Рассмотрим гамильтониан системы $Ar-CO_2$ в молекулярно-фиксированной системе координат:

$$\mathcal{H}_{mol}=\frac{1}{2\mu_2}p_R^2+\left(\frac{1}{2\mu_2 R^2}+\frac{1}{2\mu_1 l^2}\right)p_\theta^2-\frac{1}{\mu_2 R^2}p_\theta J_y+\frac{1}{2\mu_2 R^2}J_y^2+\frac{1}{2\mu_2 R^2}J_x^2+\frac{1}{2\sin^2\theta}\left(\frac{\cos^2\theta}{\mu_2 R^2}+\frac{1}{\mu_1 l^2}\right)J_z^2+$$
$$+\frac{\operatorname{ctg}\theta}{\mu_2 R^2}J_x J_z+U(R,\theta)$$

Выделяя полные квадраты, приходим к следующему выражению:

$$\mathcal{H}_{mol}=\frac{p_R^2}{2\mu_2}+\frac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2}+\frac{1}{2\mu_2 R^2}\left(p_\theta-J_y\right)^2+\frac{1}{2\mu_2 R^2}\left(J_x+J_z\operatorname{ctg}\theta\right)^2+\frac{J_z^2}{2\mu_1 l^2\sin^2\theta}+U(R,\theta)$$

Произведем следующую линейную замену координат, позволяющую представить отношение гамильтониана к kT в предельно простой форме ($p_R,p_\theta,J_x,J_y,J_z\to x_1,x_2,x_3,x_4,x_5$, причем R,θ считаем постоянными при осуществлении замены):

$$\begin{cases} x_1^2=\dfrac{p_R^2}{2\mu_2 kT}\\ x_2^2=\dfrac{p_\theta^2}{2\mu_1 l^2 kT}\\ x_3^2=\dfrac{(p_\theta-J_y)^2}{2\mu_2 R^2 kT}\\ x_4^2=\dfrac{(J_x+J_z\operatorname{ctg}\theta)^2}{2\mu_2 R^2 kT}\\ x_5^2=\dfrac{J_z^2}{2\mu_1 l^2\sin^2\theta kT}\end{cases}\implies\begin{cases} dx_1=\dfrac{dp_R}{\sqrt{2\mu_2 kT}}\\ dx_2=\dfrac{dp_\theta}{\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}}\\ dx_3=\dfrac{dp_\theta-dJ_y}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}}\\ dx_4=\dfrac{dJ_x+\operatorname{ctg}\theta dJ_z}{\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}}\\ dx_5=\dfrac{dJ_z}{\sqrt{2\mu_1 l^2\sin^2\theta kT}}\end{cases}\implies\begin{cases} dp_R=\sqrt{2\mu_2 kT}dx_1\\ dp_\theta=\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}dx_2\\ dJ_y=\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}dx_2-\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}dx_3\\ dJ_x=\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}dx_4-\sqrt{2\mu_1 l^2\cos^2\theta kT}dx_5\\ dJ_z=\sqrt{2\mu_1 l^2\sin^2\theta kT}dx_5\end{cases}$$

Разобъем фазовый интеграл на две части (основываясь на теореме Фубини?) – на интеграл по R,θ и на интеграл по всему остальному, также как делается в статье Андрея Алексеевича (причем внутренний интеграл берется при фиксированных значениях R,θ):

$$\frac{1}{h^5}\int_{H<0}\exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right)dR\,dp_R\,d\theta\,dp_\theta\,dJ_x\,dJ_y\,dJ_z=\frac{1}{h^5}\int\int dR\,d\theta\int\exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right)dp_R\,dp_\theta\,dJ_x\,dJ_y\,dJ_z$$

Применим приготовленную замену:

$$\frac{1}{h^5}\int\int dR\,d\theta\int\exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right)dp_R\,dp_\theta\,dJ_x\,dJ_y\,dJ_z=\frac{1}{h^5}\int\int[Jac]\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)dR\,d\theta\times$$
$$\times\int_{x_1^2+\dots+x_5^2+\frac{U}{kT}<0}\exp\left(-x_1^2-\dots-x_5^2\right)dx_1\dots dx_5,$$

где $[Jac]$ представляет собой следующее выражение (основываясь на представлении о том, что конструкцию $dx_1dx_2dx_3dx_4dx_5$ *можно воспринимать* как дифференциальную форму $dx_1\wedge dx_2\wedge dx_3\wedge dx_4\wedge dx_5$, зануляю интегралы, которые содержат пару одинаковых dx_i; короче говоря, пара одинаковых dx_i будет означать вырожденность элемента объема, что автоматически зануляет интеграл):

$$[Jac]=\frac{\partial[p_R,p_\theta,J_x,J_y,J_z]}{\partial[x_1,x_2,x_3,x_4,x_5]}=\sqrt{2\mu_2 kT}\sqrt{2\mu_1 l^2 kT}\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}\sqrt{2\mu_2 R^2 kT}\sqrt{2\mu_1 l^2\sin^2\theta kT}=$$
$$=kT(2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}}2\mu_1 l^2 R^2\sin\theta$$

Применим формулу $(A13)$ к интегралу по многомерному шару:

$$\int_{x_1^2+\dots x_5^2+\frac{U}{kT}<0}\exp\left(-x_1^2-\dots-x_5^2\right)dx_1\dots dx_5=\pi^{\frac{5}{2}}\frac{\gamma\left(\frac{5}{2},-\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}$$

Итак, фазовый интеграл сводится к следующему интегралу по двумерной области, где $U(R,\theta)<0$ (не имеет смысла интегрировать по R,θ вне нее,т.к. радиус шара, по которому берется внутренний интеграл, положителен, только в случае отрицательного значения потенциала):

$$\frac{1}{h^5}\int_{H<0}\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)dp_R\,dp_\theta\,dJ_x\,dJ_y\,dJ_z=\left(\frac{2\pi\mu_2 kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2\mu_1 l^2\pi kT}{h^2}\int\int_{U<0}\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\frac{\gamma\left(\frac{5}{2},-\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}R^2\sin\theta\,dR\,d\theta$$

Преобразуем второй множитель к виду вращательной статсуммы CO_2:

$$l = 2r_{C-O}, \mu_1 = \frac{m_O}{2}$$
$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m_O r_{C-O}^2 = \frac{4\pi^2 kT}{h^2}\mu_1 l^2$$
$$\frac{2\mu_1 l^2 \pi kT}{h^2} = \frac{1}{2\pi} Q_{rot}$$

Итак, статсумма связанного димера $Ar - CO_2$ преобразуется к следующему виду:

$$Q_{pair}^{bound} = \left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \frac{1}{h^5} \int_{H<0} \exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z d\Phi d\Theta d\Psi =$$
$$= 4\pi Q_{Ar} Q_{CO_2} \int\int_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\theta dR d\theta$$

Приходим к следующему выражению для константы равновесия:

$$K_p = \frac{4\pi N_0}{RT} \int\int_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\theta dR d\theta$$

Сравним значения получаемые при интегрировании гамильтониана по области фазового пространства с интегралом по потенциальной области следующим образом:

$$(1): \int\int_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 dR d\theta$$

$$(2): \int\int_{U<0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\gamma\left(\frac{5}{2}, -\frac{U}{kT}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} R^2 \sin\theta dR d\theta$$

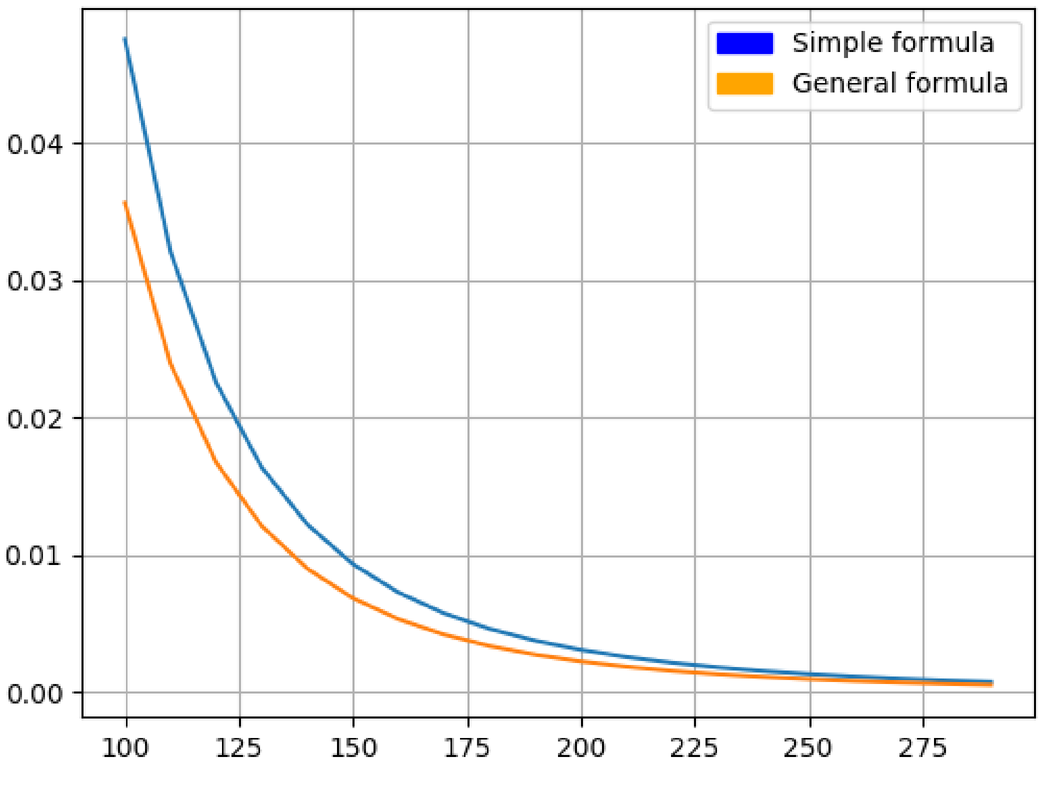
$$(3): \frac{1}{(2\mu_2 kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{2\mu_1 l^2 kT} \int_{H<0} \exp\left(-\frac{H_{mol}}{kT}\right) dR dp_R d\theta dp_\theta dJ_x dJ_y dJ_z$$

Температура	(1)	(2)	(3)
100K	695.874	521.833	521.392
150K	205.405	151.053	151.121
200K	91.111	66.442	66.376
250K	49.448	35.884	35.802

С точностью до погрешности Монте-Карло формулы (2) и (3) дают одинаковый результат. (Интеграл в (3) имеет порядок примерно $1 \cdot 10^8$, так что погрешности там могут быть достаточно существенными.)

(При построении графика предполагаю, что потерял 2ку в предынтегральном множителе, то есть следующий его вид: $\frac{2\pi N_0}{RT}$.)

Температурная зависимость константы равновесия в обратных атмосферах; Simple formula – (1), General formula – (2) = (3).



Рассмотрим n-мерную гиперсферу (гипершар). Исходя из соображений размерности (dimensional analysis) объем гиперсферы должен быть пропорционален n-ой степени R:

$$V_n(R) = \int \cdots \int_{x_1^2 + \ldots x_n^2 \leq R^2} dx_1 \ldots dx_n = C_n R^n$$

Объем сферы $V_n(R)$ может быть получен путем интегрирования площади сферических слоев $S_{n-1}(R)$ по радиусу сферы:

$$V_n(R) = \int_0^R S_{n-1}(r) dr$$
$$S_{n-1}(R) = \frac{dV_n(R)}{dR} = nC_n R^{n-1}$$

Таким образом, очевидно, что интеграл по гиперсферическим координатам дает nC_n:

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \ldots x_n^2 \leq R^2} dx_1 \ldots dx_n = nC_n \int_0^R r^{n-1} dr = \int \cdots \int d\Omega_{n-1} \int_0^R r^{n-1} dr$$
$$\int \cdots \int d\Omega_{n-1} = nC_n$$

Для того, чтобы получить численное выражение для C_n рассмотрим интеграл функции $f(x_1, \ldots x_n) = \exp\left(-x_1^2 - \ldots x_n^2\right)$ по всему объему n-мерного пространства. Сразу же осуществим переход к гиперсферическим координатам, учитывая вышеизложенные факты:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x_1^2 - \cdots - x_n^2\right) dx_1 \ldots dx_n = \int_0^{\infty} \exp\left(-r^2\right) r^{n-1} dr \int d\Omega_{n-1} = nC_n \int_0^R r^{n-1} \exp\left(-r^2\right) dr =$$
$$= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) nC_n$$

Одновременно, многомерный интеграл представим в виде произведения одномерных интегралов Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x_1^2 - \cdots - x_n^2\right) dx_1 \ldots dx_n = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x_1^2\right) dx_1\right]^n = \pi^{\frac{n}{2}}$$

Итак, получаем следующее выражение для C_n:

$$C_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

Рассмотрим интеграл все той же экспоненты, но уже по объему n-мерной гиперсферы. Как и раньше, перейдем к гиперсферическим координатам:

$$\int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leq R^2} \exp\left(-x_1^2 - \cdots - x_n^2\right) dx_1 \ldots dx_n = \int_0^R r^{n-1} \exp\left(-r^2\right) dr \int d\Omega_{n-1} =$$
$$= \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^R r^{n-1} \exp\left(-r^2\right) dr = \left[t = r^2\right] = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^{R^2} t^{\frac{n}{2}-1} \exp\left(-t\right) dt = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \gamma\left(\frac{n}{2}, R^2\right)$$