

## ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАСИЧЕНОЇ ВОДЯНОЇ ПАРИ

В. М. Махлайчук<sup>1</sup>, С. В. Храпатий<sup>2</sup>, К. В. Жулавський<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Пастера, 42, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, просп. Глушкова, 2, Київ, 03680, Україна  
(Отримано 04 серпня 2014 р.; в остаточному вигляді — 17 вересня 2014 р.)

У статті обговорено димеризацію у насиченій парі води на основі експериментальних значень статичної діелектричної проникності системи. Показано, що в температурному інтервалі (273 – 600) К пара води являє собою ансамбль димерів. Обговорено величину незвідних дво-частинкових внесків у поляризованість димерів, значення дипольного моменту димера води та конфігурація димера.

**Ключові слова:** діелектрична проникність, мономер, димер, дипольний момент, поляризованість.

PACS number(s): 77.22.-d

### I. ВСТУП

Як відомо, ефекти димеризації є стандартним про-  
втом міжмолекулярних взаємодій [1–2]. Ступінь ди-  
меризації молекул істотно залежить від відношення

$$R = \frac{U_{\min}}{k_B T_c}, \quad (1)$$

де  $U_{\min}$  — мінімальне значення енергії взаємодії двох молекул, що утворюють димер,  $T_c$  — критична температура,  $k_B$  — стала Больцмана.

Для атомарних (простих) рідин  $R \sim 1$  — димеризація слабка і проявляється лише далеко від критичної точки [1] та в її безпосередньому околі [3]. Для димерів води  $R \sim 10$ , а тому можна очікувати, що димеризація водяної пари спостерігатиметься в широкій області температур і густин. Формування димерів відбувається в багатьох особливостях поведінки водяної пари — змінюються рівняння стану й теплота пароутворення, ентропія пари істотно відрізняється від значення, що випливає з принципу відповідних станів [4,5]. Але найсильніший прояв димеризації очікується в спектроскопічних і діелектричних експериментах [2,6].

У статті розглянуто прояв димеризації в поведінці статичної діелектричної проникності водяної пари. Аналізуючи поведінку ефективної поляризованості молекул води, вважаємо, що насичена водяна пара практично повністю димеризована. На основі отриманих результатів у роботі обговорено оптимальне значення дипольного моменту димера, яке досі залишається остаточно не встановленим.

### II. ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ ВОДЯНОЇ ПАРИ

Діелектричну проникність  $\epsilon$  водяної пари визначаємо стандартним виразом

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n_p \alpha_{\text{eff}}, \quad \alpha_{\text{eff}} = \alpha_p + \frac{1}{3} \frac{d_{\text{eff}}^2}{k_B T}, \quad (2)$$

де  $\alpha_{\text{eff}}$  та  $d_{\text{eff}}$  — ефективні значення поляризованості й дипольного моменту частинок;  $n_p$  — концентрація частинок. Уживаючи термін частинка, припускаємо, що водяна пара складається з окремих молекул (мономерів) і димерів води, а також може бути їх сумішшю. На першому етапі ми припускаємо, що система складається тільки з мономерів або димерів. У цьому випадку

$$n_p = \begin{cases} n_m & \text{для молекули води,} \\ \frac{1}{2} n_m & \text{для димера води,} \end{cases} \quad (3)$$

$$\alpha_p = \begin{cases} \alpha_m & \text{для молекули води,} \\ \frac{1}{3}(\alpha_l + \alpha_t) & \text{для димера води,} \end{cases} \quad (4)$$

де  $n_m$  і  $\alpha_m$  — концентрація і поляризованість молекул води;  $\alpha_l$  і  $\alpha_t$  — поздовжня і поперечна компоненти поляризованості димерів води. Аналогічно, дипольний момент  $d_{\text{eff}}$ , що входить в (2), виражається через дипольні моменти молекули й димера води за формулою

$$d_{\text{eff}} = \begin{cases} d_m & \text{для молекули води,} \\ d_D & \text{для димера води.} \end{cases} \quad (5)$$

Істотним для подальшого аналізу експериментальних значень діелектричної проникності водяної пари є врахування взаємного впливу молекул води, що утворюють димер, на величину його поляризованості. Інакше кажучи, йдеться про оцінку величини незвідної двочастинкової компоненти поляризованості димера. Поляризованість молекул води зумовлена поляризованістю кисню, який можна вважати сферично-симетричним. Тому тензор поляризованості ізольованої молекули води з достатньою точністю є ізотропним,

$$\bar{\alpha}_m \Rightarrow \alpha_m \bar{I}. \quad (6)$$

Тензор поляризованості димера є сумою мономерних внесків і тензора  $\bar{\alpha}_2^{(0)}$  незвідної двочастинкової поляризованості

$$\bar{\alpha}_2 = 2\bar{\alpha}_m + \bar{\alpha}_2^{(0)}, \quad (7)$$

причому  $\bar{\alpha}_2^{(0)}$  має таку структуру

$$\bar{\alpha}_2^{(0)} = \alpha_l^{(0)} \mathbf{nn} + \alpha_t^{(0)} (\bar{\mathbf{I}} - \mathbf{nn}), \quad (8)$$

де  $\mathbf{n}$  — одиничний вектор, направлений уздовж лінії, що з'єднує центри оксигенів у димері, а індекси “ $l$ ” і “ $t$ ” мають такий же зміст, що й вище. Поздовжня компонента  $\alpha_l$  відповідає поляризованості пари оксигенів, коли  $\mathbf{n}$  паралельний вектору напруженості зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$ , поперечна компонента  $\alpha_t$  відповідає випадку, коли  $\mathbf{n}$  перпендикулярний  $\mathbf{E}_0$ . Обидві компоненти двочастинкової поляризованості залежать від відстані між частинками

$$r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|. \quad (9)$$

Неважно бачити, що

$$\frac{1}{3}(\alpha_l + 2\alpha_t) = 2\alpha_m + \frac{1}{3}(\alpha_l^{(0)} + 2\alpha_t^{(0)}). \quad (10)$$

Проаналізуємо природу й величини незвідних двочастинкових поляризованостей. Нехай у сталє зовнішнє поле  $E_0$  внесено дві сферичні частинки з однаковими поляризованостями. Положення частинок задаються радіус-векторами  $\mathbf{r}_1$  і  $\mathbf{r}_2$ . Дипольні моменти частинок можна записати у вигляді

$$\mathbf{d}_1 = \alpha_m(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_2); \quad \mathbf{d}_2 = \alpha_m(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1), \quad (11)$$

де  $\mathbf{E}_1$  — напруженість поля, що діє на другу частинку з боку першої, і  $\mathbf{E}_2$  — навпаки. Оскільки поля  $\mathbf{E}_1$  і  $\mathbf{E}_2$  утворені диполями  $\mathbf{d}_1$  і  $\mathbf{d}_2$  відповідно, то

$$\mathbf{E}_1 = \frac{1}{r_{12}^3} [3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{d}_1]; \quad \mathbf{E}_2 = \frac{1}{r_{12}^3} [3(\mathbf{d}_2 \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{d}_2]. \quad (12)$$

Якщо вектор  $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$  паралельний вектору напруженості зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$ , то вектори  $\mathbf{d}_1$  і  $\mathbf{d}_2$  співнаправлені з ним і рівняння (11) і (12) набувають вигляду:

$$\mathbf{d}_1 - \frac{2\alpha_m}{r_{12}^3} \mathbf{d}_2 = \alpha_m \mathbf{E}_0; \quad \mathbf{d}_2 - \frac{2\alpha_m}{r_{12}^3} \mathbf{d}_1 = \alpha_m \mathbf{E}_0. \quad (13)$$

Звідси знаходимо, що

$$\mathbf{d}_1 = \mathbf{d}_2 = \alpha_m \mathbf{E}_0 \frac{1}{1 - 2\frac{\alpha_m}{r_{12}^3}}. \quad (14)$$

За означенням, у випадку, коли  $\mathbf{n} \parallel \mathbf{E}_0$ ,

$$\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 = (2\alpha_m + \alpha_l^{(0)}) \mathbf{E}_0. \quad (15)$$

Підставляючи сюди значення (13) дипольних моментів частинок 1 і 2, знаходимо

$$\alpha_l^{(0)} = \frac{4\alpha_m^2}{r_{12}^3} \frac{1}{1 - \frac{2\alpha_m}{r_{12}^3}}. \quad (16)$$

Аналогом (13) у випадку, коли  $\mathbf{n}$  перпендикулярний  $\mathbf{E}_0$ , рівняння (11) набувають вигляду

$$\mathbf{d}_1 + \frac{\alpha_m}{r_{12}^3} \mathbf{d}_2 = \alpha_m \mathbf{E}_0; \quad \mathbf{d}_2 + \frac{\alpha_m}{r_{12}^3} \mathbf{d}_1 = \alpha_m \mathbf{E}_0. \quad (17)$$

Слід зазначити, що і при такому розміщенні початкових частинок дипольні моменти  $\mathbf{d}_1$  і  $\mathbf{d}_2$  залишаються паралельними  $\mathbf{E}_0$ , оскільки напруженості полів, утворених диполями в їх екваторіальній площині, спрямовані паралельно їх дипольним моментам. Із наведених співвідношень випливає, що поперечна компонента незвідної двочастинкової поляризованості дорівнює

$$\alpha_t^{(0)} = -\frac{2\alpha_m^2}{r_{12}^3} \frac{1}{1 + \frac{\alpha_m}{r_{12}^3}}. \quad (18)$$

Комбінуючи (16) і (18), знаходимо, що сума  $\frac{1}{3}(\alpha_l^{(0)}(r_{12}) + 2\alpha_t^{(0)}(r_{12}))$ , яка входить у визначення діелектричної проникності ансамблю димерів, має такий вигляд:

$$\frac{1}{3} \left( \alpha_l^{(0)}(r_{12}) + 2\alpha_t^{(0)}(r_{12}) \right) = 4\frac{\alpha_m^3}{r_{12}^6} \frac{1}{1 - \frac{\alpha_m}{r_{12}^3} - \frac{2\alpha_m^2}{r_{12}^6}}. \quad (19)$$

Розгляньмо тепер окремі доданки формули (19).

а) поляризованість димера

Відповідно до (4), (10) і (19) ефективна поляризованість димера дорівнює

$$\alpha_{\text{eff}}^{(D)} = 2\alpha_m + 4\frac{\alpha_m^3}{r_{12}^6} \frac{1}{1 - \frac{\alpha_m}{r_{12}^3} - \frac{2\alpha_m^2}{r_{12}^6}}, \quad (20)$$

де  $r_{00}$  — відстань між оксигенами. Перший доданок у (20) є сумою одночасткових внесків оксигенів, а другий — незвідний двочастинковий внесок. Поділивши ліву і праву частини формули (20) на  $r_{00}^3$ , отримуємо співвідношення між безрозмірними поляризованостями

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}^{(D)} = 2\tilde{\alpha}_m \left( 1 + 2\tilde{\alpha}_m^2 \frac{1}{1 - \tilde{\alpha}_m - 2\tilde{\alpha}_m^2} \right). \quad (21)$$

Як відомо, безрозмірна поляризованість ізольованої молекули води дорівнює

$$\tilde{\alpha}_m = \frac{\alpha_m}{r_{00}^3} = 0.055. \quad (22)$$

Незвідний двочастинковий внесок у поляризованість димера в порівнянні зі звідною компонентою  $2\tilde{\alpha}_m$  є малим і дорівнює

$$\frac{1}{3}(\tilde{\alpha}_l^{(0)} + 2\tilde{\alpha}_t^{(0)})/2\tilde{\alpha}_m \approx 2\tilde{\alpha}_m^2 \approx 0.006. \quad (23)$$

Таким чином, неточність наближення

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}^{(D)} \approx 2\tilde{\alpha}_m \quad (24)$$

виявляється меншою від одного відсотка.

Звідси також випливає, що значення ефективної поляризованості на одну молекулу води в будь-якому випадку повинно задовольняти нерівність

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(1) \gtrsim \tilde{\alpha}_m. \quad (25)$$

Якщо водяна пара складається тільки з мономерів або димерів, ми очікуємо, що

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(1) = \begin{cases} 0.055 & \text{для мономерної води,} \\ 0.055 + 0.0003 & \text{для димеризованої води.} \end{cases} \quad (26)$$

У складнішому випадку, коли водяна пара є сумішшю мономерів і димерів, вираз для ефективної поляризованості на одну молекулу описується комбінацією

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(1) = (1 - c)\alpha_m + \frac{1}{2}c\alpha_{\text{eff}}^{(D)}, \quad (27)$$

де  $c = \frac{2n_D}{n_w}$  — концентрація димеризованих молекул води, у якій  $n_w$  — концентрація молекул води в початковій парі води.

б) двочастинковий внесок у діелектричну проникність газу сферичних частинок

Внесок незвідних одночасткових і двочасткових поляризованостей в індуковану компоненту вектора поляризації системи, дорівнює

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \left( n_m \alpha_m + \frac{1}{6} n_m z \left[ \bar{\alpha}_l^{(0)} + 2\bar{\alpha}_t^{(0)} \right] \right) \mathbf{E}_0, \quad (28)$$

де  $z$  — середнє число найближчих сусідів деякої відокремленої молекули;  $\bar{\alpha}_l^{(0)} + 2\bar{\alpha}_t^{(0)}$  — середнє значення бінарної поляризованості двох найближчих сусідів;  $\mathbf{E}_0$  — вектор напруженості зовнішнього електричного поля. Впливом сусідів, наступних за найближчими, будемо нехтувати. У цьому наближенні ефективна поляризованість молекули дорівнює

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_m + \frac{1}{6} z \left( \bar{\alpha}_l^{(0)} + 2\bar{\alpha}_t^{(0)} \right). \quad (29)$$

Оцінимо  $z$  і  $\bar{\alpha}_l^{(0)} + 2\bar{\alpha}_t^{(0)}$  у наближенні середнього поля. Це означає, що множник  $\frac{1}{r_{12}^3}$ , який входить у формулу (16), слід замінити на  $\frac{\alpha}{r_{12}^3} = \alpha n$  і покласти  $z = 6$ . Тоді

$$\alpha_{\text{eff}} \Rightarrow \alpha_m + 6\alpha_m^3 n_m^2 \frac{1}{1 - \alpha_m n_m - 2\alpha_m^2 n_m^2}. \quad (30)$$

Область застосування співвідношення (30) обмежена густиною  $n_m > 1/2\alpha_m$ . Оскільки поляризованість молекули пропорційна її об'єму, то область застосування отриманих результатів порушується лише за максимальної "упаковки" частинок у системі.

### III. ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕФЕКТИВНОЇ ПОЛЯРИЗОВАНІСТІ МОЛЕКУЛ ВОДИ В ЇЇ НАСИЧЕНОЇ ПАРИ

Слід зазначити, що вимірювання діелектричної проникності  $\varepsilon(t)$  водяної пари на кривій співіснування рідина — пара є найбільш надійними в області температур (542–642) К, де густина пари дозволяє проводити вимірювання з кроком (2–5) К за температурою [7–10]. В області температур (423–573) К експериментальних точок значно менше, так що відповідний крок становить (25–50) К. В інтервалі температур

(273–423) К, де густина пари дуже мала, є тільки окремі експериментальні точки, тому значення діелектричної проникності в [7] відтворюємо за допомогою інтерполяційного полінома.

Використовуючи дані робіт [7–9], побудуємо температурну залежність ефективної діелектричної проникності пари води, визначеної за формулою

$$\tilde{\alpha}_{\text{eff}}(t) = \frac{3}{4\pi\tilde{n}_w} \frac{\varepsilon(t) - 1}{\varepsilon(t) + 2}, \quad (31)$$

де  $\tilde{n}_w = n_w r_{\text{OO}}^3$  ( $r_{\text{OO}} = 2.98 \text{ \AA}$ ) — безрозмірна концентрація молекул води у парі, а  $t = T/T_c$ .

Відповідний графік зображено на рис. 1.

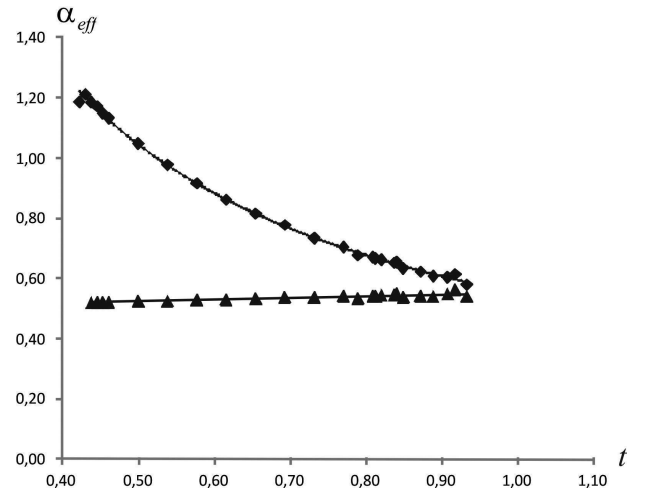


Рис. 1. Температурна залежність  $\alpha_{\text{eff}}$  (крива 1) та  $t \cdot \alpha_{\text{eff}}$  (крива 2): ромби — експериментальні значення  $\alpha_{\text{eff}}$ , трикутники — експериментальні значення  $t \cdot \alpha_{\text{eff}}$ .

Обмежимося лише тими значеннями  $\alpha_{\text{eff}}$ , які найменше відхиляються від усередненої кривої. Інакше кажучи, викидаємо декілька точок в областях  $0.42 \leq t \leq 0.43$  і  $0.93 \leq t \leq 0.99$ , де спостерігаємо істотний розкид експериментальних даних, а також точку при  $t \approx 0.88$ . Теоретичну обробку отриманих значень ефективної поляризованості проводимо згідно з формулою, що випливає з (2)

$$\alpha_{\text{eff}} = \tilde{\alpha}_p + \frac{1}{3} \frac{t_D}{t}, \quad (32)$$

де  $\tilde{\alpha}_p = \frac{\alpha_p}{r_{\text{OO}}^3}$ , а  $t_D = \frac{d^2}{3k_B T_c r_{\text{OO}}^3}$  має зміст ефективної температури дипольного упорядкування. Графік температурної залежності комбінації  $t\alpha_{\text{eff}}(t)$ , зручнішої для дальших розрахунків, також зображено на рис. 1.

З рис. 1 видно, що експериментальні дані для величини  $t\alpha_{\text{eff}}$  мають пряму лінійну залежність в широкій області температур, так що

$$t\alpha_{\text{eff}}(t) = 0.0585 \cdot t + 0.4945, \quad 0.44 \leq t \leq 0.92. \quad (33)$$

Коефіцієнт при  $t$  дорівнює електронній поляризованості частинки:  $\tilde{\alpha}_p = 0.0585$ . Стала в рівнянні (33) визначає значення ефективної температури дипольного упорядкування  $t_D = 1.484$ .

Порівняймо ці значення  $\tilde{\alpha}_p$  і  $t_D$  зі значеннями електронної поляризованості й дипольного моменту ізолюваної молекули води, які добре відомі [2]:

$$\tilde{\alpha}_m = \frac{\alpha_m}{r_{OO}^3} = 0.055, \quad d_m = 1.86D, \quad t_D(m) = 1.48. \quad (34)$$

$\theta + \delta/2$ (град)	$d_D, D$
87	2.7
88	2.68
89	2.65
90	2.63

Таблиця 1. Значення дипольного моменту димера води.

Як бачимо,  $\tilde{\alpha}_p$  дещо більша від безрозмірної поляризованості ізолюваної молекули води, а  $t_D$  практично збігається з відповідним значенням. Із цього, здавалося б, можна зробити висновок про те, що поляризованість молекул водяної пари визначається мономерами води. Однак, це твердження суперечить вихідному положенню про те, що ступінь димеризації водяної пари повинен бути досить високим ( $R \gg 1$ ) і має зростати зі збільшенням густини пари. Але температурна залежність ефективної поляризованості на одну молекулу води не виявляє будь-яких відхилень від залежності (32). Тому потрібно констатувати, що димеризація молекул води у водяній парі в усьому тем-

пературному інтервалі  $0.44 \leq t \leq 0.92$  є практично стовідсотковою. Про це свідчить і деяке перевищення  $\tilde{\alpha}_p$  над  $\tilde{\alpha}_m$ , що якісно узгоджується з нашими оцінками (21) і (26) поляризованості димера.

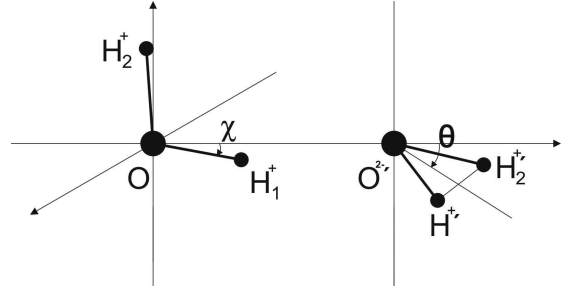


Рис. 2. Структура і параметри димера

Чисельне значення дипольного моменту димера можна отримати зі значення  $t_D$ . Із (33) випливає, що  $d_D = 2.65D$ . Дипольний момент димера пов'язаний з дипольним моментом окремої молекули води  $d_m$  і кутом  $\theta$  між напрямками дипольних моментів кожної молекули (рис. 2) співвідношенням

$$d_D = 2d_m \cos((\theta + \delta/2 - \chi)/2), \quad (35)$$

де  $\delta$  — кут Н–О–Н,  $\delta \approx 105^\circ$ .

	Наближення	$r_{OO}^{(0)}, \text{\AA}$	$\theta_0, \text{deg}$	$E_D, k_B T_{tr}$	$d_D, D$
[12]	Frozen dimer	2.954	19.3	-9.94	
	Relaxed dimer	2.896	20.5	-12.78	
[13]	6-31G	2.98	60	-10.69	2.2
	STO-3G	2.98	60	-9.39	1.72
	4-31G	2.98	60	-14.18	2.60
[14]		2.925	51.8	-9.11	
[15]				-10.32	
[16]	HF G-311G	2.814		-15.06	4.37
	HF G-311G++G(dp)	3.001		-8.85	3.45
	HF G-311G++G(3df, 3pd)	3.026		-7.37	2.88
	MP2 G-311G	2.797		-16.82	4.24
	MP2 G-311G++G(dp)	2.914		-11.21	3.30
	MP2 G-311G++G(3df, 3pd)	2.904		-9.79	2.68
	BLYP G-311G++G(dp)	2.927		-10.03	3.09
	BLYP G-311G++G(3df, 3pd)	2.944		-8.22	2.54
[17]					2.6
[18]		2.94			2.15
[19]	Exper.	$2.976 \pm 0.004$	$57 \pm 10$		
[20]	Exper.			$-9.96 \pm 0.4$	

Таблиця 2. Рівноважні значення параметрів димера в різних наближеннях.

Значення дипольного моменту димера  $d_D$ , що відповідають різним значенням кута  $\theta$ , наведено в таблиці 1. Із табл. 1 випливає, що значенню  $d_D \approx 2.65 \cdot 10^{-18}$  од. СГС відповідає кут  $\theta \approx 36.5^\circ$ . У [10,11] показано, що значення  $\chi$  не перевищує декількох градусів і тому в наших розрахунках не враховано. Таким чином, наш аналіз температурної залежності діелектричної проникності насиченої пари води приводить до таких значень дипольного моменту димера води і кута  $\theta$

$$d_D \approx 2.65D, \quad \theta \approx 36.5^\circ. \quad (36)$$

Помилка у визначенні цих значень більша, ніж помилка у визначенні експериментальних значень діелектричної проникності, проте не перевищує 1%.

#### IV. ВИСНОВКИ

Значення дипольного моменту димера досі не є точно встановлене. Можливі значення  $d_D$ , отримані різними методами, наведено в табл. 2

Як бачимо, одержане в роботі значення дипольного моменту димера і сполученого з ним кута потрапляють до середини інтервалів, утворених значеннями, розрахованими за допомогою методів квантової хімії. Водночас простота визначення цих параметрів димера води є вагомим аргументом на користь отриманих нами оцінок. Зазначимо, що одержані результати дуже важливі для послідовного аналізу поляризаційних властивостей пароподібної води в околі критичної точки й рідкій фазі.

- 
- [1] Yan Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5121 (2006).
- [2] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford University, New York, 1969).
- [3] V. L. Kulinskii, N. P. Malomuzh, O. I. Matvejchuk, *Physica A* **388**, 4560 (2009).
- [4] L. A. Bulavin, V. L. Kulinskii, N. P. Malomuzh, *J. Mol. Liq.* **161**, 19 (2011).
- [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч.1* (Наука, Москва, 1978).
- [6] F. N. Keutch, R. J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **98**, 10533 (2001).
- [7] А. Д. Чистяков, *Журн. физ. хим.* **81**, 11 (2007).
- [8] D. P. Fernandez *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 33 (1995).
- [9] M. Uematsu, E. U. Frank, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 1294 (1980).
- [10] P. V. Makhlaichuk, M. P. Malomuzh, I. V. Zhyganiuk, *Ukr. J. Phys.* **57**, 113 (2012).
- [11] P. V. Makhlaichuk, M. P. Malomuzh, I. V. Zhyganiuk, *Ukr. J. Phys.* **58**, 278 (2013).
- [12] F. H. Stillinger, C. W. David, *J. Chem. Phys.* **69**, 1473 (1978).
- [13] H. Umeяama, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 1316 (1977).
- [14] M. Schutz *et al.*, *J. Chem. Phys.* **107**, 4597 (1997).
- [15] O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 1351 (1976).
- [16] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry* (Wiley-VCH, New York, 1999).
- [17] H. Yu, W. F. Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **121**, 9549 (2004).
- [18] P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **111**, 3572 (1999).
- [19] J. Odutola, T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **72**, 5062 (1980).
- [20] Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, *Вода: структура, состояние, сольватация*, (Наука, Москва, 2003).

#### DIELECTRIC PROPERTIES OF SATURATED WATER VAPOR

V. N. Makhlaichuk<sup>1</sup>, S. V. Hrapatii<sup>2</sup>, C. V. Zhulavskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mechnikov National University of Odessa, Odessa, UA-65082, Ukraine*

<sup>2</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, UA-03680, Ukraine*

The paper discusses the process of dimerization in saturated water vapor on the basis of the experimental values of the static dielectric constant of the system. It is shown that in the temperature range (273–600) K water vapor constitutes the ensemble of dimers of molecules of water. The magnitude and irreducible particle contributions to polarizability dimers, the dipole moment of the water dimer as well as dimer configuration are discussed too.