Stabilität von Vielteilchensystemen bei äußeren Störungen:

I. Ableitung von Momentenungleichungen

Richard Lenk

Institut für Physik der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1556—1561 [1966]; eingegangen am 1. April 1966)

As a consequence of the Second Law of Thermodynamics the imaginary parts of linear response functions are positive definite for positive frequencies. Resulting from this fact inequalities based on the fluctuation dissipation theorem are derived for the moments of these imaginary parts and of the related correlation functions. Moments without physical meaning have been eliminated.

In der voranstehenden Arbeit [1] hat der Verfasser gezeigt, wie aus der Extremaleigenschaft des thermodynamischen Gleichgewichtszustands, im Grunde also aus der Aussage des zweiten Hauptsatzes, daß die Entropie im Gleichgewicht ihren maximalen Wert annimmt, allgemeine Ungleichungen durch Betrachtung von Ähnlichkeitstransformationen abgeleitet werden können. Aus der gleichen Grundtatsache, nämlich dem Anwachsen der Entropie bei irreversiblen Prozessen, werden in der vorliegenden Arbeit weitere Stabilitätsbedingungen gefolgert. An Stelle relativ formaler Ähnlichkeitstransformationen werden aber nun Nichtgleichgewichtszustände physikalisch dadurch erzeugt, daß das System äußeren Störungen ausgesetzt wird.

Wichtigste Grundlage der Arbeit ist das 1951 von Callen und Welton [2] bewiesene allgemeine Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT). Dieses verknüpft in einfacher Weise den Imaginärteil einer frequenzabhängigen Suszeptibilität (linear response function), die die Reaktion des Systems auf schwache äußere Störungen vollständig beschreibt, mit der Fourier-Transformierten einer zugeordneten zeitabhängigen Korrelationsfunktion für Fluktuationen im Gleichgewicht. Den engen Zusammenhang zwischen dem Verhalten des Systems in Nichtgleichgewichtszuständen unter dem Einfluß von Störungen und den Schwankungen im Gleichgewicht erkannte wohl als erster 1931 Onsager [3], der auf diesen Überlegungen aufbauend die Symmetrie der kinetischen Koeffizientenmatrix in der Thermodynamik irreversibler Prozesse bewies. Dabei waren die zunächst betrachteten Vorgänge solche mit lokalem thermischen Gleichgewicht, also mit thermodynamischen Methoden beschreibbare. Das FDT formuliert den Zusammenhang zwischen Fluktuationen und Transportgrößen völlig allgemein, ohne jeden Bezug auf thermodynamische Beschreibbarkeit.

Die verallgemeinerten Suszeptibilitäten beschreiben u. a. die Dissipation von Energie, d. h. die Übertragung von über die äußere Störung zugeführter Energie auf die inneren Freiheitsgrade des Systems, also ihre Umwandlung in Wärme. Der zweite Hauptsatz fordert, daß diese Energie bei beliebigen Frequenzen der Störung positiv ist. Anderenfalls ließe sich sofort ein perpetuum mobile II. Art konstruieren. Daraus folgt, daß die Imaginärteile der verallgemeinerten Suszeptibilitäten bei positiven Frequenzen positiv sind. Diese bekannte Eigenschaft wird in der vorliegenden Arbeit durch Anwendung der Schwartzschen Ungleichung zur Aufstellung von Momentenungleichungen benutzt. Dabei ist entscheidend, daß physikalisch bedeutungslose Momente aus diesen Ungleichungen eliminiert werden können.

In einer weiteren Arbeit * werden die hier abgeleiteten allgemeinen Ungleichungen auf den Fall longitudinaler Störungen angewendet. Es ergeben sich dann Aussagen über Dichteschwankungen und die mit diesen eng zusammenhängende Paarverteilung des Systems. Von besonderem Interesse ist dabei die Sonderstellung der Coulomb-Plasmen.

1. Suszeptibilitäten und Korrelationsfunktionen

In diesem Abschnitt wird nur ein kurzer Überblick über die grundlegenden Begriffsbildungen und Zusammenhänge gegeben. Diese werden jeweils für den Quantenfall formuliert. Der Grenzübergang $\hbar \to 0$

[1] R. Lenk, Z. Naturforschg. **21 a**, 1547 [1966].
[2] H. B. Callen u. T. R. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 [1951].
[3] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].
* R. Lenk, Z. Naturforschg. **21 a**, 1562 [1966].

kann dann in den Ergebnissen durchgeführt werden. Eine ausführlichere Darstellung ist bei LANDAU und LIFSCHITZ [4] zu finden.

Es sei x eine physikalische Größe, deren Mittelwert $\langle x \rangle$ (erforderlichenfalls durch entsprechende Neudefinition von x) im ungestörten Zustand verschwindet. $\langle x \rangle$ ist der Mittelwert über die statistische Gesamtheit, im Grenzfall $T=0$ der Erwartungswert für den Grundzustand. Auf das System soll eine äußere Störung wirken, die entsprechend

$$H_{\text{gest}} = H - x\, f(t) \tag{1}$$

durch einen Zusatzterm im HAMILTON-Operator beschrieben werden kann. $f(t)$ ist die als Funktion der Zeit vorgegebene „Störkraft", die an der Größe x „angreift". H ist der exakte HAMILTON-Operator des ungestörten Systems.

Für schwache Störungen genügt die lineare Näherung

$$\bar{x}(t) = \int \mathrm{d}t'\, \alpha(t')\, f(t-t'),$$
$$\bar{x}(\omega) = \alpha(\omega)\, f(\omega)\,; \tag{2}$$

$\bar{x}$ ist der Mittelwert für das gestörte System. $\alpha(t)$ bzw. $\alpha(\omega)$ ist die lineare Responsefunktion oder verallgemeinerte Suszeptibilität. In der Frequenzdarstellung gilt

$$f^*(\omega) = f(-\omega), \quad \alpha^*(\omega) = \alpha(-\omega), \tag{3}$$

da $f(t)$ und $\bar{x}(t)$ reell sind. Der Realteil α' von $\alpha(\omega)$ ist danach eine gerade, der Imaginärteil α'' eine ungerade Frequenzfunktion. Daraus folgt $\alpha''(0)=0$, wenn eine Singularität von α bei $\omega=0$ ausgeschlossen werden kann. Das ist im allgemeinen der Fall.

Aus der Kausalitätsforderung $\alpha(t)=0$ für $t<0$ folgt die Regularität von $\alpha(\omega)$ in der oberen komplexen ω-Halbebene. Dies führt in bekannter Weise zu den KRAMERS–KRONIG-Dispersionsrelationen, insbesondere

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi}\, \mathcal{P}\!\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega'\, \alpha''(\omega')}{\omega'-\omega} = \frac{2}{\pi}\, \mathcal{P}\!\int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega'\, \omega'\, \alpha''(\omega')}{\omega'^2-\omega^2}\,. \tag{4}$$

Daraus folgt

$$\alpha_0 \equiv \alpha(0) = \alpha'(0) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega\, \alpha''}{\omega} \tag{5}$$

als mögliche Darstellung der statischen Suszeptibilität. Ein harmonischer Oszillator der Eigenfrequenz ω_0 hat für α' einen zu $(\omega_0^2-\omega^2)^{-1}$ proportionalen Verlauf, wie zum Beispiel in [5] für den analogen Fall des Brechungsindex ausgeführt wird. Nach (4) liegt bei einem beliebigen System eine einfache Überlagerung solcher Oszillatorterme vor. Die Gewichte $\omega\,\alpha''$ werden daher (bis auf einen Normierungsfaktor) als Oszillatorstärken bezeichnet.

Bestimmt man $\alpha(\omega)$, indem man den Einfluß der Störung $-x\,f(t)$ durch Störungsrechnung erster Ordnung erfaßt, so erhält man

$$\hbar\,\alpha'' = \int \mathrm{d}t\, e^{i\omega t} \langle \tfrac{1}{2}\, [x(t), x(0)]_{-} \rangle \tag{6}$$

als exakte Gleichung. $x(t)$ ist der zur Größe x gehörige Operator in HEISENBERG-Darstellung.

Über die Störung wird dem System eine Energie ΔE zugeführt. Beschränkt man sich auf Störungen, die für $t \to \mp\infty$ verschwinden, so stimmt die gesamte Änderung von E mit der von $E - x\,f(t)$ überein, so daß

$$\Delta E = \int \mathrm{d}t\, \overline{\frac{\mathrm{d}H_{\text{gest}}}{\mathrm{d}t}} = \int \mathrm{d}t\, \overline{\frac{\partial H_{\text{gest}}}{\partial t}} = -\int \mathrm{d}t\, \bar{x}(t)\, \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} \tag{7}$$

gilt. Der Übergang zur FOURIER-Darstellung liefert

$$\Delta E = -\int \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\, i\,\omega\,\alpha(\omega)\,|f(\omega)|^2 = \int \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\,\omega\,\alpha''\,|f(\omega)|^2. \tag{8}$$

Nun hat das System nach Abschalten der Störung wieder die gleichen äußeren Parameter wie vorher, so daß ΔE die Bedeutung der insgesamt dissipierten Energie hat. Der zweite Hauptsatz fordert, daß diese Energie stets positiv ist. Daher muß

$$\alpha'' > 0 \quad \text{für} \quad \omega > 0 \tag{9}$$

erfüllt sein. Natürlich braucht (9) nicht zu gelten für Systeme, die sich schon vor Einwirkung der Störung nicht im Gleichgewicht befanden, zum Beispiel für metastabile Zustände (Laser). Die Richtigkeit von (9) wird am Ende dieses Abschnitts bewiesen. Eine entsprechende Überlegung findet sich bei KADANOFF und MARTIN [6].

Die Fluktuationen von x im ungestörten System um den Mittelwert $\langle x \rangle = 0$ können durch zeitliche Korrelationsfunktionen näher charakterisiert wer-

[4] L. D. LANDAU u. E. M. LIFSCHITZ, Statistische Physik, Moskau 1964.

[5] W. MACKE, Wellen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, Leipzig 1958.

[6] L. P. KADANOFF u. P. C. MARTIN, Ann. Phys. New York **24**, 419 [1963].

den. Für ein klassisches System ist $\langle x(t)x(0)\rangle$ die geeignete Definition der Autokorrelationsfunktion. Dabei entwickelt sich $x(t)$ aus $x(0)$ nach den mechanischen Bewegungsgleichungen. Im quantenmechanischen Fall liefert

$$\Phi(t) = \langle \tfrac{1}{2}[x(t), x(0)]_+ \rangle = \langle \tfrac{1}{2}[x(0), x(-t)]_+ \rangle \quad (10)$$

eine reelle Korrelationsfunktion bei hermitischem x. Im zweiten Gleichheitszeichen ist die Symmetrie des Systems gegenüber Zeitranslationen benutzt. Aus (10) folgen für Φ die Eigenschaften

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \Phi(-t) &&= \Phi^*(t),\\ \Phi(\omega) &= \Phi(-\omega) &&= \Phi^*(\omega). \end{aligned} \quad (11)$$

Das Schwankungsquadrat der Größe x kann nach

$$\langle x^2\rangle = \Phi(t=0) = \int \frac{d\omega}{2\pi}\,\Phi(\omega) \quad (12)$$

aus der FOURIER-Transformierten der Korrelationsfunktion berechnet werden.

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem [2] (FDT) vermittelt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen $\Phi(\omega)$ (Plusvertauschung) und $\hbar\,\alpha''(\omega)$ (Minusvertauschung) bei Mittelung über eine kanonische oder großkanonische Verteilung. Es gilt

$$\boxed{\Phi(\omega) = \hbar\,\alpha''\coth\left(\frac{\hbar\,\omega}{k_B T}\right) = \frac{2\,\alpha''}{\omega}\,\varepsilon(\omega, T) \cong \frac{2\,\alpha''}{\omega}\,k_B T} \quad (13)$$

mit dem angegebenen klassischen Grenzfall. $\varepsilon(\omega, T)$ ist die mittlere Energie eines harmonischen Oszillators der Frequenz ω bei der Temperatur T. k_B ist die BOLTZMANN-Konstante.

Mit (13) ist $\alpha''(\omega) > 0$ für $\omega > 0$ bewiesen, wenn

$$\Phi(\omega) > 0, \quad \omega \text{ beliebig} \quad (14)$$

bewiesen werden kann, denn für $\omega > 0$ ist auch $\coth(..) > 0$. Nun kann $\Phi(\omega)$ bei kanonischer Mittelung mit Hilfe der Eigenzustände $|n\rangle$ bzw. $|m\rangle$ von H in der Form

$$\begin{aligned} 2\,\Phi(\omega)\, e^{-F/k_B T} &= \int dt\, e^{i\omega t}\, \mathrm{Sp}\{e^{-H/k_B T}[x(t), x(0)]_+\}\\ &= \sum_{nm} e^{-E_n/k_B T}\, |\langle n|x|m\rangle|^2 \quad (15)\\ &\quad\cdot \int dt\, e^{i\omega t}\left(e^{(i/\hbar)(E_n-E_m)t} + e^{-(i/\hbar)(E_n-E_m)t}\right) \end{aligned}$$

geschrieben werden. F ist die freie Energie, $\exp(-F/k_B T)$ der Normierungsfaktor. Das Zeitintegral liefert zwei δ-Funktionen. Der gesamte Ausdruck ist offensichtlich positiv.

2. Momente und Summenregeln

Nach (1.9) und (1.14) existieren für $\omega > 0$ zwei positive Funktionen α'' und $\Phi(\omega)$, deren Momente

$$\tfrac{1}{2}\pi M_n \equiv \int_0^\infty d\omega\, \omega^n\, \alpha'', \qquad \pi N_n \equiv \int_0^\infty d\omega\, \omega^n\, \Phi \quad (1)$$

untersucht werden können. Von diesen Größen können nur diejenigen eine physikalische Bedeutung besitzen oder wenigstens mit Hilfe der allgemeinen Ausdrücke für α'' und Φ auswertbar sein, bei denen die entsprechenden Integrale über alle (positiven und negativen) Frequenzen nicht verschwinden, da die Beschränkung auf $\omega \geqq 0$ in (1) künstlich ist. α'' ist wegen (1.3) antimetrisch, interessant sind also M_{-1}, M_1, M_3 usw. $\Phi(\omega)$ ist nach (1.11) symmetrisch, Bedeutung besitzen also N_0, N_2 usw. Insbesondere folgt aus (1.5) und (1.12)

$$M_{-1} = \alpha_0, \qquad N_0 = \langle x^2\rangle. \quad (2)$$

M_1 kann allgemein ausgewertet werden (siehe Anhang 1) zu

$$\begin{aligned} M_1 &= 2\int \frac{d\omega}{2\pi}\,\omega\,\alpha'' = \frac{i}{\hbar}\langle[\dot{x}, x]_-\rangle\\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle[[H, x]_-, x]_-\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Frequenzintegration läuft von $-\infty$ bis $+\infty$ wie immer, wenn nicht wie in (1) ausdrücklich etwas anderes vorgeschrieben wird. Der Doppelkommutator liefert in speziellen Fällen einfach eine Zahl. Auf diese Weise entsteht die sogenannte f-Summenregel für die Oszillatorstärken bei longitudinalen Störungen.

In Anhang 1 wird zum Beweis der Summenregel (3) der allgemeine Ausdruck (1.6) für α'' benutzt. (3) kann jedoch auch auf einem direkten Wege abgeleitet werden, der gleichzeitig den physikalischen Inhalt dieser Summenregel erkennen läßt. Zu diesem Zweck betrachtet man eine Impulsstörung

$$f(t) = f_0\,\delta(t) \quad (4)$$

und berechnet die zugehörige Änderung der Dichtematrix ϱ. Es gilt

$$\begin{aligned} \dot{\varrho} &= -\frac{i}{\hbar}[H_{\text{gest}}, \varrho],\\ \varrho(-0) &= \varrho^0 \text{ (ungestörte Dichtematrix)}\\ H_{\text{gest}} &= H - f_0\,\delta(t)\,x \equiv H + U. \end{aligned} \quad (5)$$

Mit dem Störungsansatz

$$\begin{aligned} \varrho &= \varrho^0 + \varrho^{(1)} + \varrho^{(2)} + \dots\\ \varrho^{(1)}(-0) &= \varrho^{(2)}(-0) = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

geht (5) über in

$$\dot{\varrho}^0 = -\frac{i}{\hbar}[H,\varrho^0]_- = 0\,, \tag{7}$$
$$\dot{\varrho}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\{[U,\varrho^0]_- + [H,\varrho^{(1)}]_-\} \quad \to -\frac{i}{\hbar}[U,\varrho^0]_-,$$
$$\dot{\varrho}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar}\{[U,\varrho^{(1)}]_- + [H,\varrho^{(2)}]_-\} \quad \to -\frac{i}{\hbar}[U,\varrho^{(1)}]_-.$$

Zur Berechnung der zugeführten Energie genügt die Kenntnis von $\varrho(+0)$. Bei der Integration über eine infinitesimale Umgebung von $t=0$ tragen nur die singulären Terme bei, die in (7) nach dem Pfeil stehen. Die gesuchte Dichtematrix lautet also bis zu den Gliedern zweiter Ordnung

$$\varrho(+0) = \varrho^0 + \frac{i}{\hbar} f_0 [x,\varrho^0]_- + \frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar} f_0\right)^2 [x,[x,\varrho^0]_-]_- + \dots \tag{8}$$

Der Faktor 1/2 berücksichtigt, daß bei der Integration über die δ-Funktion $\varrho^{(1)}(t)$ durch den halben Endwert $\varrho^{(1)}(+0)$ zu ersetzen ist. Wegen $\mathrm{Sp}\{[A,B]_-\} = 0$ gilt

$$\mathrm{Sp}\{\varrho(+0)\} = \mathrm{Sp}\,\varrho^0 = 1\,. \tag{9}$$

Für die Energieänderung ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E &= \mathrm{Sp}\{\varrho(+0)\,H\} - \mathrm{Sp}\{\varrho^0 H\} \\ &= \frac{i}{\hbar} f_0\, \mathrm{Sp}\{[x,\varrho^0]_- H\} + \frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar} f_0\right)^2 \mathrm{Sp}\{[x,[x,\varrho^0]_-]_- H\} \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar} f_0\right)^2 \mathrm{Sp}\{\varrho^0[[H,x]_- x]_-\}\,. \end{aligned} \tag{10}$$

Der lineare Term verschwindet wegen der Vertauschbarkeit von ϱ^0 mit H. Vergleicht man nun das Ergebnis (10) mit dem aus dem allgemeinen Ausdruck (1.8) für den hier betrachteten Spezialfall $f(\omega) = f_0$ folgenden Resultat, so entsteht gerade die Summenregel (3). Diese hängt also eng mit der bei einer Impulsstörung dissipierten Energie zusammen.

Analog zu (3) hat M_3 den Wert (siehe Anhang 1)

$$M_3 = 2\int \frac{d\omega}{2\pi}\,\omega^3 \alpha'' = \frac{i}{\hbar}\langle[\ddot{x},\dot{x}]\rangle\,. \tag{11}$$

Das erkennbare Bildungsgesetz gilt auch für M_5, $M_7\dots$, jedoch werden diese höheren Momente im folgenden nicht betrachtet, da sie in den praktisch interessierenden Fällen ohne Nutzen sind. Die Momente N_n unterscheiden sich von den M_n nur dadurch, daß an die Stelle der Minusvertauschungen die entsprechenden halben Plusvertauschungen treten und der Faktor $i/\hbar$ wegfällt:

$$N_0 = \langle \tfrac{1}{2}[x,x]_+\rangle = \langle x^2\rangle\,,$$
$$N_2 = \langle \tfrac{1}{2}[\dot{x},\dot{x}]_+\rangle = \langle \dot{x}^2\rangle\,. \tag{12}$$

Der Beweis verläuft völlig analog zu dem in Anhang 1 für die M_n.

Nach der an (1.5) anschließenden Diskussion verhält sich die betrachtete Größe x bei Störung des Systems wie eine Gesamtheit harmonischer Oszillatoren. Man kann daher der Größe x formal eine mittlere Energie

$$\bar{\varepsilon} \equiv \int d\omega\,\varepsilon(\omega,T)\,\omega\,\alpha'' \Big/ \int d\omega\,\omega\,\alpha'' \tag{13}$$

zuordnen. Die Oszillatorstärken $\omega\,\alpha''$ sind als Gewichtsfunktionen benutzt. Mit dem FDT (1.13) erhält man einfach

$$\bar{\varepsilon} = N_2/M_1\,. \tag{14}$$

Der klassische Grenzwert ist offensichtlich $k_B T$.

3. Ungleichungen

Zunächst werden *alle* Momente M_n und N_n betrachtet, auch die physikalisch sinnlosen. Wegen $\alpha'' > 0$ und $\Phi > 0$ gelten dann die Ungleichungen

$$M_n M_m \geqq M_{(n+m)/2}\,, \quad N_n N_m \geqq M_{(n+m)/2} \tag{1}$$

für beliebige n und m mit ganzzahligem Mittelwert $(n+m)/2$. (1) stellt einfach die SCHWARTZsche Ungleichung

$$\overline{\overline{\omega^n}}\;\overline{\overline{\omega^m}} = \overline{\overline{(\omega^{n/2})^2}}\;\overline{\overline{(\omega^{m/2})^2}} \geqq \overline{\overline{\omega^{(n+m)/2}}} \tag{2}$$

dar, wobei der doppelte Querstrich eine Mittelung mit der *positiven* Gewichtsfunktion α'' bzw. Φ bedeutet. Die Ungleichungen (1) folgen also aus der dissipativen Natur des dem zweiten Hauptsatz genügenden physikalischen Systems. Im allgemeinen werden die an einer Ungleichung beteiligten Momente nicht alle physikalisch interessant sein. Es ist daher erforderlich, (1) durch weitere Ungleichungen zwischen M_n und N_n zu ergänzen.

Diese Aufgabe erfordert, einfache Grenzen für $\coth\nu$ anzugeben, da diese Funktion nach dem FDT (1.13) die bei M_n und N_n verwendeten Gewichtsfunktionen miteinander verbindet. Dabei ist $\nu = \hbar\,\omega/2\,k_B T$. Für $\omega \geqq 0$ ist auch $\nu \geqq 0$. $\coth\nu$ ist dann eine monoton fallende Funktion, die sich für kleine und große ν wie

$$\coth\nu = (e^{\nu}+e^{-\nu})/(e^{\nu}-e^{-\nu}) = 1+\frac{2\,e^{-\nu}}{e^{\nu}-e^{-\nu}}\begin{cases}\approx \dfrac{1}{\nu}\left(1+\dfrac{\nu^3}{3}+\dots\right)\\ \cong 1+2\,e^{-\nu}\end{cases} \tag{3}$$

verhält. Außerdem ist

$$2\,e^{-\nu}/(e^{\nu}-e^{-\nu}) \leqq 1/\nu\,,$$

da $\quad e^{-\nu} \leqq (e^{\nu}-e^{-\nu})/2\,\nu\,,\quad 1-\nu \leqq 1+\nu^2/6\,. \quad (4)$

Dabei ist allein das Gebiet $\nu \ll 1$ kritisch, für das in der letzten Ungleichung von (4) die entsprechenden Näherungsausdrücke angegeben sind. Insgesamt gilt daher

$$\begin{Bmatrix}1\\ \nu^{-1}\end{Bmatrix} \leqq \coth\nu \leqq 1+\frac{1}{\nu}\,. \tag{5}$$

Daraus folgt sofort

$$\begin{aligned}&\begin{Bmatrix}\hbar\,\alpha''\\ 2\,k_{\rm B}\,T\,\alpha''/\omega\end{Bmatrix} \leqq \Phi(\omega) \leqq \hbar\,\alpha''+2\,k_{\rm B}\,T\,\alpha''/\omega\,,\\ &\begin{Bmatrix}\hbar\,M_n/2\\ k_{\rm B}T\,M_{n-1}\end{Bmatrix} \leqq N_n \leqq \tfrac{1}{2}\,\hbar\,M_n+k_{\rm B}\,T\,M_{n-1}\,.\end{aligned} \tag{6}$$

Für diese Beziehungen zwischen den Momenten ist entscheidend, daß die Grenzen (5) für $\coth\nu$ nur einfache Potenzen von ν enthalten. Von den in (6) enthaltenden Ungleichungen verbindet

$$N_n \geqq k_{\rm B}\,T M_{n-1} \tag{7}$$

entweder zwei Momente mit oder zwei ohne physikalische Bedeutung. Die anderen beiden Ungleichungen können in der Form

$$N_n-k_{\rm B}\,T\,M_{n-1} \leqq \tfrac{1}{2}\,\hbar\,M_n \leqq N_n \tag{8}$$

benutzt werden, um aus Ungleichungen vom Typ (1) die uninteressanten Momente zu eliminieren. Nach (8) ist das immer möglich, wenn man von den Ungleichungen zwischen den M_n ausgeht, da (8) für ein unphysikalisches M_n eine sinnvolle obere und untere Grenze angibt.

Das Paar $n=-1$, $m=1$ liefert nach (1) und (8)

$$M_{-1}\,M_1 \geqq M_0{}^2 \geqq (2/\hbar)^2[N_0-k_{\rm B}\,T\,M_{-1}]^2. \tag{9}$$

Zusammen mit (7) erhält man daraus

$$\boxed{k_{\rm B}\,T\,M_{-1} \leqq N_0 \leqq k_{\rm B}\,T\,M_{-1}+\tfrac{1}{2}\,\hbar\,\sqrt{M_{-1}\,M_1}}\,, \tag{10}$$

also eine obere und untere Grenze für das Schwankungsquadrat. Im klassischen Grenzfall

$$\hbar\to 0:\qquad \begin{aligned}N_0 &= k_{\rm B}\,T\,M_{-1}\\ \text{bzw.}\quad \langle x^2\rangle &= k_{\rm B}\,T\,\alpha_0\end{aligned} \tag{11}$$

wird $\langle x^2\rangle$ direkt durch die statische Suszeptibilität bestimmt. Dieses bekannte Ergebnis [4] folgt natürlich auch aus dem in (1.13) angegebenen klassischen Grenzfall des FDT ohne Benutzung der Ungleichungen. Eine zu (9) völlig analoge Rechnung für $n=1$, $m=3$ liefert

$$\boxed{k_{\rm B}\,T\,M_1 \leqq N_2 \leqq k_{\rm B}\,T\,M_1+\tfrac{1}{2}\,\hbar\,\sqrt{M_1\,M_3}} \tag{12}$$

mit dem Grenzfall, vgl. (2.14),

$$\hbar\to 0:\qquad \begin{aligned}N_2 &= k_{\rm B}\,T\,M_1\\ \text{bzw.}\quad \bar{\varepsilon} &= k_{\rm B}\,T\,.\end{aligned} \tag{13}$$

Das Paar $n=-1$, $m=3$ führt ohne Benutzung von (8) sofort auf

$$\boxed{M_{-1}\,M_3 \geqq M_1{}^2.} \tag{14}$$

Diese Ungleichung zwischen den α''-Momenten macht eine allgemeine Aussage über die Suszeptibilität und damit über die „Mechanik" der Größe x. In Anhang 2 wird bewiesen, daß diese Aussage in folgendem besteht: Im Hochfrequenzbereich wirkt auf die Größe x eine „rücktreibende Kraft", die stärker als im statischen Fall ist.

Weitere Ungleichungen entstehen aus dem Paar $n=0$, $m=2$, das gerade in der Mitte des betrachteten Intervalls $-1\dots 3$ liegt. Zunächst gilt

$$\boxed{N_0\,N_2(\geqq N_1{}^2) \geqq (\tfrac{1}{2}\hbar\,M_1)^2}\,. \tag{15}$$

Es entstehen weitere Ungleichungen, wenn in

$$M_0\,M_2 \geqq M_1{}^2 \tag{16}$$

zur Elimination von M_0 und M_2 die bereits benutzten Ungleichungen vom Typ (1) mit (8) kombiniert werden:

$$\begin{aligned}&M_1{}^2 \geqq (2/\hbar)\,N_2\,\sqrt{M_{-1}\,M_1}\\ \text{und}\qquad &M_1{}^2 \geqq (2/\hbar)\,N_0\,\sqrt{M_1\,M_3}\end{aligned} \tag{17}$$

oder

$$\boxed{N_0 \geqq \tfrac{1}{2}\,\hbar\,M_1\,\sqrt{M_1/M_3}\,,\quad N_2 \geqq \tfrac{1}{2}\,\hbar\,M_1\,\sqrt{M_1/M_{-1}}}\,. \tag{18}$$

Damit sind alle für das Intervall $-1\dots 3$ geltenden und voneinander unabhängigen Ungleichungen abgeleitet. Die eben behauptete Vollständigkeit wird hier nicht bewiesen. Es können in einem systematischeren Verfahren zunächst zehn Ungleichungen abgeleitet werden, von denen sich jedoch vier als von den anderen abhängig erweisen.

Die Beschränkung auf das Intervall $-1 \dots 3$ entspricht den Verhältnissen bei longitudinalen Störungen, die in einer weiteren Arbeit untersucht werden.

Anhang 1: Summenregeln

Aus (1.6) folgt

$$2\,\alpha''(\omega) = \frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}t\, e^{i\omega t}\langle [x,t), x(0)]_- \rangle\,. \qquad (1)$$

Damit lautet M_1 ausführlich

$$M_1 = -\frac{i}{\hbar}\int \frac{\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}t}{2\pi}\,\langle [x(t), x(0)]_- \rangle\,\frac{\partial}{\partial t}\,e^{i\omega t}. \qquad (2)$$

Eine partielle Integration führt auf

$$M_1 = \frac{i}{\hbar}\int \frac{\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}t}{2\pi}\,e^{i\omega t}\langle [\dot{x}(t), x(0)]_- \rangle = \frac{i}{\hbar}\,\langle [\dot{x}, x]_- \rangle\,. \qquad (3)$$

Analog entsteht für M_3

$$M_3 = \frac{(-i)^3}{\hbar}\int \frac{\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}t}{2\pi}\,\langle [x(t), x(0)]_- \rangle\,\frac{\partial^3}{\partial t^3}\,e^{i\omega t}. \qquad (4)$$

Dreimalige partielle Integration liefert drei Vorzeichenwechsel, also

$$M_3 = (i^3/\hbar)\,\langle [\dddot{x}, x]_- \rangle\,. \qquad (5)$$

Wegen

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,[\ddot{x}, x]_- \right\rangle = 0 = \langle [\dddot{x}, x]_- \rangle + \langle [\ddot{x}, \dot{x}]_- \rangle \qquad (6)$$

entsteht beim „Überwälzen" einer Zeitableitung in (5) ein weiterer Vorzeichenwechsel, der einen Faktor i^2 kompensiert. Damit entsteht endgültig die behauptete Form

$$M_3 = (i/\hbar)\,\langle [\ddot{x}, \dot{x}]_- \rangle\,. \qquad (7)$$

Die analoge Bildung aller höheren Momente ist offensichtlich. Das Verschwinden der geraden Momente wird dadurch bestätigt, daß mit Hilfe der in (6) benutzten Methode eine gerade Zahl von Ableitungen immer auf die symmetrische Form $\langle [x^{(n)}, x^{(n)}]_- \rangle = 0$ gebracht werden kann.

Anhang 2: Suszeptibilität bei hohen Frequenzen

Es soll die physikalische Bedeutung der Ungleichung (3.14) geklärt werden. Zu diesem Zweck wird das Verhalten von $\alpha(\omega)$ für hohe Frequenzen, bei denen α'' bereits Null ist, untersucht. Aus der Dispersionsbeziehung (1.4) folgt für hohe Frequenzen

$$\omega \to \infty:$$

$$\alpha \cong \alpha' \cong -\frac{M_1}{\omega^2} - \frac{M_3}{\omega^4} = -\frac{M_1}{\omega^2}\left(1 + \frac{M_3/M_1}{\omega^2}\right). \qquad (1)$$

α^{-1} verhält sich also asymptotisch wie

$$\omega \to \infty: \quad \alpha^{-1} \cong -\omega^2/M_1 + M_3/M_1^{\,2}. \qquad (2)$$

Das entspricht einer Bewegungsgleichung

$$\omega \to \infty: \quad M_1^{-1}[\ddot{\bar{x}} + (M_3/M_1)\,\bar{x}] = f(t) \qquad (3)$$

für die Größe x. M_1^{-1} hat also die Bedeutung einer verallgemeinerten Masse. Falls x die Koordinate eines Teilchens der Masse m ist, so liefert die Auswertung von M_1 nach (2.3) tatsächlich $M_1 = m^{-1}$. Die Größe M_3/M_1 erscheint als Hochfrequenz-Rückstellterm, wegen

$$\frac{M_3}{M_1} = \frac{\int \mathrm{d}\omega\,\omega^3\,\alpha''}{\int \mathrm{d}\omega\,\omega\,\alpha''} = \overline{\omega^2}^{\,\omega\alpha''} \qquad (4)$$

stellt sie gerade das mit den Oszillatorstärken $\omega\,\alpha''$ gebildete Mittel von ω^2 dar, ein sehr sinnvolles Ergebnis. Mit M_3/M_1 ist der statische Rückstellterm M_1/α_0 zu vergleichen, der nach

$$\omega = 0: \qquad M_1^{-1}[(M_1/\alpha_0)\,\bar{x}] = \bar{x}/\alpha_0 = f \qquad (5)$$

gerade zum richtigen $\bar{x}-f$-Zusammenhang führt. Nach der Ungleichung (3.14) ist der statische Rückstellterm kleiner als der im Hochfrequenzbereich beobachtbare. Bei hohen Frequenzen findet also eine gewisse „Verhärtung" statt.

Herrn Prof. Dr. Macke danke ich sehr herzlich für sein förderndes Interesse und die großzügigen Arbeitsmöglichkeiten, die er mir am Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Dresden gewährt hat.