

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 Bragg-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.

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.

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 tak sama 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 per unit 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 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 .

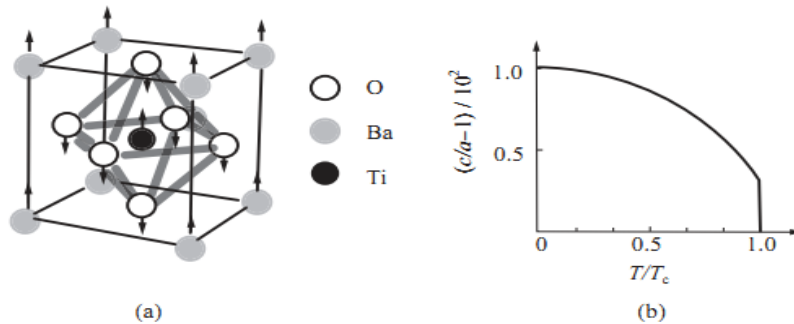


Illustration 1 Transisi fase orde pertama pada BaTiO_3 . c/a adalah rasio dari konstanta kisi

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*.

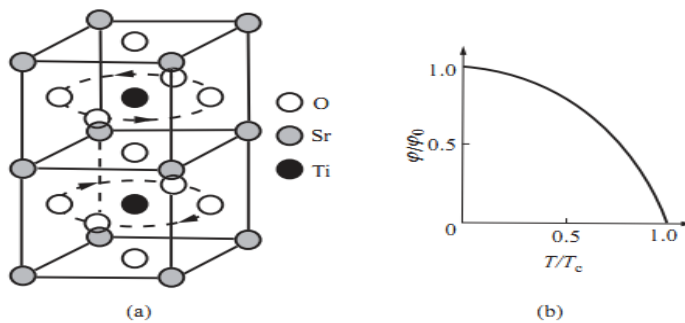


Illustration 2 Transisi fase orde kedua pada SrTiO_3 . ϕ adalah sudut kemiringan oktahedron oksigen.

Setiap parameter benahan, sebagai sebuah besaran fisis, dapat berupa skalar, vektor atau tensor atau *multicomponen*. Dari contoh pada gambar 1 dan gambar 2, parameter benahan berupa skalar yang ditunjukkan oleh $(c/a - 1)$ dan ϕ/ϕ_0 . Parameter benahan 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 benahan 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 benahan.

Tabel 1. Broken symmetry dan fase beraturan

Fase	Broken Symmetry	Parameter Benahan
crystal	Translasi dan rotasi	
nematic	rotasi	
smectik	Rotasi dan translasi 1D	
ferroelastik	inversi	
antiferroelastik	inversi	
ferromagnetik	Time reversal	
antiferromagnetik	Time reversal	
Superfluid	gauge	
superconductivity	gauge	

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

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j - H \cdot \sum_i S_j \quad (1)$$

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

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

dimana label x, y, z adalah sumbu kartesian dalam ruang spin dan medan eksternal diasumsikan mengarah ke sumbu- z . Untuk $J_A = 0$ 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 $J_A = 0$ 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 model ini dapat menjelaskan interaksi sistem dua-keadaan seperti transisi order-disorder pada alloy biner.

Transisi Fase Orde-Kedua

Landau memformulasikan prinsip dasar teori 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 bahan η atau $G \equiv G(P, T, \eta)$. Variabel η tidak dapat ditentukan sembarang seperti P dan T . 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 memicu 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 bahan 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 kuadrat 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

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

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 ekuivalen, 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

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

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.

Besaran Termodinamik

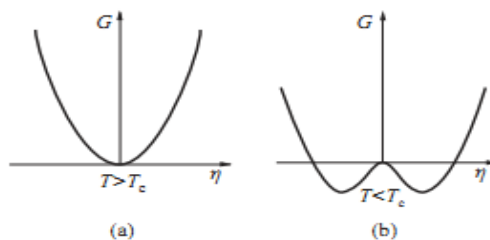


Illustration 3 Energi bebas sebagai fungsi parameter benahan di sekitar transisi fase orde kedua (a) $T > T_c$, (b) $T < T_c$

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, indek 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 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_{cB} dan T_{cZ} . 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.

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

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

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.

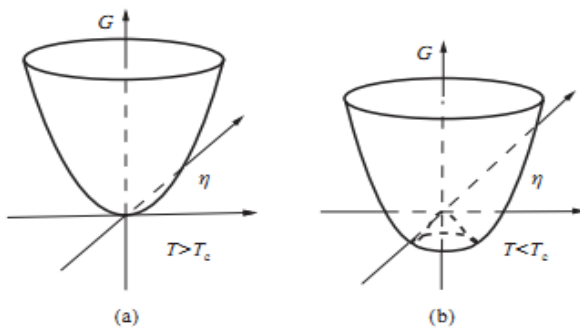


Illustration 4 Permukaan energi bebas untuk parameter benahan kompleks

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 benahan juga masih efektif.

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 dan strain

Menarik untuk dibahas tentang sumbangan medan pasangan dari parameter benahan untuk 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.

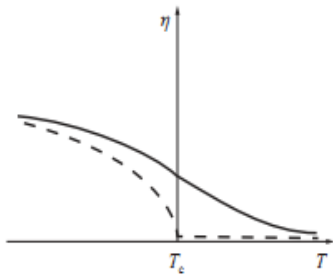


Illustration 5 Diagram fase η vs T dibawah pengaruh medan luar tertentu h , garis putus-putus bersesuaian dengan $h = 0$.

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 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'.

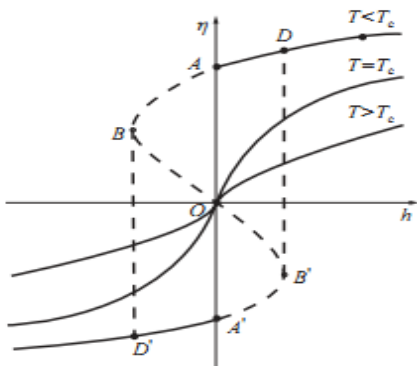


Illustration 6 Diagram fase vs T dibawah medan luar tertentu.

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)

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

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

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_Z

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

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

Disini perlu ditegaskan bahwa T_Z 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_Z . Sekarang, kita memiliki tiga suhu khas yang dapat dinyatakan sebagai $T_Z > T_t > T_c$. 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 $T > T_Z$, maka hanya $\eta = 0$ yang bersesuaian dengan minimum energi bebas sehingga fase takberaturan stabil. Untuk $T_Z > T_t > T_c$ 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

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

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.

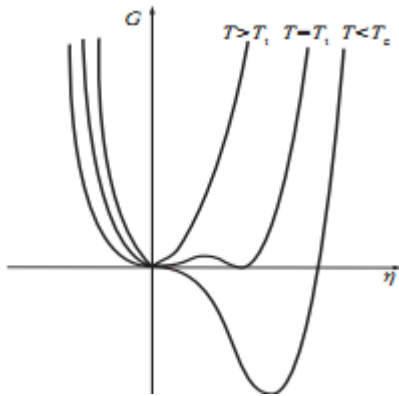


Illustration 7 G vs η pada teori Landau-de Gennes

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 bahan η tidak sama dengan $-\eta$.

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

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

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 mendefinisikan limit suhu

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

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

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

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

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 $T = T_c$. 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.

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

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

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

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

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

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

Kita lihat bahwa suseptibilitas memenuhi persamaan Curie-Weiss. Dari hasil yang diperoleh, maka dapat difahami bahwa suseptibilitas yang bersesuaian dengan parameter menyebar pada titik transisi T_c . sedangkan suseptibilitas yang bersesuaian dengan parameter 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.

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

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

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 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 $\rho(r)$ atau $\delta\rho$ dalam set komplet fungsi basis ψ_i^v dari wakilan irreducible grup mula-mula G_0 ,

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

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

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

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 bahan η . Pada fase simetri tinggi $T > T_c$ semua $\eta_i = 0$, tetapi ketika $T < T_c$ setidaknya ada beberapa koefisien berharga tak sama 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 .

Fungsional Energi Bebas

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

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

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 bahan multikomponen, maka jumlah komponen sama dengan dimensionalitas responsible IR. Ini jelas bahwa untuk $T > T_c, \delta\rho = 0$ 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 $\delta \rightarrow 0, \eta_i \rightarrow 0$.

G dapat diekspansikan dalam pangkat $\{\eta_i\}$ di dekat suhu kritis. Karena energi bebas kristal harus benar-benar independent terhadap pemilihan koordinat, 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 bahan multikomponen.

Jika dikenalkan definisi normalisasi sebagai

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

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 , jumlah 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.

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 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 mengijinkan 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 $T = T_c^A, A(P, T_c) = 0$ 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

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

Solusinya adalah

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

yang berhubungan dengan fase simetri tinggi dan

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

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

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 *gyaitu*

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

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

$$G = \int g(P, T, \eta_i(r), \nabla \eta_i(r)) dr \quad (73)$$

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 $\eta_i \partial \eta_i / \partial x_p$ 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

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

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

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

yang sama dengan nol, karena syarat kesetimbangan dan

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

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

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

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

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

Ini merupakan satu set persamaan linier: pada fase simetri rendah, $\eta_i(r)$ 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 hanya diekspansi hingga derivatif pertama $\eta/\partial x_p$ sehingga syarat Lifshitz tidak terlalu kaku. Salah satu contoh adalah rapat energi bebas Ginzburg-Landau

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

dimana $K > 0$. Energi totalnya adalah

$$G = \int g(P, T, \eta, \nabla\eta) dr \quad (82)$$

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