

EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR
SCHNEE- UND LAWINENFORSCHUNG//
WEISSFLUHJOCH - DAVOS
/

LEKTRISCHER LADUNGSAUSTAUSCH
BEIM STOSS VON EISPARTIKELN
AUF METALL

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaften
vorgelegt der Fakultät der Naturwissenschaften
der Universität Neuchâtel

von

OTHMAR BUSER

Diplomierter Physiker

Davos 1976
///

SWI/N/BU

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Elektrischer Ladungsaustausch beim Stoss
von Eispartikeln auf Metall

de Monsieur Othmar Buser

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs C. Jaccard, J. Rossel
et M. de Quervain (EPF Zurich)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 22 décembre 1976

Le doyen :

P. Huguenin

P. Huguenin

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Zusammenfassung</u>	1
1.	<u>Einführung</u>	2
2.	<u>Experimenteller Aufbau und Auswertung</u>	6
3.	<u>Der Stoss</u>	8
3.1.	Die Stosszeit	9
3.2.	Die Stossfläche	10
3.3.	Die Rückstossgeschwindigkeit u_r	11
4.	<u>Das Modell der Ladungstrennung</u>	12
4.1.	Das Eis im äusseren Feld	14
4.2.	Kontakt Eis-Metall	16
4.2.1.	Einfluss des Metalls	16
4.2.2.	Einfluss des äusseren Feldes für $w_E = w_M$	18
4.2.3.	Allgemeiner Fall	21
4.3.	Zusammenstellung der Modellgrundlagen	22
5.	<u>Resultate</u>	22
5.1.	Anpassen der Modellgleichung an das Experiment	22
5.2.	Diskussion der Parameter	24
5.2.1.	Metallparameter	25
5.2.2.	Eisparameter	25
5.2.3.	Experimentelle Parameter	25
5.3.	Zusammenstellung der Resultate	26
5.3.1.	Messungen	26
5.3.2.	Parameter	42
5.4.	Diskussion der Resultate	44
6.	<u>Vertretbarkeit des Modells</u>	48
6.1.	Flächendichte der Interfacezustände	48
6.2.	Ladungstrennung im elektrostatischen Gleichgewicht	49
6.3.	Einfluss der Relaxationszeit der Eisladungsträger	51

6.4.	Die numerischen Werte von v_s	53
6.5.	Der Einfluss von w	54
7.	<u>Abhängigkeit der Ladungstrennung von der Stossgeschwindigkeit</u>	55
7.1.	Das Modell des Rückstromes	55
7.2.	Experimente zur u -Abhängigkeit	58
7.2.1.	Diskussion der u -Abhängigkeit	58
8.	<u>Schlussbemerkungen</u>	59
	<u>Literaturverzeichnis</u>	62
	Verdankungen	66
	Lebenslauf	

Zusammenfassung

Für die gemessene Ladungstrennung beim Stoss von Eispartikeln auf eine Metallsonde wird ein Modell vorgeschlagen. Dieses benützt die elektronischen Eigenschaften der Metalle und das Verhalten der Eisladungsträger, die im Eis unter einem äusseren elektrischen Feld eine Raumladungsschicht aufbauen. Die Ladungstrennung ohne äusseres Feld wird auf die Kontaktpotentialdifferenz der beiden Stosspartner zurückgeführt. Dazu müssen für die Eisoberfläche elektronische Oberflächenzustände eingeführt werden. Das Modell wird auf Grund der numerischen Werte der Modellparameter auf seine Plausibilität geprüft.

Vorbereitend für die numerische Auswertung musste der Stoss bezüglich Stossfläche und Stosszeit, insbesondere deren Abhängigkeit von der Stossgeschwindigkeit untersucht werden. Daran anknüpfend wird ein Modell für die beobachtete Abhängigkeit der Ladungstrennung von der Stossgeschwindigkeit vorgelegt, wobei neben der Vergrösserung der Kontaktfläche auch der Rückstrom beim Öffnen des Kontaktes berücksichtigt wird.

1. Einführung

Die vorliegende Arbeit war ursprünglich als Beitrag zum Problem der Gewitterelektrizität gedacht. Die Frage, wie in der Atmosphäre elektrische Ladung in dem Ausmass getrennt werden kann, dass es schliesslich zu einer Blitzentladung kommt, beschäftigt die Wissenschaft schon seit Jahrzehnten, ist aber bis heute noch nicht in quantitativ befriedigender Weise beantwortet. Laborexperimente mit den Dimensionen einer Gewitterwolke sind aber nicht durchführbar. Die Effekte, die zur Erklärung der Ladungstrennung für die Gewitterelektrizität herangezogen wurden, wurden meist an einem entsprechenden Laborexperiment getestet. Die quantitativen Resultate mussten jeweilen auf die sehr viel grössere Zahl Ereignisse in der Gewitterwolke angewandt werden. Diese Schwierigkeit gedachten wir mit Versuchen im Hagelversuchskanal (List, 1966) wenigstens zum Teil zu umgehen. Dieser bietet uns die Möglichkeit, die atmosphärischen Bedingungen in der Hagelwolke teilweise zu simulieren. Dabei wird selbstverständlich nur ein Gebiet umfasst, in dem diese Bedingungen einigermaßen konstant sind. Im allgemeinen ist eine Gewitterwolke ein Gemisch von unterkühlten Wassertropfen und Eisteilchen, welche wegen ihrer Relativbewegung untereinander zusammenstossen können. Beim Stoss von Wassertröpfchen mit Eispartikeln wachsen diese und können schliesslich als Hagelkörner ausfallen. Benützen wir eine reine Eiswolke, so vermeiden wir dieses Wachstum, sind dann aber gezwungen, die Versuche unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur (-40°C) durchzuführen. Dabei müssen wir allerdings auf einen Teil des Phänomens verzichten. Schon die ersten Vorversuche zeigten, dass eine isolierte Eiskugel in einem Strom von Eispartikeln auf einige tausend Volt aufgeladen werden konnte, bis schliesslich die Leckströme mit dem Aufladestrom im Gleichgewicht waren. Mit der in Abschnitt 2 beschriebenen Versuchsanordnung konnten wir die Leckströme vermeiden und die Ladungstrennung auch in einem elektrischen Feld messen.

Nun stellten sich aber bei Eisproben beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten ein: Die Ladungstrennung liess sich mit scheinbar gleichen Eisproben nicht reproduzieren und es zeigte sich eine unerklärliche Zeitabhängigkeit während den Messungen. Unsere Anstrengungen konzentrierten sich schliesslich darauf, wenigstens reproduzierbare Anfangsbedingungen zu erhalten. Dies gelang, indem wir die Oberfläche des Eiszylinders im Windkanal abschabten. Wir vermuteten daher, dass Eigenschaften der Eisoberfläche von ganz wesentlicher Bedeutung für die Ladungstrennung sein müssen. Diese Erkenntnis zwang uns zu einer ganz bedeutenden Einschränkung des vorgesehenen Programms: Es musste zunächst geklärt werden, wie diese Eigenschaften, die nicht nur den Betrag, sondern auch das Vorzeichen der Ladungstrennung diktierten, beschrieben werden könnten. Auf dem anschliessenden Leidensweg kristallisierte sich immer mehr die Ueberzeugung heraus, dass die Kontaktpotentialdifferenz als Ansatzpunkt am geeignetsten wäre. In der Theorie der Metalle wird die Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen behandelt, aber auch bei Kontakten Metall-Halbleiter und der Aufladung bei Isolatoren im Kontakt mit Metallen spielt sie eine Rolle. Bei Eis als feste Phase des Wassers dürfen wir ähnliche Erscheinungen wie bei Elektrodenprozessen in Elektrolyten vermuten. Damit sind wir zu einem Fragenkomplex geführt worden, wo es uns sinnvoll erschien, die Ladungstrennung von Metall-Eis-Stössen zu untersuchen und in dieser Arbeit vorzulegen.

Damit haben wir bewusst auf die ursprüngliche atmosphärenphysikalische Aufgabe verzichtet, um zunächst dieses Teilproblem zu untersuchen. Es wird sich bestimmt zeigen, dass die Lösung dieses Teilproblems in der Atmosphärenphysik angewandt werden kann.

Die experimentelle Anordnung ist in Abschnitt 2 beschrieben. In Abschnitt 3 widmen wir uns dem mechanischen Stoss der Eispartikelchen auf die Metallsonde. Vor allem interessiert uns die

Abhängigkeit der Stossfläche (Kontaktfläche) und der Stosszeit von der Stoss geschwindigkeit. Anschliessen (Abschnitt 4) untersuchen wir den Vorgang der Ladungstrennung mit und ohne äusserem Feld. Das beschriebene Modell entwickelte sich aus vielen Versuchen mit anderen oder einfacheren Modellen, wie sie z.B. bei der Theorie der Halbleiter z.T. Elektrodenprozessen in Elektrolyten verwendet werden. Für den Ladungsaustausch im Kontakt mit dem Metall werden auf dem Eis Oberflächenzustände angenommen. Der Einfluss des äusseren Feldes rührt von der Verteilung der Eisladungsträger in einer Raumladungsschicht und von Ladungsträgern aus den Oberflächenzuständen her. Die Resultate sind in Abschnitt 5 zusammengestellt und in Abschnitt 6 mit dem vorgeschlagenen Modell verglichen. Dabei geht es vor allem darum, zu zeigen, dass die quantitative Auswertung der Modellparameter in ihrer Grössenordnung durchaus vertretbar ist.

Das Problem der Geschwindigkeitsabhängigkeit, das ein Teil des ursprünglichen Problems war, wird schliesslich in Abschnitt 7 besprochen und eine Lösung vorgeschlagen, die auf der Möglichkeit eines Rückstromes beim Öffnen des Kontaktes beruht.

Die Anwendung unseres Modells auf Probleme der Gewitterelektrizität wird in Abschnitt 8 diskutiert. Versuche mit Eiszylindern haben nämlich gezeigt, dass bei Veränderung der Eisoberfläche durch Sublimation bzw. Deposition (Bereifung) die Ladungstrennung beeinflusst werden kann.

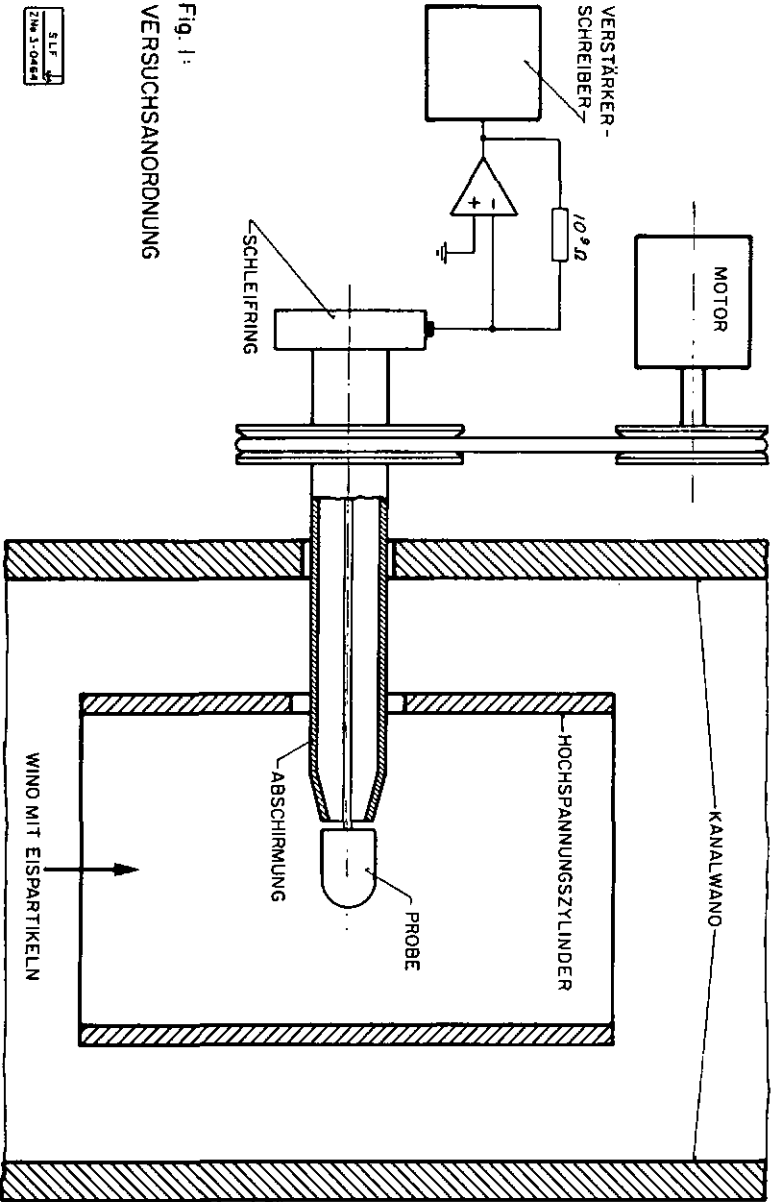


Fig. 1:
VERSUCHSANORDNUNG

SLF	3
ZNR	3-0464

2. Experimenteller Aufbau und Auswertung

Die Experimente wurden im Hagelversuchskanal II (List, 1966) durchgeführt. Dieser ist im wesentlichen ein Windkanal mit Kühler und Wassereinspritzung. Die Metallverkleidung der Innenwände schirmt jede elektrische Störung von aussen vollständig ab. Die Windgeschwindigkeit, Temperatur und Wasserzufuhr sind regulierbar. Wo nicht anders vermerkt, beträgt die Windgeschwindigkeit 10 m/s. Bei grösseren Windgeschwindigkeiten machten sich z.T. Störeinflüsse von mitgerissenen Staub- und Korrosionspartikeln bemerkbar. Die Messstelle ist frei von Turbulenzen und isotherm. Die Temperatur von -45°C haben wir gewählt, weil wir damit unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur von Wasser liegen und deshalb sicher sind, dass alle eingespritzten Wassertröpfchen ausgefroren werden.

Die Eispartikel werden vom Wind durch die Messstelle geführt, in deren Mitte die Messsonde angebracht ist (Fig. 1). Der Probekörper ist ein auswechselbarer Metallzylinder (5 mm \emptyset 10 mm lang), dessen Halterung abgeschirmt ist, um Kollisionen von Eispartikeln mit dieser zu verhindern. Die Eisteilchen, welche den Probekörper treffen, bewirken im allgemeinen einen Ladungsaustausch, der am Ausgang des Rechenverstärkers als Strom gemessen und registriert wird. Die Metallprobe kann mit einem Motor rotiert werden (3 min^{-1}), womit ein gleichmässiger Beschuss der Metalloberfläche gewährleistet ist. Bei nicht rotierender Probe wird nur ungefähr die Hälfte der Probenoberfläche getroffen, während die im Windschatten liegende Hälfte unberührt bleibt. Damit hatten wir die Möglichkeit, den Unterschied der Ladungstrennung einer beschossenen bzw. nicht beschossenen Fläche und zudem auch den Einfluss der Bearbeitung der Oberfläche (Abkratzen, polieren) zu untersuchen.

Das äussere elektrische Feld wird durch den Hochspannungszy-
linder erzeugt, ein Metallzylinder, der an ein stabilisiertes
Hochspannungsnetzgerät angeschlossen ist. Der Bereich von
0 bis ± 30 kV konnte aber nicht voll ausgenützt werden, da
wir bei Zylinderspannungen von etwa 16 kV bereits die Durch-
schlagsfeldstärke erreichten.

Als Metallproben benützten wir handelsübliches Metall mit
Reinheit grösser als 99 %. Nach der mechanischen Bearbeitung
wurden sie in kürzester Zeit zur Messung benützt, um den
störenden Einfluss der Oxydschicht möglichst klein zu halten.
Messungen bei alten Oberflächen (bis zu mehreren Tagen) er-
gaben auch entsprechend andere Resultate. Bei einigen Me-
tallen konnte die Veränderung während der Messung der La-
dungstrennung beobachtet werden. Solche Metalle haben wir
für die Auswertung nicht berücksichtigt.

Zur Erzeugung der Eispartikel benützten wir einfach destil-
liertes Wasser. Die Konzentration der Verunreinigungen in
diesem Wasser ist tief genug, um keinen Einfluss auf unsere
Versuche zu haben.

Die Auswertung besteht im wesentlichen aus der numerischen
Berechnung der eingeführten Parameter. Die notwendige Aus-
gleichsrechnung und die Darstellung der berechneten Kurven
erfolgte auf einer Rechenanlage PDP-11/20 (Digital Equipment
Corporation).

3. Der Stoss

Die Eispartikel werden vom Luftstrom in Richtung des festen Metallzylinders geführt. Ein Teil dieser Eispartikel wird gegen die Probe stossen. Die Anzahl der stossenden Teilchen und deren Auftreffgeschwindigkeit ist ein aerodynamisches Problem, dessen Lösung weitgehend bekannt ist (Langmuir, 1945). Für den vorliegenden Fall genügt aber die Annahme, dass alle Eispartikel gleich grosse Kugeln seien und mit der Luftgeschwindigkeit (u) auftreffen. Ist die Konzentration der Eispartikel n_d und der Querschnitt der Sonde senkrecht zur Luftgeschwindigkeit A_s , so ist die Zahl der Treffer pro Sekunde n_t

$$n_t = u n_d A_s . \quad (3.1)$$

Die Ladungstrennung eines einzelnen Stosses hängt von der Kontaktfläche (A_p) und der Kontaktzeit (t_s) Eis-Metall ab. Berücksichtigen wir zudem den Rückfluss der Ladung beim Öffnen des Kontaktes, wird dieser durch die Trenngeschwindigkeit (u_r) des Kontaktes beeinflusst. Die Bestimmung dieser drei Grössen führen wir auf ein mechanisches Problem zurück, indem wir A_p gleich der Berührungsfläche, t_s gleich der Berührungszeit beim Stoss und u_r gleich der Rückstossgeschwindigkeit setzen. Eine Untersuchung über die Eigenschaften eines mechanischen Stosses finden wir bei Tabor (1951).

Bei einem Stoss findet im allgemeinen sowohl eine elastische wie eine plastische Verformung statt. Tabor (p.127) liefert ein Kriterium für die Geschwindigkeit, oberhalb welcher plastische Deformation eintritt. Dabei treten die Materialeigenschaften P ("dynamic yield pressure") und E (Elastizitätsmodul) auf, die für Eis unter den vorliegenden Bedingungen nur abgeschätzt werden können.

Bei einer Bleisonde wurden permanente Eindrücke festgestellt, bei Kupfer hingegen nicht mehr. Ein rein elastischer Stoss ist nach Tabor (p.128) recht unwahrscheinlich. Damit muss P von Eis zwischen den beiden Werten für Kupfer ($2 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$) und Blei ($2 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$) liegen, und wir können für P (Eis) 10^8 N/m^2 annehmen, was uns zur Beurteilung des Modells der Ladungstrennung genügen wird. Setzen wir noch für Eis $E_I = 10^{10} \text{ N/m}^2$ (Fletcher, 1970, p.173), so finden wir für die kritische Geschwindigkeit, bei der plastische Deformation einsetzt; (u_k) aus der Beziehung (Tabor p.127):

$$u_k = 4,5 \left(\frac{1}{E_I} + \frac{1}{E_M} \right)^2 (P_{\rho I})^{5/2} \quad (3.2.)$$

$$u_k < 5 \text{ m/s}, \quad (3.3.)$$

wobei $1/E_M$ gegen $1/E_I$ wegen des höheren Elastizitätsmoduls der Metalle (Index M) vernachlässigt werden kann.

Da die Versuche durchwegs bei höheren Geschwindigkeiten durchgeführt wurden, wird im weiteren nur der plastische Anteil betrachtet, ausser bei der Berechnung der Rückstossgeschwindigkeit, da diese nur durch den elastischen Anteil bestimmt wird.

3.1 Die Stosszeit

Die Stosszeit (t_s) berechnet sich aus der Bewegungsgleichung, wobei die äussere Kraft die Deformationskraft $P \cdot A_p(t)$ ist (Tabor, p.132). $A_p(t)$ ist die während des Stosses zeitabhängige Fläche. Das stossende Teilchen ($\rho_I = 918 \text{ kg/m}^3$) kommt nach der Stosszeit t_s zur Ruhe und es wird:

$$t_s = \pi r \sqrt{\frac{\rho_I}{6P}} \quad (3.4.)$$

Für Teilchen von 10 μm Radius (r) finden wir $t_s \approx 0.1 \mu\text{s}$.

Die Stosszeit ist von der Geschwindigkeit unabhängig. Bemerkenswert ist, dass dies für den elastischen Fall (t_e) praktisch auch gilt. Für diesen Fall finden wir (Tabor, p.131):

$$t_e = 2,74 \cdot (4\pi\rho_I/3)^{2/5} \cdot \frac{r}{u^{1/5}} \cdot (1/E_I + 1/E_M)^{2/5}$$

d.h. $t_e \sim u^{-1/5}$.

3.2 Die Stossfläche

Die Stossfläche A_p ist die mechanische Kontaktfläche nach der Zeit t_s , d.h. es ist die grösste Fläche und ist beim idealen plastischen Stoss gleich der Fläche der zurückbleibenden Vertiefung. Zur Berechnung wird der Energiesatz benutzt: Die kinetische Energie des Teilchens wird für die plastische Deformation benutzt. In erster Näherung ist $A_p = \pi a^2$ und das Volumen der Vertiefung für $a \ll r$ ist $V_r \approx \pi a^4/4r$. In Fig. 2 sind die geometrischen Verhältnisse für eine harte Kugel auf weicher Platte eingezeichnet. Der umgekehrte Fall verhält sich nach Tabor (p.61) im wesentlichen gleich.

Damit finden wir aus der Energiegleichung

$$\mu u^2/2 = \pi a^4 P/4r \quad (3.5.)$$

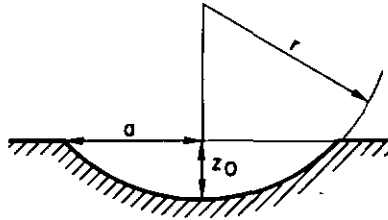
$$A_p = \pi a^2 = 4\pi r^2 u \sqrt{\rho_I/6P} \quad (3.6.)$$

Die Kontaktfläche ist demnach proportional zur Geschwindigkeit des stossenden Teilchens und wird im vorliegenden Fall mit $u = 10 \text{ m/s}$ und $P = 10^8 \text{ N/m}^2$ $A_p = (2 \pm 1) 10^{-11} \text{ m}^2$.

Für den elastischen Stoss finden wir (Tabor, p.131):

$$A_e = \pi a^2 = 2\pi r z_0 = 1,65 \rho_I^{2/5} \cdot 2\pi r^2 u^{4/5} \cdot (1/E_I + 1/E_M)^{2/5}$$
$$= (1 \pm 0,5) 10^{-11} \text{ m}^2.$$

Fig. 2



3.3 Die Rückstossgeschwindigkeit u_r

Als dritte Grösse, die die Ladungstrennung beeinflusst, geht u_r ein. Sie wird bestimmt durch den elastischen Anteil E_k der gesamten Deformationsenergie (=kinetische Energie des einfallenden Teilchens). Nach Tabor (p.119) wird

$$E_k = 3F_s^2 f(E)/10a \quad ,$$

wobei $f(E)$ eine Funktion der Elastizitätsmoduli und F_s die maximale Kraft während des Stosses ist. Diese Kraft ist aber aus der plastischen Deformation bekannt, nämlich

$$F_s = P\pi a^2 \quad .$$

Damit wird

$$E_k = m u_r^2 / 2 = 3f(E) P^2 \pi^2 a^3 / 10 \quad .$$

Ersetzen wir noch a aus der Gleichung (3.6.), so finden wir

$$u_r = 6 \sqrt{\pi f(E)/10} \cdot (P^5/\rho_I)^{1/8} u^{3/4} \quad (3.7.)$$

d.h. u_r ist proportional zu $u^{3/4}$.

Setzen wir in $f(E) = (1-\sigma_I^2)/E_I + (1-\sigma_M^2)/E_M$ die Poissonzahl $\sigma_I = \sigma_M = 0,3$, so finden wir für Metalle mit $E_M > E_I$ bei $u = 10$ m/s $f(E_I) \approx 0,9 \cdot 10^{-10}$ und $u_r \approx (7,5_{-3,5}^{+1,5})$ m/s.

4. Das Modell der Ladungstrennung

Im vorliegenden System muss ein Modell für den Ladungsaustausch des Kontaktes Metall-Eis gefunden werden. Wollen wir diesen Kontakt mit analogen Metall-Festkörperkontakten vergleichen, so müssen wir uns entscheiden, ob wir das Eis als Isolator, Halbleiter oder Elektrolyten betrachten wollen. Gehen wir davon aus, dass mit dem Metall nur Elektronen ausgetauscht werden können, so müssen wir erst einmal die elektronischen Eigenschaften des Eises betrachten. Es ist bekannt, dass der Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband ungefähr 7,3 eV (Fletcher 1970, p.212) beträgt. Damit ist Eis ein elektronischer Isolator. Für die beobachtete recht grosse elektrische Leitfähigkeit wurde deshalb ein Modell entwickelt, das Ionen- und Protonenbindungsdefekte (Bjerrumdefekte) benützt (Jaccard 1959, Fletcher 1970).

Befinden sich aber im Eis Ionen, so ist die Vermutung nahelegend, dass es sich in unserem Fall um einen Kontakt Metall-Elektrolyt handelt, bei dem Elektrodenprozesse eine wesentliche Rolle spielen. Betrachten wir das Metallelektron, das ins Eis gelangt, so stossen wir auf die Theorien des solvatisierten Elektrons und seinen Reaktionen.

Nun ist es aber auch möglich, dass sich auf der Eisoberfläche genügend elektronische Zustände befinden, mit denen die beobachtete Ladungstrennung erklärt werden könnte. Eine umfangreiche Literatur über Oberflächenzustände finden wir aber nur für Halbleiter (Davison, Levine 1970, Many et al. 1971). Eines ist allerdings allen diesen Betrachtungen gemeinsam: Damit das Elektron transferiert werden kann, muss ein erreichbarer Energiezustand entweder schon vorhanden sein, oder es muss sich einen schaffen, wie dies in der Theorie des solvatisierten Elektrons zum Teil vorgeschlagen wird (Pikaev, 1971 p.320-368).*)

Für das Eis ist aber über elektronische Zustände nur wenig (z.B. Yeager 1974, Nilsson 1972) und für seine Oberfläche so gut wie nichts bekannt. Damit müssen wir ein einfaches Modell finden, welches möglichst nur allgemeine Aussagen enthält, indem wir entsprechende Parameter einführen und deren Werte auf ihre Plausibilität untersuchen.

Das Modell beruht auf folgenden Annahmen:

- Es gibt auf der Oberfläche oder innerhalb einer gewissen Schicht unterhalb der Oberfläche des Eises elektronische Zustände, welche im Kontakt mit dem Metall Elektronen aufnehmen, bzw. abgeben können (Interface). Die Frage, ob diese Zustände bei der freien Oberfläche schon vorhanden sind, oder erst im Kontakt mit dem Metall geschaffen werden, wollen wir vorerst noch offen lassen.
- Um den Einfluss eines äusseren Feldes auf die Ladungstrennung beschreiben zu können, soll eine Reaktion zwischen Elektronen und Eisladungsträgern (Ionen, Defekte) mindestens

*) Bemerkenswert ist, dass nach Pikaev (1971, p.268) die Bjerrumdefekte keine Elektronenzustände bewirken. Hingegen benützt Nilsson (1974) den Mechanismus der Erzeugung von Bjerrumdefekten zur Erklärung eines Zustandes für ein Elektron und benötigt dazu 6 Moleküle, wodurch das Argument von Pikaev entfallen würde.

während des Kontaktes mit dem Metall möglich sein. Das Modell soll so formuliert werden, dass die Reaktionskinetik und die Reaktionsprodukte nicht explizit benötigt werden, damit die Zahl der Parameter eingeschränkt werden kann.

- Schliesslich muss noch der Einfluss der Ladung in der Interface auf den Ladungsaustausch im äusseren Feld berücksichtigt werden. Der detaillierte Ablauf des Ladungsaustausches ist nicht bekannt und kann mit der vorliegenden experimentellen Anordnung nicht untersucht werden, weil die Stosszeit nicht variiert werden kann. Deshalb nehmen wir diesen Einfluss in erster Näherung als von der Zeit unabhängig an.

4.1 Das Eis im äusseren Feld

Die Ladungsträger im Eis sind Ionen und Bjerrumdefekte. Für das Weitere ist die Frage nach der Art der Ladungsträger bedeutungslos, weil beide Arten der Boltzmannstatistik unterworfen sind. Wird eine Eisprobe in ein äusseres Feld (F_E) gebracht, so baut sich im Laufe der Zeit eine Raumladungsschicht auf, die analog dem Modell für Halbleiter berechnet werden kann (z.B. Many et al. 1971, p.138 ff). In unserem Fall sind die Eisproben gefrorene Wassertröpfchen, die wir bei der Untersuchung des Stosses als Kugeln idealisiert haben. Im folgenden werden wir noch weiter vereinfachen und das Problem der Ladungstrennung für den eindimensionalen Fall betrachten. Dieses Vorgehen scheint berechtigt, weil die Kontaktfläche 30 mal kleiner als die halbe Kugeloberfläche ist.

Das äussere Feld und die Raumladung im Eis werden durch Parameter charakterisiert, womit der Einfluss der Geometrie berücksichtigt werden kann. Durch diese Idealisierung gewinnen wir an Einfachheit, die unserem Modell über den Vorgang der Ladungstrennung zugute kommt. Dabei nehmen wir bewusst in

Kauf, dass nur die Grössenordnung der Parameter auf ihre Plausibilität untersucht werden kann.

Die grundlegenden Gleichungen sind der Elektrodynamik entnommen. Dabei werden wir folgende Einheiten benützen:

Grösse	Einheit
Ladung q	$q_0 = \text{Elementarladung}$
Energie E	$kT = \text{thermische Energie}$
Konzentration n	$n_0 = \text{Ladungsträgerkonzentration ohne Feld}$
Länge x	$L = (\epsilon_0 kT / 2n_0 q_0^2)^{1/2} = \text{Debyelänge}$
Elektrisches Potential v	kT/q_0
Elektrisches Feld F	$kT/q_0 L$
Zeit t	$t_s = \text{Stosszeit}$
Teilchenstrom j	$1/(L^2 t_s)$

(Übrige Bezeichnungen selbsterklärend)

Die Poisson- und die Boltzmann-Gleichung werden damit dimensionslos und lauten:

$$\frac{d^2 v}{dx^2} = - (n^+ - n^-) , \quad (4.1)$$

$$n^+ = \exp(+v) . \quad (4.2)$$

Eliminieren wir in (4.1) die Konzentration n^+ , so finden wir für die Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2 v}{dx^2} = \text{Sinh } v , \quad (4.3)$$

und durch einmalige Integration

$$\frac{dv}{dx} = 2 \operatorname{Sinh} (v/2). \quad (4.4)$$

Das Potential an der Oberfläche v_s ist dann folgendermassen mit dem äusseren Feld F_E verknüpft:

$$v_s = 2 \operatorname{ArSinh} (F_E/2\epsilon). \quad (4.5)$$

Die hergeleiteten Beziehungen gelten für den Idealfall, dass die Eigenschaften des Eisinneren bis an die Oberfläche fortgesetzt werden können. Den Einfluss der Oberfläche werden wir beim Kontakt behandeln.

4.2 Kontakt Eis-Metall

Zunächst betrachten wir den Kontakt Eis-Metall ohne äusseres Feld, wobei im allgemeinen ein Ladungsaustausch erfolgt. Am Spezialfall, bei dem kein Ladungsaustausch zu beobachten ist, untersuchen wir den Einfluss des äusseren Feldes. Schliesslich fügen wir die beiden Teilmodelle zu einem einzigen zusammen. Dieses Vorgehen wird uns auch zeigen, welche Freiheit uns in der physikalischen Interpretation bleibt und welche Annahmen zur Erklärung der Experimente notwendig sind.

4.2.1 Einfluss des Metalls

Betrachten wir vorerst den Zustand des elektrochemischen Gleichgewichtes des Systems Metall-Interface-Eis, wobei die Interface ein Gebiet zwischen Eisinnerem und dem Metall bezeichnet.

Im Metall ist die Fermienergie (E_F) das chemische Potential der Elektronen. Das chemische Potential für alle Ladungsträger im Eis bezeichnen wir mit ζ . Für unser Modell werden

wir annehmen, dass die Eisladungsträger im chemischen Gleichgewicht seien, weil die chemische Reaktionszeit viel kleiner ist als 10^{-7} (Stosszeit), d.h. es gilt $n^+n^- = 1$. Im weiteren werden wir weder den Betrag der Fermienergie im Metall, noch die Grösse des chemischen Potentials der Ladungsträger im Eis benötigen. Einzig die Konstanz des elektrochemischen Potentials für den Gleichgewichtsfall wird benützt.

Damit wir auch den Nichtgleichgewichtsfall untersuchen können, müssen wir das Nullpotential festlegen. Dazu benützen wir die in der Festkörperphysik übliche Festlegung durch das Vakuumniveau, d.h. ein Elektron, das aus dem Festkörper befreit wird, habe die potentielle Energie Null. Die Mindestenergie, die zur Befreiung eines Elektrons aus dem Festkörper aufgebracht werden muss, wird als Elektronenaustrittsarbeit bezeichnet. Für das Eis sei w_E die entsprechende Energiedifferenz zwischen ζ und dem Vakuumniveau (Fig. 3).

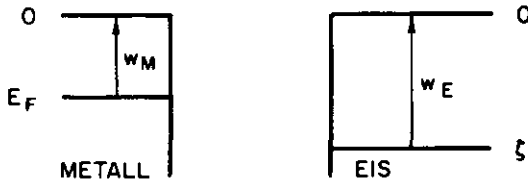


Fig. 3: Zur Festlegung von E_F und ζ

Finden wir also ein Metall (Index M) für das $w_M = w_E$ gilt, so sind die chemischen Potentiale im Metall und im Eis gleich gross; die Konstanz für das elektrochemische Potential ist erfüllt und kein Ladungsaustausch findet statt. Diese Methode wird z.B. zur Bestimmung der Elektronenaustrittsarbeit bei Dielektrika benützt (Davies 1969). Ist nun aber $w = w_E - w_M \neq 0$, so muss der Sprung im chemischen Potential durch ein elektrisches Potential ausgeglichen werden.

In unserem Modell wollen wir annehmen, dass der Ausgleich nur durch einen schnellen Elektronenübergang in Interfacezuständen stattfindet. Die Elektronen sollen zudem in einer Ebene parallel zur Kontaktfläche liegen, eine Annahme wie sie z.B. von Baker et al. in einem Modell für photoelektrochemische Phänomene benützt wurde (Hladik, 1972, p.1092)*)

Die transferierte Ladung pro Flächeneinheit (Q_1) können wir nach dem Gauss'schen Gesetz ermitteln, wobei wir den Abstand vom Metall zur Ebene der Elektronen in der Interface mit d bezeichnen:

$$Q_1 = \frac{w}{d} \cdot 2 (n_o L^3) \quad (4.6)$$

4.2.2. Einfluss des äusseren Feldes für $w_E = w_M$

Betrachten wir vorerst nochmals den Potentialverlauf im Eis bei einem äusseren Feld. In Fig. 4 haben wir im Eis als Abszisse x/ϵ , gewählt, womit wir die Unstetigkeit des Feldes beim Eintritt ins Eis berücksichtigt haben ($\epsilon = 3,2$). Die anschliessende Raumladung, deren Zusammenhang mit den Konzentrationen der n^+ und n^- mit dem Feld F_E und dem Potential v wir in 4.1. behandelt haben, verringert das Feld im Eisinnern auf $F_E/\epsilon_s = 10^{-2} F_E$. Bei nicht verschwindender Gleichstromleitfähigkeit wird schliesslich das Eisinnere feldfrei. (ϵ_s nieder frequente Dielektrizitätskonstante)

*) Diese Referenz eignet sich besser als Baker et al. (1966) da zugleich noch weitere Modelle beschrieben und gegeneinander verglichen werden.

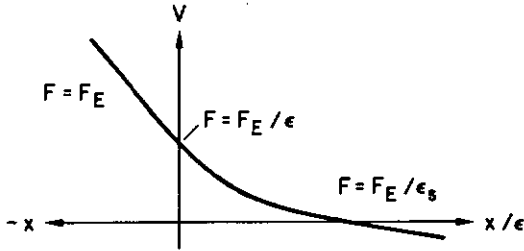
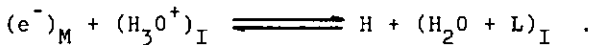
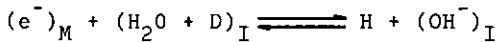


Fig. 4: Potentialverlauf im Eis mit äusserem Feld

Nun wenden wir uns dem Spezialfall $w_E = w_M$ zu. Wir bemerken nochmals, dass ohne äusseres Feld keine Ladungstrennung zu beobachten ist. Anders ausgedrückt heisst dies, dass n^+ und n^- gerade so gross sind, dass ein Ladungsaustausch vom Metall ins Eis von einem entgegengesetzten aufgehoben wird. Verändern wir nun n^+ und damit auch $n^- = 1/n^+$, so ist eine Ladungstrennung Eis - Metall zu erwarten.

Den Ladungsaustausch können wir uns z.B. als eine chemische Reaktion vorstellen, wie (L,D Bjerrumdefekte)



Zur Berechnung dieser Ladungstrennung betrachten wir die Teilchenströme $j_{1,2}^\pm$, wobei der Index 1,2 den Uebergang von der Stelle x_1 nach x_2 bezeichnet. (Fig. 5). Dieser Uebergang wird einerseits durch die Konzentration der Ladungsträger an den beiden Stellen bestimmt, d.h. durch

$$n_{1}^{\pm} = 1 \text{ und } n_{2}^{\pm} = \exp(\mp v_s) \quad (4.7)$$

und andererseits durch die Uebergangswahrscheinlichkeiten $P_{1,2}^{\pm}$ und $P_{2,1}^{\pm}$. Für eine Sorte Ladungsträger ist der Uebergang von x_1 nach x_2 gleich wahrscheinlich wie umgekehrt, kann aber für die positiven und negativen Ladungsträger verschieden sein. Wir setzen deshalb

$$P_{1,2}^{\pm} = P_{2,1}^{\pm} = P^{\pm} = P_0 \exp(\pm\eta), \quad (4.8)$$

$$P_0 = P^+ P^-, \quad \eta = \frac{1}{2} \ln(P^+ / P^-),$$

womit mit η ein allfälliger Unterschied für die beiden Vorzeichen der Ladungsträger berücksichtigt wird. Für die Teilchenströme von x_1 nach x_2 finden wir mit $d = x_2 - x_1$

$$j_{1,2}^+ = (n_1^+ P_{1,2}^+ - n_2^+ P_{2,1}^+) d$$

$$j_{1,2}^- = (n_1^- P_{1,2}^- - n_2^- P_{2,1}^-) d \quad (4.9)$$

bzw. mit (4.7) und (4.8)

$$j_{1,2}^+ = d P^+ (1 - \exp(v_s)) , \quad j_{1,2}^- = d P^- (1 - \exp(-v_s)) \quad (4.10)$$

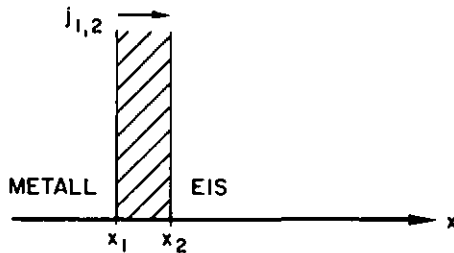


Fig. 5: Teilchenströme Metall \rightleftharpoons Eis. $d = x_2 - x_1$ Interface (z.B. Oxydschicht)

Die gesamte (negative) Ladung (Q_2) von x_1 nach x_2 wird:

$$\begin{aligned} Q_2 &= (j_{1,2}^- - j_{1,2}^+) (n_o L^3) \\ &= dP_o \cdot \{ \exp(-\eta) - \exp(-v_s - \eta) - \exp(\eta) + \exp(-v_s + \eta) \} (n_o L^3) \\ &= 2dP_o \{ \text{Sinh}(-v_s + \eta) - \text{Sinh}(\eta) \} (n_o L^3) . \end{aligned} \quad (4.11)$$

4.2.3. Allgemeiner Fall

Der allgemeine Fall, $w_E \neq w_M$ und $F_E \neq 0$, muss die beiden eben behandelten Fälle einschliessen. Die Differenz w wird nach 4.2.1. in einer Zeit $t \ll 1$ durch Füllen (Leeren) von Interfacezuständen mit Elektronen (Löchern) vom Metall ausgeglichen. Dann findet der langsamere Uebergang vom Metall ins Eis nach 4.2.2. statt. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die beiden Prozesse superponieren. Die totale Ladung Q_t (in dimensionsloser Form) wird

$$\begin{aligned} Q_t &= Q_1 + Q_2 = \\ & \{ 2 w/d + 2dP_o [\text{Sinh}(-v_s + \eta) - \text{Sinh}(\eta)] \} (n_o L^3) . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Damit haben wir eine Beziehung gefunden, die sich mit den Experimenten vergleichen lässt. Die Grösse v_s ist nach (4.5) und (4.4) mit dem äusseren Feld verknüpft. Die restlichen Grössen sind Eigenschaften des Eises und des Kontaktes Eis - Metall, die mit experimentellen Parametern zusammenhängen. Unsere Aufgabe wird es nun sein, diese Zusammenhänge näher zu untersuchen.

4.3. Zusammenstellung der Modellgrundlagen

Zum Aufbau der Beziehung (4.12) sind wir von einigen Annahmen ausgegangen, die wir der Uebersicht halber nochmals zusammenstellen:

1. Gleichgewicht der Eisladungsträger unter dem Einfluss des äusseren Feldes.
2. Ladungsaustausch Interface- (Oberflächen)-zustände - Metall unabhängig vom äusseren Feld.
3. Teilweise Abbau der Raumladung im Eis durch chemische Reaktion der Metallelektronen mit den Eisladungsträgern.

5. Resultate

Um die Messungen mit dem Modell vergleichen zu können, müssen ausser den Parametern des Modells noch dem Experiment anhaftende Parameter eingeführt werden. Die letztlich erhaltenen Parameter werden durch eine Ausgleichsrechnung für die verschiedenen in den Versuchen verwendeten Metalle bestimmt. Die berechneten Kurven sind zusammen mit den Messpunkten in 5.3.1. dargestellt. Die eingeführten Parameter lassen sich in drei Klassen unterteilen, die in 5.2. diskutiert werden. Schliesslich folgt eine qualitative Betrachtung über mögliche Verbesserungen des Modells.

5.1. Anpassen der Modellgleichung an das Experiment

Im Experiment wird nicht die Ladungstrennung durch einen einzelnen Kontakt gemessen, sondern der Strom, der sich aus der Summation vieler Einzelstösse ergibt. Damit ist der gemessene Strom proportional der Zahl der stossenden Eispartikel $n_t [s^{-1}]$ von Gleichung (3.1.) und der Kontaktfläche $A_p [m^2]$ des Einzelstosses:

$$J_E = n_t A_P Q_t \left(\frac{90}{L^2} \right), \quad (5.1.)$$

mit Q_t als Ladung/Einheitsfläche (L^2) Einzelstoss aus der Gleichung (4.12).

Den Zusammenhang zwischen äusserem Feld und v_s finden wir mit Hilfe der Gleichung (4.5.). Das wirksame Feld F_E ist bei gegebener Geometrie proportional der Zylinderspannung V_E . Die Gleichung (4.4.) lässt sich also mit dem Proportionalitätsfaktor D umschreiben:

$$2 DV_E = -2 \text{Sinh}(v_s/2). \quad (5.2.)$$

Somit wird der experimentelle Strom (in A) (vgl. (4.12):

$$J_E = 2n_t A_P \{ws/d + dP_o [\text{Sinh}(-v_s + \eta) - \text{Sinh}(\eta)] \} \times \\ \times (n_o L^3) (q_o/L^2), \quad (5.3.)$$

wobei mit s der Rückfluss der Ladung aus den Interface-(oberflächen)-Zuständen berücksichtigt werden soll.

Mit den Additionstheoremen für hyperbolische Funktionen und der Abkürzung

$$X = -\text{Sinh}(v_s/2) = DV_E \quad (5.4.)$$

lässt sich der Zusammenhang zwischen J_E und V_E herstellen:

$$\text{Sinh}(v_s - \eta) = \\ = -2X \sqrt{1+X^2} \text{Cosh}(+\eta) - (2X^2+1) \text{Sinh} \eta.$$

Bezeichnen wir den vom Feld unabhängigen Anteil des Stromes mit J_{Eo} , so wird schliesslich

$$J_E = J_{E0} + 4 n_t A_p d P_o (q_o / t_s) (n_o L^3) \times \\ \times \left[X \sqrt{1+X^2} \text{Cosh}(\eta) + X^2 \text{Sinh}(\eta) \right] , \quad (5.5.)$$

und die auszugleichende Funktion:

$$J_E = J_{E0} + A \left[X \sqrt{1+X^2} \text{Cosh}(\eta) + X^2 \text{Sinh}(\eta) \right] . \quad (5.6.)$$

Die ausgeglichenen Parameter sind A, η , D, J_{E0} und haben folgende Bedeutung:

$$A = 4 n_t A_p P_o d (n_o L^3) (q_o / L^2) \quad (5.7.)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \ln(P^+ / P^-)$$

$$D = X / V_E$$

$$J_{E0} = 2 n_t A_p w s / d \cdot (n_o L^3) (q_o / L^2) .$$

5.2. Diskussion der Parameter

Die vier Parameter J_{E0} , A, η , D sind durch die experimentelle Anordnung und durch Eigenschaften des Metalls und/oder des Eises bestimmt. Da die Parameter für jedes Metall einzeln berechnet werden, ergeben sich für diese zusätzliche Bedingungen. Im weiteren erlauben die Parameter Rückschlüsse auf physikalische Größen, deren Werte im nächsten Abschnitt auf ihre Plausibilität untersucht werden sollen.

5.2.1. Metallparameter

In unserem Modell wird das Metall durch die Elektronenaustrittsarbeit beschrieben. Damit ergibt sich aus (5.6.), dass J_{E_0} im wesentlichen nur vom Metall abhängt. Ähnliches lässt sich für η sagen, da es durch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit positiver und negativer Ladungsträger bestimmt und deshalb eine Konstante ist.

5.2.2. Eisparameter

Die Eigenschaften des Eises werden durch die Grössen P_0 , n_0 , ϵ beschreiben, welche in A und D erscheinen. Für diese ergibt sich aus (5.7.), dass sich für alle Metalle dieselben Werte ergeben sollte, solange die experimentelle Anordnung nicht verändert wird.

5.2.3. Experimentelle Parameter

Der Vergleich von Metall- und Eisparametern bei verschiedenen Experimenten, z.B. anderes Metall, ist nur möglich, falls die Anordnung dieselbe ist. Darunter ist aber nicht nur die geometrische Anordnung zu verstehen, sondern auch der Strom der Eispartikel (n_t), die Stossfläche (A_p) und die Stosszeit (t_s). Während n_t und die geometrische Anordnung im Experiment kontrolliert werden können, sind t_s und A_p von den Stosspartnern bestimmt. Bei der Behandlung des Stosses wurde gezeigt, dass diese beiden Grössen aber weitgehend vom Metall unabhängig sind, solange das Metall härter ist als das Eis und die Geschwindigkeit konstant gehalten wird. Schwieriger ist eine Aussage über den Abstand d und den Rückfluss s . Während s noch als Konstante betrachtet werden kann, dürfte dies für d kaum mehr zutreffen. In 4.2.1. wurde d als Abstand Metall Eisoberfläche eingeführt. Abgesehen von der Frage, ob d vom Metall abhängig ist, müssen wir bedenken, dass im Experiment dieser Abstand von Adsorptions- und Oxydschichten beeinflusst werden kann. Es ist deshalb mit einer entsprechenden Streuung der Parameter J_{E_0} und A zu rechnen.

5.3. Zusammenstellung der Resultate

Die Ausgleichsrechnung liefert uns für jedes Metall bestimmte Parameterwerte, womit der Verlauf der Funktion (5.6.) festgelegt ist. Zusätzlichen Einblick in die Vertretbarkeit des Modells erhalten wir aus den Bedingungen, denen die einzelnen Parameter der verschiedenen Metalle unterworfen sind.

5.3.1. Messungen

Fig. 6.1.-14. zeigen die gemessenen Ströme in Abhängigkeit der angelegten Zylinderspannung für 14 verschiedene Fälle. Die punktierte Kurve stellt Gl. (5.6.) mit den für jeden Fall neu angepassten Parametern dar, die ihrerseits in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Die Metalle sind mit den üblichen Symbolen bezeichnet. Die Zusätze (A) bedeuten alte (Stunden bis Tage) Metalloberflächen und Pd (H) ist Palladium, dessen Oberfläche mit Wasserstoff gefüllt wurde. Die Streuung der Messpunkte der Figuren 6.11-14 rühren davon her, dass sich die Oberfläche bei wiederholter Messung bereits verändert hatte.

SLF
ZNo. 4 - 1331

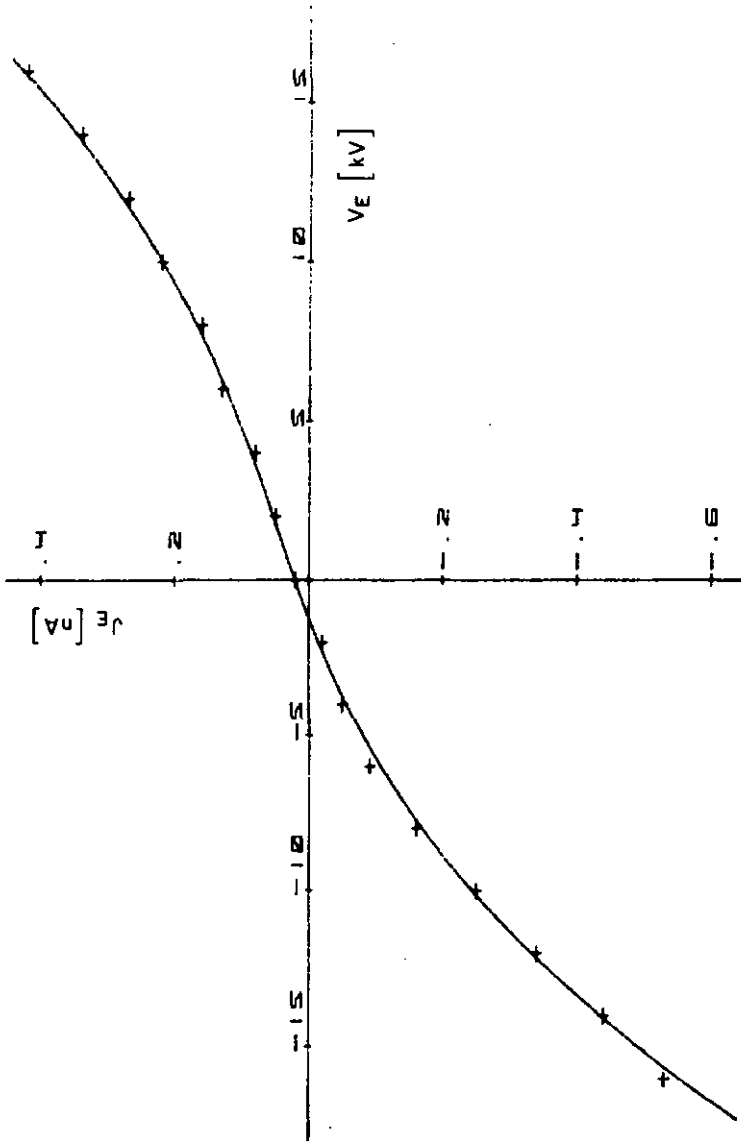


Fig. 6.1. Pd

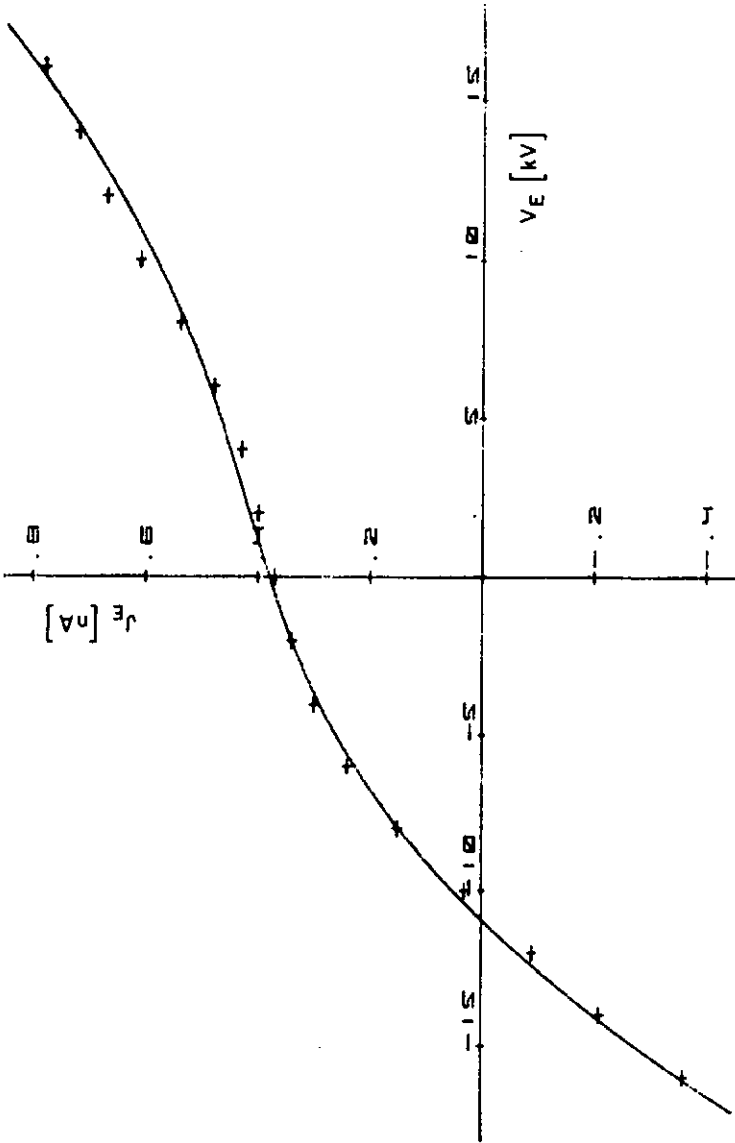


Fig. 6.2. Al

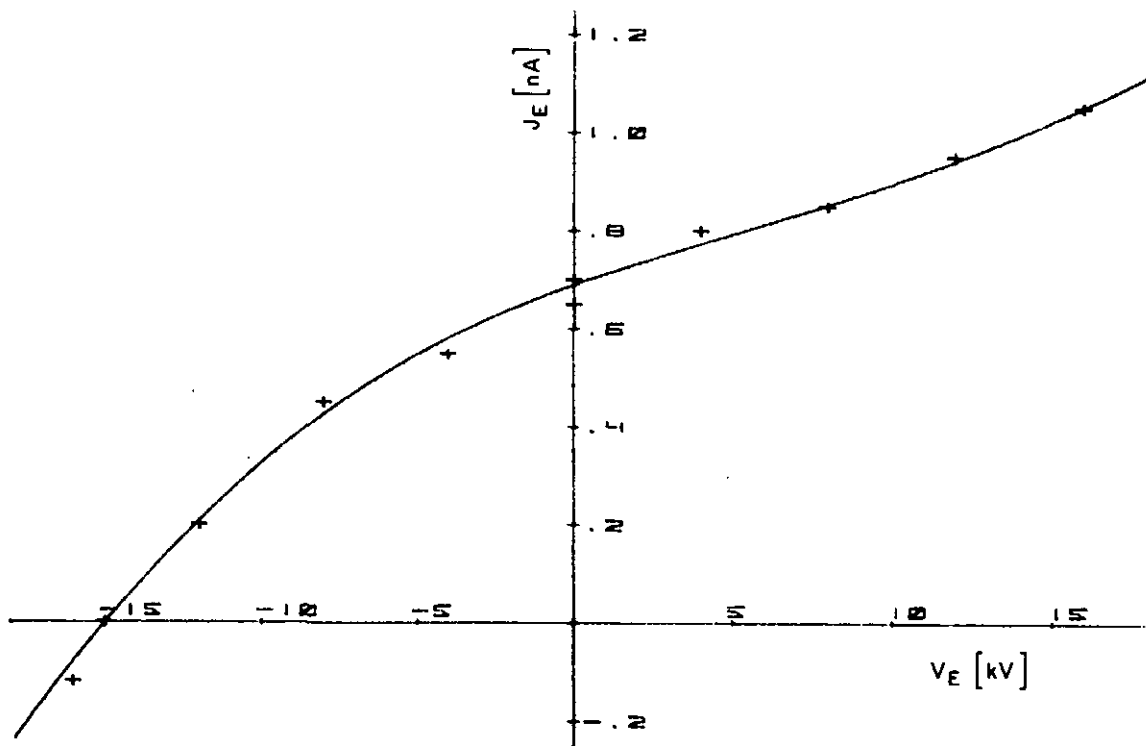


Fig. 6.3. Pd (H)

S.L.F. /
ZNo.4-1334

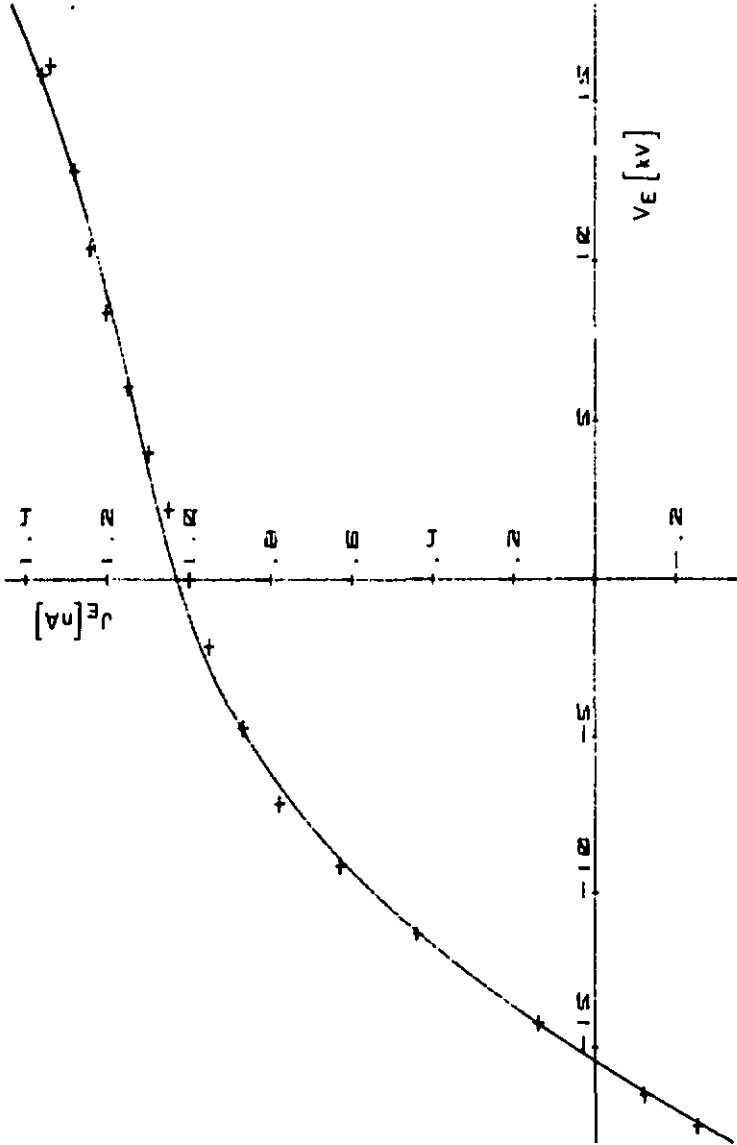


Fig. 6.4. Zn

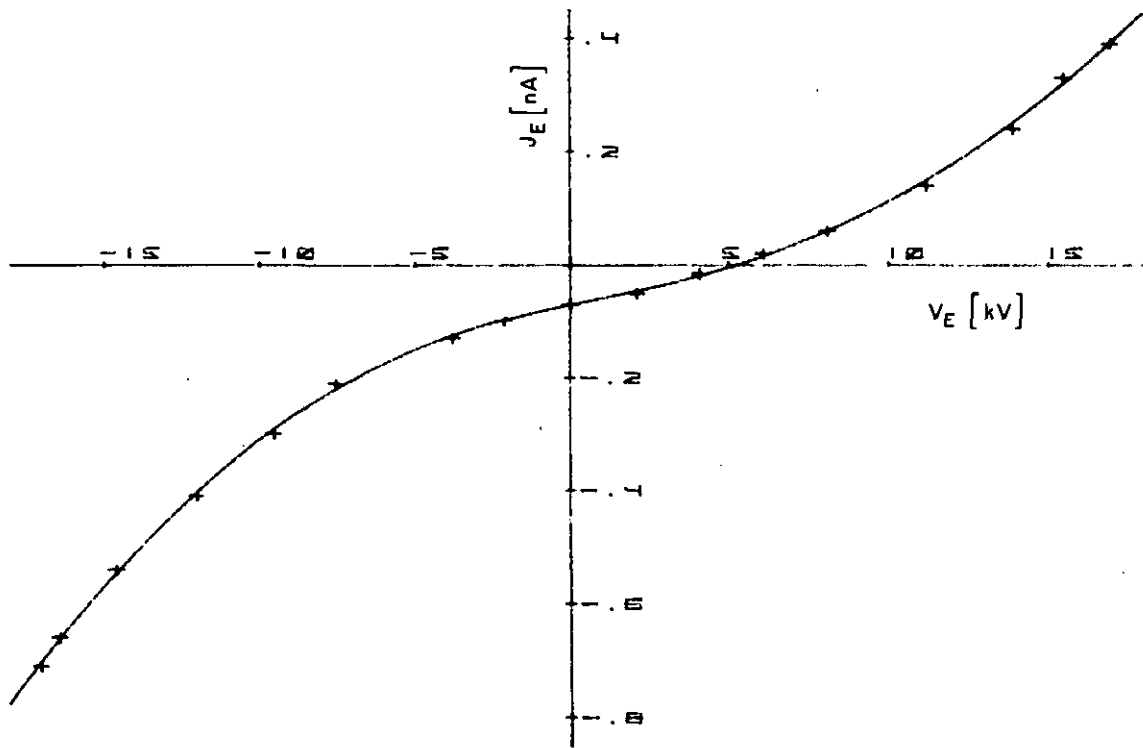


Fig. 6.5. Zn (A)

SLF
ZNo. 4-1336

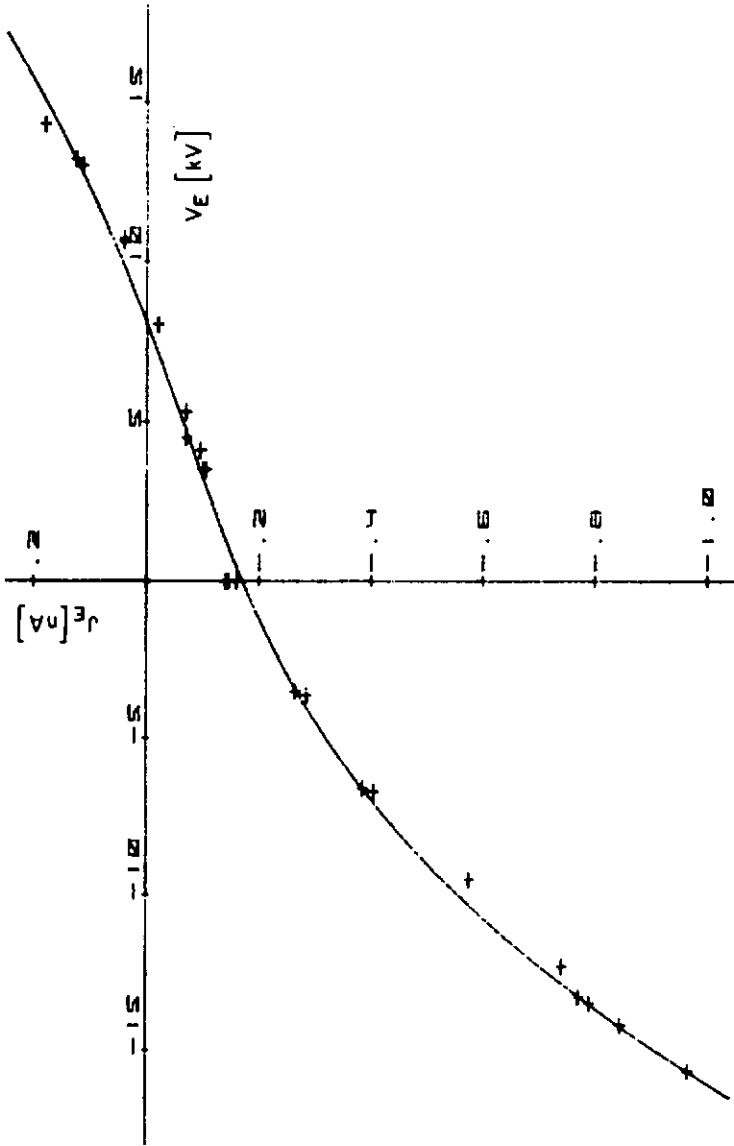


Fig. 6.6 Pt

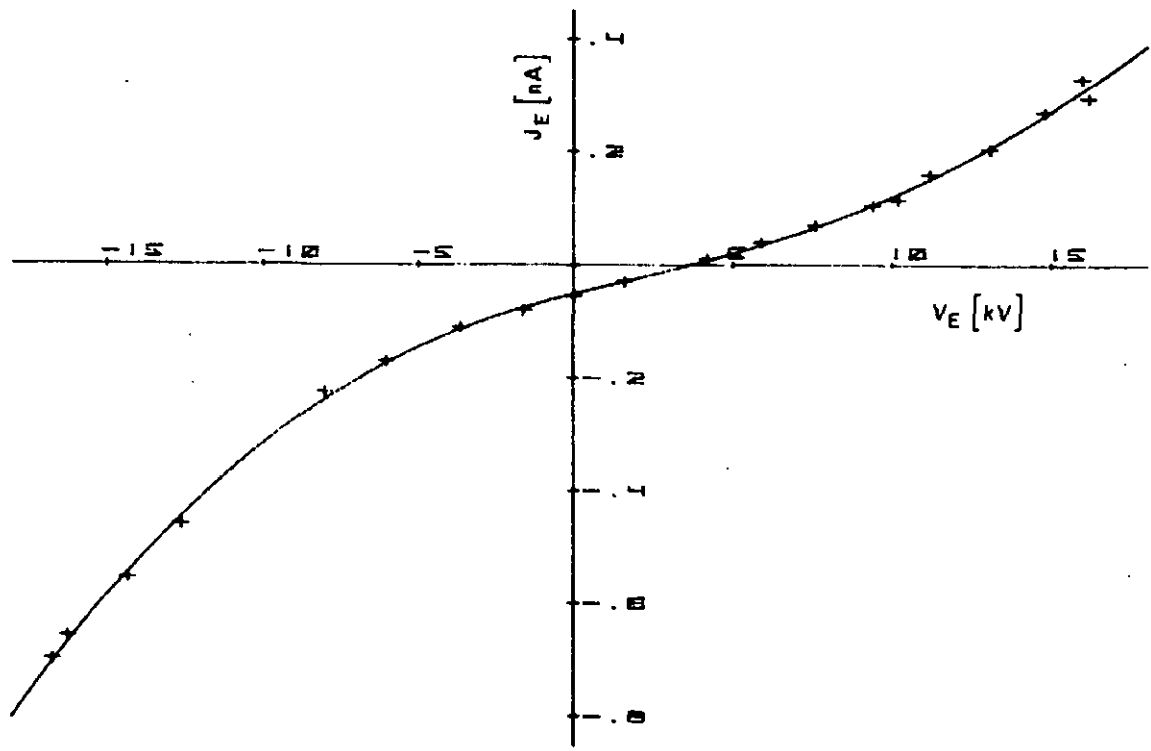


Fig. 6.7. Ni (A)

SLF
ZNo.4-1337

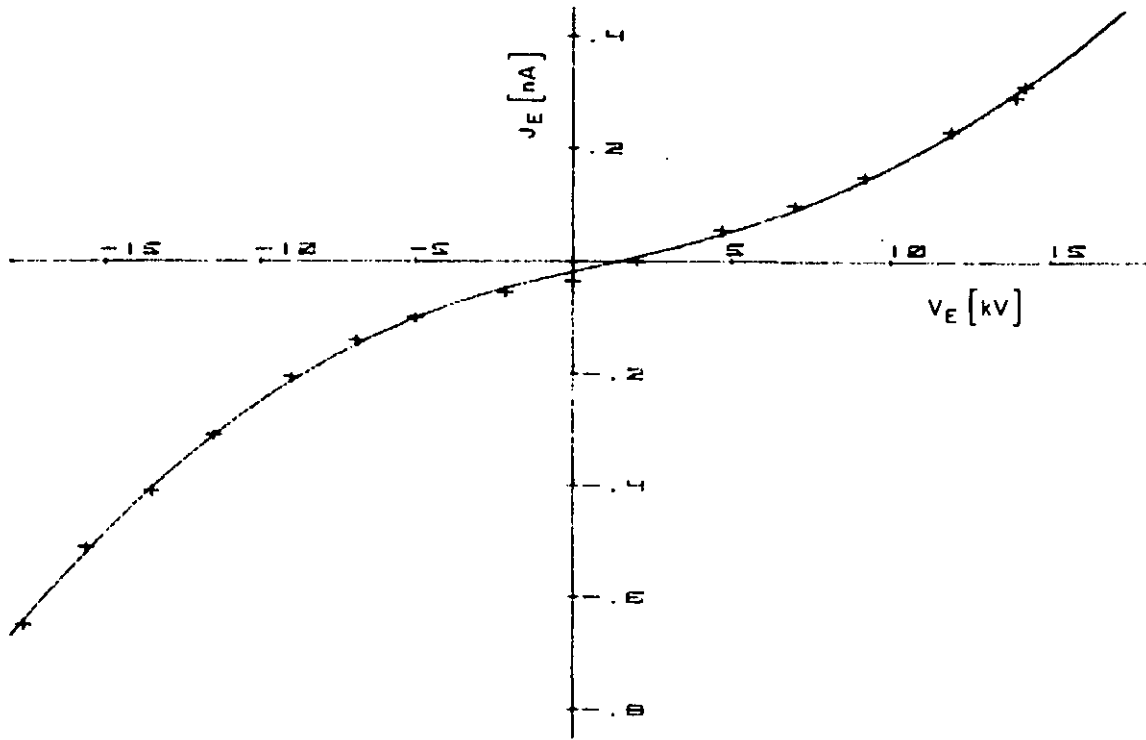


Fig. 6.8 Cu (A)

SLF
ZNo.4-1338

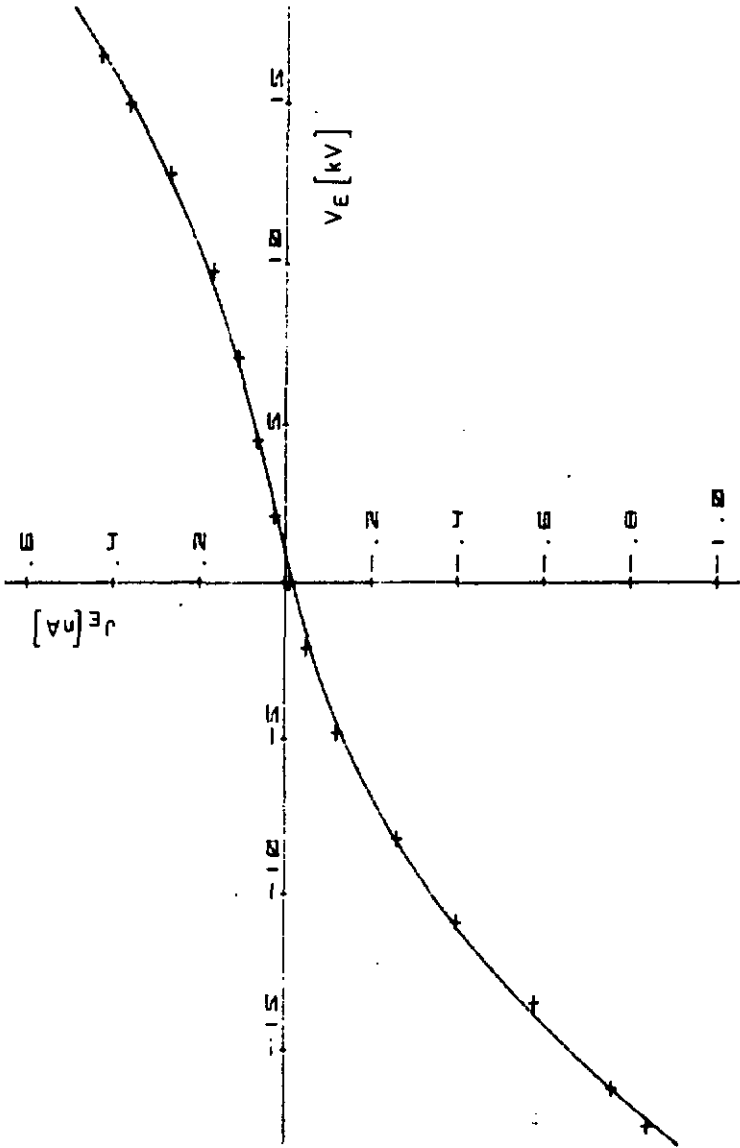


Fig. 6.9. Fe

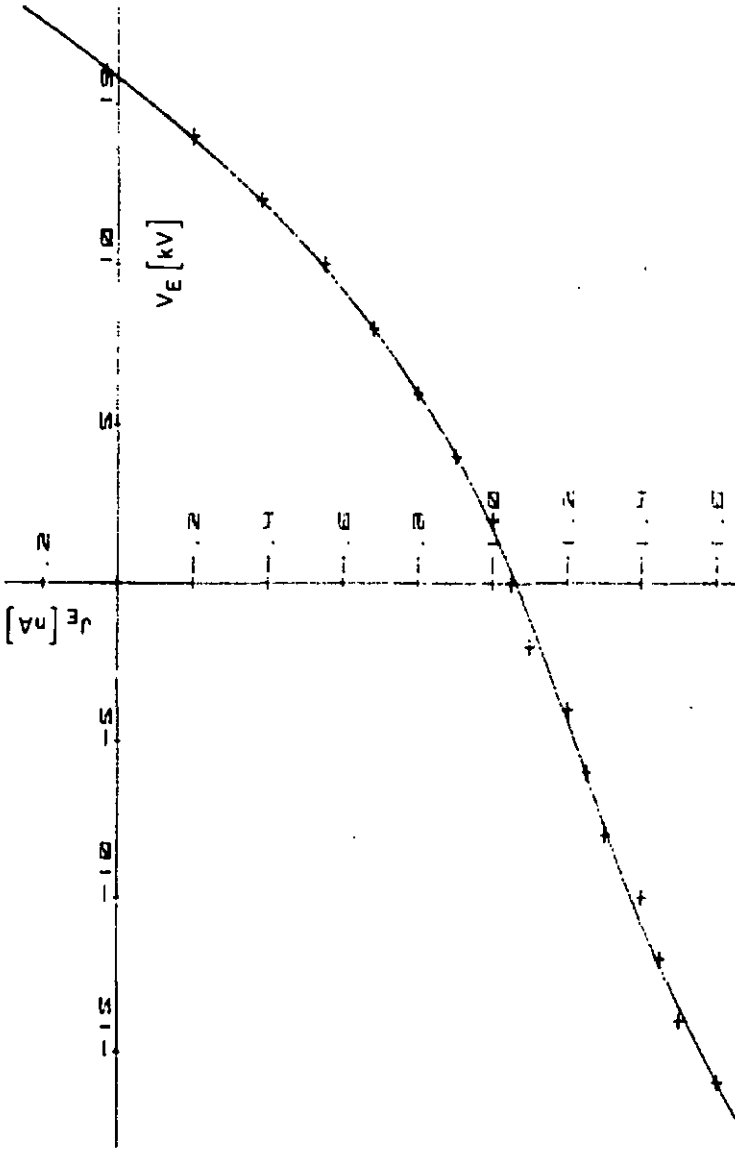


Fig. 6.10. C

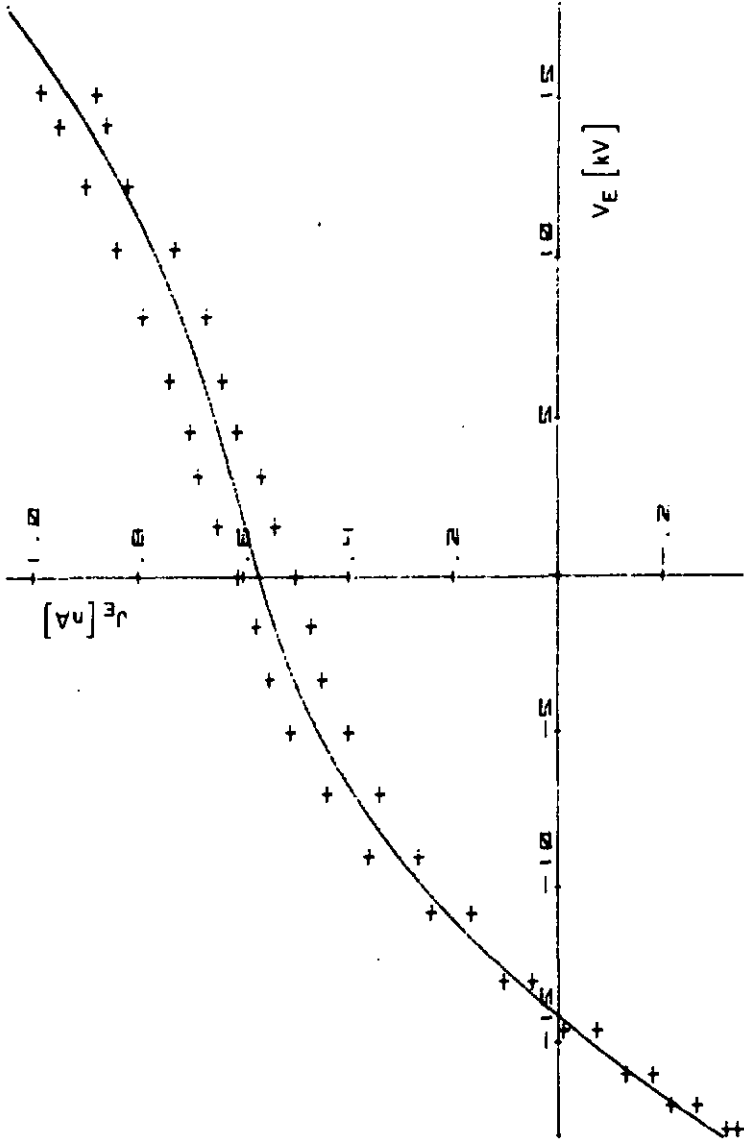


Fig. 6.11. Cd

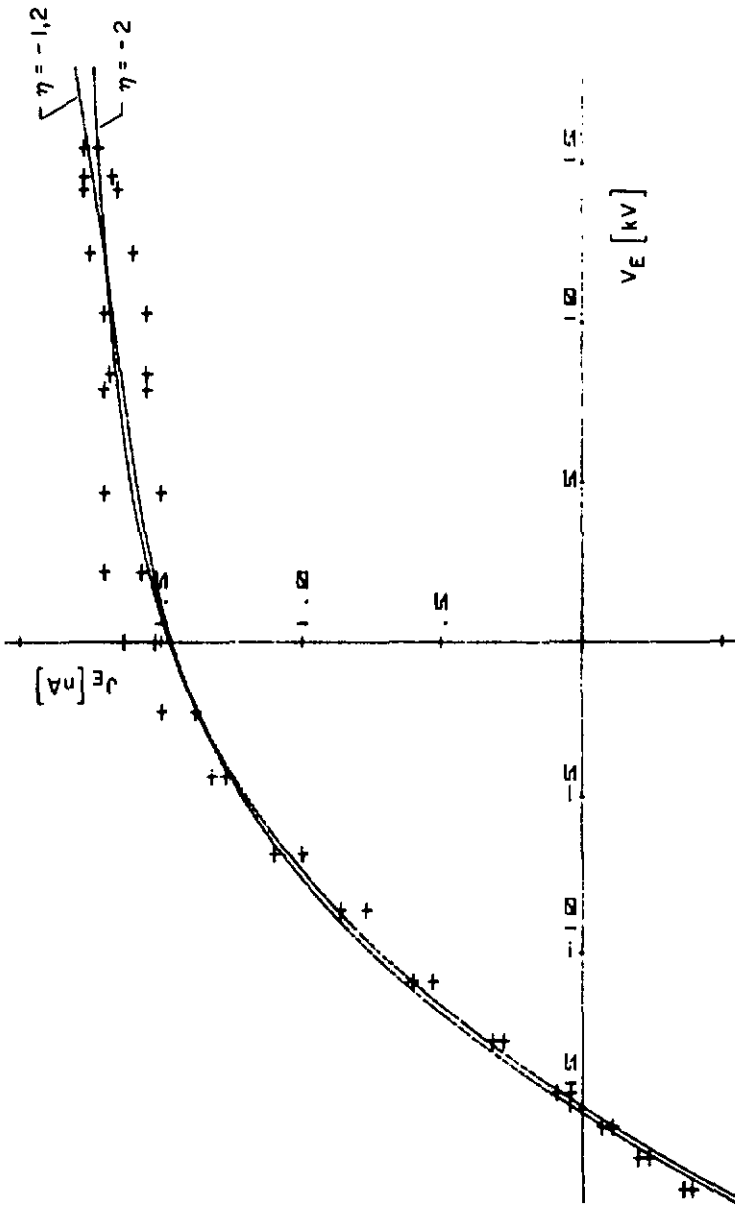


Fig. 6.12. Mg

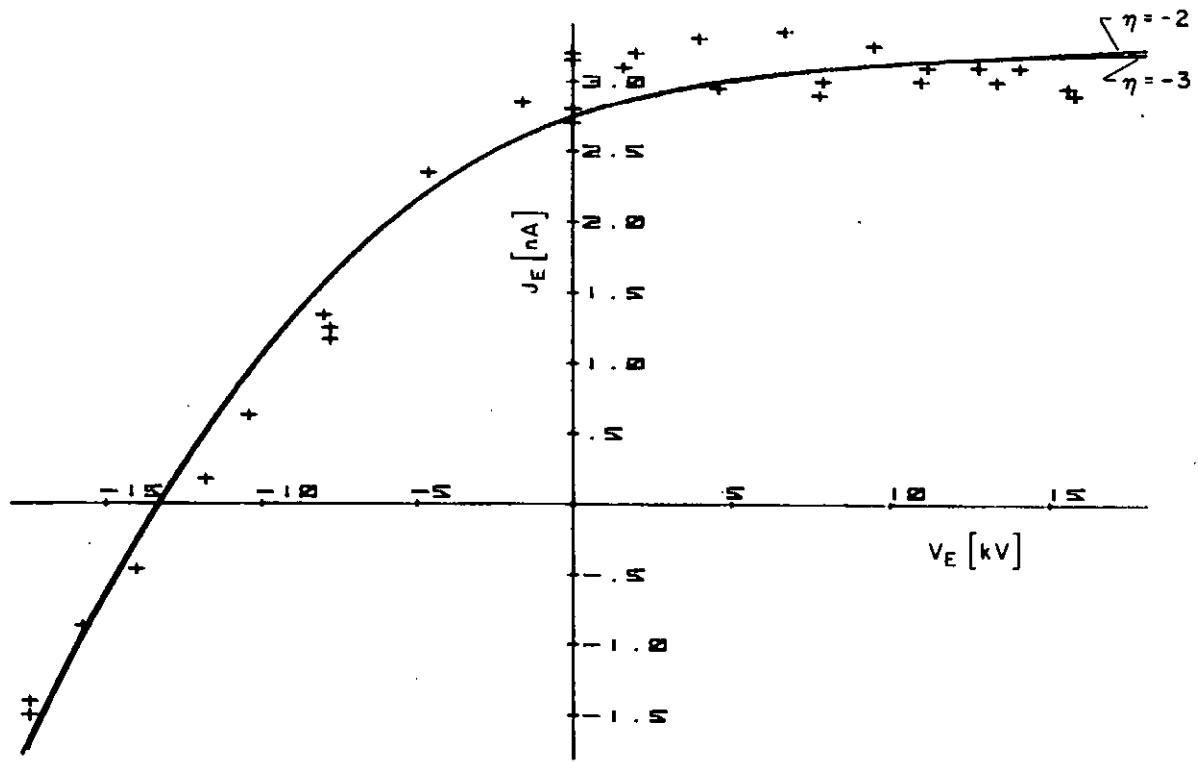


Fig. 6.13. B₀

SLF
ZNo.4-1343

SLF 4
ZNo.4-1344

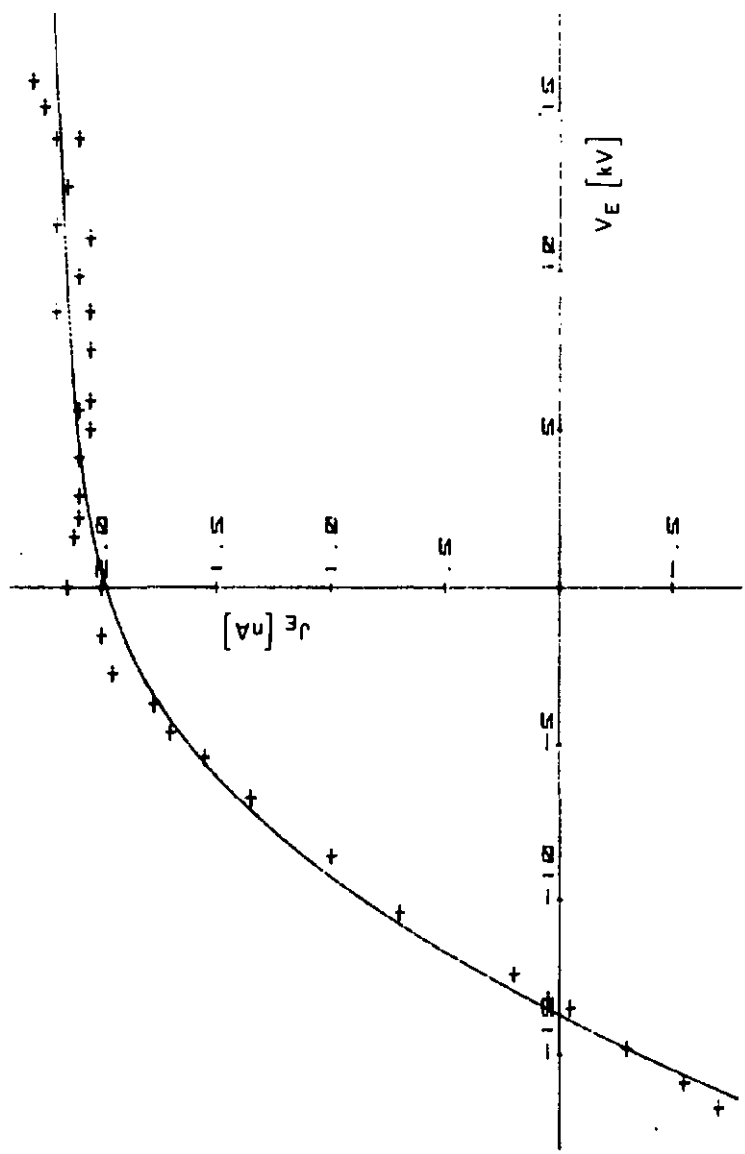


Fig. 6.14. B₀ (A)

#	Mat.	1/D		J _{Eo}		A		- η	
		kV	±Δ	nA	±Δ	nA	±Δ	-	±Δ
2/4	Pd	10.4	.7	.021	.019	.17	.003	.21	.02
3/4	Al	9.7	1.0	.38	.03	.17	.006	.34	.03
4/4	Cd	9.2	2.0	.57	.06	.15	.01	.34	.07
5/4	Pd(H)	13.8	2.8	.69	.08	.28	.01	.52	.09
6/4	Zn	10.1	.9	1.03	.02	.19	.006	.73	.05
14/4	Zn(A)	6.6	.5	-.071	.003	.08	.01	.17	.01
23/4	Pt	13.3	1.5	-.17	.01	.28	.04	.52	.06
13/4	Ni(A)	8.7	.7	-.051	.004	.12	.02	.30	.02
12/4	Cu(A)	8.1	.7	-.018	.003	.11	.02	.15	.02
11/4	Fe	9.6	.8	-.017	.005	.17	.02	.32	.02
7/4	Mg	11.1	1.2	1.46	.02	.21	.04	1.2	-
		13.6	1.2	1.47	.02	.14	.02	2.0	-
9/4	Ba	12.1	2.0	2.75	.06	.096	.026	3.0	-
		11.6	2.0	2.74	.07	.24	.07	2.0	-
8/4	Ba(A)	8.6	1.6	1.98	.02	.093	.07	2.0	1.0
16/4	C	15.0	1.0	-1.06	.01	.46	.04	-.50	.03

Tabelle 1: Zusammenstellung der Parameter

5.3.2. Parameter

Die ausgeglichenen Parameter sind in Tabelle 1 dargestellt. Bei der Berechnung der Fehlerschranke mit der χ^2 -Methode erhielten alle Messpunkte dasselbe Gewicht, was für unsere Zwecke der Abschätzung vollauf genügt. In gewissen Fällen (Mg, Ba) zeigte es sich, dass die Ausgleichsrechnung nicht für alle vier Parameter gleichzeitig stabil war. Deshalb haben wir η festgehalten und für zwei Werte von η die restlichen Parameter angeführt. Wir erhalten so auch einen Einblick, wie sich eine solche Änderung auf die anderen Parameter auswirkt.

Der Zusammenhang zwischen J_{E_0} und η ist in Fig. 7 dargestellt.

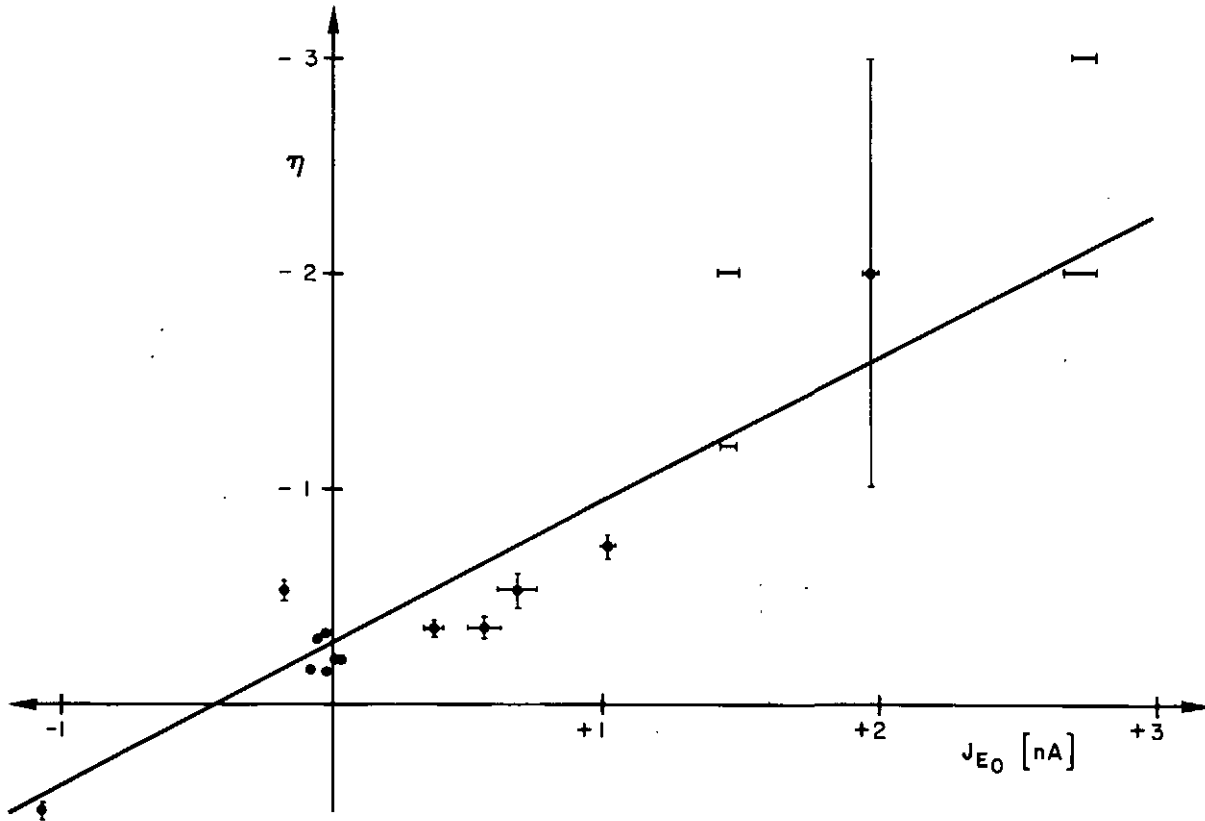


Fig. 7: ABHÄNGIGKEIT ZWISCHEN η UND J_{E0}

SLF
ZNo. 4-1327

5.4. Diskussion der Resultate

Die Anpassung der Messpunkte mit der Funktion (5.6) und den vier Parametern gelingt befriedigend. Ebenso zeigt es sich, dass die Parameter A und D annähernd vom Metall unabhängig sind. Wie erwartet hängt J_{E0} und η vom Metall ab. In Fig. 7 ist η in Abhängigkeit von J_{E0} dargestellt. Der monotone Zusammenhang scheint darauf hinzudeuten, dass die Ladung in den Oberflächenzuständen die Uebergangswahrscheinlichkeiten der chemischen Reaktionen durch Veränderung der Potentialschwelle beeinflussen. Diesen Effekt haben wir bewusst nicht explizit in die Theorie eingebaut; es würde damit ein neuer Parameter eingeführt, der in diesem Experiment nicht von η abgespalten werden kann.

In der vorliegenden Ausgleichsrechnung haben wir nur den ersten Zeitschritt berücksichtigt, d.h. wir nehmen an, dass der Ladungstransport in das Raumladungsgebiet nur vom Anfangswert abhängt. Wir können aber die Gleichung (4.11) auch benützen, um Q_2 in mehreren (n) Zeitschritten zu untersuchen. Wird während des Zeitintervalls $\Delta t < 1$ die Ladung $Q_2 (\Delta t)$ transferiert, so lässt sich nach 4.1. ein neues $v_s (\Delta t)$ bestimmen, mit dem wir wieder in (4.11) eingehen können. Der Ausgleich der Parameter muss in diesem iterativen Verfahren für $n \Delta t = 1$ durchgeführt werden. Damit lässt sich nun $n \Delta t \gg 1$ auch der statische Fall simulieren, bei dem schliesslich Q_2 proportional zu V_E werden muss. Allerdings liegt dieser Berechnung die Annahme zugrunde, dass die Raumladung in ständigem Gleichgewicht ist, was in unserem Fall kaum realistisch sein dürfte.

Die Figuren 8.1 - 8.2 zeigen die Berechnung mit $\Delta t = 1/4$ für Ba. Für $n = 1$ ist Q_2 wie erwartet kleiner als die Messwerte, für $n = 4$ ($t=1$) ist der Unterschied verglichen mit nur einem Zeitschritt (Fig. 6.13) kaum erkennbar, und für $n = 128$ stellt sich der erwartete lineare Zusammenhang ein.

Die Unterteilung in mehrere Zeitschritte bringt uns also keine wesentliche Verbesserung; die Berechnung mit nur einem Zeitschritt sollten demnach durchaus genügen.

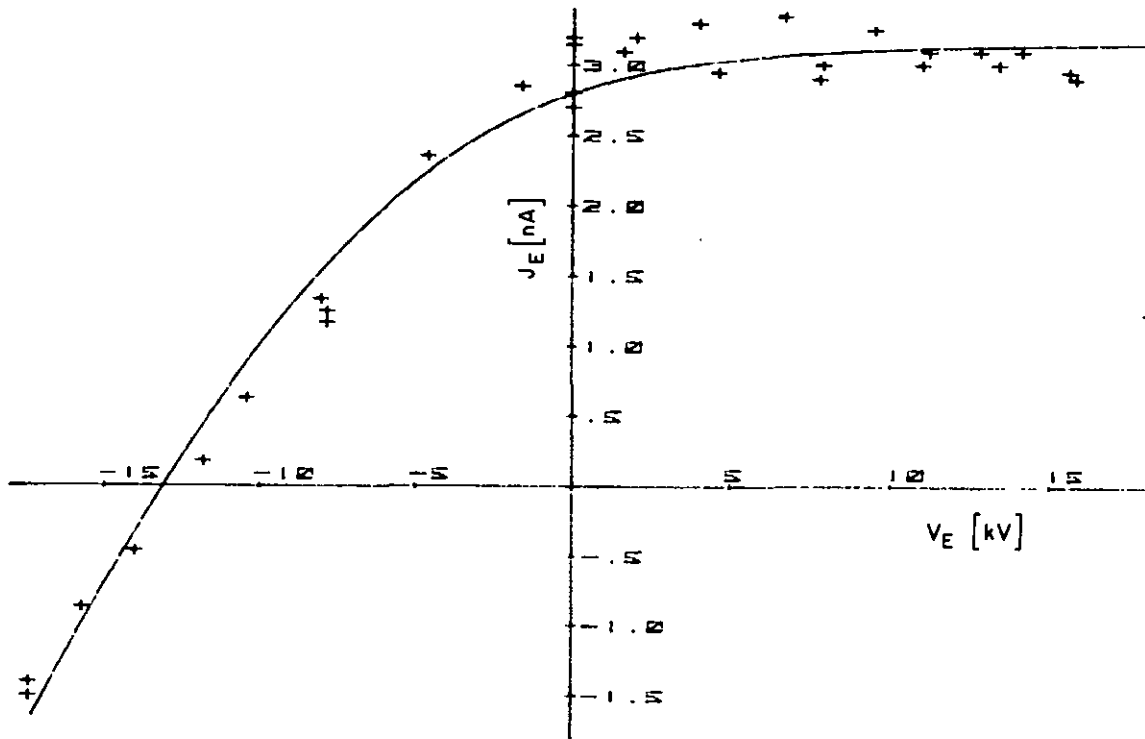


Fig. 8.1. AUSGEGLICHENE KURVE MIT 4 ZEITSCHRITTEN B_0
 (Vgl. Fig. 6.13.)

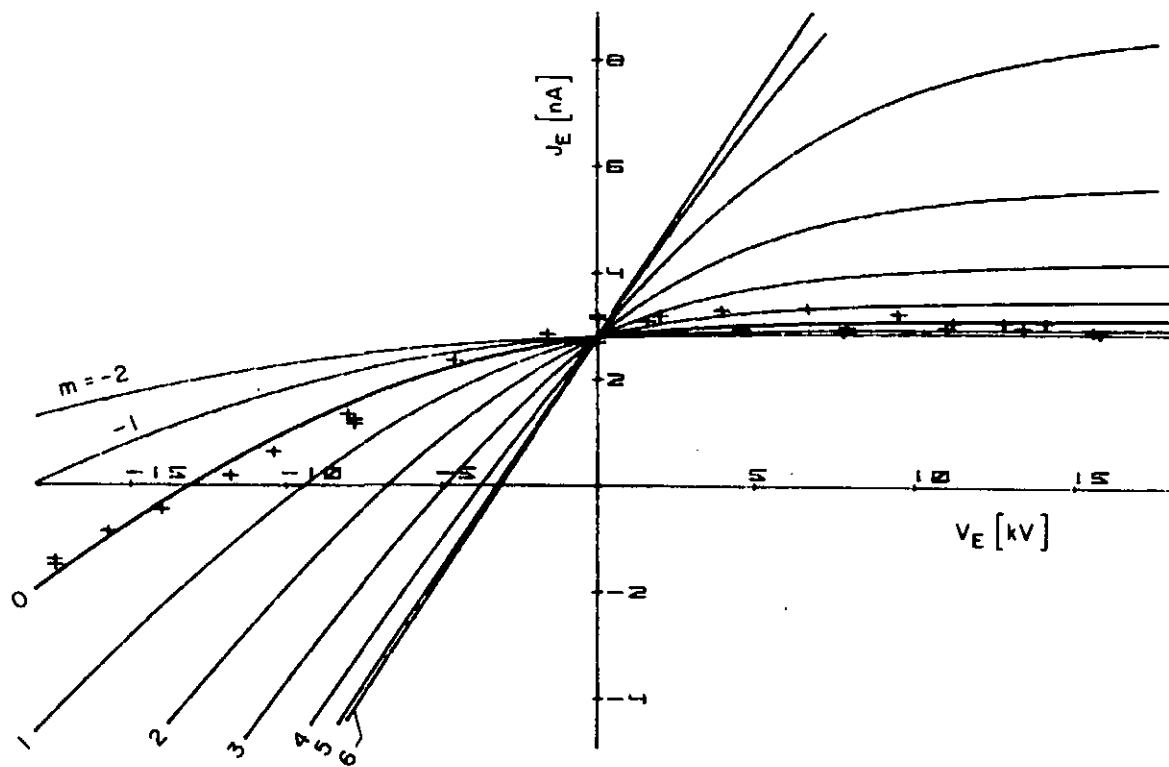


Fig. 8.2. ZEITABHÄNGIGKEIT $t = 2^m$ ($t =$) EXPERIMENTELLE STOSSZEIT
 $m = D$ IST IDENTISCH MIT Fig. 8.1.)

SLF
ZNo. 4-1346

6. Vertretbarkeit des Modells

Die ausgeglichenen Parameter J_{Eo} , A , η , D setzen sich aus Grössen, die durch das Experiment bestimmt werden, aber auch aus Materialgrössen, insbesondere des Eises zusammen. Es soll im folgenden gezeigt werden, dass die Uebereinstimmung mit den allgemein anerkannten Werten zufriedenstellend ist. Damit gewinnt das Modell an Plausibilität. Die Unsicherheiten sind allerdings zu gross, um der Uebereinstimmung Beweiskraft zuzuschreiben.

Als ersten Schritt betrachten wir die Ladungstrennung ohne äusseres Feld. Damit erhalten wir Aufschluss über die Flächendichte der Interface-(und Oberflächenzustände). Im weitem darf die Ladungstrennung nicht grösser werden, als die Ladung im Falle unendlich langer Kontaktzeit, d.h. dem statischen Fall. Schliesslich wollen wir untersuchen, welche Folgerungen sich aus der beobachteten Ladungstrennung ergeben, wenn wir das Verhalten der Eisladungsträger im äusseren Feld berücksichtigen.

6.1. Flächendichte der Interfacezustände

Der Ladungstransfer ohne äusseres Feld erfolgt über Interfacezustände (N_I). Im Experiment sind keine Anzeichen zu erkennen, dass alle Zustände aufgefüllt werden. Aus dem grössten J_{Eo} können wir deshalb nur eine untere Grenze für N_I angeben. Bei bekanntem A_p [m^2] und n_t [s^{-1}] wird die Oberflächenladung:

$$\sigma = J_{Eo} / A_p \cdot n_t \left[\frac{A \cdot s}{m^2} \right].$$

Die Zahl der besetzten Zustände ist σ/q_0 und damit

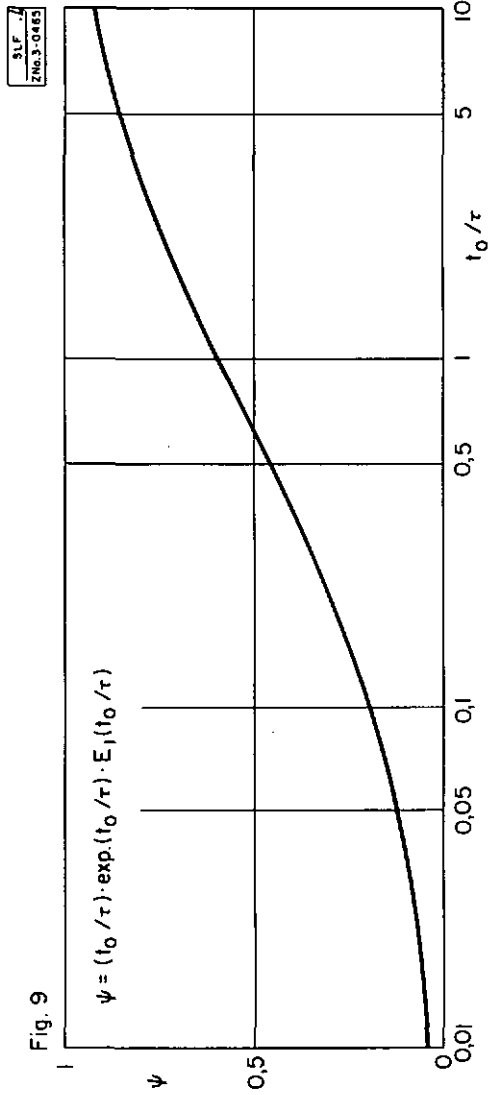
$$N_I \geq \sigma/q_0 \approx 10^{16} \text{ m}^{-2}$$

$$(A_P = 16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2, n_t = 10^5 \text{ s}^{-1}, J_{E0} = 3 \text{ nA}). \quad (6.1.)$$

Ueber elektronische Oberflächenzustände liegen bis anhin noch keine Angaben für Eis vor, weshalb wir den Wert mit denen von Halbleitern und Isolatoren vergleichen wollen. Bei Many et al. (1971, p.358,361) finden wir als untere Grenze 10^{17} m^{-2} für Halbleiter. Aus Experimenten über die Ladungstrennung von Isolatoren im Kontakt mit Metallen berechnet sich die Grössenordnung der unteren Grenze zu etwa 10^{14} m^{-2} (Donald 1968, Cunningham 1970, Hood III 1970). Damit dürfte der gefundene Wert für Eis durchaus realistisch sein.

6.2. Ladungstrennung im elektrostatischen Gleichgewicht

Die Ladung auf dem stossenden Teilchen im äusseren Feld lässt sich mit Hilfe der Elektrostatik berechnen, wenn die Kontaktzeit genügend lang ist (Davis, 1964). Das System Ebene-Kugel ist dann im Gleichgewicht mit dem äusseren Feld. Zur Abschätzung dieses Feldes betrachten wir der Einfachheit halber eine Kugel mit einem Radius von 2,5 mm (=Radius des Probezylinders). Das Feld in V/m ist dann gleich $650 V_E$ (wobei V_E in Volt zu nehmen ist) und die statische Aufladung einer Eiskugel von 10^{-5} m Radius ist $1,3 \cdot 10^{-17} V_E$ (in As), d.h. mit $V_E = 16 \text{ kV} \cdot 2 \cdot 10^{-13} \text{ As}$. Die gemessene ausgetauschte Ladung pro Eispartikel beträgt aber maximal $5 \cdot 10^{-14} \text{ As}$, d.h. es wird höchstens 25 % der Raumladung durch die chemische Reaktion ausgeglichen.



6.3. Einfluss der Relaxationszeit der Eisladungsträger

Bei der Annäherung der Eiskugel an die Metallprobe sieht diese ein zeitlich variables Feld. Um das Gleichgewicht der Eisladungsträger in diesem Feld abzuschützen, nehmen wir an, dass wir die Relaxation mit einer einzigen Zeitkonstanten ($\tau = 1$) beschreiben können. Das Feld in der Nähe der Metallprobe sei umgekehrt proportional dem Abstand (Zylinder). Das Eisteilchen betrachten wir als RC-Glied, das an der treibenden Spannung $V = F_E 2r$ ($r = \text{Teilchenradius}$) liegt. Bezeichnen wir mit ϕ die Spannung am Kondensator, so gilt die Differentialgleichung

$$d\phi/dt + \phi = V(t) = V_0/(t_0 - t) \quad (t \leq 0) \quad (6.2)$$

mit $t_0 = \text{Radius des Zylinder/Teilchengeschwindigkeit}$.

Der Stoss des Teilchens mit dem Zylinder erfolgt demnach zur Zeit $t=0$. Weiter ist für $t = -\infty$ $\phi = 0$.

Die Integration der Differentialgleichung (6.2) ergibt (E_1 Exponentialintegral):

$$\begin{aligned} \phi &= V_0 \int_{-\infty}^t \exp[-(t-t')] / (t_0 - t') dt' \\ &= V_0 \exp(t_0 - t) \int_{t_0 - t}^{\infty} \exp(-y) / y dy \\ &= V_0 \exp(t_0 - t) E_1(t_0 - t). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Uns interessiert aber nicht ϕ , sondern nur das Verhältnis $\psi = \phi/V$ womit (6.3) in

$$\psi = (t_0 - t) e^{t_0 - t} E_1(t_0 - t)$$

übergeht.

Beim Stoss ist $t = 0$ zu setzen. Führen wir τ wieder explizit ein, so erhalten wir schliesslich

$$\psi(t = 0) = (t_0/\tau) \exp(t_0/\tau) E_1(t_0/\tau).$$

Bei der Teilchengeschwindigkeit von 10 m/s wird $t_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ s. In Fig. 9 ist der Verlauf der Funktion $\psi(t_0/\tau)$ dargestellt.

Bei -45°C beträgt in reinem Eis die Relaxationszeit τ für die Bjerrumdefekte (DL) 10^{-3} s, für die Ionen $\approx 10^{-1}$ s. Berücksichtigen wir die in dem benützten Eis vorhandenen Verunreinigungen, indem wir die Zeiten um einen Faktor 10 kürzer wählen, so wird

$$\psi_{DL} \approx 0,7 \text{ und } \psi(\text{Ionen}) \lesssim 0,2.$$

Die Ionen fallen deshalb als alleinige Urheber des Ladungsaustausches ausser Betracht. Damit sind wir aber gezwungen anzunehmen, dass die Bjerrumdefekte mit den Metallelektronen chemisch reagieren. Da aber ein Elektronenübergang zur Ionenbildung führt, ergibt sich schlussendlich eine Umwandlung von Bjerrumdefekten in Ionen (v.Hippel, 1971).

Ein weiteres Argument für die Bjerrumdefekte liefert die Eigenkonzentration. Aus den Gleichungen (5.7.), (5.5.), (4.5.), (4.4.) finden wir

$$L/\epsilon = 2kTX/q_o F_E \quad [m].$$

Die experimentellen Bedingungen für $X = 1$ entsprechen $V_E = 10$ kV, $D = 0,1$ /kV und $F_E = 2,5 \cdot 10^6$ V/m.

Damit lässt sich die Debyelänge

$$L/\epsilon = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

und die Ladungsträgerkonzentration

$$n_o \cdot \epsilon = 2,1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

bestimmen.

Im Eis bewirken die majoritären Ladungsträger $\epsilon \approx 3$. Wir erhalten also $n_o = 7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Diese Zahl müssen wir nun mit den bekannten Werten für das Eis vergleichen.

Für reines Eis sind diese bei -45°C :

$$n_o \text{ (Ionen)} = 10^{14} \text{ m}^{-3}, n_o \text{ (Bjerrum)} = 7 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}.$$

Berücksichtigen wir wie oben die Verunreinigungen im benutzten Wasser, so ist n_o (Ionen) sicher kleiner als 10^{16} , womit noch immer ein Defizit von einem Faktor 10^6 vorliegt. Für die Bjerrumdefekte genügt eine Verunreinigung, die eine 10-fache Konzentration liefert.

Dies ist das zweite Argument dafür, dass die Bjerrumdefekte für den Ladungsaustausch verantwortlich sind. Damit ist allerdings die Frage nach dem Verhalten der Ionen, die notwendigerweise entstehen müssen, nicht beantwortet. Für die Ladungstrennung ist diese Frage jedoch von geringer Bedeutung, da jedes entstandene Ion für die entsprechende Ladungstrennung sorgt, da das zugehörige Elektron aus dem Metall stammt.

6.4. Die numerischen Werte von v_s

Der Vollständigkeit halber wollen wir noch den Bereich des Oberflächenpotentials v_s berechnen, der durch den Bereich des äusseren Feldes nach (5.4.) gegeben ist.

$v_s = 2 \operatorname{ArSinh} X$. Mit $D = 10^{-4} \text{ V}^{-1}$ wird für den Bereich von $\pm 16 \text{ kV}$

$$v_s \leq 2,5; \quad v_s q_0 / kT \leq 50 \text{ mV}.$$

Mit diesen Werten gewinnen wir zwar keine weitere Begründung für die Plausibilität der Parameter. Hingegen ist es aufschlussreich, diesen Bereich von v_s mit der Veränderung des Oberflächenpotentials zu vergleichen, die durch die Veränderung der Eisoberfläche erreicht werden kann. Die Differenz zwischen sublimierter und deponierter (mit H_2O) Eisoberfläche beträgt nach unseren Messungen etwa 0,1 Volt. Takahashi (1970) hat durch Deposition von Wasserdampf das Oberflächenpotential um 50 mV verringern können.

6.5. Der Einfluss von w

Im Parameter J_{EO} sind w, d und s die unbekannt Grössen. Nehmen wir einmal an, wir könnten für w die bekannten Werte der Literatur gebrauchen, so erhalten wir eine Abschätzung für den Abstand d .

Mit $J_{EO}/wkT = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ A/eV}$ wird

$$d/\epsilon s = 100 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (0 < s \leq 1).$$

Da über den Rückfluss nichts bekannt ist, kann über den wirklichen Abstand d nur bemerkt werden, dass er in der Größenordnung von 10^{-8} m liegt, also etwa 30 Gitterebenen.

7. Abhängigkeit der Ladungstrennung von der Stoss- geschwindigkeit

Das Hauptgewicht der vorliegenden Arbeit liegt auf dem Modell der Feldabhängigkeit der Ladungstrennung. Nun kennen wir aber auch die Geschwindigkeit aus der Behandlung des Stosses (Kap. 3). Verschiedentlich wurden schon Beobachtungen über die Abhängigkeit der Ladungstrennung von der Stossgeschwindigkeit veröffentlicht (Latham and Miller, 1965). Es soll nun gezeigt werden, dass es mit dem vorliegenden Modell gelingt, die beobachtete Abhängigkeit zu erklären. Dazu müssen wir den Rückstrom als Funktion der Rückstossgeschwindigkeit näher untersuchen.

7.1. Das Modell des Rückstromes

Beim Stoss ist die Kontaktfläche proportional der Stossgeschwindigkeit. Damit ergibt sich zwanglos ein linearer Anteil. Der Rückstrom hängt aber noch von der Rückstossgeschwindigkeit ab (u_r). Für den Fall, dass der Rückstrom nur eine Funktion des Ortes und nicht noch von der Ladung Q_1 oder des Feldes ist, lässt sich dieser als Funktion der Rückstossgeschwindigkeit berechnen.

Der Ladung Q_1 , die bei der Berührung des Eispartikels mit dem Metall ausgetauscht wird, können wir eine Kapazität $C(x)$ und eine Spannung V zuordnen. Analog ordnen wir dem Ladungsübergang $P(x)$ eine Leitfähigkeit $G(x)$ zu. Für die Distanz x gilt:

$$x = u_r t ,$$

mit $t = 0$ für $x = 0$ und $Q = Q_0$.

Die Differenzialgleichung für den Rückstrom lässt sich nun sofort angeben:

$$dQ/dt + \{G(x)/C(x)\} Q = 0$$

bzw.

$$dQ/dx + \{G/u_r C\} Q = 0.$$

Die Integration liefert:

$$Q_\infty/Q_0 = \exp \left\{ -\frac{1}{u_r} \int_0^\infty G(x)/C(x) dx \right\} \quad (7.1.)$$

In der Nähe von $x=0$ ist $C \sim 1/x$ und $G \sim 1/x$, d.h. der Integrand bleibt endlich. Für genügend grosses x verschwindet aber $G(x)$, der Integrand verschwindet, womit das Integral einen endlichen Wert hat.

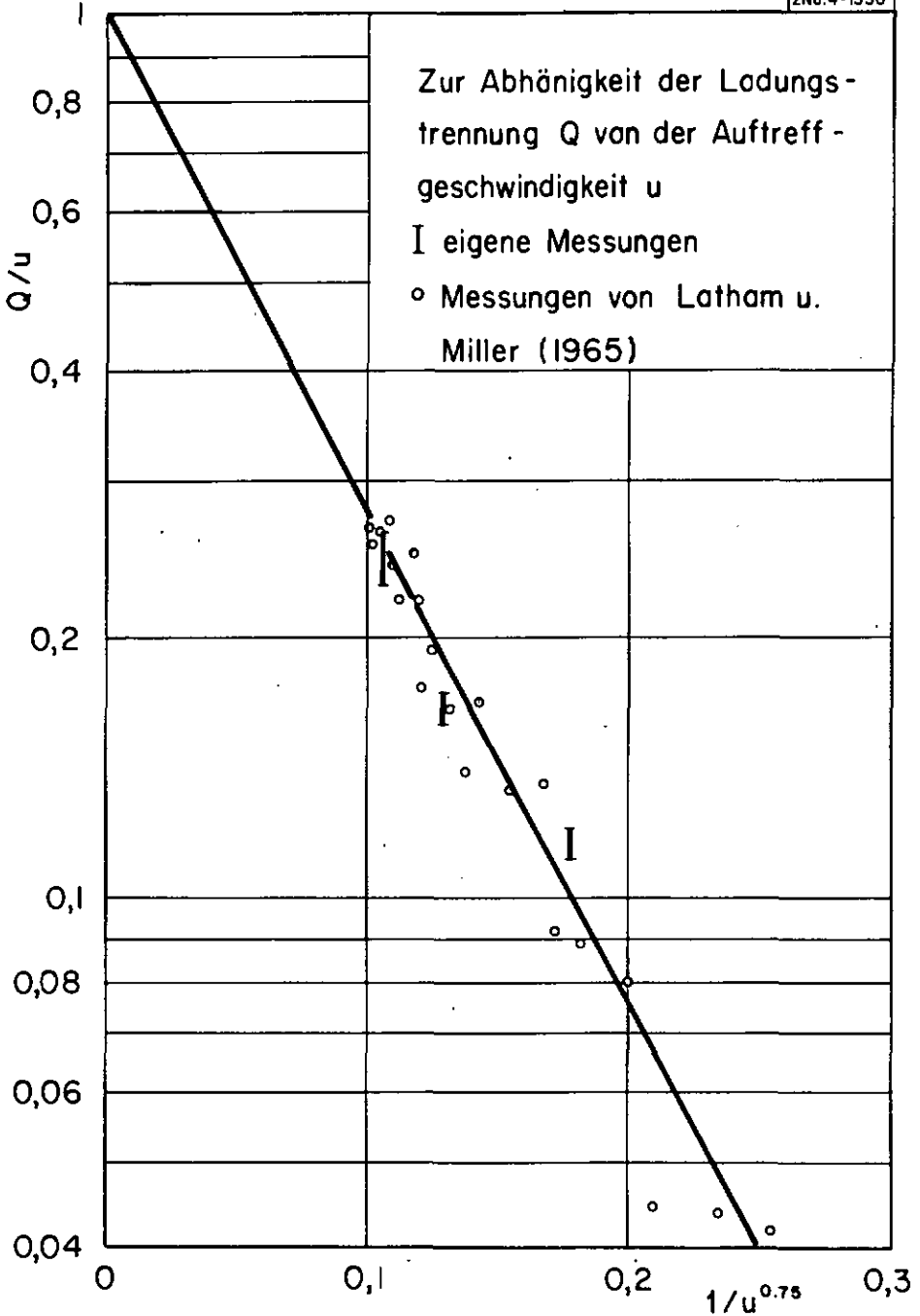
Berücksichtigen wir noch, dass $Q_0 \sim u$, $Q_\infty = Q_1 \sim J_{E_0}$ und $u_r \sim u^{0.75}$ ist so wird (7.1.)

$$Q_1 = c_1 u \exp \{ -(u_r/u)^{0.75} \} \quad (7.2.)$$

mit c_1 und u_r als Parameter.

Fig. 10

SLF
ZNo.4-1330



7.2. Experimente zur u-Abhängigkeit

Die eigenen Messungen bei veränderter Geschwindigkeit sind in Fig. 10 am Beispiel von Blei, zusammen mit den veröffentlichten Messungen von Latham und Miller (1965) dargestellt. Wegen der Form von (7.2.) haben wir für Q/u einen logarithmischen Masstab gewählt und auf der Abszisse $(1/u)^{0.75}$ aufgetragen. Für $u \rightarrow \infty$ muss $Q/u = c = 1$ werden. u_n kann aus der Steigung der Geraden berechnet werden ≈ 33 m/s).

7.2.1. Diskussion der u-Abhängigkeit

Auffallend ist die Uebereinstimmung der eigenen Messungen (Blei-Eis) mit denen von Latham und Miller (1965), wo die Ladung auf einer Eiskugel in einem Strom von Schneekristallen gemessen wurde. Auch lassen sich die Messungen recht gut an das vorgelegte Modell anpassen. Die bis jetzt ungelöste Frage der u-Abhängigkeit lässt sich damit recht zwanglos durch den Anteil des Rückstromes beantworten.

Eine Bemerkung über die getroffenen Annahmen, die in der Herleitung nicht explizit auftreten, soll die Grenzen des Modells noch verdeutlichen. Bereits in 7.1. wurde bemerkt, dass $G(x)$ nicht unbedingt eine reine Ortsfunktion sein muss. Hingegen wurde stillschweigend angenommen, dass die Strömung der stossenden Teilchen um den Zylinder vernachlässigt werden können, d.h. dass alle Teilchen mit der Luftgeschwindigkeit auftreffen würden. Bei der Behandlung des Stosses ist die Stosseschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche definiert, also ein zentraler Stoss. Zerlegen wir u in eine Tangential- und eine Normalkomponente u_s und betrachten u_s als die Geschwindigkeit, die für die Kontaktfläche, Kontaktzeit und Rückstossgeschwindigkeit massgebend ist, so liesse sich zusammen mit der Strömung um den Zylinder die Verteilung von u_s , und damit die Lösung finden. Für alle u_s sind die hergeleiteten Beziehungen gültig. Für den Rückstrom ist dann

allerdings nicht mehr nur u_r , berechnet aus dem zugehörigen u_s zu nehmen, sondern noch um einen Betrag der Tangentialkomponente zu vergrößern, der allerdings für Distanzen zwischen wegfliegendem Teilchen und dem Zylinder, die viel kleiner sind als der Zylinderradius, unbedeutend ist.

Ob allerdings die Durchführung des angeführten Programms eine wirkliche Verbesserung bringt ist zweifelhaft. Bei ungefähr streifendem Teilchen würde die Kontaktfläche sehr klein. Wegen des nun auftretenden Drehmomentes müssen wir annehmen, dass das Teilchen abzurollen beginnt. Dann dürfte die Stossfläche und die Fläche des Ladungsüberganges nicht mehr unbedingt gleich gesetzt werden können. Im einen Fall ist es die Fläche, für welche der Abstand der beiden Oberflächen verschwindet, im andern Fall ist die Fläche durch den Abstand bestimmt, bei dem der Ladungsaustausch verschwindet. Gerade im Fall des streifenden Teilchens, das abrollt, tritt dadurch eine Vergrößerung der Kontaktfläche ein. Zudem wird die Oeffnungsgeschwindigkeit des Kontaktes ebenfalls durch die Abrollbewegung bestimmt: Es tritt eine Kompensation der sonst verschwindenden Kontaktfläche und Trennungsgeschwindigkeit ein. Damit dürfte gezeigt sein, weshalb das Modell des zentralen Stosses trotz der starken Vereinfachung zu einer brauchbaren Beschreibung der Ladungstrennung führt.

8. Schlussbemerkungen

Das vorliegende Modell des Ladungsaustausches von Eis im Kontakt mit einem Metall entstand im Zusammenhang mit dem Stoss eines Eispartikels auf einen Metallzylinder. Dazu haben wir Vorstellungen über die elektrischen Eigenschaften des Eises aber auch Eigenschaften der Metalle benützt. Den Kontakt H_2O -Metall finden wir wohl am häufigsten in der Elektrochemie. Die Vorgänge an Metallelektroden in Elektrolyten

(fest oder flüssig) sind Gegenstand intensiver Forschung. Aber auch zur Messung elektrischer Eigenschaften von Eis werden meist Metallelektroden verwendet. Die Messergebnisse werden dann für das Eisinnere interpretiert und die Elektroden-effekte nur zur möglichen Erklärung von allzu grossen Abweichungen herangezogen. Die vorliegenden Experimente, zusammen mit dem vorgeschlagenen Modell, geben einen Ansatzpunkt, den Elektrodenprozess zu berücksichtigen und möglicherweise das Verhalten der Ionen- und Bjerrumdefekte zu untersuchen. Die dem Experiment anhaftenden Mängel müssen im Zusammenhang mit der ursprünglichen Zielsetzung beurteilt werden, bei der es nicht im geringsten darum ging, ein Modell des Ladungsüberganges Eis-Metall zu finden. Es wäre wünschenswert, Kontaktfläche und Kontaktzeit frei wählen zu können, ebenso die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen und die Aufenthaltszeit der Stosspartner im elektrischen Feld um Grössenordnungen zu variieren.

Zum Abschluss wollen wir doch noch prüfen, welche Beziehungen zur ursprünglichen Fragestellung übrig blieben. Für die Ladungstrennung in Gewitterwolken darf wohl eines als gesichert gelten: Sind Wolkenteilchen für die Ladungstrennung verantwortlich, so müssen die kleinen gegenüber den grossen positiv geladen sein, denn ein Cumulus nimbus ist in seinem obersten Teil stets positiv geladen. Im Hinblick auf unser Modell heisst dies, dass zwischen den grossen und kleinen Teilchen eine entsprechende Kontaktpotentialdifferenz vorhanden sein muss, die auf deren Oberflächeneigenschaften zurückzuführen sein müsste. Dabei ist zu beachten, dass in einer unterkühlten Eis-Wasserwolke die Oberfläche der festen Wolkenteilchen durch Wasseranlagerung modifiziert werden kann. Zudem bewirken Temperaturdifferenzen zwischen den Teilchen und der Luft (unter Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit) Sublimation und Deposition von Wassermolekülen. Dass diese beiden Vorgänge die Ladungstrennung beeinflussen, wurde bereits früher erwähnt und zeigt, dass die Oberfläche der Teilchen

in den beiden Fällen verschieden sein muss. Aber immer müssen wir uns vor Auge halten, dass die in unseren Experimenten beobachtete Ladungstrennung sich auf die frisch gebildeten Eiskristalle bezieht, deren (unbekannte!) Oberflächeneigenschaft in unserem Fall reproduzierbar und deshalb als Bezugspunkt gewählt werden kann.

Literaturverzeichnis

- Baker G.C., Gardner A.W. und Sammon D.C. 1966
Photocurrents produced by ultraviolet irradiation
of mercury electrodes.
J.Electrochem.Soc. 113, 1182-1197
- Cunningham R.G. und Hood III H.P. 1970
The relation between contact charging and surface
potential differences
J.of Colloid and Interface Science 32, 373-376
- Davies D.K. 1969
Charge generation on dielectric surface
Brit.J.Appl.Phys. (J.Phys.D.),ser.2,2, 1533-1537
- Davis M.H. 1964
Two charged spherical conductors in a uniform
electric field forces and field strength
Quart.J.Mech.and Appl.Math. 17, 499-511
- Davison S.G. and Levine J.D. 1970
Surface states. In Solid state physics vol.25,
1-149 Academic Press, New York and London
- Donald D.K. 1968
Contact electrification and its relevance to
electrets
J.Electrochem.Soc. 115, No. 3, 270-272
- Fletcher N.H. 1970
The chemical physics of ice
Cambridge Monographs on Physics, Cambridge
University Press

Gränicher H. 1963

Properties and Lattice imperfections of ice crystals
and the behaviour of H₂O-HF solid solutions.

Phys.kondens.Materie 1, 1-12

v.Hippel, A. 1971

Transfer of protons through "pure" ice I_h single
crystals. II. Molecular models for polarization
and conduction.

J.Chem.Phys. 54, no.1, 145-149

Hladik J. 1973

Physics of electrolytes vol. 2

Academic Press, London-New York

Hood III H.P. und Cunningham R.G. 1970

A new method of measuring contact electrification
characteristics of materials

J.of Colloid and Interface Science 32, no. 3,
444-448

Inculet I.I. 1972

Static electrification of dielectrics and at
materials Interfaces.

Buch: Electrostatics and its Application, 86-114
A.D. Moore, Editor. John Wiley & Sons, New York
1973

Jaccard Claude 1959

Etude théoretique et expérimentale des propriétés
électriques de la glace.

Helv.Phys.Acta 32, 89-128

Langmuir I. 1945

Mathematical investigation of water-droplets
trajectories.

The collected work of Irving Langmuir 10, 348-393

- Latham J. und Miller A.H. 1965
The role of ice specimen geometry and impact velocity
in the Reynold-Brook theory of thunderstorm electri-
fication
J.Atm.Sci. 22, no. 5, 505-508
- List Roland 1966
A hail tunnel with pressure control
J.Atm.Sci 23, 61-66
- Many A., Goldstein Y. and Grover N.B. 1971
Semiconductor surfaces
North Holland Publishing Company, Amsterdam-London
2nd printing
- Nilsson G. 1972
Localized excess electrons in water and ice. An
ice cavity model for the localized electron and
the microscopic relaxation time
The J.of Chem.Phys. 56, no.7, 3427-3434
- Pikaev A.K. 1971
The solvated electron in radiation chemistry
Israel Programm for Scientific Translations,
Jerusalem
- Tabor D. 1951
The hardness of metals
Monographs on the physics and chemistry of materials
Oxford at Clarendon Press
- Takahashi, Tsutomu 1970
Electric surface potential of growing ice crystals
J.Atm.Sci. 27, 453-462

Yeager Danny, McKay Vincent und Segal G.A. 1974

Assignments in the electronic spectrum of water

The J.of Chem.Phys. 61, no. 3, 755-758

Verdankungen

Meinen Referenten Prof. Dr. C. Jaccard, Professor am physikalischen Institut der Universität Neuchâtel, und Prof. M. de Quervain, Professor an der Eidg. Technischen Hochschule Zürich und Direktor des Eidg. Institutes für Schnee- und Lawinenforschung, danke ich für ihre grosszügige Unterstützung, ihre Ratschläge und ihre Arbeit. Verschiedenen Institutsangehörigen bin ich zu Dank verpflichtet, insbesondere den Herren Dr. A. Aufdermaur für seine Mithilfe im Anfangsstadium dieser Arbeit, R. Lüthi und J. von Niederhäusern für die Anfertigung der Apparaturen und Zeichnungen und Frl. D. Soller für die Schreibearbeit.

Ebenso darf ich an dieser Stelle die finanzielle Unterstützung durch den Schweiz. Nationalfond und die Schweiz. Hagelversicherungsgesellschaft erwähnen.

Lebenslauf

Ich, Othmar Buser, wurde am 28. Juli 1932 als Bürger von Basel in Basel geboren. Die Grundschule besuchte ich in Zürich, wo ich auch meine Handwerkerlehre als Elektromechaniker in den Reparaturwerkstätten der SBB im Herbst 1952 abschloss. Während meiner späteren beruflichen Tätigkeit begann ich 1955 mit dem Vorbereitungskurs eines Ferngymnasiums für die Maturitätsprüfung. Im Frühjahr 1957 erwarb ich das eidg. Maturitätszeugnis Typus C. Im Herbst des gleichen Jahres schrieb ich mich an der Universität Zürich mit Studienrichtung Experimentalphysik ein, wo ich im Frühling 1965 das Diplom in Experimentalphysik erhielt. Seither bin ich am Eidg. Institut für Schnee- und Lawinenforschung tätig, wo auch diese Arbeit entstand, die bis zum Frühling 1972 vom Nationalfond unterstützt wurde.