

# QUANTENTHERMODYNAMISCHE KREISPROZESSE

Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Christian Beckmann

Universität Bielefeld  
Fakultät für Physik

März 2020

Betreuer & 1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Schnack  
2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Reimann

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kreisprozesse</b>	<b>5</b>
2.1	Allgemeine Kreisprozesse . . . . .	5
2.2	Beschreibung realistischer Prozesse . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Kreisprozesse am Paramagneten</b>	<b>9</b>
3.1	Otto-Prozess . . . . .	9
3.1.1	Realisierung als Wärmekraftmaschine . . . . .	11
3.1.2	Realisierung als Wärmepumpe . . . . .	14
3.2	Stirling-Prozess . . . . .	17
3.2.1	Realisierung als Wärmekraftmaschine . . . . .	19
3.2.2	Realisierung als Wärmepumpe . . . . .	22
3.3	Carnot-Prozess . . . . .	28
3.3.1	Realisierung als Wärmekraftmaschine . . . . .	30
3.3.2	Realisierung als Wärmepumpe . . . . .	35
3.3.3	Verhalten in Abhängigkeit von $\Delta\mathcal{S}$ . . . . .	39
3.4	Realistischerer Wärmebadansatz . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Kreisprozesse an anisotropen Systemen</b>	<b>45</b>
4.1	Giant-Spin mit $S = 1$ . . . . .	45
4.1.1	Realisierung als Carnot-Motor . . . . .	47
4.1.2	Realisierung als Carnot-Wärmepumpe . . . . .	51
4.2	SMMs $\text{Fe}_8$ und $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ . . . . .	54
4.2.1	Verhalten in Abhängigkeit von der Amplitude des Magnetfeldes . . . . .	55
4.2.2	Verhalten in Abhängigkeit von $\Delta\mathcal{S}$ . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Interne Reibung</b>	<b>59</b>
5.1	Paramagnet mit externem Feld . . . . .	60
5.1.1	Starke Kopplung . . . . .	60
5.1.2	Schwache Kopplung . . . . .	63
5.1.3	Sehr schwache Kopplung . . . . .	65
5.2	$\text{Mn}_{12}$ . . . . .	66
5.3	Verhalten bei verbotenen Niveaureuzungen . . . . .	68
5.3.1	Verbotene Niveaureuzungen beim Paramagneten . . . . .	68
5.3.2	Verbotene Niveaureuzungen bei $\text{Mn}_{12}$ . . . . .	73

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>Anhang</b>	<b>85</b>

# 1 Einleitung

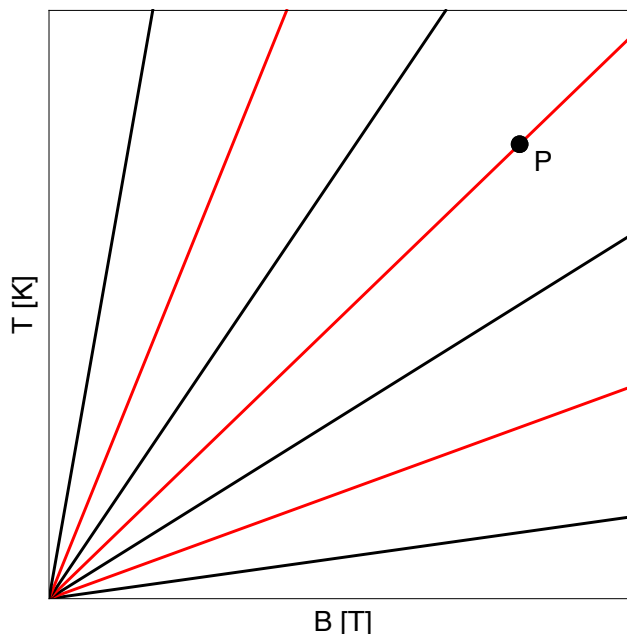
In der vorliegenden Arbeit sollen einfache thermodynamische Kreisprozesse bei endlicher Prozessgeschwindigkeit mittels numerischer Simulationen untersucht werden. Dazu wird ein numerisches Verfahren entwickelt, welches dann mit unterschiedlichen Prozessprotokollen auf einfache Quantenspinysteme angewandt wird.

In vielen Fällen ist es möglich magnetische Moleküle durch einfache Spinhamiltonoperatoren zu modellieren. Dabei handelt es sich in der Regel um effektive Modelle, bei denen alle Wechselwirkungen bis auf die Spin-Spin-Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Dies stellt dabei keine allzu große Näherung dar, da bei den betrachteten meist sehr kleinen Temperaturen im Bereich weniger Kelvin die übrigen Wechselwirkungen oft keine große Rolle mehr spielen. In diesen effektiven Modellen lassen sich thermodynamische Erwartungswerte oder Energiespektren berechnen. Analytische Lösungen lassen sich allerdings in der Praxis nur für sehr kleine oder sehr spezielle Systeme exakt finden, sodass man auf numerische Berechnungen angewiesen ist. Doch auch hierbei wird die Berechnung schnell durch die anwachsende Größe des zugrunde liegenden Hilbertraums limitiert, da diese exponentiell mit der Anzahl der verwendeten Spins anwächst, sodass weitere Vereinfachungen nötig werden. Auch ist man bei thermischen Erwartungswerten meistens auf Gleichgewichtserwartungswerte ohne jegliche Dynamik beschränkt. Es gibt jedoch Fälle, in denen eine korrekte Behandlung zeitabhängiger Observablen zur Beschreibung eines physikalischen Vorgangs unumgänglich ist. Dazu zählt beispielsweise die Beschreibung der zeitabhängigen Magnetisierung eines magnetischen Moleküls in einem zeitabhängigen äußeren Magnetfeld.

Ein wichtiges Konzept der Thermodynamik stellt die Magnetokalorik dar. Diese beruht zum größten Teil auf dem so genannten magnetokalorischen Effekt (*magnetocaloric effect*, MCE). Dieser kann zur magnetischen Kühlung oder Erwärmung eingesetzt werden, wobei erstere Anwendung deutlich häufiger zum Einsatz kommt. Über die Entdeckung ist sich die Literatur nicht ganz einig, erste Erwähnungen eines solchen Effekts tauchen jedoch bei Emil Warburg im Jahr 1881 [1] und bei Weiß und Piccard im Jahr 1917 [2] auf. Theoretische Erklärungen für das Zustandekommen des Effekts folgten jedoch erst fast zehn Jahre später durch Debye [3] und Giaouque [4]. Der Effekt selbst lässt sich am einfachsten an einem paramagnetischen System beschreiben (eine ausführliche Erläuterung des Systems erfolgt in Abschnitt 3). Wichtig für den Effekt ist dabei die Möglichkeit der Ausrichtung der Spins in einem äußeren Magnetfeld. Ist ein solches vorhanden, so sind die Spins entsprechend ihrer Wechselwirkung ausgerichtet und es stellt sich eine feste Entropie ein. Abbildung 1.1 zeigt beispielhaft die Isentropen (Kurven konstanter Entropie) eines paramagnetischen Systems. Dieses sei bei der Temperatur  $T$  und Magnetfeldstärke  $B$  im Punkt P initialisiert.

Solange das Magnetfeld eingeschaltet bleibt, behalten die Spins ihre Ausrichtung bei. Verringert sich nun das Magnetfeld, so ändert sich auch die Ausrichtung der Spins und sie verlieren an Ordnung. Geschieht dieser Prozess adiabatisch, d. h. isoliert von der Umgebung, so ändert sich dabei die Entropie des Systems nicht, da die Entropie unter adiabatischen Prozessen erhalten bleibt. Das System ist daher gezwungen dem Verlauf der Isentropen zu folgen, wodurch sich zwangsläufig die Temperatur des Systems ändert. Die Art der Temperaturänderung ist dabei abhängig vom Verlauf der Isentropen. Im in Abbildung 1.1 dargestellten Fall verringert sich bei Verringerung des Magnetfeldes auch die Temperatur.

Der magnetokalorische Effekt stellt somit die Möglichkeit einer effizienten umweltfreundli-



**Abbildung 1.1** Beispielhafte Darstellung der Isentropen eines paramagnetischen Systems im  $T$ - $B$ -Diagramm. Das System sei im Punkt  $P$  initialisiert.

chen Methode zur Kühlung dar, mit der herkömmliche Kühlösungen, welche auf flüssige oder gasförmige Kühlmittel setzen, ersetzt werden können [5]. Anwendung findet der Effekt vor allem zum Erreichen von Temperaturen im Sub-Kelvin-Bereich [6, 7, 8, 9, 10, 11] es gibt jedoch auch Forschungen zur Anwendung bei Raumtemperatur [12, 13], um einerseits die Effizienz im Gegensatz zu konventionellen Kühlmitteln zu steigern und andererseits umweltschädliche Kühlmittel vermeiden zu können.

Die überwiegende Anzahl der Anwendungen des magnetokalorischen Effekts verwendet dabei eine Änderung des äußeren Magnetfeldes. Es existieren jedoch auch Ansätze, welche den so genannten anisotropen magnetokalorischen Effekt (*anisotropic magnetocaloric effect*, aMCE, oder *rotational magnetocaloric effect*, rMCE). Anstatt das Magnetfeld in seiner Stärke zu variieren, wird hier das gesamte Magnetfeld, oder äquivalent, die Probe, gedreht [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Der größte Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass eine Drehung des Magnetfeldes sehr viel schneller erfolgen kann als eine Änderung der Magnetfeldstärke. Dadurch können die Kühlzyklen wesentlich schneller ablaufen und die experimentellen Umsetzungen kompakter realisiert werden. Voraussetzung für die Nutzung dieses Effekts ist das Vorhandensein einer Anisotropie im verwendeten Kühlmedium, z. B. durch Vorliegen so genannter leichter Magnetisierungsachsen. Entlang dieser Achsen lässt sich das Material deutlich leichter magnetisieren als entlang anderer Richtungen. Besonders interessant sind dabei so genannte Einzelmolekülmagnete (*single molecule magnets*, SMM). Diese sind eigentlich für zwei andere Effekte bekannt: ihre langsame Relaxation der Magnetisierung sowie das Quantentunneln der Magnetisierung [22, 23, 24, 25]. Obwohl ihre magnetokalorischen Eigenschaften bereits ausgiebig untersucht wurden [16, 17, 26, 27], werden sie oftmals nicht zur magnetischen Kühlung in Betracht gezogen. Dies liegt vor allem daran, dass die Dichte ihrer tief liegenden Eigenzustände verhältnismäßig klein ist, wodurch kein stark ausgepräg-

ter magnetokalorischer Effekt zu erwarten ist. Nichtsdestotrotz sind sie aufgrund ihrer stark ausgeprägten Anisotropie vielversprechende Kandidaten für den anisotropen magnetokalorischen Effekt [16, 19].

Die zuvor beschriebene Vorgehensweise bei der Anwendung des magnetokalorischen Effekts beschreibt so genannte *single-shot* Verfahren. Ein solches kann, wie der Name bereits andeutet, nur ein Mal zur Abkühlung angewendet werden. Für eine gewisse Zeitspanne liegt dann eine in den meisten Fällen sehr niedrige Temperatur vor, bis sich das Material durch Interaktion mit der Umgebung wieder erwärmt hat. Dieses Verfahren wurde beispielsweise bei der Entdeckung der Paritätsverletzung beim Beta-Zerfall angewandt [20]. Soll hingegen die niedrige Temperatur über einen längeren Zeitraum erhalten bleiben, so ist mehrfache Wiederholung notwendig. Dies lässt sich am einfachsten über thermodynamische Kreisprozesse realisieren. Die theoretische Beschreibung dieser beschränkt sich oftmals auf ideale Kreisprozesse, welche sich zu jeder Zeit im thermischen Gleichgewicht befinden und daher quasi-statisch ablaufen. Eine Beschreibung des Prozesses bei endlicher Prozessgeschwindigkeit, wie sie in der Praxis vorkommt, ist ungleich schwieriger. Möchte man das Problem zusätzlich quantenmechanisch beschreiben, kommt noch eine weitere Erschwerung hinzu. Da in der Quantenmechanik kein Operator  $\hat{W}$  existiert, welcher die Arbeit in einem quantenmechanischen Prozess als Eigenwert liefert [21], ist es abseits des thermischen Gleichgewichts im Allgemeinen schwierig die Anteile von Arbeit und Wärme korrekt zu identifizieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einfache thermodynamische Kreisprozesse bei endlicher Prozessgeschwindigkeit mittels numerischer Simulationen an einfachen magnetischen Systemen zu untersuchen. Dazu werden zunächst die allgemeinen Eigenschaften eines quantenmechanischen thermodynamischen Kreisprozesses beschrieben und ein Verfahren vorgestellt, mit dem sich auch eine endliche Prozessgeschwindigkeit bei einer quantenmechanischen Beschreibung simulieren lässt. Dieses wird im Anschluss mit den Prozessprotokollen von Otto-, Stirling- und Carnot-Prozess an einem der einfachsten magnetischen Systeme, dem Paramagneten, getestet. Anschließend werden auch anisotrope Systeme als Kühlmaterial verwendet. Abschließend erfolgt eine grobe Untersuchung des Phänomens der so genannten inneren Reibung.





## 2 Kreisprozesse

In diesem Kapitel werden zunächst thermodynamische Kreisprozesse im Allgemeinen beschrieben sowie wichtige Kenngrößen definiert.

### 2.1 Allgemeine Kreisprozesse

Für einen Kreisprozess gelten im Fall, dass der Prozess einer Wärmekraftmaschine entspricht, die folgenden Relationen:

$$T_2 > T_1, \quad \Delta Q_1 < 0, \quad \Delta Q_2 > 0, \quad \Delta W < 0, \quad (2.1)$$

$$0 = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta W, \quad (2.2)$$

$$\eta = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_2}. \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnen  $T_i$  die Temperaturen der beiden Wärmereservoirs,  $\Delta Q_i$  die aus den Wärmereservoirs aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemengen,  $\Delta W$  die insgesamt verrichtete Arbeit und  $\eta$  den Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine. Hierbei bedeutet ein positives Vorzeichen, dass die entsprechende Größe von der Maschine aufgenommen wird, ein negatives, dass die Maschine die entsprechende Größe abgibt. Alle Wärmemengen und Arbeiten lassen sich dabei (zumindest im idealen Carnot-Prozess) aus der Temperatur und der Entropie berechnen.

Aufgrund ihres Prozesscharakters ist klar, dass Arbeit keine Observable ist und insbesondere kein Operator  $\hat{W}$  existiert, durch den sich Arbeit als  $\delta W = \text{Tr}\{\hat{W}\hat{\rho}\}$  berechnen ließe [21]. Da hier im Folgenden jedoch nicht die fluktuierende Arbeit, welche sich natürlicherweise in jedem Durchlauf des Prozesses unterscheidet, sondern nur Erwartungswerte von Arbeit und Wärme betrachtet werden sollen, ist es legitim die Arbeit semiklassisch aus der Änderung der mittleren Energie  $\langle \hat{H} \rangle$  (je nach Notation auch innere Energie genannt) zu berechnen [28, 32]. Die Arbeit, die durch ein äußeres magnetisches Feld  $B$  am System verrichtet wird, ist infinitesimal über die Änderung der Magnetisierung  $\mathcal{M}$  definiert als<sup>1</sup>

$$\delta W = B d\mathcal{M}. \quad (2.4)$$

Die analytische Abhängigkeit des magnetischen Feldes von der Magnetisierung ist jedoch in den meisten Fällen unbekannt. Da in der Regel jedoch Kenntnis über die umgekehrte

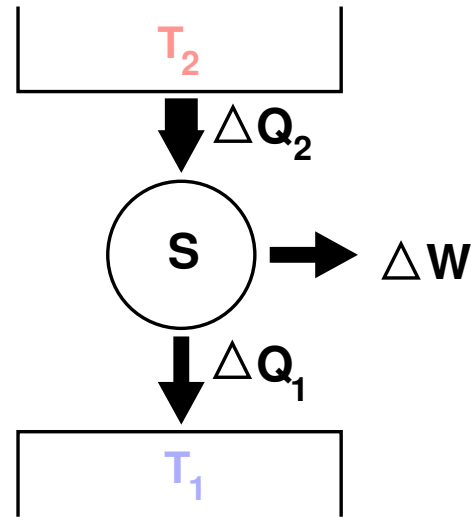


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung einer Wärmekraftmaschine.

<sup>1</sup>Der Vektorcharakter von Magnetisierung und Magnetfeld wird im Folgenden bewusst unterdrückt, es ist jedoch offensichtlich wie mit den vollen Vektoren verfahren werden muss.

Abhängigkeit  $\mathcal{M}(B)$  besteht, kann die Arbeit eines Kreisprozesses über die folgende Relation einfacher bestimmt werden:

$$\oint d(\mathcal{M}B) = 0 = \oint B d\mathcal{M} + \oint \mathcal{M} dB \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow \Delta W = - \oint \mathcal{M} dB. \quad (2.6)$$

Die während der einzelnen Prozessschritte aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemengen lassen sich mit der mittleren Energie  $\langle \hat{H} \rangle$  des Systems nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik in Verbindung bringen:

$$\Delta \langle \hat{H} \rangle = \Delta Q_i + \Delta W_i, \quad (2.7)$$

wobei  $\Delta Q_i$  und  $\Delta W_i$  die während des entsprechenden Prozessschritts auftretenden Wärmemengen und Arbeiten sind. Somit lässt sich die Wärmemenge  $\Delta Q_i$  aus der Änderung der mittleren Energie und der anfallenden Arbeit, welche sich mittels (2.6) für den Prozessschritt berechnen lässt, bestimmen. Anzumerken ist hierbei, dass nach dieser Berechnungsmethode eventuell die Arbeit auf anderen Teilprozessen des gesamten Kreisprozesses verrichtet wird, als bei der Berechnung über die Temperaturen und Entropien. Insgesamt bleibt der Prozess natürlich identisch und auch alle Wärmemengen und Arbeiten eines Umlaufs stimmen überein. Des Weiteren gilt (2.6) nur für geschlossene Kreisprozesse, welche daher im weiteren Verlauf immer betrachtet werden.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass es nun möglich ist, auch Prozesse zu beschreiben, bei denen sich die Maschine nicht zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet. Insbesondere ist es nun möglich, realistische Prozesse, d.h. in endlicher Zeit ablaufend, zu beschreiben, da thermisches Gleichgewicht einen unendlich langsam ablaufenden Kreisprozess erfordert. Eine unendlich langsam laufende Maschine besitzt zwar die maximal mögliche Effizienz (oder auch Wirkungsgrad), hat jedoch prinzipbedingt eine verschwindende Leistung. Eine Steigerung der Leistung führt allerdings zu einer Verringerung der Effizienz. Dies wird häufig Leistungs-Effizienz-Dilemma (power-efficiency-dilemma) genannt [33].

## 2.2 Beschreibung realistischer Prozesse

Zur Beschreibung eines realistischen Prozesses eignet sich der Dichtematrixformalismus. Zur Simulation des Wärmebads wird zunächst ein einfacher Relaxatoransatz verwendet. Die Zeitentwicklung erfolgt gemäß der Liouville-von-Neumann Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -i \left[ \hat{H}, \hat{\rho}(t) \right] - c \cdot \lambda \cdot \hat{\mathcal{L}} \hat{\rho}(t). \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet  $\hat{\mathcal{L}}$  einen so genannten Superoperator. Dieser stellt den Einfluss eines äußeren Wärmereservoirs auf das System dar. Der Parameter  $c$  dient der Ankopplung der Wärmereservoirs. Wenn sich das System im Kontakt mit einem der Wärmereservoirs befindet gilt  $c = 1$ , ansonsten gilt immer  $c = 0$ . Insbesondere erfolgt bei thermisch isolierten Teilprozessen die Zeitentwicklung nur durch den ersten Teil von (2.8) und ist somit unitär. Der Parameter  $\lambda$  beschreibt die Kopplungsstärke an die Wärmereservoirs.

Hier soll zunächst ein einfacher Relaxatoransatz [29] für die Wärmereservoirs verwendet werden:

$$\hat{\mathcal{L}}\hat{\rho}(t) = (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}^{\text{eq}}) , \quad (2.9)$$

$$\hat{\rho}^{\text{eq}} = \frac{1}{Z} \sum_n |n\rangle e^{-\beta E_n} \langle n| \quad (2.10)$$

und der Zustandssumme

$$Z = \text{Tr} \left( e^{-\beta \hat{H}} \right) = \sum_n e^{-\beta E_n} . \quad (2.11)$$

Es gilt hierbei zu beachten, dass  $\hat{\rho}^{\text{eq}}$  ebenfalls zeitabhängig sein kann, wenn  $\hat{H}$  selbst zeitabhängig ist.

Die mittlere Energie und die Magnetisierung (in  $z$ -Richtung) sind nun zu jedem Zeitpunkt gegeben durch:

$$\langle \hat{H} \rangle (t) = \text{Tr} \left\{ \hat{H} \hat{\rho}(t) \right\} , \quad (2.12)$$

$$\mathcal{M}(t) = -g\mu_B \text{Tr} \left\{ \hat{S}_z \hat{\rho}(t) \right\} . \quad (2.13)$$

Somit können die in den jeweiligen Teilschritten anfallenden Wärmemengen und Arbeiten über die einfachen Relationen (2.6) und (2.7) berechnet werden.



### 3 Kreisprozesse am Paramagneten

Als Beispielsystem soll zunächst der Paramagnet in unterschiedlichen Kreisprozessen untersucht werden. Da es sich beim Paramagneten um ungekoppelte, d.h. insbesondere nicht wechselwirkende Spins handelt, kann man den Paramagneten als magnetokalorisches Gegenstück zum idealen Gas ansehen.

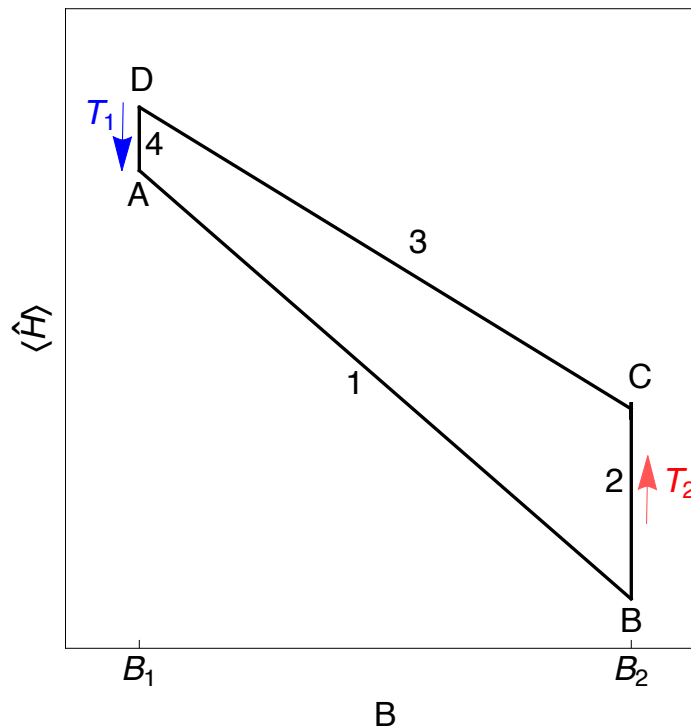
Der Hamiltonoperator des Paramagneten hat dabei die folgende Form [30]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Zeeman}} = g\mu_B \vec{B} \cdot \hat{\vec{S}} \stackrel{\text{o.B.d.A.}}{=} g\mu_B B_z \hat{S}_z. \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet  $g \approx 2$  den gyromagnetischen Faktor eines Elektrons und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton.  $\hat{\vec{S}}$  ist der Spin-Vektor-Operator. Aufgrund der Invarianz des Systems unter Drehungen, kann das magnetische Feld ohne Beschränkung der Allgemeinheit in  $z$ -Richtung angelegt werden.

#### 3.1 Otto-Prozess

Den einfachsten Prozess stellt der Otto-Prozess dar. Er besteht aus zwei thermisch isolierten Teilschritten und zwei Teilschritten mit konstantem Magnetfeld (vgl. Abb. 3.1) [31, 32, 33].



**Abbildung 3.1** Schematische Darstellung des Energie-Magnetfeld-Diagramms des Otto-Prozesses. Der Prozess besteht aus zwei thermisch isolierten Teilschritten (1 und 3) und zwei Teilschritten mit konstantem Magnetfeld (2 und 4). Der dargestellte Umlaufsinn entspricht der Realisierung einer Wärmekraftmaschine.

In der Realisierung als Wärmekraftmaschine (auch Otto-Motor genannt) sieht der Prozess dabei folgendermaßen aus: Im ersten Teilschritt ( $A \rightarrow B$ ) ist das System thermisch isoliert und das magnetische Feld wird von  $B_1$  auf  $B_2$  erhöht. Das System verrichtet in diesem Schritt die Arbeit  $W_1$ . Im zweiten Schritt ( $B \rightarrow C$ ) wird das System in Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir, charakterisiert durch die Temperatur  $T_2$ , gebracht, während das Magnetfeld konstant gehalten wird. Das System nimmt dabei die Wärmemenge  $Q_2$  aus dem Wärmereservoir auf. Im dritten Schritt ( $C \rightarrow D$ ) ist das System wieder thermisch isoliert und das Magnetfeld wird wieder von  $B_2$  auf  $B_1$  heruntergefahren. Dabei wird am System die Arbeit  $W_3$  verrichtet. Im vierten und letzten Teilschritt des Otto-Zyklus ( $D \rightarrow A$ ) wird das System mit dem kalten Wärmereservoir, charakterisiert durch die Temperatur  $T_1$ , in Kontakt gebracht, während das Magnetfeld wieder konstant gehalten wird. Dabei gibt das System die Wärmemenge  $Q_4$  an das kalte Wärmereservoir ab.

Da beim Otto-Prozess in keinem Teilschritt, in denen das System Kontakt mit den Wärmereservoirs hat, auch das Magnetfeld geändert wird, lassen sich hier Arbeit und Wärmemengen besonders einfach und eindeutig aus den Änderungen der mittleren Energie des Systems berechnen. Im idealen Fall, d.h. einer vollständigen Equilibrierung in den Schritten zwei und vier ergibt sich [33]:

$$W_1 = \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_2) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_1, T_1) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_1) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_1, T_1) \right\}, \quad (3.2)$$

$$Q_2 = \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_2) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_2, T_2) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_2) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_1, T_1) \right\}, \quad (3.3)$$

$$W_3 = \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_1) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_2, T_2) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_2) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_2, T_2) \right\}, \quad (3.4)$$

$$Q_4 = \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_1) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_1, T_1) \right\} - \text{Tr} \left\{ \hat{H}(B_1) \hat{\rho}^{\text{eq}}(B_2, T_2) \right\}. \quad (3.5)$$

Aufgrund der Tatsache, dass der Hamiltonoperator (3.1) bereits für alle Zeitpunkte  $t$  diagonal ist, ist somit auch  $\hat{\rho}$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  diagonal. Die Zeitentwicklung auf den thermisch isolierten Schritten ist unitär, was bedeutet, dass sich die Besetzungszahlen (d.h. insbesondere die Diagonalelemente) nicht ändern können, da  $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$  ist. Dadurch ändert sich hier  $\hat{\rho}$  insgesamt nicht. Der Fall eines Spin- $1/2$  Paramagneten lässt sich dabei besonders einfach analytisch lösen. So ergibt sich für die gesamte Arbeit  $W = W_1 + W_3$  und die Wärmemengen  $Q_i$  während eines kompletten Umlaufs

$$W = -g\mu_B (B_2 - B_1) \cdot \frac{e^x - e^y}{(1 + e^x)(1 + e^y)}, \quad (3.6)$$

$$Q_2 = -g\mu_B B_1 \cdot \frac{e^x - e^y}{(1 + e^x)(1 + e^y)}, \quad (3.7)$$

$$Q_4 = g\mu_B B_2 \cdot \frac{e^x - e^y}{(1 + e^x)(1 + e^y)} \quad (3.8)$$

mit

$$x = g\mu_B \frac{B_1}{T_1}, \quad y = g\mu_B \frac{B_2}{T_2}. \quad (3.9)$$

Aus der Bedingung  $W < 0$  für eine Wärmekraftmaschine folgt nun

$$B_2 > B_1 \wedge e^x > e^y. \quad (3.10)$$

Die erste Bedingung ist dabei wichtig, um nicht in Konflikt mit den Gesetzen der Thermodynamik zu geraten. Aus der zweiten Bedingung folgt wegen der strengen Monotonie der Exponentialfunktion die so genannte *Working-Condition*

$$x > y \Rightarrow \frac{B_1}{B_2} > \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.11)$$

Diese Bedingung führt zu  $Q_4 < 0$  und  $Q_2 > 0$ , was konsistent mit den Bedingungen für die Richtung von Arbeit und Wärme bei einer Wärmekraftmaschine ist.

Die Bedingung  $W > 0$  an (3.6) führt durch analoge Überlegungen zur so genannten *Cooling-Condition* für die Realisierung als Wärmepumpe:

$$x < y \Rightarrow \frac{B_1}{B_2} < \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.12)$$

Diese Bedingung führt zu  $Q_2 < 0$  und  $Q_4 > 0$ , was ebenfalls konsistent mit den Bedingungen für die Richtung von Arbeit und Wärme bei einer Wärmepumpe ist.

Interessant hierbei ist, dass beim Otto-Prozess die Realisierung als Wärmekraftmaschine oder Wärmepumpe (d.h. das Vorzeichen von  $W$  in (3.6)) nicht dadurch festgelegt wird, in welcher Richtung der Kreislauf durchlaufen wird, sondern allein durch die Verhältnisse (3.11) und (3.12) bestimmt ist.

### 3.1.1 Realisierung als Wärmekraftmaschine

Die wichtigsten Größen zur Charakterisierung einer Wärmekraftmaschine sind ihre Effizienz oder Wirkungsgrad  $\eta$  sowie ihre Leistung  $P$ . Allgemein gilt für die Effizienz einer Wärmekraftmaschine

$$\eta = -\frac{W}{Q_2}. \quad (3.13)$$

Setzt man die Beziehungen (3.6) und (3.7) für  $W$  und  $Q_2$  ein, so erhält man für den idealen Wirkungsgrad des Otto-Motors

$$\eta_{\text{id}}^{\text{O}} = 1 - \frac{B_1}{B_2}. \quad (3.14)$$

Bemerkenswert hierbei ist, dass der ideale Wirkungsgrad nicht von den Temperaturen der Wärmereservoirs abhängt, sondern ausschließlich durch das Verhältnis des minimalen und maximalen Magnetfeldes bestimmt ist. Die Temperaturen der Wärmebäder dienen allein der Unterscheidung des Prozesses als Wärmekraftmaschine oder Wärmepumpe. Als Konsequenz des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik kann keine Wärmekraftmaschine, welche zwischen zwei Wärmereservoirs mit den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  arbeitet, existieren, deren Effizienz die Carnot-Effizienz

$$\eta_{\text{id}}^{\text{C}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.15)$$

übertrifft. Dies gilt auch für den Otto-Prozess, da aufgrund der *Working Condition* (3.11) stets

$$\eta_{\text{id}}^{\text{O}} = 1 - \frac{B_1}{B_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{id}}^{\text{C}}$$

erfüllt ist. Nur im Grenzfall  $B_1/B_2 = T_1/T_2$  sind beide Prozesse gleich effizient, jedoch leistet der Otto-Prozess dabei keine Arbeit mehr (vgl. Gl. (3.6)).

Die Leistung  $P$  der Wärmekraftmaschine ergibt sich natürlicherweise als

$$P = -\frac{W}{\tau_c}, \quad (3.16)$$

wobei  $\tau_c$  die Zeit für einen kompletten Durchlauf des Prozesses bezeichnet. Es gilt

$$\tau_c = 2 \cdot (\tau_w + \tau_r) \quad (3.17)$$

mit  $\tau_w$  der Zeit die für einen thermisch isolierten Teilschritt und  $\tau_r$  der Zeit für einen Teilschritt mit konstantem Magnetfeld.

In der Simulation werden für die einzelnen Parameter folgende Werte verwendet:

$$\begin{aligned} B_1 &= 1 \text{ T}, \\ B_2 &= 3 \text{ T}, \\ T_1 &= 1 \text{ K}, \\ T_2 &= 5 \text{ K}. \end{aligned}$$

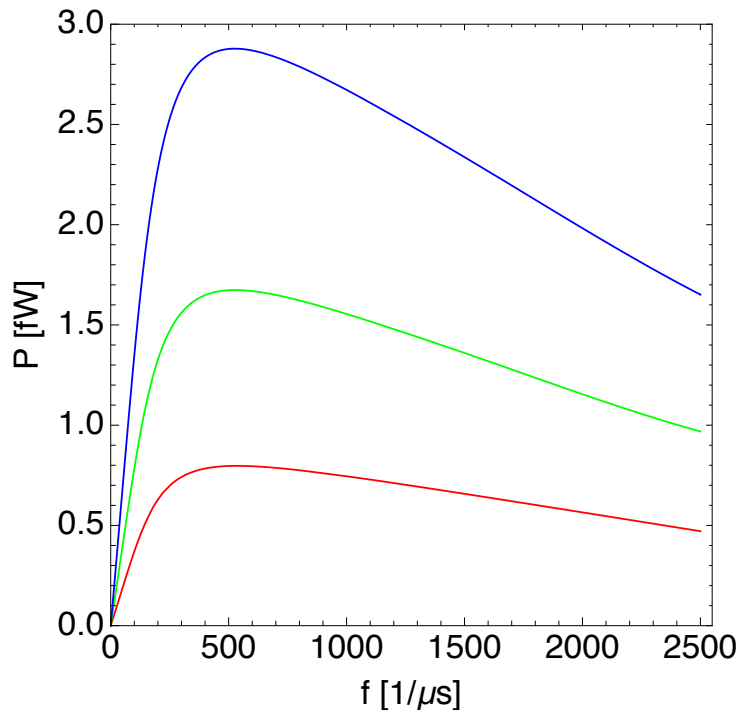
Die Kopplungsstärke  $\lambda$  in der Zeitentwicklung der Dichtematrix (2.8) wird sowohl für das warme als auch für das kalte Wärmereservoir auf  $10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  gesetzt. Der Wert für die Dauer eines thermisch isolierten Zeitschritts beträgt immer  $\tau_w = 100 \text{ ps}$ . Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 3.2 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  zu sehen, da diese für Wärmekraftmaschinen eine geläufige Charakterisierung darstellt. Um die Werte ermitteln zu können, ist es erforderlich eine ausreichende Anzahl Durchläufe abzuwarten, bis ein stationärer Zustand erreicht ist und die Maschine „eingelaufen“ ist.

Wie zu erkennen ist, ist der qualitative Verlauf für jede der Spinquantenzahlen  $S$  identisch. Die Leistung nimmt ausgehend von der stehenden Maschine zunächst so lange stark zu, bis die Maximalleistung erreicht ist. Wird die Drehzahl nun weiter gesteigert, so nimmt die Leistung wieder ab, da die Zeiten für das Austauschen der Wärmemengen  $Q_i$  mit den Wärmereservoirs zu kurz werden. Diese Abnahme ist jedoch nicht so stark wie die Zunahme der Leistung bis zum Leistungsmaximum. Unterschiede zwischen den drei Spinquantenzahlen zeigen sich vor allem bei der absoluten Leistung und der Drehzahl, bei der die Maximalleistung erbracht wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Spin $S$	Maximalleistung $P_{\max}$ [fW]	Optimale Drehzahl $f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
$1/2$	0.80	535.39
1	1.67	526.58
2	2.88	526.02

**Tabelle 1** Maximalleistungen und zugehörige optimale Drehzahlen des Otto-Motors für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$ .





**Abbildung 3.2** Leistung des Otto-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau).

Auffällig ist, dass sich die Maximalleistung bei einer Verdoppelung von  $S$  ebenfalls etwa verdoppelt. Dass die Leistung bei größerem  $S$  größer wird, kann dadurch erklärt werden, dass bei größerem  $S$  mehr Energie vom System aufgenommen werden kann. Dies erklärt jedoch nicht den Faktor 2. Weiterhin fällt auf, dass sich die optimale Drehzahl, bei der das System die maximale Leistung erbringen kann, mit steigender Spinquantenzahl zu kleineren Drehzahlen hin verschiebt, wobei der Effekt nur beim Wechsel von  $S = 1/2$  auf  $S = 1$  tatsächlich merklich ist (etwa  $10 \text{ } 1/\mu\text{s}$  Unterschied).

Eine wichtige Eigenschaft des Otto-Prozesses ist die Tatsache, dass seine Effizienz nicht nur unabhängig von den Temperaturen der Wärmereservoirs, sondern auch unabhängig von der Drehzahl ist [31]. Für die verwendeten Parameter beträgt die ideale Effizienz nach (3.14)

$$\eta_{\text{id}}^{\text{O}} = \frac{2}{3}. \quad (3.18)$$

Zwar nimmt die Effizienz in der Simulation, vermutlich aufgrund numerischer Ungenauigkeiten, fast konstant mit steigender Drehzahl von diesem Idealwert ab, jedoch sind diese Abweichungen so klein ( $\sim 10^{-8}$  über den gesamten simulierten Drehzahlbereich), dass sie vernachlässigbar sind und die Effizienz als konstant angesehen werden kann.

Eine wichtige Konsequenz aus diesem Verhalten und der Definition der Effizienz (3.13) ist, dass der Otto-Prozess in der Realisierung als Wärmekraftmaschine für jede Drehzahl auch als Wärmekraftmaschine funktioniert. Es gibt daher keine Maximaldrehzahl, oberhalb derer der Otto-Motor keine Arbeit mehr leistet.

### 3.1.2 Realisierung als Wärmepumpe

Zur Charakterisierung einer Wärmepumpe werden oft die Effizienz oder auch Wirkungsgrad  $\varepsilon$  sowie die Leistungszahl (*Figure of Merit*)  $\chi$  verwendet. Die Effizienz  $\varepsilon$  einer Wärmepumpe ist allgemein definiert als

$$\varepsilon = \frac{Q_4}{W}. \quad (3.19)$$

Setzt man die Ausdrücke (3.8) und (3.6) für Arbeit und Wärmemenge im Otto-Prozess ein, so erhält man

$$\varepsilon_{\text{id}}^{\text{O}} = \frac{B_1}{B_2 - B_1}. \quad (3.20)$$

Auch hier erhält man wieder ein von den Temperaturen der Wärmereservoirs unabhängiges Resultat [32]. Zur Charakterisierung der Leistung der Maschine lässt sich die Kühlleistung

$$P = \frac{Q_4}{\tau_c} \quad (3.21)$$

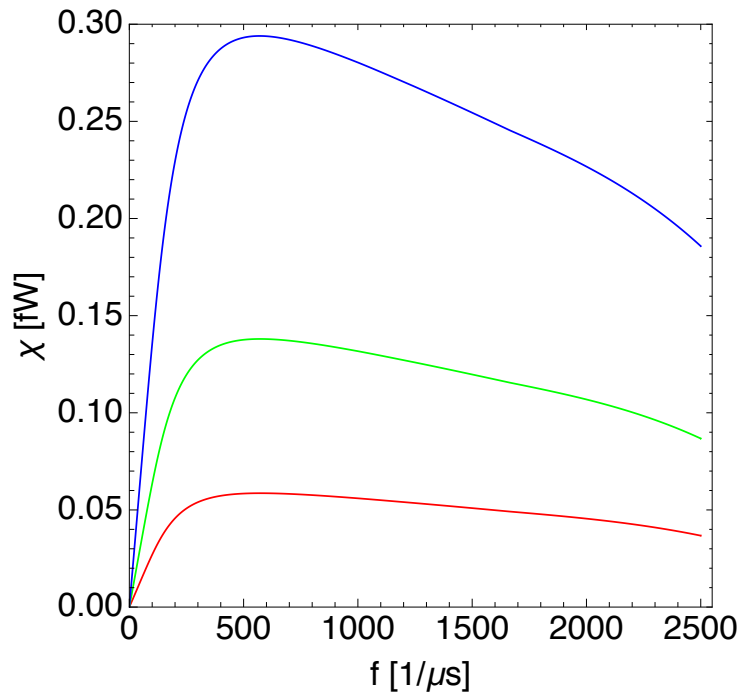
verwenden, welche angibt, wie viel Wärme pro Zeit aus dem kalten Wärmereservoir abgeführt werden kann. Da beim Otto-Prozess die Effizienz eine von der Drehzahl unabhängige Größe ist [31], bietet sich hier zur Charakterisierung die so genannte Leistungszahl an. Es existieren mehrere Definitionen, an dieser Stelle wird die Definition aus [32] verwendet:

$$\chi = \varepsilon \cdot \frac{Q_4}{\tau_c}. \quad (3.22)$$

In der Simulation wurden die Werte der Parameter, die auch schon für die Wärmekraftmaschine benutzt wurden, übernommen (siehe Abschnitt 3.1.1 für Details). Lediglich die Temperaturen der Wärmereservoirs mussten angepasst werden, um die *Cooling-Condition* (3.12) zu erfüllen:

$$\begin{aligned} T_1 &= 2 \text{ K}, \\ T_2 &= 5 \text{ K}. \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 3.3 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  zu sehen, da diese auch für Wärmepumpen eine geläufige Charakterisierung darstellt. Um die Werte ermitteln zu können, ist es auch hier wieder erforderlich eine ausreichende Anzahl Durchläufe abzuwarten, bis ein stationärer Zustand erreicht ist und die Maschine „eingelaufen“ ist.



**Abbildung 3.3** Leistungszahl der Wärmepumpe im Otto-Prozess in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau).

Wie zu erkennen ist, ist der qualitative Verlauf für jede der Spinquantenzahlen  $S$  auch hier wieder nahezu identisch. Die Leistungszahl nimmt ausgehend von der stehenden Maschine zunächst so lange stark zu, bis die Maximalleistung erreicht ist. Wird die Drehzahl nun weiter gesteigert, so nimmt die Leistungszahl wieder ab, da auch hier die Zeiten für das Austauschen der Wärmemengen  $Q_i$  mit den Wärmereservoirs zu kurz werden. Die Abnahme ist auch bei der Wärmepumpe nicht so stark wie die Zunahme der Leistung bis zum Leistungsmaximum. Allerdings fällt die Leistungszahl am oberen Ende des simulierten Drehzahlbereichs hier noch einmal deutlich stärker ab. Eine Erklärung hierfür könnte die in der Definition der Leistungszahl (3.22) auftretende Effizienz sein. Die Unterschiede zwischen den drei Spinquantenzahlen zeigen sich auch hier wieder vor allem bei den absoluten Leistungszahlen und der Drehzahl, bei der die Maximalleistung erbracht wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Spin $S$	Maximale Leistungszahl $\chi_{\max}$ [fW]	Optimale Drehzahl $f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
$1/2$	0.059	573.324
1	0.138	571.902
2	0.294	569.953

**Tabelle 2** Maximale Leistungszahlen und zugehörige optimale Drehzahlen der Wärmepumpe im Otto-Prozess für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$ .

Auffällig ist auch hier wieder, dass sich die maximale Leistungszahl bei einer Verdoppelung

von  $S$  ebenfalls etwa verdoppelt. Dass die Leistung bei größerem  $S$  größer wird, kann wieder dadurch erklärt werden, dass bei größerem  $S$  mehr Energie vom System aufgenommen werden kann. Der Faktor 2 bleibt jedoch weiterhin unklar. Die optimale Drehzahl, bei der das System die maximale Leistungszahl erbringen kann, verschiebt sich mit steigender Spinquanzenzahl auch bei der Wärmepumpe wieder zu kleineren Drehzahlen. Der Effekt ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt, die optimalen Drehzahlen unterscheiden sich nur um wenige Umdrehungen.

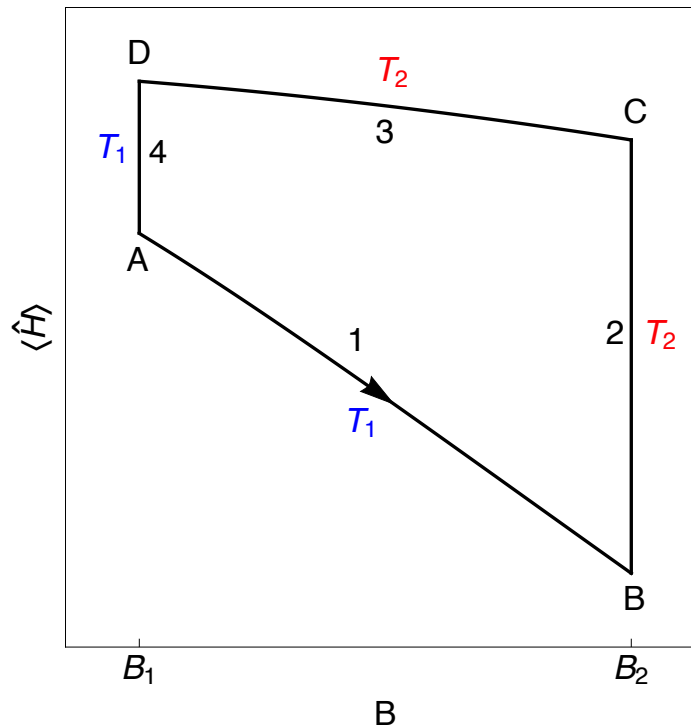
Die Effizienz der simulierten Otto-Wärmepumpe schwankt über den gesamten simulierten Drehzahlbereich um den idealen Wert

$$\varepsilon_{\text{id}}^{\text{O}} = \frac{1}{2} \quad (3.23)$$

und wird mit steigenden Drehzahlen sogar etwas größer. Diese Abweichungen sind jedoch auch hier wieder so klein ( $\sim 10^{-8}$  über den gesamten simulierten Drehzahlbereich), dass sie vernachlässigbar sind und die Effizienz als konstant angesehen werden kann.

### 3.2 Stirling-Prozess

Der Stirling-Prozess stellt eine Modifizierung des einfachen Otto-Prozesses dar. Hier gibt es keine thermisch isolierten Teilschritte mehr, sodass sich das System immer im Kontakt mit einem der beiden Wärmereservoirs befindet. Der Prozess besteht folglich nur aus isothermen Teilprozessen.



**Abbildung 3.4** Schematische Darstellung des Energie-Magnetfeld Diagramms des Stirling-Prozesses. Der Prozess besteht aus zwei Teilschritten mit isothermer Magnetisierung (1 und 3) und zwei Teilschritten mit konstanter Temperatur und konstantem Magnetfeld (2 und 4). Der dargestellte Umlaufsinn entspricht der Realisierung einer Wärmekraftmaschine.

In der Realisierung als Wärmekraftmaschine (oder Motor) sieht der Prozess dabei folgendermaßen aus: Im ersten Teilschritt ( $A \rightarrow B$ ) befindet sich das System im Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir, charakterisiert durch die Temperatur  $T_1$ , und das Magnetfeld wird von  $B_1$  auf  $B_2$  erhöht. Das System verrichtet in diesem Schritt die Arbeit  $W_1$  und tauscht mit dem kalten Wärmereservoir die Wärmemenge  $Q_{12}$  aus. Im zweiten Teilschritt ( $B \rightarrow C$ ) wird das System in Kontakt mit dem heißen Wärmebad, charakterisiert durch die Temperatur  $T_2$ , gebracht. Das Magnetfeld wird dabei konstant gehalten und das System tauscht mit dem Wärmereservoir die Wärmemenge  $Q_{21}$  aus. Dabei wird in diesem Teilschritt keine Arbeit verrichtet. Im dritten Teilschritt ( $C \rightarrow D$ ) wird das Magnetfeld wieder von  $B_2$  auf  $B_1$  verringert. Das System bleibt währenddessen im Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir. Dabei wird am System die Arbeit  $W_3$  verrichtet und das System tauscht die Wärmemenge  $Q_{22}$  mit dem Wärmereservoir aus. Im letzten Teilschritt ( $D \rightarrow A$ ) wird das System wieder

in Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir gebracht. Das Magnetfeld wird wieder konstant gehalten und das System tauscht die Wärmemenge  $Q_{11}$  mit dem Wärmereservoir auf. Auch in diesem Teilschritt wird keinerlei Arbeit verrichtet.

Da in den Schritten 1 und 3 sowohl Arbeit verrichtet als auch Wärmemengen ausgetauscht werden, müssen zunächst die verrichteten Arbeiten  $W_i$  mittels (2.6) aus der Magnetisierung bestimmt werden. Die zugehörigen Wärmemengen  $Q_{i2}$  können dann mittels (2.7) berechnet werden.

Zur Verbesserung der Effizienz wird beim klassischen Stirling-Prozess ein so genannter Regenerator verwendet. Dieser sorgt effektiv dafür, dass die Wärmemengen auf den Teilschritten mit konstantem Magnetfeld nicht zur Gesamtwärmemenge beitragen, da die in einem Schritt abgegebene Wärmemenge  $Q_{11}$  im anderen Schritt als  $Q_{21}$  wieder zugeführt wird [34]. Klassisch gilt dabei [34]

$$\delta Q = Q_{11} + Q_{21} = 0 . \quad (3.24)$$

Quantenmechanisch muss dies nicht unbedingt zutreffen, sodass bei Einsatz des Regenerators für die insgesamt mit den Wärmereservoirs ausgetauschten Wärmemengen  $Q_i$  gilt [34]:

$$\begin{array}{lll} Q_1 = Q_{12} + \delta Q & Q_2 = Q_{22} & , \text{ wenn } \delta Q < 0 , \\ Q_1 = Q_{12} & Q_2 = Q_{22} + \delta Q & , \text{ wenn } \delta Q > 0 , \\ Q_1 = Q_{12} & Q_2 = Q_{22} & , \text{ wenn } \delta Q = 0 . \end{array}$$

Der Regenerator dient ausschließlich der Effizienzsteigerung. Für die Gewährleistung der Funktion des Prozesses spielt er keine Rolle. Deshalb wird der Stirling-Prozess hier sowohl mit als auch ohne den Regenerator betrachtet. Ohne den Regenerator ergeben sich die insgesamt ausgetauschten Wärmemengen zu

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{11} + Q_{12} , \\ Q_2 &= Q_{21} + Q_{22} . \end{aligned}$$

In jedem Fall gilt für die insgesamt geleistete Arbeit:

$$W = W_1 + W_3 .$$

Obwohl sich der Stirling-Prozess im Fall des Spin- $1/2$ -Paramagneten analytisch exakt lösen lässt, sind die entstehenden Ausdrücke für die  $Q_i$  und  $W_i$  unabhängig vom Einsatz des Regenerators sehr lang und unübersichtlich. Es lässt sich jedoch auch hier eine *Working-Condition* herleiten [34]:

$$B_2 > B_1 , T_2 > T_1 \Rightarrow W < 0 . \quad (3.25)$$

### 3.2.1 Realisierung als Wärmekraftmaschine

Der Wirkungsgrad des Stirling-Motors ist im Allgemeinen wieder durch

$$\eta = -\frac{W}{Q_2} \quad (3.26)$$

gegeben. Im klassischen Fall (mit Regenerator) resultiert daraus der ideale Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses

$$\eta_{\text{id}}^{\text{S}} = \eta_{\text{id}}^{\text{C}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (3.27)$$

welcher unabhängig vom Arbeitsmedium und insbesondere des Magnetfeldes ist. Quantenmechanisch ist dies nicht mehr der Fall [34]. Der Wirkungsgrad behält eine Abhängigkeit sowohl von den Temperaturen der Wärmereservoirs als auch von den verwendeten Magnetfeldern. Zusätzlich ist der Wirkungsgrad natürlich auch davon abhängig, ob der Regenerator zum Einsatz kommt oder nicht. Ohne den Regenerator ergibt sich der analytische Wirkungsgrad für den Fall eines Spin- $1/2$ -Paramagneten mit  $\alpha = g\mu_B$  zu

$$\eta_{\text{mR}}^{\text{S}} = \frac{\left(1 + e^{\alpha \frac{B_2}{T_1}}\right) \left(1 + e^{\alpha \frac{B_1}{T_2}}\right) \left(T_1 \ln \left[\frac{1+e^{\alpha \frac{B_2}{T_1}}}{1+e^{\alpha \frac{B_1}{T_1}}}\right] + T_2 \ln \left[\frac{1+e^{\alpha \frac{B_1}{T_2}}}{1+e^{\alpha \frac{B_2}{T_2}}}\right]\right)}{\alpha B_2 e^{\alpha \frac{B_2}{T_1}} - \alpha e^{\alpha \frac{B_1}{T_2}} \left(B_1 + (B_1 - B_2) e^{\alpha \frac{B_2}{T_1}}\right) + \left(1 + e^{\alpha \frac{B_2}{T_1}}\right) \left(1 + e^{\alpha \frac{B_1}{T_2}}\right) T_2 \ln \left[\frac{1+e^{\alpha \frac{B_1}{T_2}}}{1+e^{\alpha \frac{B_2}{T_2}}}\right]}.$$

Die Leistung  $P$  des Stirling-Motors ist unabhängig vom Einsatz des Regenerators. Für sie ergibt sich wie auch beim Otto-Prozess:

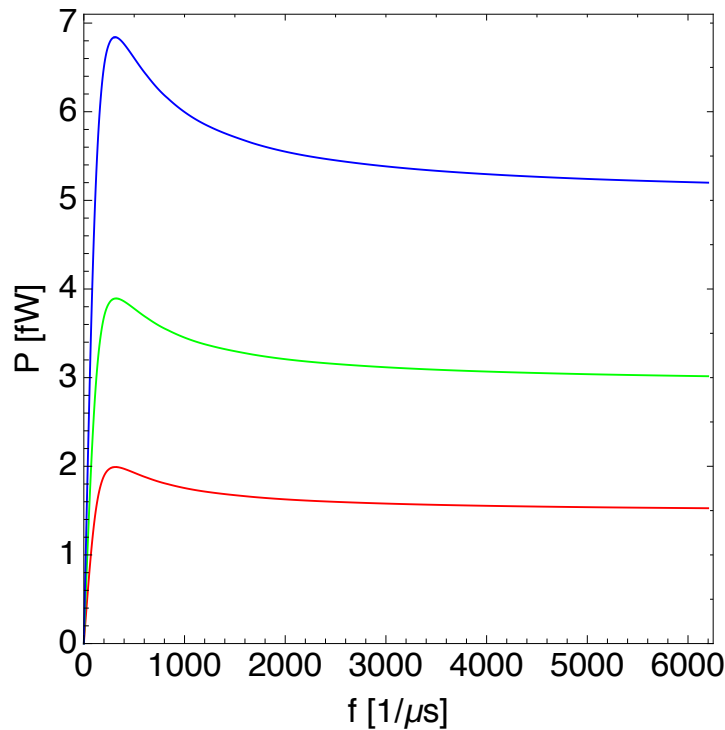
$$P = -\frac{W}{\tau_c}, \quad (3.28)$$

wobei  $\tau_c$  wieder die Zeit für einen kompletten Umlauf des Motors bezeichnet. Da beim Stirling-Prozess in jedem Teilschritt Kontakt zu einem der Wärmereservoirs besteht, ist es für eine möglichst hohe Effizienz wichtig, in jedem Zeitschritt möglichst gut zu equilibrieren. Daher wird für jeden der vier Teilschritte die gleiche Zeitdauer  $\tau_s$  verwendet. Die Zeit für einen gesamten Umlauf des Motors ergibt sich dann natürlicherweise zu  $\tau_c = 4\tau_s$ .

Für die Simulation werden für die einzelnen Parameter folgende Werte verwendet:

$$\begin{aligned} B_1 &= 1 \text{ T}, \\ B_2 &= 3 \text{ T}, \\ T_1 &= 0.5 \text{ K}, \\ T_2 &= 10 \text{ K}. \end{aligned}$$

Die Kopplungsstärke  $\lambda$  in der Zeitentwicklung der Dichtematrix (2.8) wird wie auch beim Otto-Prozess sowohl für das warme als auch für das kalte Wärmereservoir auf  $10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  gesetzt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 3.5 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  des Stirling-Motors dargestellt. Auch für den Stirling-Prozess ist es wieder erforderlich, eine ausreichende Anzahl Durchläufe abzuwarten, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat.



**Abbildung 3.5** Leistung des Stirling-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau).

Wie auch beim Otto-Prozess ist auch beim Stirling-Motor der qualitative Verlauf für jede der drei Spinquantenzahlen wieder identisch. Ausgehend von der stehenden Maschine nimmt die Leistung mit steigender Drehzahl zunächst so lange stark zu bis das Maximum erreicht ist. Bei weiterer Steigerung der Drehzahl nimmt die Leistung wieder ab, da die Zeiten für das Austauschen der Wärmemengen  $Q_i$  mit den Wärmereservoirs zu kurz werden. Auch beim Stirling-Motor ist diese Abnahme nicht so stark wie die Zunahme der Leistung bis zum Leistungsmaximum. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Spinquantenzahlen liegen auch hier wieder vor allem in der absoluten Leistung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Spin $S$	Maximalleistung $P_{\max}$ [fW]	Optimale Drehzahl $f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
$1/2$	1.99	314.73
1	3.89	320.20
2	6.84	310.67

**Tabelle 3** Maximalleistungen und zugehörige optimale Drehzahlen des Stirling-Motors für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$ .

Betrachtet man die maximalen Leistungswerte der einzelnen Spinquantenzahlen  $S$ , so fällt auf, dass eine Verdoppelung von  $S$ , wie auch schon beim Otto-Prozess, auch fast in einer Verdoppelung der absoluten Leistung resultiert. Wie schon beim Otto-Prozess kann das System

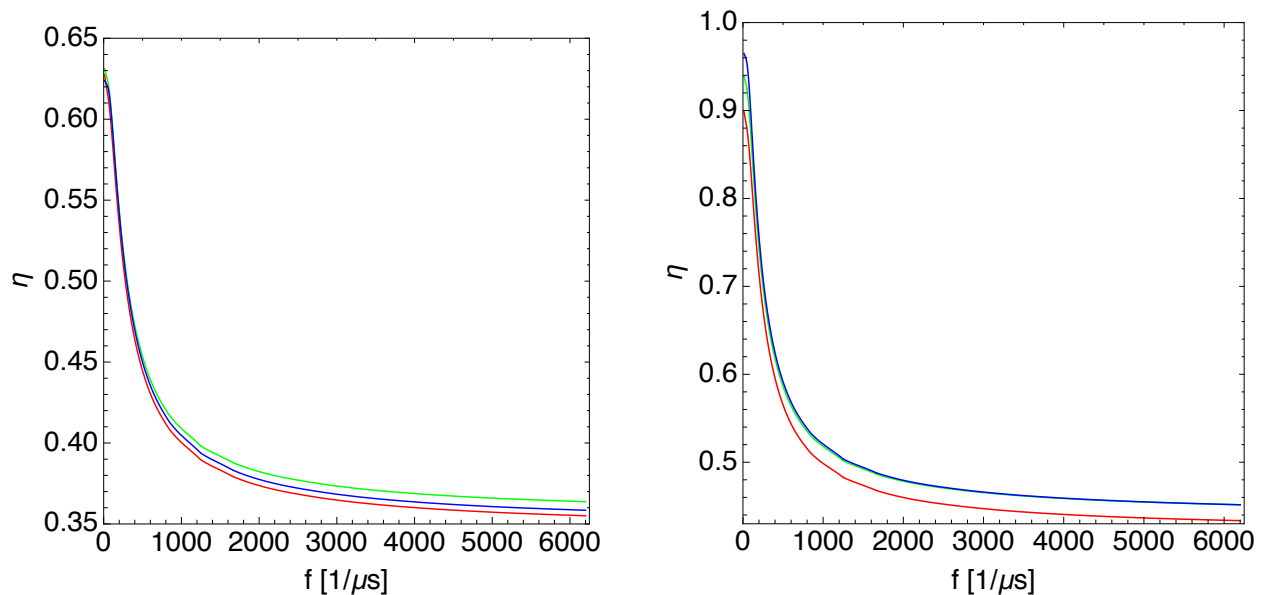


mit steigendem  $S$  wieder mehr Energie pro Umlauf aufnehmen, der Grund für die Verdoppelung ist jedoch auch beim Stirling-Prozess weiterhin unbekannt. Die optimalen Drehzahlen liegen für die verschiedenen  $S$  nur insgesamt  $10 \text{ } 1/\mu\text{s}$  auseinander und es lässt sich auch keine Tendenz erkennen, ob die Optimaldrehzahlen mit steigenden  $S$  steigen oder fallen.

Interessant ist auch die Betrachtung der Effizienz des Stirling-Motors. Hierbei spielt es natürlicherweise eine Rolle, ob der Regenerator zum Einsatz kommt oder nicht. Der ideale Wirkungsgrad des Stirling-Motors liegt für die simulierten Parameter bei

$$\eta_{\text{id}} = 0.95. \quad (3.29)$$

Dieser Wert wird jedoch zu keinem Zeitpunkt in der Simulation erreicht. Im Vergleich zum Otto-Prozess, bei dem die Effizienz über den gesamten simulierten Drehzahlbereich näherungsweise konstant bleibt, ist die Effizienz beim Stirling-Prozess sehr stark abhängig von der Drehzahl. In Abbildung 3.6 ist die Effizienz des Stirling-Motors für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  sowohl mit als auch ohne den Regenerator dargestellt.



**Abbildung 3.6** Effizienz des Stirling-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links ohne den Regenerator, rechts mit.

Ohne den Regenerator ist der Verlauf der Effizienzkurve für alle drei Spinquantenzahlen fast identisch. Die Maximaleffizienz ohne den Regenerator liegt unabhängig von der Spinquantenzahl bei den niedrigsten Drehzahlen bei etwa

$$\eta_{\text{num}} \approx 0.64 \quad (3.30)$$

und damit weit entfernt von der idealen Effizienz. Mit steigender Drehzahl nimmt die Effizienz dann sehr stark ab und konvergiert gegen einen Wert von etwa 0.35. Überraschenderweise

ist  $S = 1$  gerade bei höheren Drehzahlen am effizientesten, während die beiden übrigen Spinquantenzahlen leicht zurückfallen.  $S = 1/2$  ist über den gesamten Drehzahlbereich am ineffizientesten. Offenbar bleibt das Verhältnis von aufgenommener Wärmemenge und verrichteter Arbeit bei steigender Spinquantenzahl und Drehzahl nicht konstant.

Bei Einsatz des Regenerators steigt die Effizienz deutlich (vgl. Abb. 3.6). Die maximale Effizienz mit Regenerator liegt (wieder bei den niedrigsten Drehzahlen) bei etwa

$$\eta_{\text{num,R}} \approx 0.93. \quad (3.31)$$

Auch hier nimmt die Effizienz mit steigender Drehzahl stark ab und konvergiert dann gegen einen Wert von etwa 0.45.  $S = 1$  und  $S = 2$  sind mit dem Regenerator über den gesamten simulierten Drehzahlbereich etwa gleich effizient, ihre Kurven (siehe Abb. 3.6, rechts) sind nicht zu unterscheiden.  $S = 1/2$  fällt wieder etwas zurück.

### 3.2.2 Realisierung als Wärmepumpe

Um den Stirling-Prozess als Wärmepumpe zu realisieren, muss der Prozess in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden. Die einzelnen Prozessschritte sind dabei analog zur Realisierung als Wärmekraftmaschine, jedoch mit dem Unterschied, dass im ersten Teilschritt das Magnetfeld vom höheren zum niedrigeren Wert verringert werden muss.

Es gibt jedoch noch weitere Einschränkungen: Obwohl sich analog zur *Working-Condition* (3.25) auch eine *Cooling-Condition* [34]

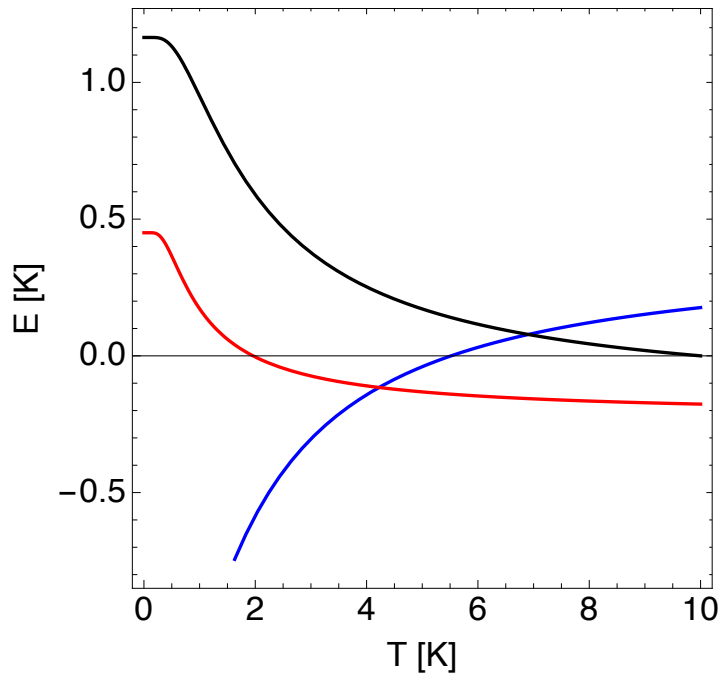
$$B_1 > B_2, T_2 > T_1 \Rightarrow W > 0 \quad (3.32)$$

herleiten lässt, so ist es dennoch von den verwendeten Werten der Magnetfelder und der Temperaturen der Wärmereservoirs abhängig, ob die resultierende Stirling-Wärmepumpe eine Wärmepumpe im eigentlichen Sinne ist [34], die Arbeit aufnimmt, um Wärme vom kalten in das warme Wärmereservoir zu transportieren.

So gibt es Konfigurationen, in denen die Stirling-Wärmepumpe lediglich Arbeit aufnimmt, um Wärme vom warmen zum kalten Wärmereservoir zu transportieren. Auch Konfigurationen, in denen die aufgenommene Arbeit sowohl in das warme als auch das kalte Wärmereservoir abgegeben wird, sind möglich. Bei sehr ungünstig gewählten Magnetfeldern ist es sogar möglich, dass eine tatsächliche Wärmepumpe gar nicht existiert.

Abb. 3.7 zeigt beispielhaft dazu die Arbeit  $W$  und die beiden Wärmemengen  $Q_i$  für die ideale (d.h. insbesondere unendlich langsam laufende) Stirling-Wärmepumpe ohne Regenerator bei gegebenen Magnetfeldern und fester Temperatur  $T_2$  des warmen Wärmereservoirs in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_1$  des kalten Wärmereservoirs. Man erkennt deutlich, dass unterhalb von  $T_1 \approx 2$  K Arbeit aufgewendet wird, um Wärme vom warmen in das kalte Wärmereservoir zu transportieren. Darüber wird die aufgenommene Arbeit an beide Wärmereservoirs abgegeben. Erst ab  $T_1 \approx 5.5$  K wird Wärme vom kalten in das warme Wärmereservoir transportiert und es liegt eine Wärmepumpe im eigentlichen Sinne vor. Würde man die Temperatur des kalten Wärmereservoirs über die Temperatur  $T_2 = 10$  K des warmen Reservoirs hinaus steigern, so kann man erkennen, dass die Arbeit  $W$  das Vorzeichen wechselt. Gleichzeitig würden auch die beiden Wärmereservoirs ihre Bedeutung tauschen, da das vormals kalte nun das warme wäre. Der gesamte Prozess wäre nun wieder umgekehrt und

die Maschine würde als Wärmekraftmaschine arbeiten.



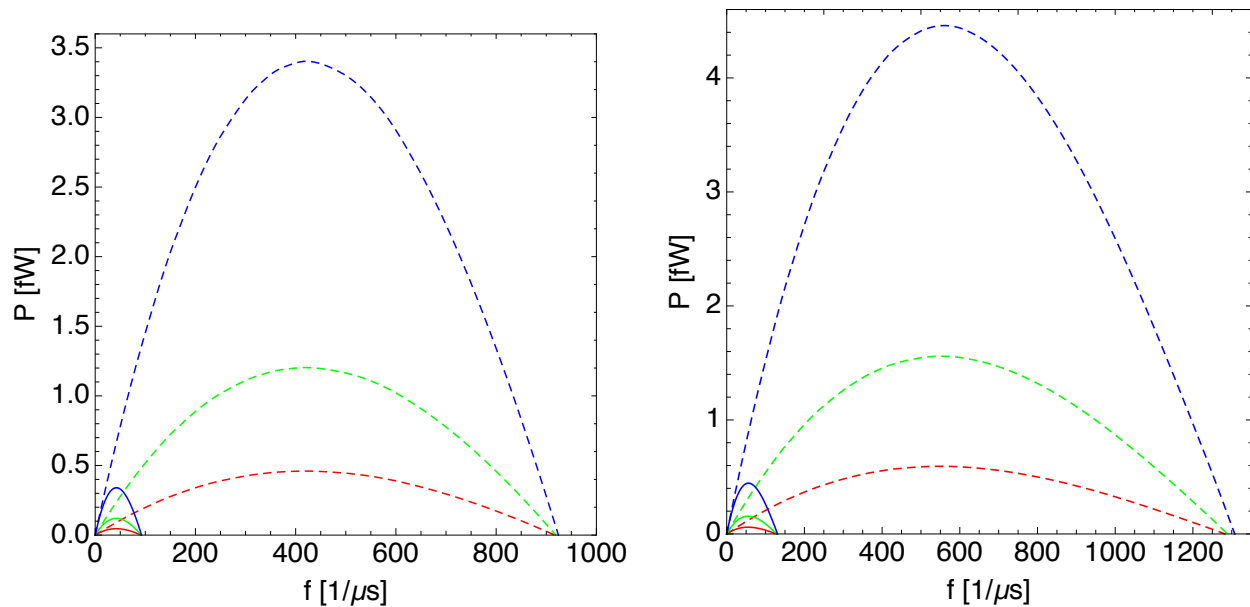
**Abbildung 3.7** Arbeit  $W$  (schwarz), Wärmemengen  $Q_1$  (blau) und  $Q_2$  (rot) für die ideale Stirling-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_1$  des kalten Wärmereservoirs bei  $B_1 = 3 \text{ T}$ ,  $B_2 = 1 \text{ T}$  und  $T_2 = 10 \text{ K}$ .

Für die numerische Simulation können daher nicht die gleichen Werte wie beim Otto-Prozess verwendet werden, sondern bedürfen einer Anpassung:

$$\begin{aligned} B_1 &= 3 \text{ T}, \\ B_2 &= 1 \text{ T}, \\ T_1 &= 9.5 \text{ K}, \\ T_2 &= 10 \text{ K}. \end{aligned}$$

Die Kopplung  $\lambda$  aus (2.8) ist wieder für beide Wärmereservoirs identisch. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 3.8 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) dargestellt. Hierbei wurde nicht die Leistungszahl (3.22) verwendet, da sie für den Stirling-Prozess problematisch ist. Stattdessen wurde die Kühlleistung, welche angibt, wie viel Wärme pro komplettem Umlauf aus dem kalten Wärmereservoir abgeführt werden kann, verwendet:

$$P = \frac{Q_1}{\tau_c}. \quad (3.33)$$



**Abbildung 3.8** Kühlleistung der Stirling-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links ohne den Regenerator, rechts mit. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Kopplung  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , die gestrichelten entsprechen  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

Im Vergleich mit der Otto-Wärmepumpe, aber auch mit dem Stirling-Motor fällt auf, dass es bei der Stirling-Wärmepumpe unabhängig vom Einsatz des Regenerators eine Maximaldrehzahl gibt. Wird diese Maximaldrehzahl überschritten, so ändert  $Q_1$  das Vorzeichen. Es wird nun keine Wärme mehr aus dem kalten Wärmereservoir herausgeholt. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Spinquantenzahl. Der Regenerator kann die Maximaldrehzahl zu leicht höheren Drehzahlen verschieben. Die beste Erklärung für dieses Verhalten liefert die Geschwindigkeit des Prozesses und damit das Vorliegen eines „Gleichgewichts“. So ist die Stirling-Wärmepumpe weit mehr als der Stirling-Motor darauf angewiesen, dass der gesamte Prozess möglichst nah am Gleichgewicht stattfindet. Dies wird deutlich, wenn man die Effizienz betrachtet. So liegt die theoretische Maximaleffizienz für die in der Simulation verwendeten Werte bei

$$\varepsilon_{\text{th}} = 19. \quad (3.34)$$

Der numerisch simulierte Prozess erreicht bei der in den Simulationen üblicherweise verwendeten Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  nur maximal

$$\varepsilon_{\text{num}} \approx 3.6. \quad (3.35)$$

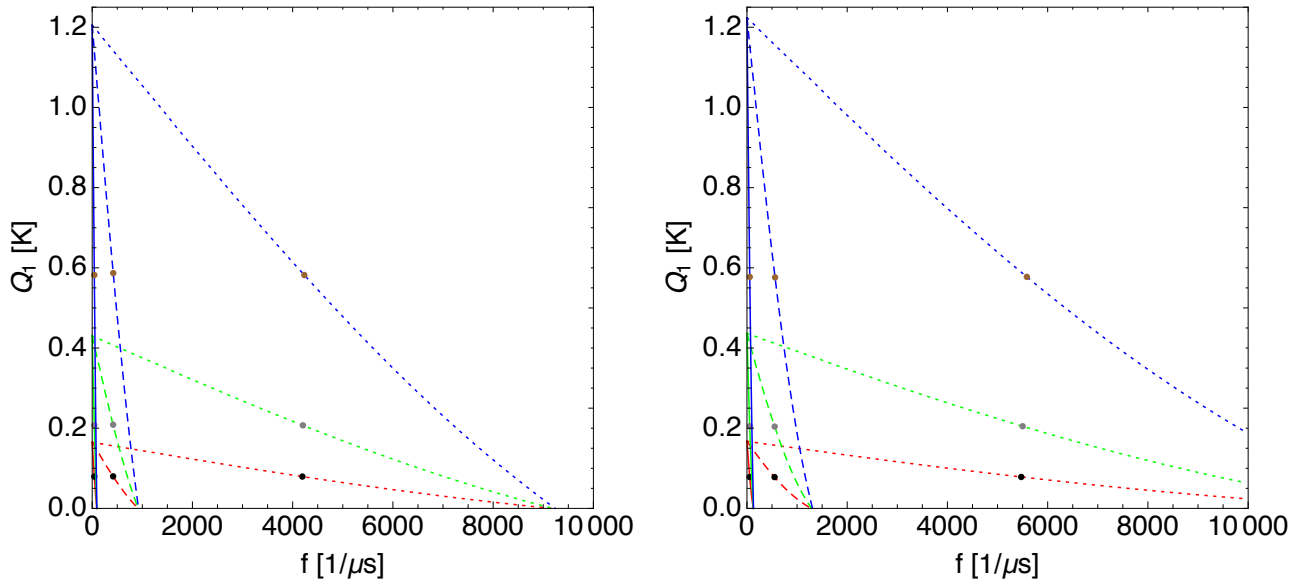
Auch der Regenerator verbessert diesen Wert, anders als beim Stirling-Motor, kaum. Verstärkt man die Kopplung  $\lambda$  jedoch um eine Größenordnung, so verbessert sich nicht nur die Effizienz merklich (auf nun  $\varepsilon_{\text{num}} \approx 14$ ) sondern auch die maximale Drehzahl wird deutlich größer (vgl. gestrichelte und durchgezogene Kurven in Abb. 3.8). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 nochmals zusammengefasst.

$S$	Reg.	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$	$f_{\max}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$	$S$	Reg.	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$	$f_{\max}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$
1/2	nein	0.046	42.58	91.43	1/2	nein	0.460	416.67	923.83
1	nein	0.1203	42.67	91.61	1	nein	1.203	417.11	925.31
2	nein	0.340	42.91	92.15	2	nein	3.403	419.45	930.89
1/2	ja	0.059	55.03	128.33	1/2	ja	0.594	550.55	1284.01
1	ja	0.156	55.24	128.97	1	ja	1.560	552.77	1290.51
2	ja	0.447	55.87	130.89	2	ja	4.464	559.44	1310.07

**Tabelle 4** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen der Stirling-Wärmepumpe für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$ . Links  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

Auffällig ist, dass sowohl die maximalen als auch die optimalen Drehzahlen einer Konfiguration bei einer Änderung der Spinquantenzahl quasi unverändert bleiben. Bei einer Verdoppelung der Spinquantenzahl steigt die maximale Leistung nun allerdings um mehr als das Doppelte an. Beim Vergleich der unterschiedlichen Kopplungsstärken fällt auf, dass die Verstärkung der Kopplung um den Faktor zehn alle Größen etwa um eben diesen Faktor vergrößert. Dies trifft jedoch nicht auf die Effizienz zu.

Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, muss man anstelle der Kühlleistung die abgeführte Kühlenergie in Abhängigkeit von der Drehzahl betrachten.



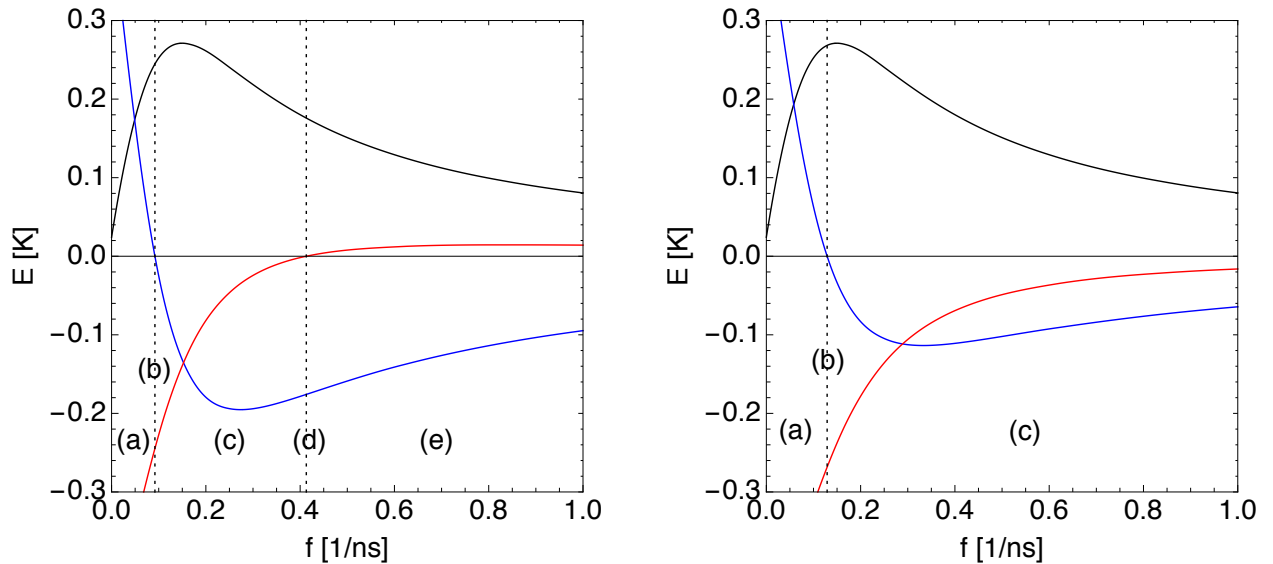
**Abbildung 3.9** Pro Umlauf aus dem kalten Wärmereservoir abgeführte Wärmemenge  $Q_1$  der Stirling-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links ohne den Regenerator, rechts mit. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Kopplung  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , die gestrichelten entsprechen  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$  und die gepunkteten  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$ . Bei den dicken Punkten auf jeder Kurve wird die maximale Kühlleistung erreicht.

Abbildung 3.9 zeigt die pro Umlauf aus dem kalten Wärmereservoir abgeführte Wärmemenge  $Q_1$  in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) bei verschiedenen Kopplungsstärken  $\lambda$ . Beim Betrachten der Kurven fällt sofort auf, dass sowohl das maximale als auch das minimale  $Q_1$  bei jedem  $S$  unabhängig von der Kopplungsstärke  $\lambda$  ist. Dies gilt auch für den Verlauf dazwischen. Es ändert sich bei steigender Kopplung lediglich der Drehzahlbereich. Betrachtet man die maximale Kühlleistung  $P_{\max}$  bei gegebenem  $S$ , so fällt auf, dass das zugehörige  $Q_{1,\text{opt}}$  für alle Kopplungsstärken nahezu identisch ist (vgl. Abb. 3.9, schwarze Punkte für  $S = 1/2$ , graue Punkte für  $S = 1$ , braune Punkte für  $S = 2$ ). Nur die zugehörige Optimaldrehzahl  $f_{\text{opt}} = 1/\tau_{\text{opt}}$  steigt mit zunehmender Kopplung. Wegen

$$P_{\max} = \frac{Q_{1,\text{opt}}}{\tau_{\text{opt}}}$$

steigt somit auch die maximale Leistung. Da bei der Stirling-Wärmepumpe eine Verstärkung der Kopplungsstärke  $\lambda$  um eine Größenordnung auch die Drehzahlbereiche um die gleiche Größenordnung wachsen lässt, erklärt sich somit die Steigerung um einen Faktor 10 bei Erhöhung der Kopplung um eben diesen Faktor in Tabelle 4. Analoges gilt bei Einsatz des Regenerators (vgl. Abb. 3.9).

Interessant ist auch das Verhalten der Stirling-Wärmepumpe, wenn die Drehzahl über die Maximaldrehzahl hinaus weiter gesteigert wird. Dazu ist es hilfreich, die Arbeit  $W$  und die aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemengen  $Q_i$  in Abhängigkeit von der Drehzahl der Stirling-Wärmepumpe näher zu untersuchen. Abbildung 3.10 zeigt diese für einen Spin  $S = 1$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ .



**Abbildung 3.10** Arbeit  $W$  (schwarz), mit dem kalten Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_1$  (blau) und mit dem warmen Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_2$  (rot) der Stirling-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für  $S = 1$  und  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ . Links ohne Einsatz des Regenerators, rechts mit.

Insgesamt ergibt sich das in Abbildung 3.11 schematisch dargestellte Verhalten.

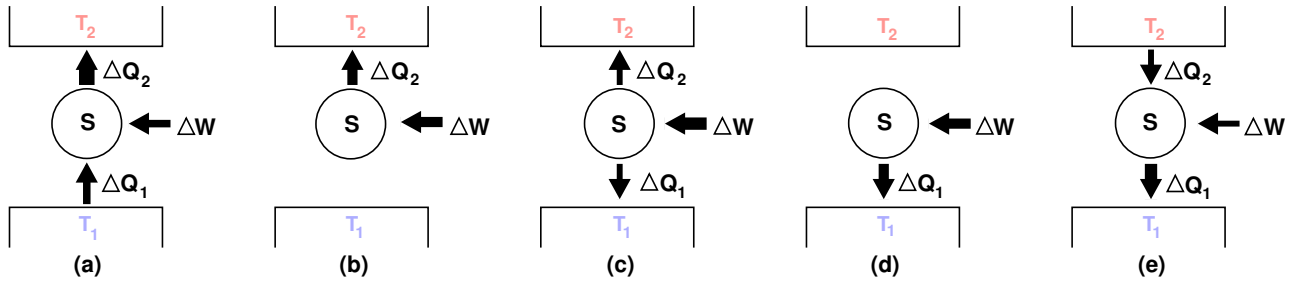


Abbildung 3.11 Verhalten der Stirling-Wärmepumpe bei steigender Drehzahl.

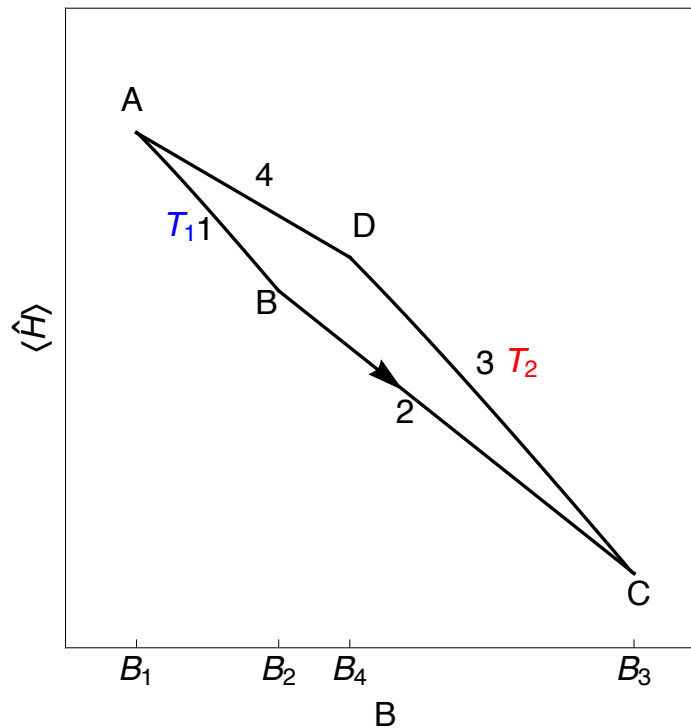
Wie in Abbildung 3.10 zu erkennen ist, ist die Arbeit über den gesamten Drehzahlbereich positiv. Bis zu einer Drehzahl von  $91.934 \frac{1}{\mu\text{s}}$  (bzw.  $128.972 \frac{1}{\mu\text{s}}$  mit dem Regenerator) ist dabei auch  $Q_1$  positiv, während  $Q_2$  negativ ist. Der Prozess entspricht einer normalen Wärmepumpe und damit Realisierung (a) in Abbildung 3.11. Bei Erreichen der Drehzahl von  $91.934 \frac{1}{\mu\text{s}}$  (bzw.  $128.972 \frac{1}{\mu\text{s}}$  mit dem Regenerator) verschwindet  $Q_1$  jedoch. Die gesamte aufgenommene Arbeit wird nun als Wärme  $Q_2$  an das warme Wärmereservoir abgegeben. Diese Drehzahl entspricht gerade der Maximaldrehzahl für die Stirling-Wärmepumpe (vgl. Tabelle 4 für  $S = 1$ ) und entspricht Realisierung (b) in Abbildung 3.11. Nach Überschreiten dieser Drehzahl nimmt die aufgenommene Arbeit  $W$  ein Maximum an, während  $Q_1$  von nun an immer negativ ist, sodass die Stirling-Wärmepumpe nun nicht mehr als Wärmepumpe arbeitet. Die aufgenommene Arbeit wird nun als Wärme an das warme und das kalte Wärmereservoir abgegeben. Dies entspricht Realisierung (c) in Abbildung 3.11.

Das weitere Verhalten ist nun abhängig vom Einsatz des Regenerators. Kommt dieser zum Einsatz, ändert sich das Verhalten mit steigender Drehzahl nicht mehr, es ändern sich lediglich noch die absoluten Werte von  $W$  und den  $Q_i$ . Kommt der Regenerator nicht zum Einsatz, so verschwindet bei Erreichen der Drehzahl von  $413.07 \frac{1}{\mu\text{s}}$  die an das warme Wärmereservoir abgegebene Wärmemenge  $Q_2$ . Die zugeführte Arbeit  $W$  wird nun vollständig als Wärme an das kalte Wärmereservoir abgegeben, was Realisierung (d) in Abbildung 3.11 entspricht. Wird die Drehzahl über  $413.07 \frac{1}{\mu\text{s}}$  hinaus erhöht, so ändert  $Q_2$  das Vorzeichen. Die zugeführte Arbeit  $W$  wird nun aufgewendet, um Wärme vom warmen an das kalte Wärmereservoir abzuführen. Dies entspricht Realisierung (e) in Abbildung 3.11.

Verwendet man für die Stirling-Wärmepumpe „ungeeignete“ Kombinationen aus Temperaturen und Magnetfeldern, so können die Realisierungen (b) bis (e) auch bei quasistatischem Betrieb der Stirling-Wärmepumpe auftreten (vgl. beschriebenes Verhalten am Anfang dieses Abschnitts sowie Abb. 3.7).

### 3.3 Carnot-Prozess

Der Carnot-Prozess stellt eine weitere Modifizierung des einfachen Otto-Prozesses dar, bei der es nun keine Prozessschritte mit konstantem Magnetfeld mehr gibt. Der Prozess besteht aus zwei thermisch isolierten und zwei isothermen Teilprozessen (vgl. Abb. 3.12)



**Abbildung 3.12** Schematische Darstellung des Energie-Magnetfeld-Diagramms des Carnot-Prozesses. Der Prozess besteht aus zwei Teilschritten mit isothermer Magnetisierung bzw. Demagnetisierung (1 und 3) sowie zwei thermisch isolierten Teilschritten (2 und 4). Der dargestellte Umlaufsinn entspricht der Realisierung einer Wärmekraftmaschine.

In der Realisierung als Wärmekraftmaschine (oder Motor) sieht der Prozess dabei folgendermaßen aus: Im ersten Teilschritt ( $A \rightarrow B$ ) befindet sich das System im Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir, charakterisiert durch die Temperatur  $T_1$ , und das Magnetfeld wird von  $B_1$  auf  $B_2$  erhöht. Dabei wird die Arbeit  $W_1$  verrichtet und die Wärmemenge  $Q_1$  mit dem kalten Wärmereservoir ausgetauscht. Im zweiten Teilschritt ( $B \rightarrow C$ ) wird das System thermisch isoliert und das Magnetfeld von  $B_2$  auf den maximalen Wert  $B_3$  weiter erhöht. Dabei wird nur die Arbeit  $W_2$  verrichtet, da kein Wärmeaustausch stattfinden kann. In dritten Teilschritt ( $C \rightarrow D$ ) wird das System in Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir, charakterisiert durch die Temperatur  $T_2$ , gebracht. Gleichzeitig wird das Magnetfeld von  $B_3$  auf  $B_4$ , mit  $B_2 < B_4 < B_3$ , wieder verringert. Dabei wird die Arbeit  $W_3$  verrichtet und die Wärmemenge  $Q_2$  mit dem heißen Wärmereservoir ausgetauscht. Im vierten und letzten Teilschritt ( $D \rightarrow A$ ) wird das System wieder thermisch isoliert und das Magnetfeld von  $B_4$  auf  $B_1$  weiter verringert. Auch hier kann wieder kein Wärmeaustausch stattfinden, sodass nur die Arbeit



$W_4$  anfällt.

Da in den Teilschritten 1 und 3 sowohl Arbeit verrichtet als auch Wärmemengen ausgetauscht werden, müssen, wie auch schon beim Stirling-Prozess, die verrichteten Arbeiten mittels (2.6) aus der Magnetisierung bestimmt werden. Die ausgetauschten Wärmemengen können dann wieder über (2.7) berechnet werden.

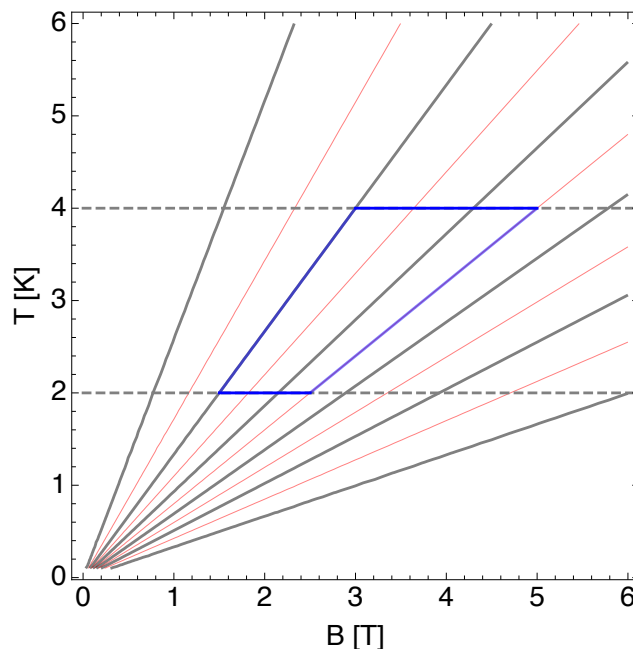
Die insgesamt geleistete Arbeit ergibt sich dann zu

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 . \quad (3.36)$$

Um die für einen Carnot-Prozess nötigen Magnetfeldstärken zu finden, bietet es sich an, im  $T$ - $B$ -Diagramm die Kurven konstanter Entropie  $\mathcal{S}$  zu betrachten, da im idealen Carnot-Prozess das System während der thermisch isolierten Teilschritte den jeweiligen Isentropen folgt. Obwohl es sich dabei explizit um Gleichgewichtsgrößen handelt, folgt auch das System im realistischen Kreisprozess ziemlich genau diesen Kurven. Die Entropie des Systems erhält man durch Differenzieren aus der Zustandssumme:

$$\mathcal{S} = \frac{\partial}{\partial T} [T \cdot \ln(Z(T, B))] . \quad (3.37)$$

Abbildung 3.13 zeigt beispielhaft einige Isentropen für einen Spin  $S = 1$ . In blau ist ebenfalls der im folgenden betrachtete Carnot-Prozess zwischen den Temperaturen  $T_1 = 2$  K und  $T_2 = 4$  K der beiden Wärmereservoirs dargestellt.



**Abbildung 3.13** Isentropen für einen Spin  $S = 1$  im  $T$ - $B$ -Diagramm. Der im folgenden verwendete Carnot-Prozess ist in blau dargestellt. Die gestrichelten waagerechten Linien entsprechen dabei den Temperaturen der verwendeten Wärmereservoirs mit  $T_1 = 2$  K und  $T_2 = 4$  K.

### 3.3.1 Realisierung als Wärmekraftmaschine

Allgemein ist der Wirkungsgrad des Carnot-Motors wie bei jeder Wärmekraftmaschine wieder durch

$$\eta = -\frac{W}{Q_2} \quad (3.38)$$

gegeben. Im idealen Fall der unendlich langsam laufenden Maschine resultiert daraus der ideale Carnot-Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{id}}^{\text{C}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.39)$$

Dieser ist unabhängig von Arbeitsmedium oder den Magnetfeldern. Für die Leistung  $P$  gilt auch im Carnot-Prozess wieder

$$P = -\frac{W}{\tau_c}, \quad (3.40)$$

wobei  $\tau_c$  wieder die Zeit für einen kompletten Umlauf des Motors bezeichnet.

Wie schon beim Otto-Prozess spielt auch beim Carnot-Prozess die Zeitdauer für die thermisch isolierten Teilschritte nur eine untergeordnete Rolle. Trotzdem wird in den folgenden Simulationen, wie auch schon beim Stirling-Prozess, wieder für jeden Teilschritt dieselbe Zeitdauer  $\tau_s$  benutzt. Für die übrigen Parameter gelten die folgenden Werte:

$$B_1 = 1.5 \text{ T},$$

$$B_2 = 2.5 \text{ T},$$

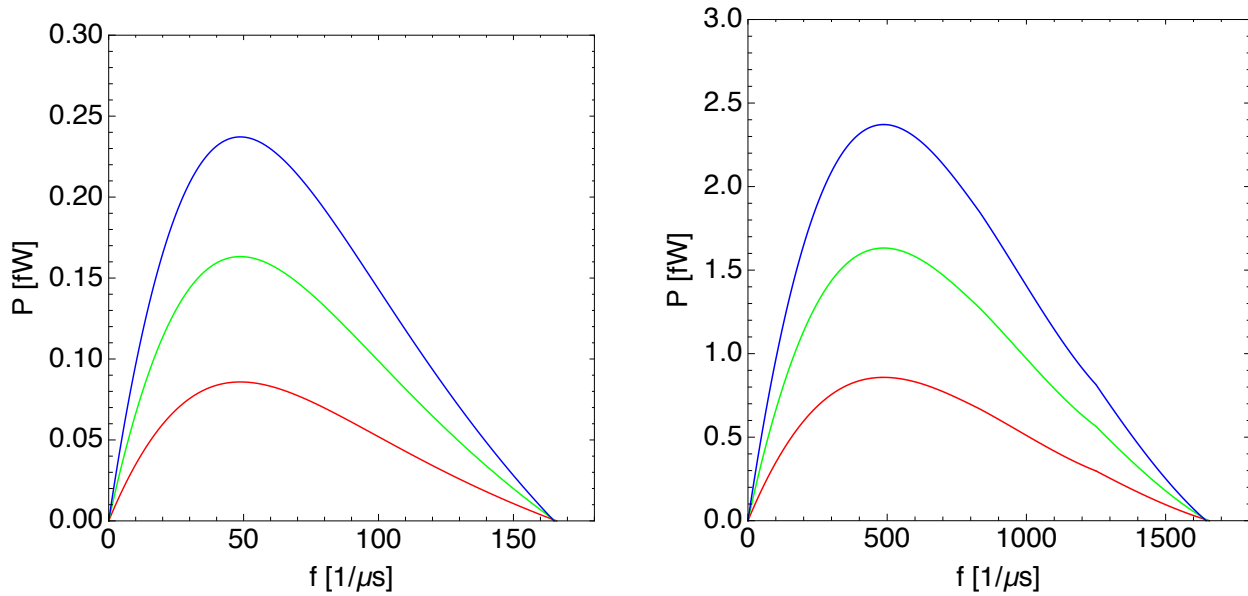
$$B_3 = 5 \text{ T},$$

$$B_4 = 3 \text{ T},$$

$$T_1 = 2 \text{ K},$$

$$T_2 = 4 \text{ K}.$$

Die Kopplungsstärke  $\lambda$  in der Zeitentwicklung der Dichtematrix (2.8) ist wieder sowohl für das heiße als auch das kalte Wärmereservoir identisch. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 3.14 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  des Carnot-Motors dargestellt. Auch hier ist es wieder erforderlich, eine ausreichende Anzahl Durchläufe abzuwarten, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Wie bei den anderen Prozessen ist auch beim Carnot-Motor der qualitative Verlauf für jede der drei Spinquantenzahlen wieder identisch. Ausgehend von der stehenden Maschine nimmt die Leistung mit steigender Drehzahl zunächst so lange stark zu, bis das Maximum erreicht ist. Wird die Drehzahl weiter gesteigert, so nimmt die Leistung aufgrund der zu kurz werdenden Austauschzeiten mit den Wärmereservoirs wieder ab. Dieser Abfall ist jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt wie die Zunahme bis zum Leistungsmaximum. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Spinquantenzahlen liegen wieder bei der absoluten Leistung. Auffällig ist jedoch, dass es wie bereits bei der Stirling-Wärmepumpe eine von der Spinquantenzahl unabhängige Maximaldrehzahl gibt. Wird diese überschritten, so arbeitet die Maschine nicht mehr als Motor, sondern als ungünstige Wärmepumpe, die entweder Wärme an beide Reservoirs abgibt, oder Wärme unter Verwendung von Arbeit vom heißen zum kalten Reservoir transportiert.



**Abbildung 3.14** Leistung des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links mit  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts mit  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

Da der Otto-Prozess ein solches Verhalten nicht zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass das „Zusammenbrechen“ des Kreisprozesses mit den isothermen Magnetisierungen und Demagnetisierungen zusammenhängt. Es hat den Anschein, dass diese eine ausreichende Equilibrierung mit den Wärmereservoirs zwingend voraussetzen. Eine gewisse Bestätigung dafür erhält man, wenn die Kopplung  $\lambda$  um eine Größenordnung erhöht wird. Die Maximaldrehzahl vergrößert sich dabei um eine Größenordnung und auch die übrigen Werte legen um diesen Faktor zu (vgl. Abb. 3.14). Die Erklärung für dieses Phänomen ist analog zur Stirling-Wärmepumpe (siehe Abschnitt 3.2.2 für Details), nur hier für den Quotienten

$$P_{\max} = -\frac{W_{\text{opt}}}{\tau_{c,\text{opt}}}.$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

$S$	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\max}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$S$	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\max}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
1/2	0.086	48.743	166.014	1/2	0.858	487.387	1657.117
1	0.163	48.767	165.617	1	1.632	487.675	1652.435
2	0.237	48.746	165.054	2	2.371	487.473	1645.853

**Tabelle 5** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen des Carnot-Motors für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$ . Links  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

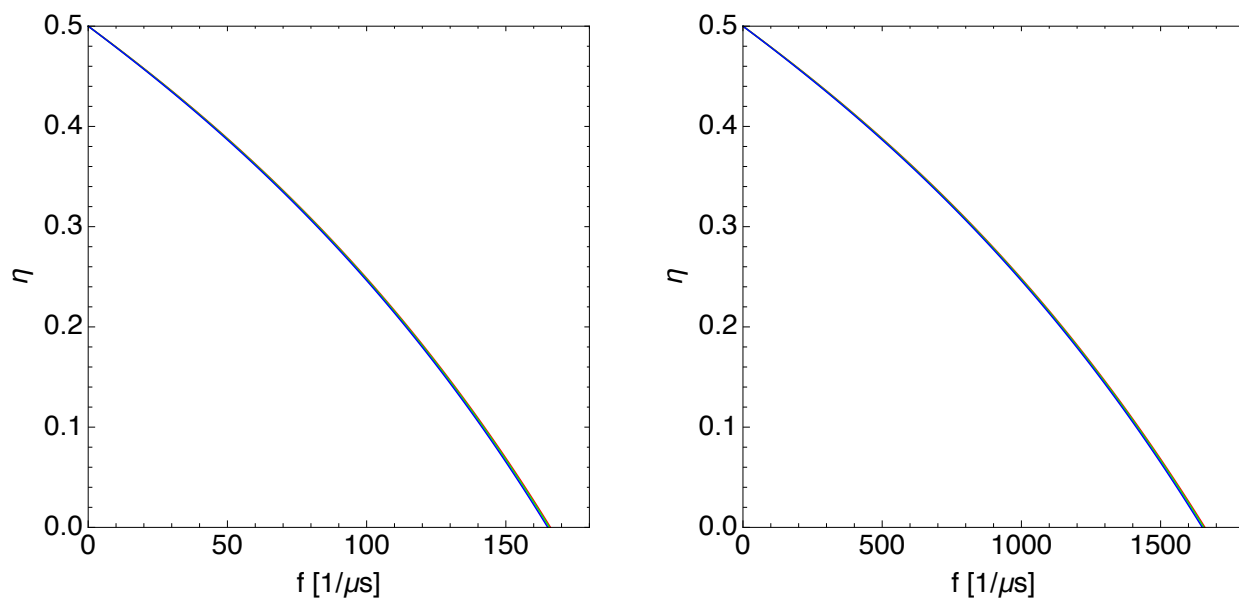
Betrachtet man die maximalen Leistungswerte der einzelnen Spinquantenzahlen  $S$ , so fällt auf, dass eine Verdoppelung von  $S$  nicht in jedem Fall auch zu einer Verdoppelung der maximalen Leistung führt. Nur beim Wechsel von  $S = 1/2$  auf  $S = 1$  liegt auch eine ungefähre

Verdoppelung der Maximalleistung vor, beim Wechsel von  $S = 1$  auf  $S = 2$  fällt die Zunahme deutlich geringer aus. Die optimalen Drehzahlen liegen beim Carnot-Motor für die einzelnen Spinquantenzahlen weniger als  $1/\mu\text{s}$  auseinander. Eine Tendenz, ob die Optimaldrehzahlen mit steigendem  $S$  steigen oder fallen ist nicht erkennbar.

Interessant ist auch eine Betrachtung der Effizienz des Carnot-Motors. Der ideale Wirkungsgrad liegt für die verwendeten Parameter bei

$$\eta_{\text{id}}^{\text{C}} = 0.5. \quad (3.41)$$

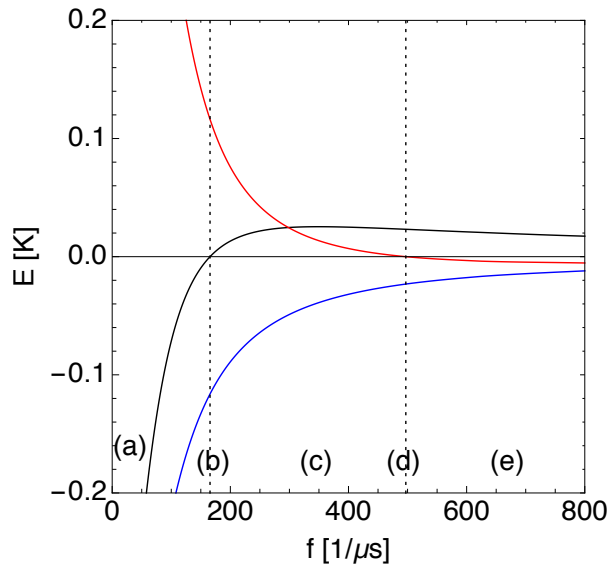
Dieser Wert wird für sehr langsame Drehzahlen auch in der Simulation erreicht. Insgesamt ist die Effizienz auch beim Carnot-Motor wieder stark abhängig von der Drehzahl. In Abbildung 3.15 ist die Effizienz des Carnot-Motors für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  dargestellt.



**Abbildung 3.15** Effizienz des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

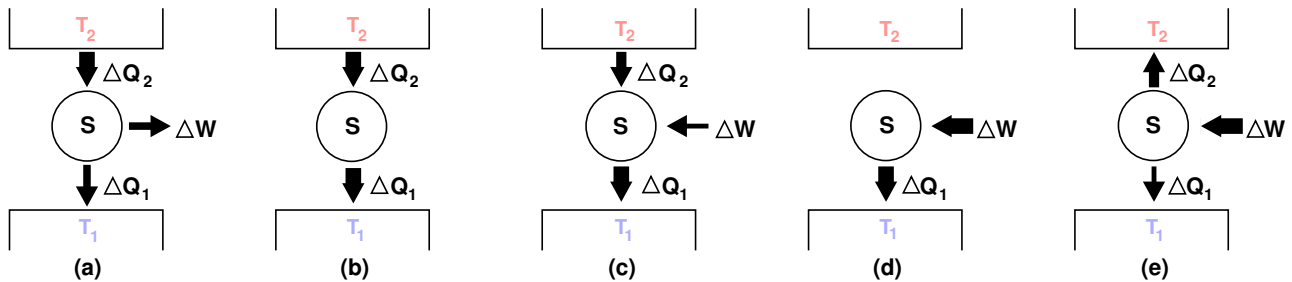
Der Verlauf der Effizienzkurven ist dabei für alle drei Spinquantenzahlen identisch. Die Kurven lassen sich praktisch nicht unterscheiden. Im Vergleich mit dem Stirling-Prozess ist der Verlauf beim Carnot-Prozess jedoch nicht exponentiell oder hyperbelartig, sondern erinnert eher an einen Ausschnitt aus einem Kreisbogen. Eine Erhöhung der Kopplungsstärke  $\lambda$  ändert am qualitativen Verlauf erwartungsgemäß nichts, nur die Drehzahlen sind entsprechend um eine Größenordnung größer (vgl. Abb. 3.15 links und rechts). Es gibt keine Minimaleffizienz, die bei steigenden Drehzahlen dann nicht weiter unterschritten wird. Bis zur Maximaldrehzahl nimmt die Effizienz immer weiter bis auf den Wert Null bei der Maximaldrehzahl ab. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch das Verhalten nach Überschreiten der Maximaldrehzahl. Dazu ist es hilfreich, die Arbeit  $W$  und die aufgenommenen bzw. abgegebenen

Wärmemengen  $Q_i$  in Abhängigkeit von der Drehzahl des Carnot-Motors zu betrachten. Abbildung 3.16 zeigt diese für einen Spin  $S = 1$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ .



**Abbildung 3.16** Arbeit  $W$  (schwarz), mit dem kalten Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_1$  (blau) und mit dem heißen Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_2$  (rot) des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für  $S = 1$  und  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ . Die Bereiche a) bis e) entsprechen dabei dem Verhalten des Carnot-Motors aus Abbildung 3.17 und [31].

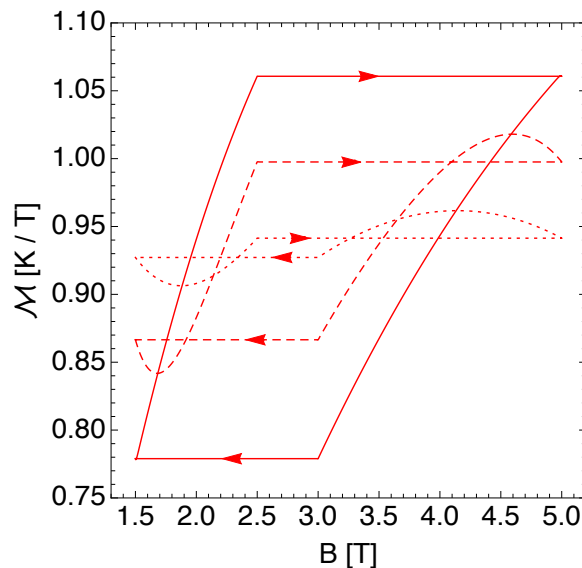
Insgesamt ergibt sich das in Abbildung 3.17 schematisch dargestellte Verhalten [31].



**Abbildung 3.17** Verhalten des Carnot-Motors bei steigender Drehzahl. [31]

Wie in Abbildung 3.16 zu erkennen ist, ist die Arbeit bis zu einer Drehzahl von  $165.617 \frac{1}{\mu\text{s}}$  negativ, während  $Q_1$  ebenfalls negativ ist und  $Q_2$  positiv ist. Der Prozess entspricht einer normalen Wärmekraftmaschine und damit Realisierung (a) in Abbildung 3.17. Bei Erreichen der Drehzahl von  $165.617 \frac{1}{\mu\text{s}}$  verschwindet die Arbeit jedoch und es fließt lediglich Wärme vom warmen zum kalten Wärmereservoir. Diese Drehzahl entspricht gerade der Maximaldrehzahl für den Carnot-Motor (vgl. Tabelle 5 für  $S = 1$ ) und entspricht Realisierung (b) in Abbildung 3.17. Nach Überschreiten dieser Drehzahl ist die Arbeit  $W$  immer positiv, sodass der Carnot-Motor nun nicht mehr als Wärmekraftmaschine arbeitet. Bis zu einer Drehzahl von

$497.047 \frac{1}{\mu\text{s}}$  bleibt das Vorzeichen der  $Q_i$  jedoch unverändert. Es wird nun Arbeit aufgewendet, um Wärme vom warmen zum kalten Wärmereservoir zu transportieren. Dies entspricht Realisierung (c) in Abbildung 3.17. Wird die Drehzahl von  $497.047 \frac{1}{\mu\text{s}}$  erreicht, so verschwindet die aus dem warmen Wärmereservoir aufgenommene Wärmemenge. Die zugeführte Arbeit  $W$  wird nun vollständig als Wärme an das kalte Wärmereservoir abgegeben, was Realisierung (d) in Abbildung 3.17 entspricht. Wird die Drehzahl über  $497.047 \frac{1}{\mu\text{s}}$  hinaus erhöht, so wird die zugeführte Arbeit  $W$  als Wärme an beide Wärmereservoirs abgeführt, wobei mit steigender Drehzahl mehr Wärme an das warme Wärmereservoir abgegeben wird als an das kalte (nicht mehr abgebildet in Abb. 3.16). Dies entspricht Realisierung (e) in Abbildung 3.17. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin begründet, dass sich die Besetzungszahlen der Zustände in den isothermen Prozessschritten bei hohen Drehzahlen anders verhalten müssen als im quasistatischen Fall. Da der Prozess zyklisch ist, müssen Anfangs- und Endwert eines kompletten Durchlaufs übereinstimmen, weiterhin müssen die Besetzungszahlen jedoch Relaxation zeigen. Dies führt dazu, dass die Temperatur während der isothermen Teilschritte nicht konstant bleiben kann [31]. Dadurch entstehen in den Verläufen von Magnetisierung und Energie des Systems „Schleifen“, welche mit steigender Drehzahl den Prozess dominieren und zum Vorzeichenwechsel der Arbeit  $W$  und der mit dem warmen Wärmereservoir ausgetauschten Wärmemenge  $Q_2$  führen [31]. Dieses Verhalten ist in Abb. 3.18 für die Magnetisierung  $\mathcal{M}(B)$  und die Drehzahlen  $f_1 = 1.25 \frac{1}{\mu\text{s}}$ ,  $f_2 = 71.423 \frac{1}{\mu\text{s}}$  und  $f_3 = 312.5 \frac{1}{\mu\text{s}}$  am Beispiel von  $S = 1$  mit  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  dargestellt. Dabei liegen die Drehzahlen  $f_1$  und  $f_2$  im Drehzahlbereich des normalen Carnot-Motors, wobei  $f_1$  so gering ist, dass der Prozess als quasistatisch angesehen werden kann. Die Drehzahl  $f_3$  liegt im Drehzahlbereich von Realisierung (c) in Abbildung 3.17.



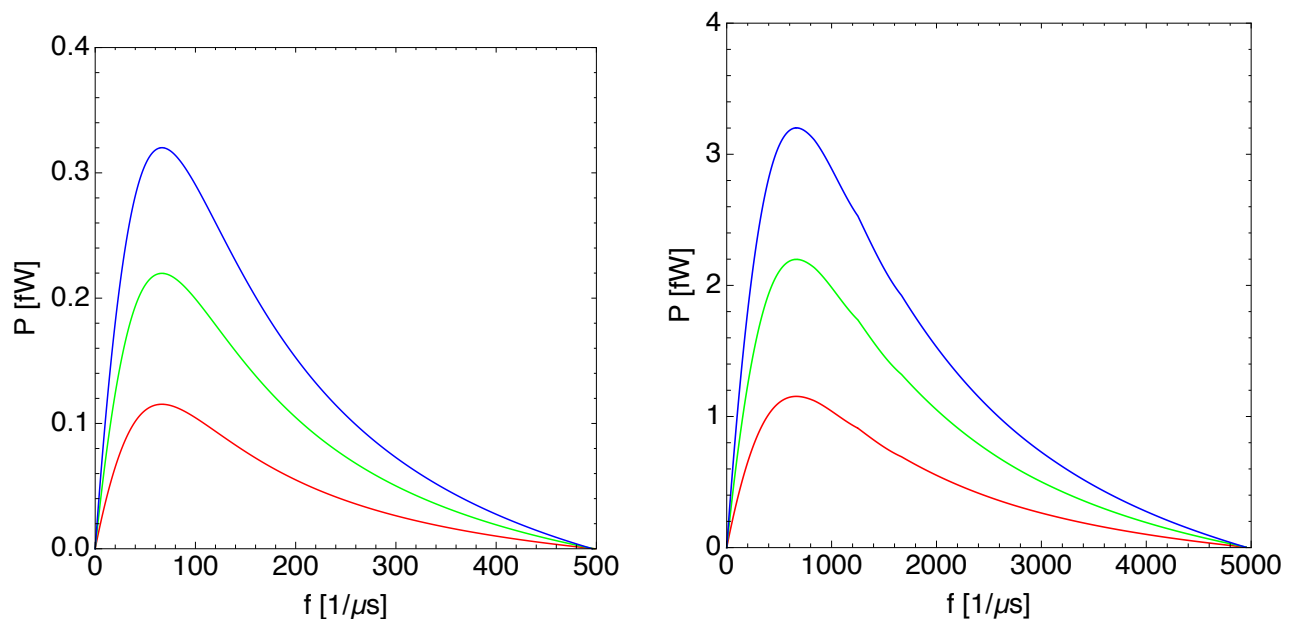
**Abbildung 3.18** Magnetisierung  $\mathcal{M}(B)$  über einen kompletten Zyklus des Carnot-Motors bei  $S = 1$  und  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ . Die durchgezogene Kurve entspricht der Drehzahl  $f_1 = 1.25 \frac{1}{\mu\text{s}}$ , die länger gestrichelte  $f_2 = 71.423 \frac{1}{\mu\text{s}}$  und die kurz gestrichelte  $f_3 = 312.5 \frac{1}{\mu\text{s}}$ .

### 3.3.2 Realisierung als Wärmepumpe

Um den Carnot-Prozess als Wärmepumpe zu realisieren, muss der Prozess in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden. Dazu ist es ausreichend, die Prozessschritte 1 bis 4 des Carnot-Motors in umgekehrter Reihenfolge auszuführen.

Für die numerische Simulation werden die gleichen Parameter wie beim Carnot-Motor verwendet (vgl. Abschn. 3.3.1). Die Kopplung  $\lambda$  aus (2.8) ist wieder für beide Wärmereservoirs identisch. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 3.19 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) dargestellt. Hierbei wurde wie beim Stirling-Prozess die Kühlleistung, welche angibt, wie viel Wärme pro komplettem Umlauf aus dem kalten Wärmereservoir abgeführt werden kann, verwendet:

$$P = \frac{Q_1}{\tau_c}. \quad (3.42)$$



**Abbildung 3.19** Leistung der Carnot-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links mit  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts mit  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

Auch hier ist der Verlauf für die einzelnen Spinquantenzahlen qualitativ wieder identisch, Unterschiede gibt es wieder hauptsächlich bei der maximalen Kühlleistung. So steigt die Kühlleistung ausgehend von der stehenden Maschine bis zum Leistungsmaximum wieder stark an und fällt danach wieder langsamer ab. Wie schon beim Carnot-Motor gibt es auch bei der Carnot-Wärmepumpe wieder eine von der Spinquantenzahl unabhängige Maximaldrehzahl, nach deren Überschreitung der Prozess keine Wärme mehr vom kalten zum heißen Wärmereservoir transportiert und die Kühlleistung somit auf Null abfällt. Der Verlauf ist insgesamt ähnlich zum Carnot-Motor (siehe Abb. 3.14), jedoch ist der Abfall kurz vor Erreichen der Maximaldrehzahl bei der Carnot-Wärmepumpe deutlich flacher. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

$S$	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\max}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
1/2	0.115	66.481	498.706
1	0.220	66.569	497.606
2	0.320	66.631	496.066

$S$	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\max}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
1/2	1.153	663.705	4984.937
1	2.198	664.573	4974.651
2	3.201	665.175	4960.090

**Tabelle 6** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen der Carnot-Wärmepumpe für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$ . Links  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ .

Im Vergleich mit dem Carnot-Motor fallen die optimalen und maximalen Drehzahlen bei der Carnot-Wärmepumpe deutlich größer aus, was dafür spricht, dass die Carnot-Wärmepumpe „robuster“ ist. Wie schon bei der Stirling-Wärmepumpe und beim Carnot-Motor führt auch bei der Carnot-Wärmepumpe eine Vergrößerung der Kopplungsstärke  $\lambda$  um den Faktor 10 wieder zu einer Erhöhung aller charakteristischer Drehzahlen um den gleichen Faktor. Analog zur Stirling-Wärmepumpe (siehe Abschnitt 3.2.2) steigt somit auch bei der Carnot-Wärmepumpe die Maximalleistung um den Faktor 10 (vgl. Tabelle 6). Es zeigt sich aber auch bei der Carnot-Wärmepumpe, dass eine Verdoppelung der Spinquantenzahl  $S$  nicht mehr zu einer Verdoppelung der Kühlleistung führt.

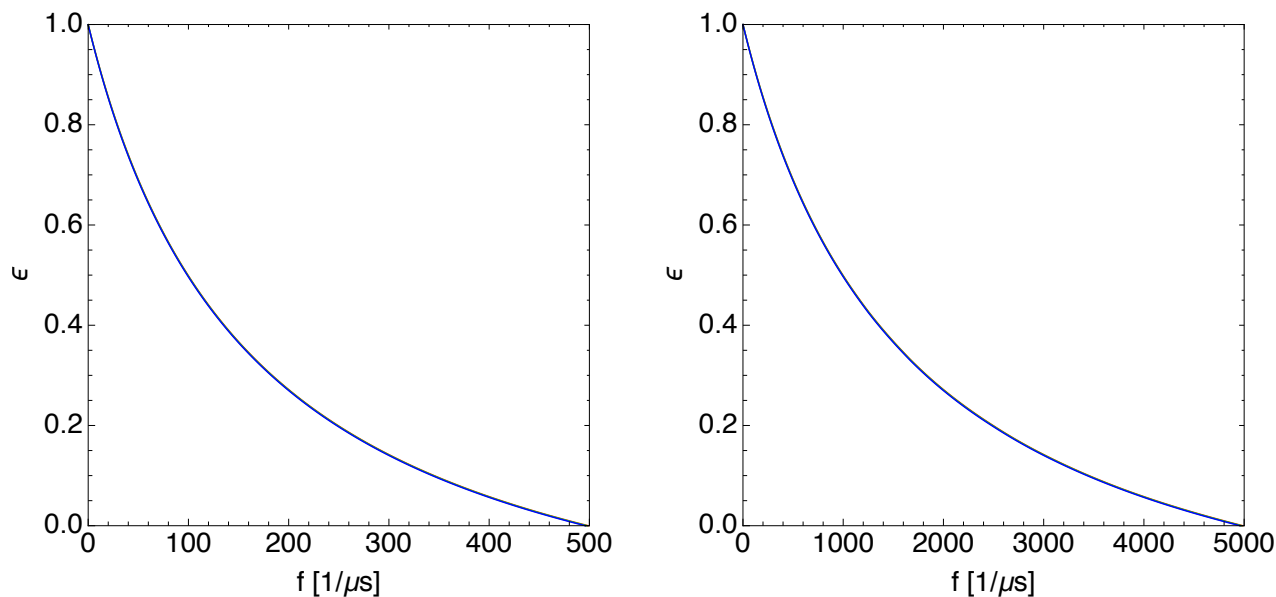
Interessant ist auch eine Betrachtung der Effizienz des Prozesses. Die theoretische Maximaleffizienz liegt für die verwendeten Parameter bei

$$\varepsilon_{\text{id}} = 1. \quad (3.43)$$

Dieser Wert wird für sehr langsame Drehzahlen in der Simulation auch erreicht. Die Effizienz ist wieder stark abhängig von der Drehzahl. In Abbildung 3.20 ist die Effizienz der Carnot-Wärmepumpe für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  dargestellt.

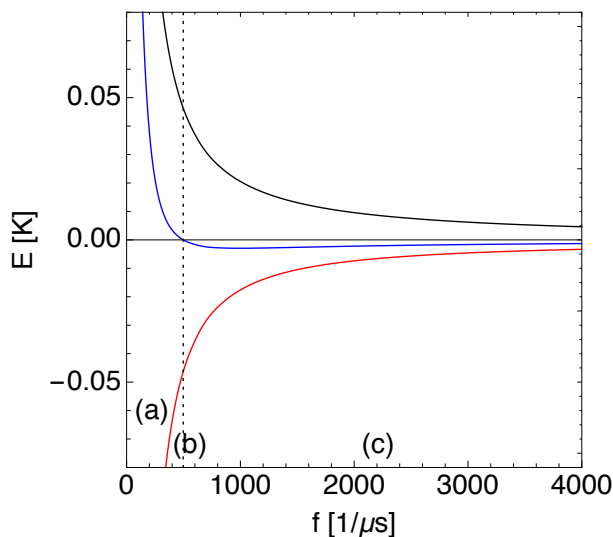
Der Verlauf der Effizienzkurven ist dabei für alle drei Spinquantenzahlen wieder identisch, sodass sich die Kurven praktisch nicht voneinander unterscheiden lassen. Im Vergleich mit dem Carnot-Motor (siehe Abb. 3.15) ist der Verlauf hier jedoch wieder exponentiell abfallend oder hyperbelartig und erinnert nicht mehr an einen Ausschnitt aus einem Kreisbogen. Dies gilt auch, wenn man die Kopplung  $\lambda$  vergrößert (vgl. Abb. 3.20 links und rechts). Wie auch beim Carnot-Motor gibt es keine Minimaleffizienz, die bei steigenden Drehzahlen dann nicht weiter unterschritten wird. Bis zur Maximaldrehzahl nimmt die Effizienz immer weiter bis auf den Wert Null bei der Maximaldrehzahl ab.





**Abbildung 3.20** Effizienz der Carnot-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau). Links  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , rechts  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$ . Die Kurven verlaufen nahezu deckungsgleich.

Auch bei der der Carnot-Wärmepumpe lohnt sich eine Betrachtung des Verhaltens, wenn die Maximaldrehzahl überschritten wurde. Dazu wird wieder die Arbeit  $W$  und die auf-



**Abbildung 3.21** Arbeit  $W$  (schwarz), mit dem kalten Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_1$  (blau) und mit dem heißen Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_2$  (rot) der Carnot-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für  $S = 1$  und  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ .

genommenen bzw. abgegebenen Wärmemengen  $Q_i$  in Abhängigkeit von der Drehzahl des

Carnot-Motors am Beispiel von  $S = 1$  und einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  untersucht. Abbildung 3.21 zeigt die Simulationsergebnisse, das insgesamt sich ergebene Verhalten ist in Abbildung 3.22 schematisch dargestellt.

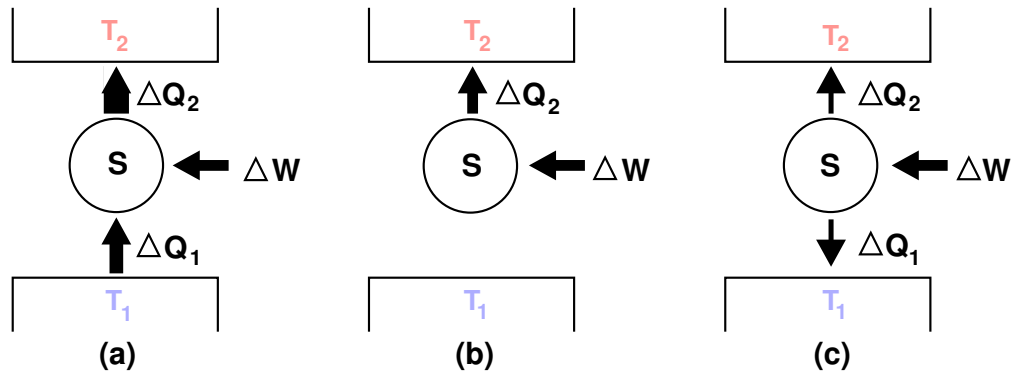


Abbildung 3.22 Verhalten der Carnot-Wärmepumpe bei steigender Drehzahl.

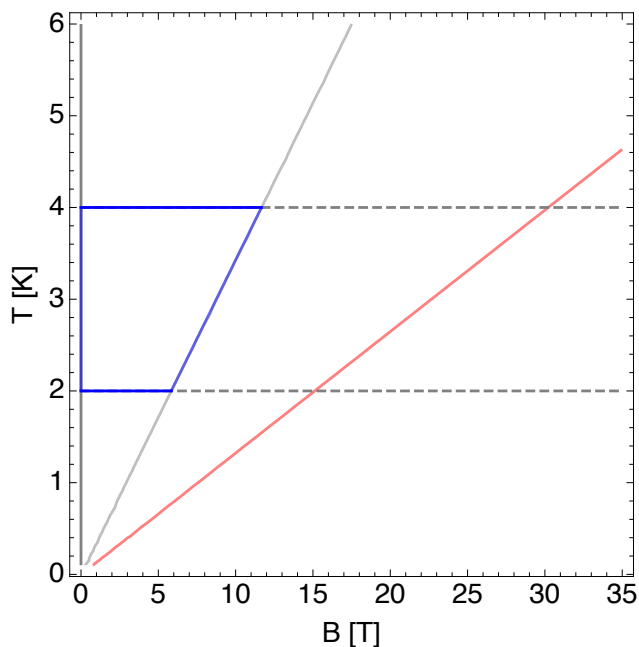
Wie in Abbildung 3.21 zu erkennen ist, ist die Arbeit  $W$  für alle Drehzahlen positiv, sodass immer Arbeit aufgenommen wird. Bis zu einer Drehzahl von  $497.606 \frac{1}{\mu\text{s}}$  ist dabei  $Q_2$  ebenfalls positiv, während  $Q_1$  negativ ist. Der Prozess entspricht einer normalen Wärmepumpe und damit Realisierung (a) in Abbildung 3.22. Bei Erreichen der Drehzahl von  $497.606 \frac{1}{\mu\text{s}}$  verschwindet die aus dem kalten Wärmereservoir aufgenommene Wärmemenge  $Q_1$  und die gesamte aufgenommene Arbeit wird als Wärme an das heiße Wärmereservoir abgegeben. Diese Drehzahl entspricht gerade der Maximaldrehzahl für die Carnot-Wärmepumpe (vgl. Tabelle 6 für  $S = 1$ ) und entspricht Realisierung (b) in Abbildung 3.22. Nach Überschreiten dieser Drehzahl ändert die mit dem kalten Wärmereservoir ausgetauschte Wärmemenge  $Q_1$  das Vorzeichen, sodass von nun an der Prozess nicht mehr als Wärmepumpe arbeitet. Die aufgenommene Arbeit wird nun als Wärme an das warme und das kalte Wärmereservoir abgegeben, wobei sich die Wärmemengen mit steigender Drehzahl angleichen. Dies entspricht Realisierung (c) in Abbildung 3.22. Der Endzustand entspricht somit dem der Stirling-Wärmepumpe ohne Regenerator (vgl. Abschnitt 3.2.2, Abb. 3.11), jedoch ist die aufgenommene Arbeit  $W$  bei der Carnot-Wärmepumpe monoton fallend und besitzt kein Maximum.

### 3.3.3 Verhalten in Abhängigkeit von $\Delta\mathcal{S}$

Betrachtet man den Carnot-Prozess quasistatisch, so ist sowohl die vom Carnot-Motor erbrachte Arbeit  $\Delta W$  als auch die von der Carnot-Wärmepumpe aus dem kalten Wärmereservoir abgeführte Wärmemenge  $\Delta Q_1$  proportional zur Entropiedifferenz  $\Delta\mathcal{S}$  der beiden beteiligten Isentropen:

$$\begin{aligned}\Delta W &= -\Delta\mathcal{S} \cdot (T_2 - T_1) , \\ \Delta Q_1 &= \Delta\mathcal{S} \cdot T_1 .\end{aligned}$$

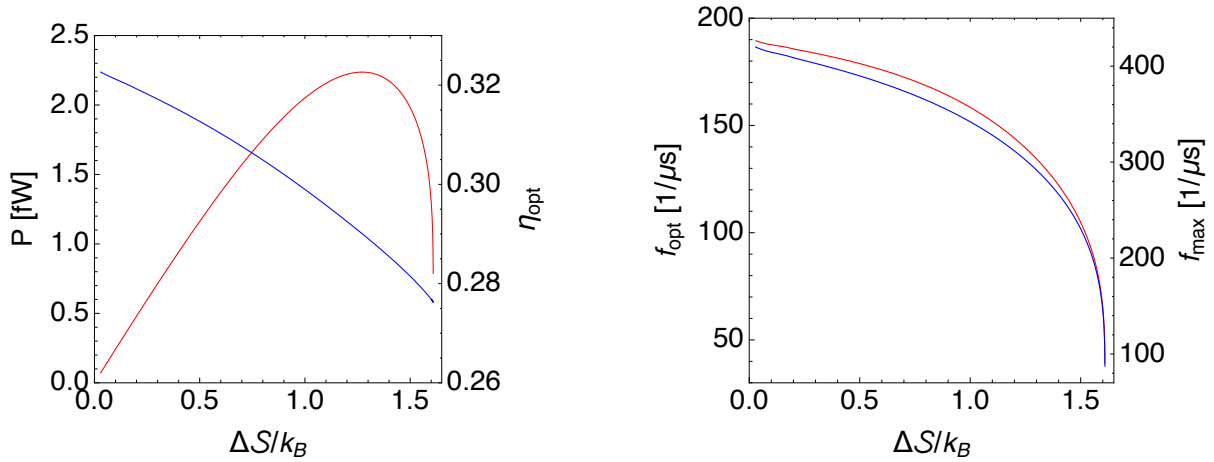
Es ist daher im quasistatischen Fall sinnvoll eine möglichst große Entropiedifferenz  $\Delta\mathcal{S}$  zu verwenden. Um zu überprüfen, ob dies auch für den realistischen Fall gilt, wird als Beispielsystem ein Spin  $S = 2$  mit  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$  verwendet. Dabei wird die Isentrope mit der maximal möglichen Entropie  $\mathcal{S}_{\max}$  bei  $\mathcal{S}/k_B = 1.609$  festgehalten, während die zweite Isentrope  $\mathcal{S}_{\min}$  zwischen  $\mathcal{S}_{\max}$  und  $\mathcal{S}/k_B = 0$  variiert wird, um so verschiedene Werte von  $\Delta\mathcal{S}$  zu ermöglichen. Die dazu nötigen Werte der magnetischen Felder werden jeweils angepasst. Abbildung 3.23 zeigt dies schematisch im  $T$ - $B$ -Diagramm. Die Temperaturen der beiden Wärmereservoirs bleiben mit  $T_1 = 2 \text{ K}$  und  $T_2 = 4 \text{ K}$  unverändert.



**Abbildung 3.23** Exemplarische Darstellung des Carnot-Prozesses im  $T$ - $B$ -Diagramm. Die Isentrope  $\mathcal{S}_{\max}$  (schwarze senkrechte Gerade) wird bei  $\mathcal{S}/k_B = 1.609$  festgehalten, während die Isentrope  $\mathcal{S}_{\min}$  (graue Gerade) zwischen der roten und der schwarzen Geraden variiert wird, um verschiedene  $\Delta\mathcal{S}$  zu ermöglichen. Die gestrichelten waagerechten Linien entsprechen dabei den Temperaturen der verwendeten Wärmereservoirs. Ein möglicher Carnot-Zyklus ist in blau dargestellt.

Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 3.24 für die Wärmekraftmaschine dargestellt. Dabei ist jeweils die maximale Leistung  $P$ , die Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  bei maximaler Leistung sowie die

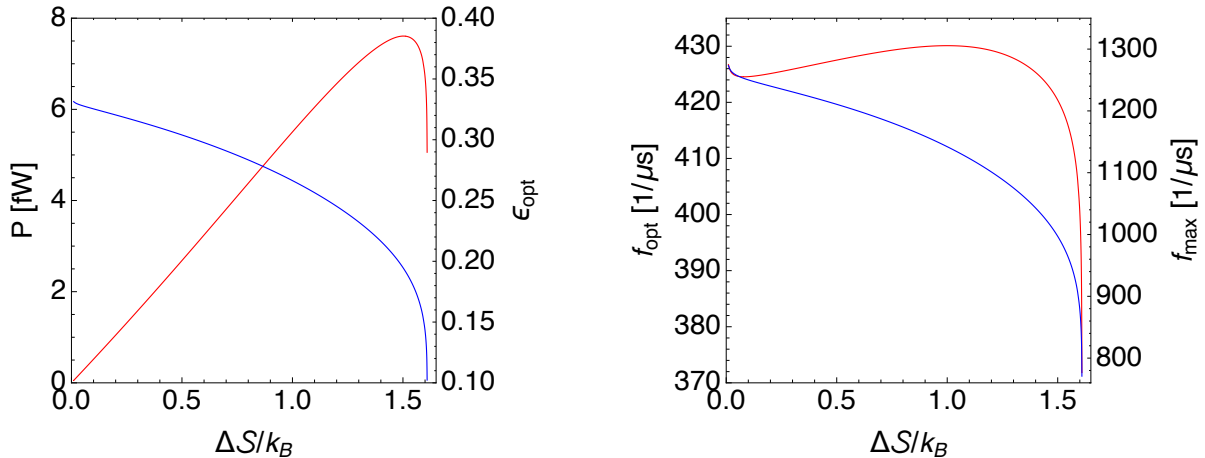
optimale Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und die maximale Drehzahl  $f_{\text{max}}$  in Abhängigkeit von  $\Delta\mathcal{S}$  dargestellt. Optimal bedeutet in diesem Zusammenhang bei maximaler Leistung.



**Abbildung 3.24** Abhängigkeit der Maximalleistung  $P$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  (links) sowie der optimalen und maximalen Drehzahl  $f$  (rechts) von  $\Delta\mathcal{S}$  beim Carnot-Motor. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Wie man an Abbildung 3.24 links erkennen kann, wächst die maximale Leistung zunächst linear mit wachsendem  $\Delta\mathcal{S}$ , fällt jedoch stark ab, wenn  $\Delta\mathcal{S}$  größer wird als  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}/k_B \approx 1.27$  (entspricht etwa 79% des maximal möglichen  $\Delta\mathcal{S}$ ). Der Leistungsverlust beträgt dabei fast 65%, wenn der Prozess bei maximalem  $\Delta\mathcal{S}$  anstelle von  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}$  durchgeführt wird. Im Gegensatz zum quasistatischen Fall liefert das maximale  $\Delta\mathcal{S}$  nicht die maximale Leistung. Die Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  bei Maximalleistung nimmt monoton mit steigendem  $\Delta\mathcal{S}$  ab (blaue Kurve in Abb. 3.24, links), wobei der Abfall mit steigendem  $\Delta\mathcal{S}$  leicht stärker wird. Selbiges gilt auch für die optimalen und maximalen Drehzahlen  $f_{\text{opt}}$  bzw.  $f_{\text{max}}$  (vgl. Abb. 3.24, rechts). Bei diesen wird der Abfall jedoch deutlich stärker, wenn  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}$  überschritten wurde.

Die Carnot-Wärmepumpe zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 3.25 dargestellt. Auch hier steigt die maximale Kühlleistung (rote Kurve in Abb. 3.25, links) zunächst linear mit wachsendem  $\Delta\mathcal{S}$  an und nimmt dann nach Überschreiten eines optimalen Wertes  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}$  wieder stark ab. Im Vergleich zum Carnot-Motor liegt  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}$  bei der Carnot-Wärmepumpe mit  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}/k_B \approx 1.5$  (entspricht etwa 93% des maximal möglichen  $\Delta\mathcal{S}$ ) aber nun bei einem deutlich größeren Wert von  $\Delta\mathcal{S}$ . Der Verlust beträgt hier auch nur noch knapp 34%, wenn man den Prozess mit maximalem statt optimalem  $\Delta\mathcal{S}$  betreibt. Die Effizienz  $\epsilon_{\text{opt}}$  bei maximaler Kühlleistung nimmt auch bei der Carnot-Wärmepumpe monoton mit steigenden  $\Delta\mathcal{S}$  ab (vgl. blaue Kurve in Abb. 3.25, links), jedoch wird der Abfall nachdem  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}$  überschritten wurde sehr stark und die Kurve fällt fast senkrecht. Ähnlich verhält sich auch die maximal mögliche Drehzahl  $f_{\text{max}}$  (blaue Kurve in Abb. 3.25, rechts) jedoch besitzt diese auch für sehr kleine Werte von  $\Delta\mathcal{S}$  schon einmal einen sehr starken Abfall). Die optimale Drehzahl  $f_{\text{max}}$  (rote Kurve in Abb. 3.25, rechts) hingegen verhält sich anders. Obwohl auch sie für sehr kleine und sehr große  $\Delta\mathcal{S}$  sehr stark abfällt besitzt sie dazwischen ein lokales Minimum bei  $\Delta\mathcal{S}/k_B \approx 0.08$  (entspricht etwa 5% des möglichen  $\Delta\mathcal{S}$ ) sowie ein lokales Maximum bei  $\Delta\mathcal{S}/k_B \approx 1$  (entspricht etwa 62% des möglichen  $\Delta\mathcal{S}$ ).



**Abbildung 3.25** Abhängigkeit der maximalen Kühlleistung  $P$  und der zugehörigen Effizienz  $\epsilon_{\text{opt}}$  (links) sowie der optimalen und maximalen Drehzahl  $f$  (rechts) von  $\Delta S$  bei der Carnot-Wärmepumpe. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

### 3.4 Realistischerer Wärmebadansatz

Um zu untersuchen, welchen Einfluss der verwendete Wärmebadansatz auf die Dynamik hat, soll nun ein physikalisch motivierterer Ansatz für die Wärmereservoirs verwendet werden. Dazu wird der Wärmebadansatz aus [35] verwendet, welcher auch Eigenschaften, die über das reine Thermalisieren hinausgehen, korrekt beschreiben kann [36].

Die Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.8) hat dabei die Form

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -i [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] - c \cdot \lambda \cdot \left( [\hat{X}, \hat{R} \hat{\rho}(t)] + [\hat{X}, \hat{R} \hat{\rho}(t)]^\dagger \right) \quad (3.44)$$

mit

$$\langle k | \hat{R} | n \rangle = \frac{I(E_k - E_n) - I(E_n - E_k)}{e^{\beta(E_k - E_n)} - 1} \langle k | \hat{X} | n \rangle. \quad (3.45)$$

Dabei ist  $\lambda$  wieder die Kopplungsstärke an das Wärmebad und  $c$  dient wieder als „Einschaltparameter“ für das Wärmereservoir. Die Vektoren  $|k\rangle$  und  $|n\rangle$  sind dabei Eigenzustände des Hamiltonoperators mit den zugehörigen Eigenwerten  $E_k$  und  $E_n$ . In diesem Ansatz wurde angenommen, dass die Kopplung an das Wärmebad physikalisch durch Phononen realisiert ist, deren spektrale Dichte durch  $I(\omega)$  gegeben ist:

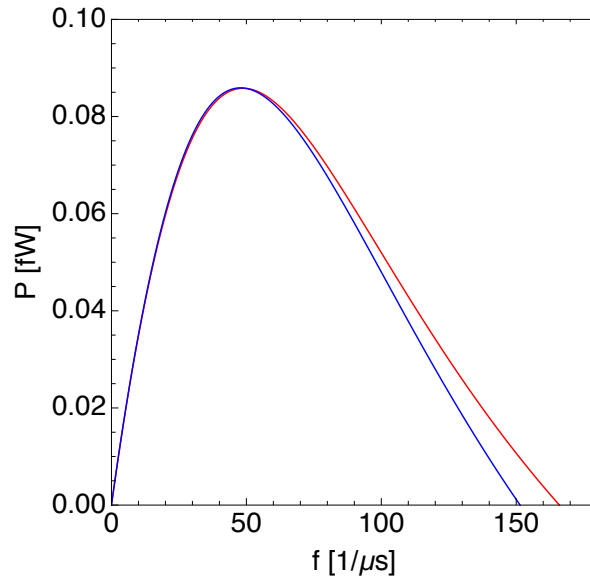
$$I(E_k - E_n) = I_0 \cdot (E_k - E_n) \quad (3.46)$$

mit  $I_0 = 1$ . Der Operator  $\hat{X}$  ist dabei der Operator durch den das Wärmereservoir an das System ankoppelt. An dieser Stelle wird

$$\hat{X} = \hat{S}_x \quad (3.47)$$

verwendet. Durch diese Wahl sind Übergänge zwischen Eigenzuständen des Hamiltonoperators mit  $\Delta m = 0, \pm 1$  möglich [36].

Als Testsystem dient der Paramagnet im Carnot-Prozess in der Realisierung als Wärmekraftmaschine, da dieser Prozess sehr anfällig auf eine nicht ausreichende Equilibrierung reagiert. Die gewählten Simulationsparameter entsprechen dabei denen, welche auch schon bei der Untersuchung des Carnot-Motors verwendet wurden (siehe Abschnitt 3.3.1 für Details). Die Kopplung für den einfachen Relaxator (2.9) beträgt dabei  $\lambda_{\text{rel}} = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ . Damit die Maximalleistungen mit beiden Relaxatoransätzen vergleichbar sind, wird die Kopplung für den physikalischeren Relaxatoransatz (3.44) auf  $\lambda_{\text{phy}} = 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$  gesetzt. In Abbildung 3.26 ist die Leistung des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  jeweils für einen Spin  $S = 1/2$  für die beiden Relaxatoransätze dargestellt.



**Abbildung 3.26** Leistung des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für einen Spin  $S = 1/2$  mit einfachen Relaxatoransatz (2.9) mit  $\lambda_{\text{rel}} = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  (rot) und physikalischerem Relaxatoransatz (3.44) mit  $\lambda_{\text{phy}} = 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$  (blau).

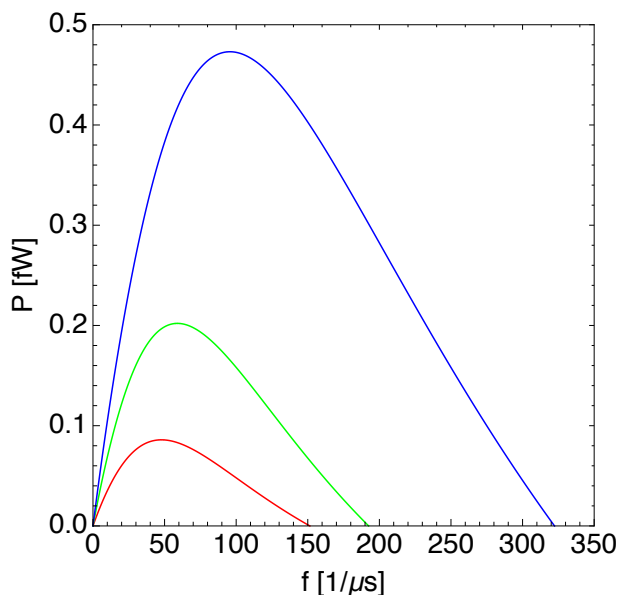
Der Verlauf der Leistungskurven beider Ansätze ist sehr ähnlich, bis zum Leistungsmaximum sogar fast identisch. Es zeigt sich jedoch, dass der physikalischere Ansatz nach Überschreiten der Maximalleistung etwas stärker abfällt. Dementsprechend ist auch die Maximaldrehzahl etwas früher erreicht. Die erbrachten Leistungsdaten sind nochmals in Tabelle 7 zusammengefasst.

$S$	$P_{\text{max}}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\text{max}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	Kopplung [ $\text{ps}^{-1}$ ]
$1/2$	0.0858	48.435	166.015	$\lambda_{\text{rel}} = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$
$1/2$	0.0859	47.573	151.437	$\lambda_{\text{phy}} = 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$

**Tabelle 7** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen des Carnot-Motors für einen Spin  $S = 1/2$  für die verschiedenen Relaxatoransätze.

Interessant ist auch eine Erhöhung der Spinquantenzahl beim physikalischen Relaxatoransatz

bei unveränderter Kopplung  $\lambda_{\text{phy}}$ . Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 3.27 für einen Spin  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) dargestellt.



**Abbildung 3.27** Leistung des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Spinquantenzahlen  $S = 1/2$  (rot),  $S = 1$  (grün) und  $S = 2$  (blau) im physikalischen Relaxatoransatz (3.44) mit  $\lambda_{\text{phy}} = 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$ .

Hierbei fällt auf, dass Maximalleistung und Maximaldrehzahl nun nicht mehr unabhängig von der Spinquantenzahl sind, sondern mit steigender Spinquantenzahl steigen. Dies liegt daran, dass die Relaxation im physikalischeren Relaxatoransatz über den Kopplungsoperator  $\hat{X}$  direkt von der Spinquantenzahl  $S$  abhängig ist. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

$S$	$P_{\text{max}}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$	$f_{\text{max}}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$
1/2	0.0859	47.573	151.437
1	0.2022	58.628	192.442
2	0.4730	95.267	322.293

**Tabelle 8** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen des Carnot-Motors für verschiedene Spinquantenzahlen  $S$  im physikalischen Relaxatoransatz (3.44) mit  $\lambda_{\text{phy}} = 1.63 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$ .

Insgesamt liefern beide Relaxatoransätze bei vergleichbaren Kopplungsstärken sehr ähnliche Ergebnisse. Es ist daher davon auszugehen, dass der Einfluss des verwendeten Relaxatoransatzes auf die beobachteten Ergebnisse nur sehr gering ist.





## 4 Kreisprozesse an anisotropen Systemen

Das bisher untersuchte System, der Paramagnet, ist ein isotropes System. Es spielt daher keine Rolle, in welche Richtung das magnetische Feld angelegt wird. Für technische Realisierungen sind jedoch anisotrope Systeme interessanter. Da diese Systeme im Magnetfeld typischerweise eine Vorzugsrichtung besitzen, lassen sich magnetokalorische Effekte nicht nur durch Variation der Magnetfeldstärke sondern auch durch eine Änderung der Magnetfeldrichtung erzielen. Aus technischer Sicht sind diese Systeme interessant, da eine Drehung des Magnetfeldes auf viel kürzeren Zeitskalen erfolgen kann als eine Änderung der Magnetfeldstärke. Somit könnten in der Praxis weitaus höhere Drehzahlen erreicht werden.

Besonders interessante Materialien hierbei sind die so genannten *Single Molecule Magnets* (SMMs). Bei hinreichend tiefen Temperaturen lassen sich diese Systeme durch ihren Grundzustand beschreiben, der sich wie ein einzelner Spin verhält [36, 37, 38].

Der Hamiltonoperator eines solchen Giant-Spin-Systems hat dabei die Form

$$\hat{H}_{GS} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \hat{H}_Z. \quad (4.1)$$

Ein solcher Hamiltonoperator beschreibt SMMs mit einer leichten Anisotropieachse der Stärke  $D < 0$  und einer Rhombizität  $E$ .

### 4.1 Giant-Spin mit $S = 1$

Zunächst soll beispielhaft ein Kreisprozess mit einem SMM mit Hamiltonian (4.1) und Spin  $S = 1$  untersucht werden. Als Prozess dient der Carnot-Prozess. Die Parameter  $D = -1$  K und  $E = 0.1$  K sind nicht materialspezifisch aber dennoch typisch gewählt [36, 37]. Zusätzlich soll untersucht werden, welchen Einfluss der  $E$ -Term überhaupt auf die Ergebnisse hat.

Da bei SMMs magnetokalorische Effekte auch durch eine Drehung des Magnetfeldes ohne eine Änderung der Magnetfeldstärke sichtbar sind, wird hier ein betragsmäßig konstantes Magnetfeld, welches sich in der  $x$ - $z$ -Ebene um die  $y$ -Achse dreht, verwendet:

$$\hat{H}_Z = g\mu_B B_0 \cdot (\cos(\vartheta) \hat{S}_x + \sin(\vartheta) \hat{S}_z) \quad (4.2)$$

Dabei entspricht der Winkel  $\vartheta = 0$  einer Orientierung des Feldes in  $x$ -Richtung, die Amplitude des magnetischen Feldes wird auf  $B_0 = 1$  T gesetzt. Zum Vergleich wird zusätzlich ein in  $z$ -Richtung orientiertes aber im Betrag veränderliches Magnetfeld untersucht:

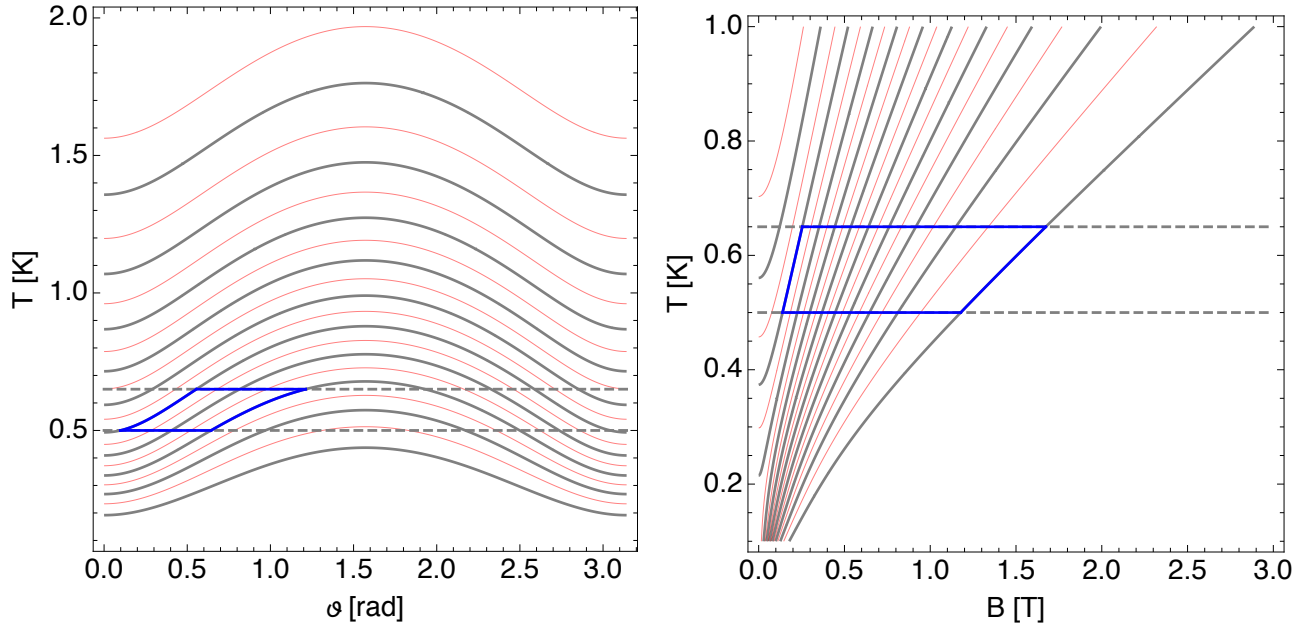
$$\hat{H}_Z = g\mu_B B_z \hat{S}_z. \quad (4.3)$$

Um bei der Rotation des Magnetfeldes die für den Carnot-Prozess nötigen Winkel zu finden, kann man auch hier im  $T$ - $\vartheta$ -Diagramm die Kurven konstanter Entropie betrachten, da das System auch im realistischen Kreisprozess wieder ziemlich genau diesen Kurven folgt. Die Entropie  $\mathcal{S}$  des Systems erhält man dabei wieder durch Differenzieren aus der Zustandssumme:

$$\mathcal{S} = \frac{\partial}{\partial T} [T \cdot \ln(Z(T, \vartheta))] . \quad (4.4)$$

Im Fall des statischen Magnetfeldes kann einfach (3.37) verwendet werden.

Abbildung 4.1 zeigt die  $T$ - $B$ -Diagramme des Giant-Spin-Systems (4.1) ohne  $E$ -Term (d.h. mit  $E = 0$ ) einmal mit rotierendem Feld (4.2) (GS-Drehung) und einmal mit konstanter Richtung und veränderlicher Magnetfeldstärke (4.3) (GS-Statisch). Der ideale Carnot-Prozess ist in blau eingezeichnet.



**Abbildung 4.1**  $T$ - $B$ -Diagramme des Giant-Spin-Modells (4.1) mit  $S = 1$  ohne den  $E$ -Term. Der ideale Carnot-Prozess zwischen den Wärmereservoirs mit  $T_2 = 0.65$  K und  $T_1 = 0.5$  K (gestrichelte Linien) ist in blau eingezeichnet. Links das gedrehte System mit (4.2), rechts das statische mit (4.3).

Wie man erkennen kann, unterscheidet sich der Verlauf der Isentropen deutlich, je nach dem, wie man das Magnetfeld ankoppelt. Da es für den Carnot-Prozess von entscheidender Bedeutung ist, dass die im  $T$ - $B$ -Diagramm waagerechten Isothermen möglichst viele Isentropen schneiden (entspricht einem möglichst großen  $\Delta\mathcal{S}$ ) [5], müssen die Temperaturen der beiden Wärmereservoirs mit  $T_2 = 0.65$  K und  $T_1 = 0.5$  K im Fall der Magnetfelddrehung recht niedrig gewählt werden. Für einen sinnvollen Vergleich müssen daher auch im statischen Fall die gleichen Temperaturen für die Wärmereservoirs verwendet werden.

Die für die Simulationen verwendeten Winkel und Magnetfelder sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Dabei wurde versucht ein möglichst großes  $\Delta\mathcal{S}$  zu erhalten. Zum Vergleich wird der Paramagnet ebenfalls simuliert. Obwohl die Werte für die Winkel bzw. Magnetfeldstärken aus Tabelle 9 sich bei  $E \neq 0$  nur sehr geringfügig von denen bei  $E = 0$  zu unterscheiden scheinen, reagiert das System so empfindlich auf diese kleinen Unterschiede, dass mit den Werten bei  $E = 0$  keine sinnvolle Wärmekraftmaschine oder Wärmepumpe bei  $E \neq 0$  betrieben werden kann.

	$\vartheta_0$ [rad]	$\vartheta_1$ [rad]	$\vartheta_2$ [rad]	$\vartheta_3$ [rad]	$\Delta\mathcal{S}/k_B$
$E = 0$	0.0977	0.6429	1.2117	0.5548	0.18
$E = 0.1$ K	0.0767	0.6962	1.2197	0.4442	0.255

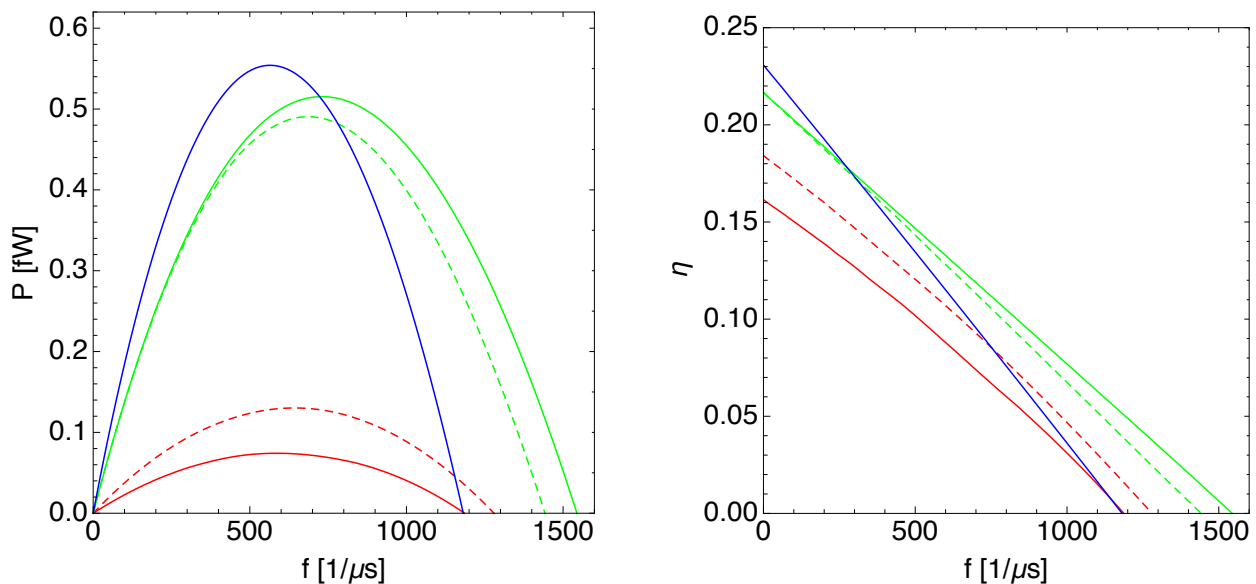
	$B_0$ [T]	$B_1$ [T]	$B_2$ [T]	$B_3$ [T]	$\Delta\mathcal{S}/k_B$
$E = 0$	0.1391	1.1776	1.6737	0.2542	0.768
$E = 0.1$ K	0.1175	1.1753	1.6720	0.2431	0.768
Paramagnet	0.1596	1.7515	2.2770	0.2075	0.988

**Tabelle 9** Verwendete Winkel bzw. Magnetfeldstärken. Die abgebildete Reihenfolge entspricht dabei der Realisierung als Carnot-Motor. Oben GS-Drehung, unten GS-Statistisch.

#### 4.1.1 Realisierung als Carnot-Motor

Zur Simulation des Carnot-Motors wird wieder der einfache Relaxatoransatz (2.9) verwendet. Aufgrund der geringen Temperaturen der beiden Wärmereservoirs muss die Kopplung  $\lambda$  zwischen System und Wärmereservoir sehr stark sein, um überhaupt einen Carnot-Motor betreiben zu können. Daher wird für alle Systeme  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  verwendet. Weiterhin wird jeder Teilschritt im Carnot-Prozess mit der gleichen Zeitdauer simuliert.

Abbildung 4.2 zeigt die Leistung und Effizienz des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  für die GS-Drehung in rot, GS-Statistisch in grün und den Paramagneten in blau. Die gestrichelten Kurven beschreiben  $E \neq 0$ .



**Abbildung 4.2** Leistung (links) und Effizienz (rechts) des Carnot-Motors in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung (rot), GS-Statistisch (grün) und den Paramagneten (blau). Die gestrichelten Kurven entsprechen jeweils  $E \neq 0$ .

Beim Vergleich der Leistungskurven (Abb. 4.2 links) fällt sofort auf, dass die Drehung des Magnetfeldes weniger Leistung ermöglicht als die statische Änderung der Magnetfeldstärke, wobei der Paramagnet die höchste Maximalleistung erbringen kann. Ebenfalls interessant ist, dass bei der GS-Drehung der Fall  $E \neq 0$  in einer etwa doppelt so großen Maximalleistung resultiert, während im Fall der statischen Magnetfeldstärkenänderung bei  $E = 0$  die Maximalleistung größer ist. Der Unterschied ist hier jedoch gering. Ähnliches gilt auch für die maximal möglichen Drehzahlen. Diese sind im statischen Fall deutlich größer als im gedrehten. Und auch hier hat die GS-Drehung bei  $E \neq 0$  eine höhere Maximaldrehzahl als die GS-Drehung bei  $E = 0$ , während dies im statischen Fall wieder genau andersherum ist. Die Maximaldrehzahl des Paramagneten liegt dagegen nur auf dem Niveau der GS-Drehung mit  $E = 0$  und hat sogar knapp den niedrigsten Wert.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

System	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$	$f_{\max}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$
GS-Drehung mit $E = 0$	0.0741	586.546	1196.70
GS-Drehung mit $E \neq 0$	0.1302	642.984	1258.60
GS-Statisch mit $E = 0$	0.5153	730.566	1559.94
GS-Statisch mit $E \neq 0$	0.4905	685.680	1428.72
Paramagnet	0.5541	564.951	1191.42

**Tabelle 10** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen des Carnot-Motors für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung, GS-Statisch und den Paramagneten.

Betrachtet man die Effizienzkurven (Abb. 4.2 rechts) so fällt auf, dass lediglich der Paramagnet die bei den verwendeten Parametern maximal mögliche ideale Carnot-Effizienz

$$\eta_{\text{id}} \approx 0.2308$$

erreicht. Die schlechteste Maximaleffizienz besitzt die GS-Drehung mit  $E = 0$  mit  $\eta \approx 0.1615$ . Insgesamt verlaufen die Kurven unabhängig von der Realisierung des Prozesses fast linear fallend. Der halbkreisartige Verlauf (wie beim Paramagneten bei höheren Temperaturen der Wärmereservoirs zu beobachten) ist fast gar nicht zu erkennen, was vermutlich an den geringen Temperaturen der Wärmereservoirs und dem damit verbundenen nur sehr geringen Temperaturunterschied liegt.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss das bei den verschiedenen Realisierungen zum Teil deutlich unterschiedliche  $\Delta\mathcal{S}$  auf die Ergebnisse hat, wird die gesamte Simulation noch einmal mit dem selben  $\Delta\mathcal{S}$  für alle Realisierungen des Carnot-Motors wiederholt. Die Magnetfelder bzw. Winkel werden dazu so gewählt, dass die Prozesse immer zwischen  $\mathcal{S}_1/k_B = 0.225$  und  $\mathcal{S}_2/k_B = 0.405$  ablaufen. Dies entspricht dem kleinsten gemeinsamen Nenner, der GS-Drehung bei  $E = 0$ . Dieser Prozess ist daher der einzige, welcher weiterhin mit dem maximal möglichen  $\Delta\mathcal{S}$  betrieben wird. Die dazu nötigen Parameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

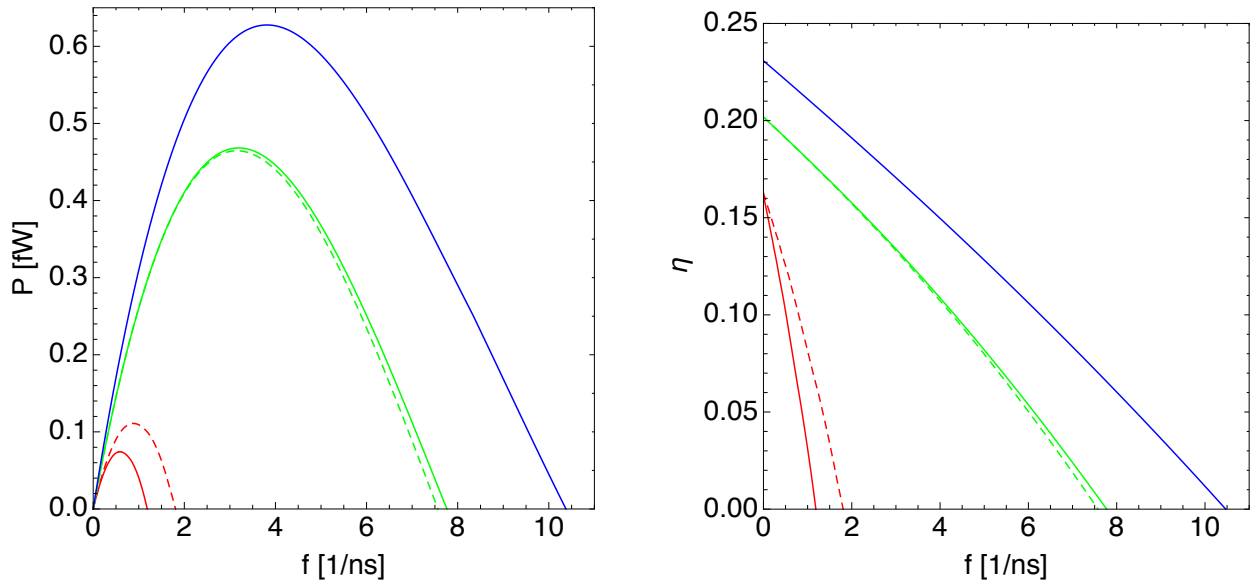
Zur Simulation werden die gleichen übrigen Einstellungen benutzt, wie vorher. Abbildung 4.3 zeigt die Leistung und Effizienz des Carnot-Motors bei identischem  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.18$  in

Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  für die GS-Drehung in rot, GS-Statistisch in grün und den Paramagneten in blau. Die gestrichelten Kurven beschreiben  $E \neq 0$ .

	$\vartheta_0$ [rad]	$\vartheta_1$ [rad]	$\vartheta_2$ [rad]	$\vartheta_3$ [rad]
$E = 0$	0.0977	0.6429	1.2117	0.5548
$E = 0.1$ K	0.3089	0.6962	1.2197	0.6184

	$B_0$ [T]	$B_1$ [T]	$B_2$ [T]	$B_3$ [T]
$E = 0$	0.4693	0.6673	0.9457	0.6717
$E = 0.1$ K	0.4633	0.6631	0.9427	0.6676
Paramagnet	0.7881	1.0769	1.3999	1.0246

**Tabelle 11** Verwendete Winkel bzw. Magnetfeldstärken für den Vergleich bei identischem  $\Delta S/k_B = 0.18$  für alle Prozesse. Die abgebildete Reihenfolge entspricht dabei der Realisierung als Carnot-Motor. Oben GS-Drehung, unten GS-Statistisch.



**Abbildung 4.3** Leistung (links) und Effizienz (rechts) des Carnot-Motors bei identischem  $\Delta S/k_B = 0.18$  in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung (rot), GS-Statistisch (grün) und den Paramagneten (blau). Die gestrichelten Kurven entsprechen jeweils  $E \neq 0$ .

Beim Vergleich der Leistungskurven bei maximalem (Abb. 4.2 links) und identischem (Abb. 4.3 links)  $\Delta S$  fällt sofort auf, dass bei identischem  $\Delta S$  der zur Verfügung stehende Drehzahlbereich deutlich größer ist. Auch bei den einzelnen Realisierungen des Carnot-Motors gibt es Unterschiede zu den Kurven bei maximalem  $\Delta S$ : Bei der GS-Drehung erbringt die Variante mit  $E \neq 0$  noch immer mehr Leistung bei gleicher Drehzahl als  $E = 0$ . Der Unterschied beträgt allerdings nicht mehr fast das Doppelte. Bei der statischen Magnetfeldstärkenänderung erbringt, wie im Fall des maximalen  $\Delta S$ , die Variante mit  $E = 0$  bei gleicher Drehzahl

mehr Leistung als  $E \neq 0$ , beide Leistungskurven liegen jedoch fast aufeinander, sodass der Unterschied fast vernachlässigt werden kann. Während bei allen Giant-Spin-Realisierungen die maximale Leistung bei gleichem  $\Delta\mathcal{S}$  leicht zurückgeht, zeigt der Paramagnet ein ganz anderes Verhalten. Über den gesamten Drehzahlbereich erbringt er die meiste Leistung und ist dabei auch am effizientesten. Zusätzlich bietet er den größtmöglichen Drehzahlbereich. Tabelle 12 fasst die Ergebnisse zusammen.

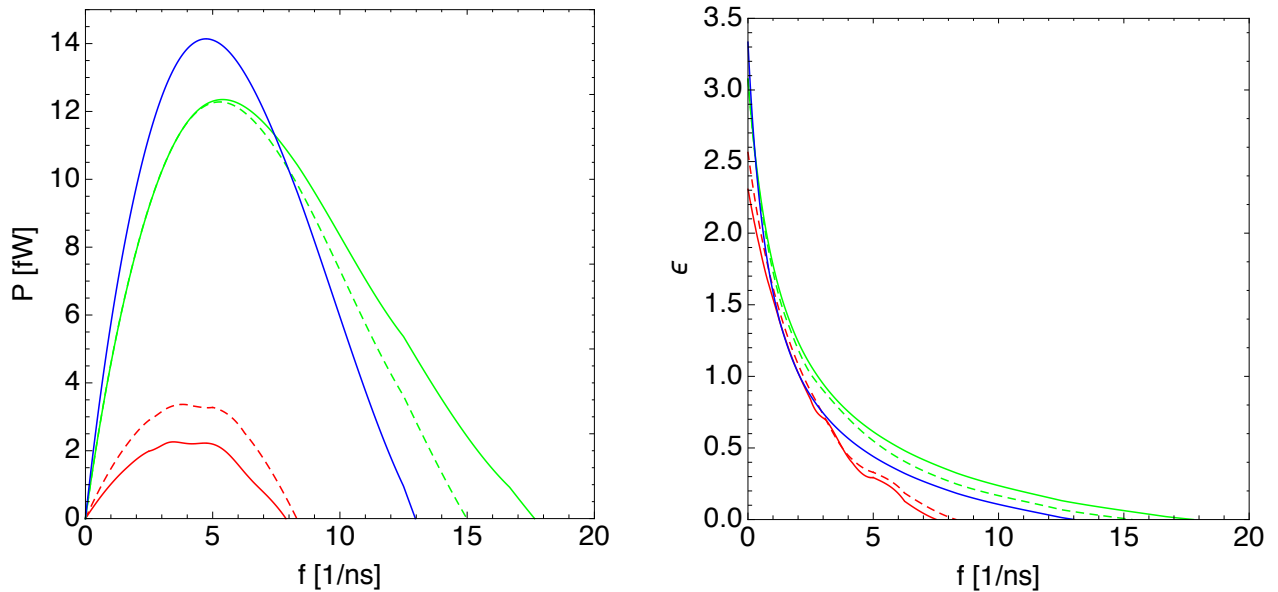
System	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\max}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
GS-Drehung mit $E = 0$	0.0741	586.55	1185.50
GS-Drehung mit $E \neq 0$	0.1109	882.41	1806.45
GS-Statisch mit $E = 0$	0.4682	3193.79	7763.48
GS-Statisch mit $E \neq 0$	0.4646	3148.87	7566.95
Paramagnet	0.6277	3815.13	10375.80

**Tabelle 12** Maximalleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen des Carnot-Motors für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung, GS-Statisch und den Paramagneten bei identischem  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.18$ .

Zusammenfassend lässt sich für den Carnot-Motor festhalten, dass bei Giant-Spin-Systemen bei maximalem  $\Delta\mathcal{S}$  auch die maximale Leistung erbracht werden kann. Ein Betrieb mit reduziertem  $\Delta\mathcal{S}$  führt zu einer Verringerung der Maximalleistung, ermöglicht dafür allerdings einen größeren Drehzahlbereich. Der Paramagnet hingegen verhält sich grundlegend anders.

### 4.1.2 Realisierung als Carnot-Wärmepumpe

Da es, um den Carnot-Prozess als Wärmepumpe zu betreiben, ausreichend ist den Prozess rückwärts ablaufen zu lassen, können die Parameter aus Tabelle 9 einfach übernommen werden. Auch alle übrigen Simulationsparameter, wie beispielsweise die Kopplungsstärken  $\lambda$  an die Wärmereservoirs, bleiben unverändert. Abbildung 4.4 zeigt die Kühlleistung und Effizienz der Carnot-Wärmepumpe bei jeweils maximalem  $\Delta\mathcal{S}$  in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  für Realisierung GS-Drehung in rot, GS-Statistisch in grün und den Paramagneten in blau. Die gestrichelten Kurven beschreiben auch hier  $E \neq 0$ .



**Abbildung 4.4** Kühlleistung (links) und Effizienz (rechts) der Carnot-Wärmepumpe in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  bei jeweils maximalem  $\Delta\mathcal{S}$  für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung (rot), GS-Statistisch (grün) und den Paramagneten (blau). Die gestrichelten Kurven entsprechen jeweils  $E \neq 0$ .

Im Vergleich zum Carnot-Motor (vgl. vorherigen Abschnitt) ist bei der Carnot-Wärmepumpe unabhängig von der Realisierung ein deutlich größerer Drehzahlbereich möglich. Interessant ist hier vor allem der Verlauf der Leistungskurven der GS-Drehung (rote Kurven in Abb. 4.4 links). Während die übrigen Kurven untereinander qualitativ ähnlich verlaufen, besitzt die GS-Drehung zwei Leistungsmaxima. Beide Maxima haben fast identische Absolutwerte, wobei das erste jedoch ein klein wenig größer ist. Zwischen den beiden liegt ein Drehzahlbereich von etwa  $1500 \text{ } 1/\mu\text{s}$ , auf dem die Kühlleistung nur wenig unter beide Maxima abfällt und nahezu konstant bleibt. Danach verläuft die Kurve wieder qualitativ ähnlich zu den übrigen. Dieses Phänomen tritt unabhängig vom Vorhandensein des  $E$ -Terms im Hamiltonoperator auf, ist bei  $E \neq 0$  jedoch etwas „ausgeschmierter“ und die Leistung ist, wie auch schon beim Carnot-Motor, über den gesamten Drehzahlbereich größer. Auch die Effizienzkurven der GS-Drehung (rote Kurven in Abb. 4.4 rechts) zeigen ein ungewöhnliches Verhalten. Im Bereich der beiden Maxima ist jeweils ein Plateau zu erkennen, jedoch fällt die Effizienz zwischen

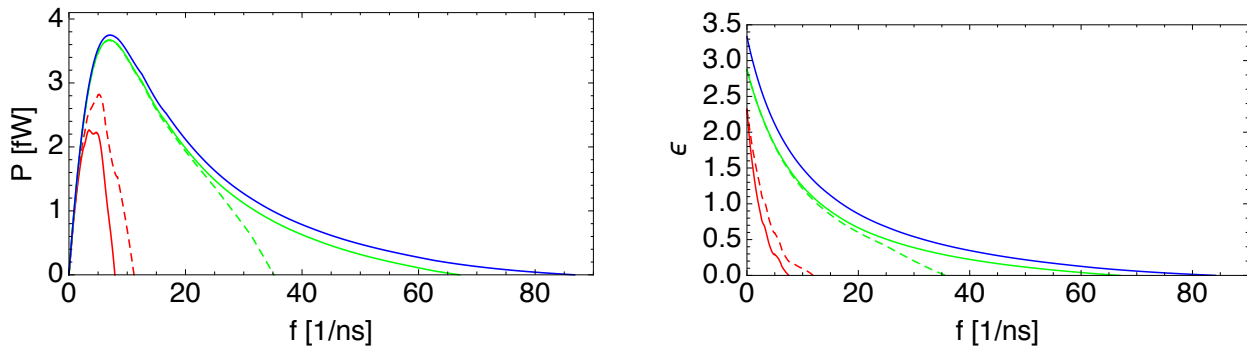
den beiden Plateaus qualitativ genauso stark ab, wie bei den übrigen Realisierungen. Auch hier ist der Verlauf bei  $E \neq 0$  wieder „ausgeschmierter“ und die Effizienz ist größer als bei  $E = 0$ . Der Paramagnet liefert wieder die größte Maximalleistung und die größte maximale Effizienz, besitzt jedoch nicht den größten maximalen Drehzahlbereich. Die Kurven bei statischer Magnetfeldstärkenänderung unterscheiden sich bis zum Leistungsmaximum fast gar nicht voneinander. Tabelle 13 fasst die Ergebnisse nochmals zusammen.

System	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$	$f_{\max}$ $\left[\frac{1}{\mu\text{s}}\right]$
GS-Drehung mit $E = 0$	2.2610	3457.70	7879.61
GS-Drehung mit $E \neq 0$	3.3655	3817.10	8306.16
GS-Statisch mit $E = 0$	12.3505	5392.17	17650.40
GS-Statisch mit $E \neq 0$	12.2799	5273.97	14987.80
Paramagnet	14.1394	4737.87	12967.40

**Tabelle 13** Maximale Kühlleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen der Carnot-Wärmepumpe für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung, GS-Statisch und den Paramagneten bei jeweils maximalem  $\Delta\mathcal{S}$ .

Für eine bessere Vergleichbarkeit wird auch bei der Carnot-Wärmepumpe die Simulation noch einmal mit identischem  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.18$  für alle Realisierungen wiederholt. Die dazu nötigen Parameter ergeben sich aus Tabelle 11.

Abbildung 4.5 zeigt die Kühlleistung und Effizienz der Carnot-Wärmepumpe bei identischem  $\Delta\mathcal{S}$  in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  für die GS-Drehung in rot, GS-Statisch in grün und den Paramagneten in blau. Die gestrichelten Kurven beschreiben  $E \neq 0$ .



**Abbildung 4.5** Kühlleistung (links) und Effizienz (rechts) der Carnot-Wärmepumpe bei identischem  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.18$  in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f = 1/\tau_c$  für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung (rot), GS-Statisch (grün) und den Paramagneten (blau). Die gestrichelten Kurven entsprechen jeweils  $E \neq 0$ . Links Leistung, rechts Effizienz.

Anders als beim Carnot-Motor, verlieren alle Realisierungen bei identischem  $\Delta\mathcal{S}$  an Kühlleistung, wobei die Realisierungen mit statischer Magnetfeldstärkenänderung am stärksten betroffen sind. Der Paramagnet besitzt, wie auch schon beim Carnot-Motor, den größten Drehzahlbereich und auch knapp die größte maximale Kühlleistung. Der Drehzahlbereich



hat sich dabei mehr als versiebenfacht. Auch der statische Giant-Spin mit  $E = 0$  kann seinen Drehzahlbereich fast vervierfachen. Im Vergleich mit dem statischen Giant-Spin mit  $E \neq 0$  fällt die Kühlleistung bei hohen Drehzahlen jedoch nicht so stark ab. Die GS-Drehung bei  $E \neq 0$  zeigt auch hier noch das Verhalten mit den zwei Leistungsmaxima, diese sind jedoch nur noch sehr schwach zu erkennen. Die GS-Drehung bei  $E = 0$  bleibt natürlicherweise unverändert, da sie wieder als kleinster gemeinsamer Nenner dient. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

System	$P_{\max}$ [fW]	$f_{\text{opt}}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$	$f_{\max}$ $\frac{1}{\mu\text{s}}$
GS-Drehung mit $E = 0$	2.2610	3457.71	7879.61
GS-Drehung mit $E \neq 0$	2.8192	5135.57	11165.40
GS-Statisch mit $E = 0$	3.6698	6938.80	67047.80
GS-Statisch mit $E \neq 0$	3.6659	6916.23	35196.60
Paramagnet	3.7480	7046.25	86765.50

**Tabelle 14** Maximale Kühlleistungen und zugehörige optimale und maximale Drehzahlen der Carnot-Wärmepumpe für die verschiedenen Realisierungen GS-Drehung, GS-Statisch und den Paramagneten bei jeweils identischem  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.18$ .

Auch bei der Realisierung als Wärmepumpe wird die maximale Kühlleistung jeder Realisierung bei dem jeweils maximalen  $\Delta\mathcal{S}$  erbracht. Eine Reduzierung von  $\Delta\mathcal{S}$  führt hier aber in jeder der untersuchten Realisierungen zu einer Verringerung der maximalen Kühlleistung und zu einer teils sehr erheblichen Vergrößerung des maximal möglichen Drehzahlbereichs (mehr als Versiebenfachung beim Paramagneten). Diese Drehzahlbereichsvergrößerung tritt dabei fast ausschließlich im Bereich nach Überschreiten des Leistungsmaximums auf, während sich die Leistungsmaxima selbst nicht so stark verschieben.

Bemerkenswert ist ebenfalls, dass beim Paramagneten bei  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.18$  die Maximaldrehzahl bei  $86765.5 \text{ } 1/\mu\text{s}$  liegt. Da alle Teilschritte des Carnot-Prozesses als gleich lang simuliert wurden, entspricht dies ca. 2.88 ps pro Teilschritt. Dies ist nur knapp ein Viertel der in der Kopplung  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  verwendeten Relaxationszeit von 10 ps. Das System kann somit auf den einzelnen Teilschritten gar nicht mehr relaxieren. Trotzdem ist noch eine (wenn auch ineffiziente) Kühlung möglich.

## 4.2 SMMs $\text{Fe}_8$ und $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$

Im Folgenden sollen nun die beiden realen SMMs  $\text{Fe}_8$  und  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  untersucht werden. Beide können in der Giant-Spin Approximation mit einem Spin  $S = 10$  beschrieben werden [38]. Diese Untersuchung wurde zu weiten Teilen bereits in [19] veröffentlicht und hier nur geringfügig abgeändert.

Für  $\text{Fe}_8$  wurde der folgende Giant-Spin Hamiltonoperator entwickelt [38]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Fe}_8} = & D_{\text{Fe}_8} \hat{S}_z^2 + E_{\text{Fe}_8} \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) + H_Z \\ & + B_{4,\text{Fe}_8}^0 \hat{O}_4^0 + B_{4,\text{Fe}_8}^2 \hat{O}_4^2 + B_{4,\text{Fe}_8}^4 \hat{O}_4^4, \end{aligned} \quad (4.5)$$

mit den spezifischen Parametern  $S = 10$ ,  $D_{\text{Fe}_8} = -0.295$  K,  $E_{\text{Fe}_8} = 0.05605$  K,  $|E_{\text{Fe}_8}/D_{\text{Fe}_8}| = 0.19$ ,  $B_{4,\text{Fe}_8}^0 = 2.3 \cdot 10^{-6}$  K  $B_{4,\text{Fe}_8}^2 = -7.2 \cdot 10^{-6}$  K sowie  $B_{4,\text{Fe}_8}^4 = -1.2 \cdot 10^{-5}$  K [39].

Im Fall von  $\text{Mn}_{12}$  wird der folgende Hamiltonoperator verwendet:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Mn}_{12}} = & D_{\text{Mn}_{12}} \hat{S}_z^2 + \hat{H}_Z \\ & + B_{4,\text{Mn}_{12}}^0 \hat{O}_4^0 + B_{4,\text{Mn}_{12}}^4 \hat{O}_4^4, \end{aligned} \quad (4.6)$$

mit den spezifischen Parametern  $S = 10$ ,  $D_{\text{Mn}_{12}} = -0.65$  K,  $B_{4,\text{Mn}_{12}}^0 = -3.0 \cdot 10^{-5}$  K sowie  $B_{4,\text{Mn}_{12}}^4 = \pm 4.6 \cdot 10^{-5}$  K [40]. Die Operatoren höherer Ordnung lassen sich mittels Stevens Operatoren ausdrücken:

$$\hat{O}_4^0 = 35\hat{S}_z^4 - [30S(S+1) - 25] \hat{S}_z^2 + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1), \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \hat{O}_4^2 = & \frac{1}{4} \left[ 7\hat{S}_z^2 - S(S+1) - 5 \right] \left( \hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2 \right) \\ & + \frac{1}{4} \left( \hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2 \right) \left[ 7\hat{S}_z^2 - S(S+1) - 5 \right], \end{aligned} \quad (4.8)$$

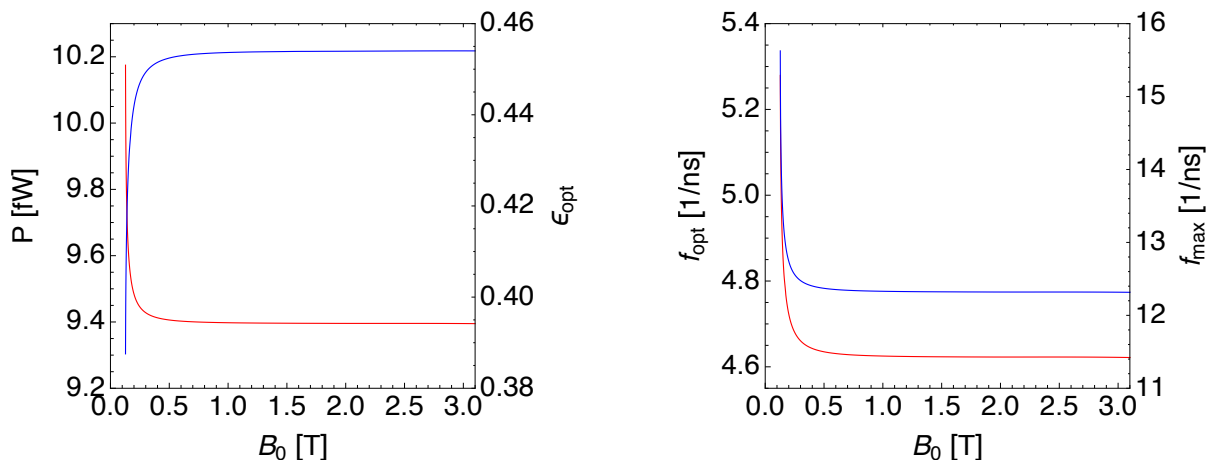
$$\hat{O}_4^4 = \frac{1}{2} \left( \hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4 \right). \quad (4.9)$$

Es stellt sich heraus, dass für die hier untersuchten magnetokalorischen Eigenschaften nur jeweils die Terme in der ersten Zeile der beiden Hamiltonoperatoren (4.5) und (4.6) relevant sind. Die übrigen Terme höherer Ordnung haben einen starken Einfluss auf das sog. Magnetisierungstunneln (vgl. [37, 38]), spielen für die hier untersuchten thermischen Eigenschaften jedoch praktisch keine Rolle. Für den Zeeman-Term wird jeweils der Zeeman-Term für die Giant-Spin-Drehung (4.2) aus dem vorherigen Abschnitt verwendet, als Prozess dient wieder der Carnot-Prozess in seiner Realisierung als Carnot-Wärmepumpe. Die Temperaturen der beiden Wärmereservoirs bleiben mit  $T_2 = 0.65$  K und  $T_1 = 0.5$  K im Vergleich zum vorherigen Abschnitt unverändert.

$\text{Mn}_{12}$  und  $\text{Fe}_8$  verhalten sich dabei praktisch identisch, sodass hier nur die Ergebnisse von  $\text{Mn}_{12}$  gezeigt werden.

### 4.2.1 Verhalten in Abhängigkeit von der Amplitude des Magnetfeldes

Zunächst wird der Einfluss der Amplitude  $B_0$  des Magnetfeldes auf die maximale Kühlleistung  $P$ , die zugehörige optimale Drehzahl  $f_{opt}$  und die optimale Effizienz  $\epsilon_{opt}$ , sowie die maximale Drehzahl  $f_{max}$  untersucht. Hierbei beschreibt  $f_{opt}$  wieder die Drehzahl und  $\epsilon_{opt}$  die Effizienz bei maximaler Kühlleistung,  $f_{max}$  ist wieder die maximale im Prozess mögliche Drehzahl, sodass noch eine Wärmepumpe im eigentlichen Sinne vorliegt. Die für die Drehung des Magnetfeldes notwendigen Winkel  $\vartheta_0$  bis  $\vartheta_3$  werden dabei so gewählt, dass der Prozess immer zwischen den beiden Isentropen mit  $\mathcal{S}_{max}/k_B = 0.68$  und  $\mathcal{S}_{min}/k_B = 0.032$  und somit mit festem  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.648$  abläuft. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

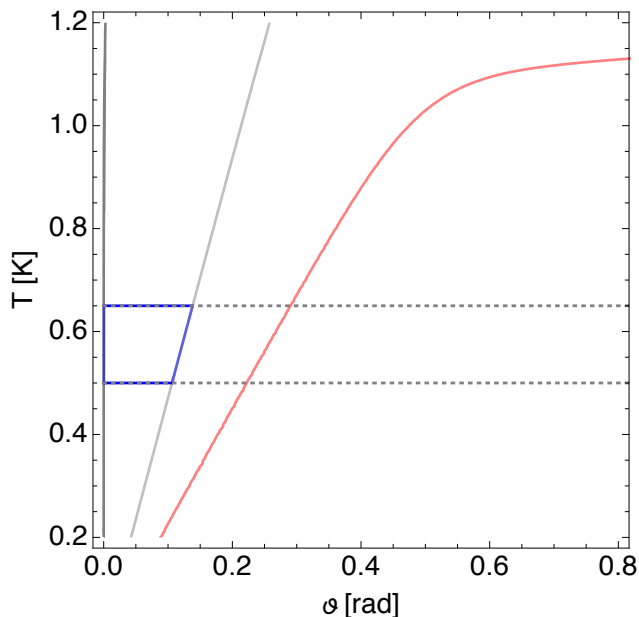


**Abbildung 4.6** Abhängigkeit der maximalen Kühlleistung  $P$  und der zugehörigen Effizienz  $\epsilon_{opt}$  (links) sowie der optimalen und maximalen Drehzahl  $f$  (rechts) von der Amplitude des Magnetfeldes  $B_0$ . Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Die kleinste Amplitude  $B_0$ , welche  $\mathcal{S}_{min}$  und  $\mathcal{S}_{max}$  bei den gegebenen Temperaturen der Wärmereservoirs erfüllen kann, ist  $B_0 = 0.128$  T. Wie man in Abbildung 4.6 erkennen kann, sind  $P$ ,  $f_{opt}$  und  $f_{max}$  maximal bei dieser Amplitude. Lediglich die Effizienz bei maximaler Kühlleistung  $\epsilon_{opt}$  ist hier minimal. Erhöht man nun den Wert von  $B_0$ , so nimmt  $P$  um 7.66% ab bis  $B_0$  einen Schwellenwert von etwa 0.5 T erreicht. Die optimale Drehzahl  $f_{opt}$  nimmt dabei um 12.45% und die maximale Drehzahl  $f_{max}$  sogar um 21.17% ab. Gleichzeitig steigt jedoch die Effizienz um 17.15%. Wird  $B_0$  noch weiter erhöht, so werden alle beobachteten Größen unabhängig von  $B_0$ . Weiterhin anzumerken ist, dass bei den gewählten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bei steigender Feldstärke  $B_0$  der maximale Winkel, um den das Magnetfeld gedreht werden muss, abnimmt. Daher sind bei großen Amplituden nur sehr geringe Rotationen nötig.

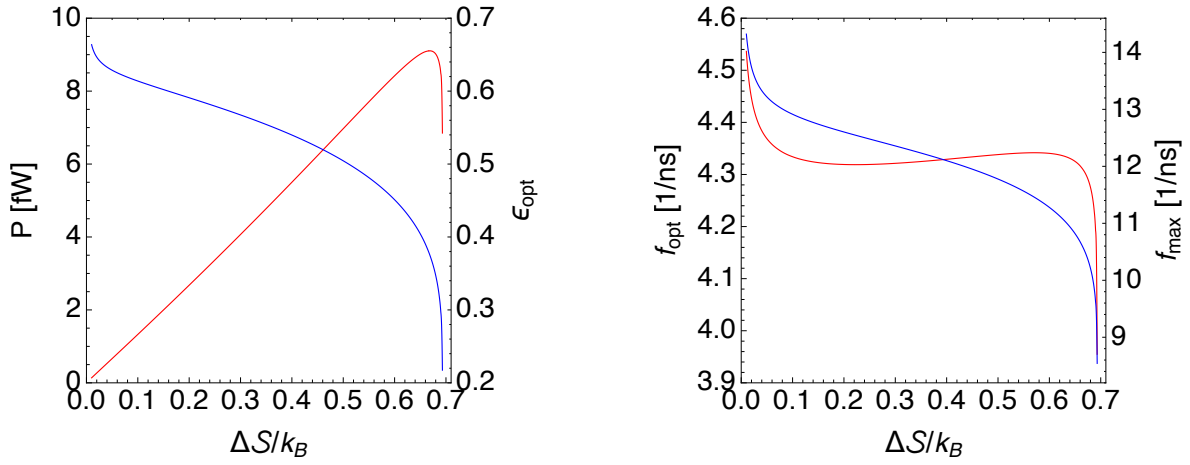
### 4.2.2 Verhalten in Abhängigkeit von $\Delta\mathcal{S}$

Auch im Fall von  $Mn_{12}$  ist es interessant, die Abhängigkeit der maximalen Kühlleistung  $P$ , der Effizienz bei maximaler Kühlleistung  $\epsilon_{\text{opt}}$ , sowie der optimalen und maximalen Drehzahl von dem im Prozess verwendeten  $\Delta\mathcal{S}$  zu untersuchen. Als Amplitude des Magnetfeldes wird dazu  $B_0 = 1$  T verwendet. Die Isentrope  $\mathcal{S}_{\text{max}}$  wird wieder auf einen Wert nahe des möglichen Maximalwertes fixiert. Hier wird  $\mathcal{S}_{\text{max}}/k_B = 0.6931$  verwendet. Die übrige Isentrope  $\mathcal{S}_{\text{min}}$  wird wieder variiert, um verschiedene Werte von  $\Delta\mathcal{S}$  zu erreichen. Abbildung 4.7 zeigt dies exemplarisch.



**Abbildung 4.7** Exemplarische Darstellung des Carnot-Prozesses im  $T$ - $\theta$ -Diagramm. Die Isentrope  $\mathcal{S}_{\text{max}}$  (dunkelgraue Kurve) wird bei  $\mathcal{S}/k_B = 0.6931$  festgehalten, während die Isentrope  $\mathcal{S}_{\text{min}}$  (graue Kurve) zwischen der roten und der schwarzen Kurve variiert wird, um verschiedene  $\Delta\mathcal{S}$  zu ermöglichen. Die gestrichelten waagerechten Linien entsprechen dabei den Temperaturen der verwendeten Wärmereservoirs. Ein Carnot-Zyklus ist in blau dargestellt.

Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie man an Abbildung 4.8 links sieht, wächst die maximale Kühlleistung fast linear mit steigendem  $\Delta\mathcal{S}$  (rote Kurve). Aber die Leistung  $P$  nimmt signifikant ab, wenn  $\Delta\mathcal{S}$  größer wird als  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}/k_B = 0.668$ . Dies entspricht 96.44% des maximal möglichen Wertes. Der Verlust beträgt fast 25%, wenn der Prozess bei maximalem  $\Delta\mathcal{S}$  anstelle von  $\Delta\mathcal{S}_{\text{opt}}$  betrieben wird. Wie bereits beim Paramagneten mit  $S = 2$  (vgl. Abschnitt 3.3.3) bewirkt auch hier ein maximales  $\Delta\mathcal{S}$  nicht die maximale Kühlleistung. Die Effizienz  $\epsilon_{\text{opt}}$  bei maximaler Kühlleistung nimmt monoton mit wachsendem  $\Delta\mathcal{S}$  ab (vgl. blaue Kurve in Abb. 4.8, links), der Abfall ist für sehr kleine und sehr große Werte von  $\Delta\mathcal{S}$  jedoch deutlich ausgeprägter. Gleiches gilt auch wieder für die maximale Drehzahl  $f_{\text{max}}$  des Prozesses (vgl. blaue Kurve in Abb. 4.8, rechts), während sich die optimale Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  wieder anders verhält (siehe rote Kurve in Abb. 4.8, rechts). Hier erscheint wieder ein lokales Minimum bei  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.222$  (entspricht 32% des maximalen  $\Delta\mathcal{S}$ ) und ein lokales Maximum bei  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.570$  (entspricht 82.36% des maximalen  $\Delta\mathcal{S}$ ).



**Abbildung 4.8** Abhängigkeit der maximalen Kühlleistung  $P$  und der zugehörigen Effizienz  $\epsilon_{\text{opt}}$  (links) sowie der optimalen und maximalen Drehzahl  $f$  (rechts) von  $\Delta S$ . Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.



## 5 Interne Reibung

In den bisherigen Untersuchungen wurde angenommen, dass in Prozessen, in denen adiabatische bzw. isolierte Prozessschritte vorkommen, diese durch eine unitäre Zeitentwicklung mittels der Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.8) beschrieben werden können. Dabei wurde stillschweigend davon ausgegangen, dass die Zeit für diese unitäre Entwicklung quasi beliebig kurz gewählt werden kann, sodass die gesamte Umlaufzeit des Prozesses im Wesentlichen durch die Relaxationszeiten in den Prozessschritten im Kontakt mit den Wärmereservoirs beschränkt wird. Dies ist jedoch nicht unter allen Umständen korrekt.

Eine unitäre Zeitentwicklung in endlicher Zeit führt im Allgemeinen zu schnellen Änderungen der Energieniveaus, was, im Allgemeinen, zu nicht-adiabatischer Dissipation, auch interne Reibung (IR) genannt, führt [41]. Der Ursprung dieses Effekts ist rein quantenmechanischer Natur und kommt dadurch zustande, dass der Hamiltonoperator des Systems zu verschiedenen Zeiten  $t$  und  $t'$  nicht kommutiert, d.h.

$$\left[ \hat{H}(t), \hat{H}(t') \right] \neq 0 . \quad (5.1)$$

Anschaulich kann die IR als interner Widerstand gegen die schnelle Änderung der Energieniveaus während des unitären Prozesses verstanden werden. Eine reversible quasi-statische Transformation des Systems ermöglicht es den Eigenzuständen des Systems dieser Transformation perfekt zu folgen, ohne dass dabei die anfänglichen Besetzungszahlen der Zustände geändert werden. Eine unitäre Zeitentwicklung kann dies in endlicher Zeit jedoch nicht gewährleisten, der Zustand des Systems weicht vom Gleichgewichtszustand ab und erzeugt so Kohärenzen zwischen den Energiezuständen. Diese Erzeugung von Kohärenz kann mit Entropieproduktion assoziiert werden [41]. Dazu betrachtet man den Unterschied zwischen der von-Neumann Entropie

$$\mathcal{S}_{\text{vN}} = -\text{Tr} [\rho \ln (\rho)] \quad (5.2)$$

und der energiebasierten Shannon Entropie

$$\mathcal{S}_{\text{E}} = - \sum_i p_i \ln (p_i) , \quad (5.3)$$

mit  $p_i$  der Besetzungszahl des Zustands  $|i\rangle$ . Für thermische Zustände stimmen beide Entropien überein. Zusätzlich ist die von-Neumann Entropie  $\mathcal{S}_{\text{vN}}$  invariant unter unitären Transformationen (ein Beweis wird im Appendix gezeigt), sodass  $\mathcal{S}_{\text{vN}}$  sich auch bei unitären Zeitentwicklungen nicht ändert (weswegen der Carnot-Prozess auch bei endlicher Geschwindigkeit den Isentropen folgt). Kommutiert der Hamiltonoperator des Systems zu verschiedenen Zeiten nun nicht, d.h. es gilt (5.1), so kann eine unitäre Transformation in endlicher Zeit die Besetzungszahlen der Zustände ändern, sodass nun  $\mathcal{S}_{\text{E}} \geq \mathcal{S}_{\text{vN}}$  gilt und somit IR vorhanden ist. Die Stärke des Effekts hängt dabei mit der Geschwindigkeit der unitären Transformation zusammen.

## 5.1 Paramagnet mit externem Feld

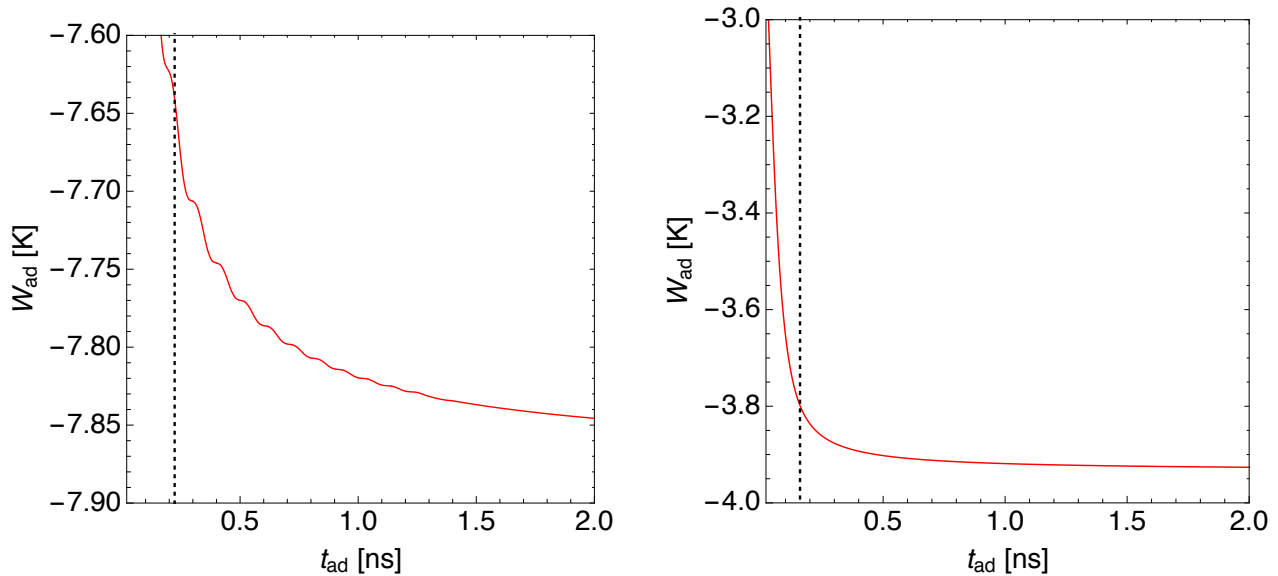
Um den Einfluss der IR zu untersuchen, wird zunächst ein einfaches Beispielsystem betrachtet. Dazu dient der Carnot-Prozess am Paramagneten mit  $S = 2$ . Um die Bedingung für das Vorhandensein von IR (5.1) zu erfüllen, wird ein zeitlich konstantes Magnetfeld in  $x$ -Richtung angelegt. Der Hamiltonoperator hat dabei die Form

$$\hat{H} = g\mu_B B_z(t) \hat{S}_z + g\mu_B B_0 \hat{S}_x, \quad (5.4)$$

mit  $B_0 = 0.5$  T. Die Temperaturen der Wärmereservoirs werden auf  $T_1 = 1$  K und  $T_2 = 2$  K fixiert. Zum Vergleich dient das identische System mit  $B_0 = 0$ , welches über keine IR verfügt. Die maximal möglichen Werte für  $\Delta\mathcal{S}$  belaufen sich auf  $\mathcal{S}_m/k_B = 1.609$  ohne IR und  $\Delta\mathcal{S}_{m,IR}/k_B = 1.26$  mit vorhandener IR.

### 5.1.1 Starke Kopplung

Zunächst wird das System bei einer relativ starken Kopplung  $\lambda$  an beide Wärmereservoirs untersucht. Die Kopplungsstärke beträgt dabei  $\lambda = 10^{-1}$  ps $^{-1}$ . In Abbildung 5.1 wird zunächst die gesamte Arbeit auf den beiden isolierten Teilschritten  $W_{\text{ad}}$  in Abhängigkeit von der Zeit für beide isolierte Teilschritte  $t_{\text{ad}}$  (entspricht der halben Gesamtumlaufzeit des Prozesses) für beide Systeme bei  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 1.19$  dargestellt.



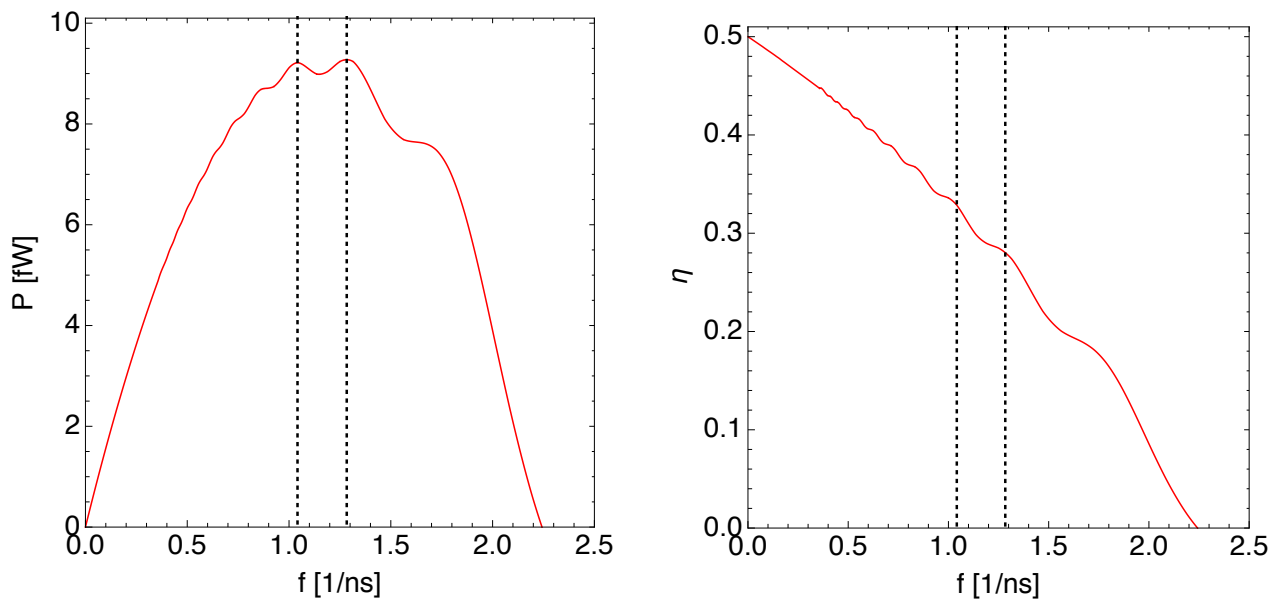
**Abbildung 5.1** Abhängigkeit der gesamten Arbeit auf den isolierten Teilschritten  $W_{\text{ad}}$  von der Zeit für beide isolierte Teilschritte für das System mit  $S = 2$ . Links mit  $B_0 = 0.5$  T (mit IR), rechts mit  $B_0 = 0$  (ohne IR). Die senkrecht gestrichelten Linien entsprechen jeweils den Zeiten, bei denen die gesamte Arbeit  $W$  das Vorzeichen wechselt und der Prozess nicht mehr als Wärmekraftmaschine fungiert.

Wie man an Abbildung 5.1 links erkennen kann, spielt die IR bei ausreichend großen Zeiten  $t_{\text{ad}}$  für die unitäre Zeitentwicklung auf den isolierten Teilschritten keine Rolle, sodass die



Arbeit unabhängig von  $t_{\text{ad}}$  ist. Wird  $t_{\text{ad}}$  jedoch immer weiter verkürzt, was einer Steigerung der Drehzahl entspricht, so beginnt die IR eine Rolle zu spielen. Dabei verringert sich die erbrachte Arbeit  $W_{\text{ad}}$  und beginnt zusätzlich zu oszillieren. Ohne IR (vgl. Abb. 5.1 rechts) bleibt die Arbeit auf den isolierten Teilschritten fast so lange konstant, bis die Maximaldrehzahl erreicht ist (in Abb. 5.1 durch senkrechte gestrichelte Linien markiert) und nimmt erst danach signifikant ab. Die IR sorgt auch dafür, dass die Maximaldrehzahl deutlich früher erreicht wird (vgl. Lage der senkrechten gestrichelten Linien in Abb. 5.1).

Das oszillierende Verhalten bei vorhandener IR überträgt sich auch auf die Leistung und die Effizienz des Prozesses. Diese sind in Abbildung 5.2 für den kompletten Drehzahlverlauf dargestellt.

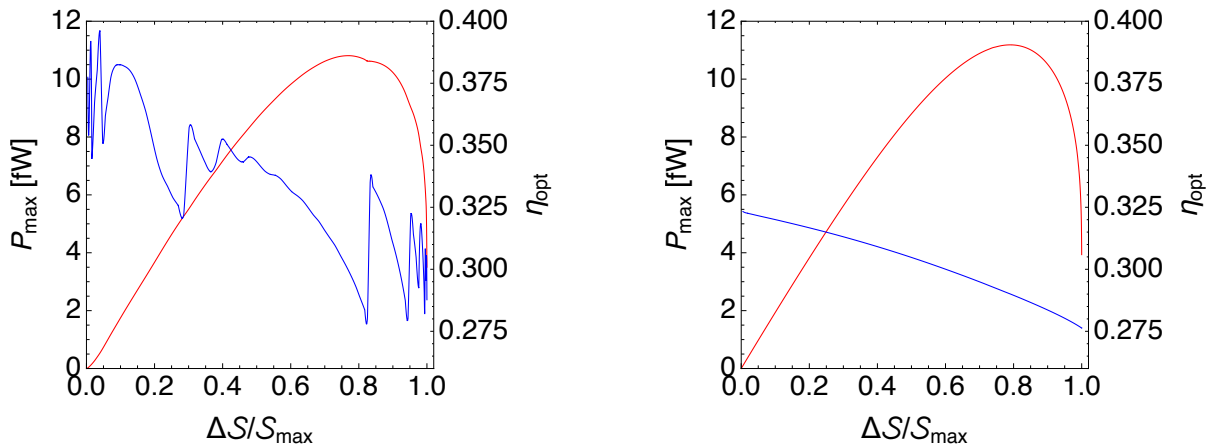


**Abbildung 5.2** Leistung und Effizienz des Carnot-Motors für das System mit  $S = 2$  und  $B_0 = 0.5 \text{ T}$  (mit IR) in Abhängigkeit von der Drehzahl  $f$  bei  $\Delta S/k_B = 1.19$ . Die senkrecht gestrichelten Linien markieren dabei jeweils die Drehzahlen der beiden Maxima in der Leistungskurve (links).

Wie man an der Leistungskurve (Abb. 5.2 links) erkennen kann, ist der Verlauf für kleine Drehzahlen zunächst glatt. Wird die Drehzahl weiter gesteigert, so beginnt auch die Leistungskurve zu oszillieren, es bilden sich nun zwei Maxima und mehrere „Schultern“. Auch die Effizienzkurve (Abb. 5.2 rechts) weist für höhere Drehzahlen Oszillationsverhalten auf, welches sich in einem stufenartigen Verlauf äußert. Die beiden Leistungsmaxima in der Leistungskurve besitzen fast identische Höhen (der Unterschied liegt in der zweiten Nachkommastelle), das zweite Maximum ist jedoch das absolute Leistungsmaximum  $P_{\text{max}}$ . Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Effizienz bei beiden Maxima signifikant, die Effizienz bei  $P_{\text{max}}$  ist fast 5 Prozentpunkte geringer. Es bringt hier also einen deutlichen Effizienzvorteil den Prozess nicht bei absoluter Maximalleistung zu betreiben, während die Leistungseinbußen vernachlässigbar sind.

Über das gesamte Spektrum möglicher  $\Delta S$  ergibt sich ebenfalls ein deutlicher Unterschied

zum System ohne IR (mit  $B_0 = 0$ ). Hierzu werden wieder die absolute Maximalleistung  $P_{\max}$ , die Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie die charakteristischen Drehzahlen  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  betrachtet<sup>2</sup>. Bedingt durch die Oszillationen der Arbeit auf den isolierten Teilschritten kann es vorkommen, dass Lücken im Drehzahlspektrum auftreten, sodass der Prozess bei Steigerung der Drehzahl zunächst nicht mehr als Wärmekraftmaschine arbeitet, bei höheren Drehzahlen aber schon. Mit der Maximaldrehzahl  $f_{\max}$  ist im Folgenden die kleinste Drehzahl gemeint, bei der der Prozess nicht mehr als Wärmekraftmaschine arbeitet. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 5.3 für  $P_{\max}$  und  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie in Abbildung 5.4 für  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  jeweils für das System mit und ohne IR dargestellt.

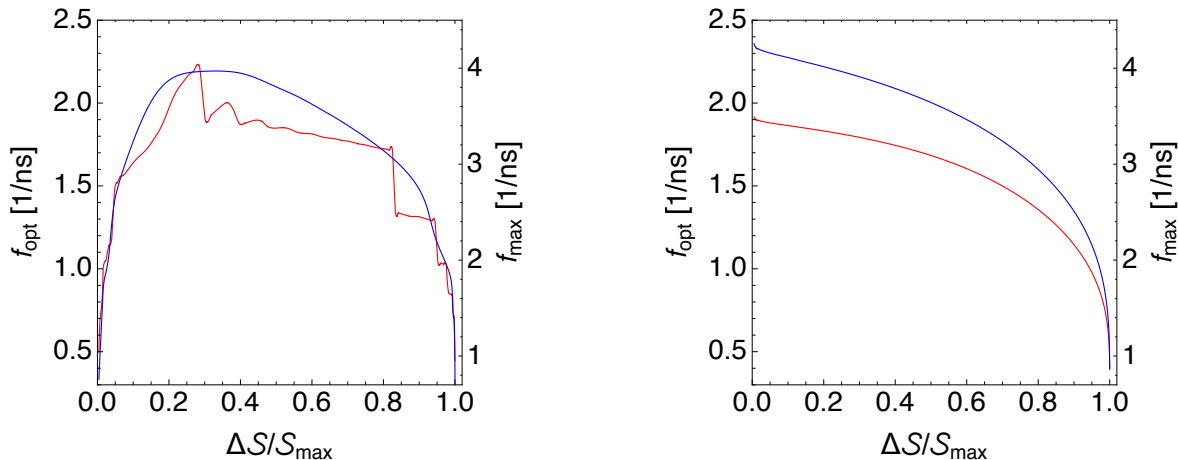


**Abbildung 5.3** Abhängigkeit der absoluten Maximalleistung  $P_{\max}$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  mit IR ( $B_0 = 0.5$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Der erste auffällige Unterschied zwischen dem System ohne IR und dem System mit IR besteht darin, dass ohne IR das mögliche  $\Delta S$  fast 28% größer ist (siehe Abschnitt 5.1 bei der Einführung des Modells). Vergleicht man die Leistungskurven (Abb. 5.3, rote Kurven), so fällt auf, dass das Maximum mit IR etwas niedriger ist (10.81 fW mit IR gegen 11.18 fW ohne IR) und auch etwas früher erreicht wird (bei etwa 77% des möglichen  $\Delta S$  mit IR und bei etwa 79% des möglichen  $\Delta S$  ohne IR). Auch tritt mit IR eine kleine „Schulter“ nach überschreiten des Maximums auf. Die Unterschiede in der Effizienz bei Maximalleistung  $\eta_{\text{opt}}$  sind deutlich ausgeprägter (vgl. Abb. 5.3, blaue Kurven). So zeigt die optimale Effizienz bei vorhandener IR ein sehr ausgeprägtes Sprungverhalten. Dies liegt daran, dass durch die Oszillationen in den Leistungs-Drehzahl-Kurven mehrere Maxima entstehen. Das absolute Leistungsmaximum  $P_{\max}$  wechselt dabei bei unterschiedlichen  $\Delta S$ , was zu ausgeprägten Sprüngen bei der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  (vgl. Abb. 5.4, rote Kurven) und der sehr stark drehzahlabhängigen Effizienz führt. Über weite Teile des  $\Delta S$ -Bereichs liegt  $\eta_{\text{opt}}$  bei vorhandener IR jedoch zum Teil deutlich über jener ohne IR.

Die optimalen und maximalen Drehzahlen verhalten sich mit und ohne IR ebenfalls sehr unterschiedlich. Während die optimale Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  bei vorhandener IR den bereits erläuterten stufenartigen Verlauf besitzt (siehe Abb. 5.4, links, rote Kurve), zeigt die maximale Drehzahl

<sup>2</sup>Der Index opt meint auch hier wieder bei absoluter Maximalleistung.



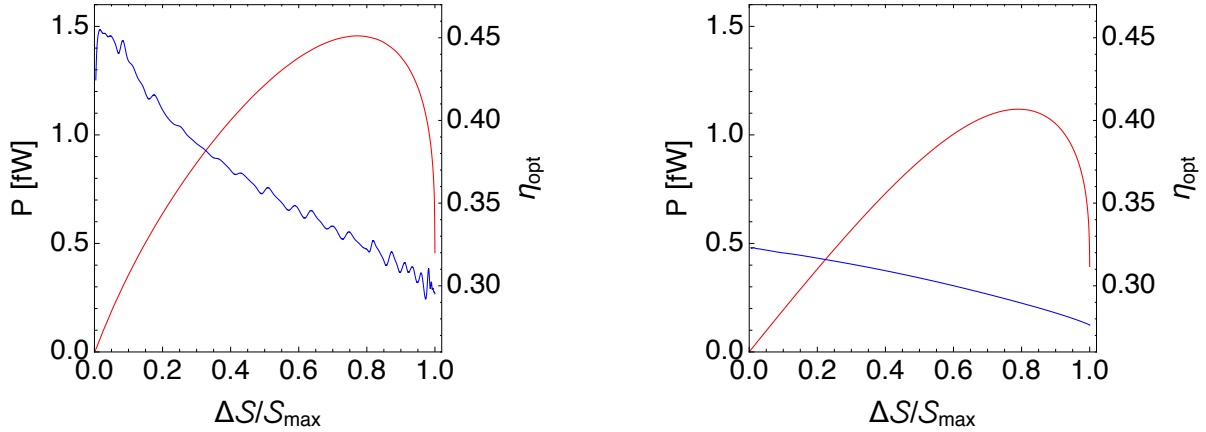
**Abbildung 5.4** Abhängigkeit der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und der maximalen Drehzahl  $f_{\text{max}}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  mit IR ( $B_0 = 0.5$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

$f_{\text{max}}$  kein derartiges Verhalten (siehe Abb. 5.4, links, blaue Kurve). Allerdings zeigen beide ein vom System ohne IR deutlich abweichendes Verhalten für kleine  $\Delta S$ . Beide steigen bei kleinen Werten von  $\Delta S$  zunächst sehr stark an. Sie erreichen im ersten Drittel des möglichen  $\Delta S$ -Bereichs ihr Maximum und fallen danach für größere  $\Delta S$  wieder ab, wobei der Abfall für große  $\Delta S$  immer stärker wird. Im Gegensatz dazu sind beim System ohne IR sowohl  $f_{\text{opt}}$  als auch  $f_{\text{max}}$  über den gesamten Bereich monoton fallend, wobei auch hier der Abfall für große  $\Delta S$  immer stärker wird.

### 5.1.2 Schwache Kopplung

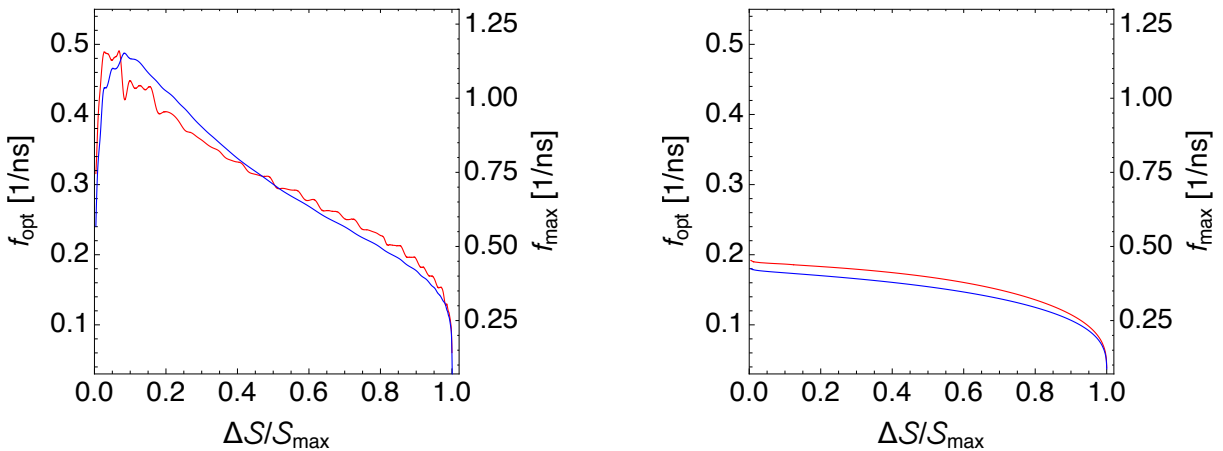
Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, kann die IR die Maximaldrehzahl des Prozesses stark verringern (oder sogar beim Otto-Prozess erzeugen). Der Carnot-Prozess besitzt jedoch auch ohne IR bereits eine Maximaldrehzahl. Daher ist es nun naheliegend zu untersuchen, ob die IR auch noch einen Einfluss auf den Prozess hat, wenn die Maximaldrehzahl so weit herabgesetzt wird, dass die Zeit auf den isolierten Teilschritten unkritisch bleibt. Dies kann im Carnot-Prozess einfach durch eine Verringerung der Kopplungskonstanten  $\lambda$  an die Wärmereservoirs erreicht werden. Diese wird nun zunächst auf  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$  gesetzt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 5.5 für  $P_{\text{max}}$  und  $\eta_{\text{opt}}$  und in Abbildung 5.6 für  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\text{max}}$  dargestellt. Hierbei gilt es generell zu beachten, dass durch die Verringerung der Kopplung um eine Größenordnung alle Größen reskaliert werden (vgl. dazu Kap. 3.3).

Das Maximum der Maximalleistung (vgl. rote Kurven in Abb. 5.5) liegt nun bei vorhandener IR deutlich über jener ohne IR (1.45 fW mit IR gegenüber 1.12 fW ohne IR), während die Position in Abhängigkeit von  $\Delta S$  nahezu unverändert bleibt, jedoch mit einer leichten Verschiebung zu kleineren  $\Delta S$  bei vorhandener IR. Auch der Abfall nach Überschreiten des Maximums ist bei vorhandener IR ausgeprägter. Dies gilt auch für den linearen Anstieg bei kleinen  $\Delta S$ . Etwaige Stufen oder Schultern sind allerdings vollständig verschwunden. Das oszillatorische Verhalten in der Effizienzkurve (vgl. blaue Kurven in Abb. 5.5) mit IR ist nun



**Abbildung 5.5** Abhängigkeit der absoluten Maximalleistung  $P_{\max}$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $B_0 = 0.5 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

deutlich schwächer, aber immer noch vorhanden. Die Effizienz liegt nun über den gesamten  $\Delta S$ -Bereich mit IR deutlich oberhalb derer ohne IR.

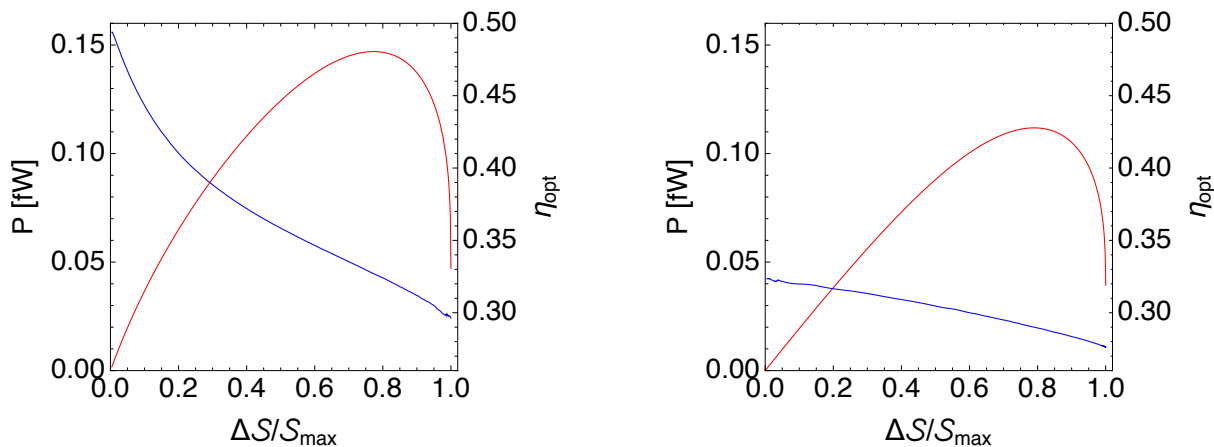


**Abbildung 5.6** Abhängigkeit der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und der maximalen Drehzahl  $f_{\max}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $B_0 = 0.5 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Auch die Kurven für die optimale und maximale Drehzahl liegen mit vorhandener IR (vgl. Abb. 5.6, links) deutlich oberhalb derer ohne IR (vgl. Abb. 5.6, rechts). Das bei starker Kopplung noch sehr ausgeprägte oszillatorische/ stufenartige Verhalten bei IR ist nun immer noch zu sehen, aber nicht mehr so stark ausgeprägt. Der generelle Verlauf nähert sich ebenfalls dem ohne IR an, es ist jedoch immer noch ein starker Anstieg in beiden Kurven bei sehr kleinen Werten von  $\Delta S$  vorhanden.

### 5.1.3 Sehr schwache Kopplung

Verringert man die Kopplung  $\lambda$  um eine weitere Größenordnung auf  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , so geht der Einfluss der IR auf das oszillatorische Verhalten in den Kurven noch weiter zurück, wie die Simulationsergebnisse in Abbildung 5.7 für  $P_{\max}$  und  $\eta_{\text{opt}}$  und in Abbildung 5.8 für  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  zeigen. Auch hier gilt es wieder zu beachten, dass durch die Verringerung der Kopplung um eine Größenordnung alle Größen reskaliert werden (vgl. dazu Kap. 3.3).

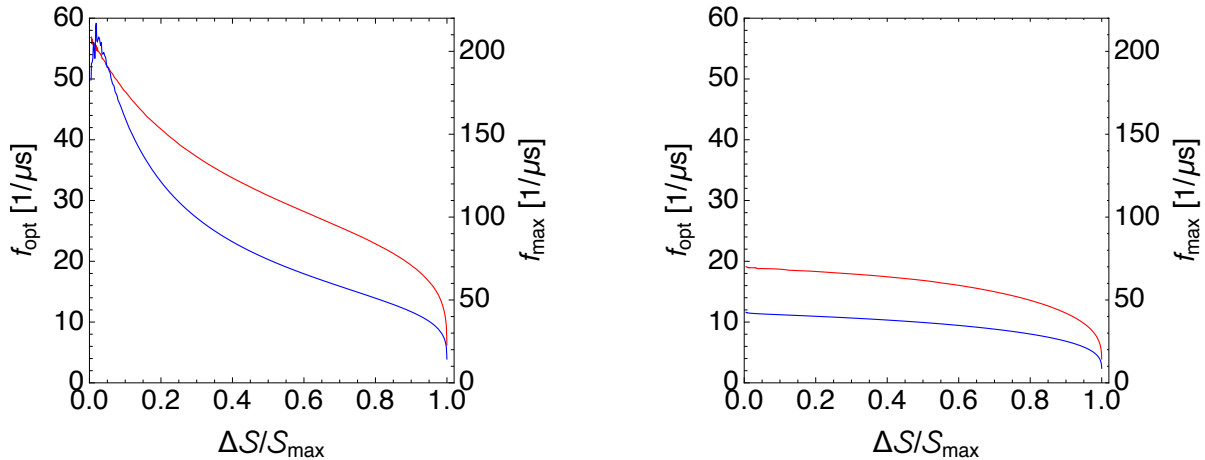


**Abbildung 5.7** Abhängigkeit der absoluten Maximalleistung  $P_{\max}$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $B_0 = 0.5 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Das Maximum der Maximalleistung (vgl. rote Kurven in Abb. 5.7) liegt auch hier wieder bei vorhandener IR deutlich über jener ohne IR (0.15 fW mit IR gegenüber 0.11 fW ohne IR). Auch die Position in Abhängigkeit von  $\Delta S$  ist wieder sowohl mit als auch ohne IR nahezu identisch, jedoch bleibt auch hier eine leichte Verschiebung zu kleineren  $\Delta S$  bei vorhandener IR. Auch der Abfall nach Überschreiten des Maximums ist bei vorhandener IR wieder ausgeprägter, was auch wieder auf den linearen Anstieg bei kleinen  $\Delta S$  zutrifft. Das oszillatorische Verhalten in der Effizienzkurve (vgl. blaue Kurven in Abb. 5.7) mit IR ist nun gänzlich verschwunden. Die Effizienz liegt nun über den gesamten  $\Delta S$ -Bereich mit IR nicht nur sehr deutlich oberhalb derer ohne IR, sondern erreicht für sehr kleine  $\Delta S$  sogar die Carnot-Effizienz.

Auch die Kurven für die optimale und maximale Drehzahl liegen mit vorhandener IR (vgl. Abb. 5.8, links) wieder deutlich oberhalb derer ohne IR (vgl. Abb. 5.8, rechts). Das bei schwacher Kopplung noch sichtbare oszillatorische bzw. stufenartige Verhalten bei vorhandener IR ist nun nur noch bei sehr kleinen Werten von  $\Delta S$  in der Maximaldrehzahlkurve (vgl. blaue Kurve in Abb. 5.8, rechts) zu sehen und nur noch sehr schwach ausgeprägt. Der generelle Verlauf nähert sich weiter dem ohne IR an, es ist jedoch immer noch ein Anstieg in der Maximalleistungskurve bei sehr kleinen Werten von  $\Delta S$  vorhanden. Für beide Kurven gilt jedoch, dass sie im Verlauf mit IR deutlich stärker abfallen als ohne IR.

Insgesamt zeigt sich, dass der Einfluss der IR auch noch bei sehr kleinen Kopplungen erhal-



**Abbildung 5.8** Abhängigkeit der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und der maximalen Drehzahl  $f_{\text{max}}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $B_0 = 0.5 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

ten bleibt. Zwar verschwinden mit geringerer Kopplung oszillatorische Effekte in den Kurven, jedoch liegen die Kurven mit IR immer deutlich über jenen ohne IR. Dies ist in sofern interessant, da bereits ein geringes, experimentell nicht abgeschirmtes, statisches Magnetfeld, wie beispielsweise das Erdmagnetfeld, großen und je nach Kopplungsstärke durchaus positiven Einfluss vor allem auf Maximalleistung und Effizienz hat.

## 5.2 Mn<sub>12</sub>

Ein weiterer interessanter Kandidat zur Untersuchung des Einflusses der IR ist Mn<sub>12</sub>

$$\hat{H}_{\text{Mn}_{12}} = D_{\text{Mn}_{12}} \hat{S}_z^2 + \hat{H}_Z \quad (5.5)$$

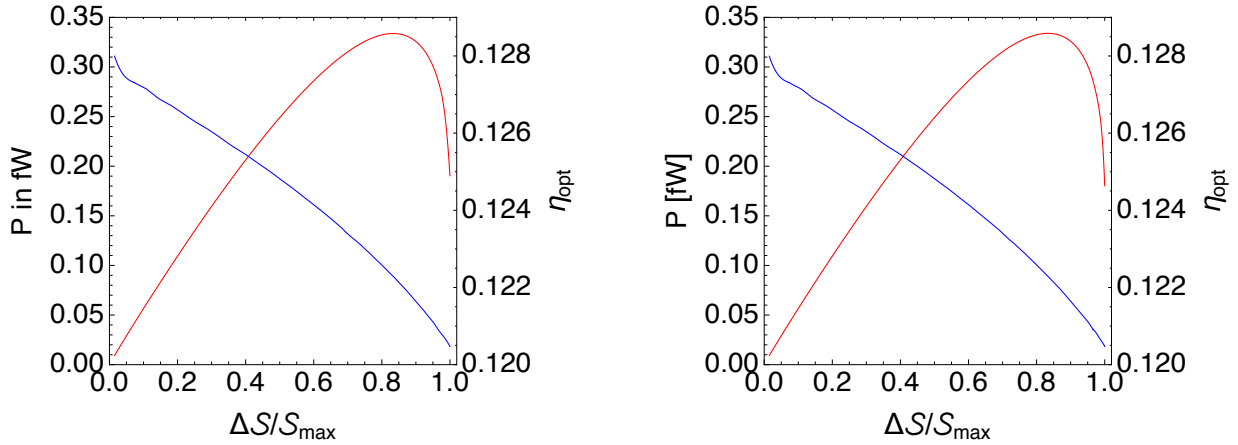
mit  $D_{\text{Mn}_{12}} = -0.65 \text{ K}$ . Ob IR vorhanden ist oder nicht entscheidet, sich hierbei durch den verwendeten Zeeman-Term:

$$\hat{H}_{Z,D} = g\mu_B B_0 \cdot \left( \cos(\vartheta(t)) \hat{S}_x + \sin(\vartheta(t)) S_z \right), \quad (5.6)$$

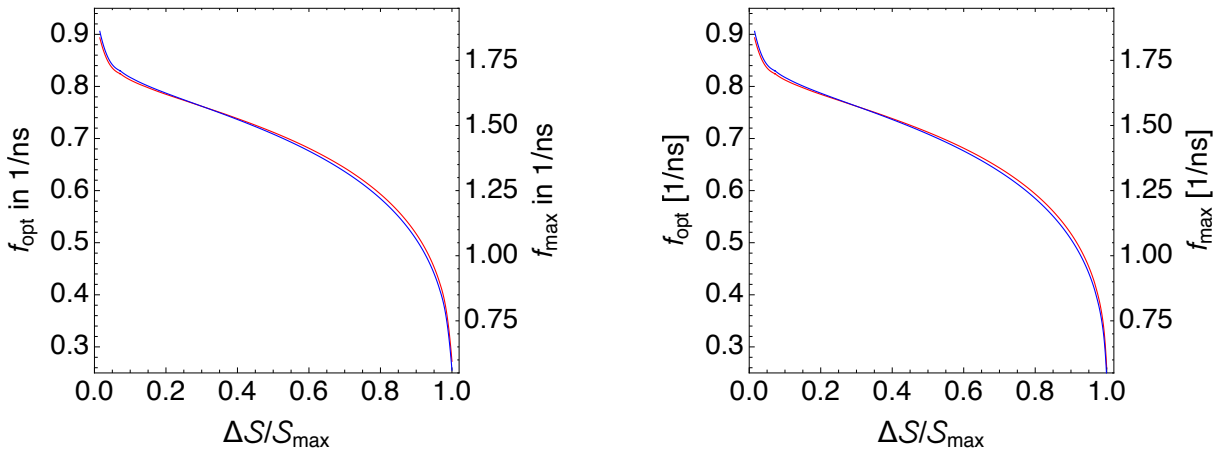
$$\hat{H}_{Z,S} = g\mu_B B_z(t) \hat{S}_z, \quad (5.7)$$

wobei der Index D für Drehung und der Index S für statisch steht. Kommt  $\hat{H}_{Z,S}$  zum Einsatz, so ist keine IR vorhanden, da der Gesamthamiltonoperator zu verschiedenen Zeitpunkten vertauscht. Kommt hingegen  $\hat{H}_{Z,D}$  zum Einsatz, so gilt dies nicht mehr und dementsprechend ist IR vorhanden. Ob und wie stark sich die IR in Mn<sub>12</sub> auswirkt, soll nun im Folgenden untersucht werden. Als Prozess dient wieder der Carnot-Prozess als Wärmekraftmaschine. Die Temperaturen der beiden Wärmereservoirs werden auf  $T_1 = 0.5 \text{ K}$  und  $T_2 = 0.65 \text{ K}$  fixiert. Um die Simulationszeiten im akzeptablen Rahmen zu halten, wird das System nur bei starker Kopplung, d.h.  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$ , untersucht. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 5.9 für  $P_{\text{max}}$  und  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie in Abbildung 5.10 für  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\text{max}}$  jeweils für das

System mit und ohne IR dargestellt.



**Abbildung 5.9** Abhängigkeit der absoluten Maximalleistung  $P_{\max}$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  von  $\Delta S$  für  $Mn_{12}$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ) links und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.



**Abbildung 5.10** Abhängigkeit der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und der maximalen Drehzahl  $f_{\max}$  von  $\Delta S$  für  $Mn_{12}$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ) links und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

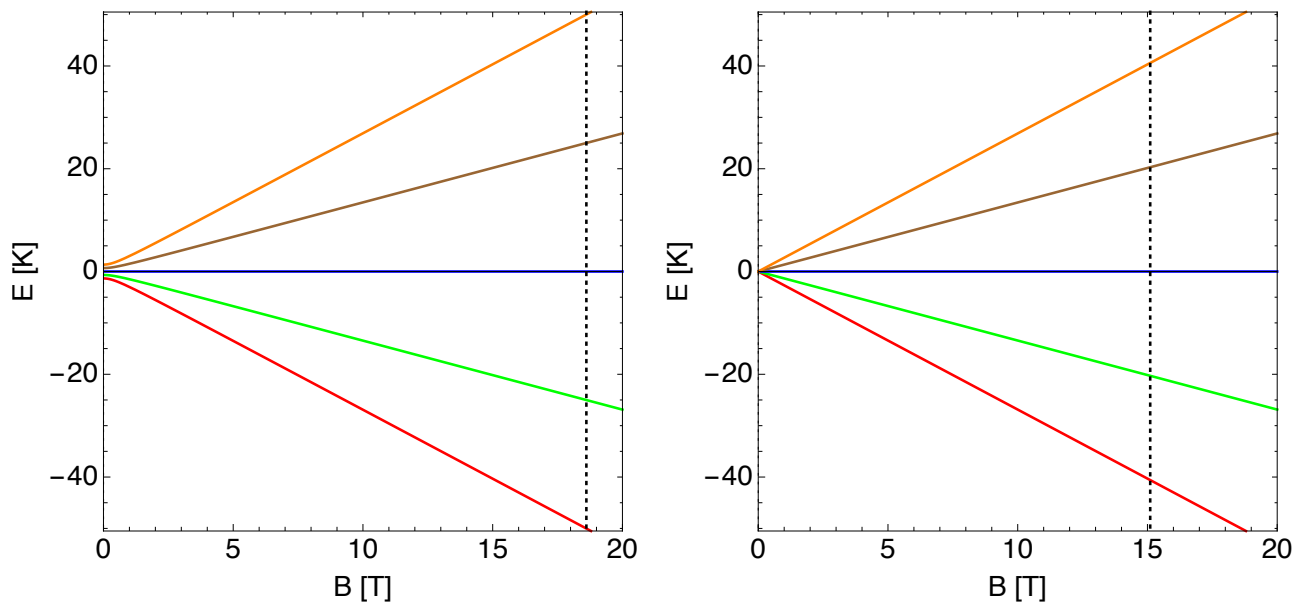
Beim Betrachten der Kurven fällt sofort auf, dass es keinen Unterschied macht, welcher Zeeman-Term zum Einsatz kommt. Obwohl bei der Verwendung von  $\hat{H}_{Z,D}$  IR vorhanden ist, lässt sich, im Gegensatz zum vorher untersuchten Paramagneten (vgl. Abschnitt 5.1), kein Einfluss auf die Maximalleistung  $P_{\max}$ , die Effizienz bei Maximalleistung  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie die Drehzahlen  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  feststellen, die Kurven liegen praktisch übereinander.

### 5.3 Verhalten bei verbotenen Niveaukreuzungen

Um das im vorherigen Abschnitt beschriebene Verhalten besser verstehen zu können, ist es hilfreich die Eigenzustände des Systems genauer zu betrachten. Dazu wird zunächst wieder der Paramagnet mit zusätzlichem statischem Feld betrachtet.

#### 5.3.1 Verbotene Niveaukreuzungen beim Paramagneten

Als Beispielsystem dient hier wieder das in Abschnitt 5.1 ausführlich untersuchte System eines Paramagneten mit  $S = 2$  in der Realisierung als Wärmekraftmaschine. Abbildung 5.11 zeigt den Verlauf der Energieeigenwerte des Systems in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke mit vorhandener IR und ohne IR. Während eines Durchlaufs des Kreisprozesses variiert das Magnetfeld zwischen Werten sehr nahe bei 0 und der gestrichelten senkrechten Linie. Letztere wird allerdings nur bei maximalem  $\Delta S$  auch erreicht.

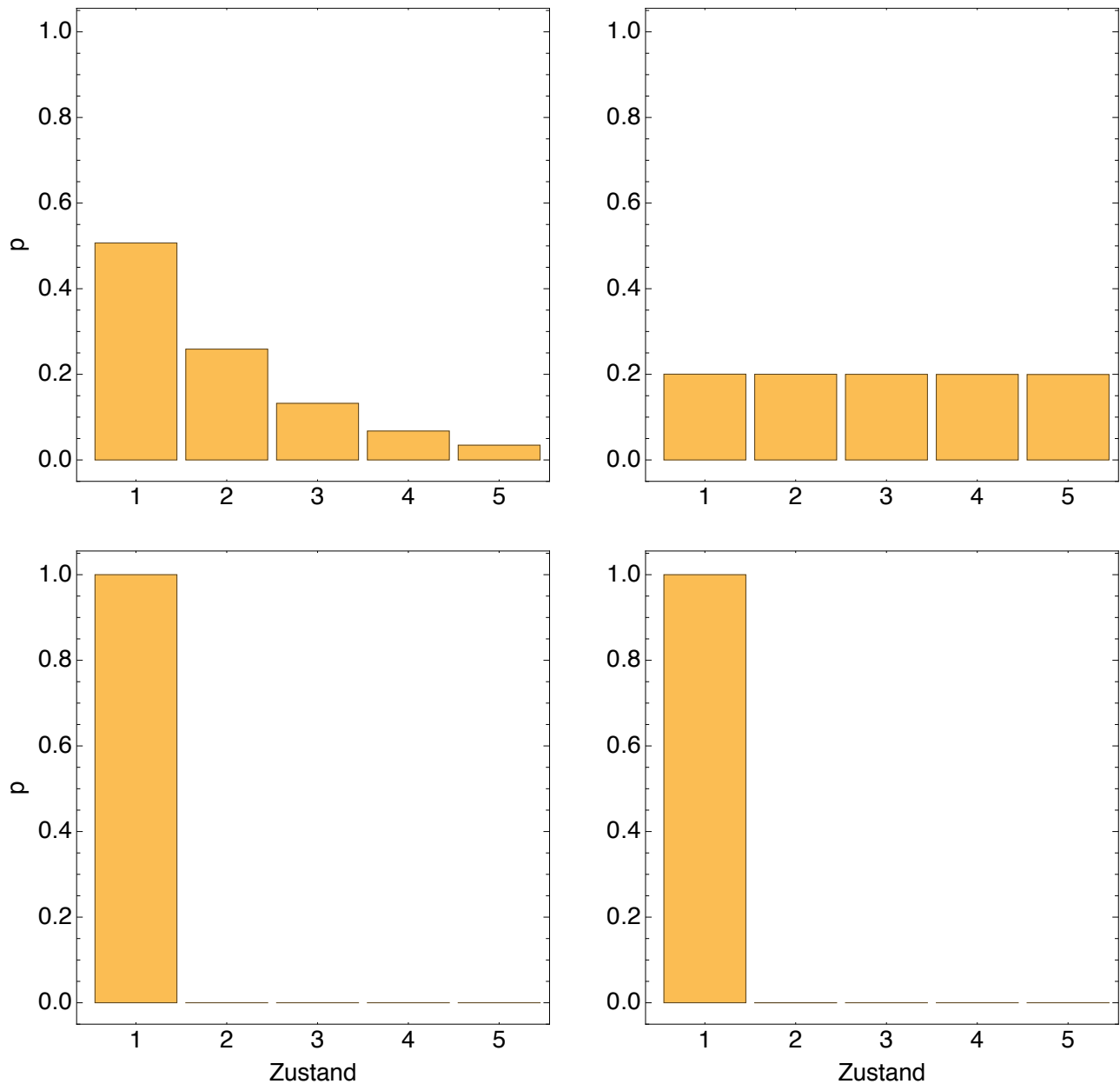


**Abbildung 5.11** Abhängigkeit der Energieeigenwerte des  $S = 2$  Paramagneten von der Magnetfeldstärke in  $z$ -Richtung mit IR ( $B_0 = 0.5$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert die maximal anliegende Magnetfeldstärke bei maximalem  $\Delta S$ .

Wie in Abbildung 5.11 deutlich zu erkennen ist, ist der Verlauf der Energieeigenwerte bei großen Magnetfeldstärken mit und ohne IR praktisch identisch, da das statische Magnetfeld gegenüber dem Magnetfeld in  $z$ -Richtung, mit dem der Kreisprozess gesteuert wird, vernachlässigbar ist. Mit vorhandener IR müssen allerdings größere Magnetfeldstärken erreicht werden, um das maximale  $\Delta S$  zu erreichen, was dem unterschiedlichen Verlauf der Isentropen geschuldet ist. Bei minimalem Magnetfeld wird bei vorhandener IR die Entartung der Zustände durch das statische Magnetfeld in  $x$ -Richtung aufgehoben und es bilden sich sogenannte verbotene Niveaukreuzungen (avoided level crossings) aus. Bei Überschreiten einer solchen Niveaukreuzung kann sich die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände ändern.



Diese Änderung ist abhängig von der Größe der Energielücke und der Geschwindigkeit, mit der die verbotene Niveaukreuzung passiert wird. (vgl. dazu auch [36, 37, 38]).



**Abbildung 5.12** Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit  $p$  der Energiezustände des  $S = 2$  Paramagneten mit IR ( $B_0 = 0.5$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die obere Zeile gibt die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei minimalem Magnetfeld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1$  an, die untere Zeile die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei maximalem Magnetfeld bei  $T = T_2$ .

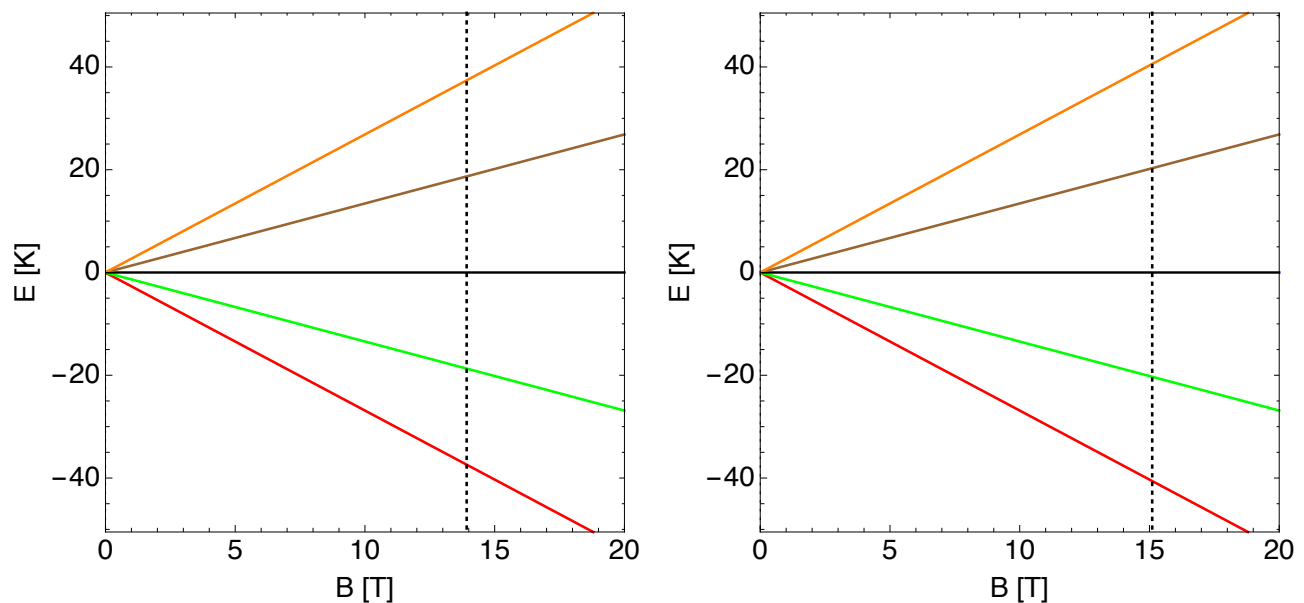
Abbildung 5.12 zeigt die Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit der Eigenzustände bei minimalem Feld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1 = 1$  K (erste Zeile) sowie maximalem Feld bei  $T = T_2 = 2$  K (zweite Zeile) jeweils für das System mit vorhandener IR ( $B_0 = 0.5$  T, linke

Spalte) und ohne IR ( $B_0 = 0$ , rechte Spalte), die zu Beginn der isolierten Teilschritte eins bzw. drei des Carnotprozesses bei perfekter Relaxation auf den vorherigen Schritten zu erwarten sind (vgl. Kapitel 3.3). Wie der Verlauf der Energieeigenwerte bereits nahelegt, ist die Besetzungswahrscheinlichkeit bei sehr großen Feldern identisch. Bei sehr kleinen Magnetfeldern, wie sie in jedem Umlauf des Prozesses jedoch auch vorkommen, unterscheidet sich die Besetzungswahrscheinlichkeit jedoch erheblich. Während ohne IR eine Gleichbesetzung aller Zustände vorherrscht, folgt die Verteilung bei vorhandener IR eher einer Boltzmannverteilung.

Es ist nun naheliegend, die Größe der Energielücken bei den verbotenen Niveaureuzungen zu verkleinern. Dies kann in dem hier betrachteten einfachen Modell des Paramagneten mit zeitlich konstantem Feld in  $x$ -Richtung einfach durch eine Verringerung der Magnetfeldstärke dieses konstanten Feldes erfolgen. Dazu wird dieses im Folgenden um eine Größenordnung auf

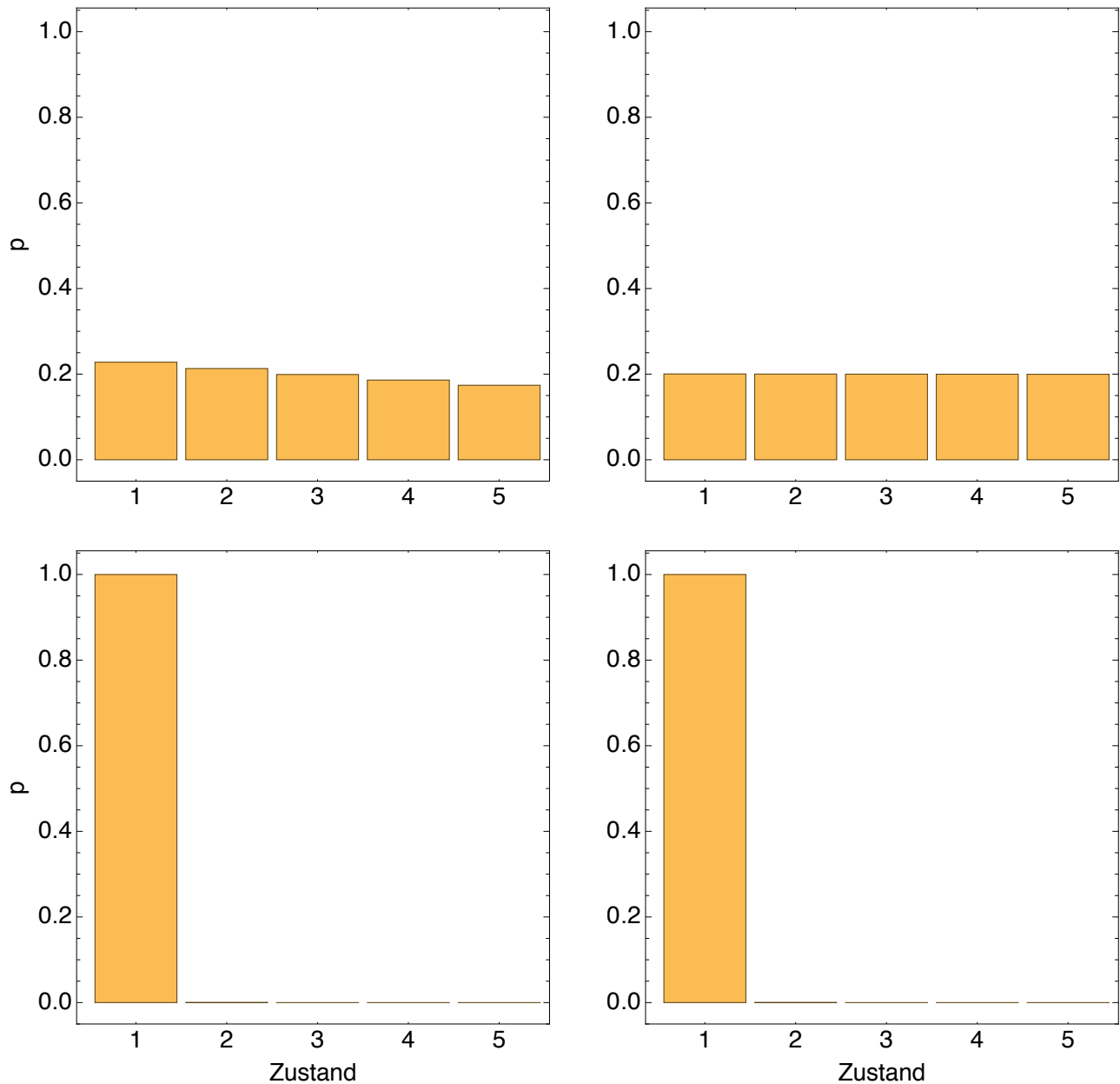
$$B_0 = 0.05 \text{ T}$$

heruntergesetzt. Das maximal erreichbare  $\Delta S$  im Prozess erhöht sich dadurch fast auf den Wert ohne externes Feld ( $\Delta S/k_B = 1.604$  mit und  $\Delta S/k_B = 1.609$  ohne IR). Abbildung 5.13 zeigt den neuen Verlauf der Energieeigenwerte. Zum Vergleich wird wieder das System ohne IR (mit  $B_0 = 0$ ) ebenfalls mit abgebildet.



**Abbildung 5.13** Abhängigkeit der Energieeigenwerte des  $S = 2$  Paramagneten von der Magnetfeldstärke in  $z$ -Richtung mit IR ( $B_0 = 0.05 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert die maximal anliegende Magnetfeldstärke bei maximalem  $\Delta S$ .

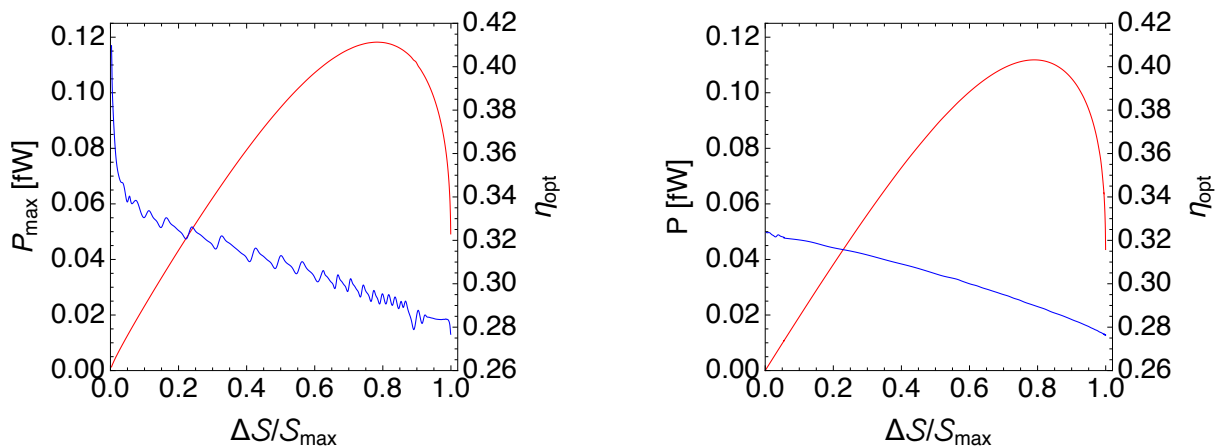
Während der Verlauf für große Magnetfelder wieder nicht zwischen vorhandener und nicht vorhandener IR unterschieden werden kann, sind die verbotenen Niveaureuzungen bei  $B_z = 0$  nun sehr viel kleiner geworden aber immer noch vorhanden, solange  $B_0 \neq 0$  gilt (vgl. Abb. 5.13). Für maximales  $\Delta S$  wird nun jedoch ein geringeres Magnetfeld in  $z$ -Richtung benötigt als ohne IR.



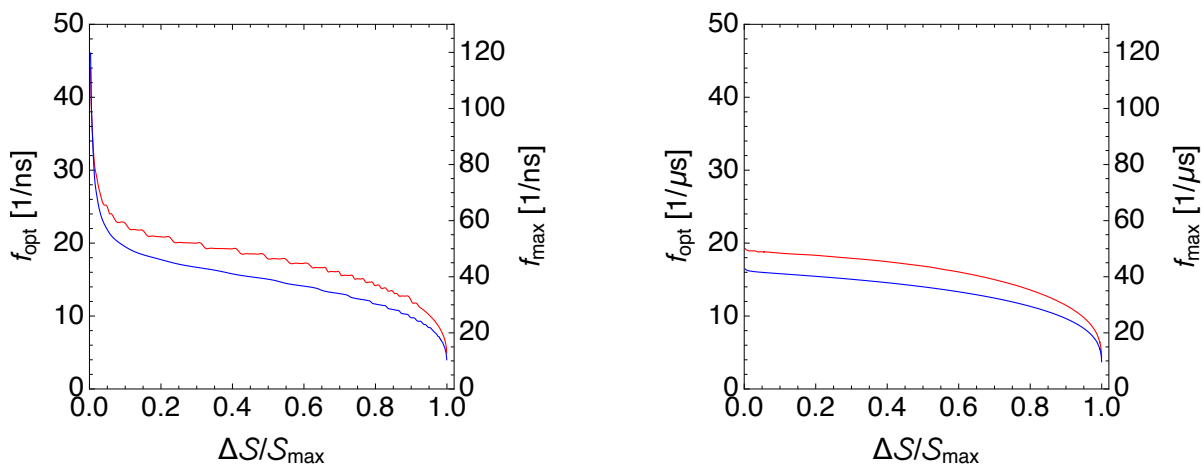
**Abbildung 5.14** Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit  $p$  der Energiezustände des  $S = 2$  Paramagneten mit IR ( $B_0 = 0.05$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die obere Zeile gibt die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei minimalem Magnetfeld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1$  an, die untere Zeile die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei maximalem Magnetfeld bei  $T = T_2$ .

Abbildung 5.14 zeigt die neue Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit der Eigenzustände zu Beginn der isolierten Teilschritte bei minimalem Feld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1 = 1$  K (erste Zeile) sowie maximalem Feld bei  $T = T_2 = 2$  K (zweite Zeile) jeweils für das System mit vorhandener IR ( $B_0 = 0.05$  T, linke Spalte) und ohne IR ( $B_0 = 0$ , rechte Spalte). Wie schon beim größeren zeitlich konstanten Magnetfeld  $B_0$  ist auch hier die Besetzungswahrscheinlichkeit bei sehr großen Feldern wieder identisch (vgl. zweite Zeile von Abb. 5.14). Bei

kleinen Magnetfeldern ist die Verteilung zwar immer noch eher Boltzmann- als gleichverteilt, jedoch ist der Unterschied nur noch sehr schwach ausgeprägt (vgl. erste Zeile von Abb. 5.14).



**Abbildung 5.15** Abhängigkeit der absoluten Maximalleistung  $P_{\max}$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  mit IR ( $B_0 = 0.05$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts bei sehr schwacher Kopplung  $\lambda = 10^{-3}$  ps $^{-1}$ . Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.



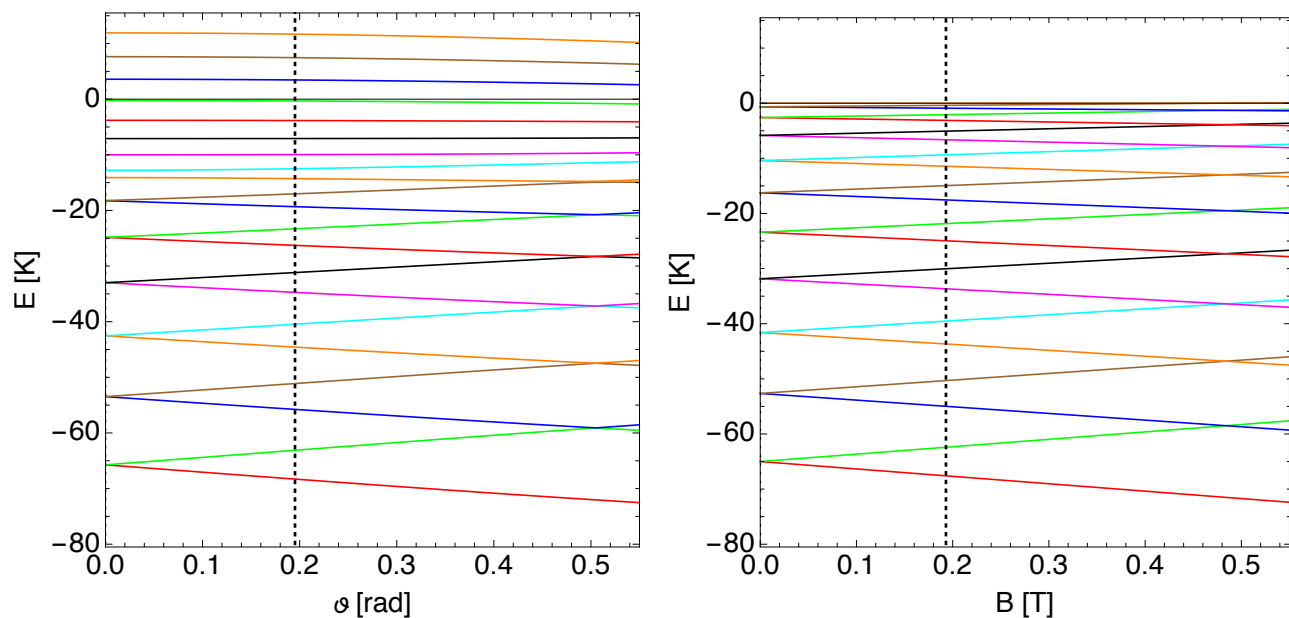
**Abbildung 5.16** Abhängigkeit der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und der maximalen Drehzahl  $f_{\max}$  von  $\Delta S$  für das System mit  $S = 2$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-3}$  ps $^{-1}$  mit IR ( $B_0 = 0.05$  T) links und ohne IR ( $B_0 = 0$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Betrachtet man nun wieder die absolute Maximalleistung  $P_{\max}$ , die Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie die charakteristischen Drehzahlen  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  für den Prozess über den gesamten  $\Delta S$ -Bereich, so ergibt sich zum Teil das erwartete Bild. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 5.15 für  $P_{\max}$  und  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie in Abbildung 5.16 für  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  jeweils für das System mit und ohne IR dargestellt. Während die Leistungskurven (rote Kurven in Abb. 5.15) nahezu identisch verlaufen und der Prozess mit IR nun nur noch eine ganz minimal bessere Leistung

aufbringen kann (der Unterschied liegt in der zweiten Nachkommastelle), zeigen die optimale Effizienz (blaue Kurven in Abb. 5.15) sowie die optimale und maximale Drehzahl (vgl. rote bzw. blaue Kurven in Abb. 5.16) ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes stufenförmiges Oszillationsverhalten. Es ist daher zumindest beim hier untersuchten Paramagneten mit  $S = 2$  nicht eindeutig zu sagen, dass kleinere Energielücken bei den verbotenen Niveaukreuzungen automatisch zu einem ruhigeren Verlauf in Leistungs-, Effizienz- und Drehzahlkurven führen, obwohl sich das System dem idealen Paramagneten ohne IR schon sehr stark annähert.

### 5.3.2 Verbotene Niveaukreuzungen bei $Mn_{12}$

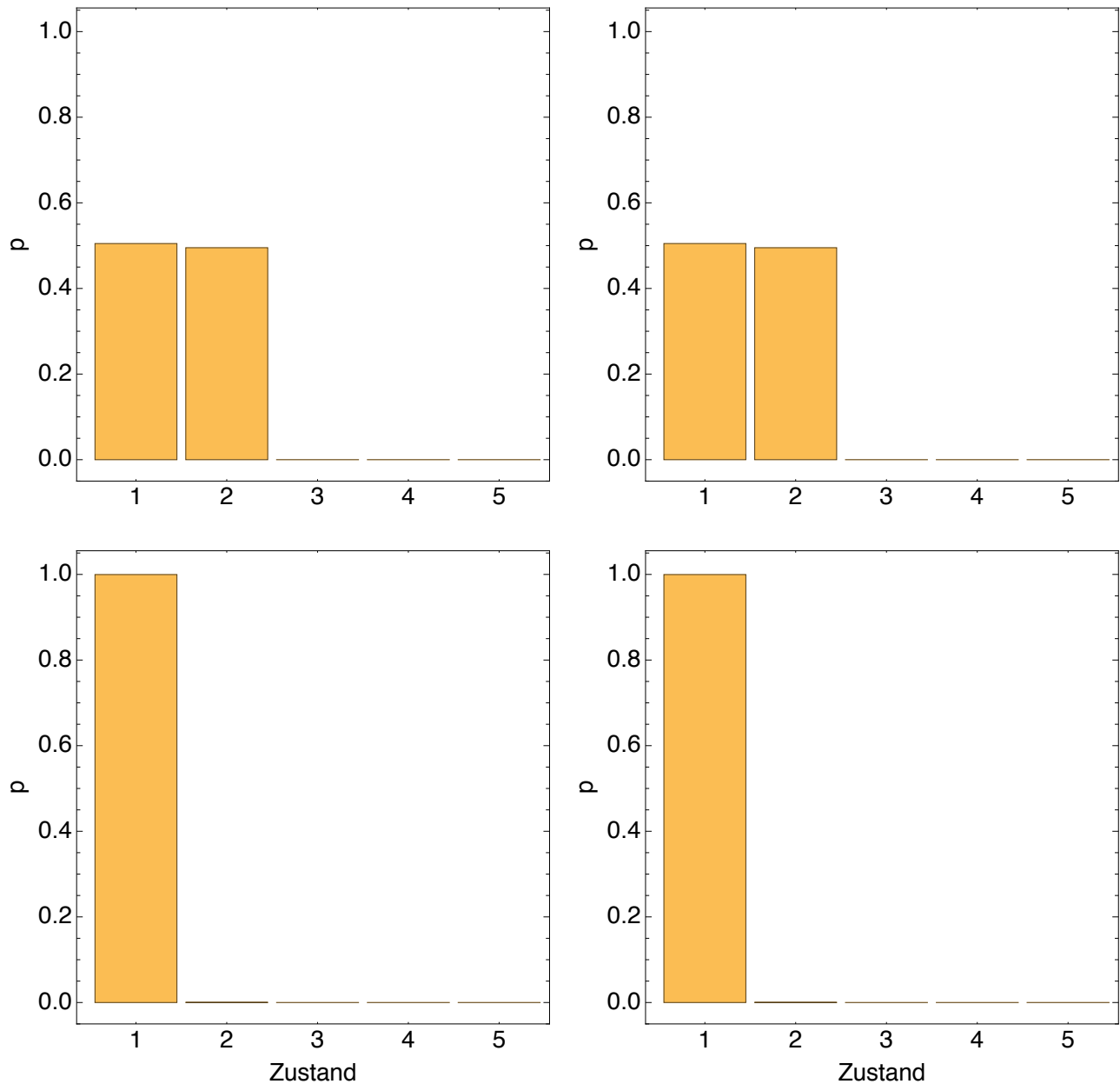
Nach den Erfahrungen beim Paramagneten mit  $S = 2$  soll nun versucht werden die Frage zu beantworten, warum bei  $Mn_{12}$  kein signifikanter Unterschied zwischen vorhandener und nicht vorhandener IR festzustellen war (vgl. Abschnitt 5.2). Die Hamiltonoperatoren und verwendeten Parameter entsprechen dabei exakt den in Abschnitt 5.2 verwendeten. Zunächst wird auch hier der Verlauf der Energieeigenwerte betrachtet. Dieser ist in Abbildung 5.17 jeweils für das System mit und ohne IR abgebildet.



**Abbildung 5.17** Abhängigkeit der Energieeigenwerte von  $Mn_{12}$  vom verwendeten Drehwinkel  $\vartheta$  bei vorhandener IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ) links bzw. von der Magnetfeldstärke in  $z$ -Richtung ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den maximalen Drehwinkel bzw. die maximal anliegende Magnetfeldstärke bei maximalem  $\Delta S$ .

Wie Abbildung 5.17 deutlich zeigt, werden, wenn man das Magnetfeld rotiert und damit IR vorhanden ist, sehr viele Entartungen bei  $\vartheta = 0$  aufgehoben und das Spektrum somit verbreitert. Interessanterweise gilt dies jedoch nur für Eigenwerte, welche im Spektrum sehr weit oben liegen. Die tiefliegenden Eigenwerte verhalten sich nahezu identisch, egal ob das Magnetfeld gedreht wird, oder in seinem Betrag verändert wird. Nahezu deshalb, da bei der Drehung tatsächlich auch bei den energetisch tiefliegenden Zuständen Energielücken vorliegen, diese jedoch extrem klein sind. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit sich dies auf die

Besetzungswahrscheinlichkeiten auswirkt.

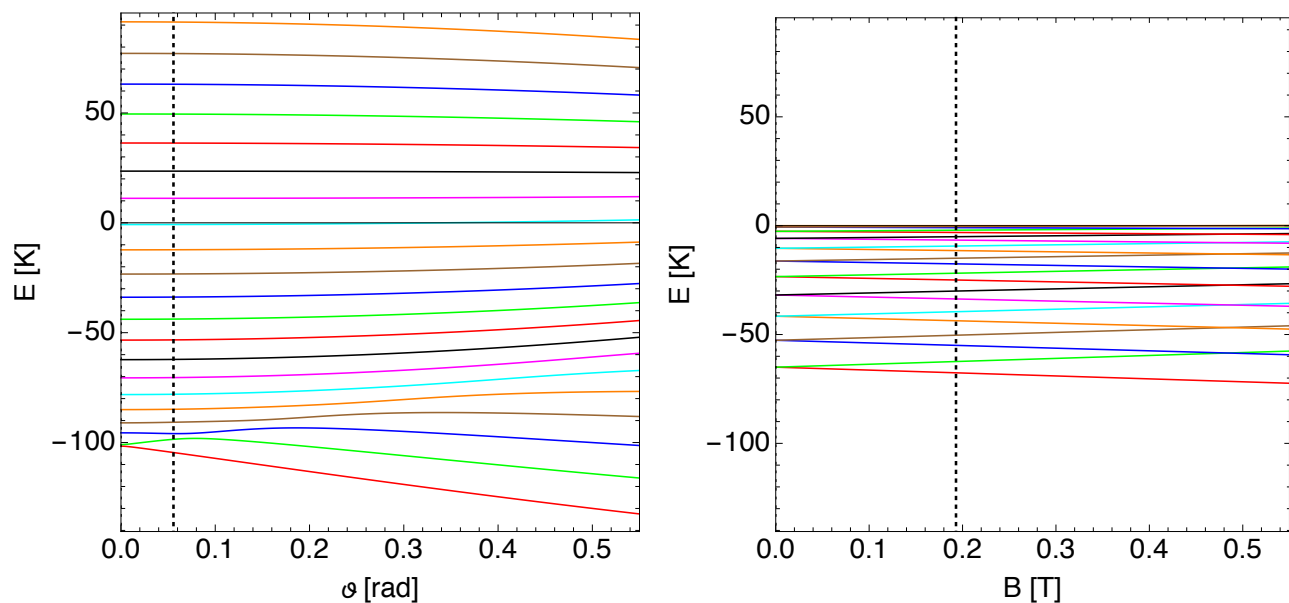


**Abbildung 5.18** Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit  $p$  der Energiezustände von  $\text{Mn}_{12}$  mit IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ) links und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die obere Zeile gibt die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei minimalem Drehwinkel bzw. minimalem Magnetfeld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1$  an, die untere Zeile die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei maximalem Drehwinkel bzw. Magnetfeld bei  $T = T_2$ .

Diese sind in Abbildung 5.18 sowohl bei minimalem Drehwinkel bzw. Feld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1 = 0.5$  K (erste Zeile) als auch bei maximalem Drehwinkel respektive Feld bei  $T = T_2 = 0.65$  K (zweite Zeile) jeweils für das System mit vorhandener IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ , linke Spalte) und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ , rechte Spalte) dargestellt. Es sind der Übersichtlichkeit halber nur

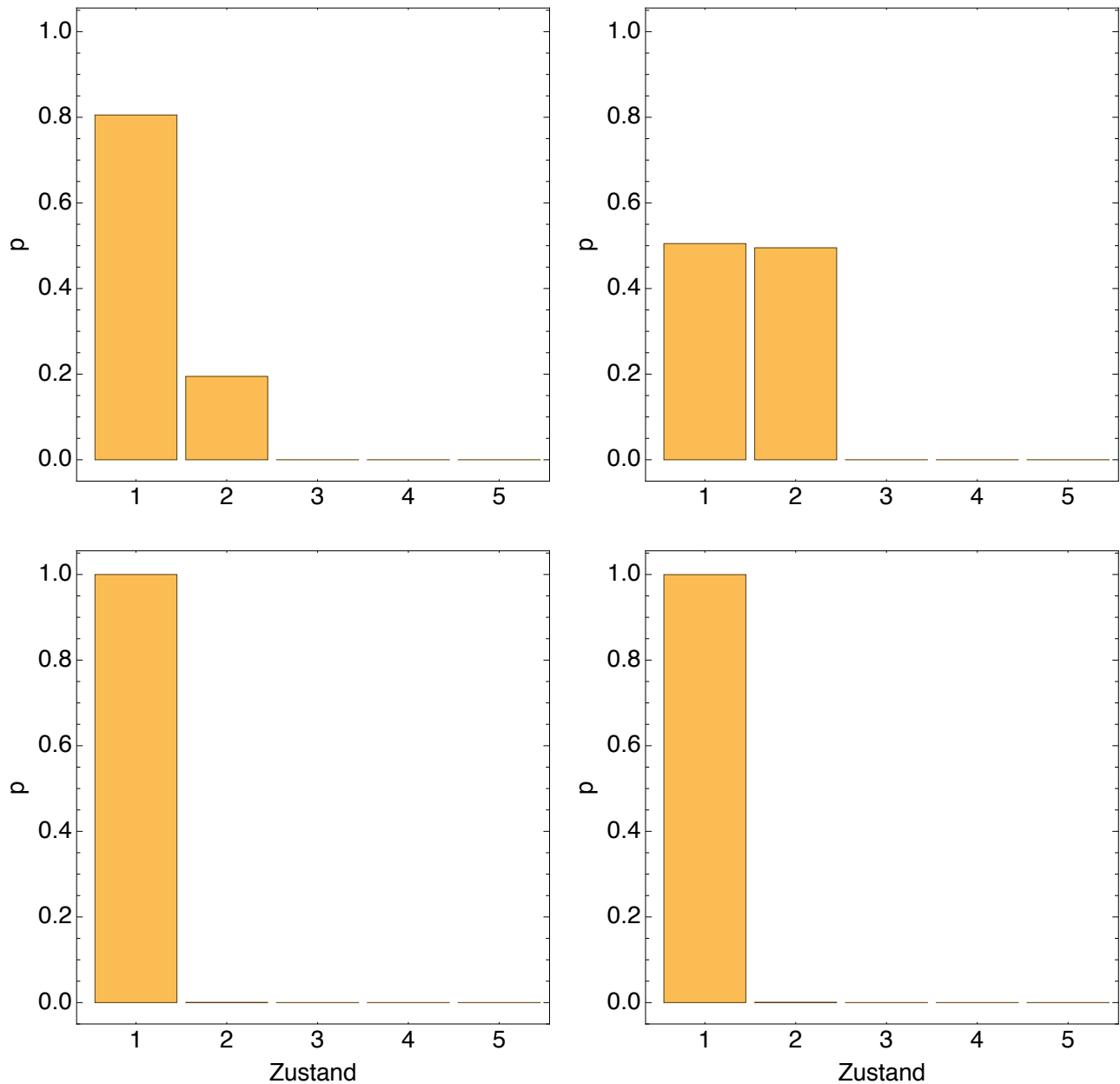
die untersten fünf Zustände abgebildet, da bei allen übrigen die Besetzungswahrscheinlichkeit Null beträgt. Sofort auffällig ist, dass auch von diesen nur jeweils die untersten beiden überhaupt eine Besetzungswahrscheinlichkeit ungleich Null besitzen, welche sich auch nicht zwischen dem System mit vorhandener IR bei Drehung und dem System ohne IR unterscheidet. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Isentropen und im maximal erreichbaren  $\Delta\mathcal{S}$  wider, welche für beide Systeme praktisch identisch sind. Diese Übereinstimmung geht sogar so weit, dass sich die reinen Zahlenwerte für Drehwinkel und Magnetfeldstärke nur durch die entsprechende Einheit unterscheiden. Es verwundert daher wenig, dass sich beide Systeme auch während des thermischen Prozesses quasi nicht unterscheiden.

Um einen deutlich sichtbaren Unterschied zwischen den Systemen herzustellen, muss die Größe der Energielücken bei den verbotenen Niveaufkreuzungen im Fall des gedrehten Systems stark erhöht werden. Dies kann auf sehr einfache Weise durch eine Erhöhung der Magnetfeldstärke  $B_0$  des gedrehten Feldes in  $\hat{H}_{Z,D}$  erfolgen (vgl. Gl. (5.6)). Damit dies allerdings auch die tiefliegenden Zustände in entsprechendem Maß betrifft, muss das Feld mehr als nur verdoppelt werden. Daher wird im Folgenden  $B_0 = 7$  T verwendet.



**Abbildung 5.19** Abhängigkeit der Energieeigenwerte von  $\text{Mn}_{12}$  vom verwendeten Drehwinkel  $\vartheta$  bei vorhandener IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ,  $B_0 = 7$  T) links bzw. von der Magnetfeldstärke in  $z$ -Richtung ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den maximalen Drehwinkel bzw. die maximal anliegende Magnetfeldstärke bei maximalem  $\Delta\mathcal{S}$ .

Dies äußert sich unmittelbar in einer Reduktion des maximal möglichen  $\Delta\mathcal{S}$ , welches von  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.693$  auf  $\Delta\mathcal{S}/k_B = 0.493$  abfällt. Ersterer Wert liegt auch im Fall des statischen Systems ohne Drehung und ohne IR vor. Die Auswirkungen auf den Verlauf der Energieeigenwerte und die Besetzungswahrscheinlichkeiten der untersten Zustände sind in Abbildung 5.19 respektive 5.20 jeweils für das System mit und ohne IR abgebildet.



**Abbildung 5.20** Gleichgewichtsbesetzungswahrscheinlichkeit  $p$  der Energiezustände von  $\text{Mn}_{12}$  mit IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ,  $B_0 = 7$  T) links und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die obere Zeile gibt die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei minimalem Drehwinkel bzw. minimalem Magnetfeld in  $z$ -Richtung und  $T = T_1$  an, die untere Zeile die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei maximalem Drehwinkel bzw. Magnetfeld bei  $T = T_2$ .

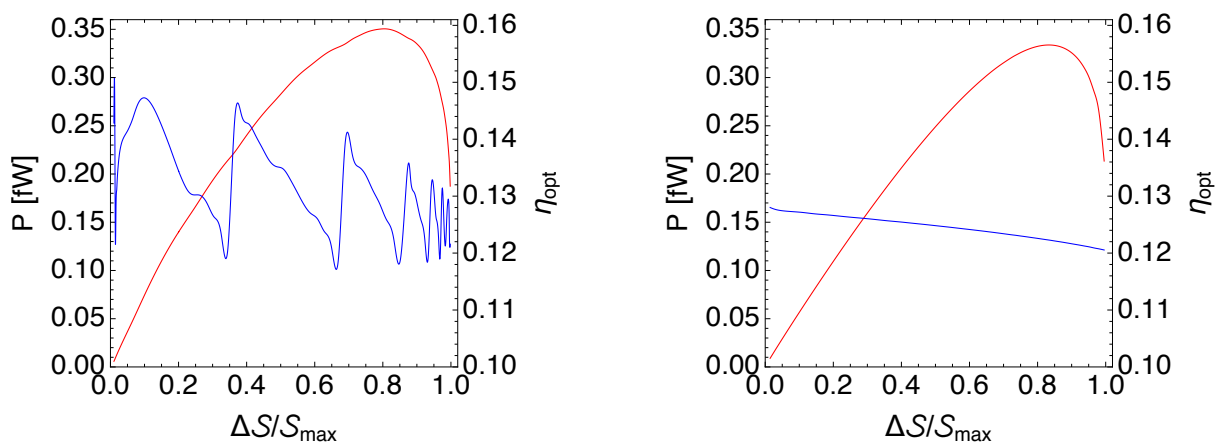
Das Spektrum wird durch das vergrößerte  $B_0$  sehr stark verbreitert und alle Entartungen deutlich aufgehoben (vgl. Abb. 5.19). Auch treten nun weitere verbotene Niveaukreuzungen auch schon bei recht kleinen Drehwinkeln auf, diese liegen jedoch nicht im verwendeten Drehwinkelbereich, sodass während des thermischen Prozesses auch hier zu keinem Zeitpunkt eine verbotene Niveaukreuzung passiert wird, sondern man sich nur sehr nah annähert. Insgesamt fällt auch der maximale Drehwinkel für das maximal mögliche  $\Delta S$  deutlich kleiner aus als



im statischen Fall. Dies dürfte dem nun sehr stark unterschiedlichem Verlauf der Isentropen (nicht abgebildet) geschuldet sein.

Auch die Besetzungswahrscheinlichkeiten zeigen nun zumindest bei minimalem Drehwinkel deutliche Unterschiede zum statischen System ohne IR. Es sind zwar immer noch nur die untersten beiden Zustände überhaupt am Prozess beteiligt, die Besetzungswahrscheinlichkeit folgt bei vorhandener IR nun allerdings einer deutlich stärker abfallenden Boltzmann-artigen Verteilung als im statischen Fall ohne IR.

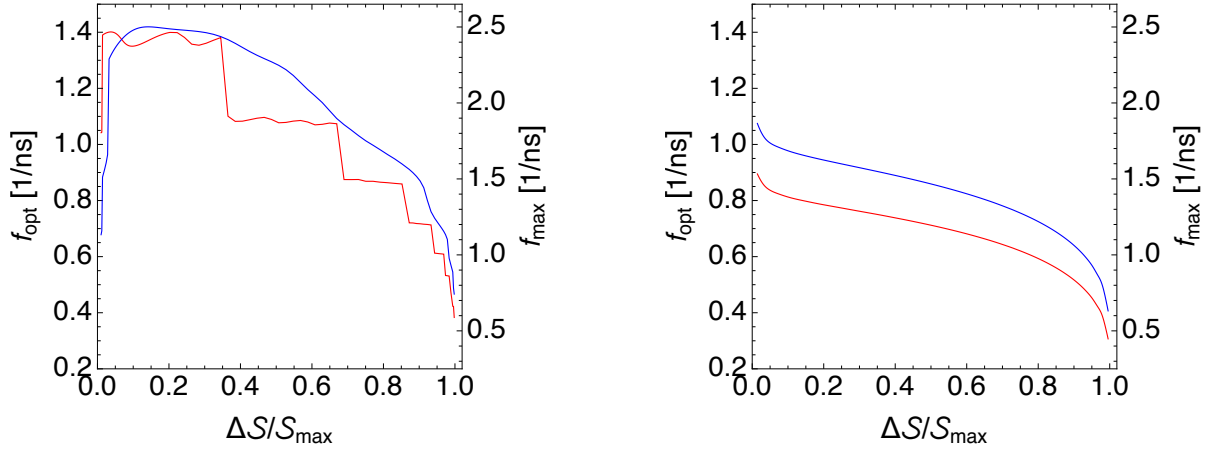
Betrachtet man nun wieder die absolute Maximalleistung  $P_{\max}$ , die Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie die charakteristischen Drehzahlen  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  für den Prozess über den gesamten  $\Delta S$ -Bereich, so ergibt sich das erwartete Bild. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 5.21 für  $P_{\max}$  und  $\eta_{\text{opt}}$ , sowie in Abbildung 5.22 für  $f_{\text{opt}}$  und  $f_{\max}$  jeweils für das System mit und ohne IR dargestellt.



**Abbildung 5.21** Abhängigkeit der absoluten Maximalleistung  $P_{\max}$  und der zugehörigen Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  von  $\Delta S$  für  $\text{Mn}_{12}$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ,  $B_0 = 7 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

Die absolute Maximalleistung  $P_{\max}$  mit IR weist noch einen recht ruhigen und mit dem ohne IR vergleichbaren Verlauf auf, wobei diese, analog zum Paramagneten mit  $S = 2$ , bei vorhandener IR minimal größer ist (vgl. rote Kurven in Abb. 5.21). Die zugehörige Effizienz  $\eta_{\text{opt}}$  zeigt hingegen ein sehr stark ausgeprägtes Oszillationsverhalten, welches auf den abfallenden Flanken auch leicht stufenartig ist (vgl. blaue Kurven in Abb. 5.21). Diesen stufenartigen Abfall zeigen auch die Kurven der optimalen bzw. maximalen Drehzahl in mehr oder weniger stark ausgeprägter Form (vgl. Abb. 5.22). Analog zum Paramagneten verhält sich auch hier der Verlauf bei sehr kleinen Werten von  $\Delta S$  bei vorhandener IR: Sowohl optimale als auch maximale Drehzahl steigen zunächst sehr stark an und fallen dann nach Überschreiten eines ausgeprägten Maximums mit steigendem  $\Delta S$  wieder ab. Im Fall der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  erfolgt dieser Abfall stufenartig, während auf den Plateaus der Stufen noch zusätzlich eine Oszillation vorliegt (vgl. rote Kurve in Abb. 5.22, links).

Da es aus energetischen und somit auch wirtschaftlichen Gründen aber vermutlich sinnvoller ist, den Prozess mit einem deutlich kleineren Wert von  $B_0$  im Bereich um 1 T zu betreiben,



**Abbildung 5.22** Abhängigkeit der optimalen Drehzahl  $f_{\text{opt}}$  und der maximalen Drehzahl  $f_{\text{max}}$  von  $\Delta S$  für für  $\text{Mn}_{12}$  bei einer Kopplungsstärke von  $\lambda = 10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  mit IR ( $\hat{H}_{Z,D}$ ,  $B_0 = 7 \text{ T}$ ) links und ohne IR ( $\hat{H}_{Z,S}$ ) rechts. Die roten Kurven gehören dabei jeweils zur linken Skala, die blauen zur rechten.

kann der Einfluss der IR bei  $\text{Mn}_{12}$  somit im Gegensatz zum Paramagneten vernachlässigt werden.

## 6 Zusammenfassung

Insgesamt zeigt sich, dass das verwendete Verfahren sehr gut geeignet ist, um quantenmechanische thermodynamische Kreisprozesse bei endlicher Prozessgeschwindigkeit zu beschreiben. So werden für eine sehr langsame Prozessgeschwindigkeit bei den betrachteten Prozessen die jeweiligen Gleichgewichtserwartungswerte als Grenzwert erreicht. Weiterhin stimmt auch das bei hohen Drehzahlen erwartete Verhalten mit dem simulierten Verhalten überein. So ist beispielsweise die Effizienz des Otto-Prozesses unabhängig von der Drehzahl und im Stirling- und Carnot-Prozess existiert eine Maximaldrehzahl, oberhalb derer der Prozess nicht mehr wie gewünscht arbeitet. So arbeiten die Stirling- und Carnot-Wärmepumpe beispielsweise oberhalb der Maximaldrehzahl nicht mehr als Wärmepumpen im eigentlichen Sinn, welche Wärme vom kälteren zum wärmeren Wärmereservoir transportieren, sondern verwenden Arbeit, um die Wärme vom wärmeren zum kälteren Reservoir zu transportieren. Weiterhin stellt sich heraus, dass die für einen ausgeprägten magnetokalorischen Effekt oftmals geforderte hohe Entropiedifferenz im Prozess nicht unbedingt die beste Wahl für einen Kreisprozess bei endlicher Geschwindigkeit ist, da die maximale Leistung nicht auch bei maximal möglicher Entropiedifferenz erreicht wird. Das Verwenden dieser kostet fast immer deutlich Leistung und geht auch sehr stark zu Lasten der Effizienz.

So gut wie keinen Einfluss auf die Ergebnisse hat der im Modell verwendete Ansatz für die Ankopplung der Wärmereservoirs während der Kreisprozesse. Es genügt bereits ein sehr grober und rein phänomenologischer Ansatz, um gute Ergebnisse im Kreisprozess zu erzielen. Physikalisch tiefergehender motivierte Ansätze führen zu einem sehr ähnlichen Verhalten, der Rechenaufwand ist jedoch ungleich größer.

Führt man die Prozesse anstatt mit isotropen, mit anisotropen Materialien als Kühlmedium durch, so ergibt sich das erwartete Bild. Die erbrachte Kühlleistung ist etwas geringer als bei Verwendung eines isotropen Materials, jedoch kann der Prozess so in der experimentellen Praxis deutlich schneller durchgeführt werden. Allerdings treten hierbei unter Umständen unerwünschte Effekte durch die sogenannte interne Reibung auf, da der Hamiltonoperator des Systems nun in der Regel nicht mehr zu allen Zeitpunkten kommutiert. Die Stärke des Effekts hängt dabei von der Prozessgeschwindigkeit auf den isolierten Teilschritten des Prozesses und der Größe der Energielücken bei entstehenden verbotenen Niveaureisungen ab. Sind diese nur sehr klein, kann der Effekt auch gänzlich verschwinden, wie die Untersuchung von  $Mn_{12}$  zeigt. Der Effekt kann, zumindest in den hier untersuchten einfachen Beispielen, jedoch auch für eine Steigerung der Leistung sorgen. Auch ist es möglich, bei nur sehr geringem Leistungsverlust die Effizienz deutlich zu steigern. In der Literatur existieren auch Ansätze, um die Auswirkungen der internen Reibung durch speziell angepasste Prozessführungsprotokolle nahezu vollständig zu eliminieren [41]. Jedoch sind diese speziell angepassten Protokolle in der Regel auf nur einen sehr kleinen Drehzahlbereich beschränkt, sodass unterschiedliche Protokolle für ein größeres Drehzahlenspektrum nötig werden.

Ein inhärentes und bisher noch ungelöstes Problem betrifft die untersuchten Drehzahlen. Diese sind um viele Größenordnungen höher, als in der Praxis überhaupt möglich. Der Grund dafür liegt in den zugrunde liegenden Zeitskalen. Aufgrund der betrachteten Energien in den Modellen ist die intrinsisch vorgegebene Zeitskala im Pikosekundenbereich. Dies ist somit auch die Zeitskala, auf welcher die Zeitentwicklung erfolgen muss, um Übergänge und Änderungen in den Besetzungen der Zustände korrekt zu simulieren. Experimentell realisierbare

Zeitskalen liegen jedoch um mehrere Größenordnungen darüber. Es ist somit klar, dass sich die experimentellen Zeitskalen nicht mit den hier verwendeten Runge-Kutta-Methoden zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen erreichen lassen, ohne (unabhängig von der nötigen Rechenzeit) nicht auch eine potentiell immense Menge an Fehlern mit aufzusummieren. Dieses Problem wird in dieser Arbeit durch eine Skalierung der Kopplungsstärken an die Wärmereservoirs kompensiert, sodass nun alle Prozesse auf der Pikosekundenzeitskala ablaufen können. Dies führt allerdings zwangsläufig zu deutlich größeren Kopplungsstärken, als experimentell realisierbar wären. Es besteht die Hoffnung, dass sich diese Skalierung nicht in unerwarteter Weise auf die Kreisprozesse auswirkt. Eine genaue Überprüfung dieser Hypothese bedürfte jedoch einer Methode, welche sowohl die sehr kleinen intrinsischen Zeitskalen als auch die sehr großen externen Zeitskalen gleichzeitig ohne Näherungen untersuchen könnte.

# Literatur

- [1] E. Warburg, *Magnetische Untersuchungen*, Ann. Phys., 249:141-164, (1881)
- [2] A. Smith, *Who discovered the Magnetocaloric Effect?*, Eur. Phys. J. H, 38(4): 507-517, (2013)
- [3] P. Debye, *Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur*, Annalen der Physik, 386: 1154-1160, (1926)
- [4] W. F. Giauque, *A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute.*, J. Am. Chem. Soc., 49: 1864-1870, (1927)
- [5] J. Ehrens, *Magnetokalorischer Effekt am Beispiel kleiner isotroper und anisotroper Spinsysteme*, Bacherlorarbeit, Universität Bielefeld, (2016)
- [6] W.F. Giauque, D. MacDougall, *Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$* , Phys. Rev. 43 768, (1933)
- [7] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*, J. Magn. Mater. 200 44–56, (1999)
- [8] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, P. Müller, I. Bernt, R.W. Saalfrank, *Butterfly hysteresis loop at nonzero bias field in antiferromagnetic molecular rings: cooling by adiabatic magnetization*, Phys. Rev. Lett. 89 246401, (2002)
- [9] M. Evangelisti, F. Luis, L.J. de Jongh, M. Affronte, *Magneto-thermal properties of molecule-based materials*, J. Mater. Chem. 16 2534–2549, (2006)
- [10] J.R. Gomez, R.F. Garcia, A.D.M. Catoira, M.R. Gomez, *Magnetocaloric effect: a review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration*, Renew. Sustain. Energy Rev. 17 74–82, (2013)
- [11] J.W. Sharples, D. Collison, E.J.L. McInnes, J. Schnack, E. Palacios, M. Evangelisti, *Quantum signatures of a molecular nanomagnet in direct magnetocaloric measurements*, Nat. Commun. 5 5321, (2014)
- [12] K. Gibson, K. Gschneider, Jr. *Magnetic refrigerator successfully tested*, Ames Laboratory News Release, (2001)
- [13] M.F.J. Boeije, P. Roy, F. Guillou, H. Yibole, X.F. Miao, L. Caron, D. Banerjee, N.H. van Dijk, R.A. de Groot, E. Brück, *Efficient room-temperature cooling with magnets*, Chem. Mater. 28 (14) 4901–4905, (2016)
- [14] G. Lorusso, O. Roubeau, M. Evangelisti, *Rotating magnetocaloric effect in an anisotropic molecular dimer*, Angew. Chem. Int. Ed. 55 3360–3363, (2016)

- [15] P. Konieczny, R. Pełka, D. Czernia, R. Podgajny, *Rotating magnetocaloric effect in an anisotropic two-dimensional  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{WV}(\text{CN})_8]^{3-}$  molecular magnet with topological phase transition: experiment and theory*, Inorg. Chem. 56 (19) 11971–11980, (2017)
- [16] F. Torres, J.M. Hernandez, X. Bohigas, J. Tejada, *Giant and time-dependent magnetocaloric effect in high-spin molecular magnets*, Appl. Phys. Lett. 77 3248–3250, (2000)
- [17] X.X. Zhang, H.L. Wei, Z.Q. Zhang, L. Zhang, *Anisotropic magnetocaloric effect in nanostructured magnetic clusters*, Phys. Rev. Lett. 87 157203, (2001)
- [18] J.Y. Moon, M.K. Kim, D.G. Oh, J.H. Kim, H.J. Shin, Y.J. Choi, N. Lee, *Anisotropic magnetic properties and giant rotating magnetocaloric effect in double-perovskite  $\text{Tb}_2\text{CoMnO}_6$* , Phys. Rev. B 98 174424, (2018)
- [19] C. Beckmann, J. Ehrens, J. Schnack, *Rotational magnetocaloric effect of anisotropic giant-spin molecular magnets*, J. Magn. Magn. Mater. 482 113–119, (2019)
- [20] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson, *Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay*, Phys. Rev. 105, 1413 (1957)
- [21] P. Talkner, E. Lutz, P. Hänggi, *Fluctuation theorems: Work is not an observable*, Phys. Rev. E 75, 050102(R), (2007)
- [22] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*, Nature 365 141–143, (1993)
- [23] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules*, Phys. Rev. Lett. 76 3830–3833, (1996)
- [24] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets*, Nature 383 145, (1996)
- [25] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters*, Science 284 133–135, (1999)
- [26] F. Torres, X. Bohigas, J.M. Hernandez, J. Tejada, *Magnetocaloric effect in  $\text{Mn}_{12}$  2-Cl benzoate*, J. Phys.-Condes. Matter 15 L119–L123, (2003)
- [27] M. Bałanda, R. Pełka, M. Fitta, Ł. Laskowski, M. Laskowska, *Relaxation and magnetocaloric effect in the  $\text{Mn}_{12}$  molecular nanomagnet incorporated into mesoporous silica: a comparative study*, RSC Adv. 6 49179–49186, (2016)
- [28] S. Vinjanampathy, J. Anders, *Quantum Thermodynamics*, arXiv:1508.06099v2
- [29] R. Karplus, J. Schwinger, *A Note on Saturation in Microwave Spectroscopy*, Phys. Rev. 73, 1020, (1948)
- [30] J. Schnack, *Aspekte des Magnetismus: Theorie und Übungen*, Version 4, 30.11.2018, unveröffentlicht

- [31] J. Gemmer et al., *Quantum Thermodynamics: Emergence of Thermodynamic Behavior Within Composite Quantum Systems*, Lect. Notes Phys. 784, Springer, (2009)
- [32] O. Abah, E. Lutz, *Optimal performance of a quantum Otto refrigerator*, EPL 113, 60002, (2016)
- [33] A. E. Allahverdyan et al., *Carnot Cycle at Finite Power: Attainability of Maximal Efficiency*, Phys. Rev. Lett. 111, 050601, (2013)
- [34] X. Huang et al., *Quantum Stirling heat engine and refrigerator with single and coupled spin systems*, Eur Phys. J. D. 68: 32 (2014)
- [35] K. Saito, S. Miyashita, H. D. Raedt, Phys. Rev. B 60, 14553, (1999)
- [36] C. Beckmann, J. Schnack, *Investigation of thermalization in giant-spin models by different Lindblad schemes*, J. Magn. Magn. Mater. 437 7–11, (2017)
- [37] C. Beckmann, *Magnetisierungsdynamik anisotroper Spinsysteme*, Masterarbeit, Universität Bielefeld, (2016)
- [38] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, (2006)
- [39] A. L. Barra et al., *High-Frequency EPR Spectra of  $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$ : A Critical Appraisal of the Barrier for the Reorientation of the Magnetization in Single-Molecule Magnets*, Chem. Eur. J 6 1608-1614, (2000)
- [40] E. d. Barco et al., *Magnetic Quantum Tunneling in the Single-Molecule Magnet  $Mn_{12}$ -Acetate*, J. Low Temp. Phys. 140, 119-174, (2005)
- [41] S. Çakmak et al., *Irreversible work and internal friction in a quantum Otto cycle of a single arbitrary spin*, Eur. Phys. J. D. 71: 75 (2017)
- [42] P. Reimann, *Übungen zur Theoretischen Physik 3, Wintersemester 17/18*, Universität Bielefeld, (2017)





# Anhang

## Beweis: Von-Neumann-Entropie konstant unter unitärer Zeitentwicklung [42]

Um zu beweisen, dass die von-Neumann Entropie  $\mathcal{S}_{\text{vN}}$  konstant unter unitären Zeitentwicklungen ist, wird zunächst gezeigt, dass für einen beliebigen selbstadjungierten Operator  $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  mit den Eigenvektoren  $|\psi_n\rangle$  und Eigenwerten  $a_n \in \mathbb{R}$  und eine beliebige Funktion  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  mit

$$f(\hat{A}) = \sum_n f(a_n) |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (6.1)$$

gilt:

$$[\hat{A}, f(\hat{A})] = 0. \quad (6.2)$$

Sofort klar bzw. einfach zu sehen ist:

$$f(\hat{A}) + g(\hat{A}) = h(\hat{A}) \text{ mit } h(x) := f(x) + g(x).$$

Ebenso:

$$f(\hat{A})g(\hat{A}) = h(\hat{A}) \text{ mit } h(x) := f(x)g(x).$$

Mit  $g(x) = x f(x) - f(x)x = 0$  folgt dann die Behauptung

$$[\hat{A}, f(\hat{A})] = 0.$$

Es lässt sich nun allgemein zeigen, dass  $\text{Tr} \{f(\hat{\rho}(t))\}$  zeitlich konstant unter unitärer Zeitentwicklung ist. Dabei ist  $\hat{\rho}(t)$  eine Lösung der Liouville-von-Neumann Gleichung (2.8) mit  $c = 0$ . Betrachte

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \text{Tr} \{f(\hat{\rho}(t))\} &= \text{Tr} \left\{ f'(\hat{\rho}(t)) \cdot \underbrace{\dot{\hat{\rho}}(t)}_{=\frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]} \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left( \text{Tr} \left\{ f'(\hat{\rho}(t)) \hat{H}(t) \hat{\rho}(t) \right\} - \text{Tr} \left\{ f'(\hat{\rho}(t)) \hat{\rho}(t) \hat{H}(t) \right\} \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ \hat{H}(t) \left[ \hat{\rho}(t), f'(\hat{\rho}(t)) \right] \right\} \\ &\stackrel{(6.2)}{=} 0. \end{aligned}$$

Für  $f(x) := -x \cdot \ln(x)$  folgt dann, dass

$$\mathcal{S}_{\text{vN}} = -\text{Tr} \{ \hat{\rho}(t) \cdot \ln[\hat{\rho}(t)] \}$$

unter unitärer Zeitentwicklung konstant bleibt.



Die Exemplare der Universitätsbibliothek sind auf alterungsbeständigem Papier nach DIN-ISO 9706 gedruckt.

