**Восстановление параметров эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов на основе экспериментальных данных с использованием неэмпирического начального приближения**

***Добролюбов Е.О., Краснощеков С.В.***

*Аспирант, 1 год обучения*

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

*химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: dobroljubov@phys.chem.msu.ru*

Метод эффективных гамильтонианов (ЭГ) является неотъемлемым инструментом анализа и интерпретации колебательно-вращательных молекулярных спектров высокого разрешения. Посредством метода ЭГ можно значительно сократить количество параметров, определяющих энергии колебательно-вращательных переходов, за счёт выделения группы взаимодействующих колебательных состояний (полиад), локализованных в ограниченном интервале энергий. Построенная таким образом математическая модель значительно проще исходного колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона и включает в себя набор эффективных постоянных, определяемых подгонкой к экспериментальному спектру. Например, квартичный *А*-редуцированный гамильтониан Ватсона (1) [1], учитывающий эффекты центробежного искажения, содержит лишь восемь эффективных постоянных ($B\_{x},B\_{y},B\_{z},Δ\_{J},Δ\_{K},Δ\_{JK},δ\_{J},δ\_{K}$):

$\tilde{H}\_{A}^{\left(4\right)}=-\frac{1}{2}\left(B\_{x}+B\_{y}\right)J\_{z}+\left(B\_{z}-Δ\_{J}\right)J\_{z}^{2}+\left(\frac{1}{4}B\_{x}-\frac{1}{4}B\_{y}-2δ\_{K}\right)\left(J\_{+}^{2}+J\_{-}^{2}\right)+\left(\frac{1}{2}B\_{x}+\frac{1}{2}B\_{y}-2Δ\_{J}\right)J\_{+}J\_{-}-6δ\_{J}J\_{+}^{2}+\left(2Δ\_{J}+Δ\_{JK}\right)J\_{z}^{3}+4Δ\_{J}J\_{z}J\_{+}J\_{-}-Δ\_{J}J\_{+}^{2}J\_{-}^{2}-δ\_{J}\left(J\_{+}^{3}J\_{-}+J\_{+}J\_{-}^{3}\right)+\left(5δ\_{J}+2δ\_{K}\right)J\_{z}J\_{+}^{2}+\left(δ\_{J}-2δ\_{K}\right)J\_{z}J\_{-}^{2}-\left(δ\_{J}+δ\_{K}\right)\left(J\_{z}^{2}J\_{-}^{2}+J\_{z}^{2}J\_{+}^{2}\right)-\left(2Δ\_{J}+Δ\_{JK}\right)J\_{z}^{2}J\_{+}J\_{-}-\left(Δ\_{J}+Δ\_{JK}+Δ\_{K}\right)J\_{z}^{4}$ (1)

В этой формуле $J\_{z},$ $J\_{+}$,$ J\_{-}$суть лестничные операторы углового момента.

Однако ЭГ, описывающие колебательные состояния (в том числе изолированные), могут содержать сильно скоррелированные постоянные высокого порядка, а присутствие резонансов кратно увеличивает количество одновременно подгоняемых параметров. Одним из решений данной проблемы может быть использование полученных неэмпирическим методом эффективных постоянных для снижения размерности обратной задачи путём исключения сильно скоррелированных параметров.

В данной работе при помощи колебательно-вращательной операторной теории возмущений Ван-Флека [2] были получены эффективные постоянные первых трёх полиад основного изотополога диоксида серы (SO2). Рассчитанные постоянные были использованы при подгонке параметров учитывающей присутствующие во второй колебательной полиаде резонансные взаимодействия типа Ферми вращательного ЭГ. В качестве экспериментальных данных были взяты переходы из базы данных HITRAN [3].

**Литература**

1. Watson J. K. G. Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels. in Vibrational Spectra and Structure / ed. Durig J. R. New York, NY: Elsevier, Vol. 6. 1977. pp. 1–89.

2. D. Papoušek, M. R. Aliev. Molecular vibrational-rotational spectra. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982. 323 p.

3. I. Gordon, L. Rothman, R. Hargreaves, et. al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2022. Vol. 277. 107949.