H – гамильтониан в лабораторной системе, $\mathcal{H}$ – гамильтониан в молекулярной системе.

$$H = \mathcal{H} + \frac{1}{2\mu}P_x^2 + \frac{1}{2\mu}P_y^2 + \frac{1}{2\mu}P_z^2 \tag{1}$$

Рассмотрим выражение для вклада траектории $d\omega$ в спектральную функцию:

$$d\omega = \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm}\, dy_{cm}\, dz_{cm}\, dP_x\, dP_y\, dP_z\, dR\, dp_R\, d\theta\, dp_\theta \tag{2}$$

$$G(\omega) \sim \frac{1}{\mathrm{Norm}} \int \frac{d\omega}{dt} \left| \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathbf{d}\left(t \,|\, R, p_R, \theta, p_\theta\right) \exp\left(-i\omega t\right) dt \right|^2 \tag{3}$$

$$\frac{d\omega}{dt} = \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_{cm}\, dy_{cm}\, dz_{cm}\, dP_x\, dP_y\, dP_z \frac{dR}{dt}\, dp_R\, d\theta\, dp_\theta = \tag{4}$$

$$= \frac{p_R}{\mu} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dx_{cm}\, dy_{cm}\, dz_{cm}\, dP_x\, dP_y\, dP_z\, dp_R\, d\theta\, dp_\theta \tag{5}$$

Нормировочный множитель Norm равен интегралу $d\omega$.

$$\mathrm{Norm} = \int d\omega \tag{6}$$

$$\mathrm{Norm} = \int dx_{cm} \int dy_{cm} \int dz_{cm} \int dP_x \int dP_y \int dP_z \int dR \int dp_R \int d\theta \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_\theta =$$

$$= V \left(2\pi M kT\right)^{3/2} \int dR \int dp_R \int d\theta \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_\theta \tag{7}$$

В выражении для спектральной функции (3) также можно проинтегрировать по переменным центра масс x_{cm}, y_{cm}, z_{cm}, P_x, P_y, P_z, что также приведет к множителям V и $\left(2\pi M kT\right)^{3/2}$. Сократив их в числителе и знаменателе, а также избавившись от эйлерова угла θ, т.к. гамильтониан $\mathcal{H}$ не зависит от него, приходим к

$$G(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{2\pi} \frac{\displaystyle\int dp_R \int \frac{p_R}{\mu} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_\theta \left| \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}\left(t \,|\, R, p_R, p_\theta\right) \exp\left(-i\omega t\right) dt \right|^2}{\displaystyle\int dR \int dp_R \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) dp_\theta} \tag{8}$$

Рассмотрим ситуацию, в которой интегральное выражение в числителе вычисляется методом Монте-Карло, точки $\boldsymbol{\xi}^0 = \left\{p_R^0, p_\theta^0\right\}$ генерируются с распределением $\rho \sim \exp\left(-\dfrac{\mathcal{H}}{kT}\right)$.

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\displaystyle\int dp_R \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\displaystyle\int dR \int dp_R \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)} \lim_{N\to+\infty} \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{p_R^0}{\mu}\left|\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}\left(t\,|\boldsymbol{\xi}^0\right)\exp\left(-i\omega t\right) dt\right|^2$$

Рассмотрим отдельно отношение интегралов, предшествующее пределу, для случая двухатомной системы (предполагаем $U(R^0) = 0$):

$$\int dp_R \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) = 2\mu kT\pi R^0$$

$$\int dR \int dp_R \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) = \mu kT\pi \left(R^0\right)^2$$

$$\frac{\displaystyle\int dp_R \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\displaystyle\int dR \int dp_R \int dp_\theta \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)} = \frac{2}{R^0}$$

Приходим к следующему выражению для спектральной функции:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{R^0} \lim_{N\to+\infty} \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{p_R^0}{\mu}\left|\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}\left(t\,|\boldsymbol{\xi}^0\right)\exp\left(-i\omega t\right) dt\right|^2 \tag{9}$$

Проведем анализ размерностей в этом выражении. Заметим, что отношение размерностей преобразованных интегралов $d\omega/dt$ и Norm равно c^{-1}.

$$\mathrm{Dim}\left|\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}\left(t\,|\,R, p_R, p_\theta\right)\exp\left(-i\omega t\right) dt\right|^2 = (\text{Кл}\cdot\text{м}\cdot\text{с})^2 \tag{10}$$

Коэффициент пропорциональности в (8) равен $\dfrac{1}{2\pi}\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ (основываясь на статье А.А.)

$$\mathrm{Dim}\left[\varepsilon_0^{-1}\right] = \text{Н}\cdot\text{м}^2\cdot\text{Кл}^{-2} \tag{11}$$

Полная размерность выражения для спектральной функции $J(\omega)$:

$$\mathrm{Dim}\left[J(\omega)\right] = \text{с}^{-1}\cdot\text{Н}\cdot\text{м}^2\cdot\text{Кл}^{-2}\cdot\text{Кл}^2\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^2 = \text{Дж}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с} \tag{12}$$