

УДК 539.194

А.Д. Быков, О.В. Науменко, Т.М. Петрова, Л.Н. Синица

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $2\nu_3$ HD<sup>16</sup>O

Проведен теоретический анализ спектра поглощения молекулы HD<sup>16</sup>O в области 1,4 мкм, опубликованный в работе [15]. Методом наименьших квадратов определены вращательные и центробежные постоянные колебательного состояния (002), параметры эффективного дипольного момента для полосы  $2\nu_3$ , обеспечивающие высокоточный расчет положений и интенсивностей линий. Сравнение с экспериментальными данными показало, что в ряде случаев экспериментальные интенсивности измерены с погрешностями, значительно превышающими заявленные ошибки. Для расчетов применялись аппроксимации Паде–Бореля, метод эффективного дипольного момента. Обнаружено, что колебательно-вращательные уровни энергии колебательного состояния (002) до  $J < 10$  могут быть вполне удовлетворительно описаны в рамках модели изолированного состояния.

### Введение

Данная работа продолжает исследования колебательно-вращательных (КВ) спектров высокого разрешения молекулы воды и ее изотопозамещенных модификаций в ближней ИК- и видимой области [1–6], обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательно-вращательные состояния. Молекула HD<sup>16</sup>O является несимметричной изотопной модификацией с частотами гармонических колебаний  $\omega_1 = 2827$ ,  $\omega_2 = 1444$  и  $\omega_3 = 3893$  см<sup>-1</sup>, значительно отличающимися от соответствующих значений молекулы H<sub>2</sub><sup>16</sup>O: 3834, 1647 и 3940 см<sup>-1</sup>. Вследствие этого внутримолекулярная динамика HD<sup>16</sup>O имеет свои особенности, в частности колебательные состояния типа (00V), соответствующие возбуждению связи ОН, можно в хорошем приближении считать изолированными, начиная с  $V = 1$  и 2 (что демонстрируется в данной работе) и вплоть до  $V = 5$  [6].

Исследование спектров высокого разрешения молекулы HD<sup>16</sup>O необходимо для приложений в атмосферной оптике: линии этой изотопной модификации наблюдаются в атмосферных спектрах. Необходимо заметить, что колебательно-вращательные спектры HD<sup>16</sup>O исследованы более или менее удовлетворительно только в области нижних колебательных состояний (см., например, [7–10]), в то же время о спектрах HD<sup>16</sup>O в области 7000–16000 см<sup>-1</sup> известно сравнительно мало. Спектроскопические постоянные (т.е. вращательные, центробежные постоянные, параметры эффективного дипольного момента) нижних колебательных состояний определялись в работах [7, 8], а в [6, 11–14] исследовались отдельные высоковозбужденные колебательные состояния с энергией до 16000 см<sup>-1</sup>.

Объект исследования данной работы – Фурье-спектр высокого разрешения HD<sup>16</sup>O в диапазоне

6817–7625 см<sup>-1</sup>, измеренный Р. Тосом [15]. В этом диапазоне расположены линии полосы  $2\nu_3$ , соответствующей возбуждению двух квантов колебания связи ОН. Целью исследования является определение спектроскопических постоянных, восстанавливающих исходный спектр с экспериментальной или близкой к ней точностью, и на этой основе проверка идентификации линий, тестирование экспериментальных интенсивностей и, наконец, создание надежной базы данных по поглощению HD<sup>16</sup>O в указанном диапазоне.

Необходимость такой работы обусловлена следующими обстоятельствами. Как известно, спектры HDO наблюдаются одновременно со спектрами H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O: обмен изотопами водорода при столкновениях приводит к наличию всех трех изотопных молекул в газе, и поглощение на HD<sup>16</sup>O искажается близкими линиями H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, что может привести к ошибкам идентификации, возмущению наблюдаемых интенсивностей линий. Возможны и другие источники ошибок, в частности неопределенность парциального давления HDO, ошибка в определении базовой линии, наличие нескольких линий под одним контуром и т.д. Указанные обстоятельства нередко препятствуют адекватной оценке экспериментальных интенсивностей и их точности.

Кроме того, расчеты интенсивностей КВ-линий в рамках модели эффективного гамильтониана, как правило, обеспечивают восстановление исходных данных и предсказание параметров линий с точностью, близкой к точности измерений, одновременно позволяя выявить значения, отклоняющиеся от точного расчета за границами заявленных погрешностей. В последнем случае предпочтительнее использовать в дальнейших приложениях расчетные значения интенсивностей.

Для восстановления и предсказания центров и интенсивностей КВ-линий в работе использовался эффективный вращательный гамильтониан, записанный через аппроксиманты Паде–Бореля. Результаты

недавнего высокоточного ab initio расчета [16] для молекулы HD<sup>16</sup>O также использовались для подтверждения полученных численных данных.

### Анализ и результаты

Известно, что для легких нежестких молекул типа H<sub>2</sub><sup>16</sup>O эффективный вращательный гамильтониан в традиционном представлении в виде рядов по степеням оператора углового момента оказывается неприменимым, так как указанные ряды начинают расходиться с ростом вращательного и колебательного возбуждения. Вследствие этого при анализе вращательных подуровней энергии колебательного состояния (002) HD<sup>16</sup>O использовался эффективный вращательный гамильтониан с матричными элементами в виде аппроксимант Паде–Бореля. В этом случае матричные элементы гамильтониана в базисе функций симметричного волчка  $|jk\rangle$  вычисляются согласно формулам [17, 18]:

$$\langle jk | W_V | jk \rangle = E_V + \int_0^\infty dt e^{-t} \frac{c_0 c_1 + (c_1^2 - c_0 c_2) t}{c_1 - c_2 t},$$

$$\langle jk | W_V | jk \pm 2 \rangle = \langle jk | J_{xy}^2 | jk \pm 2 \rangle \int_0^\infty dt e^{-t} \frac{b_0 b_1 + (b_1^2 - b_0 b_2) t}{b_1 - b_2 t};$$

$$c_0 = \left[ A - \frac{B+C}{2} \right] k^2 + \frac{B+C}{2} j(j+1),$$

$$c_1 = -\Delta_k k^4 - \Delta_{jk} k^2 j(j+1) - \Delta_j j^2 (j+1)^2,$$

$$2c_2 = H_k k^6 + H_{kj} k^4 j(j+1) + H_{jk} k^2 j^2 (j+1)^2 + H_j j^3 (j+1)^3 + L_k k^8 + \dots;$$

$$b_0 = [B - C]/2,$$

$$b_1 = -\delta_k [k^2 + (k \pm 2)^2] - 2\delta_j j(j+1),$$

$$2b_2 = h_k [k^4 + (k \pm 2)^4] + h_{jk} [k^2 + (k \pm 2)^2] j(j+1) + 2h_j j^2 (j+1)^2 + \dots$$

Интегралы в (1) можно вычислить по формуле

$$\langle jk | W_V | jk \rangle = E_V + (c_0 c_2 - c_1^2)/c_2 + c_1 Ei(c_1/c_2) c_1^2/c_2^2 \times \exp(-c_1/c_2); \quad Ei(-x) = -\int_x^\infty e^{-t} t^{-1} dt.$$

Здесь  $Ei(x)$  – интегральная экспонента;  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ,  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$  – операторы углового момента;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – вращательные постоянные;  $\Delta_k$ ,  $\Delta_{jk}$ ,  $\Delta_j$ ,  $\delta_k$ ,  $\delta_j$  ... – центробежные постоянные. Формулы (1)–(4) позволяют проводить вычисления уровней энергии для больших значений квантовых чисел  $J$  и  $K_a$ , для которых расчеты расходятся с гамильтонианом Уотсона. Одним из преимуществ указанного метода является то, что полученные в результате подгонки к экспериментальным данным вращательные и центробежные константы имеют тот же смысл, что и для стандартного эффективного гамильтониана Уотсона.

В результате подгонки по методу наименьших квадратов к экспериментальным уровням энергии [15] были восстановлены вращательные и центробежные постоянные (1) – (4) колебательного состояния (002), которые позволяют рассчитать центры линий с высокой точностью 0,0016 см<sup>-1</sup>. Значения параметров, 65%-е доверительные интервалы к ним, статистика распределения отклонений расчета от эксперимента (в %) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вращательные и центробежные постоянные колебательного состояния (002) HDO, см<sup>-1</sup>

$E_V$	7250,51921	$H_{jk}$	$0,191749(4400) \cdot 10^{-5}$
$A$	21,3633223(1200)	$H_j$	$0,465569(3400) \cdot 10^{-7}$
$B$	9,08115725(3900)	$h_k$	$0,128947(2600) \cdot 10^{-4}$
$C$	6,24925400(3200)	$h_{jk}$	$0,107760(2000) \cdot 10^{-5}$
$\Delta_k$	$0,10495354(9600) \cdot 10^{-1}$	$h_j$	$0,16402(1000) \cdot 10^{-7}$
$\Delta_{jk}$	$0,760277(3700) \cdot 10^{-3}$	$L_k$	$-0,5352(1200) \cdot 10^{-8}$
$\Delta_j$	$0,3844319(1700) \cdot 10^{-3}$	$L_{kj}$	$-0,94737(8600) \cdot 10^{-8}$
$\delta_k$	$0,1849169(3400) \cdot 10^{-2}$	$L_{kjj}$	$0,14113(1800) \cdot 10^{-8}$
$\delta_j$	$0,1336823(2200) \cdot 10^{-3}$	$L_j$	$0,15015(1300) \cdot 10^{-10}$
$H_k$	$0,371305(2500) \cdot 10^{-4}$	$p_k$	$-0,84825(6300) \cdot 10^{-9}$
$H_{kj}$	$-0,81518(1800) \cdot 10^{-5}$	$p_{kjj}$	$0,42780(3000) \cdot 10^{-9}$
Число уровней		175	
Число параметров		21	
Среднеквадратическое отклонение, см <sup>-1</sup>		0,0016	
		Статистика отклонений	
0	$< \delta E \leq$	$0,001 \text{ см}^{-1}$	66,86% всех уровней
0,001	$< \delta E \leq$	$0,002 \ll$	17,14% $\ll \ll$
0,002	$< \delta E \leq$	$0,004 \ll$	16,00% $\ll \ll$
$\delta E =  E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}} $			

Как и предполагалось, вращательный энергетический спектр состояния (002) HD<sup>16</sup>O хорошо описывается в рамках модели изолированного состояния. Вместе с тем было обнаружено, что некоторые уровни (002) для  $J \geq 10$  оказались незначительно (от 0,01 до 0,14 см<sup>-1</sup>) возмущены за счет взаимодействия с состояниями (012), (111), (101), (031). Эти 11 уровней были исключены из подгонки, поскольку учет резонансных возмуще-

ний, по существу, не вносил никаких корректив в идентификацию линий и не влиял на расчет интенсивностей переходов на возмущенные уровни. Экспериментальные уровни из [15] представлены в табл. 2 вместе с отклонениями от расчета. Три экспериментальных уровня оказались ошибочными в [15], они отклоняются от нашего расчета на величину выше 1 см<sup>-1</sup>. Эти уровни приведены отдельно в табл. 2.

Таблица 2

Уровни энергии колебательного состояния (002), см<sup>-1</sup>

$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{экс}}$	$(E_3 - E_0) \cdot 10^4$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{экс}}$	$(E_3 - E_0) \cdot 10^4$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{экс}}$	$(E_3 - E_0) \cdot 10^4$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0	0	7250,5192	0	7	7	1	8325,9906	17	11	5	7	8605,2182	40
1	0	1	7265,8482	1	7	7	0	8325,9906	17	11	5	6	8606,7908	27
1	1	1	7278,1223	-1	8	0	8	7750,4654	0	11	6	6	8744,1188	-36
1	1	0	7280,9461	1	8	1	8	7750,8215	0	11	6	5	8744,2079	-31
2	0	2	7296,0651	2	8	1	7	7836,9875	-9	11	7	5	8907,6087	43
2	1	2	7305,9476	0	8	2	7	7844,0331	-2	11	7	4	8907,6099	25
2	1	1	7314,4122	4	8	2	6	7892,5344	-6	12	0	12	8299,4140	-8
2	2	1	7351,1046	-1	8	3	6	7928,9206	2	12	1	12	8299,4302	-27
2	2	0	7351,5365	0	8	3	5	7943,0113	9	12	1	11	8440,7939	15
3	0	3	7340,3550	0	8	4	5	8023,4091	4	12	2	11	8441,4480	15
3	1	3	7347,4214	-3	8	4	4	8024,8792	8	12	2	10	8554,9805	-6
3	1	2	7364,2898	6	8	5	4	8140,3066	-10	12	3	10	8563,4975	0
3	2	2	7397,0363	0	8	5	3	8140,3710	-13	12	3	9	8632,5936	1
3	2	1	7399,1278	0	8	6	3	8282,2557	2	12	4	9	8674,2916	-3
3	3	1	7465,0669	0	8	6	2	8282,2557	-11	12	4	8	8698,1974	5
3	3	0	7465,1088	1	8	7	2	8448,3614	-1	12	5	8	8791,4471	-7
4	0	4	7397,7816	0	8	7	1	8448,3614	-2	12	5	7	*8794,9971	188
4	1	4	7402,2841	-3	8	8	1	8637,5603	-11	12	6	7	*8929,1909	-117
4	1	3	7430,1374	5	8	8	0	8637,5603	-11	12	6	6	*8929,4465	-95
4	2	3	7457,9088	0	9	0	9	7869,2437	5	12	7	6	9091,4386	0
4	2	2	7463,7942	3	9	1	9	7869,4160	5	12	7	5	9091,4449	-44
4	3	2	7526,9745	-2	9	1	8	7970,1893	-7	13	0	13	8467,3690	36
4	3	1	7527,2620	0	9	2	8	7974,3397	1	13	1	13	8467,3700	-39
4	4	1	7620,3524	-3	9	2	7	8038,8286	-11	13	1	12	8621,6291	20
4	4	0	7620,3564	3	9	3	7	8066,7605	2	13	2	12	8621,9644	12
5	0	5	7467,6630	-4	9	3	6	8090,7492	8	13	2	11	8750,3138	-36
5	1	5	7470,2672	-4	9	4	6	8163,3126	7	13	3	11	8755,4167	-9
5	1	4	7511,2850	4	9	4	5	8166,8801	12	13	3	10	8842,4405	6
5	2	4	7533,4166	0	9	5	5	8279,5845	-31	13	4	10	8873,7848	-8
5	2	3	7545,8548	5	9	5	4	8279,8029	-36	13	4	9	8910,5415	1
5	3	3	7604,4570	0	9	6	4	8420,6759	3	13	5	9	8993,0792	-13
5	3	2	7605,5704	-1	9	6	3	8420,6826	1	13	5	8	9000,2362	-26
5	4	2	7697,6111	-3	9	7	3	8586,0792	0	13	6	8	*9129,8230	-333
5	4	1	7697,6406	-4	9	7	2	8586,0792	0	13	6	7	*9130,4434	-619
5	5	1	7816,2712	13	9	8	2	8774,6415	-24	14	0	14	8647,5468	5
5	5	0	7816,2712	10	9	8	1	8774,6415	-24	14	1	14	8647,5468	-35
6	0	6	7549,7312	-4	9	9	1	8985,3953	7	14	1	13	8814,5405	19
6	1	6	7551,1335	-3	9	9	0	8985,3953	7	14	2	13	8814,7091	-5
6	1	5	7606,8188	1	10	0	10	8000,3325	9	14	2	12	8957,0030	29
6	2	5	7623,1995	-3	10	1	10	8000,4145	9	14	3	12	8959,9335	-13
6	2	4	7645,1069	3	10	1	9	8115,1680	-3	14	3	11	9064,8680	0
6	3	4	7697,4250	-1	10	2	9	8117,4889	5	14	4	11	9087,0940	-11
6	3	3	7700,5883	2	10	2	8	8198,6778	-17	14	5	10	9209,8358	41
6	4	3	7790,5148	-3	10	3	8	8218,7657	2	14	6	9	*9345,9441	-943
6	4	2	7790,6596	-3	10	3	7	8255,5710	5	14	6	8	*9347,4030	-1456
6	5	2	7908,7041	-2	10	4	7	8318,6381	5	15	0	15	8839,9195	-3
6	5	1	7908,7056	-13	10	4	6	8326,1902	13	15	1	15	8839,9195	-22
6	6	1	8051,8452	12	10	5	6	*8434,6014	379	15	1	14	9019,5317	2
6	6	0	8051,8452	12	10	5	5	*8435,2017	111	15	2	14	9019,6144	-37
7	0	7	7643,9776	-4	10	6	5	8574,6210	6	15	4	12	9313,7451	-1
7	1	7	7644,6963	-3	10	6	4	8574,6482	8	16	0	16	9044,4452	11
7	1	6	7715,6901	-7	10	7	4	8739,1586	32	16	1	16	9044,4452	1
7	2	6	7726,8681	-1	10	7	3	8739,1586	25	16	1	15	9236,5878	1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
7	2	5	7760,9497	2	11	0	11	8143,7292	12	16	2	15	*9236,6226	-92
7	3	5	7805,6805	0	11	1	11	8143,7681	16	17	0	17	9261,0778	36
7	3	4	7812,9331	5	11	1	10	8271,9995	8	17	1	17	9261,0778	41
7	4	4	7899,1150	1	11	2	10	8273,2485	9	17	1	16	9465,6764	6
7	4	3	7899,6289	1	11	2	9	8370,9882	-16	17	2	16	*9465,7232	242
7	5	3	8016,6956	-12	11	3	9	8384,4874	2	18	0	18	9489,7549	-29
7	5	2	8016,7108	-14	11	3	8	8436,5585	0	18	1	18	9489,7549	-37
7	6	2	8159,3231	-4	11	4	8	8489,0926	1	19	0	19	9730,4455	12
7	6	1	8159,3231	-6	11	4	7	8503,2674	8	19	1	19	9730,4455	2

Ошибочные экспериментальные уровни из [15]

$J$	$K_a$	$K_c$	Наш расчет	Швенке [16]	Эксперимент [15]
10	8	3	8926,9626	8927,0156	8928,0343
10	8	2	8926,9626	8926,9977	8928,0343
15	2	13	9175,1653	9175,4339	9174,7987

\* Отмечены уровни, исключенные из подгонки.

Расчет уровней энергии (002) из [16] совпадает с экспериментом в среднем в пределах  $0,1 - 0,15 \text{ см}^{-1}$ . Отклонения, как правило, положительны. Они медленно уменьшаются в пределах одного и того же квантового числа  $J$  при увеличении  $K_a$  и возрастают (до  $0,3 \text{ см}^{-1}$  для  $J = 19$ ) при росте  $J$ .

Волновые функции, полученные при решении обратной задачи для уровней энергии, использовались далее при анализе экспериментальных интенсивностей КВ-линий в рамках общепринятой модели [19], в которой оператор преобразованного дипольного момента представлен в виде функции от колебательных и вращательных квантовых чисел с 8 эмпирически определяемыми параметрами:

$$M_Z = \sum_{v \in \Gamma} |0\rangle \sum_k \mu_k' v A_k \langle v|, \quad (5)$$

где  $\mu_k'$  – параметры и  $v A_k$  – определенные комбинации операторов углового момента и направляющих косинусов:

$k$	$v A_k$ Переходы типа $A$	$v A_k$ Переходы типа $B$
1	$\varphi_z$	$\varphi_x$
2	$\{\varphi_z, J^2\}$	$\{\varphi_x, J^2\}$
3	$\{\varphi_z, J_z^2\}$	$\{\varphi_x, J_z^2\}$
4	$\frac{1}{2} \{\varphi_x, i J_y\} - \frac{1}{2} \{i \varphi_y, J_x\}$	$\{i \varphi_y, J_z\}$
5	$\frac{1}{2} \{\varphi_x, \{J_x, J_z\}\} - \frac{1}{2} \{\varphi_y, \{J_y, J_z\}\}$	$\{\varphi_z, i J_y\}$
6	$\frac{1}{2} \{\varphi_x, i J_x\} + \frac{1}{2} \{i \varphi_y, J_x\}$	$\{\varphi_z, \{J_x, J_z\}\}$
7	$\frac{1}{2} \{\varphi_x, \{J_x, J_z\}\} + \frac{1}{2} \{i \varphi_y, \{J_y, J_z\}\}$	$\frac{1}{2} \{\varphi_z, J_y^2\} - \frac{1}{2} \{\varphi_z, \{J_y, J_z\}\}$
8	$\{\varphi_z, J_y^2\}$	$\frac{1}{2} \{\varphi_z, J_y^2\} + \frac{1}{2} \{\varphi_z, \{J_y, J_z\}\}$

Здесь  $\varphi_x$  и  $\varphi_y$  – направляющие косинусы.

Из подготовки к 957 экспериментальным интенсивностям были определены 15 параметров оператора дипольного момента отдельно для переходов типа  $A$  и  $B$ , которые восстанавливают исходные интенсивности в среднем с экспериментальной точностью

– среднее квадратическое отклонение составляет 3,5%. Эти параметры представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры эффективного дипольного момента для колебательного состояния (002) HD<sup>16</sup>O, д

$N$	Переходы типа $B$	Переходы типа $A$
1	$0,61331 (120) \cdot 10^{-2}$	$0,81868 (180) \cdot 10^{-2}$
2	$-0,8102 (630) \cdot 10^{-6}$	$0,12954 (850) \cdot 10^{-5}$
3	$0,4301 (270) \cdot 10^{-5}$	$-0,5344 (330) \cdot 10^{-5}$
4	$-0,106956 (960) \cdot 10^{-3}$	$-0,929 (120) \cdot 10^{-5}$
5	$0,52194 (510) \cdot 10^{-4}$	$0,1422 (140) \cdot 10^{-5}$
6	$-0,10506 (810) \cdot 10^{-5}$	$0,44708 (430) \cdot 10^{-4}$
7	$0,6050 (850) \cdot 10^{-6}$	$-0,19732 (820) \cdot 10^{-5}$
8	$0,4305 (610) \cdot 10^{-6}$	
Число линий	504	453
Среднеквадратическое отклонение, %	3,69	3,25

Как видно из таблицы, ведущие параметры для переходов типа  $A$  и  $B$  имеют близкие значения, т.е. полоса  $2\nu_2$  имеет гибридный характер.

Было обнаружено, что рассчитанные интенсивности для 146 КВ-линий (они были исключены из подгонки) значительно (от 15 до 1000%) отклоняются от экспериментальных значений. Эти линии вместе с квантовой идентификацией, расчетными ( $I_{\text{расч}}$ ) и экспериментальными ( $I_{\text{эксп}}$ ) интенсивностями ошибок экспериментальных значений ( $DI_3$ ) приведены в табл. 4. Там же для сравнения представлены расчетные интенсивности из [16] ( $I_{\text{sch}}$ ) и их отклонения от экспериментальных значений в % ( $DI_3$ ).

Из табл. 4 видно, что подавляющее большинство линий имеют большие (10–15%) экспериментальные неопределенности. Напомним, что автор экспериментальных результатов Р. Тос в понятие экспериментальной ошибки 15% включает возможные погрешности от 10 до 65% [15]. Легко видеть, что ab initio расчет интенсивностей линий Партриджа и Швенке [16] весьма близок к нашему результату и имеет сходные тенденции в отклонении от экспери-

мента. Некоторые, особенно значительные, рассогласования расчета с экспериментом, возможно, обусловлены ошибками, допущенными при печати в [15]. Эти случаи помечены в табл. 4 «звездочками». Следует также отметить, что кроме рассогласований с экспериментом [15] имеется ряд случаев для линий, включенных в подгонку, когда экспериментальная интенсивность была использована как суммарная для двух, иногда трех линий, в то время как в [15] предлагалась только одна идентификация.

Отметим также следующее обстоятельство. Детальное сравнение расчетных интенсивностей [16] с экспериментальными данными показало их очень

хорошее согласие: среднее квадратическое отклонение составило всего лишь 4,5%. Вместе с тем, начиная с  $J=12$ , для переходов на уровни с  $K_a=0,1$  наблюдается резкое (до 96%) различие между расчетом [16] и экспериментом. Ниже в табл. 5 приведены примеры таких переходов. Можно видеть, что наш расчет, в отличие от [16], хорошо согласуется с экспериментом.

Исходя из вышесказанного, резонно предположить, что расчетные интенсивности линий из табл. 4 являются более точными, чем экспериментальные данные, и могут быть уверенно использованы в различных приложениях.

Таблица 4

Экспериментальные интенсивности полосы (002) HDO, отклоняющиеся более чем на 15% от расчетных значений

Эксп. част., см <sup>-1</sup>	$J$	$K_a$	$K_c$	$J$	$K_a$	$K_c$	$I_{расч}$ см <sup>-2</sup> /атм	$I_{эксп}$ см <sup>-2</sup> /атм	$(I_s - I_p)/I_s, \%$	$DI_s, \%$	$I_{sch}$ см <sup>-2</sup> /атм	$(I_s - I_p)/I_s, \%$
6817,2800	10	6	5	11	7	4	0,4279E-04	0,2300E-04	-86,00	10	0,4014E-04	-74,52
6817,3066	10	6	4	11	7	5	0,4278E-04	0,2610E-04	-63,90	10	0,4012E-04	-53,72
6851,6620	9	3	6	10	5	5	0,5243E-05	0,1490E-04	64,80	15	0,5561E-05	62,68
6868,1210	11	2	10	12	3	9	0,2535E-04	0,1230E-04	-106,10	15	0,2449E-04	-99,11
6879,4180	6	3	4	7	5	3	0,2254E-04	0,1880E-04	-19,90	15	0,2199E-04	-16,97
6895,2906	5	3	3	6	5	2	0,2507E-04	0,1770E-04	-41,60	15	0,2400E-04	-35,59
6896,4040	5	3	2	6	5	1	0,2494E-04	0,1720E-04	-45,00	15	0,2386E-04	-38,72
6905,1987	11	4	7	12	5	8	0,5750E-04	0,4830E-04	-19,10	15	0,5519E-04	-14,27
6918,4970	7	4	3	7	6	2	0,7446E-05	0,2060E-04	63,90	15	0,7051E-05	65,77
6940,8985	8	2	6	9	4	5	0,2260E-04	0,2770E-04	18,40	15	0,2328E-04	15,96
6943,2970	9	9	1	10	9	2	0,5177E-05	0,2940E-04	82,40	15	0,4637E-05	84,23
6943,2970	9	9	0	10	9	1	0,5177E-05	0,2940E-04	82,40	15	0,4637E-05	84,23
6954,2640	13	6	7	14	6	8	0,2102E-04	0,2660E-04	21,00	15	0,1626E-04	38,87
6954,2640	13	6	8	14	6	9	0,2102E-04	0,2660E-04	21,00	15	0,1626E-04	38,87
6972,3064	9	8	1	10	8	2	0,3362E-04	0,4040E-04	16,80	15	0,3032E-04	24,95
6972,3064	9	8	2	10	8	3	0,3362E-04	0,4040E-04	16,80	15	0,3032E-04	24,95
6975,8464	6	0	6	6	4	3	0,1496E-04	0,1780E-04	15,90	15	0,1497E-04	15,90
6975,8464	10	1	10	10	3	7	0,1496E-04	0,1780E-04	15,90	15	0,1497E-04	15,90
6982,3390	15	1	14	16	2	15	0,1634E-04	0,1390E-04	-17,50	15	0,1792E-04	-28,92
6982,4753	15	1	14	16	1	15	0,2792E-04	0,2190E-04	-27,50	15	0,2316E-04	-5,75
6983,8724	9	3	7	9	5	4	0,2508E-04	0,5770E-04	56,50	15	0,2458E-04	57,40
6986,7778	11	6	6	11	7	5	0,1917E-04	0,1550E-04	-23,70	15	0,1758E-04	-13,42
6986,9080	10	6	4	10	7	3	0,3660E-04	0,3050E-04	-20,00	15	0,3397E-04	-11,38
6988,6110	8	8	0	9	8	1	0,3661E-04	0,5260E-04	30,40	15	0,3328E-04	36,73
6988,6110	8	8	1	9	8	2	0,3661E-04	0,5260E-04	30,40	15	0,3328E-04	36,73
6994,7067	3	2	2	4	4	1	0,4422E-04	0,5690E-04	22,30	15	0,4171E-04	26,70
7000,2217	14	1	13	15	1	14	0,7671E-04	0,6420E-04	-19,50	15	0,6664E-04	-3,80
7000,3900	14	2	13	15	1	14	0,4386E-04	0,6700E-04	34,50	15	0,4579E-04	31,66
7000,4740	8	3	5	8	5	4	0,3244E-04	0,5910E-04	45,10	15	0,3134E-04	46,97
7002,8790	13	3	11	14	3	12	0,9719E-04	0,7290E-04	-33,30	15	0,8776E-04	-20,38
7007,9648	9	3	6	9	5	5	0,2643E-04	0,3600E-04	26,60	15	0,2579E-04	28,36
7009,8510	9	0	9	9	3	6	0,3673E-04	0,2940E-04	-24,90	15	0,3404E-04	-15,78
7011,7350	12	2	10	13	3	11	0,9705E-04	0,1160E-03	16,30	2	0,9588E-04	17,34
*7015,0728	7	2	6	8	3	5	0,1514E-02	0,1460E-03	-937,10	2	0,1455E-02	-896,58
7023,8680	11	2	9	12	3	10	0,2137E-03	0,2600E-03	17,80	10	0,2087E-03	19,73
7023,8820	10	5	5	11	5	6	0,3247E-03	0,2700E-03	-20,30	6	0,2972E-03	-10,07
7024,0347	10	5	6	11	5	7	0,3241E-03	0,2790E-03	-16,20	2	0,2682E-03	3,87
7034,6400	8	2	7	8	4	4	0,8032E-04	0,2400E-03	66,50	4	0,7857E-04	67,26
7038,6702	8	0	8	8	3	5	0,9443E-04	0,7700E-04	-22,60	7	0,8950E-04	-16,23
7051,7890	7	2	5	6	5	2	0,9926E-06	0,1390E-04	92,90	15	0,9364E-06	93,26
7054,3190	7	6	2	8	6	3	0,1048E-02	0,1240E-02	15,50	15	0,9754E-03	21,34
7054,3190	7	6	1	8	6	2	0,1048E-02	0,1240E-02	15,50	15	0,9754E-03	21,34
7062,1720	14	2	13	14	3	12	0,1778E-04	0,1180E-04	-50,70	15	0,1562E-04	-32,37
7065,6122	5	2	3	5	4	2	0,9297E-04	0,1120E-03	17,00	10	8801E-04	21,42
7070,7180	6	6	1	7	6	2	0,1003E-02	0,1810E-02	44,60	15	0,9378E-03	48,19
7070,7180	6	6	0	7	6	1	0,1003E-02	0,1810E-02	44,60	15	0,9378E-03	48,19
7077,8770	12	0	12	12	2	11	0,6894E-04	0,8600E-04	19,80	10	0,9381E-04	-9,08
7077,8930	12	1	12	12	2	11	0,1244E-03	0,1030E-03	-20,80	3	0,9099E-04	11,66
7078,3840	13	1	12	13	3	11	0,2515E-04	0,5270E-04	52,30	15	0,2609E-04	50,49
7079,3849	12	0	12	12	1	11	0,1246E-03	0,7800E-04	-59,70	10	0,9157E-04	-17,40

Продолжение табл. 4

Эксп. част., -1 см	$J$	$K_a$	$K_c$	$J$	$K_a$	$K_c$	$I_{расч.}$ -2 см /атм	$I_{эсп.}$ -2 см /атм	$(I_3 - I_p)/I_3, \%$	$DI_3, \%$	$I_{sch.}$ -2 см /атм	$(I_3 - I_p)/I_3, \%$
7079,4012	12	1	12	12	1	11	0,6888E-04	0,1110E-03	37,90	10	0,9389E-04	15,41
7080,5260	9	4	6	9	5	5	0,4596E-03	0,6940E-03	33,80	15	0,4401E-03	36,59
7094,3277	12	2	11	12	3	10	0,1265E-03	0,1000E-03	-26,50	10	0,1174E-03	-17,40
7097,2945	11	1	11	11	1	10	0,1471E-03	0,2000E-03	26,40	15	0,1503E-03	24,85
7106,6069	4	1	4	4	3	1	0,1715E-03	0,1370E-03	-25,20	10	0,1631E-03	-19,05
7107,8590	7	2	5	8	2	6	0,1176E-01	0,1460E-01	19,50	7	0,1132E-01	22,47
7114,3685	3	1	3	3	3	0	0,8626E-04	0,7000E-04	-23,20	15	0,8162E-04	-16,60
7117,1840	9	3	7	9	4	6	0,9362E-03	0,1700E-02	44,90	15	0,9033E-03	46,86
7127,2769	8	3	6	9	2	7	0,9005E-03	0,1550E-02	41,90	4	0,8568E-03	44,72
7131,2661	3	1	2	3	3	1	0,1390E-03	0,1100E-03	-26,30	10	0,1317E-03	-19,73
7138,7445	9	4	6	10	3	7	0,1740E-03	0,1500E-03	-16,00	15	0,1643E-03	-9,53
7140,0970	4	4	0	5	4	1	0,5862E-02	0,8100E-02	27,60	6	0,5611E-02	30,73
7140,1096	4	4	1	5	4	2	0,5861E-02	0,8100E-02	27,60	6	0,5608E-02	30,77
7143,9130	7	5	3	6	6	0	0,4186E-04	0,4950E-04	15,40	15	0,4146E-04	16,24
7143,9130	7	5	2	6	6	1	0,4186E-04	0,4950E-04	15,40	15	0,4146E-04	16,24
7149,3190	11	3	8	11	4	7	0,2623E-03	0,3230E-03	18,80	15	0,2524E-03	21,86
7150,2658	11	7	5	11	7	4	0,1128E-03	0,4740E-03	76,20	3	0,1078E-03	77,25
7150,2658	11	7	4	11	7	5	0,1128E-03	0,4740E-03	76,20	3	0,1078E-03	77,25
7151,2250	11	7	5	12	6	6	0,2056E-05	0,2710E-04	92,40	15	0,1855E-05	93,15
7153,6633	8	1	7	7	4	4	0,2726E-04	0,3370E-04	19,10	15	0,2638E-04	21,72
7164,2310	11	2	9	11	3	8	0,3933E-03	0,2910E-03	-35,20	15	0,3794E-03	-30,38
7173,1580	12	6	6	12	6	7	0,3963E-04	0,4700E-04	15,70	15	0,3828E-04	18,55
7173,5360	9	5	4	10	4	7	0,6240E-04	0,4080E-04	-52,90	15	0,5733E-04	-40,51
7174,7792	5	1	5	4	3	2	0,6604E-04	0,1630E-03	59,50	5	0,6186E-04	62,05
7177,1820	7	1	7	6	3	4	0,8496E-04	0,5800E-04	-46,50	15	0,7959E-04	-37,22
7177,4674	6	1	6	5	3	3	0,8821E-04	0,7010E-04	-25,80	15	0,8271E-04	-17,99
*7196,6973	9	5	5	9	5	4	0,9403E-03	0,1010E-01	90,70	2	0,9057E-03	91,03
7197,0865	4	1	3	3	3	0	0,6248E-04	0,7630E-04	18,10	15	0,5874E-04	23,01
7198,7700	10	1	10	9	2	7	0,2333E-04	0,1700E-04	-37,20	15	0,2175E-04	-27,94
7199,0290	13	5	8	13	5	9	0,1843E-04	0,2430E-04	24,10	15	0,1789E-04	26,38
7201,1710	9	3	6	10	2	9	0,4956E-04	0,6280E-04	21,10	15	0,4629E-04	26,29
7206,8724	8	4	4	7	5	3	0,1319E-03	0,1050E-03	-25,70	15	0,1318E-03	-25,52
7208,1477	7	5	2	8	4	5	0,1419E-03	0,1110E-03	-27,80	5	0,1284E-03	-15,68
7240,6612	6	2	4	7	1	7	0,2096E-03	0,1700E-03	-23,30	15	0,1935E-03	-13,82
7246,6907	4	4	0	5	3	3	0,3294E-03	0,4510E-03	27,00	3	0,3042E-03	32,55
7247,0420	10	2	8	9	4	5	0,9569E-04	0,8000E-04	-19,60	15	0,8950E-04	-11,88
7248,6810	11	2	10	10	3	7	0,3679E-04	0,2520E-04	-46,00	15	0,3479E-04	-38,06
7282,1870	9	3	6	8	4	5	0,2859E-03	0,2340E-03	-22,20	15	0,2889E-03	-23,46
7293,0718	12	4	8	12	3	9	0,2203E-03	0,2660E-03	17,20	15	0,2192E-03	17,59
*7311,4706	5	2	4	5	0	5	0,1725E-02	0,1720E-01	90,00	2	0,1711E-02	90,05
7312,5500	6	3	4	6	2	5	0,8792E-02	0,7500E-02	-17,20	15	0,8602E-02	-14,69
7324,4416	10	5	5	10	4	6	0,4473E-03	0,3500E-03	-27,80	15	0,4341E-03	-24,03
7333,4440	12	2	10	12	2	11	0,4127E-04	0,3000E-04	-37,60	15	0,3814E-04	-27,13
7335,3990	9	1	8	9	1	9	0,4159E-03	0,3400E-03	-22,30	15	0,4034E-03	-18,65
7337,7960	9	6	3	9	5	4	0,3288E-03	0,6230E-03	47,20	15	0,3144E-03	49,53
7338,1657	7	3	5	6	3	4	0,2020E-01	0,4150E-01	51,30	3	0,1939E-01	53,28
7342,7244	8	8	0	8	7	1	0,6236E-04	0,5050E-04	-23,50	15	0,2782E-04	44,91
7342,7244	8	8	1	8	7	2	0,6236E-04	0,5050E-04	-23,50	15	0,2782E-04	44,91
7346,0520	10	1	9	10	1	10	0,2124E-03	0,1040E-03	-104,20	15	0,2029E-03	-95,10
7351,8162	10	5	6	9	5	5	0,1287E-02	0,1020E-02	-26,20	2	0,1072E-02	-5,10
7357,1240	11	2	10	11	1	11	0,4621E-03	0,5500E-03	16,00	10	0,4579E-03	16,75
7365,7350	12	2	11	12	0	12	0,4657E-04	0,3600E-04	-29,40	15	0,4225E-04	-17,36
7373,9765	13	2	12	13	1	13	0,8726E-04	0,1070E-03	18,40	6	0,8776E-04	17,98
7374,0585	13	6	7	12	6	6	0,6557E-04	0,5500E-04	-19,20	15	0,4669E-04	15,11
7377,1058	4	3	1	4	0	4	0,1159E-03	0,1000E-03	-15,90	6	0,1086E-03	-8,60
7381,7530	10	2	9	9	1	8	0,2078E-02	0,2470E-02	15,90	15	0,2125E-02	13,97
7387,8190	14	6	9	13	6	8	0,2778E-04	0,3360E-04	17,30	15	0,2544E-04	24,29
7389,0200	14	6	8	13	6	7	0,2756E-04	0,4240E-04	35,00	15	0,2439E-04	42,48
7391,6100	13	0	13	12	1	12	0,6303E-03	0,5200E-03	-21,20	10	0,5459E-03	-4,98
7391,6710	12	1	11	11	2	10	0,5481E-03	0,2040E-03	-168,70	15	0,5442E-03	-166,76
7394,2734	6	3	3	6	0	6	0,1383E-03	0,1000E-03	-38,30	15	0,1290E-03	-29,00
7398,9248	3	3	0	2	1	1	0,1354E-03	0,1150E-03	-17,80	4	0,1371E-03	-19,22
7400,4260	13	2	12	12	2	11	0,1290E-02	0,1000E-02	-29,00	10	0,1229E-02	-22,90
7400,4360	13	5	8	12	5	7	0,1531E-03	0,7500E-03	79,60	10	0,1448E-03	80,69
7402,1315	7	3	5	6	2	4	0,5292E-02	0,7000E-02	24,40	10	0,5447E-02	22,19
7414,4172	16	0	16	15	1	15	0,6020E-03	0,4900E-03	-22,85	10	0,5574E-03	-13,75
7414,4172	16	1	16	15	0	15	0,6020E-03	0,4900E-03	-22,85	10	0,5574E-03	-13,75
7414,4172	16	1	16	15	1	15	0,6020E-03	0,4900E-03	-22,85	10	0,5574E-03	-13,75
7414,4172	16	0	16	15	0	15	0,6020E-03	0,4900E-03	-22,85	10	0,5574E-03	-13,75

Продолжение табл. 4

Эксп. част., см <sup>-1</sup>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>I<sub>расч.</sub></i> см <sup>-2</sup> /атм	<i>I<sub>эксп.</sub></i> см <sup>-2</sup> /атм	( <i>I<sub>s</sub></i> - <i>I<sub>p</sub></i> )/ <i>I<sub>s</sub></i> , %	<i>DI<sub>s</sub></i> , %	<i>I<sub>sch</sub></i> , см <sup>-2</sup> /атм	( <i>I<sub>s</sub></i> - <i>I<sub>p</sub></i> )/ <i>I<sub>s</sub></i> , %
7415,1680	15	1	14	14	2	13	0,4033E-04	0,2800E-04	-44,00	15	0,3392E-04	-21,14
7421,3210	17	0	17	16	1	16	0,2332E-03	0,1700E-03	-37,06	10	0,2129E-03	-25,23
7421,3210	17	1	17	16	0	16	0,2332E-03	0,1700E-03	-37,06	10	0,2129E-03	-25,23
7421,3210	17	1	17	16	1	16	0,2332E-03	0,1700E-03	-37,06	10	0,2129E-03	-25,23
7421,3210	17	0	17	16	0	16	0,2332E-03	0,1700E-03	-37,06	10	0,2129E-03	-25,23
7422,0566	16	2	15	15	2	14	0,9621E-04	0,1160E-03	17,10	2	0,9695E-04	16,42
7422,2684	16	1	15	15	1	14	0,9624E-04	0,1200E-03	19,80	2	0,9695E-04	19,21
7424,2711	14	2	12	13	2	11	0,2797E-03	0,3930E-03	28,80	3	0,2655E-03	32,44
7427,8566	18	1	18	17	0	17	0,8494E-04	0,6000E-04	-41,50	15	0,7664E-04	-27,73
7427,8566	18	1	18	17	1	17	0,8494E-04	0,6000E-04	-41,50	15	0,7664E-04	-27,73
7427,8566	18	0	18	17	1	17	0,8494E-04	0,6000E-04	-41,50	15	0,7664E-04	-27,73
7427,8566	18	0	18	17	0	17	0,8494E-04	0,6000E-04	-41,50	15	0,7664E-04	-27,73
7428,9020	15	4	12	14	4	11	0,5230E-04	0,6380E-04	18,00	15	0,4934E-04	22,66
7435,6450	4	3	2	3	0	3	0,1104E-03	0,6940E-04	-59,10	15	0,1071E-03	-54,32
7459,2450	10	4	7	9	3	6	0,6224E-03	0,4100E-03	-51,80	10	0,6418E-03	-56,49
7464,9633	4	4	1	3	2	2	0,5843E-04	0,7170E-04	18,50	10	0,5958E-04	16,90
7521,3830	12	7	5	11	6	6	0,3174E-04	0,2440E-04	-30,10	15	0,3154E-04	-29,26
7530,0220	13	6	8	12	5	7	0,2117E-04	0,4520E-04	53,20	15	0,2118E-04	53,14
7534,4060	13	5	8	12	4	9	0,2562E-04	0,3340E-04	23,30	15	0,2581E-04	22,72
7549,1790	7	5	3	6	3	4	0,6908E-04	0,5790E-04	-19,30	15	0,6893E-04	-19,05
7563,4030	8	5	4	7	3	5	0,7476E-04	0,9000E-04	16,90	15	0,7413E-04	17,63
7563,8860	10	2	8	9	1	9	0,5466E-04	0,3980E-04	-37,30	15	0,5326E-04	-33,82
7585,3600	7	6	1	6	4	2	0,1684E-04	0,2400E-04	29,80	15	0,1618E-04	32,58
7585,4300	7	6	2	6	4	3	0,1683E-04	0,3270E-04	48,50	15	0,1617E-04	50,55
7593,2330	10	5	6	9	3	7	0,5311E-04	0,6380E-04	16,80	15	0,4694E-04	26,43
7602,0560	11	2	9	10	0	10	0,5173E-04	0,3930E-04	-31,60	15	0,5129E-04	-30,51
7615,3703	11	3	9	10	1	10	0,4439E-04	0,3810E-04	-16,50	15	0,4399E-04	-15,46

Ошибочные идентификации в работе [15]

Частота, см <sup>-1</sup>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>I<sub>расч.</sub></i> , см <sup>-2</sup> /атм	<i>I<sub>эксп.</sub></i> , см <sup>-2</sup> /атм	Литература
7279,0870	10	8	3	9	8	2	3,52E-05	3,23E-05	[15]
	10	8	2	9	8	1	3,52E-05		[15]
7428,9020	15	2	13	14	2	12	1,09E-04	6,38E-05	[15]
	15	4	12	14	4	11	5,30E-05		Данная работа
7598,530	12	4	9	12	1	12	0	7,18E-05	[15]

Таблица 5

Сравнение расчетных интенсивностей, полученных в данной работе, с ab initio предсказаниями [16] для переходов на уровни с *K<sub>a</sub>* = 0,1; *J* ≥ 12

Эксп. част., см <sup>-1</sup>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>I<sub>расч.</sub></i>	<i>I<sub>эксп.</sub></i> [15]	( <i>I<sub>s</sub></i> - <i>I<sub>p</sub></i> )/ <i>I<sub>s</sub></i> , %	<i>DI<sub>s</sub></i> , %	<i>I<sub>sch</sub></i> , [16]	( <i>I<sub>s</sub></i> - <i>I<sub>p</sub></i> )/ <i>I<sub>s</sub></i> , %
6982,5483	16	0	16	17	0	17	0,2629E-04	0,2660E-04	1,2	10	0,3796E-04	-42,71
6982,5483	16	0	16	17	1	17	0,1815E-04	0,1990E-04	8,80	10	0,3315E-05	83,34
6982,5483	16	1	16	17	0	17	0,1815E-04	0,1990E-04	8,80	10	0,3320E-05	83,32
6982,5483	16	1	16	17	1	17	0,2629E-04	0,2660E-04	1,20	10	0,3799E-04	-42,82
7017,5210	14	0	14	15	0	15	0,1860E-03	0,1910E-03	2,60	10	0,1394E-03	27,02
7017,5210	14	1	14	15	1	15	0,1859E-03	0,1910E-03	2,60	10	0,1394E-03	27,02
7399,5600	14	0	14	13	1	13	0,2735E-03	0,2500E-03	-9,40	10	0,1763E-03	29,48
7399,5820	14	1	14	13	0	13	0,2735E-03	0,2500E-03	-9,40	10	0,1763E-03	29,48
7407,1623	15	0	15	14	1	14	0,1103E-03	0,1100E-03	-0,30	10	0,4106E-05	96,27
7407,1717	15	1	15	14	0	14	0,1103E-03	0,1100E-03	-0,30	10	0,4104E-05	96,27

В заключение рассчитан спектр поглощения HD<sup>16</sup>O в исследуемом диапазоне. Он содержит 2830 КВ-линий поглощения НДО с интенсивностями  $I \geq 1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-2</sup>/атм и доступен в электронном виде по обращению к авторам статьи. Интегральная интенсивность полосы 2ν<sub>3</sub>, полученная как сумма всех расчетных интенсивностей линий, составила 7,731 см<sup>-2</sup>/атм (5,048 и 2,682 для переходов типа А и В соответственно), что близко к оценке [16] – 7,526 см<sup>-2</sup>/атм.

## Выводы

В рамках модели эффективного гамильтониана изолированного состояния, записанного через аппроксиманты Паде–Бореля, осуществлен детальный теоретический анализ спектра поглощения полосы 2ν<sub>3</sub> HD<sup>16</sup>O в диапазоне 6817–7625 см<sup>-1</sup>. Определены наборы спектроскопических постоянных, позволяющих рассчитывать центры и интенсивности КВ-линий с экспериментальной или близкой к ней точностью. Выявлены ошибки идентификации в исходной экс-

периментальной работе по полосе  $2\nu_3$  HD<sup>16</sup>O. Наш расчет позволил провести оценку точности измерений интенсивности КВ-линий в [15]. Показано, что около 13% экспериментальных интенсивностей имеют погрешности от 15 до 90%. Рассчитан синтетический спектр поглощения HD<sup>16</sup>O в исследуемом диапазоне.

Сравнение численных результатов, полученных в рамках модели эффективного гамильтониана, и высокоточных ab initio предсказаний показало их хорошее согласие. Вместе с тем было установлено, что точность ab initio оценок для интенсивностей отдельных переходов с  $J \geq 12$  резко падает.

Таким образом, одновременное использование обоих теоретических подходов является наиболее эффективным на пути создания идеальных банков данных по спектрам поглощения водяного пара и его изотопозамещенных модификаций.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-03-10043).

1. Bykov A., Naumenko O., Petrova T., Scherbakov A., Sinitsa L., Mandin J.-Y., Camy-Peyret C., and Flaud J.-M. // J. Molec. Spectrosc. 1995. V. 172. P. 243–253.
2. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Bykov A., Naumenko O., Petrova T., Scherbakov A., Sinitsa L. // J. Molec. Spectrosc. 1997. V. 183. P. 300–309.

3. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Bykov A., Naumenko O., Petrova T., Scherbakov A., Sinitsa L. // J. Molec. Spectrosc. 1997. V. 185. P. 211–221.
4. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.-Y., Bykov A., Naumenko O., Petrova T., Scherbakov A., and Sinitsa L. // J. Molec. Spectrosc. 1998, in press.
5. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.-Y., Bykov A., Naumenko O., Sinitsa L., Voronin B. // Appl. Opt. 1998, in press.
6. Bykov A.D., Kapitanov V.A., Naumenko O.V., Petrova T.M., Serdukov V.I., Sinitsa L.N. // J. Molec. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 197–207.
7. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Molec. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 153–162.
8. Perrin A., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Can. J. Phys. 1986. V. 65. P. 736–742.
9. Toth R. // J. Molec. Spectrosc. 1993. V. 162. P. 20–40.
10. Paso R., Horneman V.-M. // J. Opt. Soc. Am. 1995. V. 12. P. 1813–1838.
11. Toth R. // J. Molec. Spectrosc. 1997. V. 186. P. 276–292.
12. Fair J.R., Votava O., Nesbitt D.J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 72–80.
13. Votava O., Fair J.R., Plusquellic D.F., Reidle E., Nesbitt D.J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8854–8865.
14. Naumenko O.V., Bykov A., Sinitsa L.N., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Ormsby P.S., Rao K.N. // Proc. SPIE. 1994. V. 2205. P. 248–252.
15. Toth R. // J. Molec. Spectrosc. 1997. V. 186. P. 66–89.
16. Partridge H., Schwenke D. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.
17. Polyansky O.L. // J. Molec. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 79–87.
18. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
19. Camy-Peyret C., and Flaud J.-M. // Molecular Spectroscopy: Modern Research. 1985. V. 111. P. 69–109.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
20 августа 1998 г.

*A.D. Bykov, O.V. Naumenko, T.M. Petrova, L.N. Sinitsa. Theoretical Analysis of Absorption Band  $2\nu_3$  HD<sup>16</sup>O.*

The theoretical analysis of the FT high-resolution absorption spectrum of the HD<sup>16</sup>O molecule near 1.4  $\mu\text{m}$  spectral region recorded by R. Toth [R. Toth, J. Mol. Spectrosc. 186, 66–89 (1997)] has been performed. The accurate rotational and centrifugal distortion constants of the (002) vibrational state have been obtained by the least squares fitting, allowing for precise calculation of the line positions and intensities. Comparison with the experimental data has shown that for a number of the lines the experimental intensities exceed significantly the announced errors. The Pade–Borel approximants and the transformed dipole moment approach have been used in the calculations. It has been found that the (002) vibrational state can be treated as an isolated one up to  $J < 10$ .