

wir sagen: da N_s^t und $M_s^t = N_s^t + h_s^t$ Lösungen der Stoßgleichung sind, müssen $q\{N_s^t\}$ und $q\{N_s^t + h_s^t\}$ von x unabhängig sein; dann darf aber auch $q\{h_s^t\} = q\{N_s^t + h_s^t\} - q\{N_s^t\}$ nicht von x abhängen.

Setzen wir für h_s^t den Wert (17) ein, so erhalten wir für $q\{h_s^t\}$ einen Ausdruck der Form

$$(q_0 + q_1 x + \dots + q_p x^p) e^{\lambda x},$$

der offenbar nur dann x -unabhängig ist, wenn alle Koeffizienten verschwinden, woraus $q\{h_s^t\} = 0$ folgt.

Falls $\lambda = 0$ ist, kann man nicht so schließen. In diesem Fall ist ein Eigenvektor α der Matrix D zugleich ein Eigenvektor der Matrix $C = (c_{ss'}^t)$ (zum Eigenwert 0), wie man sofort sieht. Die Gl. (14) sagt dann aus: die Verteilung $N_s^t = N_s^t\{T\} + \alpha_s^t T^{-1}$ ist (genähert) stationär. Nun darf aber, wenn der Stoßmechanismus physikalisch vernünftig ist, nur eine thermische Verteilung stationär sein. (Der Stoßmechanismus muß jede Verteilung, die nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht, im Laufe der Zeit in ein solches Gleichgewicht überführen!) Es muß also

$$N_s^t\{T\} + \alpha_s^t T^{-1} = N_s^t\{T + \Delta T\} \quad (18)$$

sein; daraus folgt

$$\alpha_s^t = \text{const}/\omega_s^t. \quad (19)$$

Der Eigenvektor α ist somit — bis auf einen Normierungsfaktor — eindeutig bestimmt, also ist der Eigenwert $\lambda = 0$ der Matrix D nicht entartet.

Da ω_s^t in \mathfrak{f} symmetrisch ist, folgt aus (19) $\alpha_s^t = \alpha_s^{-t} \cdot v_s^t$ ist schief-symmetrisch in \mathfrak{f} , also muß gelten

$$q\{\alpha_s^t\} = 0.$$

Wir können somit sagen: Für jede spezielle Lösung h_s^t des Systems (11) verschwindet $q\{h_s^t\}$; also gilt dasselbe auch für die Überlagerung der speziellen Lösungen, die den Randbedingungen (10) genügt. Nach (9) ist

$$q\{M_s^t\} = q\{N_s^t\} + q\{h_s^t\}$$

und nach dem Gesagten offenbar

$$q\{M_s^t\} = q\{N_s^t\}. \quad (20)$$

Die Berechnung des Stromes liefert also (im Rahmen der benutzten Näherung) in unserer Theorie dasselbe Ergebnis wie in der PEIERLSSchen Theorie. Das gleiche gilt dann offenbar auch für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit.

Im Teil II dieser Arbeit wird das Leitfähigkeitsproblem bei sehr tiefen Temperaturen behandelt.

⁶ E. KAMKE, Differentialgleichungen — Lösungsmethoden und Lösungen I, Geest & Portig, Leipzig 1956.

Zur Theorie der Wärmeleitung in Isolatoren* II

Von HARRY PAUL

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Jena
(Z. Naturforsch. 14 a, 540—547 [1959]; eingegangen am 6. Dezember 1958)

Die vom Verf. früher entwickelte Theorie der Wärmeleitung wird für sehr tiefe Temperaturen diskutiert. Man gelangt für den Fall eines langen Zylinders zu einer Integralgleichung, die näherungsweise gelöst wird. Das Resultat stimmt mit dem 1938 von CASIMIR gegebenen überein; allerdings kann — im Gegensatz zu CASIMIR — nur den Punkten des Zylinders eine Temperatur zugeschrieben werden, die sich in Kontakt mit den Wärmebädern befinden. Für eine flache Dose (Dicke D) ist für $T \rightarrow 0$ die Wärmeleitfähigkeit λ proportional zu $D T^3$, wenn man von den Stößen der Phononen untereinander absieht. Bei Berücksichtigung der Stöße in 1. Näherung wird λ um einen $D^2 T^8$ proportionalen Term vermindert.

Bekanntlich divergiert in der PEIERLSSchen Theorie der Wärmeleitung für Isolatoren die Wärmeleitfähigkeit λ , wenn die Anharmonizität des Gitterpotentials verschwindet. Wie ist die unendlich große Wärmeleitfähigkeit in Wahrheit zu verstehen?

Wir weisen darauf hin, daß die PEIERLSSche Rech-

nung (vgl. etwa LEIBFRIED¹) auf der ausdrücklichen Voraussetzung

$$|n_s^t(\mathbf{r})| \ll N_s^t\{T(\mathbf{r})\} \quad (1)$$

beruht. $[n_s^t(\mathbf{r})]$ beschreibt die Abweichung von der thermischen Verteilung nach (I, 3.6)**.]

* Gekürzte Fassung der Jenaer Dissertation 1958.

¹ G. LEIBFRIED, Handb. d. Physik VII/1, 290 [1955].

** Mit I versehene Formelnummern beziehen sich auf den Teil I dieser Arbeit².



Um den Grenzübergang zu verschwindend kleinen kubischen Termen in (I, 1.1) zu studieren, setzen wir

$$\Phi_{kk'}^{\mathfrak{g}\mathfrak{g}'} = \varepsilon \psi_{kk'}^{\mathfrak{g}\mathfrak{g}'} \quad (\varepsilon > 0) \quad (2)$$

mit von ε unabhängigem $\psi_{kk'}^{\mathfrak{g}\mathfrak{g}'}$. Aus der Stoßgleichung (I, 1.9) folgt dann im eindimensionalen Fall

$$n_s^{\mathfrak{f}} = \frac{\mu_s^{\mathfrak{f}}(T)}{\varepsilon^2} \frac{dT}{dx}, \quad (3)$$

wobei $\mu_s^{\mathfrak{f}}(T)$ von ε nicht abhängt.

Aus (1) und (3) schließen wir sofort

$$|\mu_s^{\mathfrak{f}}(T)| \varepsilon^{-2} \left| \frac{dT}{dx} \right| \ll N_s^{\mathfrak{f}}\{T\}. \quad (4)$$

Wenn wir T fest lassen und den Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$ vornehmen, ist (4) nur möglich für $dT/dx \rightarrow 0$; oder, anders ausgedrückt, für sehr kleine ε kann man im Rahmen der PEIERLSSchen Theorie nur sehr kleine Temperaturgradienten verstehen; für $\varepsilon = 0$ (harmonisches Potential) ist kein stationärer, von Null verschiedener Temperaturgradient mehr möglich.

Dieses Ergebnis ist anschaulich sofort klar: Für sehr kleine Werte von ε gibt es nur sehr wenig Stöße, wenn wir nur kleine Abweichungen vom thermischen Mittelwert zulassen; daher können die Stöße auch nur einem sehr kleinen Konvektionsstrom die Waage halten, d. h. nur die Stationarität eines sehr kleinen Temperaturgradienten bewirken. Für $\varepsilon = 0$ finden überhaupt keine Stöße mehr statt; der allein mögliche stationäre Temperaturgradient hat den Wert Null. Die Aussage $\lambda = \infty$ darf aber hier nicht so verstanden werden, als ob ein anfänglich in einem bestimmten Raumbereich vorhandener Temperaturgradient sich unendlich rasch ausgleichen würde. Streichen wir nämlich in der Gleichung (I, 1.9) $\dot{N}_s^{\mathfrak{f}}|_{\text{Stoß}}$, so entsteht für den eindimensionalen Fall:

$$\frac{\partial N_s^{\mathfrak{f}}}{\partial t} + v_s^{\mathfrak{f}} \frac{\partial N_s^{\mathfrak{f}}}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

$$(v_s^{\mathfrak{f}} = x\text{-Komponente von } \mathfrak{h}_s^{\mathfrak{f}}).$$

Als Lösung kann man sofort aufschreiben

$$N_s^{\mathfrak{f}} = f_s^{\mathfrak{f}}(x - v_s^{\mathfrak{f}} t)$$

mit willkürlichen Funktionen $f_s^{\mathfrak{f}}$. Zur Zeit $t = 0$ liege bei $x = 0$ eine gegenüber der Umgebung erhöhte

Temperatur vor; die Funktionen $f_s^{\mathfrak{f}}(y)$ mögen also bei $y = 0$ ein Maximum besitzen. Die zeitliche Veränderung vollzieht sich nun offenbar so, daß die Phononen einfach von der Stelle $x = 0$ wegfiegen; zur Zeit $t > 0$ haben wir dann bei $\tilde{x} = v_s^{\mathfrak{f}} t$ eine maximale Dichte von Phononen \mathfrak{f}, s . Es ist evident, daß am Ort \tilde{x} (zur Zeit t) mehr Phononen der Sorte \mathfrak{f}, s als der Sorte $-\mathfrak{f}, s$ vorhanden sind: die letzteren sind (wegen $v_s^{-\mathfrak{f}} = -v_s^{\mathfrak{f}}$) aus einem Bereich tieferer Temperatur hergekommen. Daher kann man der Stelle \tilde{x} keine Temperatur mehr zuordnen, denn auf jeden Fall muß für das thermische Gleichgewicht $N_s^{\mathfrak{f}} = N_s^{-\mathfrak{f}}$ gelten. Die anfänglich bei $x = 0$ konzentrierte Energie kann offenbar nur mit endlicher Geschwindigkeit zerstreut werden, nämlich mit der Geschwindigkeit der Phononen, die für $|\mathfrak{f}| \rightarrow 0$ mit der Schallgeschwindigkeit zusammenfällt.

Das Unendlichwerden von λ ist somit eher als ein Hinweis darauf anzusehen, daß sich für $\varepsilon \rightarrow 0$ die PEIERLSSche Temperaturkonzeption nicht mehr aufrechterhalten läßt. Ganz analog kann man auch für den Fall sehr tiefer Temperaturen argumentieren, bei dem ja auch die Stöße eine immer geringere Rolle spielen: Die mit der PEIERLSSchen Theorie verständlichen Temperaturgradienten gehen für $T \rightarrow 0$ ebenfalls (u. zw. exponentiell) gegen 0.

In I² wurde nun — im Anschluß an Ideen von LEBOWITZ und BERGMANN^{3,4} — eine Theorie vorgeschlagen, die von vornherein darauf verzichtet, den Punkten im Innern des betrachteten Kristalls, in dem ein Wärmetransport stattfindet, eine Temperatur zuzuschreiben. Mit ihrer Hilfe soll nun die Wärmeleitung in einem langen Zylinder studiert werden.

§ 1. Wärmeleitung in einem Zylinder bei sehr tiefen Temperaturen

Es werde ein Zylinder der Länge L betrachtet. In Richtung der Zylinderachse werde die Koordinate z gezählt. Bei $z = 0$ werde durch ein äußeres Wärmebad die Temperatur T_1 , bei $z = L$ durch ein anderes Wärmebad die Temperatur T_2 aufrechterhalten. Wir denken an den Fall sehr tiefer Temperaturen; dann können wir die Stöße vernachlässigen. Wir idealisieren

$$\omega_s^{\mathfrak{f}} = c_s |\mathfrak{f}|. \quad (1)$$

² H. PAUL, Z. Naturforschg. **14 a**, 535 [1959]; voranstehende Arbeit.

³ P. G. BERGMANN u. J. L. LEBOWITZ, Phys. Rev. **99**, 578 [1955].

⁴ J. L. LEBOWITZ u. P. G. BERGMANN, Ann. Physics **1**, 1 [1957].

Entsprechend den in I, § 2, entwickelten Gedanken muß im stationären Fall für die Besetzungszahlen der Phononen gelten

$$\begin{aligned} N_s^t(0) &= N_s^t\{T_1\} \quad \text{für } v_s^t > 0, \\ N_s^t(L) &= N_s^t\{T_2\} \quad \text{für } v_s^t < 0 \\ (v_s^t &= z\text{-Komponente von } \mathbf{v}_s^t). \end{aligned} \quad (2)$$

Diesen Sachverhalt kann man folgendermaßen interpretieren: Man kann sich vorstellen, daß die Wand bei $z=0$ bzw. $z=L$ wie ein schwarzer (akustischer) Strahler der Temperatur T_1 bzw. T_2 Phononen emittiert. In der Tat kann man leicht ausrechnen, daß die (auf die Volumeneinheit bezogene) Zahl Z der Phononen \mathbf{f} , s , deren Wellenzahlvektor \mathbf{f} betragsmäßig dem Intervall $(K, K+dK)$ angehört und richtungsmäßig im Raumwinkelement $d\Omega$ liegt, gegeben ist durch

$$Z = \frac{K^2 dK d\Omega}{(2\pi)^3} N_s^t. \quad (3)$$

Wir weisen darauf hin, daß die eigentlich erlaubten Wellenzahlvektoren \mathbf{f} innerhalb eines endlichen Volumens im \mathbf{f} -Raum liegen. Für sehr tiefe Temperaturen klingt N_s^t aber mit wachsendem $|\mathbf{f}|$ sehr rasch (exponentiell) ab, so daß wir für die Rechnung auf eine Beschränkung des Wertes von $|\mathbf{f}|$ und ω_s^t verzichten können.

Damit läßt sich mühelos die Energie bestimmen, die im thermischen Gleichgewicht (Temperatur T) durch ein Flächenelement df in der Zeiteinheit in Richtung ϑ gegen die Flächennormale in das Raumwinkelement $d\Omega$ strömt, und die herrührt von Phononen beliebiger Polarisierung, deren Frequenz $\omega/2\pi$ zwischen ν und $\nu+d\nu$ liegt:

$$dE = \left(\sum_s \frac{1}{c_s^2} \right) h \nu^3 (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \cos \vartheta \, d\nu \, df \, d\Omega. \quad (4)$$

Wenn wir also in unserem Zylinder ein Flächenelement ins Auge fassen, das dicht vor einem Deckel (Temperatur T_j ; $j=1, 2$) — parallel zu ihm — liegt, so kann df ersetzt werden durch ein strahlendes Flächenelement mit dem spektralen Emissionsvermögen

$$I_\nu = \left(\sum_s \frac{1}{c_s^2} \right) h \nu^3 / (e^{h\nu/kT} - 1). \quad (5)$$

Wir haben uns weiterhin vorzustellen, daß die Zylinderdeckel die auftreffenden Phononen restlos absorbieren; denn nach I, § 2, können die Phononen ungehindert aus dem System in das Reservoir tre-

ten, d. h. sie werden vom Reservoir „verschluckt“, wenn sie die Grenzfläche zwischen System und Reservoir erreichen.

Von den Flächenelementen des Zylindermantels steht keineswegs fest, daß sie als schwarze Strahler angesehen werden dürfen. Wir machen lediglich die mathematisch einfachste Annahme, daß die Mantelfläche alle ankommenden Phononen absorbiert und nach dem LAMBERTSchen Cosinusetz reemittiert: Die von einem Wanelement df während dt in Richtung ϑ gegen die Flächennormale in das Raumwinkelement $d\Omega$ abgestrahlte Energie, die von Phononen mit einer Frequenz aus dem Intervall $(\nu, \nu+d\nu)$ herrührt, soll gegeben sein durch

$$dE = \left(\sum_s \frac{1}{c_s^2} \right) h \varphi^\nu(z) \cos \vartheta \, d\nu \, df \, d\Omega \, dt. \quad (6)$$

(Die „Quellstärke“ φ^ν hängt wegen der Zylindersymmetrie im stationären Zustand nur von der Koordinate z ab.) Die Wand soll weiterhin nur zu einer (diffusen) Reflexion Anlaß geben, jedoch nicht in der Lage sein, die Frequenz der Phononen zu ändern. Das heißt — wir wollen von jetzt ab nur an Phononen denken, deren Frequenz zwischen ν und $\nu+d\nu$ liegt —, die auf df in der Zeiteinheit auftreffende Energie muß gleich der Energie sein, die df in der Zeiteinheit emittiert. (Die Wand kann ja Phononen weder zusätzlich liefern noch verschlucken.)

Wir wollen die Energie, die von der „Stelle“ $z_0 \dots z_0 + dz_0$ (damit meinen wir das Flächenelement, das durch die Ebenen $z = z_0$ und $z = z_0 + dz_0$ aus dem Zylindermantel herausgeschnitten wird) in der Zeiteinheit abgestrahlt wird, wenn dort die „Quellstärke“ $\varphi^\nu(z_0)$ vorliegt, und auf die „Stelle“ $z \dots z + dz$ auftrifft, mit

$$\varphi^\nu(z_0) G(z; z_0) \, d\nu \, dz \, dz_0 \quad (7)$$

bezeichnen (dz_0 und dz seien positiv).

Die Funktion G , die offenbar nur durch die Geometrie (Form und Größe des Zylinderquerschnitts) bestimmt ist, hat die folgenden Eigenschaften:

- a) $G(z; z_0) > 0$,
- b) $G(z; z_0) = G(z_0; z)$,
- c) $G(z; z_0) = G(z - z_0)$.

a) ist per def. klar, b) drückt die Reziprozitätsbeziehung aus (man kann Quelle und Beobachtungsort vertauschen), c) schließlich bringt die Translationsinvarianz zum Ausdruck (wenn man Quelle und Beobachtungsort um die gleiche Strecke verschiebt, ändert sich an den Energieverhältnissen

nichts). Wir wollen uns hier auf keine bestimmte Form des Zylinderquerschnittes und damit auf keine bestimmte Funktion $G(z; z_0)$ festlegen. Wir weisen nur darauf hin, daß $G(z; z_0)$ für $|z - z_0| \rightarrow \infty$ wie $|z - z_0|^{-4}$ gegen 0 geht, wie man leicht nachrechnet. Zur mathematischen Formulierung der oben angeführten Energiebilanz benutzen wir mit BERMAN⁵ die aus der Theorie der Hohlraumstrahlung bekannte

$$\begin{aligned}\varphi^\nu(z) &= \varphi_1^\nu \equiv \nu^3 (e^{h\nu/kT_1} - 1)^{-1} \quad \text{für} \quad -\infty < z \leq 0, \\ \varphi^\nu(z) &= \varphi_2^\nu \equiv \nu^3 (e^{h\nu/kT_2} - 1)^{-1} \quad \text{für} \quad L \leq z < \infty.\end{aligned}\quad (9)$$

Die von der „Stelle“ $z_0 \dots z_0 + dz_0$ ($0 < z_0 < L$) in der Zeiteinheit emittierte Energie ist dann die Energie, die auf den gesamten Zylindermantel auftrifft:

$$\varphi^\nu(z_0) d\nu dz_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(z - z_0) dz = c \varphi^\nu(z_0) d\nu dz_0 \quad (10) \quad \text{mit} \quad c = \int_{-\infty}^{\infty} G(x) dx. \quad (11)$$

Die von der „Stelle“ $z_0 \dots z_0 + dz_0$ in der Zeiteinheit absorbierte Energie ist [unter Beachtung von (9)]

$$d\nu dz_0 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^\nu(z) G(z - z_0) dz = d\nu dz_0 \left\{ \varphi_1^\nu \int_{-\infty}^0 G(z - z_0) dz + \int_0^L \varphi^\nu(z) G(z - z_0) dz + \varphi_2^\nu \int_L^{\infty} G(z - z_0) dz \right\}. \quad (12)$$

Die Forderung der Gleichheit der beiden Energieposten (10) und (12) führt offenbar auf die Integralgleichung

$$\varphi_1^\nu \int_{-\infty}^0 G(z - z_0) dz + \varphi_2^\nu \int_L^{\infty} G(z - z_0) dz + \int_0^L \varphi^\nu(z) G(z - z_0) dz - c \varphi^\nu(z_0) = 0 \quad (0 \leq z_0 \leq L). \quad (13)$$

Es handelt sich um eine FREDHOLMSche Integralgleichung zweiter Art, die bekanntlich dann eindeutig lösbar ist, wenn die zugehörige homogene Integralgleichung nur die triviale Lösung $\varphi^\nu \equiv 0$ hat (vgl. etwa SCHMEIDLER⁶). Das ist hier in der Tat der Fall:

Die homogene Integralgleichung lautet

$$\int_0^L \varphi^\nu(z) G(z - z_0) dz = c \varphi^\nu(z_0). \quad (14)$$

Angenommen, es gäbe eine Lösung $\varphi^\nu(z) = \varphi(z)$, die nicht identisch verschwinde. Wir können dann annehmen, daß $\varphi(z)$ stellenweise positiv ist [andernfalls nehmen wir $-\varphi(z)$]. Bei $z = z_1$ nehme φ seinen maximalen Wert an:

$$\varphi(z) \leq \varphi(z_1) \quad \text{für} \quad 0 \leq z \leq L \quad (15)$$

mit $0 < \varphi(z_1)$.

Aus (15) folgt wegen (8 a) sofort

$$\int_0^L \varphi(z) G(z - z_1) dz \leq \varphi(z_1) \int_0^L G(z - z_1) dz. \quad (16)$$

Nun ist [ebenfalls wegen (8 a)]

$$\int_0^L G(z - z_1) dz < \int_{-\infty}^{\infty} G(z - z_1) dz = c. \quad (17)$$

Beachtet man außerdem (14), so erhält man aus (16)

$$c \varphi(z_1) < c \varphi(z_1) \quad \cap \quad c < c,$$

was nicht sein kann; also gibt es außer der trivialen Lösung $\varphi \equiv 0$ keine Lösung von (14).

Wenn wir Phononen aller möglichen Frequenzen ins Auge fassen, haben wir (13) als System (nichtgekoppelter) Integralgleichungen (jeder Wert ν entspricht einer Integralgleichung) aufzufassen. Wir wollen zeigen, daß die Vorstellung einer Wandtemperatur mit diesem System nicht verträglich ist.

Könnte man nämlich überall von einer Wandtemperatur $T(z)$ sprechen, so müßte sich (13) durch den Ansatz

$$\varphi^\nu(z) = \nu^3 (e^{h\nu/kT(z)} - 1)^{-1} \quad (18)$$

befriedigen lassen. Das ist aber nicht möglich: Man

⁵ R. BERMAN, F. E. SIMON u. J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 171 [1953].

⁶ W. SCHMEIDLER, Integralgleichungen mit Anwendungen in Physik und Technik I, Geest & Portig, Leipzig 1955, S. 269.

gehe mit dem Ansatz (18) in (13) ein; die entstehende Gleichung soll eine Identität in ν darstellen;

wenn man in jedem Glied eine Potenzreihenentwicklung vornimmt:

$$\nu^3 (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} = \nu^2 \sum_{n=0}^{\infty} \beta_n \nu^n T^{1-n} = \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \left\{ \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^3 + \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^4 + \dots \right\}, \quad (19)$$

so muß die aus der linken Seite von (13) entstehende Potenzreihe in ν identisch verschwinden. Es müssen daher die Gleichungen

$$c T^{1-n}(z_0) = \int_0^L T^{1-n}(z) G(z-z_0) dz + T_1^{1-n} \int_{-\infty}^0 G(z-z_0) dz + T_2^{1-n} \int_L^{\infty} G(z-z_0) dz \quad (20)$$

(für alle n mit $\beta_n \neq 0$, also im besonderen für $n=0, 1, 2$) bestehen.

Für $n=1$ folgt aus (20) die bekannte Relation $c = \int_{-\infty}^{\infty} G(z-z_0) dz$.

Durch Multiplikation mit T_1^{1-n} entsteht daraus

$$c T_1^{1-n} = \int_0^L T_1^{1-n} G(z-z_0) dz + T_1^{1-n} \int_{-\infty}^0 G(z-z_0) dz + T_1^{1-n} \int_L^{\infty} G(z-z_0) dz. \quad (21)$$

Subtrahiert man diese Gleichung von (20), so ergibt sich

$$c S_n(z_0) = \int_0^L S_n(z) G(z-z_0) dz + \alpha_n \int_L^{\infty} G(z-z_0) dz, \quad (22)$$

mit

$$S_n(z) = T^{1-n}(z) - T_1^{1-n}, \quad \alpha_n = T_2^{1-n} - T_1^{1-n}. \quad (23)$$

Da wir $T_2 \neq T_1$ voraussetzen, ist $\alpha_n \neq 0$ für $n \neq 1$. Wir schreiben (22) für $n=0$ und $n=2$ auf:

$$\begin{aligned} c S_0(z_0) &= \int_0^L S_0(z) G(z-z_0) dz + \alpha_0 \int_L^{\infty} G(z-z_0) dz, \\ c S_2(z_0) &= \int_0^L S_2(z) G(z-z_0) dz + \alpha_2 \int_L^{\infty} G(z-z_0) dz. \end{aligned} \quad (22')$$

Wir multiplizieren die erste Zeile mit α_2 , die zweite mit α_0 und erhalten durch Subtraktion

$$c \{ \alpha_2 S_0(z_0) - \alpha_0 S_2(z_0) \} = \int_0^L \{ \alpha_2 S_0(z) - \alpha_0 S_2(z) \} G(z-z_0) dz. \quad (24)$$

Diese Gleichung besagt aber nichts anderes, als daß $\alpha_2 S_0(z) - \alpha_0 S_2(z)$ eine Lösung der homogenen Integralgleichung (14) ist. Nach dem oben Gesagten muß daher gelten

$$\alpha_2 S_0(z) - \alpha_0 S_2(z) = 0; \quad (25)$$

nach (23) heißt das: $T(z)$ genügt einer quadratischen Gleichung, ist also nur zweier Werte fähig. $T(z)$ kann aber nicht springen: Man setze in (20) $n=0$; die rechte Seite ist offenbar eine stetige Funktion in z_0 auch dann, wenn $T(z)$ Sprungstellen besitzt; also muß auch die linke Seite, nämlich $T(z_0)$, stetig sein.

Also gibt es für $T(z)$ nur die eine Möglichkeit

$$T(z) = T_0 \quad (T_0 \text{ unabhängig von } z). \quad (26)$$

Das kann aber nicht sein.

Unser eigentliches Ziel geht dahin, den gesamten in Richtung der Zylinderachse fließenden Wärmestrom Q zu berechnen. Wir sind somit gar nicht an den einzelnen „Quellstärken“ $\varphi^\nu(z)$, die sich auf Phononen bestimmter Frequenz beziehen, interessiert, sondern vielmehr an der „Gesamtquellstärke“

$$\Phi(z) = \int_0^{\infty} \varphi^\nu(z) d\nu.$$

Aus (13) erhält man durch Integration über ν

$$c \Phi(z_0) = \int_0^L \Phi(z) G(z-z_0) dz \quad (27)$$

$$+ \Phi_1 \int_{-\infty}^0 G(z-z_0) dz + \Phi_2 \int_L^{\infty} G(z-z_0) dz$$

$$\text{mit} \quad \Phi_j = \frac{\pi^4}{15} \left(\frac{k}{h} \right)^4 T_j^4 \quad (j=1, 2).$$

Zur Lösung von (27) gehen wir von der Tatsache aus, daß die zugehörige homogene Integralgleichung durch jede lineare Funktion $\hat{\Phi}(z) = \alpha + \beta z$ befriedigt wird. Wir werden annehmen können, daß für große L

$$\tilde{\Phi}(z) = \Phi_1 + \delta z = \Phi_2 + \delta(z-L) \quad (28)$$

mit

$$\delta = \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{L} = \frac{\pi^4}{15} \left(\frac{k}{h} \right)^4 \frac{T_2^4 - T_1^4}{L} \approx \frac{4\pi^4}{15} \left(\frac{k}{h} \right)^4 T_1^3 \left(\frac{\Delta T}{L} \right) \quad (\Delta T = T_2 - T_1)$$

eine brauchbare Näherungslösung von (27) darstellt. Wenn man die Funktion $G(z)$ idealisiert

$$\begin{aligned} G(z) &> 0 \quad \text{für} \quad -a < z < a, \\ G(z) &= 0 \quad \text{sonst,} \end{aligned} \quad (29)$$

kann man exakt zeigen, daß die Abschätzung

$$|\tilde{\Phi}(z) - \Phi(z)| < \delta a \quad (0 \leq z \leq L) \quad (30)$$

gilt, wobei $\Phi(z)$ die exakte Lösung von (27) sei. (Wir setzen δ als positiv voraus.)

Für den gesamten Energiestrom durch den Zylinderquerschnitt bei z' kann man den Ausdruck

$$Q(z') = \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^0 dx_0 \{ \Phi(x_0 + z') - \Phi(x + z') \} G(x - x_0) \quad (31)$$

angeben, oder, da $Q(z')$ von z' nicht abhängt,

$$Q(z') = \frac{1}{L} \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^0 dx_0 \int_0^L dz' \{ \Phi(x_0 + z') - \Phi(x + z') \} G(x - x_0). \quad (32)$$

Aus (29), (30) und (32) folgt leicht die Abschätzung (\tilde{Q} sei der mit $\tilde{\Phi}$ gebildete Energiestrom)

$$|\tilde{Q} - Q| < \frac{\delta}{L} h \quad (33)$$

(h eine von ΔT und L unabhängige Konstante).

Wir begehen somit durch Verwendung der Nä-

herungslösung $\tilde{\Phi}$ bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einen Fehler der Ordnung L^{-1} , der also für $L \rightarrow \infty$ beliebig klein wird.

Aus (28) und (31) erkennt man, daß \tilde{Q} proportional zu T_1^3 ist; daraus folgt das CASIMIRSche⁷ T^3 -Gesetz für die Wärmeleitfähigkeit. Wir bemerken, daß wir jeder Stelle z eine Quasitemperatur $\hat{T}(z)$ zuordnen können: Wir setzen die ausgestrahlte Gesamtenergie gleich der Energie, die ein schwarzer Strahler der Temperatur $\hat{T}(z)$ emittieren würde. Damit ergibt sich aus (28)

$$\hat{T}^4(z) = T_1^4 + \frac{T_2^4 - T_1^4}{L} z \approx T_1^4 + 4 T_1^3 \frac{\Delta T}{L} z. \quad (34)$$

Das ist die von BERMAN⁵ benutzte Formel, die für $\Delta T \rightarrow 0$ der CASIMIRSchen Vorstellung eines linearen Temperaturverlaufes entspricht. BERMAN und CASIMIR sind allerdings der Meinung, daß $\hat{T}(z)$ eine (im thermodynamischen Sinne) exakte Temperatur darstellt. Diese Meinung ist aber für die Berechnung des Gesamtstroms der Energie (und damit von λ) unwesentlich, so daß unsere Theorie die von CASIMIR erhaltenen rechnerischen Resultate bestätigt.

Wie CASIMIR⁷ gezeigt hat, hängt λ sehr wesentlich von der Geometrie des untersuchten Körpers ab; für einen Kreiszylinder (Radius R) beispielsweise ergibt sich

$$\lambda = \frac{16 \pi^6 k^4}{45 h^3} \left(\sum_s \frac{1}{c_s^2} \right) R T^3.$$

λ ist daher keine reine Materialeigenschaft mehr und fällt somit aus dem Rahmen der klassischen Thermodynamik heraus. Das gleiche gilt für die in den nächsten Abschnitten berechnete „Wärmeleitfähigkeit“.

§ 2. Wärmeleitung ohne Wandeinflüsse

Bei einer sehr flachen zylindrischen Dose fällt die vom Zylindermantel emittierte Strahlung gegenüber der von den Zylinderdeckeln ausgehenden Strahlung nicht ins Gewicht, mit anderen Worten, die (diffuse) Reflexion der Phononen (§ 1) spielt nur noch eine unbedeutende Rolle. Gibt es auch jetzt noch einen Wärmewiderstand?

Wir idealisieren zunächst die sehr flache Dose durch eine unendlich ausgedehnte planparallele Platte. Wie im vorigen Paragraphen setzen wir voraus, daß keine Stöße stattfinden. Das bedeutet entweder die Beschränkung auf sehr tiefe Temperaturen

⁷ H. G. B. CASIMIR, Physica 5, 495 [1938].

oder die Annahme eines exakt harmonischen Gitterpotentials. Somit gelangt also alle von der einen Grenzfläche emittierte Energie ohne Verluste auf die andere Grenzfläche. Dasselbe gilt aber auch für den Fall eines Zylinders beliebiger Länge, dessen Mantelfläche die Phononen nach den Gesetzen der Kristallakustik reflektiert, so daß die nun folgende Behandlung der planparallelen Platte das Problem eines Zylinders mit spiegelndem Mantel mit umfaßt.

Wir legen die x -Achse unseres Koordinatensystems in die Richtung der Plattennormale. Bei $x=0$ werde die Temperatur T_1 , bei $x=L$ die Temperatur T_2 aufrechterhalten. Die Stoßgleichung (I, 1.9) reduziert sich wegen $\dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}=0$ auf die einfache Gleichung

$$\partial N_s^t / \partial x = 0. \quad (1)$$

Auf Grund der Randbedingungen (I, 2.3) muß daher gelten:

$$\begin{aligned} N_s^t(x) &= N_s^t\{T_1\} \quad \text{für } v_s^t > 0, \\ N_s^t(x) &= N_s^t\{T_2\} \quad \text{für } v_s^t < 0 \end{aligned} \quad (2)$$

($v_s^t = x$ -Komponente von \mathfrak{v}_s^t).

Unter der vereinfachenden Annahme

$$\omega_s^t = c_s |\mathfrak{f}| \quad (3)$$

berechnet man den Wärmestrom für $T \rightarrow 0$ zu

$$q = - \left(\sum_s \frac{1}{c_s^2} \right) \frac{\pi^2 k^4}{30 \hbar^3} T_1^3 \Delta T, \quad (4)$$

was auf

$$\lambda = \left(\sum_s \frac{1}{c_s^2} \right) \frac{\pi^2 k^4}{30 \hbar^3} T_1^3 L \quad (5)$$

führt.

Für $T \rightarrow \infty$ (hier muß man offenbar an ein Gitter mit exakt harmonischem Potential denken) ergibt sich

$$q = - \left(\sum_s c_s \right) \frac{\pi}{24} \frac{k}{a^3} \Delta T \quad (a \text{ Gitterkonstante}) \quad (6)$$

und daraus

$$\lambda = \left(\sum_s c_s \right) \frac{\pi}{24} \frac{k}{a^3} L. \quad (7)$$

Vergleicht man das CASIMIRSche⁷ Resultat mit Gl. (5), so erkennt man den eigentlichen Beitrag der diffusen Reflexion zum Wärmewiderstand: Die diffuse Reflexion führt – bei tiefen Temperaturen – dazu, die störende Proportionalität der Wärmeleitfähigkeit mit L [Gl. (5)] aufzuheben. Das T^3 -Gesetz für die Wärmeleitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen ist dagegen eine alleinige Folge der Statistik.

§ 3. Berücksichtigung der Stöße

Es soll im Falle tiefer Temperaturen der bisher immer vernachlässigte Einfluß der Stöße der Phononen miteinander studiert werden. Wir behandeln wieder das eindimensionale Wärmeleitungsproblem und nehmen in nullter Näherung an, daß überhaupt keine Stöße stattfinden:

$$\begin{aligned} \dot{N}_s^t(x) &= N_s^t\{T_1\} \quad \text{für } v_s^t > 0, \\ \dot{N}_s^t(x) &= N_s^t\{T_2\} \quad \text{für } v_s^t < 0. \end{aligned} \quad (1)$$

In erster Näherung setzen wir für $\dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}$ den Wert $\dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0$ ein, der zur Verteilung \dot{N}_s^t (also zur nullten Näherung) gehört. Schreiben wir

$$\dot{N}_s^t(x) = \dot{N}_s^t(x) + h_s^t(x), \quad (2)$$

so ergibt sich für $h_s^t(x)$ wegen $d\dot{N}_s^t/dx=0$ die Dgl.

$$v_s^t \frac{dh_s^t}{dx} = \dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0. \quad (3)$$

$\dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0$ ist unabhängig von x , da die Verteilung (1) räumlich konstant ist.

Die Randbedingungen für h_s^t sind offenbar

$$\begin{aligned} h_s^t(0) &= 0 \quad \text{für } v_s^t > 0, \\ h_s^t(L) &= 0 \quad \text{für } v_s^t < 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Als Lösung von (3) hat man daher

$$\begin{aligned} v_s^t h_s^t &= x \dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0 \quad \text{für } v_s^t > 0, \\ v_s^t h_s^t &= (x-L) \dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0 \quad \text{für } v_s^t < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Der Beitrag q^h der Zusatzglieder h_s^t in (2) zum Energiestrom (genauer zur x -Komponente der Energiestromdichte) ist

$$\begin{aligned} q^h &= - \frac{L}{V} \sum_{\substack{\mathfrak{f}_s \\ v_s^t < 0}} \hbar \omega_s^t \dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0 \\ &= \frac{L}{V} \sum_{\substack{\mathfrak{f}_s \\ v_s^t > 0}} \hbar \omega_s^t \dot{N}_s^t|_{\text{Stoß}}^0. \end{aligned} \quad (6)$$

Unter den idealisierenden Annahmen:

$$\omega_s^t = c_s |\mathfrak{f}|, \quad (7)$$

$$|\Phi_{ss's''}^{tt't''}|^2 = f \delta_P^{t+t'+t''} \omega_s^t \omega_{s'}^{t'} \omega_{s''}^{t''}, \quad (8)$$

(vgl. LEIBFRIED⁸) und bei Vernachlässigung der Umklapp-Prozesse kann man (durch geschickte Substitu-

⁸ G. LEIBFRIED u. E. SCHLÖMANN, Nachr. Göttinger Akad. 2 a, 71 [1954].

tion der Integrationsvariablen) die T_1 -Abhängigkeit der in ein Integral umgeschriebenen Summe (6) berechnen:

$$q^h = \gamma L T_1^8 \Delta T \quad (9)$$

(γ genähert unabhängig von L , T_1 und ΔT).

Der daraus resultierende Zusatzterm zur Wärmeleitfähigkeit (2.5) ist offenbar

$$\lambda^h = -\gamma L^2 T_1^8. \quad (10)$$

Wenn man q^h geschickt in der Form

$$q^h = \frac{1}{2} \frac{L}{V} \sum_{ts} \hbar \omega_s^t \epsilon_s^t \dot{N}_s^t \Big|_{\text{Stoß}}^0$$

$$\text{mit} \quad \epsilon_s^t = \begin{cases} +1 & \text{für } v_s^t > 0, \\ -1 & \text{für } v_s^t < 0 \end{cases} \quad (11)$$

schreibt, kann man sich leicht davon überzeugen, daß γ positiv ist. Die Stöße bewirken also tatsächlich einen Wärmewiderstand.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. HEBER, Jena, für wertvolle kritische Hinweise sowie Herrn Dr. G. HELMIS, Berlin, für eine anregende Diskussion. Herrn Prof. Dr. K. SCHUSTER gilt mein Dank für die Möglichkeit, an seinem Institut die vorliegende Arbeit anfertigen zu können.

Theoretische Behandlung des Einflusses sterischer Effekte auf die Reaktivität aliphatischer Verbindungen I

Von FRIEDRICH BECKER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Z. Naturforsch. 14 a, 547—556 [1959]; eingegangen am 30. September 1958)

DAS VON IVANOFF UND MAGAT 1950 entwickelte Verfahren zur theoretischen Behandlung des Einflusses sterischer Entropieeffekte auf die Reaktivität wird durch Einführung der sterischen Verteilungsfunktion nach PITZER verbessert und in seinem Anwendungsbereich erweitert. Es gelingt auf diese Weise, zwei Arten von sterischen Struktureinflüssen näherungsweise quantitativ zu erfassen: 1. Herabsetzungen des Häufigkeitsfaktors der ARRHENIUSschen Gleichung durch Einschränkung der inneren Beweglichkeit infolge des Raumbedarfs des Reaktionspartners und 2. Erhöhungen der Aktivierungsenergie durch Zunahme der intramolekularen Abstoßungskräfte bei der Ausbildung des Übergangszustandes bimolekularer Reaktionen.

Während experimentell in zahlreichen Untersuchungen der Nachweis für die Wirksamkeit sterischer Einflüsse auf die Reaktivität aliphatischer Verbindungen erbracht werden konnte, fehlt es bisher an einer theoretischen Methode von allgemeiner Anwendbarkeit, die es erlaubt, solche Effekte in möglichst einfacher Weise vorauszusagen.

Eine 1950 von IVANOFF UND MAGAT¹ veröffentlichte Arbeit geht von dem offenbar allgemeingültigen Gedanken aus, daß die sterischen Effekte bei einer bimolekularen Reaktion



ihren Ursprung im Raumbedarf des Reaktionspartners B haben, der bei der Bildung des Übergangszustandes AB^* die innere Beweglichkeit des Ausgangsmoleküls A einschränkt. Gewisse Bezirke, in welche die Substituenten von A im Ausgangszustand durch innere Rotation um einfache C—C-Bindungen gelangen können, werden daher im Übergangszustand AB^* infolge starker Abstoßungskräfte unzugänglich. IVANOFF UND MAGAT entwickelten ein

einfaches Verfahren, um diese Rotationseinschränkung quantitativ zu erfassen, indem sie von jedem Freiheitsgrad der inneren Rotation um einfache C—C-Bindungen nur die 3 durch ein Energieminimum ausgezeichneten Stellungen („Konformationen“) berücksichtigten, und abzählten, welcher Bruchteil der Konformationen des Moleküls A bei der Bildung des Übergangszustandes AB^* nicht mehr eingenommen werden kann. Vergleicht man zwei unter denselben Bedingungen ablaufende Reaktionen miteinander, die sich nur durch eine Veränderung in der Struktur von A unterscheiden, so verhalten sich ihre Geschwindigkeitskonstanten wie die Bruchteile der jeweils „erlaubten“ Konformationen im Übergangszustand.

Da der sterische Effekt des Reaktionspartners bei dieser Betrachtungsweise nur in einer Rotations-einschränkung bestehen kann, dürfen für einen Vergleich mit dem Experiment nur solche Reaktionen

¹ N. IVANOFF U. M. MAGAT, J. Chim. Physique 47, 914 [1950]; E. BAUER U. M. MAGAT, ebenda 47, 922 [1950].