**Неэмпирический расчет эффективных вращательных гамильтонианов центробежного искажения с учетом октичных постоянных на основе операторной теории возмущений для молекул орторомбической и моноклинной симметрии**

***Ефремов И.М.1,2, Миллионщиков Д.В.3, Краснощеков С.В.1***

*Аспирант, 2 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

2*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, Россия*

3 *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Механико-Математический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* [ilia.efremov@chemistry.msu.ru](mailto:ilia.efremov@chemistry.msu.ru)

Традиционный подход к расшифровке колебательно-вращательных спектров молекул высокого разрешения основан на подгонке параметров эффективных вращательных гамильтонианов. Параметры указанных эффективных гамильтонианов обычно определяются путем подгонки методом наименьших квадратов. Как известно из работ Уотсона [1-4], число независимых, физически значимых констант известно на основе соображений симметрии. Их вид можно определить, используя серию унитарных вращательных преобразований для удаления зависимости между определяемыми параметрами. Так называемые A- и S-редукции с учетом секстичных членов могут быть реализованы аналитически и чаще всего используются при интерпретации молекулярных спектров симметричных и асимметричных волчков. Как отмечал Уотсон, группы более низкой симметрии (Cs, Ci и др.) могут быть сведены к стандартному орторомбическому типу (C2v, D2h) дополнительным вращательным унитарным преобразованием, но его форма обычно не рассматривается в явном виде [3].

Ab initio решение прямой колебательно-вращательной задачи с гамильтонианом Уотсона может быть осуществлено с помощью аналитической реализацией операторной теории возмущений [3]. Этот подход может быть эффективно реализован численно-аналитически с использованием нормального упорядочения лестничных операторов углового момента (Jz, J+, J−) для расчета вращательных коммутаторов [5]. После серии колебательных унитарных преобразований полученный эффективный гамильтониан можно привести к окончательному виду дополнительными вращательными унитарными преобразованиями. Приведены численные примеры, демонстрирующие эффективность данного подхода для молекул орторомбического типа симметрии. Впервые получен явный вид генераторов контактных преобразований, необходимых для расчета постоянных центробежного искажения молекулярных систем моноклинного типа симметрии (Cs и др.).

**Литература**

1. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric‐top molecules // The Journal of Chemical Physics. 1967. Vol. 46. №. 5. P. 1935-1949.
2. Watson J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric‐top molecules. III. Sextic coefficients // The Journal of Chemical Physics. 1968. Vol. 48. №. 10. P. 4517-4524.
3. Watson J.K.G., Durig J.R. Vibrational spectra and structure. Amsterdam: Elsevier. 1977. Vol. 6. P. 1-89.
4. Watson J.K.G. Calculated octic centrifugal distortion coefficients of non-linear molecules // Journal of Molecular Structure. 2006. Vol. 795. №. 1-3. P. 263-270.
5. Chang X. et al. Normal ordering of the angular momentum cylindrical ladder operators and their products with Wigner D10,ε functions // The Journal of Chemical Physics. 2023. Vol. 158. №. 10. P. 104802.