

Auswirkungen der Symmetrien auf physikalische Effekte

Teil 1 – Elektrische Polarisation

1. Elektrische Polarisation

In einem elektrisch nicht leitenden Körper – also in einem *Dielektrikum* – verschieben sich bekanntlich unter Einwirkung eines elektrischen Feldes die im Körper enthaltenen elektrischen Ladungen: Er wird *polarisiert*.

Zur Polarisation können drei Effekte beitragen:

- Die Verschiebung der Elektronenhüllen gegenüber den Atomkernen
- Die gegenseitige Verschiebung von Ionen
- Eine Orientierung bereits vorhandener molekularer Dipole

Beschrieben wird die Polarisation P eines Körpers unter Einwirkung einer elektrischen Feldstärke E als

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^e \vec{E}$$

χ^e ist die *dielektrische Suszeptibilität*. Sei beschreibt die Abweichung des Dielektrikums in seinem Verhalten von Vakuum. Die dielektrische Suszeptibilität ist im Fall des isotropen (richtungsunabhängigen) Körpers eine Zahl und im Fall des anisotropen Körpers ein Tensor 2. Stufe, also eine Matrix. Dieser Tensor χ^e

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{11}^e & \chi_{12}^e & \chi_{13}^e \\ \chi_{21}^e & \chi_{22}^e & \chi_{23}^e \\ \chi_{31}^e & \chi_{32}^e & \chi_{33}^e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

muss symmetrisch sein ($\chi_{ij}^e = \chi_{ji}^e$), da man auch bei einem anisotropen Körper dimensionslose Komponenten wie z.B. xy-Komponente (χ_{12}^e) und yx-Komponente (χ_{21}^e) vertauschen kann (vgl. stress/strain-tensor. Damit verbleiben 6 unabhängige Komponenten: Alle Elemente in bzw. oberhalb der Hauptdiagonale:

$$\begin{pmatrix} \chi_{11}^e & \chi_{12}^e & \chi_{13}^e \\ & \chi_{22}^e & \chi_{23}^e \\ & & \chi_{33}^e \end{pmatrix}$$

2. Spontane Polarisation

Aus der Proportionalität zwischen der \vec{P} und dem elektrischen Feld \vec{E} folgt, dass \vec{P} bei Wegnahme des Feldes wieder verschwindet. Allerdings gibt es Kristalle, die aufgrund ihrer Struktur auch ohne elektrisches Feld eine gewisse Polarisation aufweisen. Dies nennt man **spontane Polarisation**, doch welche Voraussetzungen müssen für eine solche spontane Polarisation erfüllt sein?

- *Zuallererst müssen die Verbindungen eine gewisse Ionizität beinhalten, damit zwischen den Atomen bzw. Ionen Dipolmomente auftreten. Damit scheidet eine rein kovalente Bindung (Elektronenpaarbindung zwischen gleichen Elementen z.B. H₂) aus.*

Nun erfüllt z.B. NaCl diese Bedingung, trotzdem lässt sich hier keine (globale) spontane Polarisation beobachten. Dies liegt in der hohen Symmetrie des (kubischen) NaCl-Kristalls begründet:

Ein kleines Volumenelement mit einem Na-Atom und einem Cl-Atom wird sehr wohl ein elektrisches Dipolmoment haben, aber durch das kubische Kristallsystem heben sich alle Dipolmomente einer Elementarzelle gegenseitig auf.

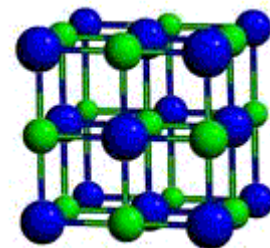


Abb.1 NaCl-Elementarzelle (konventionell)
<http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/ss1/>

- *Es muss eine ausgezeichnete polare Richtung geben*

Damit entfallen allerdings alle Kristallklassen mit einem Symmetriezentrum, sowie natürlich auch alle kubischen Kristallklassen. Dazu noch einige wie 222 (Inversion an x-, y- und z-Achse) und $\bar{4}$ (Rotoinversion um 90°) etc

Letztendlich bleiben folgende „polare“ oder „pyroelektrische Klassen“ übrig, in denen spontane Polarisation in zumindest eine Richtung möglich ist:

Tabelle 1: Kristallklassen mit Pyroelektrizitätⁱ

Punktgruppe	Von 0 verschiedene Komponenten der spontanen Polarisation	Richtung, in die spontane Polarisation erfolgen kann
1 (Einheitsmatrix)	P_1, P_2, P_3	jede Richtung
m (Spiegelung an z-Achse)	P_1, P_2	⊥ zur z-Achse (d.h. in der Spiegelebene)
2 (Drehung um z-Achse)	P_3	zur b-Achse (d.h. zur zweizähligen Drehachse)
mm2 3,3m 4,4mm 6,6mm	P_3	

In den Gruppen der letzten Zeile wird immer nur eine Drehung um die z-Achse oder Spiegelung der x-, oder y-Komponente bzw beider zusammen vollzogen, aber nie eine Inversion der z-Komponente, wodurch diese „ausgezeichnet“ ist und sich nicht verändert.

Genauere Informationen findet man auf

<http://lamp.tugraz.ac.at/~hadley/ss2/crystalphysics/crystalclasses/crystalclasses.html>

ⁱ W.Kleber: „Einführung in die Kristallographie“

Weitere Quellen:

<http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/>

Robert Newnham: „Properties of materials“

Manfred Böhm: „Symmetrien in Festkörpern“

Auswirkungen der Symmetrien auf physikalische Effekte

Teil 2 – Pyroelektrizität

Prinzipiell also sollte ein idealer Kristall, der eine spontane Polarisation aufweist, genau an den polaren Enden (gegeben durch die ausgezeichneten Richtungen von gewissen Kristallklassen, siehe Teil 1: „Spontane Polarisation“) eine elektrostatische Ladung anzeigen. Diese Ladung wird jedoch durch verschiedene Effekte (z.B. Adsorption geladener Partikel) kompensiert und lässt sich nicht so einfach feststellen.

Allerdings ist eine andere Eigenschaft messbar und zwar die Änderung der spontanen Polarisation und damit eine zusätzliche Verschiebung von Ladungen mit der Temperatur – **der pyroelektrische Effekt**:

$$\Delta \bar{P} = \bar{p} \Delta T \quad \text{bzw.} \quad p_i = \frac{\partial P_i}{\partial T}$$

Die pyroelektrischen Koeffizienten p_i beschreiben somit die Änderung eines Vektors mit der Änderung eines Skalars und stellen damit selbst einen Vektor dar. Dadurch wird auch verständlich, warum eine Kristallgruppe mit einem Symmetriezentrum keinen pyroelektrischen Effekt haben kann:

Neumann'sches Prinzip:

„Die Symmetrie der physikalischen Eigenschaften eines Kristalls, muss die Symmetrien der Punktgruppe des Kristalls enthalten.“

Besitzt mein Kristall nun ein Inversionszentrum, so lässt er sich durch Punktspiegelung erzeugen bzw ändert bei Punktspiegelung seine Form nicht. Dies muss nun auch für die physikalischen Eigenschaften des Kristalls gelten. Wende ich die Inversionsmatrix auf die pyroelektrischen Koeffizienten an, so dürfen sich diese nicht ändern:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_x \\ -p_y \\ -p_z \end{pmatrix} \doteq \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

Dies kann allerdings nur erfüllt sein, wenn alle Komponenten $p_i = 0$ sind, wodurch keine Änderung der Polarisation bei einer Temperaturveränderung stattfinden kann.

Es verschwinden alle Tensoren ungerader Stufe für Kristalle mit Inversionssymmetrie!

Nachweis des pyroelektrischen Effektsⁱ:

„Der zu untersuchende Kristall wird auf einem Metal-Löffel kurz in flüssige Luft getaucht. Sind Ladungen entstanden, haftet der Kristall anschließend am Löffel; in freier Atmosphäre (nicht durch Bodenluftströmungen beeinflusst, Anm.) kondensieren die Eispartikel so auf dem Kristall, dass sie Fäden in Richtung der elektrischen Feldlinien bilden.“

Zur quantitativen Bestimmung arbeitet man hauptsächlich mit elektrodynamischen Methoden nach Anwendung von Wärmeimpulsen.

Pyroelektrischer Sensor:

Am Bild ist ein Pyrosensor als Bewegungsmelder, bestehend aus zwei pyroelektrischen Kristallen zu sehen. Trifft Wärmestrahlung (Körper!) auf die Kristalle, ändert sich die Polarisation und dieser elektrischer Impuls wird verstärkt und ausgewertet.

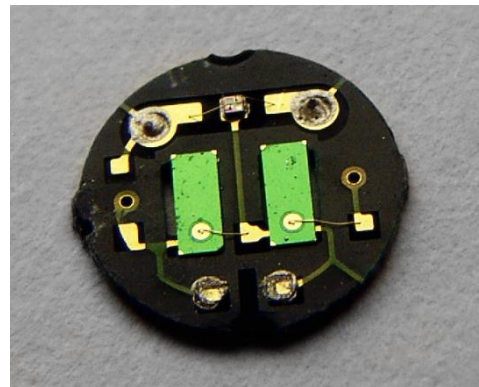


Abb.2 Pyroelektrischer Bewegungssensor
www.wikipedia.org

Tabelle 2: Einige pyroelektrische Kristallartenⁱ

Kristall	Kristallgitter	Kristallgruppe	Pyroelek. Koeffizient [As/(m ² K)]
Turmalin	Trigonal	3m	$3.8 \cdot 10^{-06}$
LiNbO ₃	Trigonal	3m	$0.083 \cdot 10^{-03}$
(Sr,Ba)NbO ₃	Trigonal	4mm	$< 3 \cdot 10^{-03}$

ⁱ W.Kleber: „Einführung in die Kristallographie“

Weitere Quellen:

<http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/>

Robert Newnham: „Properties of materials“

Manfred Böhm: „Symmetrien in Festkörpern“