

М.П. МАЛОМУЖ, В.М. МАХЛАЙЧУК

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: interaktiv@ukr.net)**СТУПІНЬ ДИМЕРИЗАЦІЇ, ЕФЕКТИВНА
ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ МОЛЕКУЛ І ТЕПЛОЄМНІСТЬ
НАСИЧЕНОЇ ВОДЯНОЇ ПАРИ**

УДК 538.9, 546.3

Робота присвячена дослідженню властивостей водяної пари. Основна увага зосереджена на фізичній природі її ефективної поляризованості та теплоємності при постійному об'ємі. Встановлено, що специфічні температурні залежності цих характеристик зумовлені головним чином тепловими коливаннями димерів води. У зв'язку з цим визначено нормальні координати для коливань димера. Детально досліджені коливання дипольних моментів димерів та розглянуто їх внесок у діелектричну проникність водяної пари. Також враховано внесок міжчастинкової взаємодії до теплоємності водяної пари. Аналізуючи поведінку ефективної поляризованості та теплоємності, визначено температурну залежність концентрації димерів вздовж лінії співіснування рідина-пара. Помітна димеризація в насиченій водяній парі відбувається лише за температури $T/T_c > 0,8$ (де T_c – критична температура). Важливо зазначити, що успішне відтворення ефективної поляризованості та теплоємності може служити хорошим випробуванням для правильного опису концентрації димерів в різних підходах.

Ключові слова: насичена водяна пара, ефективна поляризованість, теплоємність при постійному об'ємі.

1. Вступ

Існує багато робіт [1–9], присвячених димеризації водяної пари. Автори використовують різні методи для дослідження: 1) визначення концентрації димерів c_d за допомогою другого віріального коефіцієнта [10–12]; 2) прямий розрахунок [13–15], що вимагає знання коливальних і обертальних спектрів збуджень димерів; 3) визначення концентрації за допомогою дослідження теплопровідності водяної пари. На жаль, результати суттєво відрізняються один від одного.

З цього випливає, що аналіз нових властивостей водяної пари може допомогти нам вибрати правильні значення c_d . Ми вважаємо, що серед них є такі важливі властивості, як 1) ефективна поляризованість на одну молекулу, 2) теплоємність при постійному об'ємі на одну молекулу. У зв'язку з цим ми хотіли б відзначити таке.

Ефективна поляризованість молекул води визначається стандартним рівнянням:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n_W \alpha_{\text{eff}}, \quad n_W = \rho / m_W, \quad (1)$$

де n_W і ρ – чисельна і масова густина водяної пари. Поблизу із потрійною точкою водяна пара практично не димеризується, і його ефективна поляризованість зводиться до

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_e + \alpha_d, \quad (2)$$

де α_e – поляризованість електронної оболонки молекули води,

$$\alpha_d = \frac{\mathbf{d}^2}{3k_B T}$$

– внесок, зумовлений дипольним моментом ізольованої молекули води. Аналіз температурної залежності α_{eff} насиченої водяної пари [15] показує, що починаючи з $t \geq 0,7$, спостерігаємо суттєві відхилення від (2). При цьому, відповідні відхилення збільшуються з температурою. Зрозуміло, що загальна структура α_{eff} складна. Якщо ми ігноруємо теплові збудження димерів, отримуємо:

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + c_d} [\alpha_e + \alpha_d + c_d(\alpha_e^{(d)} - \alpha_e) + c_d(\alpha_d^{(d)} - \alpha_d)], \quad (3)$$

де $\alpha_e^{(d)}$ і $\alpha_d^{(d)} = \frac{\mathbf{d}_d^2}{3k_B T}$ – внески у ефективну поляризованість, викликані електронною оболонкою та

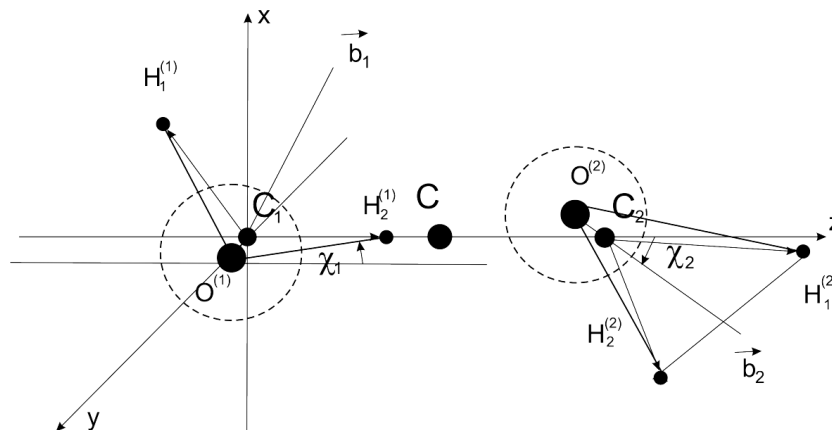


Рис. 1. Димер у молекулярній системі координат: 1 – C_1 , C_2 і C відповідно позначають центри мас молекул і димера; 2 – $H_1^{(i)}$, $H_2^{(i)}$ і $O^{(i)}$, $i = 1, 2$ позначають положення гідрогенів та оксигенів; 3 – \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 є бісектрисами молекул, спрямованими вздовж їх дипольних моментів

дипольним моментом димера. Крім того, ми взяли до уваги, що загальна кількість мономерів і димерів у водяній парі задовольняє рівняння:

$$n_m + n_d = \frac{1}{1 + c_d} \rho / m_w. \quad (4)$$

Однак, така модифікація ефективної поляризованості призводить до незначного поліпшення узгодження з експериментальними результатами для $t \geq 0,7$. Тому найважливішою проблемою стає детальний розгляд ролі теплових збуджень димерів молекули водяної пари.

Такі самі проблеми мають місце і для температурної залежності теплоємності при постійному об'ємі для водяної пари. До $t \leq 0,7$ теплоємність цілком задовільно описується сумою:

$$c_V(t) = 6 + c_{int}(t), \quad (5)$$

де c_{int} – внесок, викликаний взаємодією мономерів (теплоємність вимірюється в одиницях константи Больцмана k_B). Проте формула (5) стає незадовільною для $t \geq 0,7$. Тут знову необхідно уважно врахувати теплові збудження димерів.

Основна мета цієї роботи – детальне вивчення теплових збуджень димерів води та їх проявів у ефективній поляризованості молекул води та теплоємності при постійному об'ємі. Ми розглянемо 1) специфіку нормальних координат для димера води; 2) теплові коливання дипольного моменту димера; 3) внесок теплових збуджень у вільну енергію; 4) узагальнення $c_{int}(t)$ для ансамблю

мономерів та димерів та 5) їх спільний вплив на поведінку ефективної поляризованості молекули та теплоємності водяної пари. Ми також детально порівняємо температурну залежність концентрації димерів, отриману в [10–14].

2. Нормальні координати для коливань димерів води

Дві молекули води мають 12 незалежних ступенів свободи (3 поступальні і 3 орієнтаційні на молекулу). Якщо ці молекули утворюють димер, то, для опису його центра мас потрібні 3 координати та 3 кутових змінних для опису його обертання в цілому. Таким чином, 6 ступенів свободи відповідають його коливальним збудженням.

Вибір нормальних координат для опису коливань димерів обговорюється в [16]. Тут ми коротко обговорюємо це питання, оскільки у наших розрахунках використовується очевидна форма нормальних координат. Осі молекулярної системи координат (МКС) визначаються так: z – вісь спрямована вздовж лінії, що проходить через центри мас молекул C_1 і C_2 (див. рис. 1), x – вісь лежить у площині, утвореній бісектрисами молекул в рівноважній конфігурації димера. Ми повинні врахувати, що коливання димерів не змінюють 1) імпульс \mathbf{P} центра маси ізольованого димера та 2) його кутовий момент \mathbf{M} . Далі ми встановимо: $\mathbf{P} = 0$, $\mathbf{M} = 0$.

Серед можливих відхилень молекулярних координат від їх рівноважних значень є: 1) відстань

між точками C_1 і C_2 ; 2) полярні кути χ_1 і χ_2 ; 3) азимутальні кути φ_1 і φ_2 , а також 3) кути повороту ϕ_1 та ϕ_2 навколо бісектрис.

Перша нормальна координата пов'язана з відстанню між центрами мас молекул: $\delta N_1 = \delta r_{C_1 C_2} \equiv \delta r$. У цьому випадку: $\delta z_1 = -\frac{1}{2}\delta r$, а $\delta z_2 = \frac{1}{2}\delta r$.

Кутова змінна $\delta N_2 = \delta\varphi$ відіграє роль другої нормальної координати, якщо кути φ_1 і φ_2 пов'язані з нею за допомогою співвідношень: $\delta\varphi_1 = \delta\varphi$, а $\delta\varphi_2 = -\alpha_2\delta\varphi$, де α_2 визначається з рівняння $M_z = (I_{zz}^{(1)} - \alpha_2 I_{zz}^{(2)})\delta\varphi = 0$ і дорівнює: $\alpha_2 = I_{zz}^{(1)}/I_{zz}^{(2)}$ ($I_{zz}^{(1)}$ і $I_{zz}^{(2)}$ являють собою інерційні моменти молекули води навколо осі z). Внески до кінетичної енергії, зумовлені цими нормальними координатами, дорівнюють:

$$T_1 = \frac{1}{2}m_1\delta N_1^2, \quad m_1 = \frac{1}{2}m_w, \quad (6)$$

$$T_2 = \frac{1}{2}m_2\delta N_2^2, \quad m_2 = I_{zz}^{(1)} + \alpha_2^2 I_{zz}^{(2)}, \quad \alpha_2 = \frac{I_{zz}^{(1)}}{I_{zz}^{(2)}}.$$

Третя та четверта нормальні координати пов'язані з варіаціями кутів $\delta\chi_1$ і $\delta\chi_2$. Нехай $\delta M_{y_1}^{(1)} = I_{y_1 y_1}^{(1)}\delta\chi_1$ є збільшення імпульсу лівої молекули. Відповідно до вимоги $\mathbf{M} = 0$, вона повинна бути компенсована обертанням правої молекули навколо осі y_1 : $\delta M_{y_1}^{(2)} = I_{y_1 y_1}^{(2)}\delta\chi_2 = -\delta M_{y_1}^{(1)}$. Оскільки $I_{y_1 y_1}^{(2)}$ приблизно, на порядок більше, ніж $I_{y_1 y_1}^{(1)}$ ми можемо знехтувати цією зміною. Аналогічна ситуація також відбувається при обертанні правої молекули. Тому ці кутові змінні можна ідентифікувати двома різними нормальними координатами: $\delta N_3 \approx \delta\chi_1$, $\delta N_4 \approx \delta\chi_2$. Відповідні внески до кінетичної енергії дорівнюють:

$$T_3 = \frac{1}{2}m_3\delta N_3^2, \quad m_3 = (1 + \alpha_3)I_{y_1 y_1}^{(1)}, \quad (7)$$

$$\alpha_3 = I_{y_1 y_1}^{(1)}/I_{y_1 y_1}^{(2)} < 0,1,$$

$$T_4 = \frac{1}{2}m_4\delta N_4^2, \quad m_4 = (1 + \alpha_4)I_{y_2 y_2}^{(2)},$$

$$\alpha_4 = I_{y_2 y_2}^{(2)}/I_{y_2 y_2}^{(1)} < 0,1.$$

Через ті самі причини п'яту та шосту нормальні координати можна ототожнити з кутами повороту навколо бісектрис: $\delta N_5 = \delta\phi_1$ і $\delta N_6 = \delta\phi_2$. В цьому випадку:

$$T_5 = \frac{1}{2}m_5\delta N_5^2, \quad m_5 = (1 + \alpha_5)I_{b_1 b_1}^{(1)}, \quad (8)$$

$$\alpha_5 = I_{b_1 b_1}^{(1)}/I_{b_1 b_1}^{(2)} < 0,1,$$

$$T_6 = \frac{1}{2}m_6\delta N_6^2, \quad m_6 = (1 + \alpha_6)I_{b_2 b_2}^{(2)}, \quad (9)$$

$$\alpha_6 = I_{b_2 b_2}^{(2)}/I_{b_2 b_2}^{(1)} < 0,1,$$

Можна перевірити, що моменти інерції, що входять до (6)–(9), набувають таких значень:

$$I_{zz}^{(1)} = mr_0^2(\sin^2(\delta + \chi_1) + \sin^2 \chi_1 - \frac{30}{81}\sin(\delta + \chi_1)\sin \chi_1), \quad (10)$$

$$I_{y_1 y_1}^{(1)} = 2mr_0^2, \quad I_{y_2 y_2}^{(2)} = \frac{144}{81}mr_0^2 \cos^2 \delta/2, \quad (11)$$

$$I_{b_1 b_1}^{(1)} = I_{b_2 b_2}^{(2)} = 2mr_0^2 \sin^2 \delta/2,$$

де m – маса водню, r_0 – відстань між киснем і воднем у молекулі води. Крім того, ми використовуємо нижче: $m_w = 18m$, $r_{C_1 C_2} = 2,98 \text{ \AA}$, $r_0 \approx 1/3r_{C_1 C_2}$, $\chi_1 \approx 2,44^\circ$, $\chi_2 \approx 22,19^\circ$ і $\delta = 109^\circ$ [17]. Значення коефіцієнтів α_i розміщені в табл. 1.

3. Середньоквадратичні флуктуації дипольного моменту димера води

З міркувань симетрії випливає, що коливання дипольного моменту димера води виникають лише при збудженні нормальних координат: δN_2 , δN_3 і δN_4 . Отже, розглянемо всі ці випадки.

Приріст дипольного моменту димера, що відповідає обертанням молекул води навколо осі z , дорівнює

$$\delta \mathbf{d}_D = \delta \mathbf{d}_1 + \delta \mathbf{d}_2 \quad (12)$$

де

$$\delta \mathbf{d}_1 = \mathbf{j}d_x \delta\varphi_1 + \dots, \quad \delta \mathbf{d}_2 = \mathbf{j}d_z \delta\varphi_2 + \dots, \quad (13)$$

$$\delta\varphi_2 = -\alpha_2\delta\varphi_1$$

і компоненти \mathbf{d}_1 і \mathbf{d}_2 дорівнюють:

$$\mathbf{d}_1 = d(\sin(\chi_1 + \delta/2), 0, \cos(\chi_1 + \delta/2)),$$

$$\mathbf{d}_2 = d(-\sin \chi_2, 0, \cos \chi_2).$$

Таблиця 1. Безрозмірні частоти, інерційні моменти та їх співвідношення, а також часткові внески до ефективної поляризованості

Нормальні координати	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
ω'_k [18]	3,52	2,28	6,97	2,97	10,64	2,71
m'_k		1,449	2,025	0,602	1,326	1,327
α_{N_i}		0,698	0,012	0,004	0,011	0,056
\hat{A}_k		0,048	0,006	0,164		

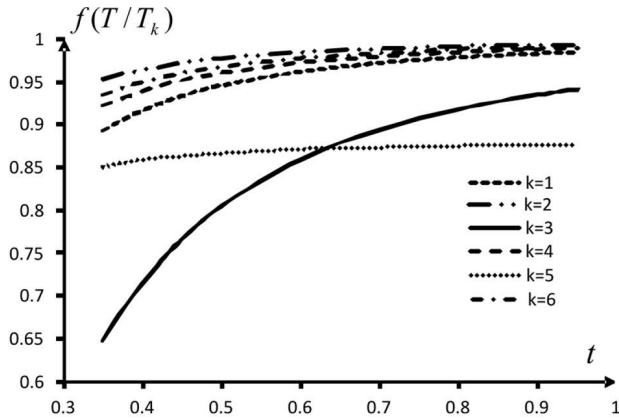


Рис. 2. Температурні залежності кросоверних функцій $f(T/T_k)$ для різних k

Враховуючи те, що $\delta\varphi_1 \equiv \delta N_2$, отримуємо такий кінцевий результат:

$$\langle \delta \mathbf{d}_D^2 \rangle_2 = d^2 A_2(\chi_1, \chi_2) \langle \delta N_2^2 \rangle, \quad (14)$$

$$A_2(\chi_1, \chi_2) = (\sin(\chi_1 + \delta/2) + \alpha_2 \sin \chi_2)^2.$$

Аналогічно:

$$\langle \delta \mathbf{d}_D^2 \rangle_3 = d^2 A_3(\chi_1, \chi_2) \langle \delta N_3^2 \rangle, \quad (15)$$

$$A_3(\chi_1, \chi_2) = 1 + \alpha_3^2 + 2\alpha_3 \cos(\chi_1 + \chi_2 + \delta/2),$$

$$\langle \delta \mathbf{d}_D^2 \rangle_4 = d^2 A_4(\chi_1, \chi_2) \langle \delta N_4^2 \rangle, \quad (16)$$

$$A_4(\chi_1, \chi_2) = 1 + \alpha_4^2 + 2\alpha_4 \cos(\chi_1 + \chi_2 + \delta/2),$$

де

$$\alpha_3 = (I_{y_1 y_1}^{(1)} / I_{y_1 y_1}^{(2)}) \ll 1, \quad \alpha_4 = (I_{y_2 y_2}^{(2)} / I_{y_2 y_2}^{(1)}) \ll 1.$$

Приріст $\delta\phi_1$ не змінює дипольний момент лівої молекули. Компенсуюче обертання правої молекули змінює свій дипольний момент, однак ця різниця незначна, і ми можемо її ігнорувати. Аналогічна ситуація також має місце для збільшення $\delta\phi_2$.

З доброю точністю середнє значення можна оцінити за класичною формулою:

$$\langle \delta N_k^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_k \omega_k^2}, \quad k = 2, 3, 4, \quad (17)$$

де $\omega_k^2 = k_{N_k N_k} / m_k$, $k = 1, \dots, 6$ – частоти нормальних коливань і $k_{N_k N_k}$ – коефіцієнти пружності. У більш загальному випадку можемо написати:

$$\langle \delta N_k^2 \rangle \approx \frac{k_B T}{m_k \omega_k^2} f(T/T_k),$$

де передбачається, що функція кросовера $f(T/T_k)$, $T_k = \hbar\omega_k/k_B$ схожа на функцію, яка визначає внесок k -ї коливальної моди в теплоємність (див. (35) у розділі 8). Поведінка $f(T/T_k)$ для різних коливальних мод наведена на рис. 2.

Визначимо ефективну поляризованість α_d , яка породжена коливаннями димера води:

$$\alpha_d = \frac{\langle \delta \mathbf{d}_d^2 \rangle}{3k_B T}. \quad (18)$$

У відповідності з наведеним вище ми знаходимо для неї:

$$\alpha_d = \alpha_d^{(2)} + \alpha_d^{(3)} + \alpha_d^{(4)} \quad (19)$$

$$\alpha_d^{(k)} = \frac{d^2}{3mr_0^2\omega_0^2} \frac{A_k(\chi_1, \chi_2)}{m'\omega_k'^2}, \quad k = 2, 3, 4,$$

де $m'_k = m_k/(mr_0^2)$, $\omega'_k = \omega_k/\omega_0$, $\omega_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$. За порядком величини:

$$\frac{d^2}{3mr_0^2\omega_0^2} / \alpha_e^{(m)} \approx 10^2,$$

де $\alpha_e^{(m)} \approx 1,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ – електронна поляризованість мономера води, тобто ефективна поляризованість димера є суттєво більшою, ніж його електронна поляризованість ($\alpha_e^{(d)} \approx 2\alpha_e^{(m)}$).

Числові значення часткових внесків:

$$\tilde{A}_k(\chi_1, \chi_2) = \frac{A_k(\chi_1, \chi_2)}{m'_k \omega_k'^2}, \quad k = 2, 3, 4$$

до ефективної поляризованості (19), а також інші параметри розміщені в табл. 1.

Відносні значення флуктуаційних внесків до дипольного моменту димера для різних температур наведені в табл. 2.

Як бачимо, відносна величина дисперсії дипольного моменту димера не перевищує 8–10% при всіх температурах існування рідкого стану.

4. Діелектрична проникність димеризованої водяної пари

Діелектрична проникність димеризованої водяної пари визначається виразом [15, 19]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_m + n_d) \left[c_m(t) \left(\alpha_e^{(m)} + \frac{d_m^2}{3k_B T} \right) + \right.$$

Таблиця 2. Співвідношення $\sqrt{\langle \delta d_d^2 \rangle} / d_d$ для різних температур, розраховані згідно з (19)

t	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95
$\sqrt{\langle \delta d_d^2 \rangle} / d_d$	0,128	0,134	0,141	0,147	0,153	0,159	0,165	0,170	0,175	0,180	0,185

$$+ c_d(t) \left(\alpha_e^{(d)} + \frac{d_d^2 + \langle \delta d_d^2 \rangle}{3k_B T} \right),$$

$$c_m = \frac{n_m}{n_m + n_d}, \quad c_d = \frac{n_d}{n_m + n_d}$$

– числові концентрації мономерів та димерів у водяній парі, що задовольняють стандартне нормування:

$$c_m + c_d = 1. \quad (20)$$

За допомогою (19) ми можемо написати

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (n_m + n_d) \left[c_m \left(\alpha_e^{(m)} + \frac{d_m^2}{3k_B T} \right) + c_d \left(\alpha_e^{(d)} + \alpha_d + \frac{d_d^2}{3k_B T} \right) \right]. \quad (21)$$

Оскільки сума $n_m + n_d$ – не є величиною, яка контролюється експериментально, вона повинна бути пов’язана з густиною маси відповідно до (4). У результаті отримуємо

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m_w} \left[\alpha_e^{(m)} + \frac{d_m^2}{3k_B T} + c_d \left(\alpha_e^{(d)} - \alpha_e^{(m)} + \alpha_d + \frac{d_d^2 - d_m^2}{3k_B T} \right) \right]. \quad (22)$$

Якщо концентрація димерів невелика, то формула (22) перетворюється на

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m_w} \left[\alpha_e^{(m)} + \frac{d_m^2}{3k_B T} + c_d \left(\alpha_e^{(d)} - 2\alpha_e^{(m)} + \frac{d_d^2 - 2d_m^2}{3k_B T} \right) \right]. \quad (23)$$

5. Аналіз діелектричної проникності насиченої водяної пари

Визначимо ефективну поляризованість молекули води, обробляючи експериментальні дані по діелектричній проникності насиченої водяної пари за формулою:

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{3}{4\pi} \frac{m_w}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.$$

Відповідна температурна залежність наведена на рис. 3.

5.1. Ефективна поляризованість та ступінь димеризації поза критичної області

Поведінка добутку $\tilde{\alpha}_{\text{eff}} t$, де $t = T/T_c$ – безрозмірна температура (T_c – критична температура) і $\tilde{\alpha}_{\text{eff}} = \alpha_{\text{eff}} / r_{\text{O}_1\text{O}_2}^3$ – безрозмірна ефективна поляризованість, наведена на рис. 4.

Як випливає з рис. 4, суцільна лінія практично лінійна: $\tilde{\alpha}_{\text{eff}} t = 0,0585 t + 0,4845$ в інтервалі температур $0,43 < t < 0,83$. Коефіцієнт біля t

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}} = 0,0585 \quad (24)$$

є близьким до поляризованості ізольованої молекули води [1]: $\tilde{\alpha}_e^{(\text{is})} = 0,055$. Прирівнюючи (24) до виразу:

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(t) = \tilde{\alpha}_e^{(m)} + c_d(t)(\tilde{\alpha}_e^{(d)} - 2\tilde{\alpha}_e^{(m)} + \tilde{\alpha}_d(t)) + \dots \quad (25)$$

та виходячи з (23), робимо висновок, що концентрація димерів води у насиченої водяної пари в інтервалі температур не перевищує 1%.

Звернемо увагу, що невелика різниця між $\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(t)$ і $\alpha_e^{(\text{is})}$ для $0,43 < t < 0,83$ природно пояснюється за

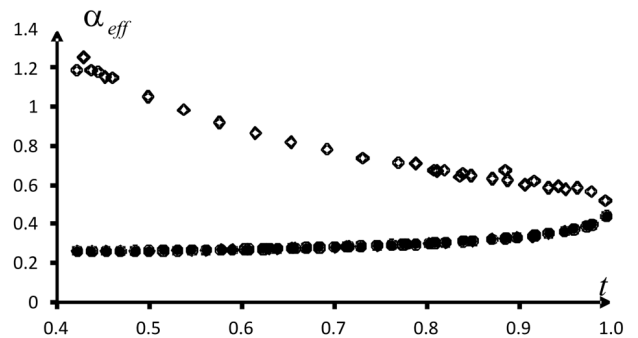


Рис. 3. Температурна залежність ефективного поляризованості для молекули води: відкриті ромбики відповідають насиченій водяній парі, а точки – рідкій воді

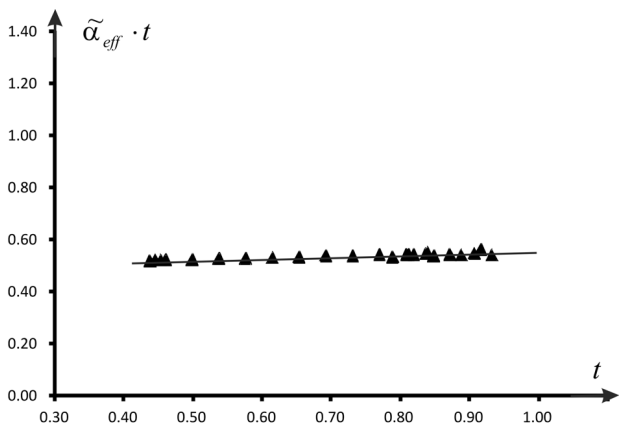


Рис. 4. Температурна залежність $\tilde{\alpha}_{eff}$ в інтервалі температур $0,43 < t < 0,83$: трикутники відповідають експериментальним даним, пряма лінія – апроксимація за допомогою методу найменших квадратів

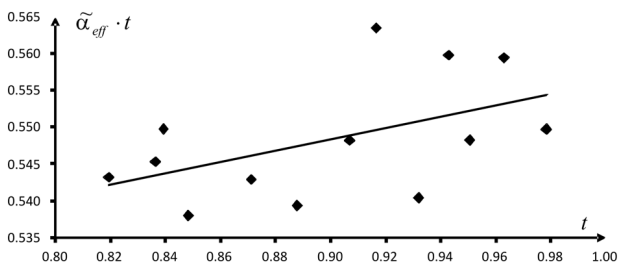


Рис. 5. Комбінація $\tilde{\alpha}_{eff}(t)t$ від безрозмірної температури (пряма лінія). Ромби відповідають експериментальним даним для діелектричної проникності з [21]

Таблиця 3. Порівняльні значення відповідних параметрів для різних температурних інтервалів

t	0,8–0,98	0,83–0,98	0,85–0,98
$\tilde{\alpha}_{eff}^{(exc)}(t)$	0,078	0,081	0,126
c_d , [18]	0,045	0,052	0,160
c_d , [16]	0,051	0,060	0,180
\tilde{d}_{eff}^2 (exp)	0,479	0,475	0,433
\tilde{d}_{eff}^2 (calc)	0,493	0,493	0,492

допомогою двочастинкових внесків до ефективної поляризованості молекули [15].

Внесок до $\tilde{\alpha}_{eff}(t)$, який є зворотно пропорційним t , має бути ототожнений з комбінацією дипольних моментів мономерів та димерів:

$$\frac{d_m^2}{3k_B T_c} + c_d(t) \frac{d_D^2 - 2d_m^2}{3k_B T_c} = 13,132 r_{O_1 O_2}^3.$$

Відповідно до [15] дипольний момент димера дорівнює $d_D^2 = 2d_m^2$. Тому ми отримуємо $d_m = 1,87D$, що практично збігається з експериментальним значенням дипольного моменту для мономера води [1].

Таким чином, помітна димеризація в насиченій водяній парі спостерігається лише в температурному інтервалі $0,85 < t < 1$ поблизу критичної точки. Цей висновок повністю узгоджується з тим, що міститься у [20].

5.2. Ефективна поляризованість молекули води в околі критичної точки

Значення комбінації $\tilde{\alpha}_{eff}(t)t$ для $0,85 < t < 1$ наведено на рис. 5. Тут діапазон крапок суттєво більше, ніж за межами критичних флуктуацій, хоча він і не перевищує $\sim 4\%$.

Значення концентрації димерів $c_d(t)$ можна розрахувати за рівнянням:

$$\tilde{\alpha}_{eff}^{(exc)}(t) = \frac{1}{1 + c_d(t)} \times [\tilde{\alpha}_e^{(m)} + c_d(t)(\tilde{\alpha}_d(t) + \tilde{\alpha}_e^{(d)} - \tilde{\alpha}_e^{(m)})] \quad (26)$$

або

$$\tilde{d}_{eff}^2 = \frac{1}{1 + c_d(t)} \frac{\tilde{d}_m^2 + c_d(t)(\tilde{d}_d^2 - \tilde{d}_m^2)}{k_B T_c}. \quad (27)$$

Числові значення $\tilde{\alpha}_{eff}^{(exc)}(t)$ для молекули води в різних температурних інтервалах представлені в першому рядку табл. 3. Значення $\tilde{\alpha}_d = 0,639$ і $\alpha = 0,577$ розраховуються відповідно до (19) для різних наборів частот з [18] та [16], відповідно. У зв'язку з цим наведені два значення $c_d(t)$ як результат розрахунку відповідно до (26). Оскільки ці значення $c_d(t)$ близькі, далі будемо використовувати значення $c_d(t)$ розрахованих з наборів частот [16]. Фактично ці значення є середніми на відповідному інтервалі температури. Ці значення використані в (27), для розрахунку \tilde{d}_{eff}^2 . Експериментальні та розрахункові значення \tilde{d}_{eff}^2 наведені у четвертому та п'ятому рядках. Різниця між \tilde{d}_{eff}^2 (calc) і \tilde{d}_{eff}^2 (exp) пов'язана з діапазоном експериментальних даних для діелектричної проникності водяної пари, який досягає 4% (див. рис. 5).

Слід зазначити, що концентрації димерів, які визначені з аналізу діелектричної проникності, цілком задовільно збігаються з результатами, отриманими з аналізу температурної залежності другого

віріального коефіцієнта $B(T)$ для водяної пари [22] (див. табл. 4)). Звернемо увагу на те, що останні значення визначаються при певній температурі, тобто вони не усереднюються в інтервалі температур. Крім того, наше визначення концентрації димерів $c_d(t)$ пов'язане з x_d ([22]) за формулою:

$$c_d(t) = \frac{x_d}{2 - x_d}.$$

5.3. Ефективна поляризованість молекули у рідкій воді

Порівняємо ефективну поляризованість молекули води в насиченій парі та рідкому стані. В останньому випадку поведінка $\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(t)t$ наведена на рис. 6.

Задля інтерпретації поведінки $\tilde{\alpha}_{\text{eff}}$, представимо ефективну поляризованість у вигляді:

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(t) = \tilde{\alpha}_{\text{eff}}^{(\text{exc})}(t) + \frac{\tilde{d}_{\text{eff}}^2(t)}{3t}, \quad (28)$$

де $\tilde{\alpha}_{\text{eff}}^{(\text{exc})}(t) = \tilde{\alpha}_d(t) + \dots$ – внесок, що виникає внаслідок коливальних збуджень кластерів і

$$\tilde{d}_{\text{eff}} = \frac{d_{\text{eff}}(t)}{\sqrt{k_B T c r_{\text{OO}}^3}}.$$

Біля потрійної точки ефективна поляризованість молекули прагне до значення $\tilde{\alpha}_{\text{eff}}^{(\text{exp})} \approx 0,302$ і $\tilde{d}_{\text{eff}}^{(\text{exp})} \approx 0$. Ця величина приблизно відповідає половині безрозмірної ефективної поляризованості $\tilde{\alpha}_d(t)$ димера. Оскільки ефективний дипольний момент практично дорівнює нулю, слід зробити висновок, що 1) значення ефективної поляризованості на одну молекулу, яке спостережується, генерується набором димерів; 2) два сусідні димери розташовані в антипаралельних станах, подібно до тетрамера; 3) три димери можуть утворювати гексамери, аналогічні тому, як це відбувається в гексагональному льоді. У цих та подібних випадках дипольні моменти дорівнюють нулю. У рідкому стані водні димери є найбільш стійкими серед усіх перерахованих кластерів, хоча вони всі короткоживучі. Отже, ми припускаємо, що діелектричні властивості рідкої води можна вважати такими, як для ансамблю димерів. Перші кроки в цьому напрямку були зроблені в [23–26].

Відповідно до цього ми очікуємо, що біля потрійної точки ($t < 0,6$):

$$\alpha_{\text{eff}}^{(\text{exp})} \approx \frac{1}{2} \alpha_d(t). \quad (29)$$

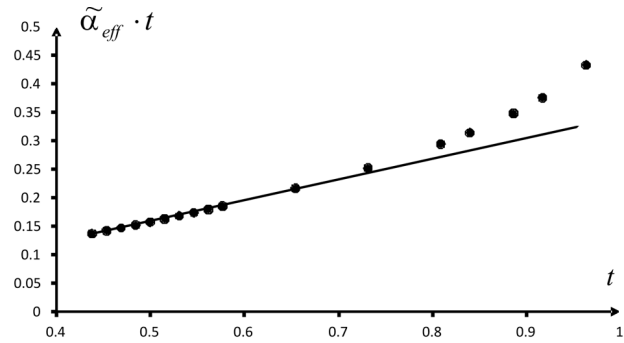


Рис. 6. Температурна залежність $\tilde{\alpha}_{\text{eff}} t$ для рідкої води на лінії співвідношення в інтервалі: $0,42 < t < 0,91$. Крапки відповідають експериментальним даним [21], суцільна лінія є дотичною до кривої $\tilde{\alpha}_{\text{eff}} t$ в потрійній точці: $(\tilde{\alpha}_{\text{eff}} t)_{\text{tang}} = 0,302t - 0,02$

Для $t > 0,6$ ситуація стає складнішою. Ефективний дипольний момент на одну молекулу $d_{\text{eff}}(t)$ стає відмінним від нуля. Це, природно, пояснюється коливаннями кута між двома сусідніми димерами (утворюючи антипаралельні стани поблизу потрійної точки). Ми маємо намір присвятити цій проблемі окрему статтю.

6. Внесок сил притягування у теплоємність водяної пари

У цьому розділі основна увага приділяється температурній залежності теплоємності водяної пари. Її поведінка, що відповідає експериментальним даним [27, 26], наведена на рис. 7.

Теплоємність представлена в безрозмірних одиницях: $i_Q(t) = 2C_V/k_B N_A$. Ці одиниці ми можемо інтерпретувати як кількість теплових ступенів свободи на одну молекулу. Поруч із потрійною точкою $i_Q \approx 6$, що відповідає трьом поступальним і трьом обертовим ступеням свободи. Якщо температура підвищується, то на поведінку теплоємності впливають такі внески: 1) взаємодія між частинками; 2) димеризація молекул води та 3) збудження коливань димерів. Димеризація зменшує кількість часток, тому i_Q зменшується. Проте збудження коливань димерів призводить до збільше-

Таблиця 4. Значення $c_d(t)$ відповідно до [22]

t	0,89	0,94	0,968
$c_d(t)$	0,06	0,09	0,14

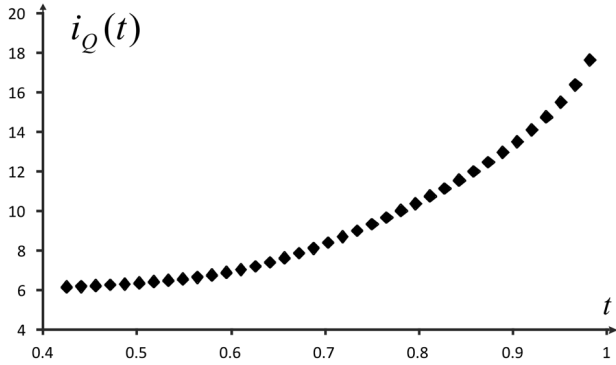


Рис. 7. Температурна залежність кількості теплових ступенів свободи для насиченої водяної пари

ння теплоємності. Формування тетрамерів і мультимерів вищого порядку призводить до подальшої зміни теплоємності.

Розглянемо всі ці внески окремо.

6.1. Вплив міжмолекулярної взаємодії на температурну залежність теплоємності

Згідно з [28] вільна енергія пари достатньої густини на одну молекулу визначається виразом:

$$f(T, n) = f_{id} + nTB(T) + \dots,$$

де

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - \exp(-\beta U_a(r))) dV, \quad (30)$$

і $U_a(r)$ – усереднений міжчастинковий потенціал, який визначається рівнянням:

$$\frac{1}{\Omega^2} \int \int \exp(-\beta U(r, \Omega_1, \Omega_2)) d\Omega_1 d\Omega_2 = \exp(-\beta U_a(r)), \quad (31)$$

$U(r, \Omega_1, \Omega_2)$ – “голий” потенціал міжчастинкової взаємодії молекул води типу SPC та інших ($d\Omega_i$, $i = 1, 2$ означають елементарні об’єми, що відповідають кутовим змінним, Ω являє собою повний об’єм для кутових змінних). Це визначення усередненого потенціалу дозволяє зберегти значення конфігураційного інтеграла у двочастковому наближенні:

$$\frac{1}{\Omega^2} \int \int \int (1 - \exp(-\beta U(r, \Omega_1, \Omega_2))) d\Omega_1 d\Omega_2 dV =$$

$$= \int (1 - \exp(-\beta U_a(r))) dV.$$

Теплоємність при постійному об’ємі визначається стандартним способом і дорівнює

$$c_v(T) = c_v^{(id)} + c_v^{(int)}, \quad c_v^{(id)} = 6, \quad (32)$$

$$c_v^{(int)} = -nT(2B'(T) + TB''(T))|_v.$$

З відповідною точністю усереднений потенціал $U_a(r)$ може бути апроксимований потенціалом Ленард-Джонса. Тоді теплоємність на одну молекулу на лінії співіснування дорівнює:

$$c_v^{(int)}(t) = \frac{2\pi}{3} k_B \tilde{n}_{cc}(t) (4\tilde{\varepsilon}_a/t)^2 \gamma(\tilde{\varepsilon}_a/t),$$

$$\gamma(z) = \int_0^{\inf} \exp(-4z[(1/x)^4 - (1/x)^2]) [(1/x)^4 - (1/x)^2]^2 dx,$$

де безрозмірні змінні визначаються як: $t = T/T_c$, $\tilde{n}_{cc}(t) = n_{cc}(t)\sigma^3$ і $\tilde{\varepsilon}_a = \varepsilon_a/k_B T_c$. Цей вираз для $c_v^{(int)}(\tilde{n}, t)$ є правильним, доки концентрація димерів незначна, тобто для $0,42 < t < 0,83$ [22].

6.2. Вплив взаємодій мономер–димер та димер–димер на температурну залежність теплоємності

Вільна енергія водяної пари, що складається з мономерів та незбуджених димерів, визначається виразом:

$$f = f_{id} + T[c_m^2 B_{mm}(T) + 2c_m c_d B_{md}(T) + c_d^2 B_{dd}(T)] + \dots, \quad (33)$$

де

$$B_{ik}(T) = \frac{1}{2} \int (1 - \exp(-\beta U_{ik}^{(a)}(r))) dV, \quad i, k = m, d.$$

Усі проміжні розрахунки аналогічні тим, що описані в попередньому розділі. Отже, остаточний внесок міжчастинкових взаємодій до теплоємності на одну молекулу має такий вигляд:

$$c_v^{(int)}(t) = \frac{2\pi}{3} \frac{k_B}{(1 + c_d)^2} \frac{\rho_{cc}(t)}{m_w} [(1 - c_d)^2 \zeta_m(t) + 2c_d(1 - c_d) \zeta_{md}(t) + c_d^2 \zeta_d(t)],$$

$$\zeta_j = \sigma_j^3 (4\tilde{\varepsilon}_j^{(a)}/t)^2 \gamma(\tilde{\varepsilon}_j^{(a)}/t), \quad j = m, md, d.$$

Передбачається, що “гола” взаємодія водних мономерів описується відомими потенціалами типу SPC. Усереднені потенціали розраховуються за формулою (31) та апроксимуються потенціалом Ленард-Джонса. Відповідні значення його параметрів $\tilde{\varepsilon}_m^{(a)}$ і σ_m для мономерів води наведені в табл. 5.

Зазначимо, що ефекти екранування враховуються тільки для мультипольних потенціалів (МП) [29]. Параметри потенціалу Ленард-Джонса, що відповідають диполь-дипольній взаємодії двох димерів, визначені в Додатку. Відповідні параметри для усереднених потенціалів, що описують взаємодію мономер-димер, визначаються приблизними формулами [30]:

$$\varepsilon_{md}^{(a)} = \sqrt{\varepsilon_m^{(a)} \varepsilon_d^{(a)}} \quad \text{і} \quad \sigma_{md} = \frac{1}{2}(\sigma_m + \sigma_d). \quad (34)$$

Зв’язок $\frac{n_m+n_d}{\rho/m_w} = \frac{1}{1+c_d}$, який походить з (4), також використовується.

7. Коливальні внески до теплоємності

Внесок коливань до вільної енергії димера води визначається стандартним виразом [28]:

$$F_{vib} = -T \ln Z_{vib}, \quad Z_{vib} = \sum_{k=1}^6 \sum_{n=0}^N \exp(-E_n^{(k)}/T),$$

де

$$E_n^{(k)} = -\varepsilon_0^{(k)} + \hbar\omega_k(n + 1/2)$$

$-\varepsilon_0^{(k)}$ – енергія основного стану k -ї моди димера, N – максимальна кількість рівнів коливань в потенційній ямі кінцевої глибини. Тут ми припускаємо, що потенційна яма може бути апроксимована параболою з задовільною точністю. Повна кількість теплових ступенів свободи дорівнює:

$$i_Q^{(v)}(t) = \frac{c_d}{1+c_d} \sum_{k=1}^6 i_q^{(k)}(t), \quad (35)$$

де

$$i_q^{(k)}(t) = 2f(T/T_k), \quad f(T/T_k) = \frac{t_k^2}{t^2} \frac{\exp(t_k/t)}{\exp(t_k/t) - 1}, \quad (36)$$

$$t_k = T_k/T_c \quad \text{і} \quad \frac{n_d}{\rho/m_w} = \frac{c_d}{1+c_d} \quad \text{відповідно до (4)}.$$

8. Аналіз різних внесків до теплоємності водяної пари

У цьому розділі ми розглянемо: 1) внесок мономер-мономерних взаємодій до числа теплових ступенів свободи для водяної пари; 2) поправки, викликані взаємодіями мономер-димер та димер-димер, і 3) внесок, викликаний збудженням коливань димерів. Для порівняння розрахункових значень

$$i_Q(t) = 6 + i_Q^{(mm)} + i_Q^{(md)} + i_Q^{(dd)} + i_Q^{(v)}(t)$$

з експериментальними даними будемо використовувати значення концентрації димерів $c_d(t)$ з [12], визначеної за допомогою другого віріального коефіцієнта.

8.1. Внесок $i_Q^{(mm)}$ мономер-мономерної взаємодії

Почнемо з виразу:

$$i_Q(t) = 6 + i_Q^{(mm)}(t) + \dots,$$

де

$$i_Q^{(mm)} \approx \frac{2\pi}{3} \tilde{\rho}_{cc}(t) (4\tilde{\varepsilon}_m^{(a)}/t)^2 \gamma(\tilde{\varepsilon}_m^{(a)}/t) + \dots$$

і

$$\tilde{\rho}_{cc}(t) = \frac{\rho_{cc}(t)\sigma_m^3}{m_w}.$$

Звернемо увагу на те, що числові значення $\tilde{\varepsilon}_m^{(a)}(t)$ і $\sigma_m(t)$ для SPC-потенціалу, що розраховуються у [22, 29, 31], залежать від температури (див. рис. 8), хоча цей ефект стає суттєвим лише у вузькому околі критичної точки.

Порівняння з експериментальними даними для цих потенціалів наведено на рис. 9.

Таблиця 5. Значення σ_m та $\tilde{\varepsilon}_m^{(a)}$ для усереднених потенціалів різних “голих” міжмолекулярних потенціалів

Міжмолекулярний потенціал	$\sigma_m, \text{ \AA}$	$\tilde{\varepsilon}_m^{(a)}$
SPC	2,62	2,95
TIP3P	2,467	2,792
TIP4P	2,476	2,624
TIP5P	2,458	2,467
MP	2,80	2,187

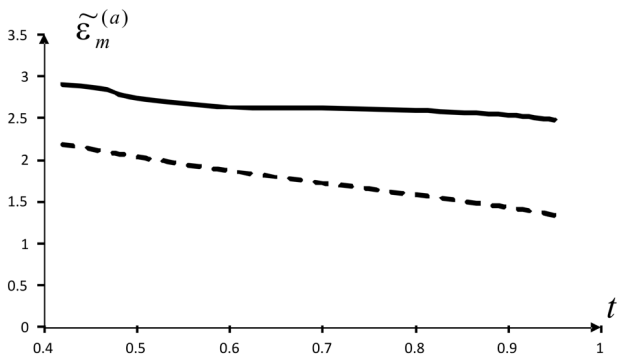


Рис. 8. Температурна залежність $\tilde{\epsilon}_m^{(a)}$, яка розрахована в [29, 31] для усередненого SPC-потенціалу (суцільна лінія) та МР (пунктирна лінія)

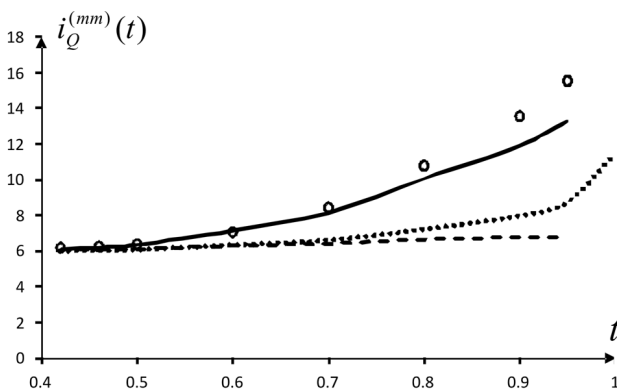


Рис. 9. Температурна залежність числа теплових ступенів свободи: відкриті кола представляють експериментальні дані [27], суцільна лінія відповідає $i_Q^{(mm)}(t)$ для усередненого потенціалу SPC, пунктирна лінія – до усередненого МР та крапки – за використанням експериментальних значень другого віріального коефіцієнта [32]

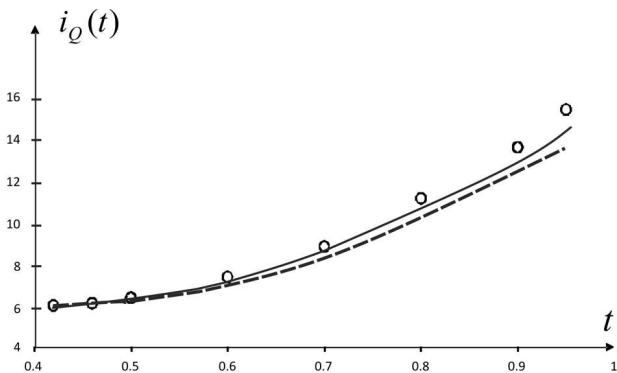


Рис. 10. Температурна залежність $i_Q(t)$ в різних апроксимаціях (експериментальні дані наведені як відкриті кружечки): пунктирна лінія відповідає $i_Q(t) = +i_Q^{(mm)}(t) + i_Q^{(md)}(t) + i_Q^{(dd)}(t)$, суцільна лінія – $i_Q(t) = +i_Q^{(mm)}(t) + i_Q^{(md)}(t) + i_Q^{(dd)}(t) + i_Q^{(v)}(t)$

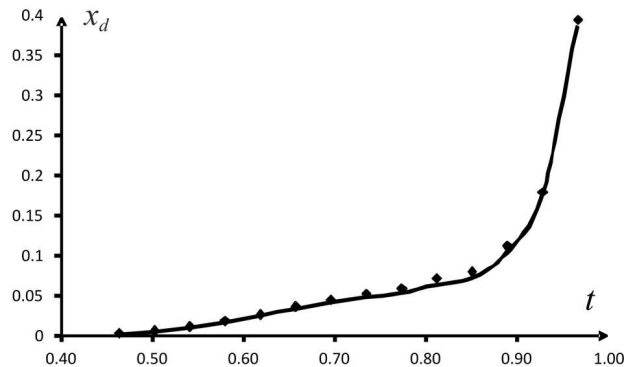


Рис. 11. Температурна залежність $x_d(t)$, яка отримана в [22] за допомогою експериментальних даних [32, 36] для другого віріального коефіцієнта насиченої водяної пари

Поведінка другого віріального коефіцієнта, по суті, краще відтворюється за допомогою усередненого МР, тоді як комбінація (32) (комбінація першої та другої похідних за температурою) краще відтворює поведінку теплоємності з усередненим потенціалом SPC. Останній результат є випадковим, хоча ефективний SPC-потенціал може частково відображати внесок $i_Q^{(md)}(t)$ і $i_Q^{(dd)}(t)$ взаємодії мономер-димер та димер-димер. Останні описуються формулою (33). При цьому деякі тонкі деталі температурних залежностей $i_Q^{(md)}(t)$ і $i_Q^{(dd)}(t)$ пов'язані з температурною залежністю $\tilde{\epsilon}_m^{(a)}$, яка наведена на рис. 8. Значне відхилення штрихових та пунктирних ліній від експериментальних значень на рис. 9, явно свідчить про важливу роль теплових збуджень димерів, оскільки взаємодії мономер-димер та димер-димер не можуть впливати на теплоємність більше, ніж взаємодія мономер-мономер.

8.2. Роль внесків димерів

Для того, щоб відтворити температурну залежність $i_Q(t)$, ми будемо використовувати значення $c_d(t)$, які визначені в [22]. Відповідні результати наведені на рис. 10.

Як бачимо, експериментальні дані добре відтворюються поки $t \leq 0,8$. У цьому випадку 1) внески, викликані взаємодіями мономер-димер та димер-димер, збільшуються з температурою, і вони досягають приблизно 1%, а 2) внесок коливань димера також зростає з температурою і дає приблизно 6%. Використання інших значень $c_d(t)$ [9, 33,

34] призводить до гіршого узгодження експериментальних та розрахункових даних. Відсутність повної згоди в інтервалі $0,8 < t < 0,95$ пояснюється 1) неточністю у визначенні $c_d(t)$ та 2) необхідністю врахування тримерів та кластерів вищого порядку [23, 35].

9. Обговорення отриманих результатів

У роботі розглянуто фізичну природу ефективної поляризованості у розрахунку на одну молекулу і теплоємність водяної пари та також їх температурні залежності. Якщо взяти до уваги димеризацію та теплові збудження димерів, то це дозволяє нам відтворити поведінку ефективної поляризованості та теплоємності з досить задовільною точністю. Ця обставина дійсно дуже важлива, оскільки експериментальні дані щодо теплоємності водяної пари вимірюються з високою точністю. З нашої точки зору, відтворення температурних залежностей для ефективної поляризованості та теплоємності для насиченої водяної пари є одним з кращих тестів для різних оцінок $c_d(t)$. Значення $c_d(t)$ в [22] були розраховані за допомогою експериментальних даних [32] для другого віріального коефіцієнта. Цей тест дозволяє зробити висновок про те, що вони близькі до оптимальних. Схожі результати можна також отримати на основі експериментальних даних з [36] (рис. 11).

Відзначимо, що ми не використовуємо поняття Н-зв'язку. Всі властивості димерів вивчаються в межах електростатичних уявлень. Зокрема, ми описуємо коливання дипольного моменту димера та також його рівноважні параметри. Аналогічна ситуація також має місце для коливань димера. Проте це питання не розглядається в нашій роботі, оскільки ми використали відомі експериментальні значення частот коливань. Ми хотіли б підкреслити, що поведінка ефективної поляризованості та теплоємності також досліджувалась в [23, 31]. Проте в роботах [23, 31] ми використовували представлення на основі коливань Н-зв'язків. У цьому випадку розгляд багатьох деталей був неможливим. Хоча, якщо використовувати припущення про електростатичний характер Н-зв'язку [17, 37–41], обидва ці міркування стануть якісно еквівалентними.

Узагальнення нашого підходу можливе і до рідкої води, і нам це здається дуже важливим. У цьо-

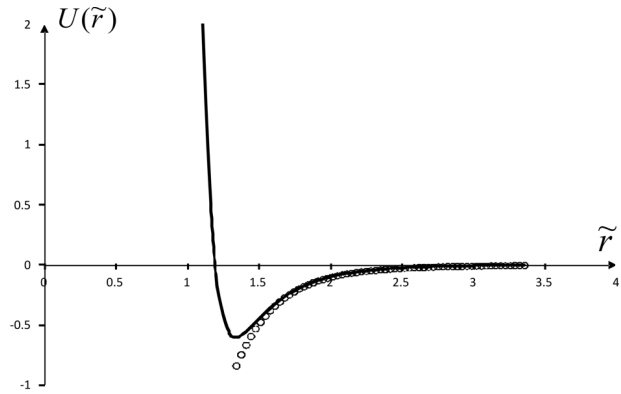


Рис. 12. Порівняльна поведінка усередненого потенціалу $U_a^{(dd)}(r)$ (відкриті кружечки), що відповідає диполь-дипольній взаємодії двох димерів та відповідного потенціалу Ленарда-Джонса (суцільна лінія)

му випадку ми зіткнулися зі складною проблемою для правильного опису кластеризації у рідкій воді. Проте наше припущення про можливість моделювання електростатичних властивостей мультимерів за допомогою набору димерів дозволяє побудувати задовільну картину властивостей рідкої води. У цьому підході важлива роль буде належати до числа Н-зв'язків на одну молекулу, які розглядаються як електростатичні об'єкти. В рамках аналогічної картини мінімальна теплоємність при постійному тиску, що спостерігається в [42, 43] поблизу 36°C , відтворюється цілком задовільно. Це дуже важливо для фізики живого. Ми плануємо розглянути це питання в окремій роботі.

ДОДАТОК

Потенціал Ленард-Джонса як оптимальне наближення поведінки усередненого потенціалу диполь-дипольних взаємодій

Розглянемо цю проблему для потенціалу дипольно-дипольної взаємодії між димерами води. Почнемо з такого визначення усередненого потенціалу $U_a(r)$ (деталі та позначення див. в [44]):

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_a(r)) &= \\ &= \int_{\Omega_1=4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \int_{\Omega_2=4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \exp(-\beta\Phi(1, 2)). \end{aligned} \quad (37)$$

Чисельні значення $U_a(r)$, розраховані за (37), наведені на рис. 12 (відкриті кружечки).

Для того, щоб знайти параметри $\tilde{\epsilon} = \epsilon/k_B T_c$ та $\tilde{\sigma} = \sigma/r_{OO}$ для відповідного потенціалу Ленард-Джонса:

$$U_{LJ}(\tilde{r}) = 4\tilde{\epsilon} \left[\left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{r}}\right)^n - \left(\frac{\tilde{\sigma}}{\tilde{r}}\right)^6 \right],$$

де $\tilde{U}_a = U_a/k_B T_c$, ми вважаємо, що 1) чисельні значення $U_a(\tilde{r}) \tilde{r}^n$ визначаються комбінацією

$$L(\tilde{r}) = -4\tilde{\varepsilon}\tilde{\sigma}^6 \tilde{r}^{n-6} + 4\tilde{\varepsilon}\tilde{\sigma}^n \equiv -a\tilde{r}^{n-6} + b$$

та розглядається як лінійна функція від \tilde{r}^{n-6} і 2) оптимальне значення n відповідає тому випадку, для якого значення $U_a(\tilde{r}) \tilde{r}^n$ максимально збігаються зі значеннями $L(\tilde{r}) = -a\tilde{r}^{n-6} + b$ для всіх \tilde{r} .

Параметри $\tilde{\varepsilon}$ і $\tilde{\sigma}$ пов'язані з a та b за співвідношеннями: $\tilde{\sigma} = (b/a)^{1/(n-6)}$, $\tilde{\varepsilon} = a^2/(4b)$. Можна перевірити, що оптимальне значення n для диполь-дипольної взаємодії дорівнює $n = 12$. Параметри $\tilde{\varepsilon}$ і $\tilde{\sigma}$ набувають таких значень:

$$\tilde{\varepsilon} = 0,61, \quad \tilde{\sigma} = 1,19.$$

Ступінь збігу $L(\tilde{r}) = -a \cdot \tilde{r}^6 + b$ до $U_a(\tilde{r}) \tilde{r}^{12}$ наведена на рис. 12.

Слід зазначити, що 1) $n = 12$ гарантує подібність потенціалів для води та аргону, що призводить до аргоноподібних температурних залежностей питомого об'єму та теплоти випаровування для води [31] і 2) параметри $\tilde{\varepsilon}$ і $\tilde{\sigma}$ є слабкими функціями температури.

- D. Eisenberg, V. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, 1969).
- K. Burrows, E.R. Pike, J.M. Vaughan. Light-scattering experiments on water Vapour at pressures approaching saturation. *Nature* **260**, 131 (1976).
- G.E. Ashwell, P.A. Eggett, R. Emery, H.A. Gebbie. Molecular complexity of water vapour and the speed of sound. *Nature* **247**, 196 (1974).
- L. A. Curtiss, D. J. Frurip, M. J. Blander. Studies of molecular association in H₂O and D₂O vapors by measurement of thermal conductivity. *Chem. Phys.* **71**, 2703 (1979).
- R.A. Bohlander, H.A. Gebbie, G.W.F. Pardoe. Absorption spectrum of water vapor in the region of 23 cm⁻¹ at low temperatures. *Nature* **228**, 156 (1970).
- J. Hargrove. Atmos. Water dimer absorption of visible light. *Chem. Phys. Discuss.* **7**, 11123 (2007).
- A.J.L. Shillings, S.M. Ball, M.J. Barber, J. Tennyson, R.L. Jones. An upper limit for water dimer absorption in the 750 nm spectral region and a revised water line list. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 4273 (2011).
- A.A. Vigasin. Water vapor continuous absorption in various mixtures: possible role of weakly bound complexes. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **64**, 25 (2000).
- A.A. Vigasin, A.I. Pavlyuchko, Y. Jin, S. Ikawa. Density evolution of absorption bandshapes in the water vapor OH-stretching fundamental and overtone: evidence for molecular aggregation. *J. Mol. Str.* **742**, 173 (2005).
- C.J. Leforestier. Water dimer equilibrium constant calculation: A quantum formulation including metastable states. *Chem. Phys.* **140**, 074106 (2014).
- J.O. Hirschfelder, F.T. McClure, I.F. Weeks. Second virial coefficients and the forces between complex molecules. *J. Chem. Phys.* **10**, 201 (1942).
- D. Stogrynt, J.O. Hirschfelder. Contribution of bound, metastable, and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules. *J. Chem. Phys.* **31**, 6, 1531 (1959).
- G. N.I. Clark, D.C. Christopher, J.D. Smith, R.J. Saykally. The structure of ambient water. *Mol. Phys.* **108**, 1415 (2010).
- Y. Scribano, N. Goldman, R.J. Saykally. Water dimers in the atmosphere III: Equilibrium constant from a flexible potential. *J. Phys. Chem. A* **110**, 5411 (2006).
- N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, S.V. Hrapatiy. Water dimer dipole moment. *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 1431 (2014).
- J.R. Reimers, R.O. Watts. The structure and vibrational spectra of small clusters of water molecules. *Chem. Phys.* **85**, 83 (1984).
- H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans. In *Intermolecular Forces*. Edited by B. Pullman (Reidel, 1981).
- M.J. Smit, G.C. Groenenboom, P.E.S. Wormer, Ad van der Avoird, R. Bukowski, K. Szalewicz. Vibrations, tunneling, and transition dipole moments in the water dimer. *J. Phys. Chem. A* **105**, 6212 (2001).
- H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss* (Clarendon, 1958).
- V.L. Kulinskii, N.P. Malomuzh. Dipole fluid as a basic model for the equation of state of ionic liquids in the vicinity of their critical point. *Phys. Rev. E* **67**, 011501 (2003).
- D.P. Fernandez, Y. Mulev, A.R.H. Goodwin, J.M.H. Levelt Sengers. A database for the static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 133 (1995).
- N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, S.V. Hrapatiy. Water dimer equilibrium constant of saturated vapor. *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 1287 (2014).
- N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk, P.V. Makhlaichuk, K.N. Pankratov. Cluster structure of water in accordance with the data on dielectric permittivity and heat capacity. *J. Struct. Chem.* **54**, 205 (2013).
- A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? *Chem. Phys. Lett.* **450**, 297 (2008).
- L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
- L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
- E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend. Thermophysical properties of fluid systems. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Edited by P.J. Linstrom and W.G. Mallard (National Institute of Standards and Technology, 1999).
- L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics. Vol. 5: Statistical Physics* (Pergamon, 1980).
- M.V. Timofeev. Simulation of the interaction potential between water molecules. *Ukr. J. Phys.* **61**, 893 (2016).

30. J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, R.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley and Sons, 1954).
31. S.V. Lishchuk, N.P. Malomuzh, P.V. Makhlaichuk. Why thermodynamic properties of normal and heavy water are similar to those of argon-like liquids? *Phys. Lett. A* **374**, 2084 (2010).
32. A.H. Harvey, E.W. Lemmon. Correlation for the second virial coefficient of water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33**, 369 (2004).
33. G.T. Evans, V. Vaida. Aggregation of water molecules: Atmospheric implications. *J. Chem. Phys.* **113**, 6652 (2000).
34. Y. Scribano, N. Goldman, R.J. Saykally, C. Leforestier. Water dimers in the atmosphere III: Equilibrium constant from a flexible potential. *J. Phys. Chem. A* **110**, 5411 (2006).
35. M.Yu. Tretyakov, D.S. Makarov. Some consequences of high temperature water vapor spectroscopy: Water dimer at equilibrium. *J. Chem. Phys.* **134**, 084306 (2011).
36. Moscow Power Engineering Institute, Mathcad Calculation Server.
37. N.D. Sokolov. Hydrogen bond. *Usp. Fiz. Nauk* **57**, 205 (1955) (in Russian).
38. W.L.J. Jorgensen. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water. *Am. Chem. Soc.* **103**, 335 (1981).
39. M.D. Dolgushin, V.M. Pinchuk. Theoretical study of the nature of a hydrogen bond by means of comparative calculations. Preprint ITP-76-49R (Inst. for Theor. Phys. of the NASU, 1976) (in Russian).
40. I.V. Zhyganiuk, M.P. Malomuzh. Physical nature of hydrogen bond. *Ukr. J. Phys.* **60**, 960 (2015).
41. P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk. Potential in the multipole approximation. *Ukr. J. Phys.* **58**, 278 (2013).
42. R.C. Dougherty, L.N. Howard. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *J. Chem. Phys.* **109**, 7379 (1998).
43. *National Institute of Standards and Technology, A gateway to the data collections* [<http://webbook.nist.gov>].
44. P.V. Makhlaichuk, V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard–Jones type. *J. Mol. Liq.* **225**, 577 (2017).

Одержано 10.08.17

M.P. Malomuzh, V.M. Makhlaichuk

DIMERIZATION DEGREE
OF WATER MOLECULES, THEIR EFFECTIVE
POLARIZABILITY, AND HEAT CAPACITY
OF SATURATED WATER VAPOR

S u m m a r y

The properties of water vapor have been studied. The main attention is focused on the physical nature of the effective polarizability of water vapor and the heat capacity of water vapor at a constant volume, with a proper modeling of those parameters being a good test for a correct description of the dimer concentration in various approaches. Thermal vibrations of water dimers are found to be the main factor governing the specific temperature dependences of those characteristics, and the normal coordinates of dimer vibrations are determined. Fluctuations of the dipole moments of dimers and their contribution to the dielectric permittivity of water vapor are considered in detail. The contribution of the interparticle interaction to the heat capacity is taken into account. By analyzing the effective polarizability and the heat capacity, the temperature dependence of the dimer concentration at the vapor-liquid coexistence curve is determined. The noticeable dimerization in saturated water vapor takes place only at temperatures $T/T_c > 0.8$, where T_c is the critical temperature.