

УДК 539.194

Списки линий поглощения молекул HD¹⁸O и D₂¹⁸O на основе экспериментальных уровней энергии и расчетных интенсивностей

И.А. Василенко, О.В. Науменко*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 11.03.2015 г.

На основе экспериментальных уровней энергии, известных из литературы, и *ab initio* интенсивностей переходов, полученных с помощью вариационного расчета, составлены детальные и высокоточные списки линий поглощения молекул HD¹⁸O и D₂¹⁸O в диапазоне 0–9400 см⁻¹ – так называемые эмпирические списки линий. Центры переходов в эмпирических списках определены на уровне доступной экспериментальной точности и лучше в случае слабых либо неразрешенных линий. Средняя точность расчетных интенсивностей составляет около 10%. Эмпирические списки линий поглощения изотопологов водяного пара в настоящее время замещают неполные либо низкоточные экспериментальные данные в канонических спектроскопических банках данных, таких как HITRAN.

Ключевые слова: эмпирические списки линий, колебательно-вращательные переходы молекул HD¹⁸O и D₂¹⁸O; empirical linelists, rotational-vibrational transitions of HD¹⁸O и D₂¹⁸O.

Введение

Для ряда задач молекулярной спектроскопии необходимы подробные и высокоточные списки линий поглощения изотопологов водяного пара в широком спектральном диапазоне. Однако существующая экспериментальная информация по молекулярным спектрам высокого разрешения неполна и в большинстве своем неточна. Экспериментальные исследования ограничены разрешением, чувствительностью и спектральным диапазоном используемой техники. Часто проходят многие годы, прежде чем появляются новые экспериментальные данные взамен давно устаревших. В этой ситуации хорошим выходом из положения становится объединение экспериментальных результатов с вариационными расчетами центров и интенсивностей линий поглощения изотопологов водяного пара, доступных в широких спектральных диапазонах. При этом центры линий поглощения водяного пара определяются из известных экспериментальных верхних и нижних уровней энергии, а интенсивности берутся из вариационного расчета.

Составленный таким образом детальный список колебательно-вращательных (КВ) линий поглощения в англоязычной литературе иногда называют «empirical linelist» (см., например, [1]), т.е. эмпирический список линий. В этом названии отражается одно из самых важных свойств эмпирических списков линий: их центры определены с наилучшей доступ-

ной экспериментальной точностью, поскольку значения используемых верхних и нижних уровней энергии получаются усреднением по всем известным экспериментальным переходам за исключением слабых либо искаженных линий. Вслед за работой [1] будем далее называть «эмпирическим» список линий, в котором центры определены из экспериментальных уровней энергии, а интенсивности заимствованы из вариационного расчета.

В последние годы международным коллективом ученых предпринимаются усилия под эгидой IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) по сбору, критической экспертизе всех экспериментальных КВ-переходов изотопологов водяного пара и определению на этой основе согласованных высокоточных уровней энергии [2–5]. Полученные в итоге КВ-уровни энергии были использованы для составления эмпирических списков линий для молекул H₂¹⁸O, H₂¹⁷O [6] и H₂¹⁶O [7].

В настоящей статье эмпирические списки линий поглощения для молекул HD¹⁸O и D₂¹⁸O составлены на основе высокоточных уровней энергии, полученных в недавних работах [8, 9] и известных из литературы, и вариационных расчетов [10–12].

1. Оценка точности вариационных расчетов интенсивностей

Важнейшим критерием качества эмпирических списков линий является точность используемых интенсивностей из вариационного расчета. Вслед за англоязычными публикациями (см., например, [6])

* Ирина Александровна Василенко (Irinae84@mail.ru);
Ольга Васильевна Науменко (olga@asd.iao.ru).

будем далее для краткости называть их «вариационными» интенсивностями.

Качество вариационных расчетов центров и интенсивностей линий трехатомных молекул возрастает по мере развития КВ-теории и совершенствования компьютерной техники, что является особенно важным для практического применения. Так, в работах Partridge и Schwenke [11, 12] погрешность расчета центров линий поглощения варьировалась от $0,1 \text{ см}^{-1}$ в среднем ИК-диапазоне до нескольких обратных сантиметров в ближней ИК и в видимой частях спектра. В последних реализациях вариационных списков линий поглощения [13] заявлена точность на уровне $0,02 \text{ см}^{-1}$ во всем исследуемом диапазоне $0\text{--}25000 \text{ см}^{-1}$.

За 17 лет использования вариационных расчетов интенсивностей для анализа экспериментальных спектров было установлено, что их средняя точность составляет около 10%. Недавно появились публикации, в которых сообщается о достигнутой точности вариационных интенсивностей на уровне 1% (см., например, [6]), однако полные списки линий из [6] пока недоступны.

Болевой точкой вариационного расчета является описание экспериментальных интенсивностей переходов на близкорасположенные верхние уровни энергии, связанные резонансным взаимодействием. В этом случае вариационные интенсивности могут искажаться до нескольких порядков величины [14]. К счастью, подобные ситуации встречаются не так часто, и в среднем вариационные интенсивности КВ-переходов изотопологов водяного пара достаточно точны для использования в ряде важных приложений молекулярной спектроскопии, климатологии, зондирования атмосферы Земли.

Как известно, при расчете интенсивностей необходимо знание волновых функций для верхних и нижних уровней КВ-перехода и функции дипольного момента. Волновые функции КВ-уровней получаются в процессе оптимизации поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы, при этом параметры потенциала подгоняются к ограниченному набору *ab initio* точек, а также к экспериментальным КВ-уровням энергии. Использование экспериментальных данных, с одной стороны, обеспечивает высокую точность расчетных уровней энергии, но, с другой стороны, качество предсказания, особенно при экстраполяции, в той или иной степени зависит от количества и качества исходной экспериментальной информации.

В отличие от ППЭ, функция дипольного момента молекулы H_2O , необходимая для расчета интенсивностей КВ-переходов, определяется *ab initio* и никакой подгонки к экспериментальным данным не производится [12]. Таким образом, можно предположить, что результирующий расчет интенсивностей будет приближен к равнозначному, т.е. интенсивности как сильных, так и слабых переходов будут предсказываться одинаково точно. На этом основании в базе данных HITRAN-2012 [7] для эмпирических линий H_2^{18}O и H_2^{17}O [6] указана высокая точность интенсивностей (до 1%) как для сильных, так и для

некоторых слабых КВ-переходов. Это вызывает определенные вопросы, поскольку малые интенсивности часто соответствуют переходам на высоковозбужденные КВ-состояния и расчет для подобных случаев может быть менее точным. С другой стороны, экспериментальные интенсивности слабых линий всегда измеряются намного хуже по сравнению со средними и сильными переходами, поэтому надежных экспериментальных данных для проверки вариационного расчета интенсивностей слабых линий, как правило, нет.

Надо отметить, что авторы [6] провели дополнительное исследование надежности вариационных интенсивностей посредством их сравнения для четырех расчетов с разными (но близкими) ППЭ и функциями дипольного момента. Надежными считались интенсивности, которые изменялись менее чем в 2 раза от расчета к расчету.

В нашем распоряжении имелся только один вариационный расчет интенсивностей, поэтому мы провели дополнительное тестирование его качества с использованием доступной в литературе немногочисленной информации по экспериментальным интенсивностям HD^{18}O и D_2^{18}O , а также наших собственных данных, полученных в работах [8, 9].

Для молекулы HD^{18}O экспериментальные интенсивности в спектрах образцов, обогащенных дейтерием и ^{18}O , были зарегистрированы в работах Toth [15, 16] и Down et al. [17]. Mikhaïlenko et al. [18, 19] исследовался образец водяного пара с природным содержанием изотопологов, и вследствие высокой чувствительности экспериментальной техники были зарегистрированы слабые линии поглощения HD^{18}O .

Сравнение экспериментальных интенсивностей $I_{\text{эксп}}$ из [16] с интенсивностями из вариационного расчета $I_{\text{расч}}$ С.А. Ташкуна [10] показало очень хорошее качество последних (рис. 1), а именно: для всех 687 линий среднеквадратическое отклонение (СКО) для интенсивностей составило 10%, что соответствует обычной точности вариационных интенсивностей.

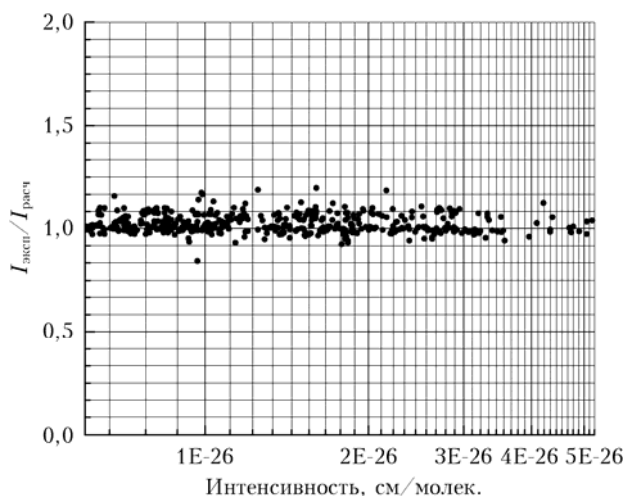


Рис. 1. Сравнение экспериментальных [16] и вариационных [10] интенсивностей для молекулы HD^{18}O

Для молекулы $D_2^{18}O$ экспериментальные интенсивности в спектрах водяного пара, обогащенного дейтерием и ^{18}O , были измерены в работах [15] (328 линий) и [17] (233 линии). Интенсивности из анализа спектра с природным содержанием изотопологов были получены только в [18] для 286 линий. При сравнении вариационного расчета с данными [15] нами было рассчитано СКО 11% для 328 линий (рис. 2).

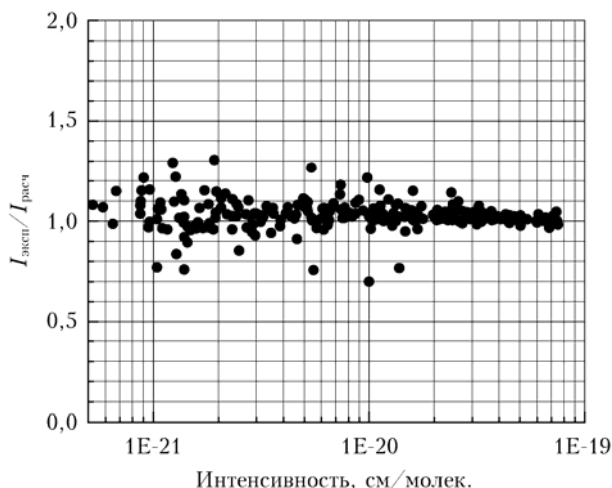


Рис. 2. Сравнение экспериментальных [15] и вариационных [10] интенсивностей для молекулы $D_2^{18}O$

Из проведенного анализа вариационных и экспериментальных интенсивностей для двух исследуемых молекул можно сделать вывод, что точность вариационных интенсивностей лежит в пределах 10–15%. Соответственно, мы имеем все основания использовать данные расчеты при составлении эмпирических списков линий и заявлять их точность для интенсивностей в таких же пределах.

2. Процедура построения и формат эмпирических списков линий

При построении эмпирических списков линий верхние и нижние уровни энергии в вариационных расчетах, где это возможно, заменяются на экспериментальные. Это нетривиальная задача, поскольку для верхних уровней энергии присутствует неоднозначность в определении колебательно-вращательных квантовых чисел в вариационных расчетах. Эта неоднозначность связана с несовершенством процедуры приписывания КВ квантовых чисел в [10],

что приводит к серьезным недочетам в идентификации, главным из которых является избыточное отнесение уровней энергии для одних и недостаточное отнесение для других колебательных состояний.

Сопоставление экспериментальных и вариационных уровней энергии проводилось в два этапа. При этом важным критерием являлось максимальное отклонение вариационного расчета от эксперимента, которое было определено в процессе идентификации спектров в работах [8, 9] и составило $0,26 \text{ см}^{-1}$ для $HD^{18}O$ и $0,30 \text{ см}^{-1}$ для $D_2^{18}O$. На первом этапе при сравнении отслеживалось совпадение всех шести КВ квантовых чисел – $\nu_1, \nu_2, \nu_3, J, K_a, K_c$, и согласие энергий уровней в пределах установленного интервала. На втором этапе сравнение проводилось по симметрии, вращательному квантовому числу J и вновь в пределах максимального отклонения по энергии.

Все же с учетом громоздкости вариационных расчетов и близкого следования уровней энергии не исключены отдельные ошибки, когда экспериментальному уровню энергии сопоставлен близкий по энергии и подходящий по симметрии уровень из вариационного расчета, переходы на который (все без исключения) очень слабые и не могли наблюдаться в эксперименте. Возможен также взаимный «обмен» вариационными уровнями (а следовательно, и переходами) для пары экспериментальных уровней, связанных резонансом.

Точность эмпирических центров для инфракрасных переходов определяется точностью соответствующих верхних уровней энергии. При этом предполагается, что нижние уровни энергии всегда более точные, чем верхние, по крайней мере для КВ-полос поглощения, поскольку они вовлечены в гораздо большее число переходов, чем верхние уровни. Для уровней, определенных из комбинационной разности в [8, 9], в качестве ошибки применялось СКО от среднего значения по всему набору. Для уровней энергии, определенных по одной линии, а значит, менее точных, мы использовали ошибку $0,003 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с точностью $0,001 \text{ см}^{-1}$ и лучше, заявленной для изолированных линий средней интенсивности [8, 9]. Для КВ-переходов выше 6000 см^{-1} погрешность верхнего уровня определена в [20]. Точность нижних уровней энергии (000) и (010) взята на уровне СКО при их моделировании в [21] – $0,0004 \text{ см}^{-1}$.

В результирующем эмпирическом списке линий, образец которого представлен в таблице для $D_2^{18}O$, приводятся центр, интенсивность линии, ее квантовая КВ-идентификация, верхний и нижний экспериментальные уровни энергии E и ошибки их определения.

Часть выходного файла для эмпирических списков на примере молекулы $D_2^{18}O$

Волновое число, см^{-1}	Интенсивность, $\text{см}/\text{молек.}$	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$ верх.	$J K_a K_c$ верх.	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$ ниж.	$J K_a K_c$ ниж.	$E_{\text{верх.}}$, см^{-1}	$E_{\text{ниж.}}$, см^{-1}	Примечания			
								1	2	3	4
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4053,58009	0,403E-27	101	11 1 10	010	11 3 9	6112,34339	2058,76330	0,15	0,40	pred	0,07
4053,55283	0,255E-22	110	10 3 7	000	9 2 8	4611,92763	558,37480	0,17	0,40	obs	0,01
4053,44828	0,509E-27	002	11 8 4	010	11 9 3	6792,17448	2738,72620	3,00	0,40	pred	-0,13
4053,44836	0,255E-27	002	11 8 3	010	11 9 2	6792,17466	2738,72630	0,18	0,40	pred	-0,13

Списки линий поглощения молекул $HD^{18}O$ и $D_2^{18}O$ на основе экспериментальных уровней...

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4053,64566	0,116E-23	110	9 2 7	000	8 1 8	4438,99556	385,34990	0,36	0,40	pred	0,00
4053,78314	0,262E-25	021	8 4 4	010	8 2 7	5686,66694	1632,88380	0,66	0,40	pred	0,14
4053,66021	0,876E-26	101	5 5 0	010	6 5 1	5728,10941	1674,44920	0,22	0,40	pred	0,00
4053,66632	0,437E-26	101	5 5 1	010	6 5 2	5728,10982	1674,44350	0,77	0,40	pred	0,00
4053,73623	0,124E-26	011	21 5 16	000	21 5 17	3004,37690	—	—	—	var	—
4053,95405	0,855E-27	101	14 4 11	010	14 4 10	6726,63335	2672,67930	0,24	0,40	pred	0,12
4053,85335	0,244E-26	030	19 6 14	000	18 3 15	2185,89700	—	—	—	var	—
4054,01378	0,127E-24	011	17 4 14	000	17 2 15	5907,57238	1853,55860	3,00	0,40	pred	0,15
4053,86998	0,278E-27	130	11 6 6	020	10 5 5	3279,70470	—	—	—	var	—
4053,95680	0,606E-26	120	9 3 7	010	8 0 8	5608,66220	1554,70540	0,29	0,40	pred	0,06
4054,15668	0,254E-27	200	9 1 9	010	8 2 6	5733,74698	1679,59030	0,35	0,40	pred	0,11
4054,24742	0,232E-24	021	16 2 15	010	15 2 14	6594,74662	2540,49920	0,40	0,40	pred	0,19
4054,20560	0,154E-26	031	7 2 5	020	6 0 6	6606,04170	2551,83610	0,60	0,06	pred	0,12
4054,27402	0,116E-24	021	16 1 15	010	15 1 14	6594,74352	2540,46950	3,00	0,40	pred	0,18
4053,96571	0,186E-26	002	9 8 2	010	9 9 1	6532,53561	2478,56990	1,98	0,40	pred	-0,13
4053,96739	0,932E-27	002	9 8 1	010	9 9 0	6532,53759	2478,57020	3,00	0,40	pred	-0,13
4054,07576	0,524E-27	002	10 8 3	010	10 9 2	6656,61816	2602,54240	0,75	0,40	pred	-0,13
4054,07546	0,105E-26	002	10 8 2	010	10 9 1	6656,61786	2602,54240	0,45	0,40	pred	-0,13
4054,31002	0,245E-27	111	7 2 5	020	8 2 6	6891,59054	2837,28052	3,00	0,09	pred	0,04
4054,38858	0,108E-24	120	10 6 5	010	9 5 4	6026,28538	1971,89680	0,10	0,40	pred	0,03
4054,57368	0,590E-24	021	12 5 8	010	11 5 7	6286,55068	2231,97700	0,07	0,40	obs	0,14
4054,54864	0,133E-27	110	12 6 7	000	13 1 12	5112,82614	1058,27750	3,00	0,40	pred	0,06
4054,71889	0,192E-24	120	10 6 4	010	9 5 5	6026,16819	1971,44930	0,81	0,40	pred	0,03

Примечания: 1 — ошибка определения верхнего уровня энергии, 10^{-3} см^{-1} ; 2 — ошибка определения нижнего уровня энергии, 10^{-3} см^{-1} ; 3 — obs — эмпирические переходы, наблюдавшиеся в эксперименте, pred — эмпирические переходы, которые ранее не наблюдались в эксперименте, var — переходы из вариационного расчета; 4 — разность между вариационными и эмпирическими центрами переходов, см^{-1} .

Для контроля сравнения с вариационным расчетом приводится также отклонение эмпирических волновых чисел от вариационных. Для каждой линии имеется комментарий: «observed» или «predicted», который поясняет, наблюдалась ли данная линия ранее в эксперименте. Предусмотрен также вывод чисто вариационных линий, для которых не нашлось сопоставления с экспериментом.

3. Эмпирические списки линий для D_2^{18}O

Для создания эмпирического списка линий D_2^{18}O использовался набор экспериментальных уровней энергии, полученных в [8, 9], а также ранее опубликованные экспериментальные уровни [5, 22]. Всего было задействовано 4692 высокоточных экспериментальных уровня энергии. Интенсивности линий были взяты из вариационного расчета [10], основанного на ППЭ и функции дипольного момента Partridge и Schwenke [11, 12].

Итоговый файл содержит 83236 переходов с высокоточными центрами в диапазоне $0-9300 \text{ см}^{-1}$ и с интенсивностями не ниже $1 \cdot 10^{-28} \text{ см}^2/\text{молек.}$ для 100%-го D_2^{18}O . Для сравнения отметим, что полное число известных из литературы экспериментальных переходов с уникальным отнесением для D_2^{18}O составляет 16037. На рис. 3 показано сравнение эмпирических списков линий, полученных в настоящей работе, с экспериментальными КВ-переходами, известными из литературы и проанализированными в [8, 9].

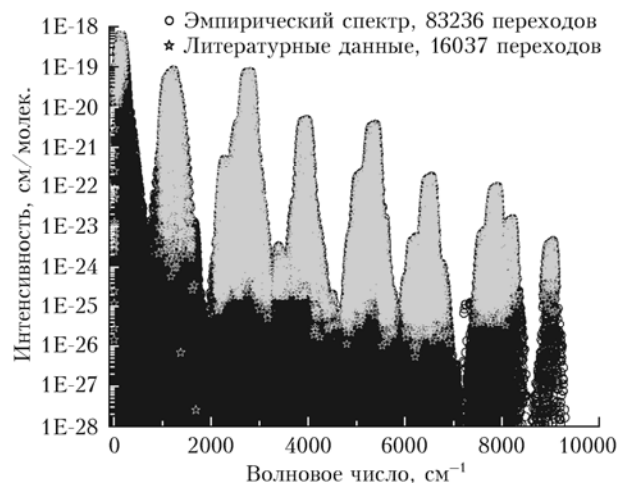


Рис. 3. Количество и интенсивности эмпирических и экспериментальных переходов для молекулы D_2^{18}O

При сравнении эмпирических и расчетных (вариационных) центров переходов, СКО для 83236 переходов составило $0,08$ при максимальном отклонении $0,30 \text{ см}^{-1}$. Чтобы еще раз проверить качество полученных списков линий, было проведено их сравнение с наиболее точными литературными экспериментальными данными из работы [15].

Как видно из рис. 4, согласие экспериментальных и эмпирических центров очень хорошее — СКО составило $0,00072 \text{ см}^{-1}$ для 286 линий. Максимальные отклонения от [15] были детально проверены,

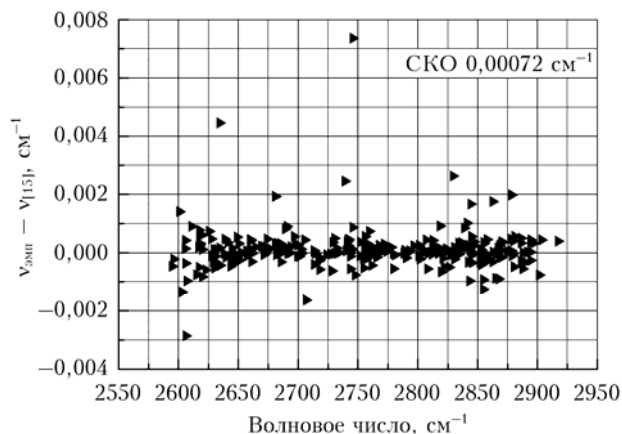


Рис. 4. Сравнение эмпирических и экспериментальных [15] центров для молекулы $D_2^{18}O$

и оказалось, что во всех подобных случаях наши центры являются более точными, так как они определены из верхних уровней с погрешностью, значительно меньшей, чем величина соответствующего отклонения. Сравнение эмпирических списков линий с вариационным расчетом позволяет выявить достаточно сильные предсказанные линии, которые не были интерпретированы, а также определить спектральные диапазоны, наиболее перспективные для будущих экспериментальных исследований.

4. Эмпирические списки линий поглощения для молекулы $HD^{18}O$

Для создания списков линий поглощения $HD^{18}O$ использовался массив из 3441 КВ-уровня энергии, определенного в работах [3, 8, 9, 20, 21, 23]. Интенсивности КВ-переходов брались из вариационного расчета [10]. В результате получен список, содержащий 98926 эмпирических КВ-переходов молекулы $HD^{18}O$ с интенсивностями не ниже $1 \cdot 10^{-27}$ см/молек. в диапазоне 0–9400 cm^{-1} . На рис. 5 эмпирический спектр показан в сравнении с 16787 экспериментальными переходами (в основном из работ [8, 9, 20, 21]). При сравнении эмпирических центров с величинами, определенными из вариационного расчета, СКО и наибольшее отклонение составили 0,07 и 0,26 cm^{-1} соответственно.

Качество эмпирических центров вновь проверялось сравнением с высокоточными данными Toth в области 1125–1804 [24] и 2517–3017 cm^{-1} [15]. Результаты сравнения отражены на рис. 6.

Среднеквадратическое отклонение составило 0,00024 и 0,0009 cm^{-1} при сравнении 702 и 352 линий из 1-го и 2-го диапазонов соответственно. Как и в случае $D_2^{18}O$, наибольшие отклонения от эмпирического расчета обусловлены неточностью центров в [15, 24], зачастую это относится к переходам на квазивырожденные уровни. Поскольку экспериментальные уровни энергии, используемые нами, определены из переходов, занимающих гораздо более широкий спектральный диапазон, чем в исследованиях [15, 24], результирующие эмпирические

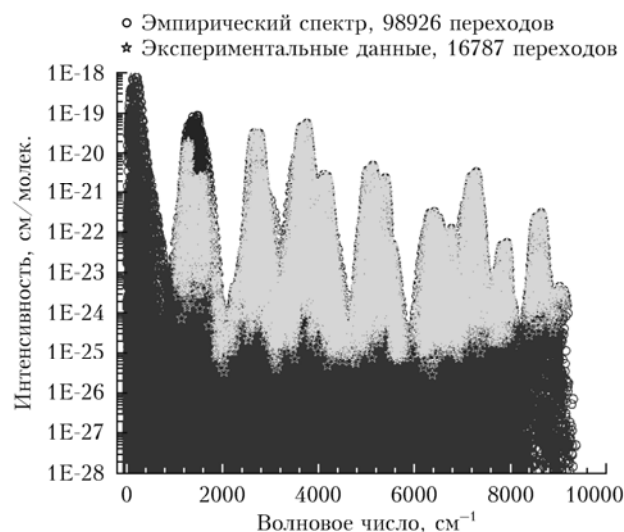


Рис. 5. Сравнение наблюдаемых и эмпирических переходов для молекулы $HD^{18}O$

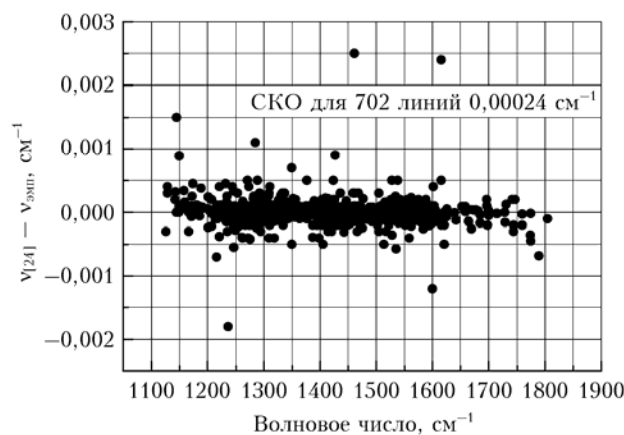


Рис. 6. Сравнение эмпирических и экспериментальных [24] центров для молекулы $HD^{18}O$

центры являются более точными, чем непосредственно экспериментальные данные в случае слабых либо неразрешенных переходов.

Заключение

На основе известной в литературе информации по экспериментальным КВ-уровням энергии изотоповодов водяного пара $HD^{18}O$ и $D_2^{18}O$ и вариационных расчетов составлены эмпирические списки линий, которые обеспечивают высокую точность КВ-центров, необходимую для многих приложений. С другой стороны, надежные оценки интенсивностей в вариационном расчете дают возможность рассчитывать десятки КВ-переходов, связанных с одним и тем же экспериментальным верхним уровнем, обеспечивая детальность эталонных списков линий. По этой причине в самые известные базы данных спектроскопической информации включены эмпирические списки линий, а именно: $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$ в HITRAN-2012 и $H_2^{16}O$, $HD^{16}O$, $HD^{18}O$ в GEISA-2014.

Эмпирические списки линий $D_2^{18}O$ и $HD^{18}O$, сгенерированные нами, можно получить непосредственно у авторов, а также в интернет-доступной системе WA@DIS: <http://wadis.saga.iao.ru>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-07-00411 «Интернет-доступная экспертная система SWESS@ для контроля качества спектральных данных в молекулярной спектроскопии».

1. *Mikhailenko S.N., Mondelain D., Kassi S., Campargue A.* An accurate and complete empirical line list for water vapor between 5850 and 7920 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 140. P. 48–57.
2. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Császár A.G., Gamache R.R., Hodges J.T., Jenouvrier A., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Daumont L., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Mikhailenko S.N., Shirin S.V.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part I. Energy levels and transition wavenumbers for $H_2^{17}O$ and $H_2^{18}O$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110, iss. 9–10. P. 573–596.
3. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fally S., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hu S.-M.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part II. Energy levels and transition wavenumbers for $HD^{16}O$, $HD^{17}O$, and $HD^{18}O$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, iss. 15. P. 2160–2184.
4. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Al Derzi A.R., Fábri C., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Lodi L., Mizus I.I.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part III: Energy levels and transition wavenumbers for $H_2^{16}O$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 117. P. 29–58.
5. *Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fazliev A.Z., Denes N., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hu S.-M., Szidarovsky T., Vasilenko I.A.* IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part IV: Energy levels and transition wavenumbers for $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$, and $D_2^{18}O$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 142. P. 93–108.
6. *Lodi L., Tennyson J.* Line lists for $H_2^{18}O$ and $H_2^{17}O$ based on empirical line positions and *ab initio* intensities // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, iss. 11. P. 850–858.
7. *Rothman L.S., Gordon N.E., Babikov Y., Barbe A., Berner C.D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Bouillon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Coudert L., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., LeRoy R.J., Li G., Longo D., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Muller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Auwera V.J., Wagner G.* The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50.
8. *Vasilenko I.A.* Идентификация и моделирование спектров поглощения молекул водяного пара, обогащенного ^{18}O дейтерием в диапазоне 900–12500 cm^{-1} : Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Томск, 2014. 22 с.
9. *Vasilenko I.A., Naumenko O.V., Scherbakov A.P., Bykov A.D., Liu A.-W., Hu S.-M.* Absorption spectrum of deuterated water vapor enriched by ^{18}O between 2088 and 4600 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. In press.
10. URL: <http://spectra.iao.ru>
11. *Partridge H., Schwenke D.W.* The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 4618–4639.
12. *Schwenke D.W., Partridge H.* Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 6592–6597.
13. *Bubukina (Mizus) N.N., Zobov N.F., Polyansky O.L., Shirin S.V., Yurchenko S.N.* Optimized semiempirical potential energy surface for $H_2^{16}O$ up to 26000 cm^{-1} // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 110, N 2. P. 160–166.
14. *Campargue A., Vasilenko I., Naumenko O.* Intracavity laser absorption spectroscopy of HDO between 11645 and 12330 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 234. P. 216–227.
15. *Toth R.A.* Measurements of line positions and strengths of $HD^{18}O$ and $D_2^{18}O$ in the 2500–4280 cm^{-1} region // *J. Mol. Structure.* 2005. V. 742. P. 49–68.
16. *Toth R.A.* Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm^{-1} . URL: <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/data/spec/H2O>
17. *Down M.J., Tennyson J., Orphal J., Chelin P., Ruth A.A.* Analysis of an ^{18}O and D enhanced water spectrum and new assignments for $HD^{18}O$ and $D_2^{18}O$ in the near-infrared region (6000–7000 cm^{-1}) using newly calculated variational line lists // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 282. P. 1–8.
18. *Mikhailenko S.N., Tashkun S.A., Daumont L., Jenouvrier A., Carleer M., Fally S., Vandaele A.C.* Line positions and energy levels of the ^{18}O substitutions from the HDO/ D_2O spectra between 5600 and 8800 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111. P. 2185–2196.
19. *Leshchishina O., Mikhailenko S., Mondelain D., Kassi S., Campargue A.* CRDS of water vapor at 0.1 torr between 6886 and 7406 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, iss. 17. P. 2155–2166.
20. *Mikhailenko S.N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Vasilenko I.A., Liu A.-W., Song K.-F., Ni H.-Y., Hu S.-M.* Absorption spectrum of deuterated water vapor enriched by ^{18}O between 6000 and 9200 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, iss. 9. P. 653–669.
21. *Liu A.-W., Song K.-F., Ni H.-Y., Hu S.-M., Naumenko O.V., Vasilenko I.A., Mikhailenko S.N.* (0 0 0) and (0 1 0) energy levels of the $HD^{18}O$ and $D_2^{18}O$ molecules from analysis of their ν_2 bands // *J. Mol. Spectrosc.* 2011. V. 265, iss. 1. P. 26–38.
22. *Ni H.-Y., Liu A.-W., Song K.-F., Hu S.-M., Naumenko O.V., Kruglova T.V., Tashkun S.A.* High-resolution spectroscopy of the triple-substituted isotopologue of water molecule $D_2^{18}O$: The first triad // *Mol. Phys.* 2008. V. 106, N 14. P. 1793–1801.
23. *Mikhailenko S.N., Tashkun S.A., Putilova T.A., Starikova E.N., Daumont L., Jenouvrier A., Fally S., Carleer M., Hermans C., Vandaele A.C.* Critical evaluation of measured rotation-vibration transitions and an experi-

mental dataset of energy levels of HD¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110, iss. 9–10. P. 597–608.

24. *Toth R.A.* HD¹⁶O, HD¹⁸O, and HD¹⁷O transition frequencies and strengths in the ν_2 bands // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 162. P. 20–40.

I.A. Vasilenko, O.V. Naumenko. **Empirical absorption linelists of the HD¹⁸O and D₂¹⁸O molecules.**

Detailed and accurate absorption linelists are generated for the HD¹⁸O и D₂¹⁸O molecules in the 0–9400 cm⁻¹ spectral range. These linelists, known as empirical lists, are based on the experimental energy levels available from the literature and *ab initio* transition intensities obtained through variational computations. Positions of empirical transitions are determined at a level of the best experimental accuracy, and even better in case of weak or blended lines. Averaged accuracy of calculated intensities is about 10%. Empirical lists of absorption lines of water isotopologues currently replace incomplete or low accuracy experimental data in the canonical databases like HITRAN.