**Построение эффективных редуцированных вращательных гамильтонианов на основе численно-аналитической реализации операторной теории возмущений второго и четвертого порядков**

***Ефремов И.М., Краснощеков С.В.***

*Аспирант, 1 год обучения*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* ilia.efremov@chemistry.msu.ru

Закономерности многих колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул можно интерпретировать с помощью моделей на основе модели возмущенного приближения жесткого ротатора – гармонического осциллятора [1]. Для достижения высокоточного совпадения с экспериментальными данными необходимо введение поправок в соответствующие модели, что в большинстве случаев выражается в учете эффектов центробежного искажения молекул и появлении в эффективном вращательном гамильтониане членов четвертой, шестой и даже более высоких степеней в компонентах полного углового момента. Такие центробежные эффекты легко наблюдать во вращательных спектрах в микроволновом диапазоне частот [2], однако они представляют особую важность и в инфракрасных спектрах высокого разрешения [1].

Важным практическим вопросом является решение прямой задачи определения коэффициентов центробежного растяжения с целью их дальнейшего уточнения по наблюдаемым вращательным энергетическим уровням молекулы в различных ее колебательных состояниях. Данный доклад посвящен рассмотрению общего вопроса об определении эффективных параметров центробежного растяжения молекул орторомбических типов симметрии по вращательным уровням энергии на примере малых молекул.

Для устранения неопределенности в параметрах гамильтонианов, возникающих после серии унитарных преобразований по колебательным операторам, необходимой задачей является определение серии вращательных унитарных преобразований, аннулирующих определенные матричные элементы, выходящие за рамки трехдиагональной структуры нулевого приближения [3-5]. В результате преобразования гамильтониана к редуцированному виду можно получить однозначно определяемые комбинации коэффициентов вращательных операторов. Техника так называемой A-редукции гамильтониана реализована на языке программирования Fortran с использованием лестничного представления операторов углового момента и техники нормального упорядочения соответствующих произведений операторов углового момента в различных степенях.

**Литература**

1. D. Papoušek, M. R. Aliev. Molecular vibrational-rotational spectra. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982.
2. Sørensen G. O. Centrifugal distortion analysis of microwave spectra of asymmetric top molecules. The microwave spectrum of pyridine //Journal of Molecular Spectroscopy. 1967. Т. 22. №. 1-4. С. 325-346.
3. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric‐top molecules //The Journal of Chemical Physics. 1967. Т. 46. №. 5. С. 1935-1949.
4. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric‐top molecules. III. Sextic coefficients //The Journal of Chemical Physics. 1968. Т. 48. №. 10. С. 4517-4524.
5. Aliev M. R., Watson J. K. G. Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules //Journal of molecular spectroscopy. 1976. Т. 61. №. 1. С. 29-52.