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):

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

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 $dx_1 dx_2 dx_3 dx_4 dx_5$ *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 коснтанты равновесия:

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

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

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

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:

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

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:

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