

Новая поверхность потенциальной энергии HD¹⁶O для расчета высоковозбужденных состояний типа $n\nu_3$ и $\nu_1 + n\nu_3$

Б.А. Воронин¹, С.Н. Юрченко², С.С. Воронина¹,
А.В. Козодоев¹, J. Tennyson^{2*}

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

²Department of Physics and Astronomy, University College London,
London WC1E 6BT, UK

Поступила в редакцию 21.06.2014 г.

Представлена новая поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для изотопической модификации водяного пара HD¹⁶O, и на ее основе рассчитаны колебательно-вращательные переходы для малых значений вращательного квантового числа $J \leq 4$. Данная поверхность является специфической модификацией высокоточной ППЭ, при ее построении использовалась подгонка к экспериментальным вращательным уровням энергии колебательных состояний типа $n\nu_3$ и $\nu_1 + n\nu_3$. Для подгонки использованы 740 вращательных уровней с энергией до 25600 см⁻¹ и $J \leq 8$. Для улучшения экстраполяционных свойств подгонка проводилась как к экспериментальным, так и к *ab initio* уровням энергии.

Ключевые слова: поверхность потенциальной энергии, HD¹⁶O, VTT; potential energy surface, HD¹⁶O, VTT.

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) молекулы определяют ее физико-химические свойства, поэтому их восстановление из спектров является одной из важнейших задач колебательно-вращательной (КВ) спектроскопии. В последние годы наблюдался существенный прогресс в точности вариационных расчетов уровней энергии трехатомных молекул, опирающихся на знание ППЭ, в применении к одной из самых изученных молекул – водяному пару [1, 2].

Несмотря на то что поверхность потенциальной энергии для различных изотопологов водяного пара исследовалась во множестве работ в течение длительного времени, ошибки в 100 см⁻¹ были нередки и достаточно типичны, и точность в 1 см⁻¹ для расчетных уровней энергии считалась приемлемой. Partridge, Schwenke [1, 2] удалось впервые достичь точности ~0,1 см⁻¹ по центрам и около 10% по интенсивностям расчетных спектров молекулы воды, основанных на *ab initio* ППЭ, оптимизированной из подгонки к экспериментальным уровням энергии, и *ab initio* поверхности дипольного момента. Расчет центров и интенсивностей КВ-переходов в [1, 2] проводился с использованием вариационного метода.

Переходы состояния типа $n\nu_3$ и $\nu_1 + n\nu_3$ являются самыми сильными в спектре, поэтому они наиболее изучены и наиболее перспективны для дальнейших исследований в УФ-области спектра.

Первый детальный анализ точности расчета [1] для уровней энергии H₂¹⁶O был проведен в работе [3]. Результаты расчетов сравнивались с большим массивом экспериментальных данных, в том числе с экспериментальными уровнями, не использованными в определении ППЭ в [1]. Анализ подтвердил высокую точность и хорошие экстраполяционные свойства расчета [1]. Позднее потенциал Partridge, Schwenke [1, 2] был усовершенствован в [4]. ППЭ, представленная в [4], использовалась для расчета спектра H₂¹⁶O, известного как BT2 (по имени авторов Barber, Tennyson) [5], который на сегодняшний день является наиболее полным и содержит более 500000000 переходов в диапазоне до 30000 см⁻¹. В последнее время продолжается работа по улучшению и оптимизации ППЭ для основной изотопической модификации водяного пара (см., например, [6–9]).

Поверхность потенциальной энергии изотопической модификации HD¹⁶O исследована значительно меньше. Вслед за расчетом КВ-уровней энергии Schwenke, Partridge [1, 2] центры и интенсивности КВ-переходов HD¹⁶O были вычислены с высокой точностью С.А. Ташкуном. Эти результаты представлены на сайте (<http://spectra.iao.ru>) (см. [10]). Расчеты проводились на основе ППЭ

* Борис Александрович Воронин (vba@iao.ru); Сергей Николаевич Юрченко (s.yurchenko@ucl.ac.uk); Светлана Станиславовна Воронина (vss@iao.ru); Алексей Викторович Козодоев (kav@iao.ru); Jonathan Tennyson (j.tennyson@ucl.ac.uk).

и ПДМ [1, 2], но при использовании большего числа базисных функций. Наконец, в работе [11] была описана ППЭ, именуемая далее «HDO_07», которая позволила воспроизвести включенные в подгонку экспериментальные КВ-уровни энергии вплоть до 25000 см^{-1} со среднеквадратической погрешностью $0,035 \text{ см}^{-1}$ (в расчете [1, 2] средняя ошибка составила $0,45 \text{ см}^{-1}$). На основе ППЭ HDO_07 и дипольного момента [12] был получен наиболее полный и точный на сегодняшний день список КВ-линий HDO, известный как VTT (Voronin, Tennyson, Tolchenov) [13]. VTT содержит 697454528 переходов HD¹⁶O в диапазоне до 25600 см^{-1} . Дальнейшее уточнение ППЭ HDO_07 для расчетов центров и интенсивностей линий поглощения HD¹⁶O в ультрафиолетовой области спектра затруднено в связи с отсутствием новых экспериментальных данных.

В течение многих лет измерения центров и интенсивностей КВ-переходов молекулы водяного пара были ограничены спектральным диапазоном $0\text{--}26000 \text{ см}^{-1}$, что обусловлено малой интенсивностью линий в ультрафиолетовой области. Экспериментальные исследования КВ-состояния H₂¹⁶O с более высокими энергиями стали возможны и благодаря использованию техники тройного лазерного резонанса. Экспериментальные исследования высоколежащих КВ-состояний H₂¹⁶O на основе селективного возбуждения уровней посредством тройного лазерного резонанса осуществлялись вплоть до энергии диссоциации 41126 см^{-1} [14–16]. Успешная интерпретация экспериментальных высокоэнергетических КВ-уровней H₂¹⁶O стала возможной только при оптимизации существующих ППЭ [14–16] с учетом новых экспериментальных данных.

Молекула HD¹⁶O представляет особый интерес для проведения экспериментов по селективному возбуждению высокоэнергетических КВ-уровней, поскольку в отличие от H₂¹⁶O частоты колебаний связей OD и OH в HD¹⁶O (колебательные моды ν_1 и ν_3 соответственно) различаются значительно (2332 и 3236 см^{-1}), что приводит к разной внутримолекулярной динамике HD¹⁶O и H₂¹⁶O.

Для изотопической модификации HD¹⁶O были проведены измерения тройного лазерного резонанса [17], подобные описанным в [14–16]. В результате было получено несколько уровней с энергией 41000 см^{-1} . При анализе этих уровней необходимо учитывать, что есть существенные проблемы [18], связанные с идентификацией экспериментальных КВ-уровней даже для диапазона энергий до 25000 см^{-1} . Необоснованная идентификация уровней, включаемых в обратную задачу по определению ППЭ, может приводить к сильному искажению результатов. Очевидно, что для идентификации уровней с большей энергией, полученных в измерениях [17], необходимо уточнение имеющейся в настоящий момент ППЭ молекулы HD¹⁶O.

Таким образом, интерпретация высоковозбужденных КВ-уровней энергии HD¹⁶O требует оптимизации лучшего из существующих вариационных расчетов – VTT. В настоящей статье представлены модификация ППЭ HDO_07 [11] и расчет VTT

с целью более эффективного восстановления и более точной экстраполяции расчетов уровней энергии HD¹⁶O типа $n\nu_3$ и $\nu_1 + n\nu_3$, которые представляют особый интерес для экспериментов по селективной высокоэнергетической колебательной спектроскопии.

При уточнении ППЭ использовался метод, предложенный в [19] и подробно описанный в [11]. Кратко процедура определения функции потенциальной энергии состояла в следующем. Исходная *ab initio* CVRQD ППЭ представлялась в следующем виде:

$$V = V_{\text{CBS}} + V_{\text{CV}} + V_{\text{MVD1}} + V_{\text{D2}} + V_{\text{Breit}} + V_{\text{QED}} + V_{\text{BODC}}, \quad (1)$$

где первое слагаемое V_{CBS} (CBS – complete basis set) равно:

$$V_{\text{CBS}}(r_1, r_2, \theta) = V^a(r_1) + V^a(r_2) + V^b(r_{\text{HH}}) + V^c(r_1, r_2, \theta), \quad (2)$$

$V^a(r_1)$, $V^a(r_2)$ и $V^b(r_{\text{HH}})$ отвечают за двухчастичное взаимодействие, а слагаемое, отвечающее за трехчастичные взаимодействия, записывается как

$$V^c(r_1, r_2, \theta) = f_{000} + \left(\sum_{IJK}^{N_p} f_{ijk} s_1^i s_2^j s_3^k \right) e^{\{-\beta[(r_1-r_e)^2 + (r_2-r_e)^2]\}}. \quad (3)$$

Здесь

$$s_1 = (r_1 + r_2)/2 - r_e, \quad s_2 = (r_1 - r_2)/2, \\ s_3 = \cos\theta - \cos\theta_e; \quad (4)$$

r_1 и r_2 – длины связей O–H, O–D; θ – угол между ними; r_e и θ_e – соответствующие равновесные значения. Другие члены в уравнении (1) представляют собой малые поправки: валентные V_{CV} (CV – core-valence), релятивистские $V_{\text{MVD1}} + V_{\text{D2}} + V_{\text{Breit}}$, диагональные поправки Борна–Оппенгеймера V_{BODC} , и квантовые электродинамические поправки V_{QED} . Более подробно вычисление этих поправок рассматривается в [20]. В нашем случае варьировался только V_{CBS} , а все остальные члены в процессе подгонки оставались фиксированными к начальным (*ab initio*) значениям.

В нашей подгонке варьировались 113 полиномиальных коэффициентов f_{ijk} из (3), которые определяют искомым эффективным потенциал. Для того чтобы улучшить экстраполяционные свойства эмпирического потенциала, предпринимались определенные действия. В частности, чтобы потенциал при подгонке не принимал нефизические формы, а также чтобы решить проблему нехватки подгоночных данных, мы использовали метод одновременной подгонки к экспериментальным и *ab initio* энергиям (см. [19]).

В итоге новая ППЭ HD¹⁶O была построена на основе *ab initio* ППЭ Polyansky et al. [4] и ППЭ [11] посредством подгонки экспериментальных уровней энергии состояний $n\nu_3$ и $\nu_1 + n\nu_3$. В подгонке использовалось 740 уровней энергии с $J < 9$ вплоть до 25330 см^{-1} , а именно 424 уровня колебательных

состояний типа ν_3 ($n = 0, 1, 8$) и 316 уровней колебательных состояний типа $\nu_1 + \nu_3$ ($n = 0, 1, 7$).

На основе полученной ППЭ (обозначим ее как VTT_ν₃) были сделаны расчеты уровней энергии для малых $J \leq 4$. Для этого использовался программный пакет DVR3D [21]. Расчеты проводились на сервере лаборатории молекулярной спектроскопии ИОА СО РАН с применением двух 4-ядерных процессоров под управлением OS Linux (openSUSE 12.3), 16 Гбайт ОЗУ.

На рис. 1–3 приведены экспериментальные и рассчитанные уровни молекулы HD¹⁶O.

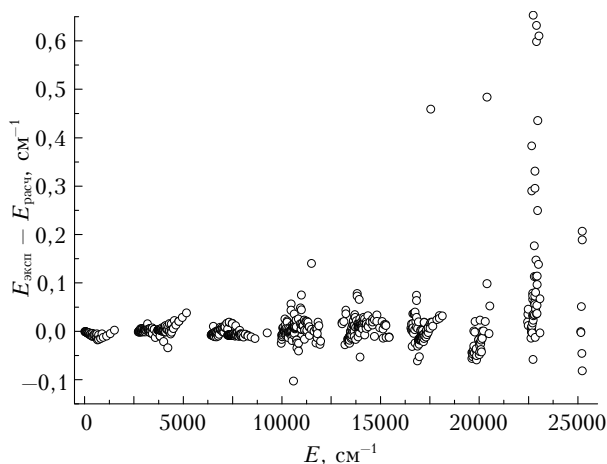


Рис. 1. Разность расчетных и экспериментальных уровней энергии для колебательных состояний типа ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$

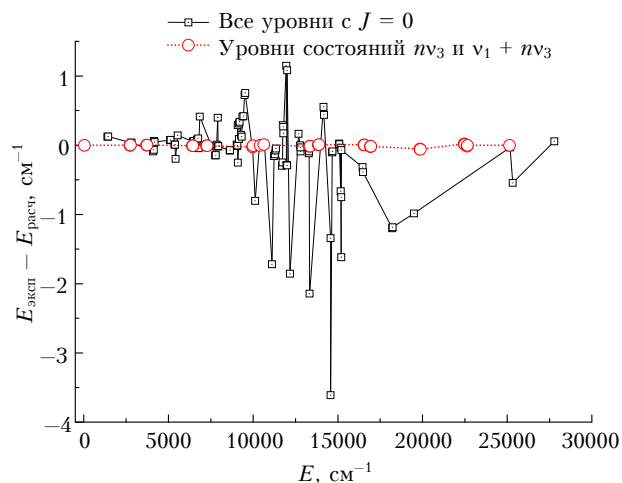


Рис. 2. Отклонение расчетных колебательных уровней от экспериментальных HD¹⁶O ($J = 0$): квадраты – колебательные уровни, не участвующие в оптимизации; кружки – колебательные уровни энергии типа ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ после подгонки

Далее потенциальная функция VTT_ν³ и поверхность дипольного момента [12] были использованы для получения расчетного спектра, содержащего более 2500000 переходов. Для этого применялась программа DVR3D [21], как и при расчете VTT. Результаты расчета представлены на рис. 4.

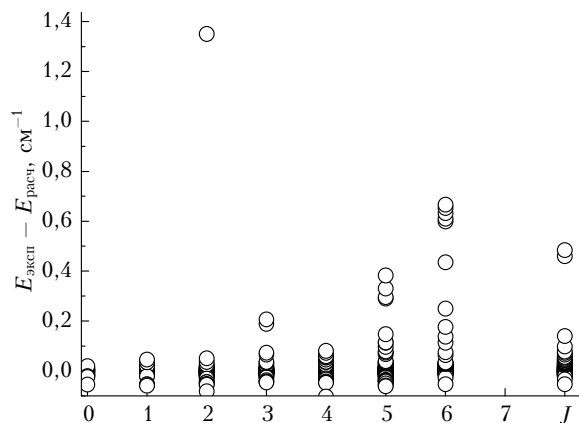


Рис. 3. Отклонение экспериментальных уровней энергии от подогнанных для состояний типа $\nu_1 + \nu_3$ и ν_3 . Колебательно-вращательные состояния с $J = 7$ не использовались в подгонке. Большое отклонение для $J = 2$ (почти $1,5 \text{ см}^{-1}$) проявляется за счет уровня состояния (107)–(000) и может быть обусловлено ошибкой идентификации

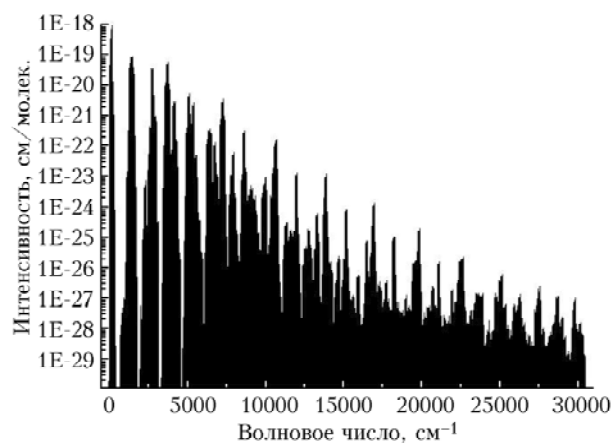


Рис. 4. Общий вид HD¹⁶O спектра в диапазоне 0–30000 см^{-1} , рассчитанный на основе новой ППЭ HDO_ν₃ для переходов с квантовыми числами $J = 0, 1, 2, 3$ и 4

Необходимо отметить, что наиболее точные уровни энергии HD¹⁶O получены в результате обработки экспериментальных спектров в рамках международной группы IUPAC (MARVEL) [22]. Представляет интерес сравнить результаты наших вычислений и данных IUPAC. Для состояний типа ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ из базы данных IUPAC были выбраны 353 уровня энергии и добавлены 11 уровней энергии для состояния (008) из работы [17] (всего 364 уровня). Все они были сравнены с расчетом VTT [13] и с расчетом, обозначенным в табл. 1–3 как $E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$.

Таблица 1

Сравнение расчетов				
Разность	Максимальное положительное отклонение, см^{-1}	Минимальное отрицательное отклонение, см^{-1}	Среднее значение разности уровней, см^{-1}	Стандартное отклонение, см^{-1}
$E_{\text{эксп}} - E_{\text{VTT}}$	0,224	–0,136	0,011	0,06
$E_{\text{эксп}} - E_{\text{наш расч}}$	0,173	–0,082	0,003	0,02

Данные табл. 1 показывают, что эффективный потенциал, полученный нами, дает значительно лучшее согласие с экспериментальными значениями уровней, чем наш предыдущий расчет VTT [13].

Данные о полученной ППЭ, расчетных уровнях энергии для $J = 0, 1, 2, 3, 4$, их идентификации, спектре поглощения размещены на сайте ftp://ftp.iao.ru/pub/VTT/HDO_v3/. Сайт содержит файл energy-levelsHDO_v3.dat, который представляет собой список уровней энергии. В нем даны новые уровни энергии и уровни энергии из VTT [13] с идентификацией квантовыми числами $v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c$, локальным номером в подматрице, соответствующим данному J и симметрии, и глобальным номером от 1 до 18200. Необходимо отметить, что для $J = 0$ представлены уровни энергии VTT выше 29600 см^{-1} , они отсутствуют в работе [13] и публикуются впервые. На указанном сайте файлы h2o_aii.f, h2o_aii.par и rotv.f содержат новую ППЭ. Файл linelistHDO_v3.dat – это лайн-лист, который рассчитан на основе полученной ППЭ и ПДМ [20] в диапазоне $0-30500 \text{ см}^{-1}$. В файле приведены значения для нижнего и верхнего уровней энергии, углового момента ($J = 0, 1, 2, 3$ или 4),

симметрии (0 или 1), номера уровня энергии в подматрице, значения уровней энергии. Кроме того, приводятся частота и интенсивности линии для 296 К .

В табл. 2 представлены колебательные уровни энергии HD^{16}O в сравнении с нашим расчетом и расчетом VTT.

Некоторая статистика представлена в табл. 3. Видно, что все подматрицы построены до энергий $\sim 31000 \text{ см}^{-1}$.

Для удобства были пересчитаны уровни энергии лайн-листа VTT с большими значениями подматриц для $J = 0, 1, 2, 3$ и 4 . В табл. 3 они приводятся в 7-м и 8-м столбцах и обозначены VTT+.

Мы надеемся, что наши вычисления будут полезны при исследовании высоковозбужденных состояний HD^{16}O и наиболее сильных полос поглощения в УФ-диапазоне.

Авторы выражают благодарность А.Д. Быкову и О.В. Науменко за полезные консультации и обсуждение работы.

Работа выполнена при поддержке Программы ФИ СО РАН № П.10.1 (проект П.10.1.1) и Программы ФИ ОФН РАН № 3.9 (проект 3.9.6).

Таблица 2

Известные колебательные состояния и их сравнение с расчетом

$E_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	$E_{\text{наш расч}}, \text{ см}^{-1}$	$E_{\text{VTT}}, \text{ см}^{-1}$	v_1	v_2	v_3	$E_{\text{эксп}} - E_{\text{VTT}}, \text{ см}^{-1}$	$E_{\text{эксп}} - E_{\text{наш расч}}, \text{ см}^{-1}$
3707,46673	3707,46929	3707,47118	0	0	1	-0,00445	-0,00256
7250,51921	7250,51140	7250,49349	0	0	2	0,02572	0,00781
10631,68320	10631,69299	10631,67317	0	0	3	0,01003	-0,00979
13853,62800	13853,63456	13853,64019	0	0	4	-0,01219	-0,00656
16920,02400	16920,00375	16919,94670	0	0	5	0,07730	0,02025
19836,88280	19836,82904	19836,70427	0	0	6	0,17853	0,05376
22625,52850	22625,51708	22625,52359	0	0	7	0,00491	0,01142
25140,85000	25140,85362	25140,96323	0	0	8	-0,11323	-0,00362
6415,46062	6415,45401	6415,47381	1	0	1	-0,01318	0,00661
9967,02300	9966,99847	9966,99413	1	0	2	0,02887	0,02453
13331,60610	13331,59022	13331,59201	1	0	3	0,01409	0,01588
–	16539,04700	16539,03621	1	0	4	–	–
–	19584,51174	19584,53412	1	0	5	–	–
22454,46880	22454,49867	22454,50470	1	0	6	-0,03590	-0,02987
	25332,86921	25333,49630	1	0	7		
						Дисперсия	0,00190
							0,00071

Таблица 3

Статистика по 9 подматрицам рассчитанных уровней энергии

J	S^*	$E_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	Число уровней HDO_v3	$E_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	VTT	$E_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	VTT+
0	0	39896	1500	29665	600	39899	1500
1	1	31891	1500	25665	775	32040	1500
1	0	34900	1000	26476	420	35285	1000
2	1	32095	1500	26165	800	32305	1500
2	0	31792	2200	25773	1160	31964	2200
3	1	30931	2650	25657	1505	31043	2650
3	0	31107	2000	25622	1115	31107	2000
4	1	31032	2600	25622	1456	31149	2600
4	0	30908	3250	25625	1845	31026	3250
Суммарное			18200		9676		18200

* – симметрия.

1. Partridge H., Schwenke D. 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 11. P. 4618–4639.
2. 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.
3. Воронин Б.А. Анализ экспериментальных спектров и расчетов *ab initio* водяного пара // Изв. вузов. Физ. 1999. № 3. С. 93–100.
4. Polyansky O.L., Császár A.G., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D.W., Knowles P.J. High-accuracy *ab initio* rotation-vibration transitions for water // Science. 2003. V. 299. P. 539–542.
5. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R. A high accuracy computed water line list, 2006 // Month. Notic. Roy. Astron. Soc. 2006. V. 368. P. 1087–1094.
6. Barletta P., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Tennyson J., Valeev E.F., Császár A.G. CVRQD *ab initio* adiabatic ground-state potential energy surfaces for the water molecule // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 204307.
7. 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, H₂¹⁸O and H₂¹⁷O // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 224306.
8. Бубукина И.И., Зобов Н.Ф., Полянский О.Л., Ширин С.В., Юрченко С.Н. Оптимизированная полумпирическая поверхность потенциальной энергии H₂¹⁶O до 26000 см⁻¹ // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 2. С. 186–193.
9. Polyansky O.L., Ovsyannikov R.I., Kyuberis A.A., Lodi L., Tennyson J., Zobov N.F. Calculation of rotation-vibration energy levels of the water molecule with near-experimental accuracy based on an *ab initio* potential energy surface // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 9633–9643.
10. Михайленко С.Н., Бабиков Ю.Л., Головки В.Ф. Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, № 9. С. 765–776.
11. 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. P. 044312/1–044312/12.
12. Lodi L., Tolchenov R.N., Tennyson J., Lynas-Gray A.E., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Császár A.G., van Stralen J., Visscher L. A high accuracy dipole surface for water // J. Chem. Phys. 2008. V. 128, N 4. P. 044304.
13. Voronin B.A., Tennyson J., Tolchenov R.N., Lugovskoy A.A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule // Month. Not. Roy. Astron. Soc. 2010. V. 402. P. 492–496.
14. Grechko M., Boyarkin O.V., Rizzo T.R., Maksyutenko P., Zobov N.F., Shirin S.V., Lodi L., Tennyson J., Császár A.G., Polyansky O.L. State-selective spectroscopy of water up to its first dissociation limit // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 221105.
15. Polyansky O.L., Zobov N.F., Mizus I.I., Lodi L., Yurchenko S.N., Tennyson J., Császár A.G., Boyarkin O.V. Global spectroscopy of the water monomer // Phil. Trans. Roy. Soc. London A. 2012. V. 370. P. 2728–2748.
16. Boyarkin O.V., Koshelev M.A., Aseev O., Maksyutenko P., Rizzo T.R., Zobov N.F., Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and *ab initio* calculations // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 568–569. P. 14–20.
17. Theule P., Callegari A., Rizzo T.R., Muenter J.S. Dipole moments of HDO in highly excited vibrational states measured by Stark induced photofragment quantum beat spectroscopy // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 124312.
18. Voronin B.A., Naumenko O.V., Carleer M., Coheur P.-F., Fally S., Jenouvrier A., Tolchenov R.N., Vandaele A.C., Tennyson J. HDO absorption spectrum above 11500 cm⁻¹: Assignment and dynamics // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 244, iss. 1. P. 87–101.
19. Yurchenko S.N., Carvajal M., Jensen P., Herregodts F., Huet T.R. Potential parameters of PH₃ obtained by simultaneous fitting of *ab initio* data and experimental vibrational band origins // Chem. Phys. 2003. V. 290, iss. 1. P. 59–67.
20. Barletta P., Tennyson J., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., Valeev E.F., Császár A.G. CVRQD *ab initio* ground-state adiabatic potential energy surfaces for the water molecule // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 204307/1–204307/18.
21. 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.
22. 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., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fally S., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hu S.-M., Mikhailenko S.N., Voronin B.A. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part II: Energy levels and transition wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, HD¹⁸O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, iss.15. P. 2160–2184.

B.A. Voronin, S.N. Yurchenko, S.S. Voronina, A.V. Kozodoev, J. Tennyson. Effective potential energy surface of HD¹⁶O for calculation of highly excited states of nv_3 and $v_1 + nv_3$ types.

A new spectroscopically determined potential energy surface (PES) for HD¹⁶O is presented. This surface is constructed by adjusting the high accuracy PES by fitting to nv_3 и $v_1 + nv_3$ energy levels. This refinement used experimentally derived term values up to 25600 cm⁻¹ and with $J \leq 8$: a data set of 740 energy levels once some levels with ambiguous assignment is excluded. To improve the extrapolation properties of the empirical PES, the restraint that the resulting PESs remain close to the *ab initio* surface was imposed.