

Вращательная структура колебательных состояний 000, 010, 100, 020 и 100 H_2^{18}O : спектроскопическая идентификация до $J, K_a = 30$ и критический анализ опубликованных экспериментальных уровней энергии и списков линий

С.А. Ташкун, Т.А. Путилова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 16.12.2008 г.

Впервые представлена спектроскопическая идентификация пяти нижних колебательных состояний H_2^{18}O до $J, K_a = 30$, основанная на изотопически зависимой функции потенциальной энергии Партриджа–Швенке. На ее основе проведен анализ опубликованных экспериментальных уровней энергии для этих состояний. Проведено сравнение расчетных уровней энергий Партриджа–Швенке с уровнями Ширина и др. Результаты работы будут полезны для поиска и идентификации новых высоковозбужденных состояний H_2^{18}O .

Ключевые слова: молекула воды, колебательно-вращательные спектры, идентификация, приписывание, Партридж–Швенке.

Введение

В последние годы был достигнут значительный прогресс в теоретическом описании колебательно-вращательных состояний молекулы воды [1–5], что привело, в частности, к созданию ряда расчетных списков линий [1–7] для основных ее изотопических модификаций. Основной проблемой, связанной с использованием этих списков для целей идентификации новых колебательно-вращательных уровней энергии, является отсутствие для большей части переходов спектроскопической номенклатуры (СН) $v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c$, основанной на модели нормальных мод и жесткого волчка. Для уровней, энергии которых лежат в области применимости таких моделей, СН можно считать также спектроскопической идентификацией (СИ). СН и СИ широко используются спектроскопическим сообществом. СН, например, применяется в методе эффективных гамильтонианов, в основе которого лежит метод контактных преобразований [8].

Современные глобальные методы расчета уровней энергии, основанные на вариационном методе [9], а также на методе DVR [10], используют другой набор квантовых чисел для идентификации уровней. Этот набор, называемый далее глобальной номенклатурой (ГН), состоит из трех чисел: J, C, N .

Выбор ГН обусловлен алгоритмом построения матрицы молекулярного гамильтониана, представляющего собой сумму оператора точной кинетической энергии и функции потенциальной энергии. Матрица гамильтониана H , записанная в некотором базисе, является блочно-диагональной относительно вращательного квантового числа J и колебательно-вращательной симметрии C . Каждый J – C -блок гамильтониана H диагонализуются независимо от остальных. Упорядочивая собственные значения (уровни энергии) блока E в порядке возрастания с помощью индекса N , мы и получаем ГН.

ГН состоит из «хороших» квантовых чисел, в то время как квантовые числа $v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c$, входящие в СН, являются «приближенными» [11]. Необходимость определения СН обусловлена тем, что для ряда задач спектроскопии они являются необходимой информацией, используемой для экстраполяционных расчетов физических характеристик. Например, для большинства слабых линий H_2O прямое измерение полуширин затруднено. Поэтому, зная СН верхнего и нижнего состояний линии, можно рассчитать их, основываясь на теоретической параметрической модели, записанной в терминах СН, параметры которой были получены подгонкой к измеренным полуширинам сильных линий.

К сожалению, определение СН для каждого расчетного уровня J, C, N , а также установление взаимно однозначного соответствия между ГН и СН представляют собой трудную и до сих пор полностью не решенную задачу. Для ее решения был

* Сергей Анатольевич Ташкун (tashkun@rambler.ru);
Татьяна Александровна Путилова (ptabag@sibmail.com).

предложен ряд подходов. Наиболее удовлетворительным с физической точки зрения является анализ количества и расположения узлов волновой функции, связанной с анализируемым уровнем. Даже для чисто колебательных состояний ($J = 0$) эта функция зависит от трех пространственных координат – двух длин связей O–H и угла H–O–H, что ведет к необходимости визуального анализа последовательности ее двумерных сечений. Этот метод использовался, например, в работе [12]. Однако, как пишут ее авторы, уже при энергиях $\sim 20000 \text{ см}^{-1}$ для ряда состояний визуальный анализ оказался не в состоянии определить степени возбуждения нормальных мод v_1, v_2, v_3 . Для колебательно-вращательных состояний ($J > 0$) эта задача становится гораздо труднее.

В работах [3, 11, 13] был предложен метод, основанный на особенностях поведения уровней энергии при изменении одного из колебательных квантовых чисел при фиксированных остальных. Было подмечено существование довольно гладких зависимостей подобного рода, что позволяет проводить их экстраполяцию на новые диапазоны изменения квантовых чисел и пытаться приписывать СН, основываясь на этой экстраполяции. Утверждается, что для основного изотопа H_2^{16}O метод работает достаточно надежно для энергий выше 15000 см^{-1} [11].

Для выявления уровней, принадлежащих к изгибным состояниям, использовался прием, основанный на добавлении к потенциальной функции члена, зависящего от угла. Те из уровней, которые изменились при этом наиболее сильно, относились к чисто изгибным состояниям. Основным недостатком подобных подходов является отсутствие физического обоснования используемых алгоритмов. Кроме того, по мере увеличения плотности спектра вычисленных энергий они становятся все менее надежными.

В настоящей статье предлагается способ приписывания СН к расчетным уровням, основанный на неполиномиальной модели эффективного вращательного гамильтониана. Выяснилось, что он позволяет проводить анализ вращательной структуры низколежащих колебательных состояний вплоть до $J, K_a \sim 30\text{--}40$.

Теоретический расчет уровней энергии

Теоретический расчет уровней энергии H_2^{18}O проводился на основе изотопически зависимой функции потенциальной энергии Партриджа–Швенке (ПШ) [1] и программы VTET [9]. В качестве входных параметров расчета брались значения, приведенные в работе [1] для основного изотопа. Единственным отличием был максимальный размер J – C -блока матрицы гамильтониана, который в настоящей работе был равен 15000 , а в работе [1] – 7500 . Значение квантового числа J бралось в интервале $0\text{--}30$. Каждый вычисленный уровень помечается квантовыми числами J, C, N . Важной особенностью программы VTET является наличие встро-

енного алгоритма приписывания СН. Как будет показано ниже, он довольно надежен для низко возбужденных состояний, однако с ростом энергии надежность приписывания ухудшается, обнаруживается все больше и больше уровней, имеющих одинаковую СН.

В результате расчета были получены 105162 уровня ПШ в диапазоне энергий $0\text{--}25377 \text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что оценка точности полученных уровней представляет собой весьма объемную задачу, поскольку для этого требуются обширные тестовые расчеты с целью выявления степени их сходимости от многочисленных параметров алгоритма, определяющих критерии обрыва промежуточных базисов, числа квадратурных точек и т.д. Основываясь на опыте использования расчетов ПШ для идентификации спектров высокого разрешения, а также на ограниченном числе проведенных тестов, мы полагаем, что для энергий ниже 15000 см^{-1} расчетные уровни отличаются от истинных не более 1 см^{-1} для подавляющего большинства уровней. В диапазоне $15000\text{--}25000 \text{ см}^{-1}$ отклонения могут достигать 10 см^{-1} и более.

Эффективный неполиномиальный вращательный гамильтониан H_G

В соответствии с хорошо известной полиадной структурой колебательного спектра воды, пять нижних состояний, анализируемых в данной работе, разбиваются на изолированные состояния 000 и 010 и триаду взаимодействующих состояний $100/020/001$. Применение стандартной полиномиальной модели вращательного гамильтониана Watson [14] для описания энергетического спектра молекулы воды наталкивается на серьезные трудности, обусловленные наличием эффектов сильного изгибно-вращательного взаимодействия [15]. Показано [15, 16], что существенно лучшее описание спектра получается при использовании неполиномиальной модели гамильтониана H_G , основанной на методе производящих функций. Для изолированного состояния эта модель имеет вид

$$H_G = \sum_{m,n} a_{mn} J^{2m} \{G(\alpha^{(J)})\}^n + \sum_{m,n} b_{mn} \left[J_x^2 - J_y^2, J^{2n} \{G(\beta^{(J)})\}^n \right]_+, \quad (1)$$

где J_x, J_y, J_z – компоненты оператора углового момента; $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$; $[A, B]_+ = AB + BA$; a_{mn} и b_{mn} – линейные параметры модели, а производящая функция G определена согласно выражению

$$G(\alpha^{(J)}) = \frac{2}{\alpha} \left(\sqrt{1 + \alpha^{(J)} J_z^2} - 1 \right) \quad (2)$$

и

$$\alpha^{(J)} = \alpha_0 + \alpha_1 J^2 + \alpha_2 J^4 + \dots,$$

$$\beta^{(J)} = \beta_0 + \beta_1 J^2 + \beta_2 J^4 + \dots$$

— дополнительные нелинейные параметры. Для триады 100/020/001 взаимодействующих состояний нижний треугольник матрицы оператора H_G имеет вид

$$\begin{pmatrix} H_G^{100} & & \\ H_{anh} & H_G^{020} & \\ H_{cor} & H_{cor} & H_G^{001} \end{pmatrix},$$

где вдоль главной диагонали расположены операторы вида (1), причем каждый из них зависит от своего набора параметров a_{mn} , b_{mn} , $\alpha^{(J)}$ и $\beta^{(J)}$. Операторы кориолисова и ангармонического взаимодействий определены следующим образом [17]:

$$H_{cor} = \sum_{l,m,r} c_{lmr} (J^2)^l \left\{ J_+^r \left(J_z + \frac{r}{2} \right)^m - (-1)^m \left(J_z + \frac{r}{2} \right)^m J_-^r \right\},$$

$$H_{anh} = \sum_{l,m,r} f_{lmr} (J^2)^l \left\{ J_+^{2r} (J_z + r)^m + (-1)^m (J_z + r)^m J_-^{2r} \right\},$$

где в выражении для H_{cor} индекс r принимает нечетные значения, начиная с 1; c_{lmr} и f_{lmr} — параметры резонансных операторов; $J_+ = \sqrt{2}J_x$, $J_- = i\sqrt{2}J_x$. Как и в случае диагональных блоков, каждый оператор зависит от своего набора параметров c_{lmr} и f_{lmr} .

Алгоритм приписывания СН расчетным уровням энергии

Основной идеей предлагаемого алгоритма является подгонка параметров H_G , описывающего полиаду p колебательных состояний, к набору расчетных уровней ПШ до некоторого значения вращательного числа J . Критерием того, что выбранные уровни соответствуют данной модели H_G , служит малость величины среднеквадратического отклонения (СКО) подгонки, которая определяется формулой

$$\text{СКО} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(E_i^{\text{эксп}} - E_i^{\text{ПШ}})^2}{N - n}},$$

где N — число экспериментальных уровней энергии; n — число подгоночных параметров. Если значение СКО сравнимо с расчетной точностью уровней ПШ, то имеются все основания считать, эти уровни могут быть приписаны полиаде p . Тогда, пользуясь тем, что матрица H_G задана в базисе $|v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c\rangle$, можно без труда определить СН для каждого

из уровней. Далее эта СН сравнивается с СН, полученной с помощью программы VTET. В случае их несовпадения мы изменяем номенклатуру расчетного уровня ПШ в соответствии с первой сравниваемой СН. Постепенно увеличивая вращательное число J и выполняя экстраполяционные расчеты, мы можем шаг за шагом выбирать из уровней ПШ кандидатов на включение в полиаду p . При этом необходимо контролировать соответствие между симметрией C и четностями чисел v_3, K_a, K_c . Описанный алгоритм очень схож с алгоритмами подгонки параметров эффективных гамильтонианов к экспериментальным уровням энергии с тем лишь отличием, что среди расчетных уровней нет пропусков и каждое колебательное состояние для данного числа J содержит ровно $2J + 1$ уровень. Это обстоятельство облегчает и стабилизирует процедуру подгонки.

Важным моментом этого подхода является метод получения начальных значений параметров для H_G : a_{mn} , b_{mn} и т.д. Для этих целей используется компьютерная реализация метода контактных преобразований [18]. С ее помощью на основе функции потенциальной энергии ПШ [1] для H_2^{16}O были проделаны преобразования до 8-го порядка теории возмущений включительно, что дало оператор H_{eff} , содержащий 1135 членов. Этот гамильтониан затем был спроектирован на заданную полиаду, в результате чего были получены начальные значения a_{mn} , b_{mn} и т.д., исходя из которых с помощью выражений, приведенных в [15], были вычислены также начальные значения параметров α_0 и β_0 , входящих в выражение (2). Поскольку H_2^{18}O близок по энергетической структуре к H_2^{16}O , то, заменив центры полос H_G на значения, соответствующие H_2^{18}O , мы получим начальную точку, которая достаточно точно воспроизводит уровни ПШ для малых значений J .

Результаты приписывания СН

В табл. 1 суммированы результаты приписывания СН расчетным уровням энергии ПШ.

В колонке 1 приведены номера полиад резонирующих колебательных состояний. В колонке 2 приводятся сами колебательные состояния, в колонке 3 — максимальное значение энергии, в колонке 4 даны СКО подгонки с использованием модели гамильтониана H_G . Число переидентифицированных уровней ПШ приведено в колонке 5. Колонки 6–10 содержат

Таблица 1

Сводка результатов подгонок и идентификации уровней ПШ

№ полиады	Колебательное состояние	E_{max} , см^{-1}	СКО, см^{-1}	N_{VTET}	Ср. ост., см^{-1}	СКО1, см^{-1}	$N_{\text{эксп}}$	J_{max}	$K_{a\text{max}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	000	17954	0,047	0	0,006	0,035	942	18	17
1	010	20051	0,2	0	0,005	0,032	554	20	11
	020	22143		32	0,042	0,045	246	16	9
2	100	21247	1,1	9	0,034	0,044	253	15	10
	001	21214		21	-0,003	0,044	290	19	11

информацию об экспериментальных уровнях энергии, собранных из публикаций [19–27], с которыми сравнивались уровни ПШ. В колонке 6 приведено значение среднего остатка полосы, определенного как

$$\text{Ср. ост.} = \sum_i (E_i^{\text{эксп}} - E_i^{\text{ПШ}}),$$

где суммирование проводится по всем известным экспериментальным энергиям полосы. Значение Ср. ост. показывает, насколько, в среднем, расчет ПШ отличается от экспериментальных энергий. Колонка 7 содержит среднеквадратическое отклонение, определяемое согласно выражению

$$\text{СКО1} = \sum_i \frac{(E_i^{\text{эксп}} - E_i^{\text{ПШ}})^2}{N},$$

где N – число экспериментальных уровней энергии полосы. В последних трех колонках приведены число экспериментальных уровней и максимальные значения J и K_a соответственно.

Для достижения качества подгонок, приведенных в табл. 1, пришлось исключить из подгонки ряд уровней энергии, находящихся в резонансе с уровнями из других полиад. Эти пары уровней, находящихся в резонансе, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Резонирующие пары уровней, исключенные из подгонки

Энергия, см ⁻¹	v	$J K_a K_c$	Энергия, см ⁻¹	v	$J K_a K_c$
12577,9771	000	30 12 19	12568,4733	010	30 6 25
10259,4403	000	29 5 24	10271,6840	010	29 1 28
10259,4698	000	29 6 24	10271,7781	010	29 2 28
10795,5127	010	27 5 22	10811,2806	020	27 1 26
10795,9564	010	27 6 22	10811,9842	020	27 2 26
12296,9667	010	29 6 23	12326,9002	020	29 2 27
12299,4676	010	29 7 23	12327,5965	020	29 3 27
12920,5815	010	30 6 24	12869,0054	020	30 2 28
12922,6162	010	30 7 24	12869,1872	020	30 3 28
11891,1715	020	26 5 21	11915,8122	030	26 1 25

Ряд опубликованных уровней, приведенных в табл. 3, мы рассматриваем либо как неправильно идентифицированные, либо как приведенные с опечатками. В колонке 1 даны ссылки на публикации, колонка 2 содержит значение уровня, в колонке 3

Таблица 3

Уровни, неверно идентифицированные либо приведенные с опечатками

Ссылка	E , см ⁻¹	Идентификация	$E_{\text{ПШ}}$, см ⁻¹	E_{Toth} [27], см ⁻¹
[26]	1033,548	000 6 6 0	1033,189	1033,195
[26]	1033,548	000 6 6 1	1033,188	1033,194
[25]	1768,562	000 8 8 0	1768,787	1768,802
[25]	1768,562	000 8 8 1	1768,786	1768,802
[25]	1989,108	000 9 8 1	1989,337	1989,352
[25]	1989,108	000 9 8 2	1989,338	1989,352
[20]	2198,615	000 9 9 0	2200,383	2200,405
[26]	4657,792	100 6 6 1	4658,329	4658,347
[19]	4834,837	001 10 1 10	4833,861	

дана его идентификация, колонка 4 содержит значение уровня ПШ, колонка 5 содержит значение уровня, приведенное в базе данных Toth [27].

Область применимости модели H_G ограничена тем обстоятельством, что подгоняемые уровни энергии должны быть значительно ниже энергии диссоциации основного электронного состояния, равной для H_2^{16}O около 40 000 см⁻¹ [12]. Для изотопа H_2^{18}O , имеющего большую атомную массу, это значение должно быть немного ниже. Учитывая полученные СКО подгонки, а также то, что максимальное значение энергии 22143 см⁻¹ существенно ниже значения энергии диссоциации, можно утверждать, что полученная СН уровней энергии может одновременно считаться и их СИ. Значения самих идентифицированных уровней находятся в архиве дополнительных материалов к данной статье [28].

Представляет интерес провести сравнение между расчетом ПШ и недавними списками линий H_2^{18}O , рассчитанными Шириным и др. [2, 3]. Утверждается, в частности, что список [3] имеет точность, сравнимую с экспериментальными погрешностями измерений положений и интенсивностей. Функция потенциальной энергии, использованная для расчета этого списка, воспроизводит уровни энергии, участвующие в подгонке, с $J = 0, 2$, и 5 с точностью 0,025 см⁻¹. На рис. 1 представлены результаты сравнения значений экспериментальных уровней энергии с расчетами ПШ и Ширина.

Видно, что для состояния 000 списки Ширина проигрывают в точности расчету ПШ в диапазоне 3000–5000 см⁻¹ и имеют примерно равные точности в остальном диапазоне. Для состояния 010 список [3] имеет меньшие отклонения для малых энергий и ведет себя заметно хуже для энергий выше 2000 см⁻¹. Таким образом, однозначно сказать, какой из списков ПШ или [3] более точно воспроизводит экспериментальные данные, нельзя. Рис. 2, содержащий аналогичную информацию для состояний 100, 020 и 001, также подтверждает этот тезис.

Другой особенностью списков [2, 3] является наличие большого числа ошибок спектроскопической идентификации уровней. Это, по-видимому, является следствием использования автоматических эвристических алгоритмов идентификации, описанных, например, в [3]. Для примера в табл. 4 приведены неверно идентифицированные уровни состояния 000.

Таблица 4

Неверно идентифицированные вращательные уровни состояния 000 [3]

Идентификация [3]	Энергия, см ⁻¹	Идентификация ПШ
000 13 12 2	4057,6774	010 13 4 10
000 16 16 0	6248,3807	100 16 1 16
000 17 13 4	5818,4380	010 17 5 12
000 17 16 1	6663,8828	001 17 1 17
000 17 17 0	6965,0404	001 17 2 16
000 18 13 5	6254,2078	010 18 5 13
000 18 15 3	6818,0661	020 18 1 17

Общее число таких уровней равно 51. Они приведены в архиве дополнительных материалов [28].

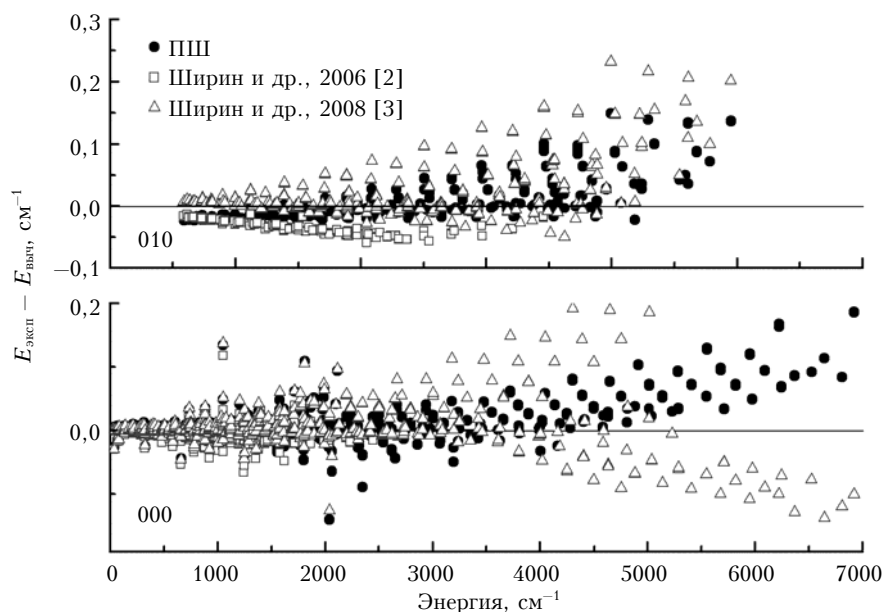


Рис. 1. Сравнение экспериментальных уровней энергии с расчетными уровнями ПШ и Ширина для состояний 000 и 010

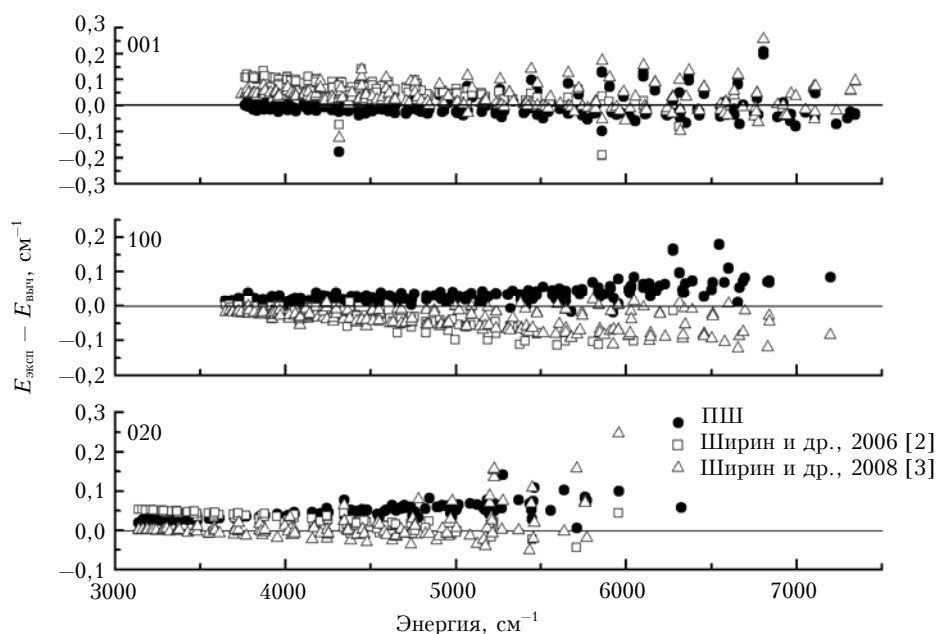


Рис. 2. Сравнение экспериментальных уровней энергии с расчетными уровнями ПШ и Ширина для первой триады

Заключение

В работе впервые проведена спектроскопическая идентификация вращательной структуры пяти нижних колебательных состояний для H_2^{18}O до $J, K_a = 30$. Сравнение расчетных уровней ПШ и Ширина и др. [2, 3] с экспериментальными позволяет сделать вывод, что в ряде случаев потенциальная функция ПШ [1] дает меньшие отклонения от эксперимента, чем функции [2, 3], что свидетельствует о ее высоком качестве. Результаты работы будут полезны для поиска и идентификации новых высоковозбужденных состояний H_2^{18}O .

Авторы выражают благодарность Вл.Г. Тютюреву и С.Н. Михайленко за стимулирующие обсуждения, Д.В. Швенке за возможность использования программы VTET и вычислительному центру Реймского университета, на кластере которого были выполнены вариационные расчеты.

Работа Т.А. Путиловой была поддержана молодежным грантом Института оптики атмосферы СО РАН «Разработка экспериментальной методики по исследованию спектров излучения, ориентированной на IFS-125M ИОА. Исследование спектров излучения водяного пара».

1. Schwenke D.W., Partridge H. 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. N 1. P. 4618–4639.
2. Shirin S.V., Polyansky O.L., Zobov N.F., Ovsyannikov R.I., Csaszar A.G., Tennyson J. Spectroscopically determined potential energy surfaces of the H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, and H₂¹⁸O isotopologues of water // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 236. N 2. P. 216–223.
 3. Shirin S.V., Zobov N.F., Ovsyannikov R.I., Polyansky O.L., Tennyson J. Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for H₂¹⁶O, H₂¹⁷O and H₂¹⁸O // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. N 22. P. 224306.
 4. Yurchenko S.N., Voronin B.A., Tolchenov R.N., Doss N., Naumenko O.V., Thiel W., Tennyson J. Potential energy surface of HDO up to 25 000 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. N 4. P. 044312.
 5. Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L. Theoretical line list of D₂¹⁶O up to 16000 cm⁻¹ with an accuracy close to experimental // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109. N 4. P. 549–558.
 6. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high-accuracy computed water line list // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2006. V. 368. N 2. P. 1087–1094.
 7. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://spectra.iao.ru/>
 8. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular vibration-rotational spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982. 323 p.
 9. Schwenke D.W. Variational calculations of ro-vibrational energy levels and transition intensities for tetratomic molecules // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 8. P. 2867.
 10. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // Comput. Phys. Commun. 2004. V. 163. N 2. P. 85–116.
 11. Зобов Н.Ф., Полянский О.Л., Савин В.А., Шурин С.В. Приписывание квантовых чисел высоковозбужденным расчетным уровням энергии молекулы воды // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 12. P. 1107–1111.
 12. Li G., Guo H. The Vibrational Level Spectrum of H₂O (X¹A⁰) on a Partridge–Schwenke Potential up to the Dissociation Limit // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 210. N 1. P. 90–97.
 13. Зобов Н.Ф., Овсянников Р.И., Шурин С.В., Полянский О.Л. Приписывание квантовых чисел теоретическим спектрам молекул H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O, рассчитанным вариационными методами в диапазоне 0–26 000 см⁻¹ // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 102. № 3. С. 390–395.
 14. Watson J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // Mol. Phys. 1968. V. 15. N 5. P. 479–490.
 15. Tyuterev V.I.G. The generating function approach to the formulation of the rotational effective Hamiltonian // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. N 1. P. 97–129.
 16. Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N. Calculation of high rotation energies of the water molecule using the generating function model // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. N 1. P. 38–58.
 17. Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Albert K.K., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mellau G., Camy-Peyret C., Lanquetin R., Flaud J.-M., Brault J.W. Water spectra in the 4200–6250 cm⁻¹ region: extended analysis of ν₁ + ν₂, ν₂ + ν₃, and 3ν₂ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long-path observations // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 213. N 2. P. 91–121.
 18. Lamoureaux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. Accurate calculation of transition moment parameters for ro-vibrational bands from *ab initio* dipole and potential surfaces: application to fundamental bands of the water molecule // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452. N 1–3. P. 225–231.
 19. Liu An-Wen, Du Jun-He, Song Ke-Feng, Wang Le, Wan Lei, Hu Shui-Ming. High-resolution Fourier-transform spectroscopy of ¹⁸O-enriched water molecule in the 1080–7800 cm⁻¹ region // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 237. N 2. P. 149–162.
 20. Winther F. The rotational spectrum of water between 650 and 50 cm⁻¹ H₂¹⁸O and H₂¹⁷O in natural abundance // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 65. N 3. P. 405–419.
 21. Helminger P., De Lucia F. Centrifugal distortion analysis of the ground vibrational states of H₂¹⁷O and H₂¹⁸O // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 70. N 2. P. 263–269.
 22. Jenouvrier A., Daumont L., Regalia-Jarlot L., Tyuterev V.I.G., Carleer M., Vandaele A.C., Mikhailenko S., Fally S. Fourier transform measurements of water vapor line parameters in the 4200–6600 cm⁻¹ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 105. N 2. P. 326–355.
 23. Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Mellau G. (000) and (010) States of H₂¹⁸O: analysis of rotational transitions in hot emission spectrum in the 400–850 cm⁻¹ region // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 217. N 2. P. 195–211.
 24. Bykov A.D., Saveliev V.N., Ulenikov O.N. Rotational and centrifugal parameters of H₂¹⁷O and H₂¹⁸O (010) states // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118. N 1. P. 313–315.
 25. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.Y., Toth R.A. Line positions and intensities for the ν₁ + ν₂ and ν₂ + ν₃ bands H₂¹⁸O // J. Mol. Spectrosc. 1978. V. 70. N 3. P. 361–373.
 26. Fraley P.E., Narahari Rao K., Jones L.H. High resolution infrared spectra of water vapor ν₁ and ν₃ bands of H₂¹⁸O // J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 29. N 1–3. P. 312–347.
 27. Toth R.A. Linelists of water vapor parameters from 500 to 8000 cm⁻¹ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://mark4sun.jpl.nasa.gov>
 28. Электронный ресурс. Режим доступа: <ftp://iao.ru/pub/water/181>

S.A. Tashkun, T.A. Putilova. Rotational structure of vibrational states: 000, 010, 001, 020, and 100 H₂¹⁸O: spectroscopic identification up to J, K_a = 30 and critical analysis of the published experimental energy levels and line lists.

Complete unambiguous spectroscopic labeling of rotational levels of 000, 010, 100, 020, and 001 vibrational states of H₂¹⁸O up to J, K_a = 30 is presented and discussed. The levels to be labeled were calculated with Partridge and Schwenke empirical function of potential energy surface. Labeling was done by fitting parameters of a generating-function rotational Hamiltonian to calculated energies. Comparison of assigned calculated levels with experimental levels collected from the literature is given. Comparison of PS and Shirin et al. calculated levels is also presented and discussed. Obtained results will be useful to search and identify new high-excited states of H₂¹⁸O.