3,5\} \rightarrow$ icosahedron, $\{3,4\} \rightarrow$ octahedron, $\{3,3\} \rightarrow$ tetrahedron dan $\{4,3\} \rightarrow$ kubus.

Untuk ruang euclidean 3D, notasi Schaffli diperluas menjadi $\{p,q,r\}$ dimana r menyatakan jumlah polihedra yang mengelilingi tepian. Karena sudut dihedral dari platonic solid dapat dinyatakan sebagai $2 \arcsin[\cos(\pi/q)/\sin(\pi/q)]$, maka ungkapan tersebut harus sama dengan $2\pi/r$ untuk

Supardi

tiling beraturan, yaitu

$$\cos\left(\frac{\pi}{q}\right) = \sin\left(\frac{\pi}{p}\right)\sin\left(\frac{\pi}{r}\right) \quad (14)$$

Satu-satunya penyelesaian untuk bilangan integer >2 adalah $\{4,3,4\}$ yakni bangun kubus. Apabila dimungkinkan dua tipe polihedra dalam tiling ini, maka tiling tersebut disebut *semiregular tiling*.

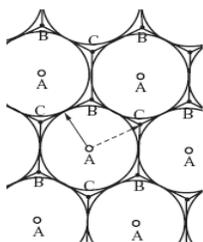
1.2 Struktur Pengepakan

Dalam pasal ini akan dibahas prinsip-prinsip geometri untuk arsitektur sebuah zat mampat keras, termasuk di dalamnya sebagian besar kristal inorganik dan gelas. Pada prinsipnya, struktur nyata ditentukan oleh nilai minimum energi bebas yang mengatur interaksi antar atom, ion atau molekul. Disini akan digunakan pendekatan intuitif untuk memperlakukan masalah: pengepakan bola yang efisien, pautan jumlah tertentu ikatan kimia antara atom dan campuran antara kedua pendekatan.

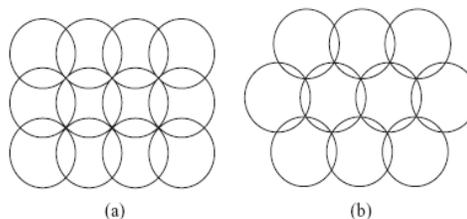
1.2.1 Pengepakan dan Selimut Bola

Efisiensi pengepakan bola dalam ruang diukur dari rapat pengepakan f_p yaitu rasio antara volume yang ditempati oleh bola dengan ruang yang tersedia. Untuk pengepakan kisi, bola berada pada tempat-tempat kisi, maka f_p dapat didefinisikan sebagai volume satu bola terhadap volume satu sel primitif. Selanjutnya kita dapat membagi seluruh ruang menjadi daerah-daerah bertetangga yang mengelilingi pusat dari setiap bola. Daerah-daerah ini disebut sebagai sel Wigner-Seitz (WS). Setiap sel WS dibentuk dari bidang-bidang tegak lurus yang membagi garis lurus yang menghubungkan pusat-pusat bola tetangganya. Jumlah muka pada sel WS adalah sama dengan bilangan koordinasi z . Bilangan ini juga menyatakan banyaknya bola yang dapat bersentuhan dengan pusat bola.

Apabila P_i merupakan puncak-puncak sel WS, maka jarak antara pusat bola dengan P_i merupakan harga maksimum radius lokal R_i dari bola. Bola yang dibentuknya akan menutup seluruh ruangan. Oleh sebab itu, rapat selimut f_c dapat dinyatakan sebagai rasio antara volume bola (dengan radius maksimum) dengan sel WS. Tabel 1 ditunjukkan data tentang bilangan koordinasi, rapat pengepakan dan rapat selimut untuk setiap tipe struktur 2D.



Gambar 6 hcp 2D, juga diperlihatkan sel WS



Gambar 7 Pengepakan kisi pada bidang 2D (a) kubus (b) hcp

Tabel 1. Bilangan koordinasi, rapat pengepakan dan rapat selimut untuk tiga tipe struktur

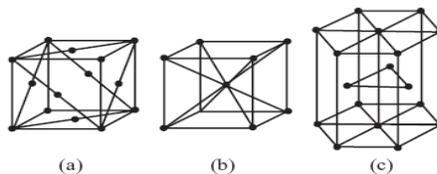
Tipe Struktur	Bilangan koordinasi	Rapat Pengepakan	Rapat selimut
hcp	6	0.9069	1.2092
persegi	4	0.7854	1.5708
honeycomb	3	0.6046	

Seperti terlihat pada tabel 1 bahwa tipe hcp 2D merupakan struktur yang luar biasa dimana dia memiliki rapat pengepakan tertinggi, bilangan koordinasi tertinggi dan rapat selimut terkecil.

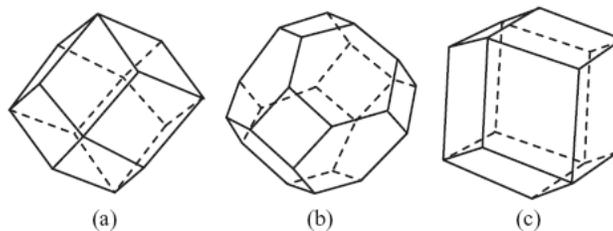
Untuk pengepakan 3D, pertama lapisan hcp bola dibentuk lebih dulu kemudian lapisan di atasnya mengisi tempat kosong yang berada di bawahnya begitu terus menerus. Dua tipe utama dari struktur paket-tertutup dibentuk:

(a) abcabcabc ... \rightarrow fcc , (b) ababab ... \rightarrow hcp

Gambar (8) diperlihatkan sel satuan dari tiga jenis pengepakan dan Gambar (9) ditunjukkan sel WS yang berkaitan dengan tiga jenis pengepakan. Tabel 2 ditunjukkan bilangan koordinasi, rapat pengepakan dan rapat selimut dari struktur 3D.



Gambar 8 sel satuan tiga jenis pengepakan (a)fcc, (b)bcc, (c)hcp



Gambar 9. Sel WS dari tiga jenis pengepakan (a) fcc, (b) bcc, (c) hcp

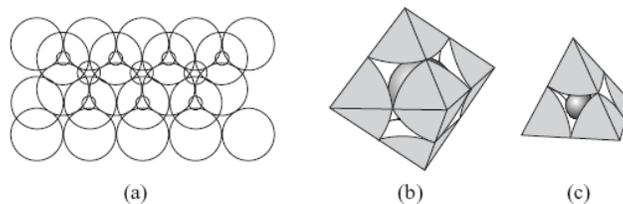
Tabel 2. Bilangan koordinasi, rapat pengepakan dan rapat selimut untuk struktur 3D

Tipe Struktur	Bilangan koordinasi	Rapat Pengepakan	Rapat selimut
fcc	12	0.74048	2.0944
hcp	12	0.74048	
bcc	8	0.68017	1.4635
diamond	3	0.3401	

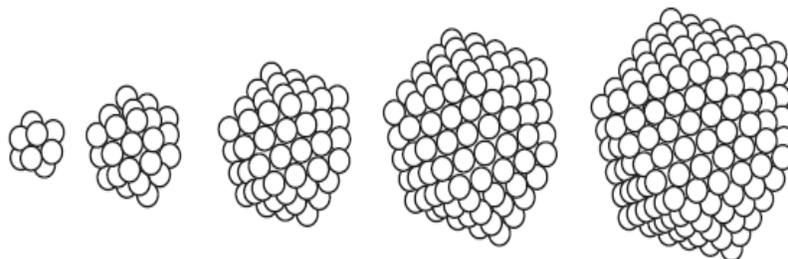
1.2.2 Ruang-ruang Kosong dalam Struktur Pengepakan

Ada dua ruang kosong dalam struktur paket tertutup, yaitu tetrahedral dan oktahedral. Ruang kosong untuk tetrahedral berjumlah dua kali jumlah bola, sedangkan jumlah ruang kosong oktahedral sama dengan jumlah bola.

Dalam struktur paket tertutup, setiap bola dikelilingi oleh 12 bola yang saling bersentuhan. Gambar 10 diperlihatkan keadaan untuk struktur fcc dan hcp. Perlu dicatat bahwa bola-bola tersebut disusun dalam persegi panjang pada lapisan-lapisan permukaan yang mengimplementasikan setengah oktahedral. Dapat dibayangkan bahwa keduabelas bola ditempatkan pada puncak-puncak icosahedron dan membentuk 20 tetrahedra yang mensharing bola di pusat dengan sedikit gap antara bola dengan lapisan permukaan yang membentuk Mackay icosahedron.



Gambar 10. Dua jenis ruang kosong dalam paket tertutup, (a) posisi ruang kosong, (b) ruang kosong oktahedral, (c) ruang kosong tetrahedral



Gambar 11. Icosahedra Mackay

1.3 Struktur Kuasi Periodik

Penemuan mengenai materi dalam keadaan kuasi kristal dilakukan pertama kali oleh Shectman dkk (1984) saat ditemukan pola-pola difraksi elektron yang menunjukkan simetri icosahedral terlarang secara kristalografis. Keadaan tersebut berada diantara kristal periodik dan amorf.

Sebagaimana diketahui, ada dua tipe struktur atomik pada zat padat, yaitu kristal dan glass. Struktur kristal memiliki keberaturan yang sangat tinggi: (1) keberaturan translational berjangkauan panjang yang dicirikan oleh pengulangan secara periodik sel-sel satuannya, (2) keberaturan orientational berjangkauan panjang dengan simetri yang bersesuaian dengan kisi Bravais, (3) simetri titik rotasi. Sebaliknya, untuk struktur glass tidak memiliki korelasi berjangkauan panjang. Sebagai contoh, glass metalik dapat dimodelkan dengan bola-bola yang dibungkus penuh sesak secara acak. Akan tetapi, terdapat struktur yang memiliki keberaturan berjangkauan panjang tetapi dilarang oleh prinsip kristalografi tradisional. Mereka itu adalah kuasi kristal yang memiliki keberaturan kuasi periodik berjangkauan panjang dan keberaturan orientasional berjangkauan panjang.

1.3.1 Bilangan Irasional dan Fungsi Kuasiperiodik

Bilangan real dapat dibedakan menjadi dua macam: (1) bilangan rasional yaitu bilangan yang dapat dinyatakan oleh P/Q dimana P dan Q bilangan bulat, (2) bilangan irasional yang dapat dinyatakan sebagai limit dari pembagian yang terus menerus.

$$x = n_0 + \frac{1}{n_1 + \frac{1}{n_2 + \frac{1}{n_3 + \dots}}} \quad (15)$$

Definisi tentang fungsi periodik dan kuasi periodik dapat dijelaskan secara matematis sebagai berikut.

Jika kita memiliki $f(x)$ yang merupakan jumlahan dua fungsi sinusoidal:

$$f(x) = A_1 \sin \frac{2\pi}{\lambda_1} x + A_2 \sin \frac{2\pi}{\lambda_2} x \quad (16)$$

Apabila rasio antara λ_1 dengan λ_2 menghasilkan bilangan rasional maka fungsi $f(x)$ merupakan fungsi periodik dengan periode lebih panjang. Sebaliknya, jika rasio antara λ_1 dengan λ_2 adalah bilangan irasional maka $f(x)$ adalah fungsi kuasi periodik dengan periode $\sim \infty$.

Persamaan (16) dapat diperluas lagi menjadi bentuk umum, yaitu

$$f(x) = \sum_n A_n \exp(2\pi i x / \lambda_n) \quad (17)$$

Supardi

jika λ_1/λ_2 , λ_2/λ_3 , ..., λ_{n-1}/λ_n semua irasional, maka fungsi $f(x)$ dikatakan fungsi hampir periodik.

1.3.2 Struktur Kuasiperiodik dalam Ruang 1D

Untuk menggambarkan tentang struktur kuasiperiodik ini maka pandanglah sebuah pembibitan kelinci. Masalah ini sesuai dengan deret bilangan Fibonacci. Pasangan kelinci besar dan kecil bersesuaian dengan A dan B. Setelah suatu generasi, pasangan kelinci besar melahirkan sepasang kelinci kecil dan sepasang kelinci kecil menjadi besar, begitu seterusnya.

$$A \rightarrow AB, B \rightarrow A \quad (18)$$

Jika dituliskan dalam bentuk matriks

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} 1, & 1 \\ 1, & 0 \end{pmatrix}, \quad M_{ij} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A, & B \\ A \end{pmatrix} \rightarrow ABA \quad (19)$$

Dengan cara yang mudah maka kita dapat menentukan deretan generasi sebagai berikut

$$B \rightarrow A \rightarrow AB \rightarrow ABA \rightarrow ABAAB \rightarrow ABAABABA \rightarrow ABAABABAABAAB \dots \text{dst} \quad (20)$$

Jumlah A dan B untuk suatu generasi dapat dinyatakan dalam deret Fibonacci sebagai berikut 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, ... atau dengan hubungan rekursi

$$u_{n+1} = u_n + u_{n-1} \quad (21)$$

sehingga diperoleh

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = 1 + \frac{u_{n-1}}{u_n} = 1 + \frac{1}{\frac{u_n}{u_{n-1}}} = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{u_{n-1}}{u_{n-2}}}} = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{u_{n-3}}{u_{n-2}}}} + \dots \quad (22)$$

Limit dari deret (22) dapat dituliskan

$$\tau = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{u_{n+1}}{u_n} = 1 + \frac{1}{1 + \tau}, \quad \tau^2 - \tau - 1 = 0 \quad (23)$$

dan diperoleh golden number

$$\tau = 1.618 \dots \quad (24)$$

Sekarang pandanglah satu set tempat-tempat atom pada jarak dengan origin sesuai dengan deret fibonacci

$$x_n = n + \frac{1}{\tau} \left\lfloor \left\lceil \frac{n+1}{\tau} \right\rceil \right\rfloor \quad (25)$$

dimana $\lfloor y \rfloor$ berarti mengambil bagian integer dari y . Sedangkan interval antara tempat-tempat

Supardi

berdekatan

$$\Delta x \equiv x_n - x_{n-1}$$

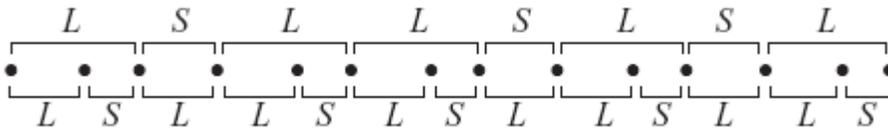
sehingga

$$\Delta x = \begin{cases} 1, & \text{jika } \left\lfloor \frac{n+1}{\tau} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{n}{\tau} \right\rfloor = 0 \\ 1 + \frac{1}{\tau}, & \text{jika } \left\lfloor \frac{n+1}{\tau} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{n}{\tau} \right\rfloor = 1 \end{cases} \quad (26)$$

Jadi ada dua interval yang mungkin, yaitu interval panjang L dan interval pendek S, yaitu

$$L = 1 + \frac{1}{\tau}, \quad S = 1 \quad (27)$$

yang muncul dalam deret kuasiperiodik dimana rasio jumlah antara L dan S adalah τ . Ini adalah kisi Fibonacci dimana τ memainkan peranan penting. Kisi Fibonacci dapat dilihat pada gambar 12.



Gambar 12 Kemiripan diri dari kisi Fibonacci

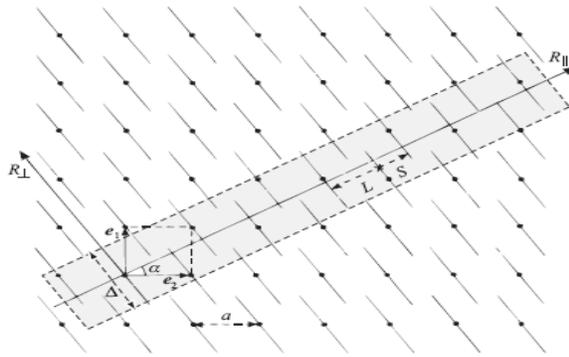
1.3.3 Potongan dan Proyeksi dari Kisi Periodik 2D

Kita dapat membangkitkan kisi kuasiperiodik 1D dari kisi periodik 2D. Berawal dari kisi persegi 2D dengan lebar kisi a ,

$$\rho(x, y) = \sum_{n,m} \delta(x-na) \delta(y-ma) \quad (28)$$

dengan n dan m adalah bilangan bulat.

Kita menggambar garis lurus $R_{//}$ untuk proyeksi pada sudut miring α . Jika lereng garis irasional, maka garis ini tidak akan menyentuh titik-titik kisi dari kisi persegi tersebut. Maka titik-titik kisi yang terproyeksi pada garis $R_{//}$ akan membentuk kisi kuasiperiodik, asalkan titik-titik kisi yang terproyeksi tersebut dibatasi oleh strip Δ sepanjang R_{\perp} yang tegak lurus terhadap $R_{//}$. Sebaliknya, garis $R_{//}$ akan ditempati titik kisi terproyeksi (lihat gambar 13).



Gambar 13 Potongan dan proyeksi kisi persegi 2D

1.4 Struktur Kuasiperiodik dalam Ruang 2D

Sebagaimana diketahui bahwa simetri rotasi yang kompatibel terhadap periodisitas dibatasi pada 2, 3, 4 dan 6; sedangkan lipat-5 dan lipat- n adalah simetri terlarang dalam kristalografi tradisional. Sekarang kita mencoba menggambarkan sebuah *star* vektor satuan dengan simetri terlarang lipat- n pada sebuah bidang. Kemudian sebuah sistem dengan garis sejajar berjarak sama a tegak lurus vektor tersebut membentuk jaring- n . Selanjutnya dibandingkan antara kasus dimana n adalah kristal dengan n bukan kristal, misalnya diambil hexagrid dan pentagrid. Dalam kasus hexagrid perpotongan antara set 1 dan 2 dengan set 3 jaraknya sama. Sedangkan untuk kasus pentagrid, panjang garis perpotongan antara set 1 dan 2 dengan set 3 tidak sama. Perbandingan antara bagian yang panjang dengan bagian pendek adalah sama dengan τ , yang merupakan bilangan irasional (golden number)

$$\frac{a \operatorname{cosec} \pi/5}{a \operatorname{cosec} 3\pi/5} = \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1.618 \quad (29)$$

Untuk simetri nonkristal lainnya, bilangan irasionalnya juga berbeda, sebagai contoh untuk oktagrid rasionya adalah $\sqrt{2}$.

Kesimpulannya bahwa kuasiperiodisitas berkaitan langsung dengan bilangan irasional dan simetri orientasional memberikan kendala pada periodisitas (rasio panjang irasional). Jadi kuasikristal dicirikan oleh rasio panjang irasional yang menentukan simetri orientasional dan kuasiperiodisitasnya.

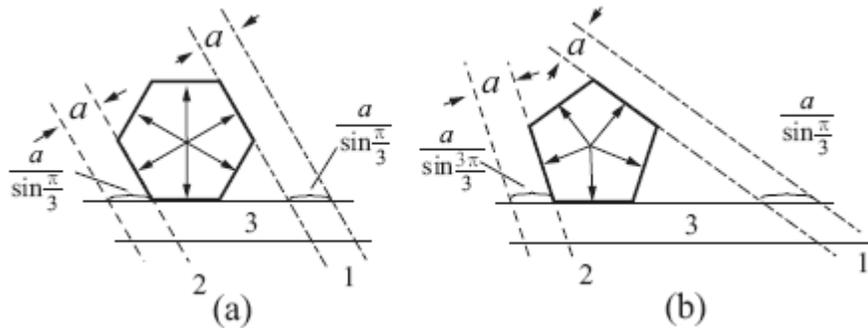
Gambar (15a) memberikan gambaran tentang pentagrid periodik. Oleh karena simetri lipat-5 tidak kompatibel dengan periodisitas, maka bentuk sel yang terbentuk berjumlah tak hingga. Beberapa sel mungkin berukuran terlalu kecil untuk memenuhi syarat pemisahan minimum sebuah kisi.

Supardi

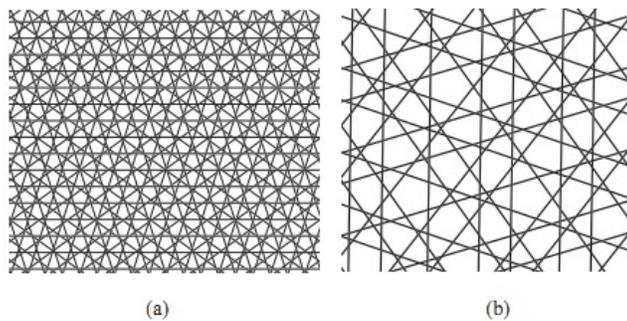
Jika garis-garis disusun secara kuasiperiodik dengan jarak panjang L dan jarak pendek S sesuai dengan deret Fibonacci dimana $L/S = \tau$. Posisi garis ke N pada sebuah jaring diukur dari origin dinyatakan oleh

$$x_N = N + \alpha + \frac{1}{\tau} \left\lfloor \left\lfloor \frac{N}{\tau} + \beta \right\rfloor \right\rfloor \quad (30)$$

dimana α dan β adalah bilangan real dan $\lfloor \cdot \rfloor$ menyatakan fungsi integer terbesar. Dari sini diperoleh kisi kuasiperiodik lipat-5 sedemikian hingga setiap garis pada jaring ke- i memotong setiap garis pada jaring ke- j tepat satu titik untuk setiap $i \neq j$ dan terbentuk jumlah terhingga bentuk sel sehingga syarat pemisahan minimum kisi dipenuhi. Kisi yang terbentuk ini disebut kuasikisi Ammann.



Gambar 14. Bagian dari garis-garis paralel berjarak sama dan tegak lurus terhadap sumbu simetri (a) heksagon reguler, (b) pentagon reguler



Gambar 15. Pentagrid, (a) periodik (b) kuasiperiodik

BAB 2

BEYOND THE CRYSTALIN 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, sedangkan polimer dan biopolimer menunjukkan struktur supramolekuler kompleks.

2.1 Alloy dan Ketakberaturan Substitusional

2.1.1 Alloy Beraturan dan Takberaturan

Ketakberaturan substitusional merupakan hal yang spektakuler dalam transisi order-disorder. Sebagai contoh, alloy β -CuZn memiliki suhu kritis $T_c=743$ 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-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 menunjukkan 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,

Supardi

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).

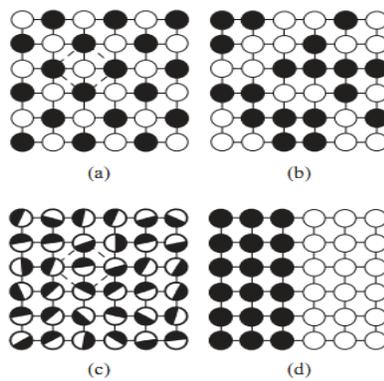
Gambar 1(a) adalah keadaan ideal (0 K), yang dalam kenyataannya terdapat salah pengisian karena fluktuasi termal. Dua site a dan b dapat dibedakan: benar jika site a ditempati atom-atom A dan salah jika ditempati oleh atom-atom B, demikian pula sebaliknya untuk site b. Selanjutnya dapat didefinisikan 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-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

2.1.2 Fungsi Distribusi dan Fungsi Korelasi

Ada dua keadaan ekstrim dalam alloy biner: beraturan sempurna dan takberaturan sempurna.

Supardi

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 a, 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

Supardi

didefinisikan sebagai

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

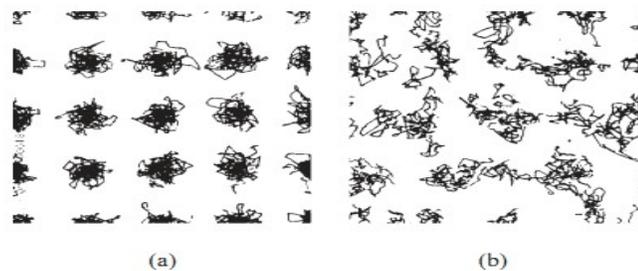
2.2 Liquid dan Gelas

2.2.1 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. Jika laju pendinginan tersebut sangat cepat, maka alih-alih kristalin yang terbentuk melainkan sebuah gelas. Biasanya, gelas merupakan oksida berbasis 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 banyak teknik quenching yang dilakukan oleh para ahli untuk memperoleh keadaan gelas

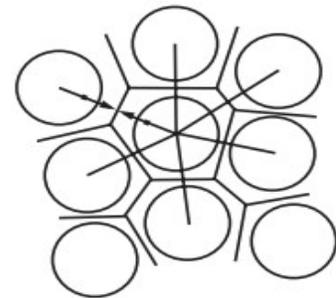
Supardi

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.

2.2.2 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 polihidra Voronoi yang bentuknya tidak sama. Jumlah muka dari sel Voronoi berkaitan dengan bilangan koordinasi z . Dalam sistem takberaturan, harga z tidak konstan dan harga rerata z merupakan parameter penting untuk menggambarkan struktur.



Gambar 3. Gambar skema polihidra 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.

Supardi

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

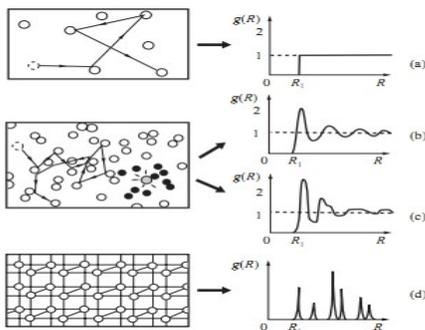
$$g(R) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(R, R + dR)}{dv(R, R + dR)} \quad (10)$$

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

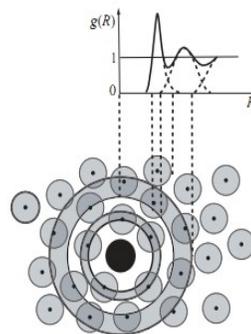
Makna fisis dari persamaan (10) dapat dijelaskan sebagai berikut. Dimulai dari pusat atom pada gambar 4, jumlah rerata atom dalam lempeng dengan radius antara R dan $R + dR$ adalah $g(R) 4\pi R^2 dR$. Puncak pertama $g(R)$ berhubungan dengan lempeng koordinasi pertama dari atom di pusat dan area dibawah 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 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 $\Gamma(R) = 0$.



Gambar 4. RDF dan distribusi atom dalam keadaan (a) gas, (b) gelas dan (c) kristal



Gambar 5. Deskripsi fungsi distribusi radial

Gambar 5 memperlihatkan RDF dan distribusi atomik pada gas, liquid, gelas dan kristal. Dengan pengukuran melalui RDF, kita akan dapat informasi mengenai struktur liquid dan gelas seperti

Supardi

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.

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

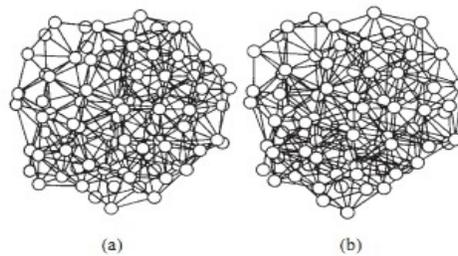
$$n(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{V} \sum_i \delta\{\mathbf{R} - \mathbf{R}_i(t)\} \quad (12)$$

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

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

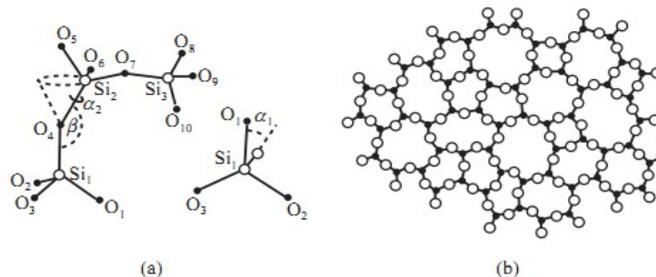
2.2.3 Model Struktur untuk Keadaan Amorfus

Model **pengepakan tertutup acak** (*random close packing*) pertama kali dikenalkan oleh J.D Bernal (1959) sebagai sebuah model dari struktur liquid dimana 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 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 6.



Gambar 6. Model bola-dan-jejari untuk RCP (a) bola keras, (b) bola lunak (menggunakan potensial Lennard-Jones)

Model **jarangan acak kontinu** (*continuous random network*) diusulkan oleh W.H Zachariasen (1932) untuk menjelaskan 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 mensharinging 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 terhubung pada atom-atom bersama, (b) diagram skema model CRN

Model ini dapat menjelaskan bukan hanya struktur gelas tetapi secara kualitatif struktur liquid dengan koordinasi tetrahedral seperti Ge, Si dan juga air. Fungsi korelasi pasangan dari O-O di dalam air diperlihatkan pada gambar 8 dan dengan mengambil integral pada lempeng pertama diperoleh

$$n = 4 \pi \rho \int g_{oo}(r) r^2 dr = 4 \tag{14}$$

Untuk lempeng kedua cenderung mendekati asimptot satu.

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

Supardi

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

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

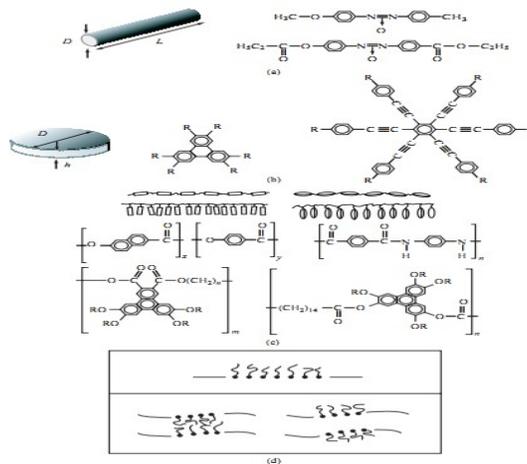
Dalam (15) tidak ada bilangan integer p yang memenuhi dan p adalah bilangan non integer $\{p, 3, 3\}$ yang berarti bahwa hanya ada dalam *statistical sense*. Di dalam polihedron Voronoi atom-atom berada di pusat dan sudut dihedral dari tetrahedron dibentuk oleh atom-atom yang berdekatan yaitu $\arccos(1/3)$,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

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

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

2.3 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 8.



Gambar 8. Empat macam blok bangunan untuk keadaan liquid kristal (a) rod-like molecul, (b) disc-like molecul, (c) polimer rantai panjang yang terkoneksi dengan rod-like atau disc-like molecul, (d) membran yang disusun dari amphipilic molecul

2.3.1 Fase Nematik dan Cholesterik

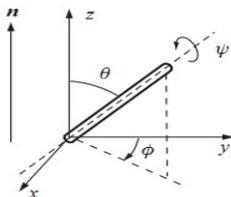
Liquid kristal nematik dicirikan oleh adanya keberaturan orientasional berjangkauan panjang dan absennya keberaturan translasional berjangkauan panjang. Molekul-molekul tersusun sepanjang n (director) dengan orientasi yang bervariasi, sedangkan pusat massa molekul terdistribusi random dalam ruang. Untuk 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

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

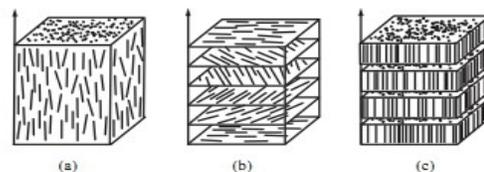
Rerata dari $P_l(\cos\theta)$ atau $\langle P_l(\cos\theta) \rangle$ dinyatakan oleh

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

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



Gambar 9. Sudut Euler yang menggambarkan liquid-kristal dalam fase nematic



Gambar 10. (a) fase nematik, (b) fase cholesterik dan (c) fase smectic

Supardi

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.

2.3.2 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 normaslisasi

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

Hasilnya adalah

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

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

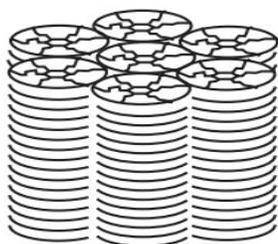
Supardi

Parameter benahannya adalah

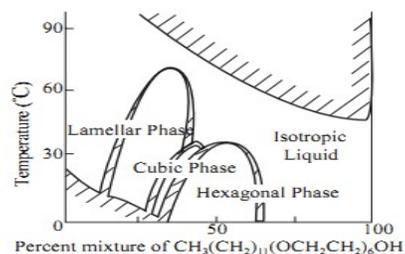
$$\eta = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad \tau = \langle \cos(2\pi z/d) \rangle, \quad \sigma = \langle P_2(\cos \theta) \cos(2\pi z/d) \rangle \quad (25)$$

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, molekul-molekul berbeda ditumpuk dalam kolom-kolom dengan struktur hexagonal, sehingga fase ini memiliki keberaturan translasional 2D seperti ditunjukkan pada gambar 11.

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 berubah menjadi isotropik.



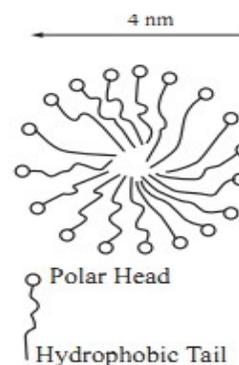
Gambar 11. Kristal cair dalam fase columnar



Gambar 12. Diagram fase dari sabun-air

2.3.3 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.

2.4 Polimer

2.4.1 Struktur dan Konstitusi

Polimer tersusun atas molekul-molekul rantai panjang atau disebut macromolekul. Unit struktural molekul polimer disebut monomer yang berjumlah antara 10^2 hingga 10^5 dalam sebuah macromolekul. Gambar 15 diperlihatkan beberapa struktur monomer. Gambar 14 (a) disajikan struktur ruang $-CH_2-$ dalam polyethilen dan 15(b) disajikan konfigurasi ikatan pada rangkaian ikatan C – C.

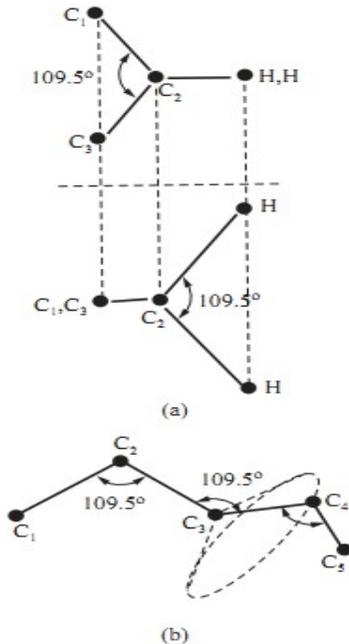
Untuk membentuk polimer, sebuah monomer dapat berulang-ulang untuk membentuk macromolekul.



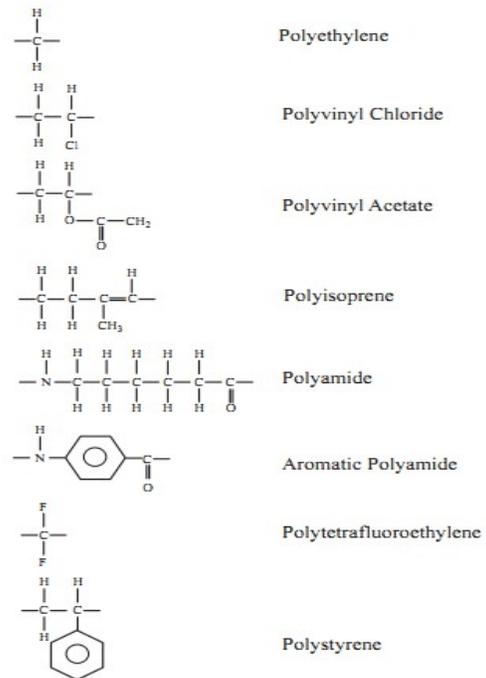
dimana X dan Y adalah basis awal dan akhir. Struktur monomer tidak selalu sama dalam sebuah polimer sehingga banyak varian dapat dibentuk, misalnya



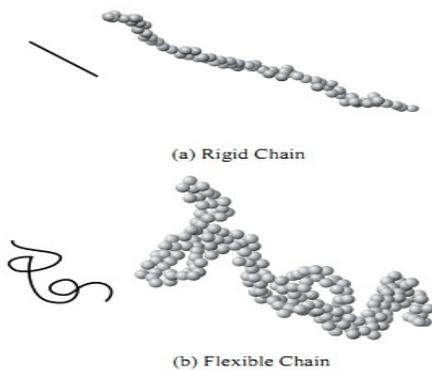
Copolimer tersusun atas dua atau lebih monomer berbeda menurut beberapa mode susunan. Berdasar pada mode susunan, maka ada random copolimer, block copolimer dan lain-lain (lihat gambar 15). Didalam biopolimer, monomer tidak sama dan ini membawa konsekuensi pada sifat biologis yang dibawa. Sementara rantai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



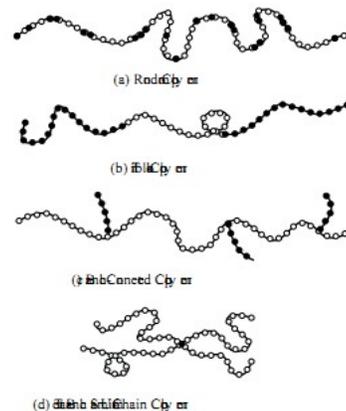
Gambar 14. CH₂ dalam polyetilene (tampak dari atas dan samping), (b) konfigurasi ikatan 5 atom C



Gambar 15. Rumus struktur monomer dalam polimer



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



Gambar 17. Berbagai macam copolimer

2.4.2 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 jejak-jejak partikel dalam gerak Brownian. Dengan mengikuti perpindahan acak partikel di dalam liquid, maka rantai panjang macromolekuler dibagi atas segmen-segmen dengan panjang a . Dengan

Supardi

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.

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

$$R_0 = aN^{\nu}$$

Definisikan

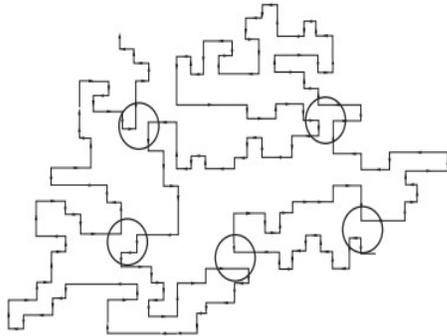
$$\mu_N = \langle R_{N+1}^2 \rangle / \langle R_N^2 \rangle, \quad N = 1, 2, \dots \quad (32)$$

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

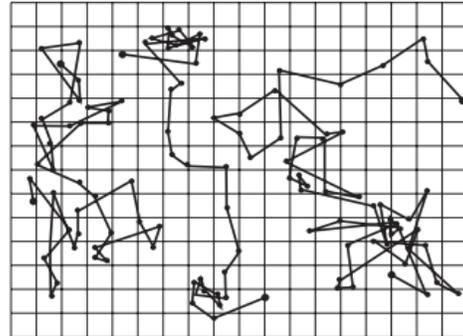
$$\lim_{N \rightarrow \infty} Nt(\mu_N - 1) = \lim_{N \rightarrow \infty} N \left[\left(1 + \frac{1}{N} \right)^{2\nu} - 1 \right] = 2\nu \quad (33)$$

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

$$\nu = \frac{3}{d+2} \tag{34}$$



Gambar 18. Self-avoiding walk dalam kisi square 2D



Gambar 19. Tempat-tempat partikel dalam gerak Brownian

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

Distribusi jarak R antara kepala dan ekor dapat dinyatakan sebagai

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

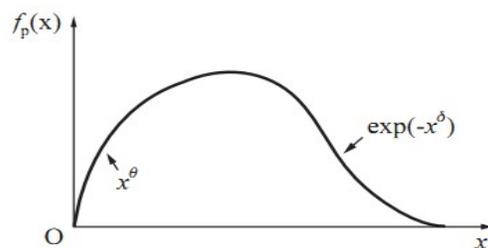
Hasil untuk $d=3$ ditunjukkan pada gambar 19. Untuk harga x yang besar, $f_p(x)$ turun drastis dan dapat dinyatakan sebagai

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

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

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

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

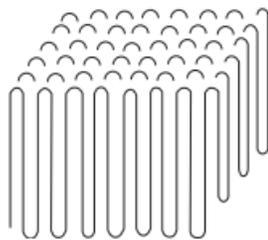


Gambar 20. Distribusi jarak kepala-ekor dengan rantai self-avoiding ($x=R/R_0$)

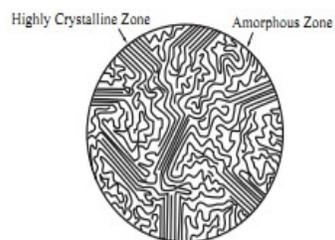
2.4.3 Struktur Beraturan dan Sebagian Beraturan

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 pintalan 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

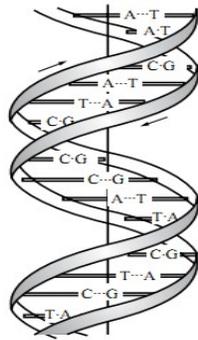
Pendekatan lainnya adalah dengan membentuk kristal cair polimerik dengan cara pengendapan larutan. Metode ini paling efektif untuk membuat material polimerik berkekuatan tinggi. Dalam keadaan kristalin, rantai macromolekuler tersusun sepanjang arah tertentu. Ikatan C-C dalam macromolekuler merupakan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

2.5 Biopolimer

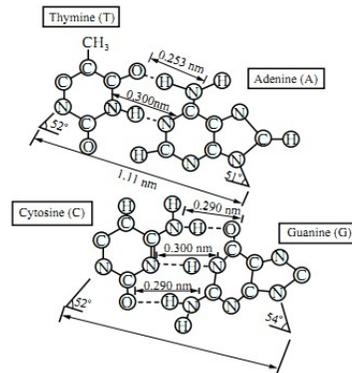
2.5.1 Struktur Asam Nukleat (Nucleic Acid)

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.

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.



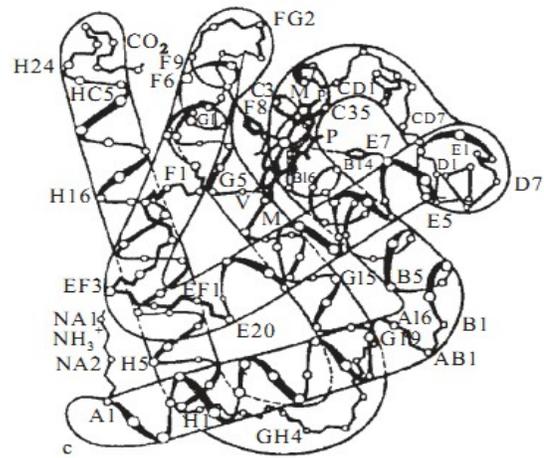
Gambar 24. skema struktur double-helix DNA



Gambar 25. Dua pasang basis

2.5.2 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



Gambar 26. Strukyt myoglobin

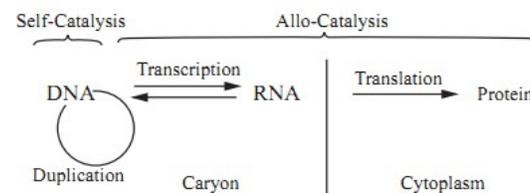
khusus yang dapat mengontrol penyusunan 20 macam asam amino oleh 4 macam asam nukleat (*encoding*). Jika kita menggunakan satu asam nukleat sebagai kode, maka kita hanya mendapatkan 4 macam asam amino, jika digunakan dua asam nukleat maka diperoleh 16 coden dan masih kurang dari 20. Sementara jika digunakan 3 asam nukleat maka diperoleh 64 coden yang mana lebih dari 20. Dari 64 coden tersebut, terdapat tiga coden sebagai *termination coden* dan 61 coden merupakan asam amino dimana sebagian

besar asam amino memiliki Hampir semua bentuk code yang sama dan ini dari coden (tabel 1).

lebih dari satu code. kehidupan menggunakan menunjukkan universalitas

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

2.5.3 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

Supardi

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.

BAB 3

Teori Landau Tentang Transisi Fase

Transisi fase merupakan gejala kooperatif yang melibatkan perubahan global pada struktur dan sifat fisis bahan ketika sebuah variabel luar (biasanya suhu atau tekanan) diubah secara kontinu. Beberapa teori transisi fase antara lain: Teori Vanderwaals untuk menjelaskan transisi uap-cair, teori Brag-William untuk transisi order-disorder pada alloy, teori BCS untuk superkonduktivitas bahan superkonduktor. Sedangkan teori Landau tentang transisi fase orde kedua merupakan teori yang sangat terkenal karena kesederhanaan formulasi dan universalitas aplikasinya. Teori ini dapat digunakan untuk menjelaskan transisi fase ferroelektrik, struktural, magnetik bahkan superkonduktor.

3.1 *Broken Symmetry*

Biasanya transisi fase diikuti oleh beberapa kerusakan simetri (*broken symmetry*). Sedangkan simetri merupakan invariansi beberapa besaran fisis terhadap pengenaan operasi tertentu. Sebuah sistem biasanya digambarkan oleh Hamiltonian, sehingga simetri berkaitan erat dengan invariansi Hamiltonian terhadap transformasi.

Ketika kondisi makroskopik berubah, misalnya suhunya diturunkan atau tekanan dinaikkan atau pengenaan gaya luar, maka satu atau dua elemen simetri akan menghilang. Hal ini merupakan gejala rusaknya simetri. Rusaknya simetri menunjuk pada situasi dimana keadaan sistem tidak memiliki simetri penuh yang dimiliki oleh Hamiltonian untuk menggambarkan sistem. Sebagai contoh sebuah sistem magnetik: pada suhu diatas suhu Curie sistem memiliki magnetisasi nol dalam medan nol atau magnetisasi tidak mengarah pada arah tertentu. Ketika suhu diturunkan dibawah suhu Curie, magnetisasi spontan mengarah ke arah tertentu. Dengan demikian, simetri arah pada magnetisasi rusak.

Transisi fase terjadi pada sistem dengan jumlah partikel yang besar, sehingga interaksi antar-partikel memainkan peran penting. Dari sini, kita perlu menggunakan model banyak partikel untuk penggambaran sistem. Perbedaan jenis interaksi menyebabkan terbentuknya fase beraturan yang berbeda pula melalui rusaknya simetri ketika suhu diturunkan atau dinaikkan. Interaksi antar-partikel merupakan faktor dominan yang menentukan berbagai macam fase beraturan.

Landau menekankan pentingnya broken symmetry: setiap elemen simetri bisa ada atau tidak. Dalam setiap keadaan, satu simetri atau lainnya bisa ada dan keadaan tersebut tidak mungkin mendua. Ketika simetri rusak, maka keberaturan muncul. Perlu dicatat bahwa transisi antar fase dengan simetri berbeda, seperti likuid dan kristal atau keadaan kristalin berbeda tidak terjadi dengan cara kontinu atau dengan kata lain bahwa tidak mungkin simetri berubah secara gradual.

3.1.1 Parameter Benahan (Order Parameter)

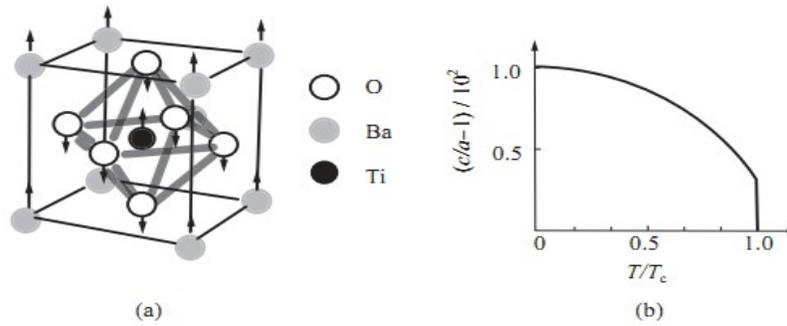
Parameter benahan berkaitan dengan rusaknya simetri. Ketika sebuah sistem ditransformasi dari fase simetri tinggi ke fase simetri rendah, maka sebuah besaran fisis η (disebut parameter benahan) dapat bervariasi, dimana pada fase simetri tinggi parameter benahan berharga nol dan pada fase simetri lebih rendah berharga taksama dengan nol. Sebagai contoh, untuk transisi fase struktural dimana atom dipindahkan dari posisi setimbang pada fase simetri tinggi, η dapat diambil sebagai jumlah perpindahan. Untuk transisi magnetik, η diambil sebagai momen magnetik makroskopik perunit volum dari sebuah ferromagnet atau momen magnetik dari sublattice dari sebuah antiferromagnetik.

Mengingat keterkaitan yang erat antara parameter benahan dengan simetri sistem, maka dapat dikatakan bahwa fase simetri yang tinggi berarti sistem berada fase takberaturan dan fase simetri yang rendah berarti sistem berada dalam fase beraturan. Menurut teori Landau tentang transisi fase, terdapat parameter benahan makroskopik η yang mengukur fase beraturan di bawah suhu transisi T_c . η merupakan variabel termodinamik karena merupakan rerata ensemble dari beberapa variabel mikroskopik σ_i . Variabel σ_i ini merupakan fungsi koordinat ruang-waktu disekitar site i . Dengan demikian, variasi waktu dan distribusi ruang merupakan hal yang signifikan untuk pemerataan variabel terdistribusi. Dalam keadaan takberaturan di atas suhu T_c , variabel σ_i biasanya bergerak cepat dan random sehingga rerata waktu $\langle \sigma_i \rangle_t$ musnah pada setiap titik kisi dan oleh sebab itu bebas terhadap site i . Sebaliknya, pada suhu dibawah T_c mereka bergerak lambat sehingga fase beraturan didominasi oleh distribusi ruangnya.

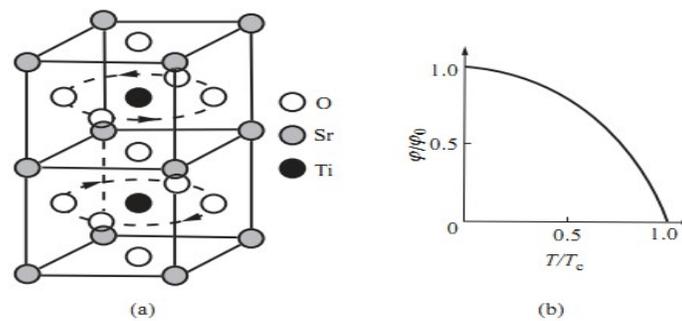
Ada dua jenis transisi fase yang dikenal yaitu transisi fase orde pertama dan transisi fase orde kedua. Keduanya ditentukan oleh suatu cara bagaimana simetri sistem tersebut rusak. Transisi fase orde pertama ditandai dengan munculnya diskontinuitas parameter benahan di bawah suhu T_c . Sedangkan transisi fase orde kedua atau disebut pula transisi fase kontinu ditandai dengan munculnya

Supardi

parameter benahan secara gradual. Gambar 1 ditunjukkan transisi fase orde pertama pada BaTiO_3 , sedangkan gambar 2 ditunjukkan transisi fase orde kedua pada SrTiO_3 .



Gambar 1. Transisi fase orde pertama pada BaTiO_3 . c/a adalah rasio dari konstanta kisi



Gambar 2. Transisi fase orde kedua pada $SrTiO_3$. φ Adalah sudut kemiringan oktahedron oksigen.

Dalam beberapa kasus dimungkinkan menggunakan variabel gaya eksternal untuk mengubah secara alami transisi dari orde pertama menjadi orde kedua. Apabila kita dapat mengubah variabel eksternal gaya dengan hati-hati maka akan diperoleh perubahan dari transisi fase orde pertama ke orde kedua melalui titik ambang antara kedua kasus yang disebut *tricritical point*.

Setiap parameter bahan, sebagai sebuah besaran fisis, dapat berupa skalar, vektor atau tensor atau *multicomponen*. Dari contoh pada gambar 1 dan gambar 2, parameter bahan berupa skalar yang ditunjukkan oleh $(c/a-1)$ dan φ/φ_0 . Parameter bahan juga dapat berupa vektor dengan komponen $n=3$ seperti ditunjukkan pada magnetisasi bahan ferromagnetik \mathbf{M} . Untuk superfluid dan superkonduktor, fungsi gelombang makroskopik dipilih sebagai parameter bahan dan dituliskan $\psi = \psi_0 \exp(i\theta)$. Perhatikan bahwa ψ adalah kompleks dengan modulus ψ_0 dan fase θ sehingga $n=2$. Untuk transisi fase uap-cair, kita tidak dapat membedakan simetri antara fase uap dan cair sehingga tidak terjadi perubahan simetri. Tetapi pada transisi suhu, fase gas dan cair terpisahkan dan kita dapat mengambil selisih rapat $\rho_l - \rho_g$ sebagai parameter bahan.

Tabel 1. Broken symmetry dan fase beraturan

Fase	Broken Symmetry	Parameter Bahan
crystal	Translasi dan rotasi	$\rho = \sum_G \rho_G e^{iG \cdot r}$
nematic	rotasi	$\eta_{ij} = 1/2(3\eta_i \eta_j - \delta_{ij})$
smectik	Rotasi dan translasi 1D	$\eta_{ij} = A \psi \cos(qz - \varphi)$
ferroelastik	inversi	\mathbf{P}
antiferroelastik	inversi	$\sum \mathbf{p}(\text{sublatice})$

ferromagnetik	Time reversal	M
antiferromagnetik	Time reversal	$\sum m(\text{sublatice})$
Superfluid ${}^4\text{He}$	gauge	
superconductivity	gauge	

3.1.2 Model Statistik

Dalam pasal ini kita akan memandang kenyataan fisis parameter benahan pada level mikroskopik. Dalam sebagian besar kasus, interaksi internal merupakan alasan utama rusaknya simetri spontan ketika suhu diturunkan di bawah T_c karena interaksi internal akan menekan fluktuasi termal dan menyebabkan konjugat medan internal menjadi parameter benahan yang pada gilirannya akan mendrive seluruh sistem menjadi keadaan beraturan.

Setiap transisi fase akan diikuti oleh munculnya sekumpulan besaran fisis yang tidak muncul pada keadaan awal. Besaran ini dapat dibagi menjadi dua yaitu besaran makroskopik dan mikroskopik. Sebagai contoh parameter mikro adalah pergeseran atomik atau munculnya spin atomik pada titik transisi fase dan juga variasi kebolehjadian menemukan sebuah atom dengan jenis tertentu pada site tertentu. Disamping itu, berbagai sifat fisis bahan dideskripsikan oleh variabel makroskopik seperti polarisasi elektrik, magnetisasi, tensor strain dan lain-lain.

Transisi fase diinduksi oleh interaksi langsung antar banyak partikel dan pada dasarnya kooperatif. Untuk memahami kealamian dari transisi kooperatif maka perlu menggunakan teori yang dapat menjelaskan secara detail interaksi atomik lebih dari sekedar teori termodinamik sederhana, yakni model statistik.

Ada beberapa model fundamental yang dapat mendeskripsikan perilaku kooperatif dari sistem zat padat. Meskipun model ini terlalu sederhana untuk meniru sistem yang nyata, tetapi mereka masih mengandung informasi yang cukup tentang interaksi banyak-benda serta dapat memberikan prediksi kualitatif tentang perilaku dengan cara menyelesaikan persamaannya. Biasanya akan digunakan bahasa magnetik dan menuliskan model Hamiltonian untuk suku-suku variabel spin, walaupun ternyata dapat pula digunakan pada banyak sistem non-magnetik.

Model realistik untuk banyak magnet dengan momen terlokalisir diberikan oleh Hamiltonian Hiesenberg

Supardi

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - H \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (1)$$

dimana J adalah pertukaran energi dan H adalah medan yang dikenakan. Hamiltonian ini dapat dituliskan sebagai

$$H = -J_z \sum_{i,j} S_i^z S_j^z - J_{\perp} \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - H \sum_i S_i^z \quad (2)$$

dimana label x, y, z adalah sumbu kartesian dalam ruang spin dan medan eksternal diasumsikan mengarah ke sumbu- z . Untuk $J_{\perp} = 0$ maka bentuk (2) akan tereduksi menjadi model Ising, sedangkan untuk $J_z = 0$ bentuk (2) menjadi model XY.

Dalam beberapa sistem kombinasi antara interaksi kooperatif dengan interaksi medan kristal lokan memaksa spin tersebut mengarah ke atas atau ke bawah yang berarti memiliki parameter benahan 1-dimensi. Dalam sistem lainnya, spin hanya dapat berotasi di dalam bidang tunggal yang berarti sistem memiliki parameter benahan 2-dimensi. Tetapi arah spin sebenarnya tidak dibatasi pada garis atau bidang saja melainkan dapat mengarah kemana saja dalam ruang 3-dimensi sehingga sistem memiliki parameter benahan 3-dimensi: kasus Heisenberg. Dalam tiga kasus tersebut, maka transisi dari paramagnetik menjadi keadaan beraturan-magnetik dapat dicirikan oleh terjadinya vektor momen magnetik rerata pada site.

Jika diambil $J_{\perp} = 0$ maka ungkapan (2) menjadi

$$H = -J \sum_{i,j} S_i^z S_j^z - H \sum_i S_i^z \quad (3)$$

Dari (3) J positif berarti berarah paralel terhadap spin dan J negatif berarti antiparalel. Keterbatasan dari model ini adalah vektor spin hanya terletak paralel terhadap kuantisasi yang terjadi pada medan magnetik. Ini berarti bahwa Hamiltonian Ising hanya terbukti berguna dalam menjelaskan sebuah magnet dalam keadaan anisotropik tinggi dalam ruang spin. Meski demikian mode ini dapat menjelaskan interaksi sistem dua-keadaan seperti transisi order-disorder pada alloy biner.

3.1.3 Transisi Fase Orde-Kedua

Landau memformulasikan prinsip dasar terori fenomenologis transisi fase orde-kedua berdasarkan pada ide tentang rusaknya simetri spontan pada transisi fase. Teori tentang transisi fase dimulai dari energi bebas sistem G sebagai fungsi tekanan P , suhu T dan parameter benahan η atau $G \equiv G(P, T, \eta)$. Variabel η tidak dapat ditentukan sembarang seperti P dan T .

Supardi

Nilai variabel η ditentukan oleh keadaan saat setimbang termal, yaitu keadaan dimana G bernilai minimum untuk P dan T tertentu. Kontinuitas perubahan keadaan pada transisi fase orde-kedua secara tidak langsung menyatakan bahwa η bernilai kecil sembarang di dekat titik transisi. Di sekitar titik transisi fase ungkapan G dapat diekspansikan dalam deret pangkat η sebagai

$$G(P, T, \eta) = G_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots \quad (4)$$

dimana G_0 adalah energi bebas Gibbs saat fase simetri tinggi dan tidak berkaitan dengan transisi fase, tetapi α, A, C, B parameter sistem yang bergantung pada P dan T . Dalam paper ini suhu yang digunakan sebagai variabel makroskopik yang menyebabkan transisi fase. Variabel lain misalnya tekanan P dapat mentrigger transisi fase pada ferroelektrik dan medan magnet luar dapat untuk mendrive transisi kristal cair.

Syarat stabilitas G sebagai fungsi η harus memenuhi

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right) = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right) > 0 \quad (5)$$

Nilai parameter benahan saat setimbang diperoleh dengan mengkombinasikan persamaan (4) dan (5).

Pada simetri tinggi, $T > T_c$ dimana $\eta = 0$ maka $A > 0$, untuk simetri rendah $T < T_c$ dimana $\eta \neq 0$ maka $A < 0$ dan ketika sistem berada pada titik transisi $T = T_c$ maka $A = 0$. Di sekitar T_c koefisien dari suku kuadratik A dapat dinyatakan sebagai

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c) \quad (6)$$

dimana $a(P) > 0$.

Jika titik transisi fase $T = T_c$ adalah stabil, maka syarat

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 G}{\partial \eta^3}\right)_{\eta=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 G}{\partial \eta^4}\right)_{\eta=0} > 0 \quad (7)$$

harus dipenuhi dan

$$A(P, T_c) = 0, C(P, T_c) = 0, B(P, T_c) > 0 \quad (8)$$

Dengan asumsi bahwa dua kemungkinan rusaknya simetri untuk η dan $-\eta$ adalah ekivalen, maka koefisien C sama dengan nol. Biasanya B memiliki ketergantungan lemah terhadap suhu. Dengan mengabaikan suku orde tinggi, energi bebas dapat dinyatakan

$$G(P, T, \eta) = G_0 + A(P, T)\eta^2 + B\eta^4 \quad (9)$$

Dari pernyataan $\partial G / \partial \eta = 0$ maka diperoleh

Supardi

$$\eta(A + 2B\eta^2) = 0 \quad (10)$$

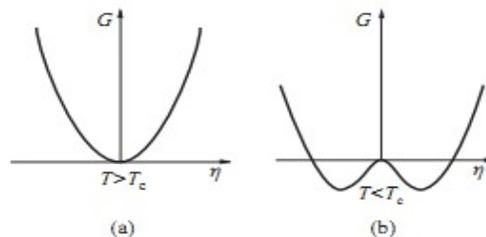
yang disebut persamaan keadaan, karena persamaan ini menyatakan hubungan antara P dan T di dalam sistem. Persamaan (1) memiliki dua penyelesaian yaitu

$$\eta = 0 \quad (11)$$

dan

$$\eta = \pm \left(-\frac{A}{2B} \right)^{1/2} = \pm \left[-\frac{a(T_c - T)}{2B} \right]^{1/2} \quad (12)$$

Untuk $T > T_c, \eta = 0$ adalah stabil, tetapi untuk $T < T_c, \eta = 0$ bersesuaian dengan energi bebas maksimum dan hanya solusi tidak nol yang stabil yang bersesuaian dengan munculnya fase beraturan. Hal ini dapat dilihat pada gambar 3. Ketergantungan parameter benahan terhadap suhu (12) menunjukkan bahwa transisi adalah kontinu pada titik transisi. Hal ini telah dinyatakan oleh gambar 2.



Gambar 3. Energi bebas sebagai fungsi parameter benahan di sekitar transisi fase orde kedua (a) $T > T_c$, (b) $T < T_c$

3.1.4 Besaran Termodinamik

Transisi fase dapat memberikan perubahan besar pada sifat-sifat fisis sistem. Besaran termodinamik dapat berubah drastis; contoh-contoh yang menunjukkan anomali adalah koefisien ekspansi termal, konstanta elastik, indeks bias dan lain-lain. Bahkan koefisien transport sebagai konduktivitas termal dan elektrik sering menghadirkan anomali di sekitar titik transisi. Sebagai contoh, konstanta dielektrik dari ferroelektrik menyebar saat T_c didekati dari dua sisi.

Untuk transisi fase orde-kedua, ketakhadiran perubahan keadaan yang diskontinu pada titik transisi membawa akibat fungsi termodinamik dari sistem termasuk entropi, energi, volum dan lainnya bervariasi kontinu saat melewati titik transisi. Oleh sebab itu, transisi fase orde-kedua beda dengan transisi fase orde-pertama, yakni tidak diikuti oleh emisi atau absorpsi panas. Derivatif dari besaran termodinamik seperti panas jenis, koefisien ekspansi termal, kompresibilitas dan lain-lain

Supardi

diskontinu pada titik transisi dari transisi orde-kedua.

Sekarang dibahas tentang ketergantungan entropi dan panas jenis terhadap suhu pada titik transisi. Entropi dinyatakan oleh $S = -\partial G / \partial t$. Untuk $T > T_c$ dimana sistem berada pada fase simetri tinggi $\eta = 0$ sehingga

$$S = -\frac{\partial G_0}{\partial T} = S_0 \quad (13)$$

akan tetapi ketika $T < T_c$, $\eta \neq 0$ dan

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c) \quad (14)$$

Dari (14) jelas bahwa ketika $T = T_c$ maka $S = S_0$. Jadi entropi kontinu pada titik transisi fase. Kontinuitas dari turunan orde-pertama G menunjukkan bahwa transisi fase tersebut ada orde-kedua.

Panas jenis pada tekanan konstan dievaluasi dari $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$. Untuk fase simetri tinggi

$$C_p = T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_p \quad (15)$$

sedangkan pada fase simetri rendah

$$C_p = T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_p + \frac{a^2 T_c}{2B} \quad (16)$$

hanya pada T_c tidak ada divergensi, tetapi lompatan diskontinuitas C_p antara T_{c-} dan T_{c+} .

Ukuran diskontinuitasnya adalah

$$\Delta C_p = \frac{a^2 T_c}{2B} \quad (17)$$

Contoh lain selain panas jenis adalah koefisien ekspansi termal, kompresibilitas dan lain-lain.

3.1.5 Sistem dengan Parameter Benahan Kompleks

Dari sudut pandang termodinamik, fungsi gelombang makroskopik dapat diambil sebagai parameter benahan kompleks

$$\eta = \eta_0 e^{i\theta} \quad (18)$$

Ungkapan (18) memiliki dua komponen real yaitu amplitudo η_0 dan sudut fase θ .

Jika tidak ada medan luar, maka dua komponen ini seharusnya homogen. Menurut teori Landau, energi bebas dapat diekspansikan

Supardi

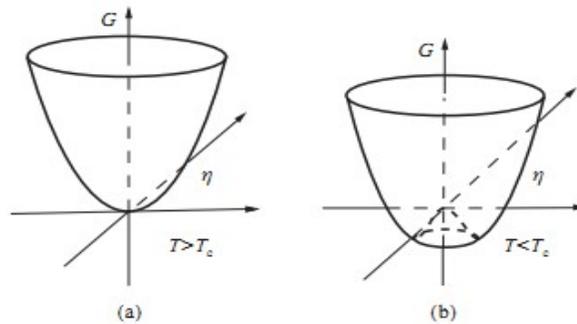
$$G = G_0 + A|\eta|^2 + B|\eta|^4, \quad (19)$$

dimana $A = a(T - T_c)$ dan $B > 0$. Harga minimum energi bebas (19) akan diberikan oleh $\partial G / \partial \eta_0 = 0$ sehingga kita memiliki

$$(A + 2B\eta^2)\eta_0 = 0 \quad (20)$$

Penyelesaian dari (20) adalah $\eta_0 = 0$ untuk $T > T_c$ atau $\eta_0 = (A/2B)^{1/2} = [a(T_c - T)]^{1/2}$ untuk $T < T_c$.

Dalam keadaan normal $T > T_c, \eta_0 = 0$ dan $G = G_0$ kita dapat mengatakan bahwa θ bernilai sembarang. Sedangkan pada $T < T_c, \eta_0 \neq 0$ dan θ bernilai tertentu.



Gambar 4. Permukaan energi bebas untuk parameter bahan kompleks

3.2 Transisi Fase Orde-Kedua Lemah

Teori Landau yang telah sukses menjelaskan transisi fase orde-kedua dapat digunakan pula untuk menjelaskan transisi fase orde-pertama lemah. Untuk transisi fase orde-pertama, konsep tentang parameter bahan juga masih efektif.

3.2.1 Pengaruh Medan Luar

Dalam banyak sistem, transisi fase melibatkan sepasang variabel pasangan dimana produknya adalah energi. Sebagai contoh, pada transisi uap-cair melibatkan P dan V , pada transisi paramagnetik-ferromagnetik melibatkan medan magnet H dan magnetisasi M , transisi paraelektrik-ferroelektrik melibatkan medan listrik dan polarisasi, dan transisi paraelastik-ferroelastik melibatkan stress σ dan strain ϵ .

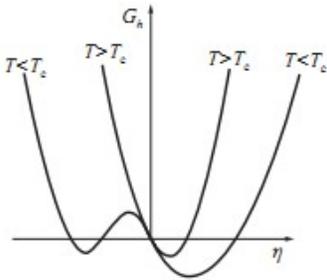
Menarik untuk dibahas tentang sumbangan medan pasangan dari parameter bahan untuk

Supardi

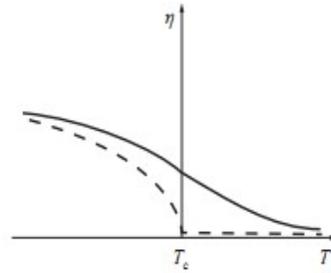
transisi fase. Pandanglah medan pasangan h dari parameter benahan skalar η yang menyebabkan energi bebas bertambah dengan suku $-\eta h$, kemudian energi bebas mengambil bentuk

$$G_h(P, T, \eta) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 - \eta h \quad (21)$$

Gambar (5) memperlihatkan energi bebas asimetrik di sekitar parameter benahan η . Perlu diketahui bahwa harga minimum energi bebas di atas T_c tidak berada pada $\eta = 0$. Sedangkan di bawah T_c harga minimum juga malahan tidak sama.



Gambar 5. Energi bebas asimetrik dibawah pengaruh medan luar



Gambar 6. Diagram fase η vs T dibawah pengaruh medan luar tertentu h , garis putus-putus bersesuaian dengan $h = 0$.

Dengan menggunakan syarat kesetimbangan $\partial G_h / \partial \eta = 0$, maka kita memiliki persamaan keadaan

$$2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 - h = 0 \quad (22)$$

Dengan h tertentu maka dapat diplot η sebagai fungsi T seperti pada gambar (6).

Kita juga dapat mengevaluasi suseptibilitas $\chi = (\partial \eta / \partial h)_{T, h \rightarrow 0}$, hasilnya adalah

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_c) + 12B\eta^2} \quad (23)$$

Pada $T > T_c$

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_c) + 12B\eta^2} \quad (24)$$

dan pada

$$\chi = \frac{1}{4a(T - T_c)} \quad (25)$$

Ketika $T \rightarrow T_c$, $\chi \rightarrow \infty$. Ini merupakan hukum Curie-Wiess.

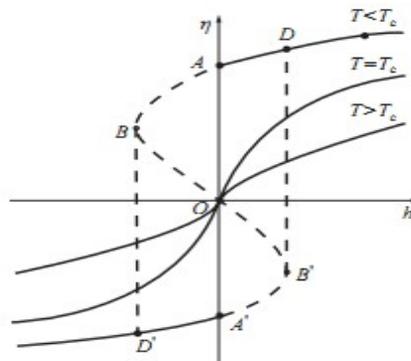
Dari gambar 7, garis solid menunjuk pada keadaan stabil sistem, sedangkan garis putus-putus

Supardi

menunjuk pada keadaan tak-stabil. Segmen A-B dan A'-B' dari kurva η vs h bersesuaian dengan keadaan metastabil. Segmen B-O dan B'-O menunjuk pada keadaan tak-stabil yang ditunjukkan dengan nilai negatif pada turunan keduanya $\partial G_h / \partial \eta < 0$ atau dengan susceptibilitas kebalikan

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial h}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \eta^2} \right)_{\eta=0} \quad (26)$$

Dari gambar (7), jika h divariasi maka parameter benahan dan energi sistem mengalami diskontinuitas antara keadaan-keadaan yang bersesuaian dengan titik-titik B-D' dan D-B'.



Gambar 7. Diagram fase η vs h dibawah medan luar tertentu.

3.2.2 Model Landau-Devonshire

Jika diasumsikan polarisasi spontan pada ferroelektrik mengarah pada arah tertentu, maka polarisasi dapat diambil sebagai parameter benahan skalar. Misal $B < 0$, tetapi untuk stabilitas dari fase suhu rendah, kita dapat mengekspansikan energi bebas hingga orde enam

$$G_h(P, T, \eta) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + D\eta^6 \quad (27)$$

dimana $D > 0$. Perlu dicatat bahwa koefisien $A = a(T - T_c)$ dijaga invarian, karena diasumsikan (27) hanya mengalami sedikit modifikasi dari (4). Sekarang T_c bukan suhu transisi. Syarat kesetimbangan $\partial G / \partial \eta = 0$ memberikan persamaan keadaan

$$2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 + 6D\eta^5 = 0 \quad (28)$$

Penyelesaian dari (28)

$$\eta = 0 \quad (29)$$

Supardi

$$\eta^2 = \frac{-B + [B^2 - 3aD(T - T_c)]^{1/2}}{3D} \quad (30)$$

dan

$$\eta^2 = \frac{-B - [B^2 - 3aD(T - T_c)]^{1/2}}{3D} \quad (31)$$

Syarat untuk (30) dan (31) yang memiliki akar-akar nyata memberikan limit atas dari suhu T_+

$$T_+ = T_c + \frac{B^2}{3aD} > T_c \quad (32)$$

Untuk $T < T_+$ dapat dibuktikan bahwa (30) adalah penyelesaian yang memberikan nilai minimum pada energibebas, tetapi untuk membentuk keadaan beraturan, maka (31) adalah tidak stabil atau meaningless.

Disini perlu ditegaskan bahwa T_+ bukan merupakan suhu transisi, meskipun (30) dapat merepresentasikan keadaan terpolarisasi metastabil. Kita dapat melihat apakah G lebih besar atau lebih kecil dari G_0 setelah (30) disubstitusikan ke (27). sebagai masalah nyata, apabila suhu transisi nyata $T = T_t$ ditentukan dari syarat $G - G_0 = 0$ maka akan memberikan

$$a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + D\eta^6 = 0 \quad (33)$$

Selanjutnya, dari syarat akar real diperoleh

$$T_t = T_c + \frac{B^2}{4aD} \quad (34)$$

yang kurang dari T_+ . Sekarang, kita memiliki tiga suhu khas yang dapat dinyatakan sebagai $T_+ > T_t > T_c$. T_t adalah suhu transisi fase. Pada suhu ini terdapat tiga minimum G : $\eta = 0$ dan $\eta = \pm(-B/2D)^{1/2}$.

Gambar 8 diperlihatkan grafik energi bebas versus suhu. Ketika $T > T_+$, maka hanya $\eta = 0$ yang bersesuaian dengan minimum energi bebas sehingga fase takberaturan stabil. Untuk $T_+ > T_t > T_c$ ada $\eta = 0$ dan $\eta \neq 0$ sebagai nilai kesetimbangan untuk G tetapi fase takberaturan masih lebih stabil dan fase beraturan berada pada metastabil. Pada $T = T_t$ dimana $G - G_0 = 0$ maka transisi fase orde pertama terjadi. Polarisasi berubah secara diskontinu dari nol ke harga tertentu

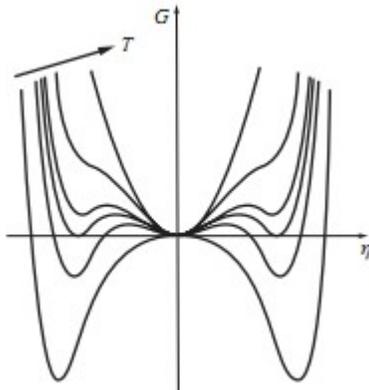
Supardi

$$\eta^2 = \frac{B}{2D} \quad (35)$$

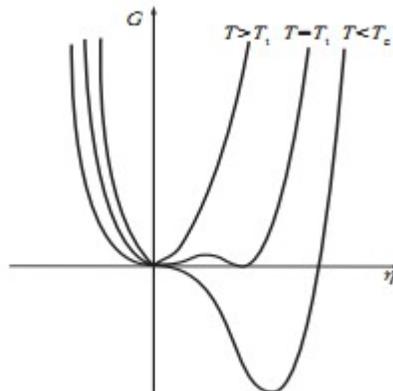
Perubahan entropi dapat dihitung

$$\Delta S = \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\partial G_0}{\partial T} = \frac{\alpha B}{2D} \quad (36)$$

yang juga berubah secara diskontinu. Jika T lebih rendah dari T_c maka fase takberaturan menjadi takstabil dan fase beraturan stabil. Akhirnya, pada $T = T_c$ untuk $\eta = 0, \partial G / \partial \eta = 0$ dan $\partial^2 G / \partial \eta^2 = 0$ sehingga $\eta = 0$ merupakan titik spinoidal. T_c bersesuaian dengan batas takstabil mutlak dari fase takberaturan dan $\eta = \pm (-2B/3D)^{1/2}$ adalah stabil sempurna.



Gambar 8. G vs η pada teori Landau-Devonshire



Gambar 9. G vs η pada teori Landau-de Gennes

3.2.3 Model Landau-de Gennes

De Gennes mengusulkan deskripsi fenomenologis berdasarkan pada teori Landau tentang transisi fase bahwa energi bebas seharusnya mengandung suku pangkat tiga

$$G(P, T, \eta) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 \quad (37)$$

dimana $C < 0$ dan $B > 0$. T_c mewakili suhu dari transisi fase orde kedua jika $C = 0$. Sekarang energi bebas G mengandung suku taknol η^3 . Fungsi ganjil η menjamin bahwa keadaan dengan nilai tak musnah dari η karena beberapa penjajaran molekul akan memiliki harga energi bebas yang berbeda bergantung pada arah penjajaran. Keadaan dengan parameter benahan η tidak sama dengan $-\eta$.

Syarat kesetimbangan $\partial G / \partial \eta = 0$ memberikan persamaan keadaan

Supardi

$$2a(T-T_c)\eta^2 + 3C\eta^3 + 4B\eta^6 = 0 \quad (38)$$

Penyelesaiannya adalah

$$\eta = \frac{-3C + [9C^2 - 32aB(T-T_c)]^{1/2}}{8B} \quad (39)$$

dan

$$\eta = \frac{-3C - [9C^2 - 32aB(T-T_c)]^{1/2}}{8B} \quad (40)$$

Untuk memenuhi syarat kar real, maka kita dapat mendefisikan limit suhu

$$T_+ = T_c + \frac{9c^2}{32aB} \quad (41)$$

Ketika $T > T_+$ maka hanya $\eta=0$ yang stabil. Jika $T < T_+$ maka terdapat minimum metastabil untuk $\eta \neq 0$.

Titik transisi fase orde pertama dapat diperoleh dari $G - G_0 = 0$

$$T_t = T_c + \frac{c^2}{4aB} < T_+ \quad (42)$$

Sistem memiliki dua minimum stabil pada $T = T_t$ yang bersesuaian dengan $\eta=0$ dan $\eta \neq 0$. Transisi fase sebenarnya terjadi pada suhu T_t dan terdapat lompatan parameter benahan pada T_t yang besarnya

$$\Delta\eta = \frac{-C}{2B} \quad (43)$$

Instabilitas mutlak muncul pada $T \leq T_c$. Disini $T = T_c$ merupakan titik spinoidal untuk $\eta=0$ karena $\partial^2 G / \partial \eta^2 = 0$. T_c merupakan limit ketakstabilan mutlak untuk fase simetri tinggi. Dengan mengambil syarat kesetimbangan (38) maka akan diperoleh $\eta = -3C/4B$ dari (39). Jadi kesimpulannya bawa kehadiran suku pangkat tiga dalam ekspansi energi bebas G membuat transisi fase orde pertama.

3.2.4 Kopling Parameter Benahan dengan Strain

Dalam transisi fase struktural, mungkin saja muncul interplay antara strain dengan parameter benahan. Interaksi dengan bentuk $\eta^2 \epsilon$ adalah reasonable untuk beberapa kasus sederhana dan kita dapat menambahkan bentuk ini sebagai representasi energi elastik pada energi bebas

Supardi

$$G = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + J\eta^2\epsilon + \frac{1}{2}K\epsilon^2 \quad (44)$$

dimana J adalah konstanta kopling dan K konstanta elastik. Semua diasumsikan independent terhadap suhu dekat T_c . Syarat minimum untuk energi bebas $\partial G / \partial \eta = 0$ memberikan

$$a(T - T_c) + 2B\eta^2 + J\epsilon = 0 \quad (45)$$

Persamaan keadaan untuk variabel ϵ dapat diperoleh yaitu

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{\eta, T} = J\eta^2 + K\epsilon \quad (46)$$

Untuk kasus dimana tidak ada stress luar yaitu $\sigma = 0$ kita memperoleh strain spontan dibawah suhu transisi T_c

$$\epsilon = -\frac{J\eta^2}{K}, \quad \eta^2 = -\frac{a(T - T_c)}{2B'} \quad \text{dan} \quad B' = B - \frac{J^2}{2K} \quad (47)$$

Ini berarti bahwa nilai kesetimbangan ϵ bergantung linier terhadap suhu

Suseptibilitas balik dapat diperoleh dengan mudah dari (46) yaitu

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{\sigma=0} = K + 2J\eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial \epsilon} \right)_{\sigma=0} \quad (48)$$

Dari sini kita dapat peroleh bahwa model (44) memberikan perubahan diskontinu pada titik transisi

$$\chi^{-1} = K \quad \text{untuk} \quad T > T_c \quad (49)$$

dan

$$\chi^{-1} = K - \frac{J^2}{2B} \quad \text{untuk} \quad T < T_c \quad (50)$$

Gambar (10) memperlihatkan ketergantungan suhu pada suseptibilitas untuk transisi orde kedua seperti digambarkan oleh energi bebas (44). Jelas terlihat bahwa terdapat lompatan pada T_c . Jika dikenalkan medan pasangan h pada parameter η dan medan tersebut didefinisikan oleh

$$h = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta} \right)_{\epsilon, T} = 2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 + 2J\eta\epsilon \quad (51)$$

Suseptibilitas baliknya adalah

$$\chi_{\eta}^{-1} = 2a(T - T_c) + 12B\eta^2 + 2J\epsilon \quad (52)$$

Dibawah T_c , η dan ϵ mengambil nilai kesetimbangan pada (47), maka

$$\chi_{\eta}^{-1} = 42a \frac{B}{B'} (T_c - T) \quad (53)$$

Supardi

Kita lihat bahwa suseptibilitas memenuhi persamaan Curie-Weiss. Dari hasil yang diperoleh, maka dapat difahami bahwa suseptibilitas yang bersesuaian dengan parameter η menyebar pada titik transisi T_c . sedangkan suseptibilitas yang bersesuaian dengan parameter ϵ tetap berhingga pada model (44).

Pernyataan di atas bersesuaian dengan situasi dimana kopling antara parameter benahan dengan strain lemah. Ungkapan (44) memberikan deskripsi tentang transisi fase orde kedua. Jika koplingnya kuat maka situasi menjadi berbeda. Sebenarnya, kita dapat mensubstitusi (47) ke (44) untuk ϵ , sehingga energi bebasnya menjadi

$$G = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B'\eta^4 \quad (54)$$

Pernyataan ini persis dengan energi bebas satu komponen pada pers. (9) kecuali ada substitusi $B \rightarrow B'$. Tidak ragu lagi bahwa $B > B' > 0$ dan transisi fase masih orde-kedua. Akan tetapi, ketika kopling cukup kuat sehingga $B' < B$ maka keadaan simetri tinggi tidak stabil dan suku berderajat lebih tinggi seperti $D\eta^6$ perlu dimasukkan ke dalam energi bebas. Jadi, kopling $\eta - \epsilon$ dapat mendrive transisi fase dari orde-kedua ke orde pertama.

3.2.5 Fungsi Rapat dan Teori Wakilan

Simetri kristal diturunkan oleh turunnya jumlah elemen simetri baik rotasi maupun translasi ketika melewati transisi fase struktural. Reduksi ini akan memunculkan struktur kristal baru. Analisis teori terdiri atas penyebutan semua tipe struktural yang mungkin yang dapat diperoleh dari kristal induk (*parent crystal*) sebagai hasil dari transisi fase serta penentuan seberapa group ruang simetri rendah terisi di dalam grup ruang fase awal.

Kita dapat memulainya dari fungsi rapat $\rho(\mathbf{r})$ untuk menjelaskan struktur kristal. Untuk konkritnya $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ adalah probabilitas ditemukan sejumlah elektron di dalam elemen volum $d\mathbf{r}$ di sekitar titik \mathbf{r} . Misalnya fase simetri tinggi mula-mula ditentukan oleh grup simetri G_0 dengan fungsi rapat $\rho_0(\mathbf{r})$ invarian. Di bawah, dekat dengan T_c fungsi rapat untuk fase simetri rendah menjadi

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (55)$$

dimana $\delta\rho$ adalah perubahan fungsi rapat untuk membentuk fase simetri rendah. Oleh karena keadaan berubah secara kontinu pada transisi orde kedua, maka simetri pada fase baru bisa menjadi rendah karena hilangnya bagian dari elemen simetri dan akan dijelaskan oleh grup G yang merupakan

Supardi

subgrup dari grup mula-mula G_0 , yakni $G \in G_0$

Metode analisis variasi simetri pada transisi fase orde kedua yang diusulkan oleh Landau didasarkan pada ekspansi fungsi rapat $\rho(\mathbf{r})$ atau $\delta\rho$ didalam set komplet fungsi basis ψ_i^v dari wakilan irreducible grup mula-mula G_0 ,

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} \sum_{v=1} \eta_i^v \psi_i^v \quad (56)$$

dimana v menandakan wakilan irreducible berbeda dan i fungsi basis IR yang sama. Biasanya setiap transisi fase orde dua berhubungan dengan hanya satu IR dan fungsi rapat dapat direduksi menjadi

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^d \eta_i \psi_i \quad (57)$$

dimana d menyatakan dimensi IR. η_i Adalah koefisien ekspansi yang bebas terhadap koordinat tetapi bervariasi terhadap tekanan P dan suhu T . Adalah reasonable untuk memandang set $\{\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_d\}$ sebagai vektor parameter benahan $\boldsymbol{\eta}$. Pada fase simetri tinggi $T > T_c$ semua $\eta_i = 0$, tetapi ketika $T < T_c$ setidaknya ada beberapa koefisien berharga taksama dengan nol. Karena fungsi rapat bervariasi kontinu pada titik transisi saat $T \rightarrow T_c$ maka koefisien η_i cenderung ke harga nol dan mungkin dianggap nol di dekat T_c . Arti fisis dari (57) adalah bahwa fase beraturan dibentuk oleh membekunya fluktuasi rapat struktur individual yang dicirikan oleh satu IR dari G .

3.2.6 Fungsional Energi Bebas

Karena transisi fase struktural didasarkan pada deskripsi fungsi rapat, maka fungsional energi bebas kristal dituliskan sebagai

$$G = G(P, T, \rho(\mathbf{r})) \quad (58)$$

Bentuk fungsional energi bebas ini dapat ditransformasi menurut IR seperti pada (57). Disini kita mengatur ψ_i dan membiarkan $\{\eta_i\}$ mentransformasi di bawah operasi G , maka

$$G = G(P, T, \{\eta_i\}) \quad (59)$$

dimana η_i dapat diperoleh dari syarat awal. Karena koefisien η_i dari fungsi basis responsible IR dapat didefinisikan sebagai parameter benahan multicomponen, maka jumlah komponen sama dengan dimensionalitas responsible IR. Ini jelas bahwa untuk $T \geq T_c, \delta\rho = 0$ maka semua $\eta_i = 0$. Ini merupakan fase simetri tinggi. Akan tetapi pada $T < T_c, \delta \neq 0$ maka paling tidak harus ada satu $\eta_i \neq 0$ dan fase simetri rendah muncul. Ketika T mendekati T_c maka $\delta \rightarrow 0, \eta_i \rightarrow 0$.

Supardi

G Dapat diekspansikan dalam pangkat $\{\eta_i\}$ didekat suhu kritis. Karena energi bebas kristal harus benar-benar independent terhadap pemilihan koordina, maka harus invarian terhadap transformasi sistem koordinat khususnya transformasi grup G . Jadi, ekspansi G dalam pangkat η_i dapat terkandung dalam setiap suku hanya sebuah kombinasi invarian η_i yang merupakan pangkat yang sesuai. Hal ini sesuai dengan konstruksi ekspansi polinomial energi bebas dalam pangkat parameter benahan multikomponen.

Jika dikenalkan definisi normalisasi sebagai

$$\eta_i = \eta \gamma_i, \quad \sum_i \gamma_i^2 = 1 \quad (60)$$

maka

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2 \quad (61)$$

Sekarang $\{\eta_i\}$ menggambarkan simetri keadaan-keadaan beraturan, sedangkan skala η adalah ukuran derajat keberaturan. Di atas T_c , $\eta=0$ sama dengan nol dan akan bertambah secara kontinu ketika T diturunkan hingga di bawah T_c . Ekspansi energi bebas hingga orde keempat diperoleh

$$G = G_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) \quad (62)$$

dimana $I_{\alpha}^{(3)}, I_{\alpha}^{(4)}$ adalah polinomial orde ketiga dan keempat yang dibentuk dari besaran γ_i , jumlahan seluruh α menunjukkan jumlah invarian independent yang dibentuk oleh γ_i . Jika dipandang suku utam saja, maka ekspansi (62) dapat ditulis kembali

$$G = G_0(P, T) + A(P, T) \sum_i \eta_i^2 = G_0 + A(P, T) \eta^2 \quad (63)$$

Minimisasi terhadap (63) $\partial G / \partial \eta = 0$ dan $\partial^2 G / \partial \eta^2 > 0$ terlihat bahwa pada $T > T_c$, koefisien suku orde kedua A harus positif sehingga harga kesetimbangan parameter η_i sama dengan nol. Pada $T < T_c$, A menjadi negatif dan keadaan beraturan terjadi paling tidak satu dari η_i bernilai taksama dengan nol.

3.2.7 Kriteria Landau

Skema umum teori Landau memungkinkan kita menemukan seluruh fase beraturan yang mungkin dari fase awal yang diberikan melalui transisi fase orde kedua. Analisis yang bersesuaian mereduksi konstruksi ekspansi energi bebas dalam pangkat parameter benahan yang ditransformasi

Supardi

menurut IR dari grup G , diikuti oleh minimisasi energi bebas untuk memperoleh keadaan stabil.

Landau sendiri mengusulkan dan menyelesaikan bentuk umum dari masalah yang mana pada grup IR mula-mula tidak dapat memunculkan transisi fase orde kedua. Secara implisit sudah dijelaskan sebelumnya bahwa kehadiran energi bebas dalam suku pangkat 3 menyebabkan transisi fase orde pertama tak dapat terelakkan. Oleh sebab itu kondisi yang membatasi daftar IR yang menggambarkan transisi fase orde kedua terdiri atas syarat-syarat yang mana IR tidak mengizinkan invarian orde ketiga. Sebenarnya, dari syarat titik transisi sendiri harus stabil, kita memiliki kriteria Landau

$$I_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) = 0 \quad (64)$$

atau dapat dikatakan bahwa tidak mungkin membangun invarian orde ketiga dan suku orde keempat harus positif. Penjelasan lebih detailnya sebagai berikut: pada $T = T_c^-, A(P, T_c) = 0$ sehingga suku orde kedua musnah. Energi bebas

$$G = G_0 + \eta^3 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) \quad (65)$$

Dari syarat kesetimbangan

$$3 I_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) C_{\alpha}(P, T) \eta^2 + 4 I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) B_{\alpha}(P, T) \eta^3 = 0 \quad (66)$$

Solusinya adalah

$$\eta = 0, \rightarrow G = G_0 \quad (67)$$

yang berhubungan dengan fase simetri tinggi dan

$$\eta = -\frac{3 I_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) C_{\alpha}(P, T)}{4 I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) B_{\alpha}(P, T)} \rightarrow G = G_0 - \frac{3^2 [I_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) C_{\alpha}(P, T)]^2}{4^2 [I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) B_{\alpha}(P, T)]^3} \quad (68)$$

mewakili fase simetri rendah. Kita harus mengasumsikan bahwa

$$B_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) > 0 \quad (69)$$

sebaliknya untuk

$$B_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) < 0 \rightarrow G > G_0$$

atau

$$B_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) = 0 \rightarrow G \rightarrow -\infty \quad (70)$$

Keduanya (69) dan (70) tidak reasonable, sehingga penyelesaiannya tidak stabil. Jadi jelas bahwa pada

$T = T_c^-, \eta \neq 0$ parameter benahan berubah dari 0 ke $-3 I_{\alpha}^{(3)} C_{\alpha} / 4 I_{\alpha} B_{\alpha}$ secara diskontinu. Transisi fase orde kedua tidak terjadi jika tidak $3 I_{\alpha}^{(3)} C_{\alpha} = 0$. Karena $C_{\alpha}(P, T) = 0$ bukan merupakan kasus

Supardi

umum, maka kita memerlukan (64) dipenuhi dan

$$G = G_0 + \eta^2 A(P, T) + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) I_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) \quad (71)$$

Jadi kita sampai pada dua kriteria Landau untuk transisi fase orde kedua. Pertama, grup G untuk fase simetri rendah merupakan subgrup dari grup G_0 mula-mula untuk fase simetri tinggi. Kedua, tidak ada invarian orde ketiga dalam fungsional energi bebas.

3.2.8 Kriteria Lifshitz

Teori Landau mengambil asumsi bahwa fase beraturan yang muncul dari transisi fase adalah homogen. Lifshitz menunjukkan bahwa terdapat fase takhomogen spasial yang terjadi, jika energi bebas mengandung derivatif parameter benahan terhadap koordinat. Invarian linier dalam derivatif tersebut disebut invarian Lifshitz.

Kita sudah belajar tentang situasi dimana keberaturan uniform di seluruh medium dimana η sama dimana-mana. Jika kita menganggap bahwa fluktuasi tremodinamik memainkan peranan penting, maka kita perlu mengenalkan rapat energi bebas Gibbs g yaitu

$$g = g(P, T, \eta_i(\mathbf{r}), \nabla \eta_i(\mathbf{r})) \quad (72)$$

Untuk tujuan penyederhanaan, maka hanya satu derivatif yang dilibatkan. Perlu diketahui bahwa $\eta_i(\mathbf{r})$ sekarang adalah besaran lokal. Energi bebas sistem adalah

$$G = \int g(P, T, \eta_i(\mathbf{r}), \nabla \eta_i(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (73)$$

Dalam ruang yang takhomogen, parameter benahan menjadi fungsi yang berubah lambat dalam ruang, sehingga energi bebas akan mengandung suku yang terdiri atas $\partial \eta_i / \partial x_p$ dan $\eta_i \partial \eta_j / \partial x_p$ dimana $i, j = 1, 2, 3, \dots, d$ dan $p = 1, 2, 3$ berturut adalah komponen beraturan dan ruang. Dalam pendekatan orde pertama, maka rapat energi bebas mengambil bentuk

$$\begin{aligned} g(P, T, \eta_i, \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p}) = & g_0(P, T, \eta_i) + \sum_{ip} U_{i,p}(P, T) \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ijp} V_{i,j,p}(P, T) \left[\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} + \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ijp} V_{i,j,p}(P, T) \left[\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right] + \dots \end{aligned} \quad (74)$$

dimana g_0 tidak mengandung derivatif parameter benahan. Koefisien ekspansi didefinisikan sebagai

Supardi

$$U_{ip}(P, T) = \frac{\partial G}{\partial(\partial\eta_i/\partial x_p)} \quad (75)$$

yang sama dengan nol, karena syarat kesetimbangan dan

$$V_{ijp}(P, T) = \frac{\partial^2 G}{\partial(\partial\eta_i/\partial\eta_j\partial x_p)} \quad (76)$$

Jelas bahwa

$$\int \left(\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} + \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right) dx_p \sim \eta_i \eta_j \quad (77)$$

yang dapat dimasukkan ke dalam suku pertam dari (74), sehingga energi bebas totalnya adalah

$$G = \int g d\mathbf{r} = \int g_0 d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{ijp} V_{i,j,p}(P, T) \int \left(\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right) d(\mathbf{r}) \quad (78)$$

Bentuk $(\eta_i \partial \eta_j / \partial x_p - \eta_j \partial \eta_i / \partial x_p)$ tidak dapat ditransformasi menjadi $\eta_i \eta_j$ setelah integrasi dan memainkan peranan penting di dalam struktur tak homogen.

Dari syarat stabilitas $\partial \eta_i / \partial x_p$ sebagai variabel bebas, maka

$$\frac{\delta G}{\delta(\partial \eta_j / \partial x_p)} = \sum_i V_{ijp} \eta_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, d) \quad (79)$$

Ini merupakan satu set persamaan linier: pada fase simetri rendah, $\eta_i(\mathbf{r})$ tidak semuanya nol, sehingga untuk $p(p=1,2,3)$ tertentu, maka matriks koefisien $V^{(p)} = \{V_{ijp}\}$ harus memenuhi

$$\det[V^{(p)}] = 0 \quad (80)$$

Oleh karena V_{ijp} merupakan fungsi P dan T , maka aksidental bahwa $\det[V^{(p)}] = 0$. Pada umumnya kita memerlukan

$$\sum_{ijp} V_{i,j,p}(P, T) \int dx_p \left[\eta_i \frac{\partial \eta_j}{\partial x_p} - \eta_j \frac{\partial \eta_i}{\partial x_p} \right] = 0 \quad (80)$$

Inilah yang disebut kriteri Lifshitz yang bermakna bahwa ketakberadaan invariansi Lifshitz adalah syarat untuk transisi fase antara dua fase homogen menjadi mungkin. Syarat Lifshitz juga disebut sebagai syarat homogen; syarat ini akan mengeliminasi kemungkinan transisi dari fase homogen suhu tinggi menjadi fase takhomogen suhu rendah.

Perlu dicatat bahwa (78) berhubungan dengan kenyataan bahwa G hanya diekspansi hingga derivatif pertama $\partial \eta / \partial x_p$ sehingga syarat Lifshitz tidak terlalu kaku. Salah satu contoh adalah rapat energi bebas Ginzburg-Landau

Supardi

$$g(P, T, \eta, \nabla \eta) = g_0(P, T, \eta) + K(\nabla \eta)^2 \quad (81)$$

dimana $K > 0$. Energi totalnya adalah

$$G = \int g(P, T, \eta, \nabla \eta) d\mathbf{r} \quad (82)$$

Minimisasi terhadap G akan diperoleh distribusi parameter benahan dan struktur domainnya.