

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
дубна

Г 704 —

P17-87-669

Н.И.Горский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ δ -ДЛИН ТОЛМЕНА ЖИДКОСТЕЙ

Направлено в журнал
"Zeitschrift für Physikalische Chemie"

1987

Введение

δ -величина, введенная Толменом /1/ и по определению равна разности радиусов эквимолекулярной разделяющей поверхности R_3 и поверхности натяжения R_s

$$\delta = R_3 - R_s \quad , \quad (1)$$

является центральным параметром в термодинамике искривленных межфаз Гиббса-Толмена /2/. Как хорошо известно, согласно этой теории поверхностное натяжение σ капель в зависимости от их радиуса R_s в первом приближении определяется только длиной Толмена δ как

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{R_s} \right) , \quad (2)$$

σ_∞ - поверхностное натяжение плоской поверхности жидкости. В силу этой значимости δ -длин Толмена были предприняты значительные усилия по их определению. Достаточно сказать, что только выяснению δ -величины жидкого Ag вблизи тройной точки посвящено около десятка работ /3-9/. Накопленный в этих многочисленных исследованиях материал привел к представлению о положительных значениях δ -длин ($\delta > 0$) и их соразмерности межмолекулярным расстояниям d в жидкостях: $\delta \approx d$ /3-11/.

В последнее время появился, однако, ряд работ, указывающих на более сложную природу этих величин. Так, Феллсом, Скривеном и Дэвисом /12/ была выявлена строгая зависимость δ от радиуса поверхности натяжения R_s . Причем, согласно их расчетам, при $R_s \geq 8d$ длина δ практически равна нулю. Но по мере уменьшения R_s она быстро возрастает, и при малых значениях R_s обе величины уже сопоставимы друг с другом.

К таким же выводам о зависимости δ от R_s приводят и компьютерные эксперименты с леннард-ジョンсовыми жидкостями методом молекулярной динамики в термодинамическом приближении /13/. Полученные при этом данные показывают, что при уменьшении R_s от $5,85d$ до $1,79d$ δ -длина увеличивается с $0,27d$ до $0,63d$. Здесь следует, однако, отметить, что в этих же расчетах, но в механическом приближении определения тензора давления, полученные δ -значения уже не дают оснований для выводов о тесной связи этих величин с размерами капель. С другой же стороны, расчеты методом среднего поля /14/ в термодинамическом

приближении также указывают на наличие строгой зависимости δ -длин от размеров капель. Так было установлено, что при увеличении общего числа частиц в системе со 100 до 1816 δ -длина уменьшается с $0,74 d \pm 0,0002 d$ до $0,07 d \pm 0,12 d$. Из этого сильного уменьшения величины длины Толмена с увеличением радиуса капель, однако, было бы преждевременным сделать вывод о равенстве нулю δ -длины при больших R . Дело в том, что, как это уже и видно из ошибок приведенных величин, при увеличении общего числа частиц в системе резко уменьшается надежность определения длины Толмена.

Наряду с этими работами были опубликованы также и исследования с прямо противоположными выводами. Так, Хемингуэй, Гендерсон и Рулинсон /15/ нашли, что δ -длины Толмена для капель почти что не зависят от их размеров, отрицательны и равны $\delta \approx -0,4d$. Более сложная зависимость δ от R_s была установлена в работе /16/. Согласно полученным авторами данным, δ -длина для больших капель отрицательна и уменьшается по абсолютной величине по мере уменьшения размеров капель. При R_s , равном $\approx 25\text{Å} - 27\text{Å}$, δ меняет свой знак на противоположный, т.е. становится положительной величиной и затем уже растет с уменьшением R_s .

Из проведенного здесь краткого рассмотрения новейших литературных данных по δ -длинам Толмена жидкостей можно сделать вывод о том, что, несмотря на большие усилия и значительный накопленный материал, в настоящее время еще не приходится говорить о наличии общеизвестного, установленного мнения о δ -длинах этого агрегатного состояния вещества. Опубликованные результаты часто противоречивы и имеется еще много открытых вопросов. Это состояние дел на сегодня отражает недостаточность чисто теоретических подходов для решения вопроса о δ -длинах жидкостей. Ряд трудностей, присущих еще в настоящее время теоретическим методам определения этих величин, как то: задание адекватного межчастичного потенциала взаимодействия и в особенности выбор обоснованного градиента плотности заранее негомогенной капли, часто подрывают математическую строгость подходов, ослабляют категоричность получаемых при этом выводов и не дают полной уверенности в их количественной, а иногда даже и качественной достоверности. В этой ситуации, наверно, нельзя надеяться на решение этой проблемы чисто теоретическим путем. Необходимы еще отсутствующие в настоящее время экспериментальные методы их определения.

В данной работе рассматриваются возможности оценок δ -величин Толмена из экспериментальных термодинамических характеристик жидкостей, зависимости поверхностного натяжения от давления и избыточных термодинамических величин.

Выход основного уравнения

Как известно, общая зависимость поверхностного натяжения от внешнего давления теоретически еще не выявлена /17/. Из-за отсутствия пригодных экспериментальных методов изучения не найдено и эмпирических закономерностей между σ и p . Для нахождения функциональной зависимости между этими двумя параметрами мы будем исходить из установленной нами ранее связи /18/ между температурой тройной точки вещества T_m и поверхностным натяжением равновесной жидкости:

$$\frac{n}{x} RT_m = \sigma V^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (3)$$

n – число степеней свободы молекулы, возбуждаемых при плавлении, R – универсальная газовая постоянная, V – мольный объем жидкости, N_A – число Авогадро.

Как было показано /18/, это уравнение связывает входящие в него величины с точностью их экспериментального определения. Кроме того, оно удовлетворяет и фундаментальному принципу плавления Линдемана (см. приложение). Для зависимости температуры плавления от давления, исходя из (3), можно записать

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m}{\sigma} \frac{d\sigma}{dp} + \frac{2}{3} \frac{T_m}{V} \frac{dV}{dp}. \quad (4)$$

Согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m (V_2 - V_1)}{\Delta H}, \quad (5)$$

V_2 и V_1 – мольные объемы жидкости и твердого тела, ΔH – энтальпия плавления вещества в тройной точке, заменим левую часть в (4) и после введения коэффициента скимаемости x , по определению равного

$$x = - \frac{dV}{V dp}, \quad (6)$$

преобразуем его в выражение для зависимости поверхностного натяжения от давления как

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{\sigma (V_2 - V_1)}{\Delta H} + \frac{2}{3} \sigma x. \quad (7)$$

Перепишем (7) относительно переменных σ и p :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3} x \right) dp, \quad (8)$$

и проинтегрируем (8) в пределах поверхностных натяжений σ_2 и σ_1 и соответствующих им давлений p_2 и p_1 . В результате получим

$$\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3} \chi \right) (P_2 - P_1). \quad (9)$$

Следовательно, поверхностное натяжение должно зависеть от приложенного внешнего давления по экспоненциальному закону:

$$\sigma_2 = \sigma_1 e^{\left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3} \chi \right) (P_2 - P_1)}. \quad (10)$$

Опираясь на это соотношение, выясним теперь проявление кривизны в поверхностном натяжении. Для плоской поверхности по определению справедливо: $\sigma_1 = \sigma_\infty$ и $P_1 = 0$.

Для искривленной, напротив, $\sigma_2 = \sigma$ и $P_2 = p$. Давление p , как известно, в этом случае определяется законом Лапласа-Линга:

$$p = \frac{2\sigma}{R_s}. \quad (II)$$

Подставив эти соотношения в (10), найдем для искомой зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны

$$\sigma = \sigma_\infty e^{-2\left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} + \frac{2}{3} \chi\right) \frac{\sigma}{R_s}}. \quad (12)$$

Знак минус в показателе экспонента появляется из-за отличия знака лапласового давления от внешнего гидростатического.

Чтобы получить искомое выражение для длины Толмена, разложим (12) в ряд и в пределе малых значений экспонциального множителя ограничимся двумя первыми членами разложения. В результате получим

$$\sigma = \sigma_\infty \left[1 - 2 \left(\frac{V_2 - V_1}{\Delta H} \sigma + \frac{2}{3} \chi \sigma \right) \frac{1}{R_s} \right]. \quad (13)$$

Из его сопоставления с (2) найдем искомое уравнение для длины Толмена

$$\delta = \frac{\sigma(V_2 - V_1)}{\Delta H} + \frac{2}{3} \sigma \chi. \quad (14)$$

Как видно, полученное выражение определяет δ -длину Толмена через термодинамические характеристики веществ, известные в настоящее время для большинства жидкостей, что и делает ее легкодоступной.

В табл. I приведены рассчитанные по уравнению (14) δ -длины ряда жидкостей.

Таблица I. δ -длины Толмена жидкостей в их тройных точках

Жидкость	T_m К /19/	σ МН /20/	$V_2 - V_1$ моль /19/	ΔH Дж /19/	$\frac{\sigma(V_2 - V_1)}{\Delta H}$ нм /21/	$10^{12} \chi$ $\frac{m^2}{N}$	$\frac{2}{3} \sigma \chi$ нм /21/	δ нм
Ne	24.54	5.87	2.15	335.4	0.038	409/24/	0.016	0.054
Ar	83.78	13.1	3.53	1175.7	0.040	204/25/	0.018	0.058
Kr	115.95	16.3	4.48	1635.9	0.045	167*/26/	0.019	0.064
Xe	161.36	18.7	5.60	2296.6	0.046	160*/27/	0.021	0.067
CCl ₄	250.4	30.77*/22/	3.97	2416.7	0.050	78.4	0.016	0.066
C ₆ H ₆	278.5	31.0*/23/	II.00	983I	0.035	84.0*	0.017	0.052

* Экстраполированные значения.

Дискуссия

δ -значения табл. I, в среднем равные $\approx 0,15 \text{ } \delta$, сопоставимы с теоретическими оценками этих величин, выполненных Толменом $\delta \approx 0,25 \text{ } \delta - 0,6 \text{ } \delta^{1/28}$, Ирвингом и Кирквидом $\delta = 1/3 \text{ } \delta^{1/29}$, а также Харасимой $\delta = \frac{5}{9} \text{ } \delta^{1/30}$. Более однозначно, однако, их можно охарактеризовать по результатам машинных экспериментов Нисхиока/31/, исходя из данных изучения кластеров Ar вблизи тройной точки методом Монте-Карло, вывел для зависимости поверхностного натяжения кластеров от числа входящих в них атомов N уравнение типа

$$\sigma = \sigma_\infty (1 - 0,67 N^{-1/3} + 5,56 N^{-2/3} \dots). \quad (15)$$

Для этой же зависимости Вангом/8/ было получено несколько отличное выражение

$$\sigma = \sigma_\infty (1 - 2,68 N^{-1/3} + 5,38 N^{-2/3} \dots). \quad (16)$$

При выводе этого равенства в основу было положено известное уравнение Гиббса-Толмена-Кёнига-Барффа. Причем для δ -параметра использовалась величина, равная 0,3 нм, теоретически вычисленная самим автором.

Уравнение (12) при учете первых трех членов разложения с установленной здесь δ -длиной, равной 0,058 нм (табл. I), и плотностью Ar в тройной точке $\rho = 0,02125 \text{ } \text{Å}^{-3}/8/$ приводит к зависимости вида

$$\sigma = \sigma_{\infty} (1 - 0.52 N^{-1/3} + 0.134 N^{-2/3} \dots) \quad (I7)$$

В табл.2 сопоставлены рассчитанные по этим трем уравнениям σ/σ_{∞} значения в зависимости от величины кластеров.

Таблица 2. Относительные величины поверхностных натяжений кластеров

N	R нм	σ/σ_{∞}		
		(I5)	(I7)	(I6)
10^4	4.8	0.981	0.976	0.887
10^6	22.4	0.994	0.995	0.974
10^8	48.3	0.999	0.998	0.994
10^{10}	482.5	1.000	1.000	0.999

Как видно, наиболее сопоставимы с данными метода Монте-Карло результаты с $\delta = 0.058$ нм.

Рассмотрим теперь возможности прямого экспериментального определения δ -длин Толмена. Из уравнений (I4) и (7) видно, что изменение поверхностного натяжения с давлением непосредственно равно длине Толмена:

$$\frac{d\sigma}{dp} = \delta. \quad (I8)$$

Следует заметить, что это уравнение было выведено Хиллом /32/ из строгих термодинамических представлений более 30 лет тому назад. Однако, несмотря на это, на его основе не было создано экспериментального метода определения δ -длин из простого изучения зависимости поверхностного натяжения с давлением. Просмотр соответствующих экспериментальных работ объясняет этот факт. Дело в том, что в такого рода экспериментах необходимое давление создается сжатыми газами, такими, как CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} /33/. Однако, как хорошо известно, все газы в той или иной мере, тем более при повышенных давлениях, растворяются в жидкостях. Это растворение сопровождается сильным изменением поверхностного натяжения, которое во много раз превосходит эффект чистого гидростатического сжатия σ . Установление в этих условиях гидростатической доли изменения σ — очень трудная и до настоящего времени не решенная задача. Использование малорастворимых инертных газов, например He , как показывает опыт, существенно улучшает экспериментальную ситуацию. В этом случае уже нет никакого уменьшения поверхностного натяжения с давлением /34/, типичного по-

ведения при применении всех других газов. Однако и здесь не исключено, что при тех высоких давлениях, при которых экспериментально ощутимым станет проявление гидростатического эффекта в поверхностном натяжении, растворимостью или же адсорбцией He также нельзя уже будет пренебречь. Поэтому в настоящее время более перспективным кажется другой путь экспериментального определения δ -длин.

Недавно было показано /35/, что дифференциал поверхностного натяжения по давлению можно установить из избыточных величин объема V_{ex} и свободной энергии G_{ex} по уравнению

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{\sigma V_{ex}}{G_{ex}} + \frac{\lambda}{3} \sigma \chi. \quad (I9)$$

Бросается в глаза изоструктурность этого уравнения с (7). Исходя из этого выражения с учетом (I8) для длины Толмена, имеем

$$-\delta = \frac{\sigma V_{ex}}{G_{ex}} + \frac{\lambda}{3} \sigma \chi. \quad (20)$$

Знак минус при δ , как и в (I2), появляется из-за отличия знаков внешнего давления и лапласового.

Избыточные термодинамические величины веществ являются следствием кривизны разделяющей поверхности. В principle они в настоящее время экспериментально доступны. Тем самым возникает реальная возможность определения δ -длин жидкостей на их основе.

Лайендеккером и Хантером /35/ были оценены избыточные величины V_{ex} и G_{ex} для H_2O в широком диапазоне температур как для нормальной, так и переохлажденной области. Исходя из этих данных, мы подсчитали, согласно уравнению (20), δ -длины Толмена H_2O по обе стороны от тройной точки. Полученные при этом результаты приведены на рис. I.

Интересен ход установленной $\delta(t)$ -зависимости. Как видно, в тройной точке δ -длина Толмена воды обладает минимальной абсолютной величиной. По мере же понижения и повышения температуры её абсолютные значения сильно нарастают. Особенно значителен этот рост в переохлаждённой области. Создаётся впечатление, что в окрестностях температуры порядка $t \approx -40^\circ C$ имеется особенность типа "лямбда-аномалия".

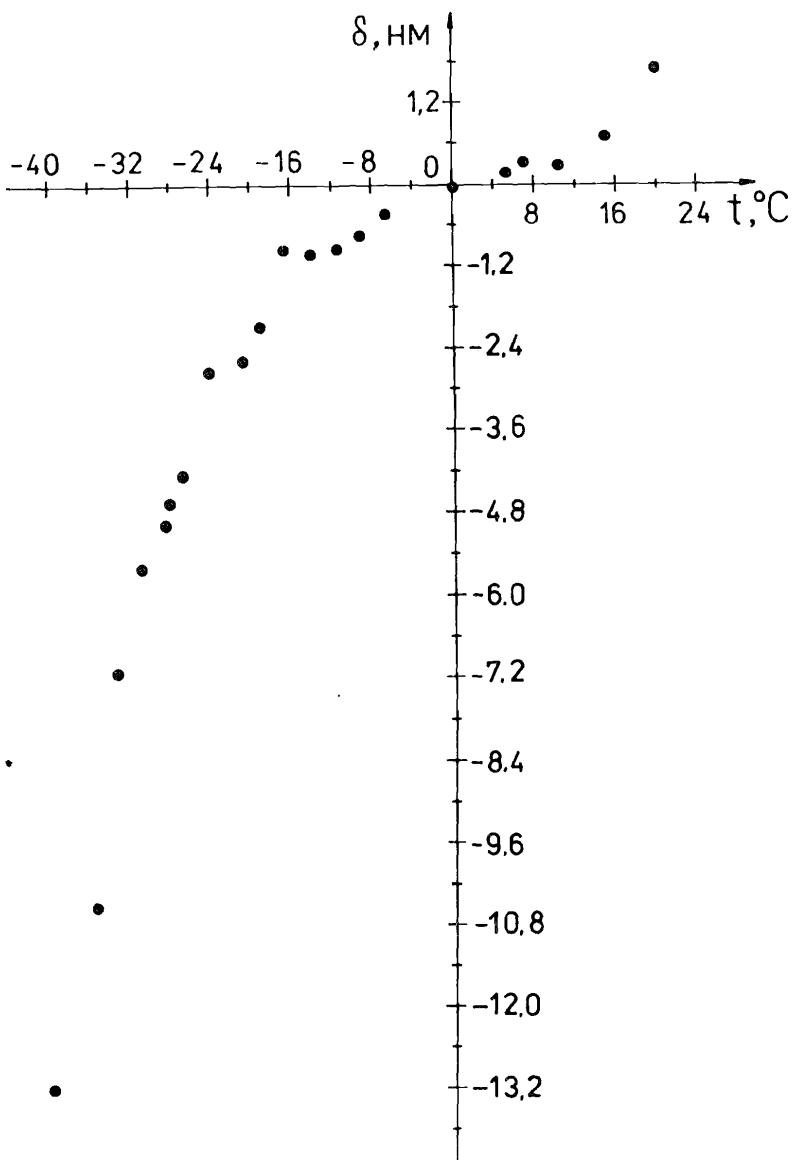


Рис. I. δ -длины Толмена H_2O в зависимости от температуры.

Приложение

Покажем, что уравнение (3), положенное в основу проведенного здесь рассмотрения, соответствует фундаментальному критерию плавления Линдемана /36/. Критерий Линдемана утверждает, что в точке плавления вещества отношение средней амплитуды колебаний атомов к их межатомному расстоянию есть величина постоянная

$$L = \frac{(\bar{d}^2)^{1/2}}{\bar{d}} = \text{const.}$$

Многочисленные экспериментальные проверки показали, что этот критерий выполняется для большого класса веществ в широком диапазоне давлений, вплоть до десятков тысяч атмосфер /37/. На обширном экспериментальном материале было установлено, что параметр L слабо зависит от природы твердого состояния и равен $\approx 0,11$ /38/. Переход в жидкое состояние, согласно результатам изучения кластеров Ar , Kr и Xe методом Монте-Карло /39/, сопровождается удвоением L в точке плавления. Об этом говорят и прямые экспериментальные определения параметра Линдемана. Так, Прохоренко и Фишер /40, 41/, а также Фишер /42/ из ширины первого пика функции радиального распределения жидкостей нашли для этого критерия величину, равную $\approx 0,25$.

Оценим величину L жидкого агрегатного состояния на основе уравнения (3). Для одного атома это уравнение примет вид

$$\frac{n}{2} k_B T_m = \sigma \left(\frac{V}{N_A} \right)^{2/3}, \quad (21)$$

k_B – константа Больцмана.

Сделав замену согласно

$$\left(\frac{V}{N_A} \right)^{2/3} = d^2, \quad (22)$$

получим

$$\frac{n}{2} k_B T_m = d^2 \sigma, \quad (23)$$

d – межчастичное расстояние в жидкостях.

Разделим теперь обе части этого равенства на 6 и запишем в форме

$$\frac{k_B T_m}{12\sigma} = \frac{d^2}{6n}. \quad (24)$$

Можно показать, что левая часть полученного выражения есть не что иное, как среднеквадратичная величина \bar{d}^2 флюктуации межмолекулярного расстояния d . Действительно, как было установлено /43, 44/, свободная энергия неассоциированных жидкостей F довольно точно

аппроксимируется выражением

$$F = 6\sigma V^{2/3} N_A^{1/3}. \quad (25)$$

В расчете на одну частицу жидкости с учетом замены (22) получаем

$$f = 6\sigma d^2. \quad (26)$$

Из этого выражения согласно фундаментальному закону флуктуационных величин

$$\overline{d^2} = \frac{k_B T}{d^2 f / d(d)^2} \quad (27)$$

найдем для среднеквадратичной флуктуации межмолекулярного расстояния

$$\overline{d^2} = \frac{k_B T_m}{12\sigma}. \quad (28)$$

Из уравнений (24) и (28) для относительной среднеквадратичной флуктуации межмолекулярного расстояния можно записать

$$\frac{(\overline{d^2})^{1/2}}{d} = \left(\frac{1}{6n} \right)^{1/2}. \quad (29)$$

Как было установлено, для атомарных жидкостей число степеней свободы, возбуждаемых при плавлении, равно 3/18. Отсюда, исходя из (29), найдем для параметра Линдемана величину, равную 0,236. Эта величина, как видно, хорошо согласуется как с экспериментальными, так и численными методами ее определения.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность д-ру Ю.М.Останевичу за ряд замечаний и профессору д-ру Ю.Леонхардту (ЦИМИР, Лейпциг) за интерес к работе.

Литература

1. R.C.Tolman, J.Chem.Phys. 17, 333 (1949).
2. S.Ono, S.Kondo, "Handbuch der Physik", S.Flügge, Springer, Berlin, 1960, vol. 10.
3. J.G.Kirkwood, F.P.Buff, J.Chem.Phys. 17, 338 (1949)
4. T.L.Hill, J.Chem.Phys. 20, 141 (1952).
5. I.W.Plesner, O.Platz, J.Chem.Phys. 48, 5361 (1968).
6. S.Toxvaerd, Mol.Phys. 26, 91 (1973).
7. M.Rao, B.J.Berne, Mod.Phys. 37, 455 (1979).

8. Y.H.Uang, Phys.Rev. A 22, 758 (1980)
9. Г.В.Ермаков, Н.М.Семенова. "Фазовые превращения и неравновесные процессы", АН СССР, УНЦ, Свердловск, 1980.
10. D.S.Choi, M.S.Jhon, H.Eyring, J.Chem.Phys. 53, 2608 (1970).
11. W.S.Ahn, M.S.Jhon, H.Park, S.Chang, J.Colloid Interface Sci., 38, 605 (1972).
12. A.H.Falls, L.E.Scriven, H.T. Davis, J.Chem.Phys. 75, 3986 (1981).
13. S.M.Thompson, K.E. Gubbins, J.P.R.B. Walton, R.A.R.Chantry, J.S.Rowlinson J.Chem.Phys. 81, 530 (1984).
14. D.J.Lee, M.M.Telo da Gama, K.E.Gubbins. J.Chem.Phys. 85, 490 (1986).
15. S.J.Hemingway, J.R.Henderson, J.S.Rowlinson, Faraday Symp., London, R.Soc.Chem., 16, 33 (1982).
16. R.Guermeur, F.Biquard, C.Jacolin. J.Chem.Phys. 82, 2040 (1985).
17. А.И.Русанов "Фазовые равновесия и поверхностные явления", Л.отд.: Химия, 1967.
18. N.Gorski, Isotopenpraxis, 20, 217 (1984).
19. E.A.Moelwyn-Hughes, Physikalische Chemie, Georg-Thieme, Stuttgart, 1970.
20. F.P.Buff, R.A.Lovett "Simple Dense Fluids", M.L.Frisch, R.A.Salsburg, Academic Press, New York, 1968.
21. Handbook of Chemistry and Physics, 57th Edition, 1976-1977, CRC-Press.
22. W.Ramsay, J.Shields, Phil.Trans. 184, 647 (1893).
23. К.М.Муратов. ЖФХ, 8, 2088 (1980).
24. D.G.Naughte. J.Chem.Phys. 56, 5730 (1972).
25. J.S.Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, London, Butterworts, 1959.
26. W.B.Streett, L.A.K.Staveley, J.Chem.Phys. 55, 2495 (1971).
27. W.B.Streett, L.S.Sagan, L.A.K.Staveley, J.Chem.Thermodyn. 5, 633 (1973).
28. R.C.Tolman, J.Chem.Phys. 17, 118 (1949).
29. J.H.Irving, J.G.Kirkwood. J.Chem. Phys. 18, 817 (1950).
30. A.Harashima, Adv.Chem.Phys. 1, 203 (1958).
31. K.Nishioka, Phys.Rev., A 16, 2143 (1977).
32. T.L.Hill, J.Phys.Chem. 56, 526 (1952).

33. C.Iho, D.Nealon, S.Shogbola, A.D.King, J.Colloid.Interface Sci. 65, 141 (1978).
34. E.J.Slowinski, E.E.Gates, C.E.Waring, J.Phys.Chem., 61, 808 (1957).
35. J.V.Leyendekkers, R.J.Hunter, J.Chem.Phys. 82, 1447 (1985).
36. F.A.Lindemann, Phys.Zs., 11, 609 (1910).
37. С.М.Стишов. УФХ, 96, 467 (1968), II4, 3 (1974).
38. J.J.Gilvarry, Phys.Rev., 103, 1700 (1956).
39. J.B.Kaelberer, R.D.Etters, J.Chem.Phys. 66, 3233 (1977).
40. В.К.Прохоренко, И.З.Фишер. ЖФХ, 31, 2145 (1957).
41. В.К.Прохоренко, И.З.Фишер. ЖФХ, 33, 1852 (1959).
42. I.Z.Fischer, "Statistical Theory of Liquids" University of Chicago Press, Chicago, 1964.
43. N.Gorski, ZfI-Mitt 52, 39 (1982).
44. N.Gorski, Isotopenpraxis, 19, 196 (1983).

Горский Н.И.
Определение δ -длин Толмена жидкостей

P17-87-669

Определен δ -параметр Толмена через термодинамические характеристики жидкостей. Рассмотрены экспериментальные возможности нахождения δ -длин. Оценены δ -длины H_2O в температурном интервале $-40 \div +20$ С из избыточных термодинамических величин свободной энергии и объема.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод автора

Gorski N.
The Determination of the Tolman's
 δ -Length of Liquids

P17-87-669

The Tolman's δ -parameter was determined by thermodynamic characteristics of liquids. An experimental possibility of determination of the δ -length was discussed. The δ -length of H_2O has been calculated in the temperature range from $-40^{\circ}C$ to $+20^{\circ}C$ on the basis of excess free energy and volume.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 сентября 1987 года

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987