

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ABSORÇÃO INDUZIDA NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO**  
**NA FASE LÍQUIDA DO METANO**

**Norka Beatriz Huamán Lozano**

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
**DOUTOR EM QUÍMICA**, área de  
concentração: **QUÍMICA-TEÓRICA**

Orientador: **Prof. Dr. HUBERT STASSEN**

**PORTO ALEGRE - RS**

**Outubro 2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dedicado a  
meus pais.

## **Agradecimentos**

- *Às agências financiadoras CAPES e CNPq.*
- *Ao Professor Orientador Doutor Hubert Karl Stassen.*
- *Ao Professor Doutor Paulo De Ávila Zingano do Instituto de Matemáticas da UFRGS, por sua assistência no trabalho.*
- *A todas as pessoas que de uma ou de outra forma me ajudaram.*

## Lista de Símbolos

DM	.....	dinâmica molecular
FCT	.....	função de correlação temporal
SL	.....	sistema de referência de laboratório
SB ou CM	.....	sistema de referência baricêntrico ou de centro de massa
LJ	.....	potencial de Lennard-Jones (12/6)
DID	.....	método do dipolo induzido por dipolo
EL	.....	espalhamento de luz
$\rho$	.....	densidade do metano líquido
IVL	.....	infravermelho longínquo
sel	.....	sobreposição eletrônica
$C^{\text{in}}(t)$	.....	FCT para o momento de dipolo induzido total ou espectral
$\vec{\mu}$	.....	momento de dipolo induzido
<i>dio</i>	.....	mecanismo de indução do dipolo induzido octopolar
<i>dih</i>	.....	mecanismo de indução do dipolo induzido hexadecapolar
<i>dgo</i>	.....	mecanismo de indução do dipolo de gradiente octopolar
<i>dgh</i>	.....	mecanismo de indução do dipolo de gradiente hexadecapolar
<i>dso</i>	.....	mecanismo sel com simetria octopolar
<i>dsh</i>	.....	mecanismo sel com simetria hexadecapolar
<i>sel</i>	.....	mecanismo de indução de sobreposição eletrônica
$M_0$	.....	momento espectral zero
$\Omega^{(0)}$	.....	momento octopolar molecular
$\Phi^{(0)}$	.....	momento hexadecapolar molecular
A-FCT	.....	função de auto-correlação temporal
FCT-C	.....	função de correlação temporal-cruzada
$C^{\text{tot}}(t)$	.....	FCT coletiva de interação dos momentos de dipolos induzidos
$A(\tilde{\nu})$	.....	coeficiente de absorção no infravermelho longínquo na fase líquida do metano
$\tilde{\nu}_{max}$	.....	número de onda da intensidade máxima medida no eixo de abscissas
<i>fwhm</i>	.....	largura da banda de absorção

## Lista de Tabelas

1	Número de constantes independentes necessários para descrever a energia de interação com um campo externo Eq (57). . . . .	20
2	Mecanismos de indução. . . . .	26
3	Os mecanismos de interação agrupados. . . . .	30
4	A notação dos índices que representam às moléculas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos [39]. . . . .	32
5	Estados Termodinâmicos das simulações do metano (CH <sub>4</sub> ) líquido. .	37
6	Parâmetros da molécula de metano CH <sub>4</sub> . . . . .	37
7	Valores das constantes moleculares de CH <sub>4</sub> . . . . .	38
8	Funções de correlação extrapoladas e os valores obtidos aplicando a Eq. (93); a última linha são dados da FCT espectral C(t) sem extrapolação. . . . .	41
9	Os valores do tempo zero das FCTs espectrais C <sup>in</sup> (0) e suas componentes as funções coletivas C <sup>tot</sup> (0) maiores nos quatro estados termodinâmicos. . . . .	44
10	Comparação dos espectros experimentais e os simulados dos mecanismos de indução maiores normalizados à mesma altura do coeficiente de absorção experimental, nos quatro estados termodinâmicos do metano líquido. . . . .	50
11	Os valores do tempo zero das FCTs espectrais C <sup>in</sup> (0) e suas componentes as funções coletivas C <sup>tot</sup> (0) nos 4 estados termodinâmicos. .	55
12	Os valores do tempo zero iguais das FCT-Cs coletivas C <sup>tot</sup> (0) nos estados termodinâmicos. . . . .	56
13	Os valores do tempo zero das funções de auto-correlação coletivas C <sup>tot</sup> (0). . . . .	56
14	Os valores das integrações das FCTs espectrais C <sup>in</sup> (t) e de suas componentes as funções coletivas C <sup>tot</sup> (t) normalizadas à respectiva função de correlação temporal no tempo zero, em cada estado termodinâmico. . . . .	62
15	Os valores do tempo zero da soma de cada uma das FCT-Cs coletivas cruzadas com sua reversa respectiva nos 4 estados termodinâmicos. .	69
16	Os valores do tempo zero das FCTs espectrais C <sup>in</sup> (0) e suas componentes as funções coletivas <sup>auto</sup> C <sup>tot</sup> (0) e <sup>cruzado</sup> C <sup>tot</sup> (0), nos 4 estados termodinâmicos. . . . .	83
17	Os valores do tempo zero das FCTs espectrais C <sup>in</sup> (t) e dos mecanismos de interação agrupados (8 grupos), nos 4 estados termodinâmicos. .	87

18	Comparação dos espectros experimentais e os simulados agrupados pelos mecanismos de indução, normalizados à mesma altura do coeficiente de absorção experimental respectivo. . . . .	98
19	Estado termodinâmico n° 1, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 28,10 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 91,2 K.	103
20	Estado termodinâmico n° 1, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 28,10 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 91,2 K.	104
21	Estado termodinâmico n° 2, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 27,29 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 100,7 K.	105
22	Estado termodinâmico n° 2, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 27,29 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 100,7 K.	106
23	Estado termodinâmico n° 3, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 110,7 K.	107
24	Estado termodinâmico n° 3, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 110,7 K.	108
25	Estado termodinâmico n° 4, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$ temperatura de 122, 2 K. .	109
26	Estado termodinâmico n° 4, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 122,2 K.	110
27	Estado termodinâmico n° 1, as amplitudes do tempo zero das A-FCTs de n-corpos à $\rho = 28,10 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 91, 2 K. . . . .	111
28	Estado termodinâmico n° 2, as amplitudes de tempo zero das A-FCTs de n-corpos à $\rho = 27,29 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 100,7 K. . . . .	111
29	Estado termodinâmico n° 3, as amplitudes de tempo zero das A-FCTs de n-corpos à $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 110,7 K. . . . .	112
30	Estado termodinâmico n° 4, as amplitudes de tempo zero das A-FCTs de n-corpos à $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$ e à temperatura de 122, 2 K. . . . .	112
31	Os valores das amplitudes no tempo zero das FCTs espectrais $C^{\text{in}}(0)$ e $C_{n\text{-corpos}}(0)$ (somadas das 36 FCTs de 2-, 3- e 4-corpos) totais normalizadas à função de correlação temporal $C_{2a}(0)$ , em cada estado termodinâmico. . . . .	138
32	Os valores das amplitudes no tempo zero das FCTs espectrais $C^{\text{in}}(0)$ e das 6 FCTs coletivas $C^{\text{tot}}(0)$ com suas respectivas FCTs $C_{n\text{-corpos}}(0)$ , normalizadas à função de correlação temporal $C_{2a}(0)$ em cada estado termodinâmico. . . . .	144

33	Parâmetros obtidos dos ajustes das extremidades de tempo longo para os quatro estados de densidade e temperatura. . . . .	152
34	Os Estados Termodinâmicos das simulações de dinâmica molecular DM, do metano (CH <sub>4</sub> ) líquido. . . . .	155
35	Os parâmetros dos ajustes das intensidades espectrais calculadas no presente trabalho. . . . .	158
36	Os momentos espectrais zero $M_0$ experimental e calculado totais dados como $m_0 = \frac{\kappa M_0}{V}$ e as amplitudes calculadas no tempo zero das FCTs espectrais $C^{in}(t)$ . . . . .	161
37	Os espectros experimental e simulado e os valores dos números de onda máximo $\tilde{\nu}_{max}$ e a largura da banda na metade da altura $fwhm$ . . . . .	162
38	Parâmetros dos momentos moleculares de octopolo e hexadecapolo obtidos do infravermelho longínquo na fase gasosa do metano. . . . .	165



## Lista de Figuras

1	Variável dinâmica $A(t)$ . Moléculas $i$ e $j$ . . . . .	4
2	FCT $C_{2a}(t)$ , de 2-corpos: Mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $i$ pela molécula $j$ . . . . .	33
3	FCT $C_{2b}(t)$ , de 2-corpos: Mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $j$ pela molécula $i$ . . . . .	33
4	FCT $C_{3a}(t)$ , mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $i$ pela molécula $l$ . . . . .	34
5	FCT $C_{3b}(t)$ , mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $k$ pela molécula $i$ . . . . .	34
6	FCT $C_{3c}(t)$ , mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $k$ pela molécula $j$ . . . . .	34
7	FCT $C_{3d}(t)$ , mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $j$ pela molécula $l$ . . . . .	34
8	FCT $C_4(t)$ , mostra no tempo $t$ o dipolo induzido na molécula $k$ pela molécula $l$ . . . . .	34
9	Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL. . . . .	42
10	Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL. . . . .	42
11	Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL. . . . .	42
12	Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL. . . . .	42
13	A função de correlação temporal espectral FCT $C^{in}(t)$ e as funções coletivas maiores. . . . .	45
14	O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores. . . . .	45
15	A função de correlação temporal espectral FCT $C^{in}(t)$ e as funções coletivas maiores. . . . .	46
16	O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores. . . . .	46
17	A função de correlação temporal espectral FCT $C^{in}(t)$ e as funções coletivas maiores. . . . .	47
18	O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores. . . . .	47
19	A função de correlação temporal espectral FCT $C^{in}(t)$ e as funções coletivas maiores. . . . .	48
20	O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores. . . . .	48
21	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude. . . . .	51
22	Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	51
23	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	51

24	Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude. . . . .	51
25	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude. . . . .	51
26	Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	51
27	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	52
28	Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude. . . . .	52
29	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude. . . . .	52
30	Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	52
31	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	52
32	Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude. . . . .	52
33	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude. . . . .	53
34	Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	53
35	Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude. . . . .	53
36	Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude. . . . .	53
37	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dghdgh}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	58
38	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dgodgo}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	58
39	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dihdih}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	58
40	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dshdsh}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	58
41	As FCTs coletivas: A-FCT $^{diodio}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	58
42	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dsodso}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	58
43	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dghdgh}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	59
44	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dgodgo}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	59
45	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dihdih}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	59
46	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dshdsh}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	59
47	As FCTs coletivas: A-FCT $^{diodio}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	59
48	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dsodso}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	59
49	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dghdgh}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	60
50	As FCTs coletivas: A-FCT $^{dgodgo}C^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	60

51	As FCTs coletivas: A-FCT $dihdihC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	60
52	As FCTs coletivas: A-FCT $dshdshC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	60
53	As FCTs coletivas: A-FCT $diodioC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	60
54	As FCTs coletivas: A-FCT $dsodsoC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	60
55	As FCTs coletivas: A-FCT $dghdghC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	61
56	As FCTs coletivas: A-FCT $dgodgoC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	61
57	As FCTs coletivas: A-FCT $dihdihC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	61
58	As FCTs coletivas: A-FCT $dshdshC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	61
59	As FCTs coletivas: A-FCT $diodioC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	61
60	As FCTs coletivas: A-FCT $dsodsoC^{tot}(t)$ e FCT-Cs $C^{tot}(t)$ . . . . .	61
61	As auto-funções de correlação temporal coletivas menores. . . . .	64
62	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	64
63	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	64
64	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	64
65	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	64
66	As auto-funções de correlação temporal coletivas menores. . . . .	65
67	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	65
68	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	65
69	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	65
70	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	65
71	As auto-funções de correlação temporal coletivas menores. . . . .	66
72	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	66
73	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	66
74	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	66
75	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	66
76	As auto-funções de correlação temporal coletivas menores. . . . .	67
77	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	67
78	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	67
79	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	67
80	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	67
81	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{tot}(t)$ inter- medárias. . . . .	71
82	Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	71
83	Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	71
84	Espectro componente (dghdio + diodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	71
85	Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	71
86	Espectro componente (dgodio + diodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	72
87	Espectro componente (dihdsh + dshdih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	72
88	Espectro componente (dihdso + dsodih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	72
89	Espectro componente (dshdio + diodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	72

90	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ pequenas. . . . .	72
91	Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	73
92	Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	73
93	Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	73
94	Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	73
95	Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	73
96	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ intermediárias. . . . .	74
97	Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	74
98	Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	74
99	Espectro componente dghdio + diodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	74
100	Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	74
101	Espectro componente (dgodio + diodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	75
102	Espectro componente (dihdsh + dshdih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	75
103	Espectro componente (dihdso + dsodih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	75
104	Espectro componente (dshdio + diodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	75
105	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ pequenas. . . . .	75
106	Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	76
107	Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	76
108	Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	76
109	Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	76
110	Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	76
111	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ intermediárias. . . . .	77
112	Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	77
113	Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	77
114	Espectro componente (dghdio + diodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	77
115	Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	77
116	Espectro componente (dgodio + diodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	78
117	Espectro componente (dihdsh + dshdih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	78
118	Espectro componente (dihdso + dsodih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	78
119	Espectro componente (dshdio + diodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	78
120	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ pequenas. . . . .	78
121	Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	79
122	Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	79
123	Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	79
124	Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	79

125	Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	79
126	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ intermediárias. . . . .	80
127	Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	80
128	Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	80
129	Espectro componente (dghdio + diodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	80
130	Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	80
131	Espectro componente (dgodio + diodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	81
132	Espectro componente (dihdsh + dshdih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	81
133	Espectro componente (dihdso + dsodih) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	81
134	Espectro componente (dshdio + diodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . . .	81
135	A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas $C^{\text{tot}}(t)$ pequenas. . . . .	81
136	Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	82
137	Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	82
138	Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	82
139	Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	82
140	Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ . . .	82
141	A FCT espectral $C^{\text{in}}(t)$ e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs. . . . .	84
142	Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados. . . . .	84
143	A FCT espectral $C^{\text{in}}(t)$ e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs. . . . .	84
144	Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados. . . . .	84
145	A FCT espectral $C^{\text{in}}(t)$ e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs. . . . .	84
146	Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados. . . . .	84
147	A FCT espectral $C^{\text{in}}(t)$ e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs. . . . .	85
148	Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados. . . . .	85
149	A FCT espectral $C^{\text{in}}(t)$ simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução. . . . .	89
150	Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ simulada no IVL. . . . .	89
151	Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação. . . . .	89
152	Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução. . . . .	89
153	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes. . . . .	89

154	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente. . . . .	89
155	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	90
156	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente. . . . .	90
157	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar. . . . .	90
158	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	90
159	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica. . . . .	90
160	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente. . . . .	90
161	A FCT espectral $C^{in}(t)$ simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução. . . . .	91
162	Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ simulada no IVL. . . . .	91
163	Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação. . . . .	91
164	Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução. . . . .	91
165	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes. . . . .	91
166	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente. . . . .	91
167	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	92
168	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente. . . . .	92
169	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar. . . . .	92
170	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	92
171	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica. . . . .	92
172	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente. . . . .	92
173	A FCT espectral $C^{in}(t)$ simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução. . . . .	93

174	Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ simulada no IVL. . . . .	93
175	Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação. . . . .	93
176	Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução. . . . .	93
177	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes. . . . .	93
178	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente. . . . .	93
179	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	94
180	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente. . . . .	94
181	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar. . . . .	94
182	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	94
183	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica. . . . .	94
184	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente. . . . .	94
185	A FCT espectral $C^{in}(t)$ simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução. . . . .	95
186	Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total $A(\tilde{\nu})$ simulada no IVL. . . . .	95
187	Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação. . . . .	95
188	Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução. . . . .	95
189	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes. . . . .	95
190	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente. . . . .	95
191	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	96
192	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente. . . . .	96
193	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar. . . . .	96

194	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica. . . . .	96
195	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica. . . . .	96
196	Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente. . . . .	96
197	Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura. . . . .	99
198	Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura. . . . .	99
199	Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura. . . . .	99
200	Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura. . . . .	99
201	Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura. . . . .	99
202	Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura. . . . .	99
203	Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura. . . . .	100
204	Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura. . . . .	100
205	Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura. . . . .	100
206	Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura. . . . .	100
207	Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura. . . . .	100
208	Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura. . . . .	100
209	Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura. . . . .	101
210	Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura. . . . .	101
211	Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura. . . . .	101
212	Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura. . . . .	101
213	A-FCTs: ${}^{dghdgh}C^{tot}(t)$ e ${}^{dghdgh}C_{n-corpos}(t)$ . . . . .	114
214	FCT-Cs: ${}^{dghdgo}C^{tot}(t)$ e ${}^{dghdgo}C_{n-corpos}(t)$ . . . . .	114



215	FCT-Cs:	$dghdihC^{tot}(t)$	e	$dghdihC_{n-corpos}(t)$	114
216	FCT-Cs:	$dghdshC^{tot}(t)$	e	$dghdshC_{n-corpos}(t)$	114
217	FCT-Cs:	$dghdioC^{tot}(t)$	e	$dghdioC_{n-corpos}(t)$	114
218	FCT-Cs:	$dghdsoC^{tot}(t)$	e	$dghdsoC_{n-corpos}(t)$	114
219	FCT-Cs:	$dgodghC^{tot}(t)$	e	$dgodghC_{n-corpos}(t)$	115
220	A-FCTs:	$dgodgoC^{tot}(t)$	e	$dgodgoC_{n-corpos}(t)$	115
221	FCT-Cs:	$dgodihC^{tot}(t)$	e	$dgodihC_{n-corpos}(t)$	115
222	FCT-C:	$dgodshC^{tot}(t)$	e	$dgodshC_{n-corpos}(t)$	115
223	FCT-Cs:	$dgodioC^{tot}(t)$	e	$dgodioC_{n-corpos}(t)$	115
224	FCT-Cs:	$dgodsoC^{tot}(t)$	e	$dgodsoC_{n-corpos}(t)$	115
225	FCT-Cs:	$dihdghC^{tot}(t)$	e	$dihdghC_{n-corpos}(t)$	116
226	FCT-C:	$dihdgoC^{tot}(t)$	e	$dihdgoC_{n-corpos}(t)$	116
227	A-FCTs:	$dihdihC^{tot}(t)$	e	$dihdihC_{n-corpos}(t)$	116
228	FCT-Cs:	$dihdshC^{tot}(t)$	e	$dihdshC_{n-corpos}(t)$	116
229	FCT-Cs:	$dihdioC^{tot}(t)$	e	$dihdioC_{n-corpos}(t)$	116
230	FCT-Cs:	$dihdsoC^{tot}(t)$	e	$dihdsoC_{n-corpos}(t)$	116
231	FCT-Cs:	$dshdghC^{tot}(t)$	e	$dshdghC_{n-corpos}(t)$	117
232	FCT-Cs:	$dshdgoC^{tot}(t)$	e	$dshdgoC_{n-corpos}(t)$	117
233	FCT-Cs:	$dshdihC^{tot}(t)$	e	$dshdihC_{n-corpos}(t)$	117
234	A-FCTs:	$dshdshC^{tot}(t)$	e	$dshdshC_{n-corpos}(t)$	117
235	FCT-Cs:	$dshdioC^{tot}(t)$	e	$dshdioC_{n-corpos}(t)$	117
236	FCT-Cs:	$dshdsoC^{tot}(t)$	e	$dshdsoC_{n-corpos}(t)$	117
237	FCT-Cs:	$diodghC^{tot}(t)$	e	$diodghC_{n-corpos}(t)$	118
238	FCT-Cs:	$diodgoC^{tot}(t)$	e	$diodgoC_{n-corpos}(t)$	118
239	FCT-Cs:	$diodihC^{tot}(t)$	e	$diodihC_{n-corpos}(t)$	118
240	FCT-Cs:	$diodshC^{tot}(t)$	e	$diodshC_{n-corpos}(t)$	118
241	A-FCTs:	$diodioC^{tot}(t)$	e	$diodioC_{n-corpos}(t)$	118
242	FCT-Cs:	$diodsoC^{tot}(t)$	e	$diodsoC_{n-corpos}(t)$	118
243	FCT-Cs:	$dsodghC^{tot}(t)$	e	$dsodghC_{n-corpos}(t)$	119
244	FCT-Cs:	$dsodgoC^{tot}(t)$	e	$dsodgoC_{n-corpos}(t)$	119
245	FCT-Cs:	$dsodihC^{tot}(t)$	e	$dsodihC_{n-corpos}(t)$	119
246	FCT-Cs:	$dsodshC^{tot}(t)$	e	$dsodshC_{n-corpos}(t)$	119
247	FCT-Cs:	$dsodioC^{tot}(t)$	e	$dsodioC_{n-corpos}(t)$	119
248	A-FCTs:	$dsodsoC^{tot}(t)$	e	$dsodsoC_{n-corpos}(t)$	119
249	A-FCTs:	$dghdghC^{tot}(t)$	e	$dghdghC_{n-corpos}(t)$	120
250	FCT-Cs:	$dghdgoC^{tot}(t)$	e	$dghdgoC_{n-corpos}(t)$	120
251	FCT-Cs:	$dghdihC^{tot}(t)$	e	$dghdihC_{n-corpos}(t)$	120
252	FCT-Cs:	$dghdshC^{tot}(t)$	e	$dghdshC_{n-corpos}(t)$	120
253	FCT-Cs:	$dghdioC^{tot}(t)$	e	$dghdioC_{n-corpos}(t)$	120
254	FCT-Cs:	$dghdsoC^{tot}(t)$	e	$dghdsoC_{n-corpos}(t)$	120

255	FCT-Cs:	$dgodghC^{tot}(t)$	e	$dgodghC_{n-corpos}(t)$	121
256	A-FCTs:	$dgodgoC^{tot}(t)$	e	$dgodgoC_{n-corpos}(t)$	121
257	FCT-Cs:	$dgodihC^{tot}(t)$	e	$dgodihC_{n-corpos}(t)$	121
258	FCT-C:	$dgodshC^{tot}(t)$	e	$dgodshC_{n-corpos}(t)$	121
259	FCT-Cs:	$dgodioC^{tot}(t)$	e	$dgodioC_{n-corpos}(t)$	121
260	FCT-Cs:	$dgodsoC^{tot}(t)$	e	$dgodsoC_{n-corpos}(t)$	121
261	FCT-Cs:	$dihdghC^{tot}(t)$	e	$dihdghC_{n-corpos}(t)$	122
262	FCT-C:	$dihdgoC^{tot}(t)$	e	$dihdgoC_{n-corpos}(t)$	122
263	A-FCTs:	$dihdihC^{tot}(t)$	e	$dihdihC_{n-corpos}(t)$	122
264	FCT-Cs:	$dihdshC^{tot}(t)$	e	$dihdshC_{n-corpos}(t)$	122
265	FCT-Cs:	$dihdioC^{tot}(t)$	e	$dihdioC_{n-corpos}(t)$	122
266	FCT-Cs:	$dihdsoC^{tot}(t)$	e	$dihdsoC_{n-corpos}(t)$	122
267	FCT-Cs:	$dshdghC^{tot}(t)$	e	$dshdghC_{n-corpos}(t)$	123
268	FCT-Cs:	$dshdgoC^{tot}(t)$	e	$dshdgoC_{n-corpos}(t)$	123
269	FCT-Cs:	$dshdihC^{tot}(t)$	e	$dshdihC_{n-corpos}(t)$	123
270	A-FCTs:	$dshdshC^{tot}(t)$	e	$dshdshC_{n-corpos}(t)$	123
271	FCT-Cs:	$dshdioC^{tot}(t)$	e	$dshdioC_{n-corpos}(t)$	123
272	FCT-Cs:	$dshdsoC^{tot}(t)$	e	$dshdsoC_{n-corpos}(t)$	123
273	FCT-Cs:	$diodghC^{tot}(t)$	e	$diodghC_{n-corpos}(t)$	124
274	FCT-Cs:	$diodgoC^{tot}(t)$	e	$diodgoC_{n-corpos}(t)$	124
275	FCT-Cs:	$diodihC^{tot}(t)$	e	$diodihC_{n-corpos}(t)$	124
276	FCT-Cs:	$diodshC^{tot}(t)$	e	$diodshC_{n-corpos}(t)$	124
277	A-FCTs:	$diodioC^{tot}(t)$	e	$diodioC_{n-corpos}(t)$	124
278	FCT-Cs:	$diodsoC^{tot}(t)$	e	$diodsoC_{n-corpos}(t)$	124
279	FCT-Cs:	$dsodghC^{tot}(t)$	e	$dsodghC_{n-corpos}(t)$	125
280	FCT-Cs:	$dsodgoC^{tot}(t)$	e	$dsodgoC_{n-corpos}(t)$	125
281	FCT-Cs:	$dsodihC^{tot}(t)$	e	$dsodihC_{n-corpos}(t)$	125
282	FCT-Cs:	$dsodshC^{tot}(t)$	e	$dsodshC_{n-corpos}(t)$	125
283	FCT-Cs:	$dsodioC^{tot}(t)$	e	$dsodioC_{n-corpos}(t)$	125
284	A-FCTs:	$dsodsoC^{tot}(t)$	e	$dsodsoC_{n-corpos}(t)$	125
285	A-FCTs:	$dghdghC^{tot}(t)$	e	$dghdghC_{n-corpos}(t)$	126
286	FCT-Cs:	$dghdgoC^{tot}(t)$	e	$dghdgoC_{n-corpos}(t)$	126
287	FCT-Cs:	$dghdihC^{tot}(t)$	e	$dghdihC_{n-corpos}(t)$	126
288	FCT-Cs:	$dghdshC^{tot}(t)$	e	$dghdshC_{n-corpos}(t)$	126
289	FCT-Cs:	$dghdioC^{tot}(t)$	e	$dghdioC_{n-corpos}(t)$	126
290	FCT-Cs:	$dghdsoC^{tot}(t)$	e	$dghdsoC_{n-corpos}(t)$	126
291	FCT-Cs:	$dgodghC^{tot}(t)$	e	$dgodghC_{n-corpos}(t)$	127
292	A-FCTs:	$dgodgoC^{tot}(t)$	e	$dgodgoC_{n-corpos}(t)$	127
293	FCT-Cs:	$dgodihC^{tot}(t)$	e	$dgodihC_{n-corpos}(t)$	127
294	FCT-C:	$dgodshC^{tot}(t)$	e	$dgodshC_{n-corpos}(t)$	127

295	FCT-Cs:	$dgodioC^{tot}(t)$	e	$dgodioC_{n-corpos}(t)$	127
296	FCT-Cs:	$dgodsoC^{tot}(t)$	e	$dgodsoC_{n-corpos}(t)$	127
297	FCT-Cs:	$dihdghC^{tot}(t)$	e	$dihdghC_{n-corpos}(t)$	128
298	FCT-C:	$dihdgoC^{tot}(t)$	e	$dihdgoC_{n-corpos}(t)$	128
299	A-FCTs:	$dihdihC^{tot}(t)$	e	$dihdihC_{n-corpos}(t)$	128
300	FCT-Cs:	$dihdshC^{tot}(t)$	e	$dihdshC_{n-corpos}(t)$	128
301	FCT-Cs:	$dihdioC^{tot}(t)$	e	$dihdioC_{n-corpos}(t)$	128
302	FCT-Cs:	$dihdsoC^{tot}(t)$	e	$dihdsoC_{n-corpos}(t)$	128
303	FCT-Cs:	$dshdghC^{tot}(t)$	e	$dshdghC_{n-corpos}(t)$	129
304	FCT-Cs:	$dshdgoC^{tot}(t)$	e	$dshdgoC_{n-corpos}(t)$	129
305	FCT-Cs:	$dshdihC^{tot}(t)$	e	$dshdihC_{n-corpos}(t)$	129
306	A-FCTs:	$dshdshC^{tot}(t)$	e	$dshdshC_{n-corpos}(t)$	129
307	FCT-Cs:	$dshdioC^{tot}(t)$	e	$dshdioC_{n-corpos}(t)$	129
308	FCT-Cs:	$dshdsoC^{tot}(t)$	e	$dshdsoC_{n-corpos}(t)$	129
309	FCT-Cs:	$diodghC^{tot}(t)$	e	$diodghC_{n-corpos}(t)$	130
310	FCT-Cs:	$diodgoC^{tot}(t)$	e	$diodgoC_{n-corpos}(t)$	130
311	FCT-Cs:	$diodihC^{tot}(t)$	e	$diodihC_{n-corpos}(t)$	130
312	FCT-Cs:	$diodshC^{tot}(t)$	e	$diodshC_{n-corpos}(t)$	130
313	A-FCTs:	$diodioC^{tot}(t)$	e	$diodioC_{n-corpos}(t)$	130
314	FCT-Cs:	$diodsoC^{tot}(t)$	e	$diodsoC_{n-corpos}(t)$	130
315	FCT-Cs:	$dsodghC^{tot}(t)$	e	$dsodghC_{n-corpos}(t)$	131
316	FCT-Cs:	$dsodgoC^{tot}(t)$	e	$dsodgoC_{n-corpos}(t)$	131
317	FCT-Cs:	$dsodihC^{tot}(t)$	e	$dsodihC_{n-corpos}(t)$	131
318	FCT-Cs:	$dsodshC^{tot}(t)$	e	$dsodshC_{n-corpos}(t)$	131
319	FCT-Cs:	$dsodioC^{tot}(t)$	e	$dsodioC_{n-corpos}(t)$	131
320	A-FCTs:	$dsodsoC^{tot}(t)$	e	$dsodsoC_{n-corpos}(t)$	131
321	A-FCTs:	$dghdghC^{tot}(t)$	e	$dghdghC_{n-corpos}(t)$	132
322	FCT-Cs:	$dghdgoC^{tot}(t)$	e	$dghdgoC_{n-corpos}(t)$	132
323	FCT-Cs:	$dghdihC^{tot}(t)$	e	$dghdihC_{n-corpos}(t)$	132
324	FCT-Cs:	$dghdshC^{tot}(t)$	e	$dghdshC_{n-corpos}(t)$	132
325	FCT-Cs:	$dghdioC^{tot}(t)$	e	$dghdioC_{n-corpos}(t)$	132
326	FCT-Cs:	$dghdsoC^{tot}(t)$	e	$dghdsoC_{n-corpos}(t)$	132
327	FCT-Cs:	$dgodghC^{tot}(t)$	e	$dgodghC_{n-corpos}(t)$	133
328	A-FCTs:	$dgodgoC^{tot}(t)$	e	$dgodgoC_{n-corpos}(t)$	133
329	FCT-Cs:	$dgodihC^{tot}(t)$	e	$dgodihC_{n-corpos}(t)$	133
330	FCT-C:	$dgodshC^{tot}(t)$	e	$dgodshC_{n-corpos}(t)$	133
331	FCT-Cs:	$dgodioC^{tot}(t)$	e	$dgodioC_{n-corpos}(t)$	133
332	FCT-Cs:	$dgodsoC^{tot}(t)$	e	$dgodsoC_{n-corpos}(t)$	133
333	FCT-Cs:	$dihdghC^{tot}(t)$	e	$dihdghC_{n-corpos}(t)$	134
334	FCT-C:	$dihdgoC^{tot}(t)$	e	$dihdgoC_{n-corpos}(t)$	134

335 A-FCTs:  $dihdihC^{tot}(t)$  e  $dihdihC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 134

336 FCT-Cs:  $dihdshC^{tot}(t)$  e  $dihdshC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 134

337 FCT-Cs:  $dihdioC^{tot}(t)$  e  $dihdioC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 134

338 FCT-Cs:  $dihdsoC^{tot}(t)$  e  $dihdsoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 134

339 FCT-Cs:  $dshdghC^{tot}(t)$  e  $dshdghC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 135

340 FCT-Cs:  $dshdgoC^{tot}(t)$  e  $dshdgoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 135

341 FCT-Cs:  $dshdihC^{tot}(t)$  e  $dshdihC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 135

342 A-FCTs:  $dshdshC^{tot}(t)$  e  $dshdshC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 135

343 FCT-Cs:  $dshdioC^{tot}(t)$  e  $dshdioC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 135

344 FCT-Cs:  $dshdsoC^{tot}(t)$  e  $dshdsoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 135

345 FCT-Cs:  $diodghC^{tot}(t)$  e  $diodghC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 136

346 FCT-Cs:  $diodgoC^{tot}(t)$  e  $diodgoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 136

347 FCT-Cs:  $diodihC^{tot}(t)$  e  $diodihC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 136

348 FCT-Cs:  $diodshC^{tot}(t)$  e  $diodshC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 136

349 A-FCTs:  $diodioC^{tot}(t)$  e  $diodioC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 136

350 FCT-Cs:  $diodsoC^{tot}(t)$  e  $diodsoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 136

351 FCT-Cs:  $dsodghC^{tot}(t)$  e  $dsodghC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 137

352 FCT-Cs:  $dsodgoC^{tot}(t)$  e  $dsodgoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 137

353 FCT-Cs:  $dsodihC^{tot}(t)$  e  $dsodihC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 137

354 FCT-Cs:  $dsodshC^{tot}(t)$  e  $dsodshC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 137

355 FCT-Cs:  $dsodioC^{tot}(t)$  e  $dsodioC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 137

356 A-FCTs:  $dsodsoC^{tot}(t)$  e  $dsodsoC_{n-corpos}(t)$ . . . . . 137

357 Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{in}(t)$ . . . . . 140

358 Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{in}(t)$ . . . . . 140

359 Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{in}(t)$ . . . . . 141

360 Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{in}(t)$ . . . . . 141

361 A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero. . . 142

362 A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero. . . 142

363 A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero. . . 143

364 A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero. . . 143

365	Soma das FCTs coletivas $C^{tot}(t)$ e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral $C^{in}(t)$ calculada. . . . .	147
366	Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado. . . . .	147
367	Soma das FCTs coletivas $C^{tot}(t)$ e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral $C^{in}(t)$ calculada. . . . .	148
368	Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado. . . . .	148
369	Soma das FCTs coletivas $C^{tot}(t)$ e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral $C^{in}(t)$ calculada. . . . .	149
370	Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado. . . . .	149
371	Soma das FCTs coletivas $C^{tot}(t)$ e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral $C^{in}(t)$ calculada. . . . .	150
372	Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado. . . . .	150
373	As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 1. . . . .	153
374	As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 2. . . . .	153
375	As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 3. . . . .	154
376	As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 4. . . . .	154
377	O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5]. . . . .	156
378	O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5]. . . . .	156

379	O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5]. . . . .	157
380	O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5]. . . . .	157
381	O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5]. . . . .	159
382	O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5]. . . . .	159
383	O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo austado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5]. . . . .	160
384	O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5]. . . . .	160
385	Absorção experimental (com o ajuste) do metano CH <sub>4</sub> líquido, de Birnbaum et al. [5] nas quatro temperaturas 91,2, 100,7, 110,7 e 122,2 K de acima para abaixo. . . . .	163
386	Absorção do presente calculo do metano líquido (com o ajuste) à 91,2, 100,7, 110,7 e 122,2 K, de acima para abaixo. . . . .	163
387	Comparação entre os espectros experimental e simulado no $\tilde{\nu}_{max}$ máximo e na largura da banda espectral. . . . .	164
388	Comparação entre os espectros experimental e simulado no $\tilde{\nu}_{max}$ máximo e na largura da banda espectral. . . . .	164
389	Comparação entre os espectros experimental e simulado no $\tilde{\nu}_{max}$ máximo e na largura da banda espectral. . . . .	164
390	Comparação entre os espectros experimental e simulado no $\tilde{\nu}_{max}$ máximo e na largura da banda espectral. . . . .	164
391	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	186
392	Espectro componente dghdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	186
393	Espectro componente dghdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	186
394	Espectro componente dghdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	186
395	Espectro componente dghdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	186
396	Espectro componente dghdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	186
397	Espectro componente dgodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	187
398	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	187
399	Espectro componente dgodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	187

400	Espectro componente dgodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	187
401	Espectro componente dgodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	187
402	Espectro componente dgodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	187
403	Espectro componente dihdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	188
404	Espectro componente dihdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	188
405	Espectro componente dihdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	188
406	Espectro componente dihdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	188
407	Espectro componente dihdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	188
408	Espectro componente dihdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	188
409	Espectro componente dshdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	189
410	Espectro componente dshdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	189
411	Espectro componente dshdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	189
412	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	189
413	Espectro componente dshdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	189
414	Espectro componente dshdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	189
415	Espectro componente diodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	190
416	Espectro componente diodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	190
417	Espectro componente diodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	190
418	Espectro componente diodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	190
419	Espectro componente diodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	190
420	Espectro componente diodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	190
421	Espectro componente dsodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	191
422	Espectro componente dsodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	191
423	Espectro componente dsodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	191
424	Espectro componente dsodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	191
425	Espectro componente dsodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	191
426	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	191
427	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	192
428	Espectro componente dghdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	192
429	Espectro componente dghdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	192
430	Espectro componente dghdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	192
431	Espectro componente dghdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	192
432	Espectro componente dghdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	192
433	Espectro componente dgodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	193
434	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	193
435	Espectro componente dgodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	193
436	Espectro componente dgodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	193
437	Espectro componente dgodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	193
438	Espectro componente dgodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	193
439	Espectro componente dihdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	194

440	Espectro componente dihdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	194
441	Espectro componente dihdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	194
442	Espectro componente dihdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	194
443	Espectro componente dihdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	194
444	Espectro componente dihdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	194
445	Espectro componente dshdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	195
446	Espectro componente dshdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	195
447	Espectro componente dshdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	195
448	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	195
449	Espectro componente dshdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	195
450	Espectro componente dshdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	195
451	Espectro componente diodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	196
452	Espectro componente diodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	196
453	Espectro componente diodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	196
454	Espectro componente diodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	196
455	Espectro componente diodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	196
456	Espectro componente diodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	196
457	Espectro componente dsodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	197
458	Espectro componente dsodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	197
459	Espectro componente dsodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	197
460	Espectro componente dsodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	197
461	Espectro componente dsodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	197
462	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	197
463	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	198
464	Espectro componente dghdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	198
465	Espectro componente dghdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	198
466	Espectro componente dghdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	198
467	Espectro componente dghdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	198
468	Espectro componente dghdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	198
469	Espectro componente dgodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	199
470	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	199
471	Espectro componente dgodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	199
472	Espectro componente dgodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	199
473	Espectro componente dgodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	199
474	Espectro componente dgodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	199
475	Espectro componente dihdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	200
476	Espectro componente dihdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	200
477	Espectro componente dihdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	200
478	Espectro componente dihdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	200
479	Espectro componente dihdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	200



480	Espectro componente dihdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	200
481	Espectro componente dshdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	201
482	Espectro componente dshdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	201
483	Espectro componente dshdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	201
484	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	201
485	Espectro componente dshdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	201
486	Espectro componente dshdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	201
487	Espectro componente diodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	202
488	Espectro componente diodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	202
489	Espectro componente diodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	202
490	Espectro componente diodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	202
491	Espectro componente diodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	202
492	Espectro componente diodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	202
493	Espectro componente dsodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	203
494	Espectro componente dsodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	203
495	Espectro componente dsodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	203
496	Espectro componente dsodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	203
497	Espectro componente dsodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	203
498	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	203
499	Espectro componente dghdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	204
500	Espectro componente dghdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	204
501	Espectro componente dghdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	204
502	Espectro componente dghdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	204
503	Espectro componente dghdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	204
504	Espectro componente dghdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	204
505	Espectro componente dgodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	205
506	Espectro componente dgodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	205
507	Espectro componente dgodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	205
508	Espectro componente dgodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	205
509	Espectro componente dgodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	205
510	Espectro componente dgodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	205
511	Espectro componente dihdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	206
512	Espectro componente dihdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	206
513	Espectro componente dihdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	206
514	Espectro componente dihdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	206
515	Espectro componente dihdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	206
516	Espectro componente dihdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	206
517	Espectro componente dshdgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	207
518	Espectro componente dshdgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	207
519	Espectro componente dshdih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	207

520	Espectro componente dshdsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	207
521	Espectro componente dshdio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	207
522	Espectro componente dshdso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	207
523	Espectro componente diodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	208
524	Espectro componente diodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	208
525	Espectro componente diodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	208
526	Espectro componente diodsh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	208
527	Espectro componente diodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	208
528	Espectro componente diodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	208
529	Espectro componente dsodgh da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	209
530	Espectro componente dsodgo da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	209
531	Espectro componente dsodih da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	209
532	Espectro componente dsodho da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	209
533	Espectro componente dsodio da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	209
534	Espectro componente dsodso da absorção total $A(\tilde{\nu})$ no IVL. . . . .	209

## RESUMO

### ABSORÇÃO INDUZIDA NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO NA FASE LÍQUIDA DO METANO

As funções de correlação temporais para o momento de dipolo induzido  $\vec{\mu}$  do metano  $\text{CH}_4$  líquido foram simuladas pelo método de dinâmica molecular em quatro estados termodinâmicos, a densidades de 28,10; 27,29; 26,41 e 25,34 mol/dm<sup>3</sup> e temperaturas de 91,2; 100,7; 110,7 e 122, 2 K respectivamente. Foram avaliadas as funções de 2-, 3- e 4-corpos, mostraram sua importância no efeito de cancelamento e exibiram no tempo longo decaimentos aproximadamente exponenciais. Incluiu-se os mecanismos de indução emanados pelos campos elétricos dos momentos de octopolo e hexadecapolo, seus campos gradientes, assim como a superposição eletrônica. Conseguiu-se reproduzir com concordância muito boa os espectros experimentais, no intervalo de frequências de 0-600 cm<sup>-1</sup>. O dipolo induzido por octopolo representa a mais importante contribuição ao espectro de absorção no infravermelho longínquo, seguido do dipolo induzido por hexadecapolo. Os momentos espectrais zero estão perto dos valores experimentais, tendo o primeiro estado termodinâmico o melhor valor, havendo uma porcentagem média de erro dos quatro estados termodinâmicos igual a 6,0 % a mais do valor experimental.

## ABSTRACT

### INDUCED FAR INFRARED ABSORPTION IN LIQUID PHASE OF METHANE

Time correlations functions for the induced dipole moment for liquid methane were simulated by molecular dynamics in four states of density 28,10, 27,29, 26,41, 25,34 mol/dm<sup>3</sup> and temperature 91,2, 100,2, 110,7, 122,2 K respectively. The calculation of n-body terms show their importance on cancellation effects and exhibit in long time approximately exponential decay. The induction mechanisms included were octupole and hexadecapole moments emanated by the electric fields and their field gradients, as well as electronic overlap. The simulated spectra described agrees very good with the experimental spectra in the frequencies of 0-600 cm<sup>-1</sup>, the octupole induced dipole represents the most important contribution to the far infrared absorption spectrum, followed by the hexadecapole induced dipole. The zero spectral moments were nearly the experimental values, having the first thermodynamic state the best value, resulting in an average percentual of errors in the four thermodynamics states of 6% over the experimental value.

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIA</b>	<b>3</b>
2.1	FUNDAMENTOS . . . . .	3
2.2	EFEITO DE CANCELAMENTO . . . . .	6
2.3	O COEFICIENTE DE ABSORÇÃO $A(\tilde{\nu})$ , NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO DO METANO $\text{CH}_4$ LÍQUIDO . . . . .	7
2.4	O VETOR MOMENTO DE DIPOLO INDUZIDO $\vec{\mu}$ . . . . .	15
2.5	AS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS, FCTs $C^{\text{tot}}(t)$ , DA FCT TOTAL $C^{\text{in}}(t)$ . . . . .	26
2.5.1	AS FUNÇÕES DE AUTO-CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS A-FCTs . . . . .	28
2.5.2	AS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS CRU- ZADAS COLETIVAS FCT- $C_s$ . . . . .	28
2.5.3	AS 36 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAI CO- LETIVAS AGRUPADAS PELO MECANISMO DE INDU- ÇÃO . . . . .	29
2.6	FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS DE MUITOS COR- POS $C_{n\text{-corpos}}(t)$ . . . . .	31
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS PARA O VETOR MOMENTO DE DIPOLO INDUZI- DO <math>\vec{\mu}</math></b>	<b>36</b>
4.1	METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO . . . . .	36
4.2	A FCT ESPECTRAL $C(t)$ NA TRANSFORMADA DE FOURIER .	40
4.3	A FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL ESPECTRAL $C^{\text{in}}(t)$ DO METANO $\text{CH}_4$ LÍQUIDO . . . . .	43
4.4	AS FUNÇÕES COLETIVAS DOS DIPOLOS INDUZIDOS . . . . .	54
4.4.1	A INTEGRAÇÃO DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS ESPECTRAIS $C^{\text{in}}(t)$ E DAS COMPONEN- TES COLETIVAS $C^{\text{tot}}(t)$ . . . . .	57
4.4.2	AS 4 FUNÇÕES DE AUTO-CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS MENORES . . . . .	63
4.4.3	SOMA DE CADA UMA DAS FUNÇÕES COLETIVAS CRU- ZADAS COM SUA REVERSA RESPECTIVA . . . . .	68
4.4.4	SOMA DAS 6 AUTO-CORRELAÇÕES E DAS 30 FUNÇÕES CRUZADAS . . . . .	83

4.4.5	SOMA DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS AGRUPADAS PELO MECANISMO DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR . . . . .	86
4.5	AS FCTs COLETIVAS $C^{tot}(t)$ E AS CORRELAÇÕES DE N-CORPOS DAS INTERAÇÕES DOS DIFERENTES DIPOLOS INDUZIDOS . . . . .	102
4.5.1	SOMA DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS DE N-CORPOS DOS 36 MECANISMOS DE INDUÇÃO DA FCT ESPECTRAL $C^{in}(t)$ . . . . .	138
4.5.2	A SOMA DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS DE 2-, 3- e 4-CORPOS DAS FUNÇÕES COLETIVAS $C^{tot}(t)$ PRINCIPAIS . . . . .	144
4.6	AS EXTREMIDADES DE TEMPO LONGO DOS TERMOS DE N-CORPOS $C_{2-corpos}(t)$ E $C_{3-corpos}(t)$ DA A-FCT DO DIPOLO INDUZIDO OCTOPOLAR $^{diodio}C^{tot}(t)$ . . . . .	151
4.7	FORMA DA BANDA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO DO ESPECTRO. . . . .	155
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>166</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>168</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE A</b>	<b>174</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE B</b>	<b>179</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICE C</b>	<b>180</b>
<b>10</b>	<b>APÊNDICE D</b>	<b>185</b>

# 1 INTRODUÇÃO

As funções de correlação temporais para o momento de dipolo induzido e os espectros de absorção no infravermelho longínquo [1] - [14], em gases e líquidos não polares têm sido objeto de uma considerável quantidade de trabalhos. Por sua simetria, moléculas que pertencem ao grupo de ponto tetraedral  $T_d$  não possuem momento de dipolo permanente como o metano pertence a este grupo de ponto sua simetria é apolar. Os espectros no infravermelho longínquo destes sistemas são as flutuações dos momentos de dipolo originados em fenômenos de indução por interação (ou induzidos por colisão) entre moléculas. Em geral os mecanismos por indução são aqueles responsáveis pelas forças intermoleculares como a sobreposição eletrônica, dispersão e polarização na presença de campos elétricos e seus gradientes.

Os perfis espectrais devido aos dipolos induzidos pelos campos multipolares elétricos e seus campos gradientes exibem defeitos de absorção em frequências altas, embora quando os efeitos de troca são considerados nos cálculos. Efeitos de dispersão [15] foram incluídos nos estudos de metano com  $N_2$ , com He e com  $H_2$  [16] sem correção do defeito de absorção. Mais recentes estudos da absorção no infravermelho longínquo do metano líquido, postulam contribuições dos dipolos que surgem das distorções colisional e centrífuga [17], [18].

As técnicas de simulação computacional de dinâmica molecular representam uma poderosa ferramenta para o estudo de propriedades dinâmicas nas fases condensadas. A possibilidade de simular medidas de laboratório, desde o conhecimento detalhado da evolução do tempo nas trajetórias do sistema durante uma simulação de dinâmica molecular, permite uma verificação rigorosa de modelos teóricos aplicados às análises de dados experimentais [19].

Estes estudos na fase líquida do metano são importantes para uma me-

lhora compreensão dos detalhes dos processos de dinâmica molecular em líquidos; pois, produz a função de correlação temporal espectral, FCT  $C^{in}(t)$  e assim permite interpretar o espectro induzido por interação em líquidos não polares adequadamente, proporcionando importantes parâmetros para os modelos de interação intermolecular e seus aspectos dinâmicos. O estudo desta espécie é importante também porque existe uma grande quantidade de metano no fundo do mar na forma de clatratos de metano ou metano hidratado ou metano gelado que é uma forma sólida de água que contém uma grande quantidade de metano em sua estrutura cristalina [20]-[22]. Na atmosfera do pólo sul de Titã [23]-[25] e na de Marte [26]-[27] também existe metano líquido contido nas nuvens.

No presente trabalho estudam-se várias propriedades dinâmicas experimentais (momento de dipolo induzido e bandas espectrais) através da análise das trajetórias moleculares geradas mediante a simulação computacional do metano líquido pela metodologia de dinâmica molecular nas funções de correlação temporal (no intervalo de 0-2,625 ps) para a variável momento de dipolo  $\vec{\mu}$ , às densidades de 28,10; 27,29; 26,41 e 25,34 mol/dm<sup>3</sup> e às temperaturas de 91,2; 100,7; 110,7 e 122,2 K respectivamente. Nestes estados termodinâmicos existem resultados experimentais e computacionais [5]. Cada uma das funções coletivas serão divididas em seus termos de 2-, 3- e 4-corpos. O modelo estudado inclui os mecanismos produzidos por campos eletrostáticos e seus gradientes e os dipolos devidos à sobreposição eletrônica (sel) (momento induzido octopolar  $\mu^{dio}$  e momento de gradiente octopolar  $\mu^{dgo}$ , momento induzido hexadecapolar  $\mu^{dih}$  e momento de gradiente hexadecapolar  $\mu^{dgh}$ ; dipolo sel de simetria hexadecapolar  $\mu^{dsh}$  e dipolo sel de simetria octopolar  $\mu^{dso}$ ). Também estudam-se os coeficientes de absorção no infravermelho longínquo através de trinta e seis mecanismos de indução diferentes (que provêm dos 6 mecanismos de indução base mencionados) no intervalo de frequências de 0 até 600 cm<sup>-1</sup>.



## 2 TEORIA

### 2.1 FUNDAMENTOS

A molécula de metano ( $\text{CH}_4$ ) é composta por um átomo central grande (carbono) possuindo quatro substituintes pequenos (hidrogênios) agrupados em alta simetria ( $T_d$ ). A ligação C-H é curta (1,085 Å [9], [10]) nesta molécula tetraédrica. Porém, acredita-se que os graus de liberdade orientacionais têm efeito em propriedades dinâmicas moleculares na fase líquida, como mostra por exemplo o tratamento teórico aplicado à interpretação do espectro de absorção no infravermelho longínquo [1]-[5] desse líquido.

Do ponto de vista experimental, a medida de uma propriedade corresponde sempre ao coletivo do sistema investigado. A redução de dados experimentais a contribuições específicas do sistema é apenas possível através da aplicação de modelos teóricos fornecendo uma descrição simplificada (em termos de funções analíticas) da observável relacionada com graus de liberdade particulares do sistema. Cita-se como exemplo as equações de Debye explicando contribuições de efeitos de indução eletrostática à relaxação dielétrica de gases sob densidades remotas [28].

Para sistemas compostos por moléculas pequenas e rígidas, como o metano líquido, as variáveis dinâmicas dependem geralmente das coordenadas dos centros de massa  $\vec{r}$ , de orientações espaciais  $\vec{\Omega}$ , das velocidades lineares dos centros de massa  $\vec{v}$ , e de velocidades angulares  $\vec{\omega}$  das moléculas. Define-se uma variável dinâmica  $A(t)$  como dependente das variáveis mencionadas,

$$A(t) \triangleq A(\vec{r}, \vec{\Omega}, \vec{v}, \vec{\omega}; t) \quad (1)$$

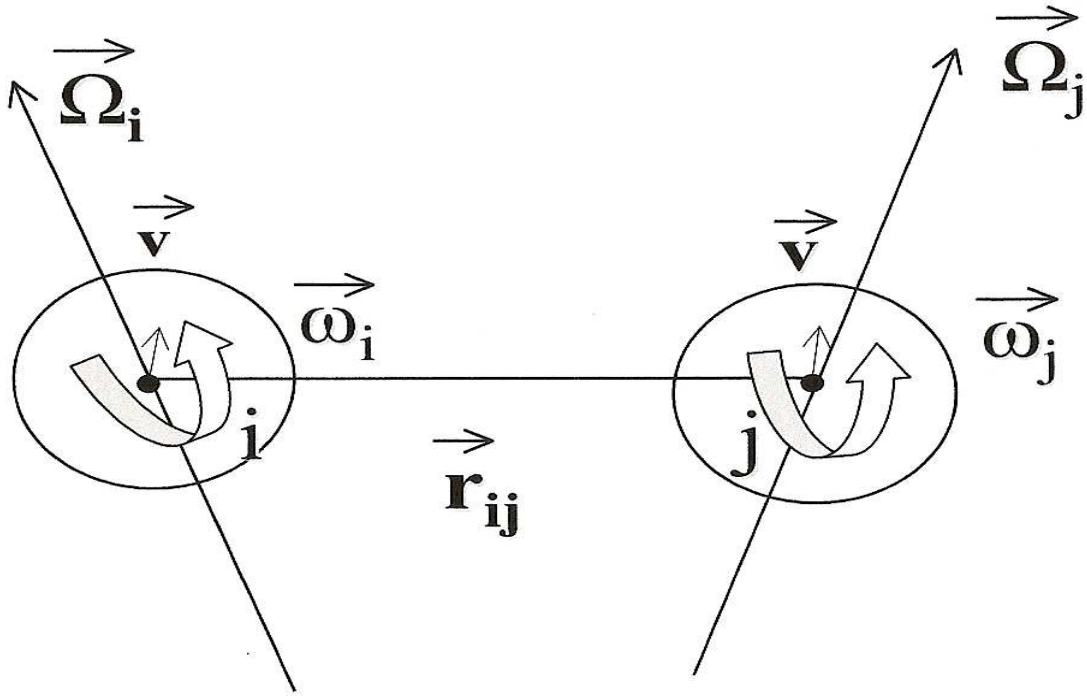


Figura 1: Variável dinâmica  $A(t)$ . Moléculas  $i$  e  $j$ .

Para o sistema equilibrado, ou seja, sem efeitos de campos externos adicionais, a dependência temporal nessas variáveis dinâmicas é uma consequência das equações de movimento para todos os graus de liberdade do sistema. Mecânico-estatisticamente, grandezas experimentais são definidas através de valores médios da variável dinâmica  $\langle A(t) \rangle$ , com  $\langle \dots \rangle$  definido por (assumindo o ensemble canônico com número de partículas  $N$ , volume  $V$ , e temperatura  $T$  constantes),

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{Q(N, V, T)} \int \dots \int A(t) e^{\left(-\frac{H}{k_B T}\right)} d\vec{r} d\vec{\Omega} d\vec{v} d\vec{\omega} \quad (2)$$

onde  $H$  representa a energia total do sistema,  $k_B T$  a energia térmica ( $k_B$  é a constante de Boltzmann), e  $Q(N, V, T)$  a função de partição do sistema definida como integral sobre todos os fatores de Boltzmann  $e^{\left(-\frac{H}{k_B T}\right)}$ . Tendo a energia total  $H$  do sistema como aditiva em termos da energia cinética  $E_{cin}(\vec{v}, \vec{\omega})$  e do potencial  $V(\vec{r}, \vec{\Omega})$ , pode-

se desdobrar a média da Eq. (2) em contribuições cinéticas e de interação,

$$\langle A(t) \rangle = \langle A_{cin}(t) \rangle + \langle A_{pot}(t) \rangle$$

Em sistemas em equilíbrio termodinâmico, a dinâmica do sistema em nível microscópico é refletida nas flutuações térmicas de uma grandeza em volta de sua média. Assim, a média da Eq. (2) fica independente do tempo e precisa-se utilizar a função de correlação temporal (FCT) para a variável  $A(t)$  na descrição dinâmica do sistema. Define-se a FCT  $C(t)$ ,

$$C(t) = \langle A(0) \cdot A(t) \rangle,$$

contendo o produto completamente contraído da variável  $A$  a um tempo inicial zero e a um tempo  $t$ . Esse esquema de separação foi aplicado com sucesso às FCTs correspondendo à absorção no infravermelho longínquo [29][30][31][32], espalhamento despolarizado de luz [33][34] [35], viscosidade de cisalhamento [36][37][38] e condutividade térmica [19] de vários líquidos.

Nesse projeto, considera-se variáveis dinâmicas induzidas por interação intermolecular. A parte de interação da variável dinâmica, também denominada potencial ou configuracional, é

$$A_{int}(t) \triangleq A_{int}(\vec{r}, \vec{\Omega}; t) \quad (3)$$

A FCT  $C(t)$  para a parte de interação da variável dinâmica,

$$C_{int}(t) = \langle A_{int}(0) \cdot A_{int}(t) \rangle, \quad (4)$$

representa a grandeza central desse projeto.

## 2.2 EFEITO DE CANCELAMENTO

Considerando uma propriedade dinâmica que pode ser expressada aditivamente aos pares,

$$A(t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N A_{ij}(t), \quad (5)$$

a função de correlação temporal FCT  $C(t)$  da Eq. (5) corresponde,

$$C(t) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle A_{ij}(0) \cdot A_{kl}(t) \rangle \quad (6)$$

envolve FCTs de 2-corpos (com subscritos moleculares  $i = k$  e  $j = l$  ou  $i = l$  e  $j = k$ ), de 3-corpos ( $i = j$  ou  $i = l$  ou  $j = k$  ou  $j = l$ ), e de 4-corpos (todos os subscritos moleculares diferentes). A análise das FCTs  $C(t)$  em termos dessas FCTs de n-corpos parciais é muito útil em estudos envolvendo a densidade como parâmetro externo. Sob densidade baixa, pode-se esperar um domínio de FCTs de 2-corpos enquanto um crescimento na densidade aumenta a relevância de FCTs de 3- e também de 4-corpos.

Para um arranjo simétrico das moléculas, como por exemplo na rede cristalina, as FCTs de 2-, 3- e 4-corpos produzem um esquema de interferência destrutiva [39]. A obtenção das FCTs de n-corpos parciais representa um dos objetivos do presente projeto para caracterizar a dependência dos mecanismos de interação em relação à densidade do sistema.

### 2.3 O COEFICIENTE DE ABSORÇÃO $A(\tilde{\nu})$ , NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO DO METANO $\text{CH}_4$ LÍQUIDO

A absorção de ondas eletromagnéticas pela matéria é devido à flutuação de sua carga e distribuições, e em particular à flutuação do momento de dipolo. Se as flutuações surgem das interações de duas ou mais moléculas, a absorção associada é chamada espectro induzido por colisão ou espectro induzido por pressão, estes espectros são geralmente amplos e são atribuídos aos momentos de dipolo que surgem da distorção das distribuições de elétrons e configurações nucleares das moléculas que interagem em colisões binárias (nesse estudo, este tipo de interação de primeira ordem só são considerados), ternárias e ordem mais altas [40].

A energia do espectro de absorção no infravermelho longínquo é proporcional à FCT do momento de dipolo do sistema [41]. O Coeficiente de Absorção  $A(\tilde{\nu})$  é a medida da absorção de radiação devido à dependência do tempo da reorientação do dipolo induzido resultante na amostra, sendo refletido na FCT do dipolo total  $C^{\text{in}}(t)$  [42]; o coeficiente de absorção é dependente da frequência  $A(\omega)$ , do artigo de Birnbaum et al. [5],

$$A(\omega) = \kappa \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar cV} \left( 1 - e^{(-\beta\hbar\omega)} \right) I(\omega) \quad (7)$$

sendo  $\kappa$  o fator de campo local ou o fator Polo-Wilson [6],  $\kappa = \frac{1}{n} \left( \frac{n^2+2}{3} \right)^2$ ,  $n$  é o índice de refração do líquido;  $\omega$  a frequência angular;  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ;  $c$  a velocidade da luz no vacuum;  $V$  o volume do sistema na temperatura  $T$ ;  $\beta = (k_B T)^{-1}$  a energia térmica recíproca, sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann; e  $I(\omega)$  a intensidade espectral,

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C^{\text{in}}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (8)$$

obtida mediante a transformada de Fourier, Eq. (8).

A absorção/emissão de radiação eletromagnética no infravermelho longo sobre a amostra, mediante o formalismo no sistema de perturbação da interação da luz-matéria pela Equação de Schrödinger, sistema perturbado com o tempo,

$$H \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (9)$$

com o hamiltoniano:

$$H = H^{(0)} + H'(t) \quad (10)$$

sendo  $H^{(0)}$  o hamiltoniano não perturbado,  $H'(t) = V$  a parte perturbativa do hamiltoniano e  $V$  o potencial de interação luz-matéria. A equação de Schrödinger sem perturbação,

$$H^{(0)} \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(0)}(\vec{r}, t) \quad (11)$$

Separação de variáveis, primeira equação:

$$H^{(0)} \psi_m(\vec{r}) = E_m \psi_m(\vec{r}) \quad (12)$$

Segunda equação de variáveis separadas e sua solução:

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E_m \phi(t) \quad \implies \quad \phi(t) = e^{-i \frac{E_m}{\hbar} t} \quad (13)$$

$\implies$  Solução geral:  $\Psi^{(0)}(\vec{r}, t) = \psi_m(\vec{r}) \phi(t)$

$$\Psi_m^{(0)}(\vec{r}, t) = \psi_m(\vec{r}) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \quad (14)$$

$\Psi_m^{(0)}$  pode-se expandir,

$$\Psi(t) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m(t) \Psi_m^{(0)}(\vec{r}, t) \quad (15)$$

Substituindo-se a Eq. (15) na Eq. (9) tem-se:

$$(H^{(0)} + H'(t)) \sum_{m=0}^{\infty} a_m(t) \Psi_m^{(0)}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_{m=0}^{\infty} a_m(t) \Psi_m^{(0)}(\vec{r}, t) \right] \quad (16)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} H'(t) a_m(t) \Psi_m^{(0)}(\vec{r}, t) = i\hbar \sum_{m=0}^{\infty} \Psi_m^{(0)}(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} a_m(t) \quad (17)$$

Eq. (14) na Eq. (17)

$$i\hbar \sum_{m=0}^{\infty} \psi_m(\vec{r}) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \frac{\partial}{\partial t} a_m(t) = \sum_{m=0}^{\infty} H'(t) a_m(t) \psi_m(\vec{r}) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \quad (18)$$

Multiplicar por  $\psi_n^*(\vec{r})$  e integrar sobre  $d\vec{r}$ ,  $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$

$$i\hbar e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \frac{\partial}{\partial t} a_n(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \langle \psi_n | H'(t) | \psi_m \rangle a_m(t) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=0}^{\infty} \langle \psi_n | H'(t) | \psi_m \rangle e^{-i\frac{E_m - E_n}{\hbar}t} a_m(t) \quad (20)$$

Com a perturbação de 1ª ordem:  $a_0 = 1$ ;  $a_m \approx 0$ , para  $m \neq 0$

$$\frac{\partial}{\partial t} a_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_n | H'(t) | \psi_0 \rangle e^{-i\frac{E_0 - E_n}{\hbar}t} \quad (21)$$

Mudando os índices 0 e  $n$  para  $i$  e  $f$  respectivamente, com  $\Delta E_{fi} = \hbar\omega_{fi}$ , se terá,

$$\frac{\partial}{\partial t} a_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_f | H'(t) | \psi_i \rangle e^{i\frac{\omega_{fi}}{\hbar}t} \quad (22)$$

$$H'(t) = V = -\vec{\mu}(t) \cdot \vec{E}(t), \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \vec{\epsilon} \cos\omega t = \frac{\vec{E}_0 \vec{\epsilon}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (23)$$

sendo  $\vec{E}(t)$  o vetor campo elétrico;  $\vec{\epsilon}$  o vetor de polarização.

$$\Rightarrow H'(t) = V = -\frac{\vec{E}_0}{2} \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\epsilon} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (24)$$

Eq. (24) em Eq. (22):

$$\frac{\partial}{\partial t} a_f(t) = -\frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} \langle \psi_f | \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\epsilon} | \psi_i \rangle e^{i\frac{\omega_{fi}}{\hbar}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (25)$$

Fazendo  $\langle \psi_f | \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\epsilon} | \psi_i \rangle = M_{fi}(t)$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} a_f(t) = -\frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} M_{fi}(t) e^{i\frac{\omega_{fi}}{\hbar}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (26)$$

integrando entre os tempos  $t = 0$  e  $t$ ,

$$a_f(t) \cong -\frac{\vec{E}_0}{2i\hbar} M_{fi} \left[ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] \quad (27)$$



- a) A probabilidade de transição  $i \rightarrow f$

$$P_{i \rightarrow f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} |a_f(t)|^2 d\omega \quad (28)$$

$$P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{\vec{E}_0^2 \pi}{2\hbar^2} M_{fi}^2 [\delta(\omega_{fi} + \omega) + \delta(\omega_{fi} - \omega)] \quad (29)$$

- b) Assim a perda da energia de radiação é dada por:

$$-E_{rad}(\omega) = \sum_i \sum_f \hbar \omega_{fi} P_{i \rightarrow f}(\omega) \rho_i, \quad (30)$$

$$-E_{rad}(\omega) = \frac{\pi \vec{E}_0^2}{2\hbar} \sum_{if} \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) |M_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad (31)$$

As grandezas experimentais são definidas através dos valores médios (Teorema dos Valores Médios) da variável dinâmica (comum de uma variável discreta), então a fração das duas probabilidades  $\rho_i$  e  $\rho_f$  na Eq. (32):

$$\frac{\rho_i}{\rho_f} = e^{-\frac{\hbar \omega_{fi}}{k_B T}} \quad (32)$$

$$-E_{rad}(\omega) = \frac{\pi \vec{E}_0^2}{2\hbar} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{fi}}{k_B T}}\right) \sum_{if} \rho_i |M_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (33)$$

- c) Define-se o coeficiente de absorção,

$$A(\omega) = -\frac{E_{rad}(\omega)}{\frac{c}{8\pi} n \vec{E}_0^2} \quad (34)$$

sendo  $n$  o índice de refração,

$$A(\omega) = \frac{4\pi^2}{c\hbar n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{fi}}{k_B T}}\right) \sum_{if} \rho_i |M_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

$$A(\omega) = \frac{4\pi^2}{c\hbar n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{fi}}{k_B T}}\right) I(\omega) \quad (35)$$

O espectro  $A(\omega)$  Eq. (7) é função da função de correlação temporal do dipolo do sistema  $C^{\text{in}}(t)$ , no infravermelho longínquo, através da intensidade espectral  $I(\omega)$ ,

$$I(\omega) = \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad (36)$$

$I(\omega)$  a intensidade espectral,  $\rho_i$  a probabilidade,  $\vec{\epsilon}$  vetor de polarização,  $\vec{\mu}$  vetor momento de dipolo induzido,  $i$  e  $f$  funções de onda dos estados de transição inicial e final da intensidade, com a Transformada de Fourier Inversa no termo  $\delta(\omega_{fi} - \omega)$ :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} dt, \quad (37)$$

com  $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ ;  $f$  e  $i$  são as funções de onda de transição da intensidade,

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 e^{\frac{iE_f t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} \quad (38)$$

Fazendo uso das propriedades das funções de onda, hermitiana e completa,

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_i \rho_i |\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}(0) \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}(t) | i \rangle| e^{\frac{iE_f t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} \quad (39)$$

sendo

$$\rho_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}; \quad e^{\frac{iE_f t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_i t}{\hbar}} : \text{Parte temporal da função de onda.}$$

e somando sobre  $i$ :

$$\Rightarrow I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}(0) \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt; \quad \vec{\epsilon} \cdot \vec{\epsilon} = \epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2 = 1, \quad (40)$$

O vetor polarizabilidade como é vetor unitario, na média é 1/3, então  $\epsilon_x^2 = 1/3$  em cada dimensão, então a Intensidade Espectral  $I(\omega)$  é definida por,

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi 3} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (41)$$

$I(\omega)$  na Eq. (35), o coeficiente de absorção  $A(\omega)$  fica:

$$A(\omega) = \frac{4\pi^2}{3c\hbar n} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_f}{k_B T}}\right) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (42)$$

sendo a transformação de Fourier para obter a intensidade:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C^{\text{in}}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (43)$$

demonstrando-se a dependência do coeficiente de absorção  $A(\omega)$  da função de correlação temporal para o momento de dipolo, FCT  $C^{\text{in}}(t)$ :

$$C^{\text{in}}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \vec{\mu}_{ij}(0) \cdot \vec{\mu}_{kl}(t) \rangle. \quad (44)$$

$\vec{\mu}$  é o momento de dipolo total induzido;  $i, j, k, l$ -ésima das  $N$  moléculas do sistema e  $\langle \dots \rangle$  denota a média canônica do sistema em equilíbrio.

Birnbaum et al. [5] usando dados experimentais fizeram uma expressão empírica, a Eq. (45), para extrapolar aproximadamente a absorção a temperaturas intermediárias. Os dados da intensidade espectral podem ser ajustados (o ajuste está dentro do error experimental) por esta expressão:

$$I(\omega) = A (\lambda_1 + \lambda_2 x + \lambda_3 x^2) e^{(-\lambda_4 x - \lambda_5 x^2)}, \quad (45)$$

onde  $A = 4 \times 10^{-38} J_s$  e  $x = \omega/400 \text{ cm}^{-1}$ .

Aplicando-se o teorema de Wiener-Khintchine da densidade espectral inversa (a transformação de Fourier inversa) obtém-se a função de correlação temporal  $C^{\text{in}}(t)$ ,

$$C^{\text{in}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

onde  $I(\omega)$  é a intensidade do espectro. Quando  $t = 0$  define-se o zero-ésimo momento espectral  $M_0$ ,

$$\implies C^{\text{in}}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = M_0 \quad (46)$$

## 2.4 O VETOR MOMENTO DE DIPOLO INDUZIDO $\vec{\mu}$

Em sistemas composto por moléculas não polares, o momento de dipolo (tensor de primeira ordem) é de caráter induzido, adquirido nas interações intermoleculares. Os momentos de dipolo são importantes em química para uma melhor compreensão da natureza das forças intermoleculares.

Através da teoria de perturbação linear dependente do tempo [28] pode-se descrever a absorção de radiação eletromagnética pela função de correlação temporal  $C^{in}(t)$  do momento de dipolo  $\vec{\mu}_{ij}$ . Para uma dada configuração do metano líquido, o sistema momento de dipolo é expressado como a soma de dipolos pares induzidos,

$$C^{in}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \vec{\mu}_{ij}(0) \cdot \vec{\mu}_{kl}(t) \rangle \quad (47)$$

onde  $C^{in}(t)$  é a função de correlação temporal para o momento de dipolo induzido total, em nosso estudo conhecida também como a função de correlação temporal espectral por estar diretamente relacionada ao espectro, a FCT  $C^{in}(t)$  dá a dependência do tempo do espectro no infravermelho longínquo experimental;  $\vec{\mu}_{ij}$  é o momento de dipolo induzido na molécula  $i$  pela molécula  $j$  no tempo zero correlacionado ao momento de dipolo induzido na molécula  $k$  pela molécula  $l$ , para as dadas configurações do metano líquido; os índices  $i$ -,  $j$ -,  $k$ - e  $l$ -ésima são das  $N$  moléculas do sistema e  $\langle \dots \rangle$  denota a média canônica do conjunto em equilíbrio.

Na bibliografia existem trabalhos que aplicaram a aproximação de expansão de multipolos a espécies no estado líquido como  $N_2$  [43], [44]; OCS [32], [29];  $CS_2$  [45], [42], [39], [46];  $CCl_4$  [47];  $CF_4$  [7], [5]. Para o cálculo dos momentos de dipolo induzidos aplica-se, no presente trabalho, a aproximação do modelo da

expansão de multipolos [48]-[55]. A energia de indução está associada com as forças intermoleculares atrativas. O hamiltoniano, quando as moléculas encontram-se num campo elétrico, consiste do hamiltoniano de moléculas livres  $H^{(0)}$  e do hamiltoniano da perturbação  $H' = V$  que descreve a energia de interação de uma distribuição de cargas fixas com um campo elétrico externo,

$$H' = V = \sum_j e_j \phi_{ij}(r_{ij})$$

$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}}$  pode ser expandida numa série de Taylor ao redor da origem 0, onde encontra-se a molécula  $i$ ,

$$H' = V = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} e_j (\nabla_j)^n \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (48)$$

onde  $\frac{1}{r_{ij}}$  é a inversa da separação intermolecular em  $\vec{r}_{ij}$ , na  $j$ -ésima carga  $e_j$  da molécula. Desenvolvendo a expressão da Eq. (48),

$$V = \sum_j e_j \left[ \phi_0 + \frac{\partial \phi}{\partial \vec{r}_\alpha} \vec{r}_{j\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \vec{r}_\alpha \partial \vec{r}_\beta} \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \phi}{\partial \vec{r}_\alpha \partial \vec{r}_\beta \partial \vec{r}_\gamma} \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 \phi}{\partial \vec{r}_\alpha \partial \vec{r}_\beta \partial \vec{r}_\gamma \partial \vec{r}_\epsilon} \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} \vec{r}_{j\epsilon} + \dots \right] \quad (49)$$

fazendo,

$$\begin{aligned} q &= \sum_j e_j & \phi_0 \\ \mu &= \sum_j e_j \vec{r}_{j\alpha} & F_\alpha = - \left( \frac{\partial \phi}{\partial \vec{r}_\alpha} \right) \\ Q_{\alpha\beta} &= \sum_j e_j \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} & F_{\alpha\beta} = - \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \vec{r}_\alpha \partial \vec{r}_\beta} \right) \end{aligned} \quad (50)$$

$$R_{\alpha\beta\gamma} = \sum_j e_j \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} \quad F_{\alpha\beta\gamma} = - \left( \frac{\partial^3 \phi}{\partial \vec{r}_\alpha \partial \vec{r}_\beta \partial \vec{r}_\gamma} \right)$$

$$S_{\alpha\beta\gamma\epsilon} = \sum_j e_j \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} \vec{r}_{j\epsilon} \quad F_{\alpha\beta\gamma\epsilon} = - \left( \frac{\partial^4 \phi}{\partial \vec{r}_\alpha \partial \vec{r}_\beta \partial \vec{r}_\gamma \partial \vec{r}_\epsilon} \right)$$

$\implies$  Eq. (49) fica:

$$V' = q\phi_0 - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{2} Q_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{6} R_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{24} S_{\alpha\beta\gamma\epsilon} F_{\alpha\beta\gamma\epsilon} - \dots \quad (51)$$

e introduzindo tensores:

- o tensor quadrupolo,

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3Q_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2} \sum_j e_j (3\vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} - \vec{r}_j^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (52)$$

- o tensor octopolo,

$$\begin{aligned} \Omega_{\alpha\beta\gamma} &= \frac{1}{2} \{5R_{\alpha\beta\gamma} - R_{\alpha\beta} (R_\gamma \delta_{\alpha\beta} + R_\alpha \delta_{\beta\gamma} + R_\beta \delta_{\gamma\alpha})\} \\ \Omega_{\alpha\beta\gamma} &= \frac{1}{2} \sum_j e_j \{5\vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} - \vec{r}_j^2 (\vec{r}_{j\gamma} \delta_{\alpha\beta} + \vec{r}_{j\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \vec{r}_{j\beta} \delta_{\gamma\alpha})\} \end{aligned} \quad (53)$$

- o tensor hexadecapolo,

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta\gamma\epsilon} &= \frac{1}{8} \{35S_{\alpha\beta\gamma\epsilon} - 5S_{\alpha\beta} (S_{\gamma\epsilon} \delta_{\alpha\beta} + S_{\epsilon\alpha} \delta_{\beta\gamma} + S_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} + S_{\beta\gamma} \delta_{\gamma\epsilon} + S_{\beta\epsilon} \delta_{\alpha\gamma} \\ &\quad + S_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\epsilon}) + S_{\alpha\beta\gamma\epsilon} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\epsilon} + \delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\gamma})\} \\ \Phi_{\alpha\beta\gamma\epsilon} &= \frac{1}{8} \sum_j e_j \{35\vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} \vec{r}_{j\epsilon} - 5\vec{r}_j^2 (\vec{r}_{j\gamma} \vec{r}_{j\epsilon} \delta_{\alpha\beta} + \vec{r}_{j\epsilon} \vec{r}_{j\alpha} \delta_{\beta\gamma} + \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\beta} \delta_{\gamma\epsilon} \\ &\quad + \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\gamma} \delta_{\alpha\epsilon} + \vec{r}_{j\beta} \vec{r}_{j\epsilon} \delta_{\alpha\gamma} + \vec{r}_{j\alpha} \vec{r}_{j\gamma} \delta_{\beta\epsilon}) + \vec{r}_j^4 (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\epsilon} + \delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\gamma})\} \end{aligned} \quad (54)$$

a Eq. (51) fica,

$$V' = q\phi - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{15} \Omega_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} - \frac{1}{105} \Phi_{\alpha\beta\gamma\epsilon} F_{\alpha\beta\gamma\epsilon} - \dots \quad (55)$$

onde aqui, como no que segue, os índices gregos representam as coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , das propriedades tensoriais moleculares  $\mathbf{A}$ ,  $\Omega$ ,  $\Phi$  e  $O^l$ . A energia de interação da molécula  $\Delta W$  com o campo elétrico pode ser calculada pela teoria de perturbação,

$$\begin{aligned} \Delta W = & \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | H' | \psi_i \rangle^2}{W^{(0)} - W^{(i)}} \\ & + \sum_{\substack{i \neq n \\ j \neq n}} \frac{\langle \psi_0 | H' | \psi_i \rangle \langle \psi_i | H' | \psi_j \rangle \langle \psi_j | H' | \psi_0 \rangle}{(W^{(0)} - W^{(i)})(W^{(0)} - W^{(j)})} \\ & - \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_0 | H' | \psi_i \rangle^2 \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle}{(W^{(0)} - W^{(i)})^2} + \dots \end{aligned} \quad (56)$$

onde  $W^{(0)}$  e  $W^{(i)}$  são as energias não perturbadas dos estados fundamental e  $i$ -ésimo. Esta energia pode ser representada como uma série de potências em  $F_\alpha$ ,  $F_{\alpha\beta}$ , etc.:

$$\begin{aligned} \Delta W = & q\phi - \mu_\alpha^{(0)} F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\epsilon} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\epsilon \\ & - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(0)} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta\gamma\epsilon} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\epsilon} - \dots \end{aligned} \quad (57)$$

onde  $\mu^{(0)}$  e  $\Theta^{(0)}$  são os momentos de dipolo e quadrupolo permanentes da molécula.

$$\alpha_{\alpha\beta} = 2 \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | \mu_\alpha | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \mu_\beta | \psi_0 \rangle}{(W^{(i)} - W^{(0)})}, \quad (58)$$



$$\mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma} = 2 \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_0 | \mu_\alpha | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \Theta_{\beta\gamma} | \psi_0 \rangle}{(W^{(i)} - W^{(0)})}, \quad (59)$$

$$\mathbf{C}_{\alpha\beta\gamma\epsilon} = \frac{2}{3} \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_0 | \Theta_{\alpha\beta} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \Theta_{\gamma\epsilon} | \psi_0 \rangle}{(W^{(i)} - W^{(0)})}, \quad (60)$$

$\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $\mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\mathbf{C}_{\alpha\beta\gamma\epsilon}$  são os tensores de polarizabilidade.  $\alpha_{\alpha\beta}$  (tensor de segunda ordem) conhecida como polarizabilidade estática. Em campos estáticos  $\alpha_{\alpha\beta}$  é simétrica em todos os índices,  $\mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma}$  em  $\beta$  e  $\gamma$ , e  $\mathbf{C}_{\alpha\beta\gamma\epsilon}$  nos pares  $\alpha\beta$  e  $\gamma\epsilon$ . O tensor  $\mathbf{A}$  determina o dipolo induzido pelo campo gradiente e o quadrupolo induzido pelo campo uniforme.

Os momentos de dipolo e quadrupolo da molécula em um campo externo podem ser obtidos diferenciando-se a energia da Eq. (57) com respecto a  $F_\alpha$  e  $F_{\alpha\beta}$ ; se  $\Psi_0$  é a função de onda do estado fundamental perturbado,

$$\mu_\alpha = - \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial F_\alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle = - \frac{\partial}{\partial F_\alpha} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = - \frac{\partial (W^{(0)} + \Delta W^{(0)})}{\partial F_\alpha} \quad (61)$$

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^{(0)} + \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \frac{1}{3} \mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma} F_{\beta\gamma} + \dots \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{\alpha\beta} &= -3 \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial F_{\alpha\beta}} \right| \Psi_0 \right\rangle = - \frac{\partial}{\partial F_{\alpha\beta}} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \\ &= -3 \frac{\partial (W^{(0)} + \Delta W^{(0)})}{\partial F_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\Theta_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta}^{(0)} + \mathbf{A}_{\gamma\alpha\beta} F_\gamma + \mathbf{C}_{\alpha\beta\gamma\epsilon} F_{\gamma\epsilon} + \dots \quad (64)$$

Por isto **A** pode ser interpretada ou como um dipolo induzido pelo campo gradiente ou como um quadrupolo induzido pelo campo uniforme; em geral **A** depende na origem.

As interações de pares de moléculas  $\mu_{ij}$  ocorrem através de um dado mecanismo de indução, para o metano  $\text{CH}_4$  na fase líquida propôs-se mecanismos de indução de primeira ordem dos dipolos, via campos elétricos e seus gradientes emanados por momentos octopolares ( $\mu^{dio}$  e  $\mu^{dgo}$  respectivamente) e hexadecapolares ( $\mu^{dih}$  e  $\mu^{dgh}$  respectivamente). O dipolo de gradiente não é zero quando uma molécula não tem centro de inversão como é o caso duma molécula tetraédrica [40], [7]. Os dipolos devidos à sobreposição eletrônica (sel) considerados são o dipolo de simetria hexadecapolar ( $\mu^{dsh}$ ) e o dipolo de simetria octopolar ( $\mu^{dso}$ ) [5], acredita-se que a sobreposição eletrônica (sel) fornece densidades espectrais a frequências altas; estes mecanismos de indução também estão ilustrados na Tabela 2 da próxima seção.

O número de constantes independentes, encontram-se listados na Tabela 1 [55], necessários para descrever a energia de interação com um campo externo da Eq. (57), é determinado pela simetria da molécula. A molécula tetraédrica de metano, por sua simetria  $T_d$ , não tem momento de dipolo  $\mu^{(0)}$  nem de quadrupolo

Tabela 1: Número de constantes independentes necessários para descrever a energia de interação com um campo externo Eq (57).

Símbolo do grupo	Número de Constantes											
	$\mu_{\alpha}^{(0)}$	$\Theta_{\alpha\beta}^{(0)}$	$\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}$	$\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(0)}$	$\alpha_{\alpha\beta}^{(0)}$	$\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}$	$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(0)}$	$A_{\alpha,\beta\gamma}^{(0)}$	$B_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{(0)}$	$C_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{(0)}$	$G'_{\alpha\beta}^{(0)}$	$D'_{\alpha,\beta\gamma}^{(0)}$
$T_d$	0	0	1	1	1	1	2	1	2	2	0	0

$\Theta^{(0)}$  permanentes. O primeiro momento de multipolo na molécula de metano que não desaparece é o octopolo permanente  $\Omega^{(0)}$ , também possui o momento de hexadecapolo permanente  $\Phi^{(0)}$ . No cálculo da aproximação do modelo de expansão de multipolos são considerados os tensores de polarizabilidade seguintes:

- a) A polarizabilidade estática:  $\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta}$ , de primeira ordem, isotrópica; em geral  $\alpha$  independe da escolha da origem
- b) A polarizabilidade do dipolo-quadrupolo  $\mathbf{A}$ , que surge da distribuição tetraedral na matéria polarizável da molécula; o tensor  $\mathbf{A}$  expresso em termos de seus parâmetros,

$$\mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma} = \mathbf{A} [i_{\alpha}j_{\beta}k_{\gamma} + i_{\alpha}j_{\gamma}k_{\beta} + i_{\beta}j_{\alpha}k_{\gamma} + i_{\beta}j_{\gamma}k_{\alpha} + i_{\gamma}j_{\alpha}k_{\beta} + i_{\gamma}j_{\beta}k_{\alpha}] \quad (65)$$

onde  $i, j$  e  $k$  são vetores unitários das direções dos eixos de um cubo que enclustra um tetraedro, cujas esquinas estão nos pontos (1,1,1), (-1,-1,1), (-1,1,-1) e (1,-1,-1).

O parâmetro:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{xyz} = \mathbf{A}_{xzy} = \mathbf{A}_{yzx} = \mathbf{A}_{yxz} = \mathbf{A}_{zxy} = \mathbf{A}_{zyx}.$$

$\mathbf{A}$  varia linearmente com sua posição. Para o tetraedro,  $\mathbf{A}$  é independente da origem. O tensor  $\mathbf{A}$  dado na Eq. (65) está com sua origem no centro do tetraedro. A polarizabilidade  $\mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma}$  é simétrica no par de sufixos  $\beta\gamma$ , é dizer,  $\mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma} = \mathbf{A}_{\alpha\gamma\beta}$  e para um tetraedro o tensor  $\mathbf{A}$  é simétrico em todos os três índices.

Para um par de moléculas colidindo, os momentos de dipolo induzido em cada molécula pelo campo elétrico fraco e não uniforme  $\vec{E}$  e o gradiente  $G$  de seu vizinho [40], pode ser expressa na forma,

$$\mu_{(ij)} = \mu^{(i)} + \mu^{(j)} = \alpha_{\alpha\beta}^{(i)} \vec{E}_{\beta}^{(i)} + \frac{1}{3} \mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} G_{\beta\gamma}^{(i)} + \alpha_{\alpha\beta}^{(j)} \vec{E}_{\beta}^{(j)} + \frac{1}{3} \mathbf{A}_{\alpha\beta\gamma}^{(j)} G_{\beta\gamma}^{(j)} \quad (66)$$

$\alpha$  e  $\mathbf{A}$  são as polarizabilidades moleculares;  $\vec{E}_\beta$  e  $G_{\alpha\beta}$  são o campo elétrico e o campo gradiente no centro da molécula e para um tetraedro pode ser aproximado por aqueles devido aos momentos octopolares e hexadecapolares e os gradientes respectivos de seu vizinho:

$$\vec{E}_\beta^{(j)} = \frac{1}{15} \mathbf{T}_{\beta\gamma\delta\epsilon} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^{(i)} - \frac{1}{105} \mathbf{T}_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^{(i)} \quad (67)$$

$$\vec{E}_\beta^{(i)} = \frac{1}{15} \mathbf{T}_{\beta\gamma\delta\epsilon} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^{(j)} + \frac{1}{105} \mathbf{T}_{\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^{(j)} \quad (68)$$

$$G_{\alpha\beta}^{(j)} = \nabla_\alpha E_\beta^{(j)} = \frac{1}{15} \mathbf{T}_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^{(i)} - \frac{1}{105} \mathbf{T}_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^{(i)} \quad (69)$$

$$G_{\alpha\beta}^{(i)} = \nabla_\alpha E_\beta^{(i)} = -\frac{1}{15} \mathbf{T}_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} \Omega_{\gamma\delta\epsilon}^{(j)} - \frac{1}{105} \mathbf{T}_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\varphi} \Phi_{\gamma\delta\epsilon\varphi}^{(j)} \quad (70)$$

onde  $\mathbf{T}_{\alpha\beta\gamma\dots} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \nabla_\gamma \dots (\vec{r}^{-1})$ ,  $\nabla_\alpha = \frac{\partial}{\partial r_\alpha}$  e  $\vec{r}$  é o vetor desde o centro da molécula  $i$  até  $j$ . Substituindo as Eqs. (68) e (70) na Eq. (66) obtém-se a expressão do momento de dipolo para a molécula  $i$  [6],

$$\mu_{(i)} = \frac{1}{15} \alpha \mathbf{T}^{(4)}(\vec{r}_{ij}) : \Omega_{(j)} + \frac{1}{105} \mathbf{A} \mathbf{T}^{(5)}(\vec{r}_{ij}) :: \Phi_{(j)} \quad (71)$$

e substituindo as Eq. (67) e (69) na Eq. (66) para a molécula  $j$ ,

$$\mu_{(j)} = \frac{1}{15} \alpha \mathbf{T}^{(4)}(\vec{r}_{ij}) : \boldsymbol{\Omega}_{(i)} - \frac{1}{105} \mathbf{A} \mathbf{T}^{(5)}(\vec{r}_{ij}) :: \boldsymbol{\Phi}_{(i)} \quad (72)$$

onde  $\mu_{(i)}$  e  $\mu_{(j)}$  são os momentos de dipolo induzidos nas moléculas  $i$  e  $j$  pelos campos octopolar e hexadecapolar da outra molécula do par,  $j$  e  $i$  respectivamente;  $\alpha$  a polarizabilidade molecular de primeira ordem, é isotrópica para o grupo de ponto  $T_d$ ,  $\mathbf{A}$  a polarizabilidade do dipolo-quadrupolo;  $\boldsymbol{\Omega}$  é o tensor de simetria octopolar,  $\boldsymbol{\Phi}$  o tensor de simetria hexadecapolar,  $\vec{r}_{ij}$  o vetor intermolecular,  $\mathbf{T}^{(l)}(\vec{r})$  o tensor simétrico de  $l$ -ésimo ordem. Das Eqs. (71) e (72) agrupam-se os dipolos  $\mu_{ij}^{(l)}$  pela simetria octopolar ( $l = 3$ ) e hexadecapolar ( $l = 4$ ) [6],

$$\left( \mu_{ij}^{dio} + \mu_{ij}^{dih} \right) = \mu_{ij}^{(3)} = \frac{1}{15} \alpha \left[ \mathbf{T}^{(4)}(\vec{r}_{ij}) : \boldsymbol{\Omega}_j + \mathbf{T}^{(4)}(\vec{r}_{ij}) : \boldsymbol{\Omega}_i \right] \quad (73)$$

e

$$\left( \mu_{ij}^{dgo} + \mu_{ij}^{dgh} \right) = \mu_{ij}^{(4)} = \frac{1}{105} \mathbf{A} \left[ \mathbf{T}^{(5)}(\vec{r}_{ij}) :: \boldsymbol{\Phi}_j - \mathbf{T}^{(5)}(\vec{r}_{ij}) :: \boldsymbol{\Phi}_i \right] \quad (74)$$

Na indução por sobreposição eletrônica  $\mu_{ij}^{sel,l}$  [5], considera-se as duas simetrias octopolar ( $l = 3$ ) e hexadecapolar ( $l = 4$ ), é definido por,

$$\left( \mu_{ij}^{dso} + \mu_{ij}^{dsh} \right) = \mu_{ij}^{sel,l}(\vec{r}_{ij}) = \frac{\lambda_l}{f_l} e^{\left( \frac{-(\vec{r}_{ij}-\sigma)}{\rho_l} \right)} \vec{r}_{ij}^{l+2} \hat{\mathbf{T}}^{(l+1)}(\vec{r}_{ij}) \cdot \mathbf{O}_j^{(l)} \quad (75)$$

onde  $\cdot$  denota a contração do tensor  $l$ -vezes,  $\lambda_l$  é o grau de intensidade do dipolo por sobreposição eletrônica entre um par de moléculas em contato, é dizer, o dipolo de sobreposição eletrônica correspondente à distância  $\sigma$  na qual a interação intermolecular é zero,  $f_3 = (4320)^{-1/2}$ ,  $f_4 = (189000)^{-1/2}$ ,  $\sigma$  o diâmetro molecular efetivo,

$\rho_l$  o intervalo de sobreposição eletrônica dos dipolos,  $\vec{r}_{ij}$  o vetor distância entre as moléculas  $i$  e  $j$ ,  $l$  as contribuições de simetrias octopolar ( $l = 3$ ) e hexadecapolar ( $l = 4$ ) e  $\mathbf{O}_j^{(l)}$  contem a orientação da molécula  $j$ . Os tensores de terceira e quarta ordem  $\mathbf{O}^{(3)}$  e  $\mathbf{O}^{(4)}$  das Eqs. (76) e (77) [6] (têm as mesmas propriedades de simetria como  $\Omega$  e  $\Phi$  respectivamente), dependem da orientação da molécula tetraedral descritos pelos vetores unitarios  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  e  $\vec{k}$  para o sistema de coodenadas com a origem no carbono,

$$\mathbf{O}_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} = i_\alpha j_\beta k_\gamma + i_\alpha j_\gamma k_\beta + i_\beta j_\gamma k_\alpha + i_\beta j_\alpha k_\gamma + i_\gamma j_\alpha k_\beta + i_\gamma j_\beta k_\alpha \quad (76)$$

$$\mathbf{O}_{xyz}^{(3)} = \frac{5}{2} \sum_i e_i \langle x_i y_i z_i \rangle$$

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_{\alpha\beta\gamma\epsilon}^{(4)} = \frac{5}{2} (i_\alpha i_\beta i_\gamma i_\epsilon + j_\alpha j_\beta j_\gamma j_\epsilon + k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\epsilon) \\ - \frac{1}{2} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\epsilon} + \delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\gamma}) \end{aligned} \quad (77)$$

$$\mathbf{O}_{xxxx}^{(4)} = \frac{1}{8} \sum_i e_i \langle 35x_i^4 - 30r_i^2 x_i^2 + 3r_i^4 \rangle$$

com as normalizações  $\mathbf{O}_j^{(3)} : \mathbf{O}_j^{(3)} = 6$  e  $\mathbf{O}_j^{(4)} :: \mathbf{O}_j^{(4)} = \frac{15}{2}$ .

$\implies$  Os mecanismos de indução dos momentos de dipolo induzido octopolares e hexadecapolares com seus gradientes respectivos nas Eqs. (73) e (74) e a inclusão da indução por sobreposição eletrônica da Eq. (75)  $\mu_{ij}^{sel,l}$ ,

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^{(3)} = \frac{1}{15} \alpha \left[ \mathbf{T}^{(4)}(\vec{r}_{ij}) : \Omega_j + \mathbf{T}^{(4)}(\vec{r}_{ij}) : \Omega_i \right] + f_3 \mu_{ij}^{dso,3}(\vec{r}) \left[ \hat{\mathbf{T}}^{(4)}(\hat{r}_{ij}) : \mathbf{O}_j^{(3)} \right. \\ \left. + \hat{\mathbf{T}}^{(4)}(\hat{r}_{ij}) : \mathbf{O}_i^{(3)} \right] \end{aligned} \quad (78)$$

e

$$\mu_{ij}^{(4)} = \frac{1}{105} \mathbf{A} \left[ \mathbf{T}^{(5)}(\vec{r}_{ij}) :: \Phi_j - \mathbf{T}^{(5)}(\vec{r}_{ij}) :: \Phi_i \right]$$

$$+ f_4 \mu_{ij}^{dsh,4}(\vec{r}) \left[ \hat{\mathbf{T}}^{(5)}(\hat{r}_{ij}) :: \mathbf{O}_j^{(4)} - \hat{\mathbf{T}}^{(5)}(\hat{r}_{ij}) :: \mathbf{O}_i^{(4)} \right] \quad (79)$$

sendo  $\alpha$  a polarizabilidade molecular,  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$  o vetor intermolecular,  $\hat{\mathbf{T}}^{(l+1)}(\hat{r}_{ij}) = \vec{r}_{ij}^{l+2} \mathbf{T}^{(l+1)}(\vec{r}_{ij})$ . As quantidades  $\mathbf{\Omega}$  e  $\mathbf{\Phi}$  são os tensores octopolar e hexadecapolar respectivamente.

Os seis mecanismos de indução descritos acima, de simetrias octopolar ( $l = 3$ ) e hexadecapolar ( $l = 4$ ), foram incluídos nos cálculos dos dipolos pares induzidos  $\mu_{ij}$  na Eq. (47),

$$\mu_{ij} = \mu_{ij}^{dio} + \mu_{ij}^{dih} + \mu_{ij}^{dgo} + \mu_{ij}^{dgh} + \mu_{ij}^{dso} + \mu_{ij}^{dsh}$$

onde  $\mu_{ij}^{di(l)}$  são os dipolos induzidos,  $\mu_{ij}^{dg(l)}$  os dipolos de gradientes induzidos,  $\mu_{ij}^{ds(l)}$  os dipolos induzidos pelos efeitos de sobreposição eletrônica (sel).

Então a FCT  $C^{in}(t)$  da Eq. (47) e o coeficiente de absorção da Eq. (7) são o resultado de 36 contribuições, serão visto na próxima seção, representadas pelas 6 autofunções de correlação temporais (A-FCTs) para os mecanismos de indução iguais e 30 diferentes funções de correlação cruzadas (15 FCT-Cs são iguais às outras 15 funções reversas, serão visto na seção 4) entre os dipolos induzidos de mecanismos de indução diferentes. As FCTs espectrais  $C^{in}(t)$  e coletivas  $C^{tot}(t)$ , e os espectros de absorção simulados serão apresentados na seção 4.

## 2.5 AS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS, FCTs $C^{\text{tot}}(t)$ , DA FCT TOTAL $C^{\text{in}}(t)$

A função de correlação temporal do momento de dipolo total induzido ou espectral FCT  $C^{\text{in}}(t)$ , Eq. (47), divide-se em FCTs coletivas de caráter induzido multipolar; são seis os mecanismos de indução descritos na Seção 2.4, que estão ilustrados na Tabela 2. Através das interações de pares moleculares, cada molécula interage (com um mecanismo) com seu par (outras moléculas) com cada um dos seis mecanismos de indução dos momentos de multipolo ou seja aplicando os seis mecanismos da Tabela 2 na Eq. (80) obtém-se os 36 mecanismos de indução diferentes, que formam a função de correlação temporal espectral  $C^{\text{in}}(t)$ , Eq. (81); estes mecanismos são suas 36 componentes coletivas FCTs  $C^{\text{tot}}(t)$ .

Tabela 2: Mecanismos de indução.

<b>Mecanismos</b>			
$n^\circ$	$m$	$n^\circ$	$n$
1	dio	1	dio
2	dih	2	dih
3	dgo	3	dgo
4	dgh	4	dgh
5	dso	5	dso
6	dsh	6	dsh

As funções coletivas da FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  estão agrupados em funções de auto-correlação temporal (A-FCTs  $C^{\text{tot}}(t)$ ) e funções de correlação temporal cruzadas (FCT-Cs  $C^{\text{tot}}(t)$ ).

$$C^{\text{in}}(t) = \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 {}^{mn} C^{\text{tot}}(t) \quad (80)$$



$$\begin{aligned}
C^{in}(t) = & dghdgh C^{tot}(t) + dghdgo C^{tot}(t) + dghdih C^{tot}(t) + dghdsh C^{tot}(t) \\
& + dghdio C^{tot}(t) + dghdso C^{tot}(t) + dgodgh C^{tot}(t) + dgodgo C^{tot}(t) \\
& + dgodih C^{tot}(t) + dgodsh C^{tot}(t) + dgodio C^{tot}(t) + dgodso C^{tot}(t) \\
& + dihdgh C^{tot}(t) + dihdgo C^{tot}(t) + dihdih C^{tot}(t) + dihdsh C^{tot}(t) \\
& + dihdio C^{tot}(t) + dihdso C^{tot}(t) + dshdgh C^{tot}(t) + dshdgo C^{tot}(t) \\
& + dshdih C^{tot}(t) + dshdsh C^{tot}(t) + dshdio C^{tot}(t) + dshdso C^{tot}(t) \\
& + diodgh C^{tot}(t) + diodgo C^{tot}(t) + diodih C^{tot}(t) + diodsh C^{tot}(t) \\
& + diodio C^{tot}(t) + diodso C^{tot}(t) + dsodgh C^{tot}(t) + dsodgo C^{tot}(t) \\
& + dsodih C^{tot}(t) + dsodsh C^{tot}(t) + dsodio C^{tot}(t) + dsodso C^{tot}(t)
\end{aligned} \tag{81}$$

$$\implies C^{in}(t) = \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 mn C^{tot}(t) \delta_{mn} + \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 mn C^{tot}(t) (1 - \delta_{mn}) \tag{82}$$

A Eq. (82) mostra na sua primeira componente que há 6 funções de auto-correlação temporal coletivas (A-FCTs) e 30 funções de correlação temporal coletivas cruzadas (FCT-Cs) na sua segunda componente.

Na curva de uma função de correlação temporal para a discussão considere-se um tempo zero que é o valor inicial da função; um tempo curto na queda dela e uma extremidade de tempo longo quando seus valores quase são zero.

### 2.5.1 AS FUNÇÕES DE AUTO-CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS A-FCTs

As auto-funções descrevem a evolução no tempo do momento de dipolo induzido. Nas 6 A-FCTs  $C^{\text{tot}}(t)$  coletivas da FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  que interagem nos tempos  $t_i = 0$  até  $t_f = t$  com o mesmo mecanismo de indução, são deduzidas aplicando-se a Eq. (83) aos mecanismos de indução dos dipolos da Tabela 2. Estas equações encontram-se no Apêndice B.

$$C^{\text{in}}(t) = \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 {}^{mn}C^{\text{tot}}(t) \delta_{mn} \quad (83)$$

### 2.5.2 AS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS CRUZADAS COLETIVAS FCT-Cs

As 30 FCT-Cs  $C^{\text{tot}}(t)$  coletivas (15 funções e suas 15 funções reversas) componentes da FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  que correlacionam os tempos  $t_i = 0$  com  $t_f = t$  são deduzidas aplicando-se a Eq. (84) aos mecanismos da Tabela 2; estas ditas equações estão no Apêndice C.

$$C^{\text{in}}(t) = \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 {}^{mn}C^{\text{tot}}(t) (1 - \delta_{mn}) \quad (84)$$

De estas 30 funções coletivas cruzadas fizeram-se também as somas de cada uma delas (15 FCT-Cs) com sua respectiva função reversa (15 reversas) resultando 15 FCT-Cs. Ditas funções coletivas cruzadas descrevem a evolução no tempo da magnitude e a posição relativa de dois momentos de dipolo induzido promediados sobre o total de pares de moléculas na amostra.

### 2.5.3 AS 36 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAL COLETIVAS AGRUPADAS PELO MECANISMO DE INDUÇÃO

As 36 funções de correlação temporais que descrevem cada um dos 36 mecanismos de indução do modelo, das quais duas auto-funções de maior contribuição foram consideradas em trabalhos experimentais [3], [2], como serão visto nos resultados obtidos nesse projeto, são os dipolos induzidos octopolar  $^{diodio}C^{tot}(t)$  e hexadecapolar  $^{dihdih}C^{tot}(t)$  (positivas), não tem sido consideradas nesta seção; as 34 funções restantes foram agrupadas em 8 mecanismos de indução mostrados na Tabela 3, onde pode observar-se as funções de correlação temporal pertencentes a cada grupo.

O grupo 'gradiente' (grad) tem em comum os dipolos gradiente octopolar ou hexadecapolar; o grupo 'hexadecapolar-gradiente' mistura do dipolo induzido hexadecapolar com os dipolos gradiente octopolar ou hexadecapolar; o grupo 'hexadecapolar-sel' mistura do dipolo induzido hexadecapolar com os dipolos de sobreposição eletrônica o dipolo sel de simetria octopolar e o dipolo sel de simetria hexadecapolar; o grupo 'octopolar-gradiente' combinação do dipolo induzido octopolar com os dipolos de gradiente octopolar ou hexadecapolar; o grupo 'octopolar-hexadecapolar' combinação dos dipolos induzidos octopolar e hexadecapolar; o grupo 'octopolar-sel' mistura do dipolo induzido octopolar com os dipolos de sobreposição eletrônica o dipolo sel de simetria octopolar e o dipolo sel de simetria hexadecapolar; o grupo 'sel' de sobreposição eletrônica com dois mecanismos de indução auto do dipolo sel de simetria hexadecapolar (dsh) e a do dipolo sel de simetria octopolar (dso), o mecanismo cruzado entre eles (dshdso) e o reverso (dsodsh); o grupo 'sel-grad' onde encontram-se os dipolos de sobreposição eletrônica misturados com os dipolos gradientes seja octopolar ou hexadecapolar.

Tabela 3: Os mecanismos de interação agrupados.

FCT	Mecanismos de indução
<b>Gradiente (grad)</b> $dghdghC^{tot}(t)$ $dghdgoC^{tot}(t)$ $dgodghC^{tot}(t)$ $dgodgoC^{tot}(t)$	auto-função dipolo gradiente hexadecapolar dipolo gradiente hexadecapolar com dipolo gradiente octopolar dipolo gradiente octopolar com dipolo gradiente hexadecapolar auto-função dipolo gradiente octopolar
<b>Hexadecapolar-grad</b> $dihdgoC^{tot}(t)$ $dgodihC^{tot}(t)$ $dihdghC^{tot}(t)$ $dghdihC^{tot}(t)$	dipolo induzido hexadecapolar com dipolo gradiente octopolar dipolo gradiente octopolar com dipolo induzido hexadecapolar dipolo induzido hexadecapolar com dipolo gradiente hexadecapolar dipolo gradiente hexadecapolar com dipolo induzido hexadecapolar
<b>Hexadecapolar-sel</b> $dihdsoC^{tot}(t)$ $dsodihC^{tot}(t)$ $dihdshC^{tot}(t)$ $dshdihC^{tot}(t)$	dipolo induzido hexadecapolar com dipolo sel de simetria octopolar dipolo sel de simetria octopolar com dipolo induzido hexadecapolar dipolo induzido hexadecapolar com dipolo sel de simetria hexadecapolar dipolo sel de simetria hexadecapolar com dipolo induzido hexadecapolar
<b>Octopolar-grad</b> $diodgoC^{tot}(t)$ $dgodioC^{tot}(t)$ $diodghC^{tot}(t)$ $dghdioC^{tot}(t)$	dipolo induzido octopolar com dipolo de gradiente octopolar dipolo de gradiente octopolar com dipolo induzido octopolar dipolo induzido octopolar com dipolo gradiente hexadecapolar dipolo gradiente hexadecapolar com dipolo induzido octopolar
<b>Octop.-hexadecap.</b> $diodihC^{tot}(t)$ $dihdioC^{tot}(t)$	dipolo induzido octopolar com dipolo induzido hexadecapolar dipolo induzido hexadecapolar com dipolo induzido octopolar
<b>Octopolar-sel</b> $diodsoC^{tot}(t)$ $dsodioC^{tot}(t)$ $diodshC^{tot}(t)$ $dshdioC^{tot}(t)$	dipolo induzido octopolar com dipolo sel de simetria octopolar dipolo sel de simetria octopolar com dipolo induzido octopolar dipolo induzido octopolar com dipolo sel de simetria hexadecapolar dipolo sel de simetria hexadecapolar com dipolo induzido octopolar
<b>Sel</b> $dshdsoC^{tot}(t)$ $dsodshC^{tot}(t)$ $dshdshC^{tot}(t)$ $dsodsoC^{tot}(t)$	dipolo sel de simetria hexadecapolar com dipolo sel de simetria octopolar dipolo sel de simetria octopolar com dipolo sel de simetria hexadecapolar auto-função dipolo sel de simetria hexadecapolar auto-função dipolo sel de simetria octopolar
<b>Sel-grad</b> $dshdgoC^{tot}(t)$ $dgodshC^{tot}(t)$ $dshdghC^{tot}(t)$ $dghdshC^{tot}(t)$ $dsodgoC^{tot}(t)$ $dgodsoC^{tot}(t)$ $dsodghC^{tot}(t)$ $dghdsoC^{tot}(t)$	dipolo sel de simetria hexadecapolar com dipolo gradiente octopolar dipolo gradiente octopolar com dipolo sel de simetria hexadecapolar dipolo sel de simetria hexadecapolar com dipolo gradiente hexadecapolar dipolo gradiente hexadecapolar com dipolo sel de simetria hexadecapolar dipolo sel de simetria octopolar com dipolo gradiente octopolar dipolo gradiente octopolar com dipolo sel de simetria octopolar dipolo sel de simetria octopolar com dipolo gradiente hexadecapolar dipolo gradiente hexadecapolar com dipolo sel de simetria octopolar

## 2.6 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS DE MUITOS CORPOS $C_{n\text{-corpos}}(t)$

$$C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{kl}(t) \rangle \quad (85)$$

A FCT é a média do produto contraído da propriedade par de  $\mu_{ij}$  induzida pela partícula  $j$  na partícula  $i$  em tempo zero com  $\mu_{kl}$  indução na partícula  $k$  devido à interação com  $l$  no tempo  $t$ . Os índices  $i$ ,  $j$ ,  $k$  e  $l$  são definidos pela Eq. (85). A decomposição de cada uma das 36 funções de correlação temporal coletivas FCTs  $C^{tot}(t)$  (as A-FCTs e as FCT-Cs), da Eq. (81) da Seção 2.5, dependendo das combinações de índices iguais  $i$ ,  $j$ ,  $k$  e  $l$ , podem ser divididas em seus termos de 2-, 3- e 4-corpos, sendo duas FCTs de 2-corpos, quatro FCTs de 3-corpos e uma FCT de 4-corpos. As condições dos índices das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos, estão indicado na Tabela 4. As funções de correlação temporais de 2-, 3- e 4-corpos [39]:

$$C_{2a}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{ij}(t) \rangle \quad (86)$$

$$C_{2b}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{ji}(t) \rangle \quad (87)$$

$$C_{3a}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{l \neq i,j}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{il}(t) \rangle \quad (88)$$

$$C_{3b}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i,j}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{ki}(t) \rangle \quad (89)$$

$$C_{3c}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i,j}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{kj}(t) \rangle \quad (90)$$

$$C_{3d}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{l \neq i,j}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{jl}(t) \rangle \quad (91)$$

$$C_4(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i,j}^N \sum_{l \neq i,j,k}^N \langle \mu_{ij}(0) \cdot \mu_{kl}(t) \rangle \quad (92)$$

Tabela 4: A notação dos índices que representam às moléculas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos [39].

<b>FCT</b>	<b>Condições para os índices</b>
$C_{2a}(t)$	$j \neq i; k = i; l = j$
$C_{2b}(t)$	$j \neq i; k = j; l = i$
$C_{3a}(t)$	$j \neq i; k = i; l \neq i, j$
$C_{3b}(t)$	$j \neq i; k \neq i, j; l = i$
$C_{3c}(t)$	$j \neq i; k \neq i, j; l = j$
$C_{3d}(t)$	$j \neq i; k = j; l \neq i, j$
$C_4(t)$	$j \neq i; k \neq i, j; l \neq i, j, k$

Ao efetuar-se a soma destes termos de 2-, 3- e 4-corpos se produz o efeito de cancelamento nas respectivas FCT coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  e na FCT total ou espectral  $C^{\text{in}}(t)$  [39].

Nas Figuras 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 [39], [42] ilustram-se os dipolos induzidos pelas interações por pares de moléculas para as espécies do sistema, representadas nas FCTs de  $n$ -corpos ( $n = 2$ -,  $3$ - e  $4$ -corpos) definidas nas Eqs. (86)-(92). As setas sólidas representam o dipolo induzido no tempo zero, as setas de traços o dipolo no tempo  $t$  e as setas ondeadas o mecanismo de interação particular considerado no modelo.

Como pode-se observar das Figuras 2 a 8, e a definição dos índices na Tabela 4, das funções  $C_{nx}(t)$  o primeiro sufixo indica o número de moléculas envolvidas nas FCTs  $C_{2x}(t)$ ,  $C_{3x}(t)$ ,  $C_{4x}(t)$ , com  $n = 2$ -,  $3$ -,  $4$ -corpos e o segundo sufixo o tipo de correlação das moléculas  $x = a, b, c, d$ . Quando o segundo sufixo é a letra  $a$  indica a FCT na qual o momento de dipolo da molécula  $i$  no tempo zero está correlacionada ao momento de dipolo da mesma molécula  $i$  no tempo  $t$ ; quando o segundo sufixo é a letra  $b$ ,  $c$  ou  $d$  designa uma FCT na qual o momento de dipolo da molécula  $i$  no tempo zero está correlacionada com o dipolo de outra molécula  $j$ ,  $k$  ou  $l$  no tempo  $t$ ; no caso da letra  $b$  as duas moléculas cujos momentos de dipolo estão correlacionadas interagem diretamente enquanto que no caso das letras  $c$  e  $d$  as duas moléculas cujos momentos de dipolo estão correlacionadas interagem via outra molécula.

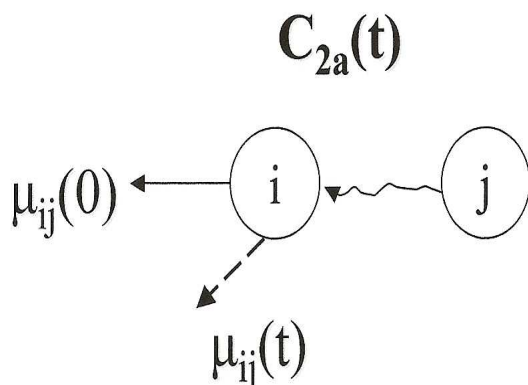


Figura 2: FCT  $C_{2a}(t)$ , de 2-corpos: Mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $i$  pela molécula  $j$ .

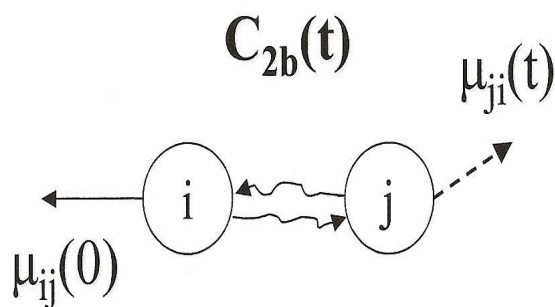


Figura 3: FCT  $C_{2b}(t)$ , de 2-corpos: Mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $j$  pela molécula  $i$ .

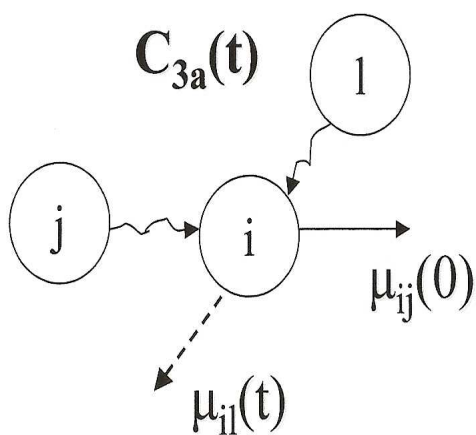


Figura 4: FCT  $C_{3a}(t)$ , mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $i$  pela molécula  $l$ .

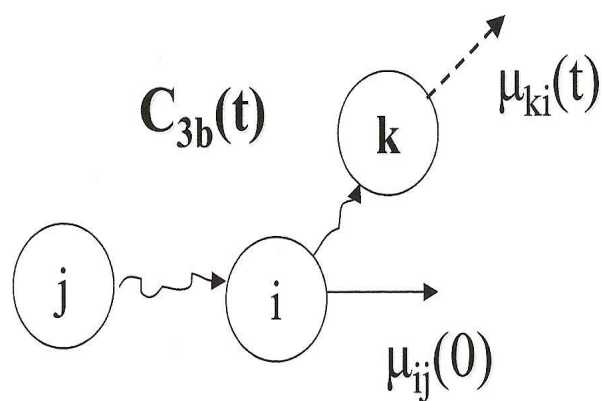


Figura 5: FCT  $C_{3b}(t)$ , mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $k$  pela molécula  $i$ .

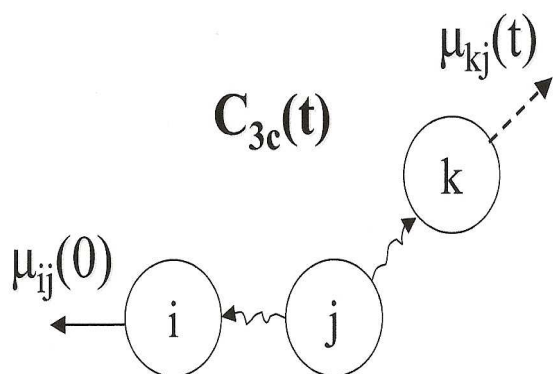


Figura 6: FCT  $C_{3c}(t)$ , mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $k$  pela molécula  $j$ .

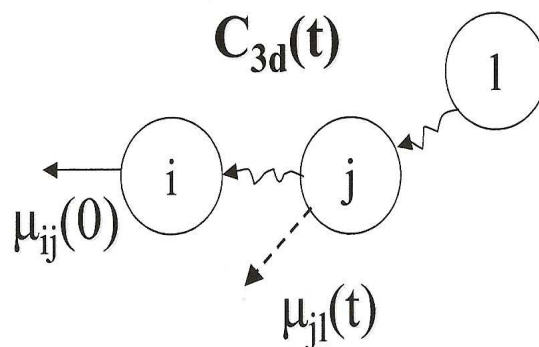


Figura 7: FCT  $C_{3d}(t)$ , mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $j$  pela molécula  $l$ .

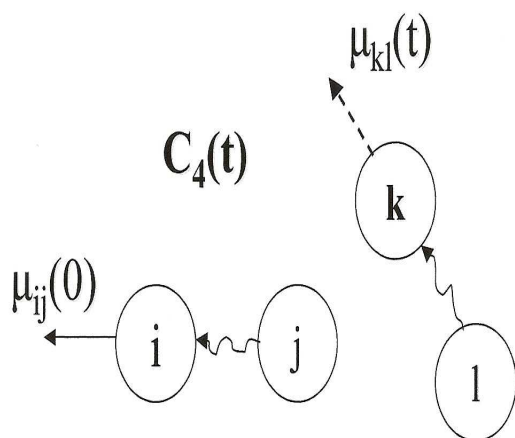


Figura 8: FCT  $C_4(t)$ , mostra no tempo  $t$  o dipolo induzido na molécula  $k$  pela molécula  $l$ .



### 3 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são as funções de correlação temporal correspondendo ao momento de dipolo total, FCT  $C^{in}(t)$  e as funções de correlação temporais para os dipolos coletivos, FCTs  $C^{tot}(t)$ . Também representam as grandezas principais desse estudo a divisão das funções coletivas em funções de correlação temporal de 2-, 3- e 4-corpos, no metano líquido. Pretende-se descrever a dependência dessas FCTs com a densidade do metano a 28,10; 27,29; 26,41; 25,34 mol/dm<sup>3</sup> e temperaturas de 91,2; 100,7; 110,7; 122,2 K respectivamente e sua comparação com os valores experimentais. Também farão-se a comparação dos coeficientes de absorção no infravermelho longínquo calculados com os espectros experimentais.

As FCTs serão utilizadas para verificar os mecanismos de indução que contribuem à FCT experimental, assim como a importância de cada um dos mecanismos e elucidar o efeito de cancelamento nessas FCTs. Assim podemos obter uma melhor compreensão dos detalhes da dinâmica dos processos do vetor dipolo-induzido por interação de pares.

## 4 RESULTADOS PARA O VETOR MOMENTO DE DIPOLO INDUZIDO $\vec{\mu}$

### 4.1 METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO

As funções de correlação temporais do momento de dipolo induzido foram avaliadas das trajetórias de configurações do metano líquido obtidos de simulações computacionais pelo método de dinâmica molecular (DM), num sistema composto por 256 moléculas de metano rígidas no ensemble microcanônico. A configuração inicial do sistema simulado foi criada colocando moléculas de metano em posições da rede cristalina cúbica de face centrada (fcc) numa caixa cúbica com as dimensões ajustadas às densidades experimentais extraídas do artigo de Birnbaum et al. [5] mostrado na Tabela 5, com condições de contorno periódicas e convenção de imagem mínima. Para forças de curto alcance aplicou-se a todas as propriedades dependentes da distância (as separações do centro de massa CM) um raio de corte esférico de metade do comprimento da caixa de simulação, a estes resultados aplicam-se correções de longo alcance. Velocidades angulares e lineares têm sido escolhidas ao azar de distribuições de Maxwell-Boltzmann correspondentes às temperaturas do artigo de Birnbaum et al. [5]. Orientações moleculares foram escolhidas randomicamente.

As equações de movimento foram integradas numericamente usando o algoritmo Gear-Nordsieck predictor-corretor quaternion de quinta ordem para os movimentos translacionais e de quarta ordem para os movimentos rotacionais, com passos de tempo de integração de  $0,75 \times 10^{-15}$  s. Cada sistema foi equilibrado durante 20000 passos de integração. Posteriormente, estenderam-se as simulações de DM

a um total de 330000 passos de tempo, subdivididas em vários blocos obtidas de configurações médias equilibradas do líquido geradas independentemente.

Tabela 5: Estados Termodinâmicos das simulações do metano ( $\text{CH}_4$ ) líquido.

Estado termodinâmico  n°	Temperatura [5] <i>Equilíbrio neste estudo</i>		$\rho$	Volume Molar
	[K]	[K]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[m <sup>3</sup> /mol]
1	91, 2	91, 2 ± 1, 9	28, 10	35, 59 × 10 <sup>-6</sup>
2	100, 7	100, 3 ± 2, 1	27, 29	36, 64 × 10 <sup>-6</sup>
3	110, 7	110, 7 ± 2, 1	26, 41	37, 86 × 10 <sup>-6</sup>
4	122, 2	122, 1 ± 2, 2	25, 34	39, 46 × 10 <sup>-6</sup>

Adota-se o modelo de metano introduzido por Murad e Gubbins [56], onde a molécula de metano é tratada rígida, na geometria tetraédrica com uma distância  $C - H$  de 1,085 Å. Cada átomo representa um centro para as interações

Tabela 6: Parâmetros da molécula de metano  $\text{CH}_4$ .

Comprimento de Ligação [8]  [Å]	Parâmetros do Potencial de Lennard-Jones LJ	
	$\epsilon$ [K]	$\sigma$ [Å]
1, 085	$C - C$ 51, 2	3, 350
	$C - H$ 21, 0	3, 082
	$H - H$ 8, 6	2, 813

do potencial intermolecular de Lennard-Jones (12/6), sem tomar em conta as interações eletrostáticas. Os parâmetros do metano para este modelo, a profundidade de energia  $\epsilon$  e o diâmetro atômico efetivo  $\sigma$  estão na Tabela 6. Este modelo tem sido um dos melhores na comparação com estudos de simulação de 13 diferentes modelos de potenciais do metano líquido [57]. No campo de forças não se incluem efeitos de polarização.

As FCTs para os dipolos induzidos foram avaliados em intervalos de tempo de  $2,25 \times 10^{-15}$  s (três pasos de tempo de integração) e estendidas até  $2,625 \times 10^{-12}$  s com uma resolução de  $3,75 \times 10^{-15}$  s. As integrações numéricas adicionais das funções de correlação temporais foram calculadas usando-se o algoritmo de Simpson e a quadratura trapezoidal. O espectro no infravermelho longínquo (IVL) é obtido da FCT total  $C^{\text{in}}(t)$  simulada usando a Eq. (7), na qual a intensidade calcula-se mediante a transformação numérica de Fourier Eq. (43) da seção 2.3.

Os valores das constantes moleculares estão mostrados na Tabela 7, são valores da fase gasosa [8], sendo  $\Omega^{(0)}$  o momento de octopolo molecular,  $\Phi^{(0)}$  o momento de hexadecapolo molecular,  $\lambda_l$  a intensidade do dipolo por sobreposição eletrônica entre um par de moléculas em contato, é dizer, o dipolo de sobreposição eletrônica correspondente à distância  $\sigma$  (o diâmetro molecular efetivo) na qual a

Tabela 7: Valores das constantes moleculares de  $\text{CH}_4$ .

<b>Simetria</b>	<b>Multipolo (<math>l</math>)</b>	$\lambda_l$	$\frac{\rho_l}{\sigma}$
		$10^{-50} [\text{Cm}^l]$	$10^{-33} [\text{Cm}]$
$l = 3$	$\Omega^{(0)}$ 6, 17	5, 99	0, 11
$l = 4$	$\Phi^{(0)}$ $-1, 03 \times 10^{-9}$	2, 16	0, 11

eletrônica correspondente à distância  $\sigma$  (o diâmetro molecular efetivo) na qual a interação intermolecular é zero,  $\rho_l$  é o intervalo da sobreposição eletrônica dos dipolos e as contribuições induzidas de simetrias octopolar e hexadecapolar são  $l = 3$  e  $l = 4$  respectivamente. As polarizabilidades: estática  $\alpha_{\alpha\beta}^{(0)}$  com o valor de  $2,59 \text{ \AA}^3$  [6] e a do dipolo-quadrupolo  $A_{\alpha\beta\gamma}^{(0)}$  com o valor de  $0,94 \times 10^{-40} \text{ m}^4$  [51], [9]. Os programas computacionais são do Grupo de Química Teórica do Instituto de Química.

## 4.2 A FCT ESPECTRAL C(t) NA TRANSFORMADA DE FOURIER

A transformada numérica de Fourier da FCT espectral C(t) produz a intensidade espectral, este dado é importante no cálculo do coeficiente de absorção, Eq. (7) da Seção 2.3. Encontra-se que no sistema com 256 moléculas, a forma da banda de absorção do metano líquido no infravermelho longínquo tem dependência da transformada numérica de Fourier, como pode-se observar nas Figuras 9-12, conforme os valores do eixo de abscissas (variável  $t$  em ps) extrapolado na FCT espectral C(t), listados na primeira coluna da Tabela 8, vão perto do número de pontos da FCT C(t) sem extrapolar, os espectros das Figuras 9-12 vão adquirindo a forma do espectro calculado sem extrapolação.

A extrapolação foi feita na FCT espectral C(t) no eixo de abscissas, onde se grafica o tempo no intervalo de 0 - 1,125 ps, com 301 pontos. Extrapolam-se para tempos maiores que o tempo final ( $t_f = 1,125$  ps) da função de correlação espectral C(t); para fazer a extrapolação nesta função de correlação, primeiro num intervalo de sua extremidade de tempo longo ajusta-se a uma função exponencial, devido a que esta função no tempo longo tem decaimento exponencial [36],

$$f(x) = b * e^{-ct}$$

Com os parâmetros obtidos  $b$  e  $c$  obtém-se a função exponencial no intervalo que se está extrapolando começando do tempo final da FCT espectral C(t), logo esta função extrapolada soma-se aos 301 pontos da função espectral.

Para aplicar a transformada numérica de Fourier TF às funções extrapoladas usa-se os intervalos em tempo e frequência que estão relacionados pela Eq. (93) [58], os valores calculados estão listados na Tabela 8,

$$n dt d\omega = 2 \pi \quad (93)$$

Tabela 8: Funções de correlação extrapoladas e os valores obtidos aplicando a Eq. (93); a última linha são dados da FCT espectral  $C(t)$  sem extrapolação.

<b>FCT extrapolada</b> $n$	$t_i \rightarrow t_f$ [ps]	$dt$ $10^{-3}$ [ps]	$d\omega$ [rad/ps]	$d\nu$ [ciclos/ps]	$d\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<b>n° de pontos no espectro</b> $\tilde{\nu}$ [0 – 600]
2667	0-10	3, 74	0, 63	0, 10	3, 34	180
2401	0-9	3, 74	0, 70	0, 11	3, 70	162
2135	0-8	3, 74	0, 78	0, 12	4, 17	145
1867	0-7	3, 74	0, 90	0, 14	4, 76	126
1335	0-5	3, 74	1, 26	0, 20	6, 66	91
1067	0-4	3, 74	1, 57	0, 25	8, 34	72
801	0-3	3, 74	2, 09	0, 33	11, 10	55
701	0-2,625	3, 74	2, 39	0, 38	12, 69	48
535	0-2	3, 74	3, 13	0, 50	16, 63	37
447	0-1,167	3, 74	3, 75	0, 60	19, 90	31
301	0-1,125	3, 74	5, 57	0, 89	29, 55	21

sendo  $n$  o número de pontos da FCT espectral  $C(t)$  com extrapolação,  $\omega$  a frequência angular,  $\nu$  a frequência e  $\tilde{\nu}$  o número de onda. Pode-se observar na Tabela 8, o número de pontos da FCT extrapolada (soma dos 301 + os pontos da extrapolação) e o  $\Delta t$  da FCT espectral  $C(t)$ , calcula-se mediante a Eq. (93) a frequência angular  $\Delta\omega$  e a partir de esta, o número de ondas por segundo  $\Delta\tilde{\nu}$ . A última linha da Tabela 8 são os dados da FCT espectral  $C(t)$  com 301 pontos sem extrapolação. O resultado da transformada numérica de Fourier aplicado nas FCTs extrapoladas é a intensidade, com este dado na Eq. (7) da Seção 2.3 obtém-se o coeficiente de absorção calculado. Na normalização do coeficiente de absorção trabalha-se no intervalo entre 0-600

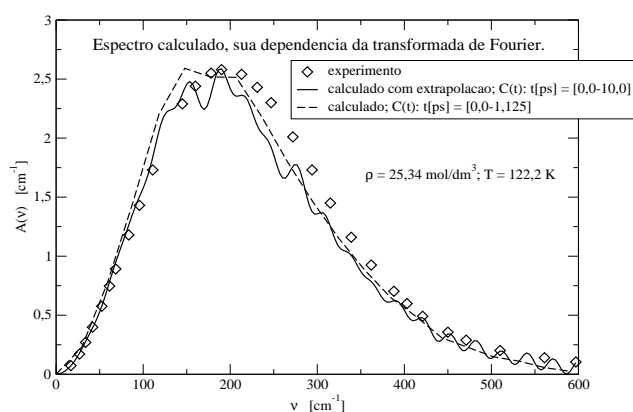


Figura 9: Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL.

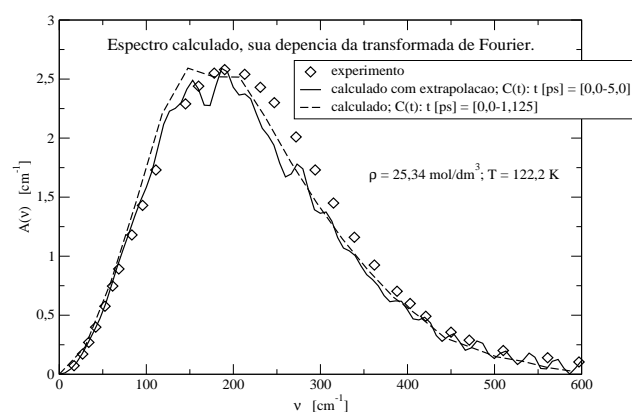


Figura 10: Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL.

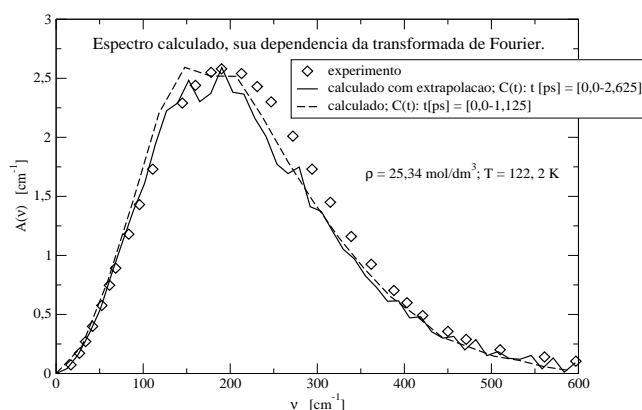


Figura 11: Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL.

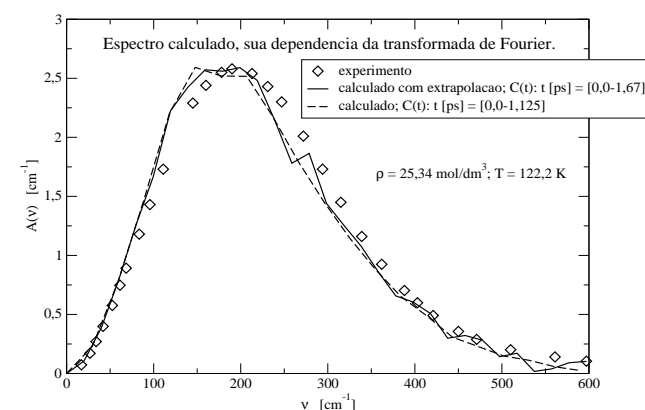


Figura 12: Forma da banda de absorção do metano líquido no IVL.

$\text{cm}^{-1}$ , normaliza-se dividindo a altura máxima do espectro experimental entre a altura medida no espectro calculado (graficados), o valor obtido e multiplicado aos valores do eixo  $y$  no intervalo de número de onda de  $0 - 600 \text{ cm}^{-1}$  do eixo  $x$ . Na Tabela 8 ilustra-se na última coluna o número de pontos nos espectros resultantes.

Por isso nesse trabalho, a seguir, devido à dependência da forma da banda de absorção com a transformada numérica de Fourier o eixo de abscissas da FCT total ou espectral  $C^{\text{in}}(t)$  vai até 2,625 ps, encontra-se mostrado na oitava linha da Tabela 8; assim conseguiu-se reproduzir o espectro experimental. Também verificou-se que os decaimentos das extremidades de tempo longo ajustam-se a uma função exponencial nos cálculos [59].



### 4.3 A FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL ESPECTRAL $C^{in}(t)$ DO METANO $CH_4$ LÍQUIDO

A absorção eletromagnética no infravermelho longínquo é descrita pela FCT total ou espectral  $C^{in}(t)$  para a variável dinâmica momento de dipolo induzido ( $\vec{\mu}$ ), sendo ela a soma de todas as funções coletivas dos 36 mecanismos de indução, cada uma das funções coletivas divide-se em suas componentes de n-corpos (2-, 3- e 4-corpos). A FCT espectral  $C^{in}(t)$  é a que está diretamente relacionada ao experimento. A partir dela obtém-se a intensidade mediante a transformação numérica de Fourier.

Estão ilustrados para os 4 estados termodinâmicos, indo da maior densidade a menor densidade e de menor temperatura a maior temperatura, nas Figuras 13, 15, 17, 19, os mecanismos de indução intermolecular mais importantes para a absorção espectral, estão descritos pelas FCTs coletivas dos dipolos induzidos octopolar (dio)  $^{diodio}C^{tot}(t)$  (função de auto-correlação coletiva positiva), hexadecapolar (dih)  $^{dihdih}C^{tot}(t)$  (função de auto-correlação coletiva positiva), nas interações do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo sel de simetria octopolar (dso)  $^{diodso}C^{tot}(t)$  e sua reversa  $^{dsodio}C^{tot}(t)$  (funções coletivas cruzadas positivas), e nas funções cruzadas negativas do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo induzido hexadecapolar (dih)  $^{diodih}C^{tot}(t)$  e sua reversa  $^{dihdio}C^{tot}(t)$ .

As magnitudes de suas amplitudes no tempo zero destas componentes maiores junto a sua respectiva função total  $C^{in}(0)$  estão ilustrados na Tabela 9, onde os valores das funções cruzadas positivas  $^{diodso}C^{tot}(0)$  sua reversa  $^{dsodio}C^{tot}(0)$  e das funções cruzadas negativas  $^{diodih}C^{tot}(0)$  sua reversa  $^{dihdio}C^{tot}(0)$  são iguais. Nas quais pode-se observar duas funções que aparecem com sinal negativo, as FCT-Cs  $^{diodih}C^{tot}(0)$  e sua reversa, ao efetuar-se a soma com as funções positivas resulta numa amplitude no tempo zero nas FCTs espectrais  $C^{in}(0)$  que vão aumentando

do estado termodinâmico de maior ao de menor densidade (exceção do estado termodinâmico 3) com a diminuição das funções negativas. Nas Figuras 13, 15, 17 e 19 ilustra-se que as funções espectrais com a evolução do tempo decaem totalmente em aproximadamente 0,25 ps nos estados termodinâmicos estudados, mostrando o efeito de cancelamento tido no tempo curto, e no tempo longo cancelamento quase total entre seus corpos de n-corpos.

Tabela 9: Os valores do tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(0)$  e suas componentes as funções coletivas  $C^{tot}(0)$  maiores nos quatro estados termodinâmicos.

<b>FCT coletiva</b>	<b>Estado termodinâmico n° 1</b> Amplitude $[D^2]$	<b>Estado termodinâmico n° 2</b> Amplitude $[D^2]$	<b>Estado termodinâmico n° 3</b> Amplitude $[D^2]$	<b>Estado termodinâmico n° 4</b> Amplitude $[D^2]$
$C^{in}(0)$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$
<b>A-FCT</b>				
$diodio C^{tot}(0)$	$1,92 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$
$dihdih C^{tot}(0)$	$9,76 \times 10^{-4}$	$9,40 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-4}$
<b>FCT-C</b>				
$diodso C^{tot}(0)$	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$
$dsodio C^{tot}(0)$	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$
$diodih C^{tot}(0)$	$-6,28 \times 10^{-4}$	$-6,17 \times 10^{-4}$	$-5,79 \times 10^{-4}$	$-5,45 \times 10^{-4}$
$dihdio C^{tot}(0)$	$-6,28 \times 10^{-4}$	$-6,17 \times 10^{-4}$	$-5,79 \times 10^{-4}$	$-5,45 \times 10^{-4}$

Este efeito pode observar-se nas Figuras 14, 16, 18 e 20, os espectros componentes negativos diminuem indo de maior a menor densidade. Também mostra-se os coeficientes de absorção totais simulados comparados com seus espectros componentes principais respectivos correspondentes a cada uma das FCTs dos mecanismos de indução principais, ilustra-se a forma da banda espectral dependente da frequência

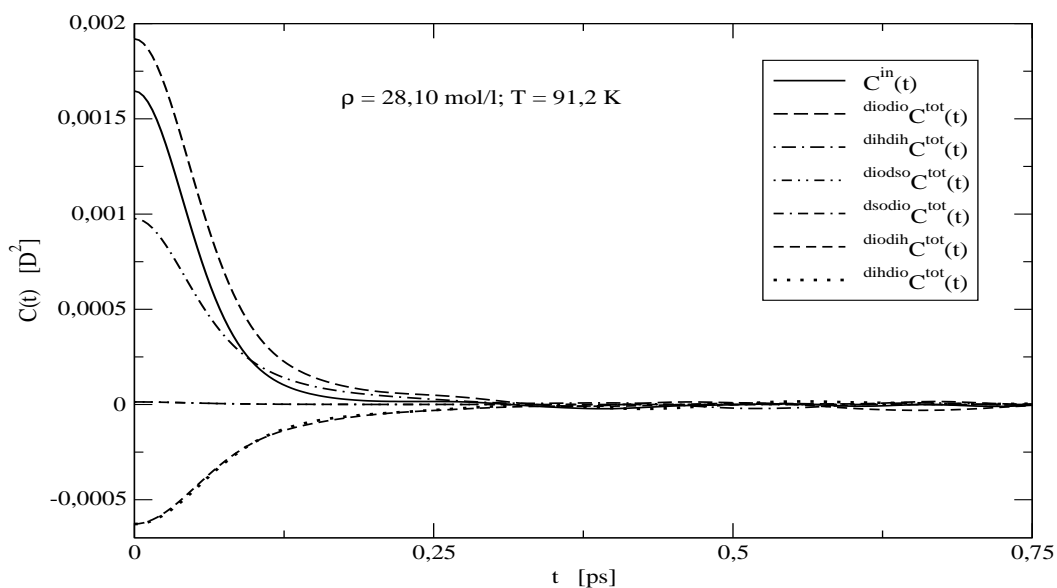


Figura 13: A função de correlação temporal espectral FCT  $C^{\text{in}}(t)$  e as funções coletivas maiores.

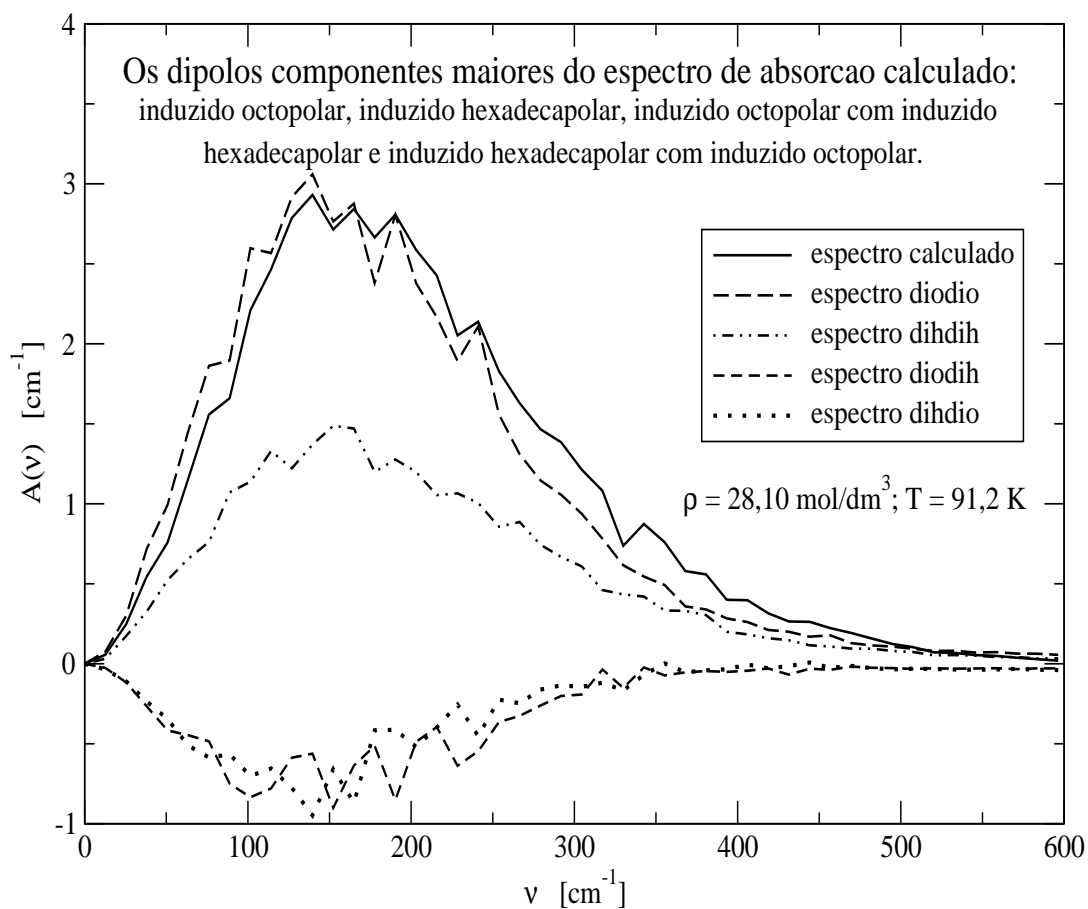


Figura 14: O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores.

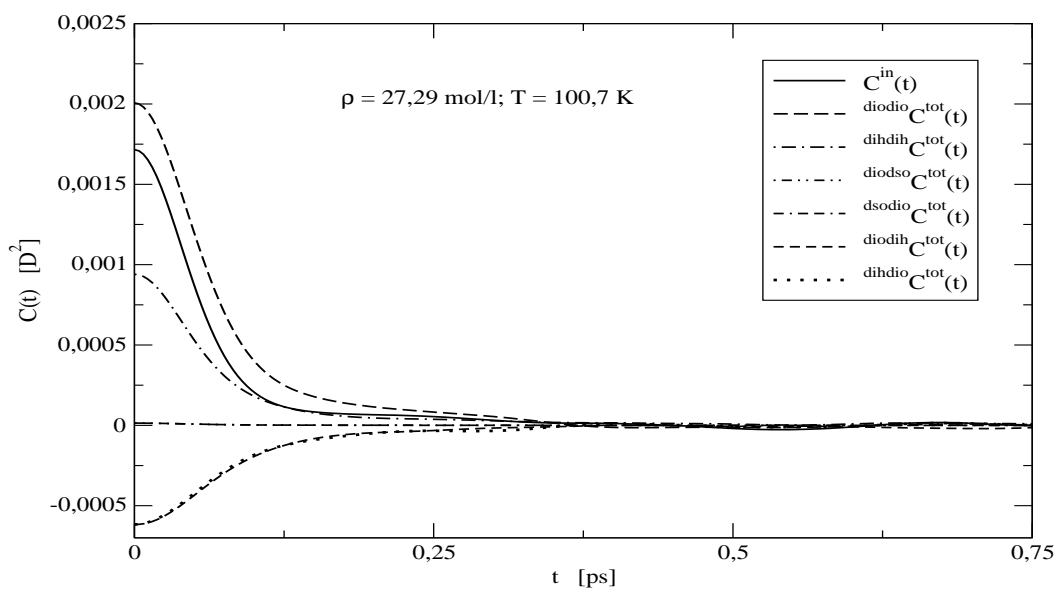


Figura 15: A função de correlação temporal espectral FCT  $C^{in}(t)$  e as funções coletivas maiores.

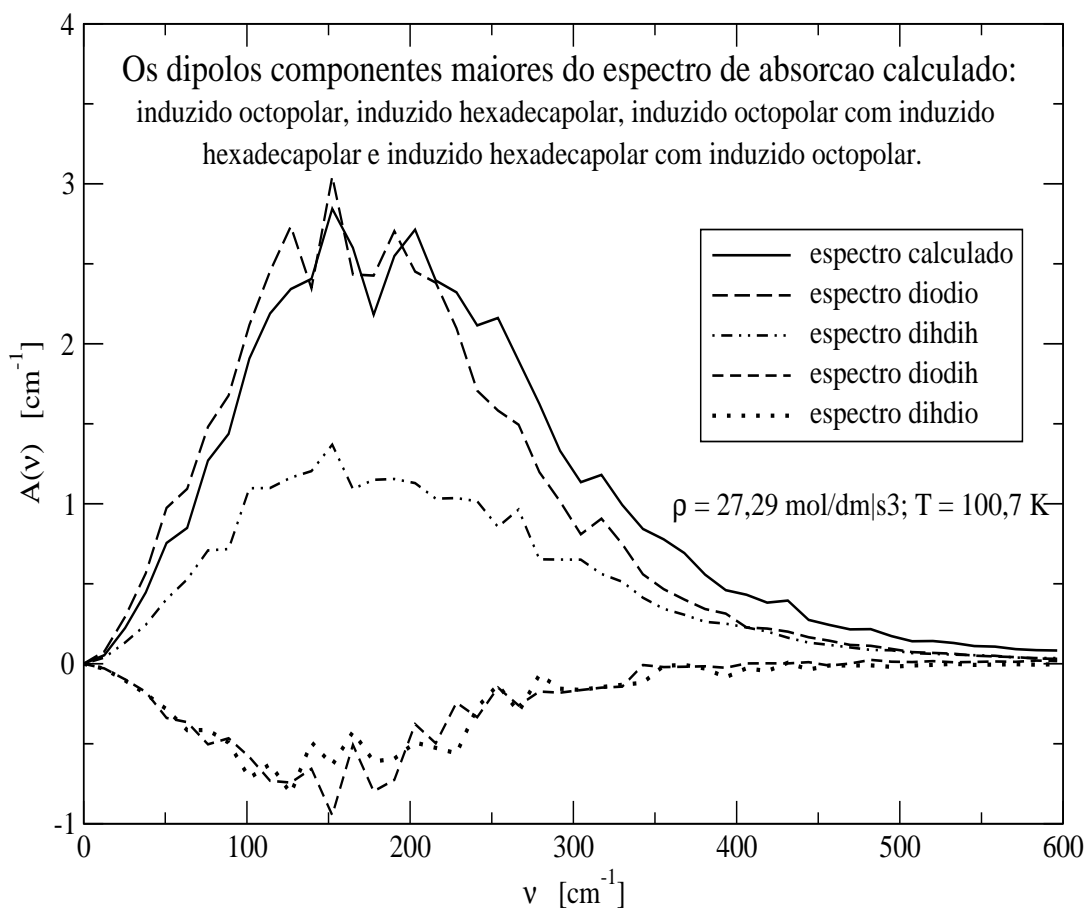


Figura 16: O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores.

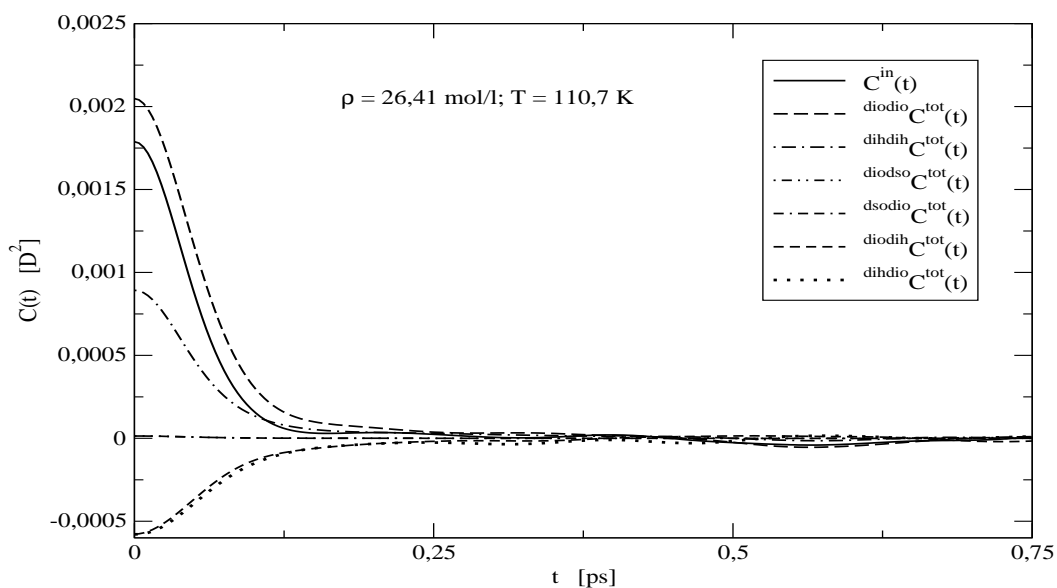


Figura 17: A função de correlação temporal espectral FCT  $C^{in}(t)$  e as funções coletivas maiores.

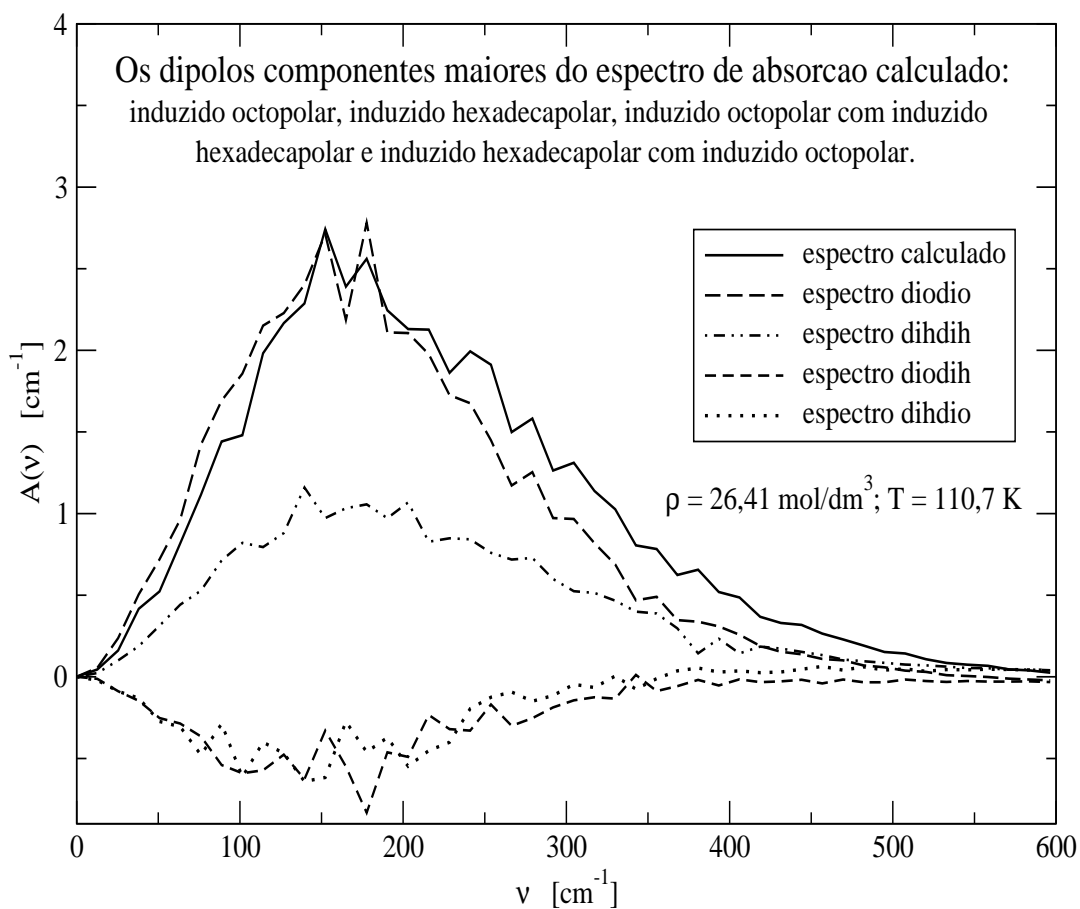


Figura 18: O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores.

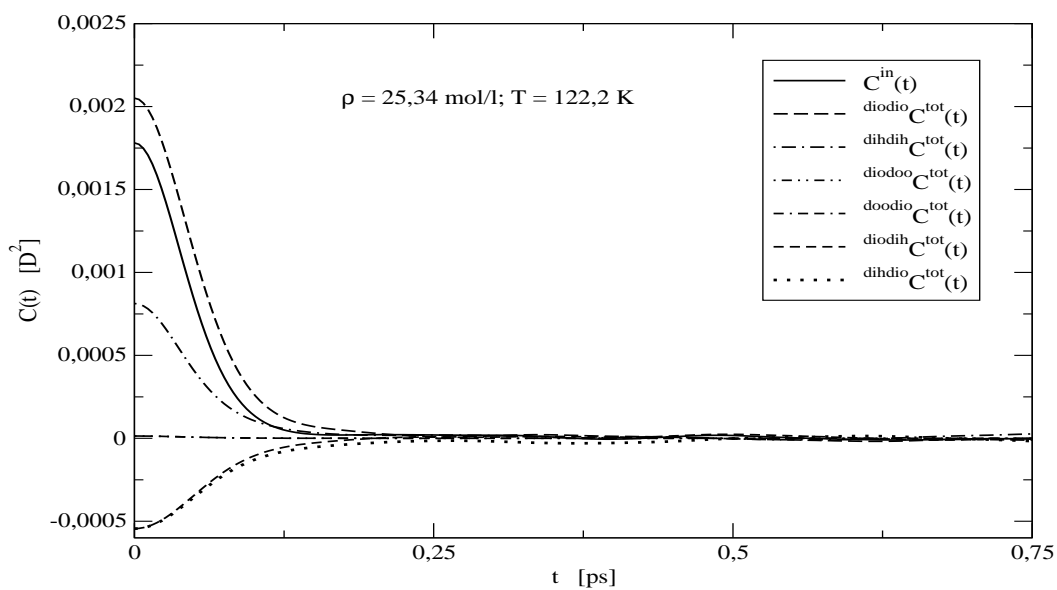


Figura 19: A função de correlação temporal espectral FCT  $C^{in}(t)$  e as funções coletivas maiores.

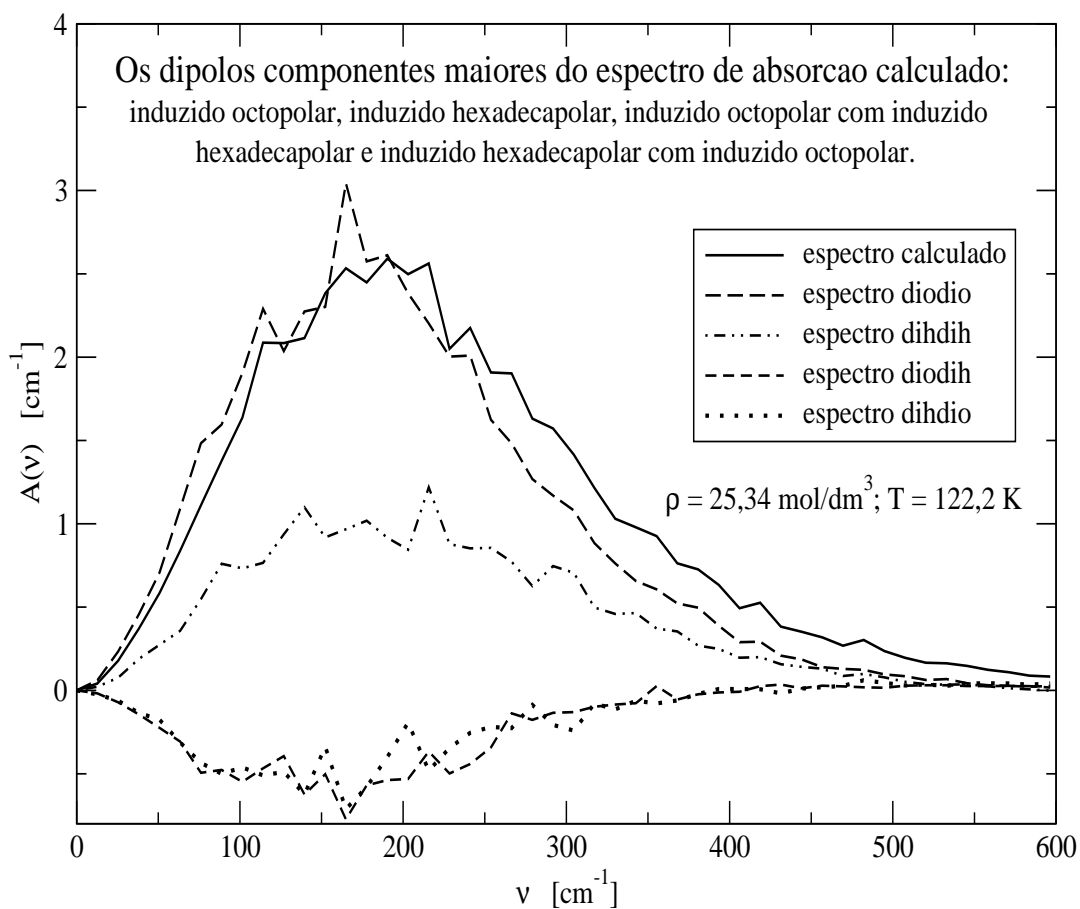


Figura 20: O espectro de absorção simulado e seus contribuintes maiores.

( $\nu$ ), intensidade e seu máximo no número de onda ( $\tilde{\nu}$ ). Estes valores estão em relação às funções de correlação temporal componentes maiores da qual provêm, Eq. (7) da Seção 2.3.

Na Tabela 10 compara-se os valores de  $\tilde{\nu}_{max}$  (número de onda no eixo de abscissas) do máximo da intensidade e  $\tilde{\nu}$  (no eixo de abscissas) da largura da banda  $fwhm$  entre os espectros experimentais e os mecanismos de indução maiores para cada um dos estados termodinâmicos. Nesta tabela os mecanismos de indução principais estão representados por  $oo$ ,  $hh$  (autos, positivos),  $oh$  e  $ho$  (cruzados, negativos) significando induções octopolar com octopolar, hexadecapolar com hexadecapolar, octopolar com hexadecapolar e sua reversa hexadecapolar com octopolar respectivamente. Estes mecanismos de indução foram normalizados à mesma altura do coeficiente de absorção experimental respectivo; nos mecanismos de indução cruzados  $oh$  e  $ho$ , os sinais de suas FCTs  $^{diodih}C^{tot}(t)$ ,  $^{diodih}C^{tot}(t)$  foi mudado a fim de representar-a no lado positivo do eixo de ordenadas. Para obter os valores da Tabela 10 fizeram-se as medições nas Figuras 21, 22, 23, 24 para o estado termodinâmico 1; nas Figuras 25, 26, 27, 28 para o estado termodinâmico 2; nas Figuras 29, 30, 31, 32 para o estado termodinâmico 3; e nas Figuras 33, 34, 35, 36 para o estado termodinâmico 4; assim na intensidade máxima dos espectros, traçaram-se as alturas e onde estas curtam o eixo  $x$  mediram-se as magnitudes dos números de ondas  $\tilde{\nu}_{max}$ ; na metade desta altura traçou-se uma horizontal, quando alcança a banda (passando do máximo dela), à direita da figura traça-se uma vertical e onde curta o eixo  $x$  obtém-se o valor do número de onda do largo da banda espectral  $fwhm$ .

Dos valores dos simulados mecanismos de indução maiores, observa-se que conforme aumenta a temperatura e diminui a densidade indo do estado termodinâmico 1 ao estado termodinâmico 4, não há um comportamento monotónico nos valores dos números de onda na intensidade máxima  $\tilde{\nu}_{max}$  e da largura da banda  $fwhm$ . Os mecanismos de indução  $hh$  e  $oo$  têm os valores maiores, mas sempre me-

Tabela 10: Comparação dos espectros experimentais e os simulados dos mecanismos de indução maiores normalizados à mesma altura do coeficiente de absorção experimental, nos quatro estados termodinâmicos do metano líquido.

Estado termodinâmico n°	Experimento	Simulado			
		oo	hh	oh	ho
1	$\rho = 28, 10 \text{ mol/l}; T = 91, 2 \text{ K}$				
$A_{max}(\tilde{\nu}) [cm^{-1}]$	2, 93				
$\tilde{\nu}_{max} [cm^{-1}]$	179, 0	140, 0	153, 0	153, 0	139, 0
fwhm $[cm^{-1}]$	312, 0	256, 0	282, 0	248, 0	208, 0
2	$\rho = 27, 29 \text{ mol/l}; T = 100, 7 \text{ K}$				
$A_{max}(\tilde{\nu}) [cm^{-1}]$	2, 84				
$\tilde{\nu}_{max} [cm^{-1}]$	182, 0	153, 0	152, 0	152, 0	126, 0
fwhm $[cm^{-1}]$	317, 0	265, 0	280, 0	201, 0	236, 0
3	$\rho = 26, 41 \text{ mol/l}; T = 110, 7 \text{ K}$				
$A_{max}(\tilde{\nu}) [cm^{-1}]$	2, 74				
$\tilde{\nu}_{max} [cm^{-1}]$	187, 0	178, 0	140, 0	178, 0	140, 0
fwhm $[cm^{-1}]$	318, 0	258, 0	298, 0	207, 0	234, 0
4	$\rho = 25, 34 \text{ mol/l}; T = 122, 2 \text{ K}$				
$A_{max}(\tilde{\nu}) [cm^{-1}]$	2,59				
$\tilde{\nu}_{max} [cm^{-1}]$	191, 0	166, 0	216, 0	165, 0	165, 0
fwhm $[cm^{-1}]$	329, 0	262, 0	311, 0	248, 0	228, 0

nores que os valores experimentais ajustados. Os mecanismos de indução dos dipolos cruzados *oh* e *ho* têm os menores valores, pode ser também observado nas mencionadas figuras comparados aos espectros experimentais ajustados para cada um dos estados termodinâmicos.



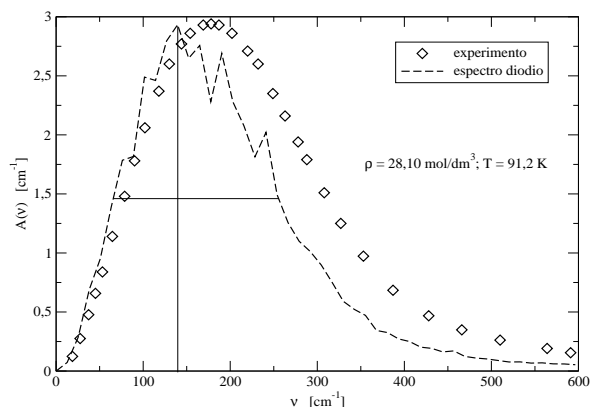


Figura 21: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude.

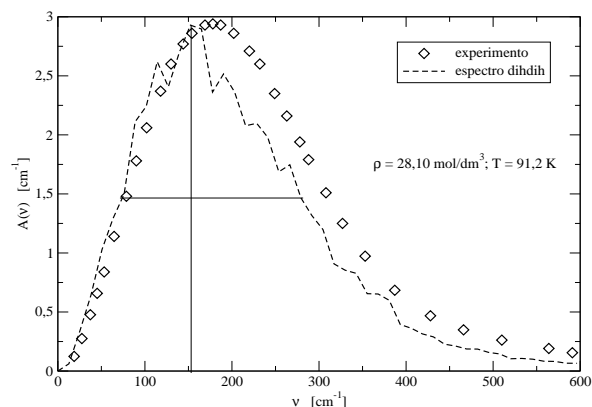


Figura 22: Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude.

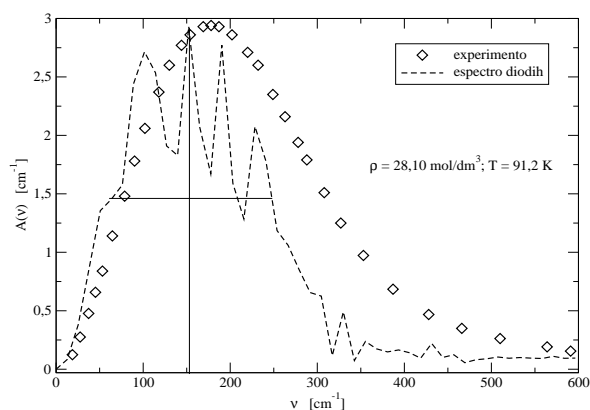


Figura 23: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude.

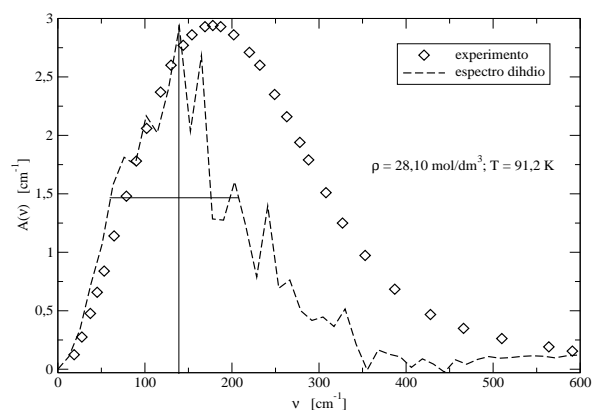


Figura 24: Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude.

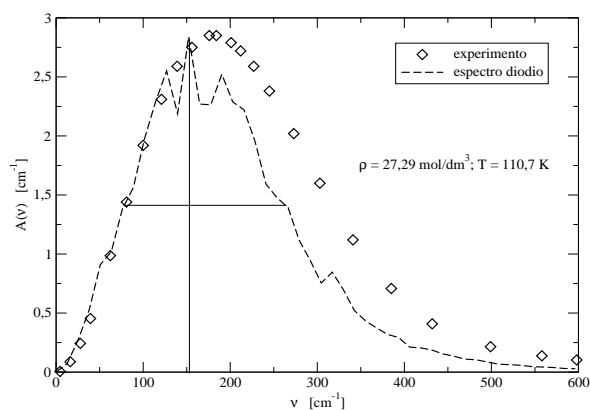


Figura 25: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude.

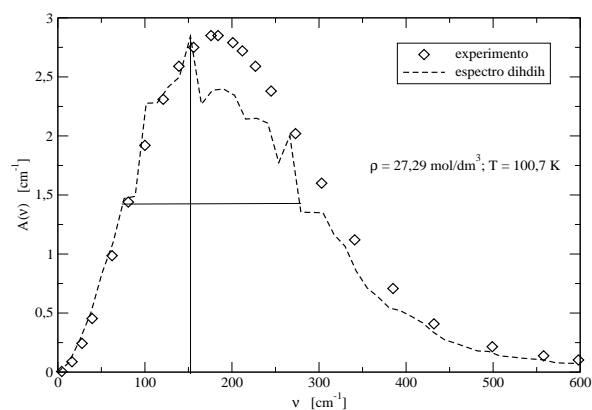


Figura 26: Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude.

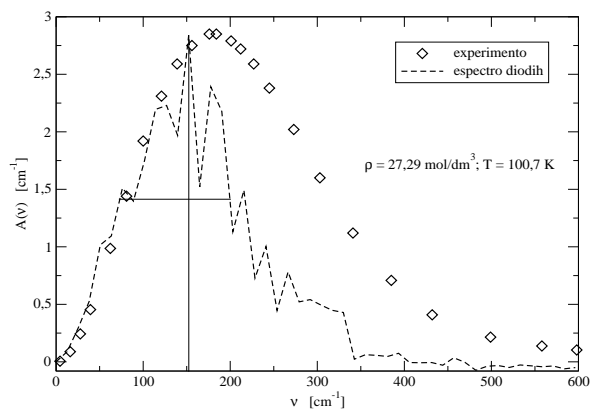


Figura 27: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude.

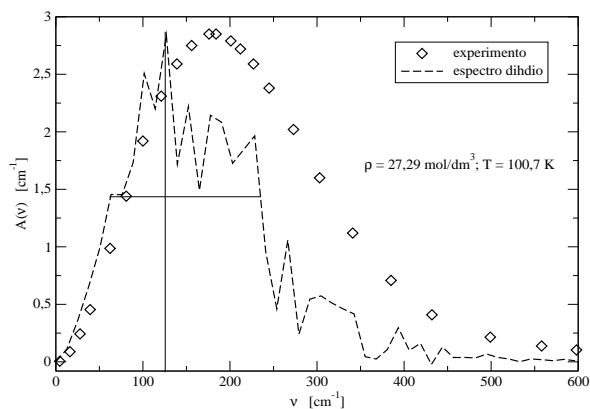


Figura 28: Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude.

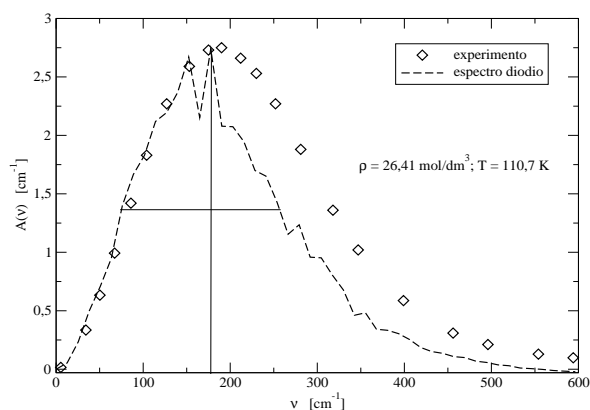


Figura 29: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude.

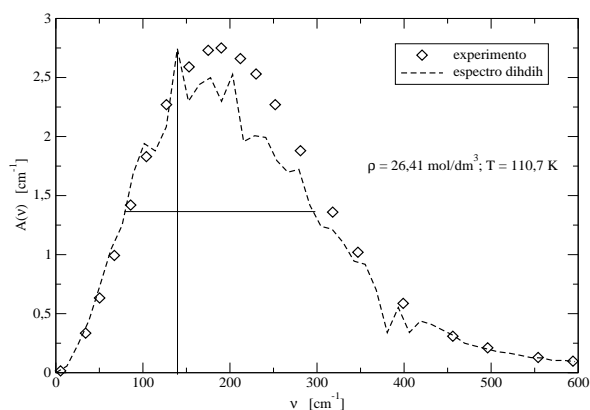


Figura 30: Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude.

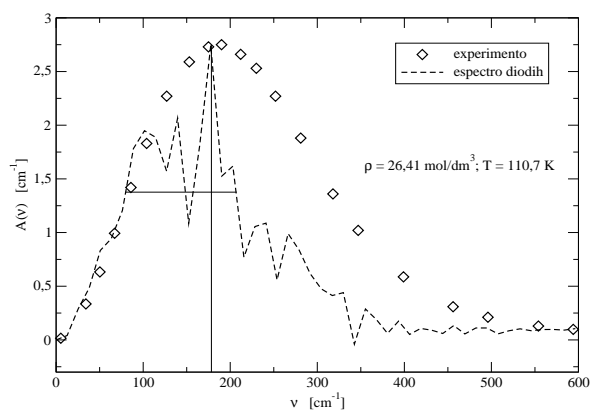


Figura 31: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude.

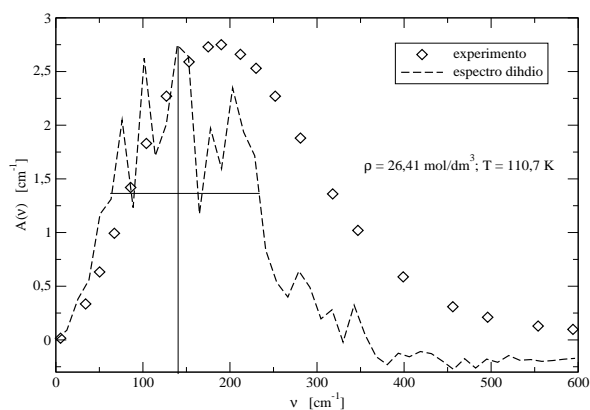


Figura 32: Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude.

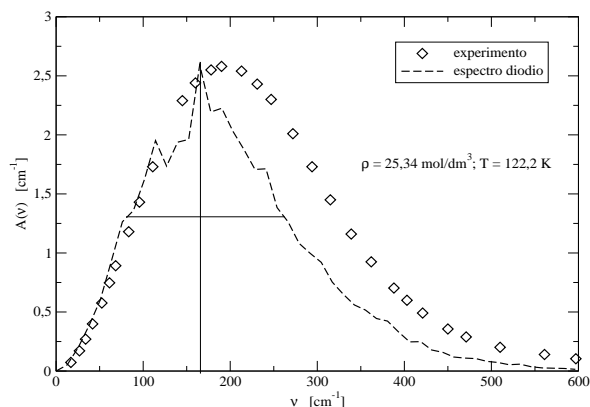


Figura 33: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oo), normalizados à mesma amplitude.

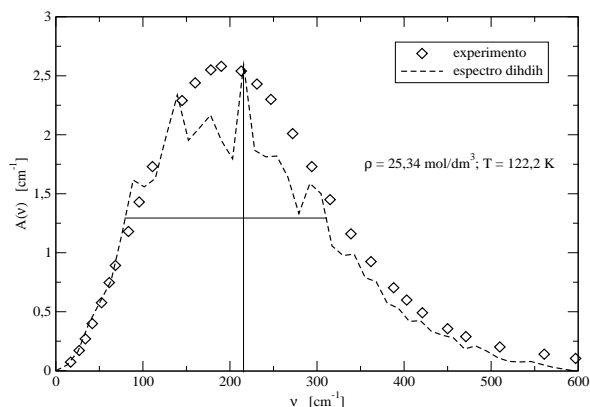


Figura 34: Comparação entre os espectros experimental e simulado (hh), normalizados à mesma amplitude.

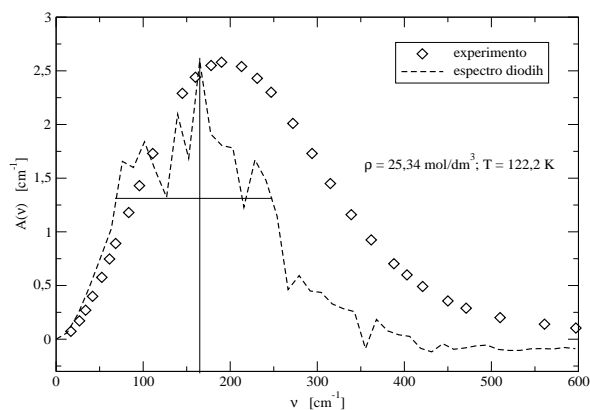


Figura 35: Comparação entre os espectros experimental e simulado (oh), normalizados à mesma amplitude.

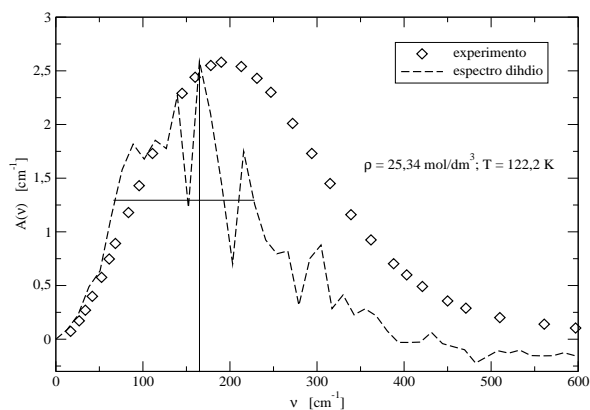


Figura 36: Comparação entre os espectros experimental e simulado (ho), normalizados à mesma amplitude.

No Apêndice D são mostrados também os espectros dos 36 mecanismos de indução simulados para o metano líquido nos 4 estados termodinâmicos, nas Figuras 391-426, 427-462, 463-498 e 499-534 onde pode-se observar as magnitudes dos espectros componentes do espectro de absorção total  $A(\tilde{\nu})$  simulado no infravermelho longínquo (IVL) no metano líquido.

#### 4.4 AS FUNÇÕES COLETIVAS DOS DIPOLOS INDUZIDOS

As amplitudes do tempo zero da FCT espectral  $C^{in}(0)$  e de seus 36 mecanismos de indução, as 36 FCTs coletivas  $C^{tot}(0)$  são mostrados na Tabela 11 para os 4 estados termodinâmicos. Na Tabela 11, cada estado termodinâmico estão dividido em seis blocos de acordo com os tipos de mecanismos dos dipolos que interagem; as magnitudes das FCTs coletivas indicam que a A-FCT para o dipolo induzido octopolar  $diodioC^{tot}(0)$  (positiva, erro  $\pm 0,1e-3 D^2$ ), a A-FCT para o dipolo induzido hexadecapolar  $dihdihC^{tot}(0)$  (positiva, erro  $\pm 0,1e-4 D^2$ ) e as FCT-Cs do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar  $dihdioC^{tot}(0)$  e sua reversa  $diodihC^{tot}(0)$  (negativas de igual valor, erro  $\pm 0,1e-4 D^2$ ) são as dominantes no metano líquido porque têm as contribuições maiores positivas e negativas respectivamente, ilustrados no terceiro e quinto bloco com seus subtotais, também encontram-se na Tabela 9 da Seção 4.3, onde foram estudadas.

Na Tabela 12 pode observar-se, que nas 30 FCTs coletivas cruzadas  $C^{tot}(0)$  os valores das amplitudes no tempo zero são iguais nas FCT-Cs na interação de dois dipolos e sua inversa dando um total de 15 valores diferentes nas FCT-Cs dos dipolos; também pode-se observar que a maior contribuição positiva para a FCT total espectral  $C^{in}(0)$  é a  $diodsoC^{tot}(0)$  igual a sua reversa  $dsodioC^{tot}(0)$  de valores crescentes do estado termodinâmico 1 ao 3 diminuindo seu valor no estado termodinâmico 4. Sendo a maior contribuição negativa  $dihdioC^{tot}(0)$  igual a sua reversa  $diodihC^{tot}(0)$  de valores decrescentes do estado termodinâmico 1 ao 4.

Os valores das amplitudes no tempo zero das 6 A-FCTs, para cada estado termodinâmico,  $dghdghC^{tot}(0)$ ,  $dgodgoC^{tot}(0)$ ,  $dihdihC^{tot}(0)$ ,  $dshdshC^{tot}(0)$ ,  $diodioC^{tot}(0)$  e  $dsodsoC^{tot}(0)$  que estão compiladas na Tabela 13 todas têm valores diferentes entre elas e também diferentes das FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ . As magnitudes das am-

Tabela 11: Os valores do tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(0)$  e suas componentes as funções coletivas  $C^{tot}(0)$  nos 4 estados termodinâmicos.

<b>FCT coletiva</b>	<b>Estado termodinâmico n° 1</b> Amplitude $[D^2]$	<b>Estado termodinâmico n° 2</b> Amplitude $[D^2]$	<b>Estado termodinâmico n° 3</b> Amplitude $[D^2]$	<b>Estado termodinâmico n° 4</b> Amplitude $[D^2]$
$C^{in}(0)$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$
$dghdghC^{tot}(0)$	$9,23 \times 10^{-7}$	$8,64 \times 10^{-7}$	$8,21 \times 10^{-7}$	$7,48 \times 10^{-7}$
$dghdgoC^{tot}(0)$	$-1,51 \times 10^{-7}$	$-1,55 \times 10^{-7}$	$-1,34 \times 10^{-7}$	$-1,40 \times 10^{-7}$
$dghdihC^{tot}(0)$	$-2,03 \times 10^{-6}$	$-1,33 \times 10^{-6}$	$-1,98 \times 10^{-6}$	$-1,49 \times 10^{-6}$
$dghdshC^{tot}(0)$	$1,49 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-8}$	$1,45 \times 10^{-8}$	$1,13 \times 10^{-8}$
$dghdioC^{tot}(0)$	$1,71 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
$dghdsoC^{tot}(0)$	$1,81 \times 10^{-8}$	$7,90 \times 10^{-9}$	$1,50 \times 10^{-8}$	$1,39 \times 10^{-8}$
<i>Soma parcial</i>	$4,91 \times 10^{-7}$	$-3,99 \times 10^{-7}$	$-5,88 \times 10^{-9}$	$3,66 \times 10^{-7}$
$dgodghC^{tot}(0)$	$-1,51 \times 10^{-7}$	$-1,55 \times 10^{-7}$	$-1,34 \times 10^{-7}$	$-1,40 \times 10^{-7}$
$dgodgoC^{tot}(0)$	$1,10 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$9,89 \times 10^{-7}$	$9,28 \times 10^{-7}$
$dgodihC^{tot}(0)$	$-1,53 \times 10^{-6}$	$-2,12 \times 10^{-6}$	$-1,73 \times 10^{-6}$	$-1,46 \times 10^{-6}$
$dgodshC^{tot}(0)$	$7,66 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$8,87 \times 10^{-9}$	$6,83 \times 10^{-9}$
$dgodioC^{tot}(0)$	$-2,88 \times 10^{-6}$	$-3,48 \times 10^{-6}$	$-3,69 \times 10^{-6}$	$-3,47 \times 10^{-6}$
$dgodsoC^{tot}(0)$	$-4,16 \times 10^{-8}$	$-4,40 \times 10^{-8}$	$-4,41 \times 10^{-8}$	$-4,16 \times 10^{-8}$
<i>Soma parcial</i>	$-3,50 \times 10^{-6}$	$-4,74 \times 10^{-6}$	$-4,60 \times 10^{-6}$	$-4,17 \times 10^{-6}$
$dihdghC^{tot}(0)$	$-2,03 \times 10^{-6}$	$-1,33 \times 10^{-6}$	$-1,98 \times 10^{-6}$	$-1,49 \times 10^{-6}$
$dihdgoC^{tot}(0)$	$-1,53 \times 10^{-6}$	$-2,12 \times 10^{-6}$	$-1,73 \times 10^{-6}$	$-1,46 \times 10^{-6}$
$dihdihC^{tot}(0)$	$9,76 \times 10^{-4}$	$9,40 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-4}$
$dihdshC^{tot}(0)$	$-5,68 \times 10^{-6}$	$-5,43 \times 10^{-6}$	$-5,10 \times 10^{-6}$	$-4,59 \times 10^{-6}$
$dihdioC^{tot}(0)$	$-6,28 \times 10^{-4}$	$-6,17 \times 10^{-4}$	$-5,79 \times 10^{-4}$	$-5,45 \times 10^{-4}$
$dihdsoC^{tot}(0)$	$-5,62 \times 10^{-6}$	$-5,44 \times 10^{-6}$	$-5,05 \times 10^{-6}$	$-4,67 \times 10^{-6}$
<i>Soma parcial</i>	$3,34 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-4}$
$dshdghC^{tot}(0)$	$1,49 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-8}$	$1,45 \times 10^{-8}$	$1,13 \times 10^{-8}$
$dshdgoC^{tot}(0)$	$7,66 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$8,87 \times 10^{-9}$	$6,83 \times 10^{-9}$
$dshdihC^{tot}(0)$	$-5,68 \times 10^{-6}$	$-5,43 \times 10^{-6}$	$-5,10 \times 10^{-6}$	$-4,59 \times 10^{-6}$
$dshdshC^{tot}(0)$	$3,42 \times 10^{-8}$	$3,26 \times 10^{-8}$	$3,04 \times 10^{-8}$	$2,72 \times 10^{-8}$
$dshdioC^{tot}(0)$	$4,05 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-6}$	$3,73 \times 10^{-6}$	$3,50 \times 10^{-6}$
$dshdsoC^{tot}(0)$	$3,65 \times 10^{-8}$	$3,51 \times 10^{-8}$	$3,28 \times 10^{-8}$	$3,02 \times 10^{-8}$
<i>Soma parcial</i>	$-1,53 \times 10^{-6}$	$-1,39 \times 10^{-6}$	$-1,29 \times 10^{-6}$	$-1,01 \times 10^{-6}$
$diodghC^{tot}(0)$	$1,71 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
$diodgoC^{tot}(0)$	$-2,88 \times 10^{-6}$	$-3,48 \times 10^{-6}$	$-3,69 \times 10^{-6}$	$-3,47 \times 10^{-6}$
$diodihC^{tot}(0)$	$-6,28 \times 10^{-4}$	$-6,17 \times 10^{-4}$	$-5,79 \times 10^{-4}$	$-5,45 \times 10^{-4}$
$diodshC^{tot}(0)$	$4,05 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-6}$	$3,73 \times 10^{-6}$	$3,50 \times 10^{-6}$
$diodioC^{tot}(0)$	$1,92 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$
$diodsoC^{tot}(0)$	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$
<i>Soma parcial</i>	$1,31 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$
$dsodghC^{tot}(0)$	$1,81 \times 10^{-8}$	$7,90 \times 10^{-9}$	$1,50 \times 10^{-8}$	$1,39 \times 10^{-8}$
$dsodgoC^{tot}(0)$	$-4,16 \times 10^{-8}$	$-4,40 \times 10^{-8}$	$-4,41 \times 10^{-8}$	$-4,16 \times 10^{-8}$
$dsodihC^{tot}(0)$	$-5,62 \times 10^{-6}$	$-5,44 \times 10^{-5}$	$-5,05 \times 10^{-6}$	$-4,67 \times 10^{-6}$
$dsodshC^{tot}(0)$	$3,65 \times 10^{-8}$	$3,51 \times 10^{-8}$	$3,28 \times 10^{-8}$	$3,02 \times 10^{-8}$
$dsodioC^{tot}(0)$	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$
$dsodsoC^{tot}(0)$	$1,06 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$
<i>Soma parcial</i>	$8,19 \times 10^{-6}$	$8,65 \times 10^{-6}$	$9,07 \times 10^{-6}$	$9,12 \times 10^{-6}$

Tabela 12: Os valores do tempo zero iguais das FCT-Cs coletivas  $C^{tot}(0)$  nos estados termodinâmicos.

FCT-C coletiva	Estado n° 1	Estado n° 2	Estado n° 3	Estado n° 4
	Amplitude [ $D^2$ ]	Amplitude [ $D^2$ ]	Amplitude [ $D^2$ ]	Amplitude [ $D^2$ ]
$dghdgo C^{tot}(0) = dgodgh C^{tot}(0)$	$-1,51 \times 10^{-7}$	$-1,55 \times 10^{-7}$	$-1,34 \times 10^{-7}$	$-1,40 \times 10^{-7}$
$dghdih C^{tot}(0) = dihdgh C^{tot}(0)$	$-2,03 \times 10^{-6}$	$-1,33 \times 10^{-6}$	$-1,98 \times 10^{-6}$	$-1,49 \times 10^{-6}$
$dghdsh C^{tot}(0) = dshdgh C^{tot}(0)$	$1,49 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-8}$	$1,45 \times 10^{-8}$	$1,13 \times 10^{-8}$
$dghdio C^{tot}(0) = diodgh C^{tot}(0)$	$1,71 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
$dghdso C^{tot}(0) = dsodgh C^{tot}(0)$	$1,81 \times 10^{-8}$	$7,90 \times 10^{-9}$	$1,59 \times 10^{-8}$	$1,39 \times 10^{-8}$
$dgodih C^{tot}(0) = dihdgo C^{tot}(0)$	$-1,53 \times 10^{-6}$	$-2,12 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-6}$	$-1,46 \times 10^{-6}$
$dgodsh C^{tot}(0) = dshdgo C^{tot}(0)$	$7,66 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$8,87 \times 10^{-9}$	$6,83 \times 10^{-9}$
$dgodio C^{tot}(0) = diodgo C^{tot}(0)$	$-2,88 \times 10^{-6}$	$-3,48 \times 10^{-6}$	$-3,69 \times 10^{-6}$	$-3,47 \times 10^{-6}$
$dgodso C^{tot}(0) = dsodgo C^{tot}(0)$	$-4,16 \times 10^{-8}$	$-4,40 \times 10^{-8}$	$-4,41 \times 10^{-8}$	$-4,16 \times 10^{-8}$
$dihdsh C^{tot}(0) = dshdih C^{tot}(0)$	$-5,68 \times 10^{-6}$	$-5,43 \times 10^{-6}$	$-5,10 \times 10^{-6}$	$-4,59 \times 10^{-6}$
$dihdio C^{tot}(0) = diodih C^{tot}(0)$	$-6,28 \times 10^{-4}$	$-6,17 \times 10^{-4}$	$-5,79 \times 10^{-4}$	$-5,45 \times 10^{-4}$
$dihdso C^{tot}(0) = dsodih C^{tot}(0)$	$-5,62 \times 10^{-6}$	$-5,44 \times 10^{-6}$	$-5,05 \times 10^{-6}$	$-4,67 \times 10^{-6}$
$dshdio C^{tot}(0) = diodsh C^{tot}(0)$	$4,05 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-6}$	$3,73 \times 10^{-6}$	$3,50 \times 10^{-6}$
$dshdso C^{tot}(0) = dsodsh C^{tot}(0)$	$3,65 \times 10^{-8}$	$3,51 \times 10^{-8}$	$3,28 \times 10^{-8}$	$3,02 \times 10^{-8}$
$diodso C^{tot}(0) = dsodio C^{tot}(0)$	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$

Tabela 13: Os valores do tempo zero das funções de auto-correlação coletivas  $C^{tot}(0)$ .

A-FCT coletiva	Estado termodinâmico n° 1	Estado termodinâmico n° 2	Estado termodinâmico n° 3	Estado termodinâmico n° 4
	Amplitude [ $D^2$ ]	Amplitude [ $D^2$ ]	Amplitude [ $D^2$ ]	Amplitude [ $D^2$ ]
$dghdgh C^{tot}(0)$	$9,23 \times 10^{-7}$	$8,64 \times 10^{-7}$	$8,21 \times 10^{-7}$	$7,48 \times 10^{-7}$
$dgodgo C^{tot}(0)$	$1,10 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$9,89 \times 10^{-7}$	$9,28 \times 10^{-7}$
$dihdih C^{tot}(0)$	$9,76 \times 10^{-4}$	$9,40 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-4}$
$dshdsh C^{tot}(0)$	$3,42 \times 10^{-8}$	$3,26 \times 10^{-8}$	$3,04 \times 10^{-8}$	$2,72 \times 10^{-8}$
$diodio C^{tot}(0)$	$1,92 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$	$2,05 \times 10^{-3}$
$dsodso C^{tot}(0)$	$1,06 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$

plitudes são positivas para cada uma delas sendo a de maior contribuição para a FCT espectral  $C^{in}(0)$  a A-FCT do dipolo induzido octopolar  $^{diodio}C^{tot}(0)$  (de valores crescentes do estado termodinâmico 1 ao 4) segue a A-FCT do dipolo induzido hexadecapolar  $^{dihdih}C^{tot}(0)$  (de valores decrescentes do estado termodinâmico 1 ao 4).

#### 4.4.1 A INTEGRAÇÃO DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS ESPECTRAIS $C^{in}(t)$ E DAS COMPONENTES COLETIVAS $C^{tot}(t)$

A evolução dinâmica das FCTs coletivas  $C^{tot}(t)$  dos dipolos interagentes do modelo mostrados na Tabela 2 da Seção 2.5, onde cada mecanismo da primeira coluna interage com cada um dos 6 mecanismos da segunda coluna, dando um total de 36 funções coletivas dos mecanismos de indução. Estas funções encontram-se ilustradas para os 4 estados termodinâmicos nas Figuras 37-42 para o estado termodinâmico 1, nas Figuras 43-48 para o estado termodinâmico 2, nas Figuras 49-54 para o estado termodinâmico 3 e nas Figuras 55-60 para o estado termodinâmico 4. Os 6 grupos de funções coletivas dos dipolos interagentes, onde cada grupo forma-se de 6 funções coletivas  $C^{tot}(t)$ ; estes 36 mecanismos de indução estão exibidos numa folha para cada estado termodinâmico, quase todas têm decaimento completo em aproximadamente 0,37 ps, e mostram flutuações no tempo longo e cada uma delas é produto do efeito de cancelamento entre seus termos de 2-, 3- e 4-corpos.

A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e suas componentes as funções coletivas divididas em A-FCTs  $C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ , nos quatro estados termodinâmicos, foram integradas numericamente e normalizadas à respectiva função de correlação temporal no tempo zero. A integração das FCTs normalizadas dão tempos de correlação que mostram as diferenças nas razões de decaimento, encontram-se listados na Tabela 14, o sinal negativo do tempo é porque algumas áreas ficam no lado negativo.

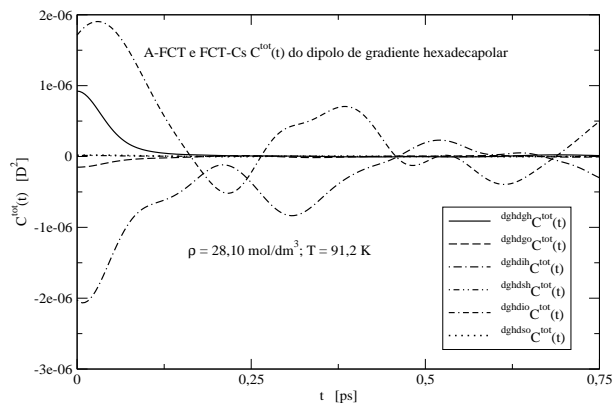


Figura 37: As FCTs coletivas: A-FCT  $dghdghC^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

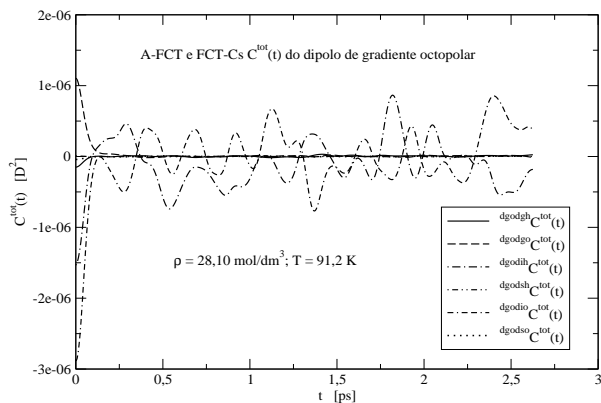


Figura 38: As FCTs coletivas: A-FCT  $dgodgoC^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

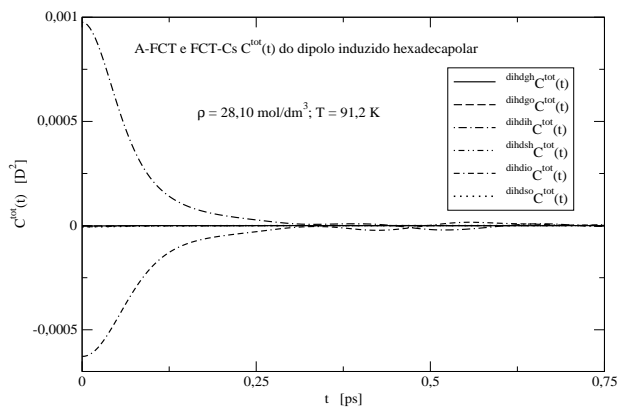


Figura 39: As FCTs coletivas: A-FCT  $dihdihC^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

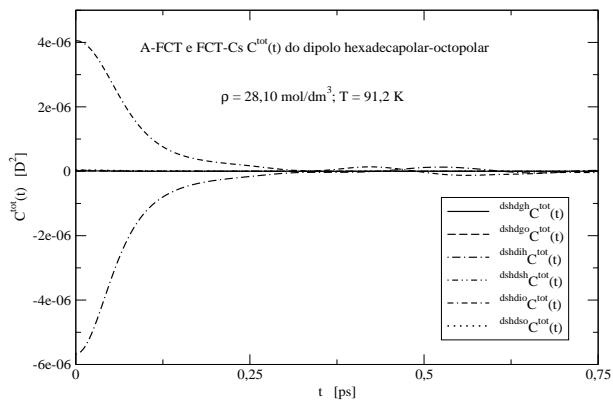


Figura 40: As FCTs coletivas: A-FCT  $dshdshC^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

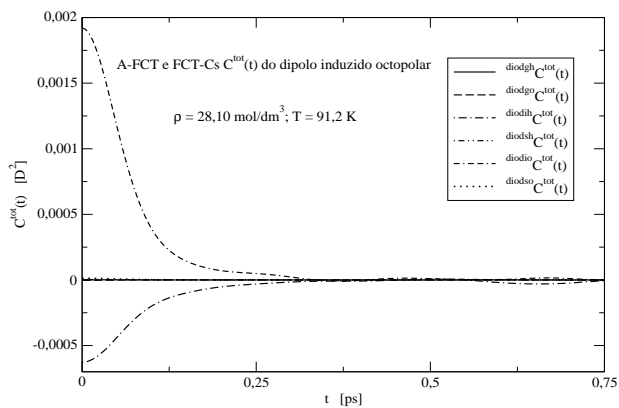


Figura 41: As FCTs coletivas: A-FCT  $diodioC^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

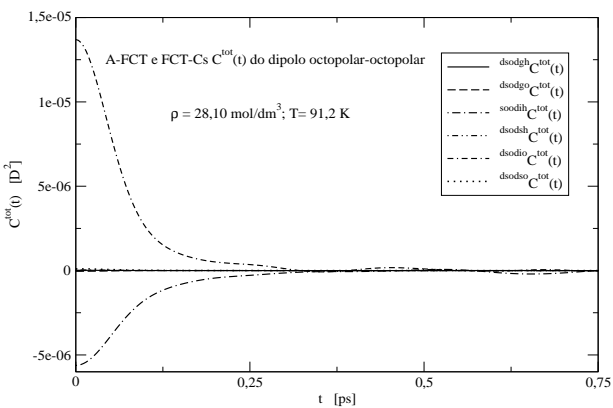


Figura 42: As FCTs coletivas: A-FCT  $dsodsoC^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .



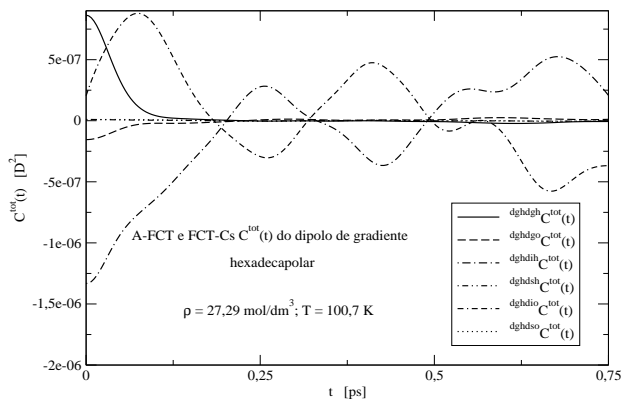


Figura 43: As FCTs coletivas: A-FCT  $dghdgh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

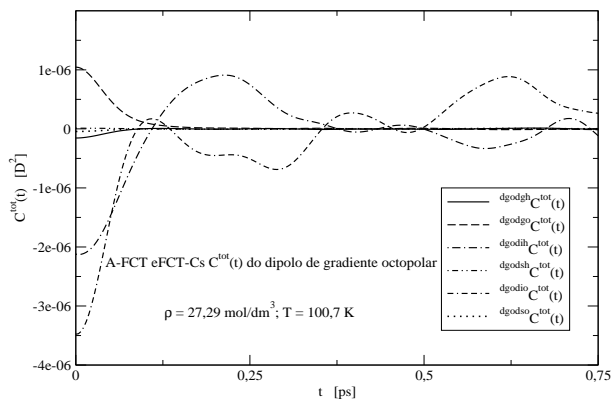


Figura 44: As FCTs coletivas: A-FCT  $dgodgo C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

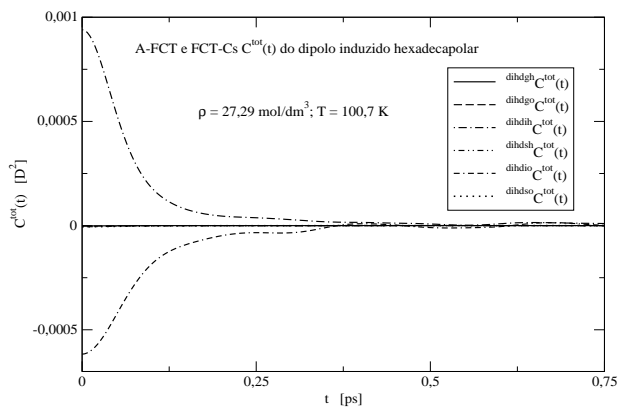


Figura 45: As FCTs coletivas: A-FCT  $dihdh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

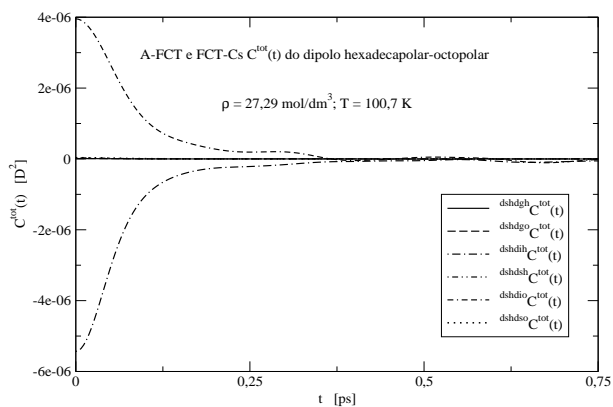


Figura 46: As FCTs coletivas: A-FCT  $dshdsh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

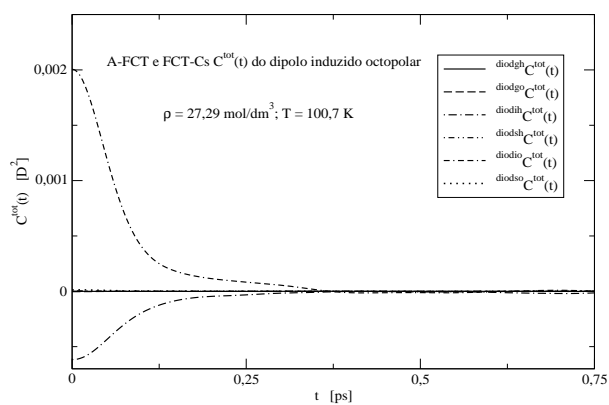


Figura 47: As FCTs coletivas: A-FCT  $diodio C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

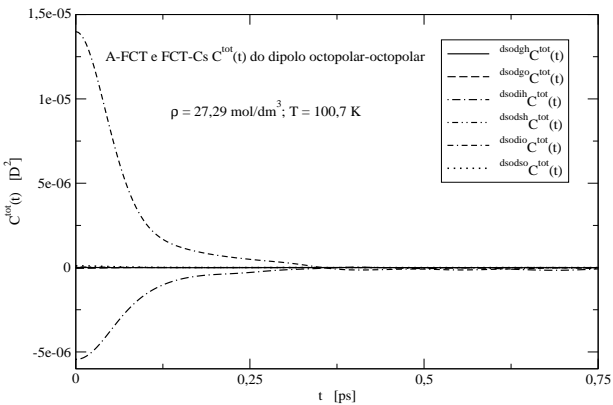


Figura 48: As FCTs coletivas: A-FCT  $dsodso C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

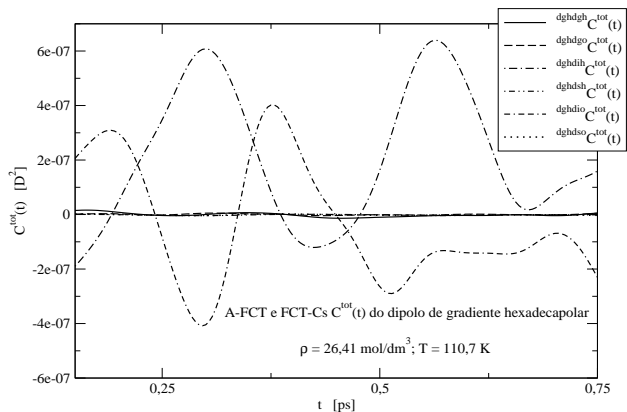


Figura 49: As FCTs coletivas: A-FCT  $dghdgh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

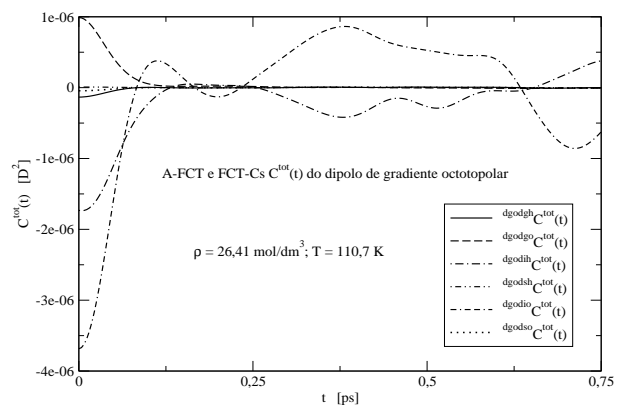


Figura 50: As FCTs coletivas: A-FCT  $dgodgo C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

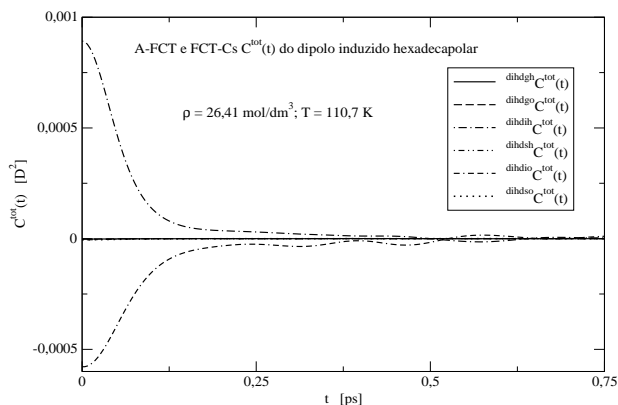


Figura 51: As FCTs coletivas: A-FCT  $dihdih C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

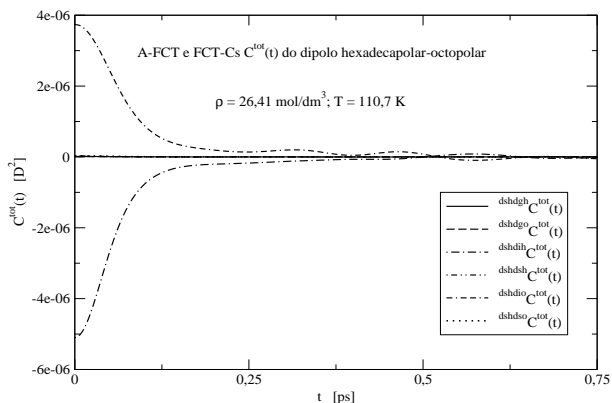


Figura 52: As FCTs coletivas: A-FCT  $dshdsh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

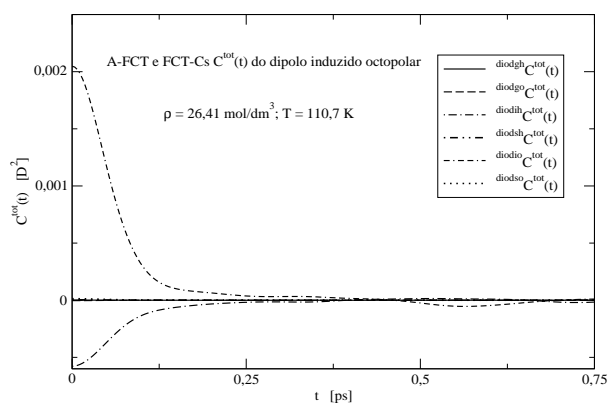


Figura 53: As FCTs coletivas: A-FCT  $diodio C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

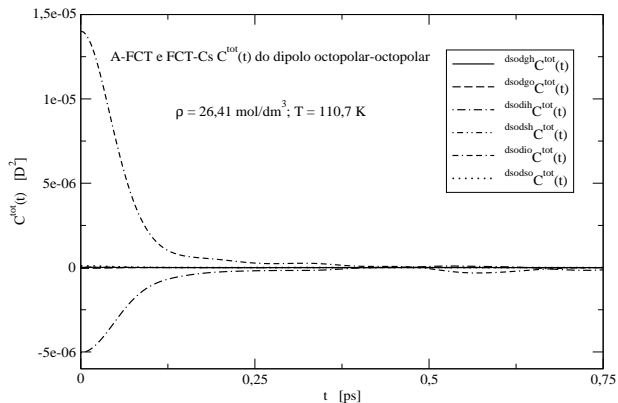


Figura 54: As FCTs coletivas: A-FCT  $dsodso C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

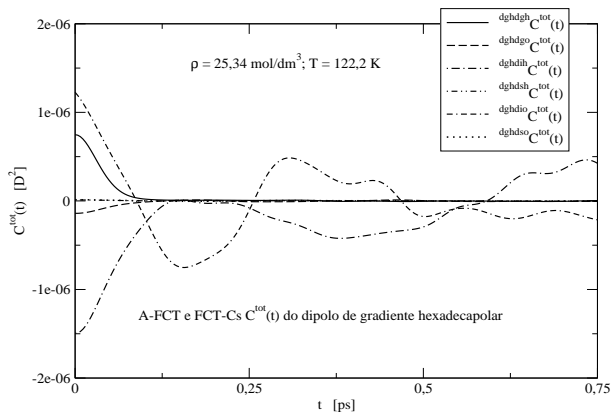


Figura 55: As FCTs coletivas: A-FCT  $dghdgh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

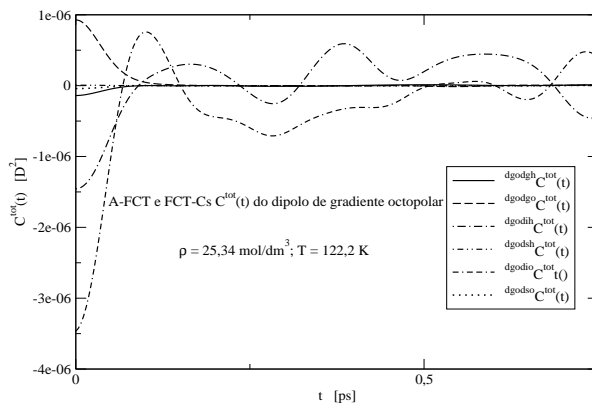


Figura 56: As FCTs coletivas: A-FCT  $dgodgo C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

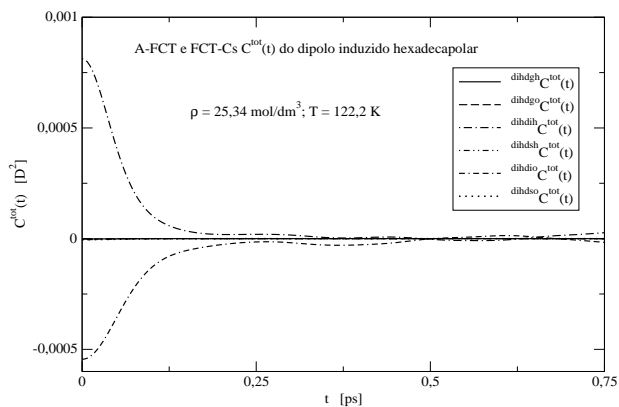


Figura 57: As FCTs coletivas: A-FCT  $dihdih C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

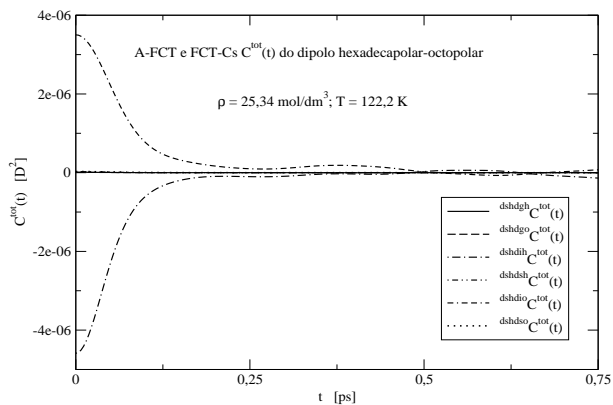


Figura 58: As FCTs coletivas: A-FCT  $dshdsh C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

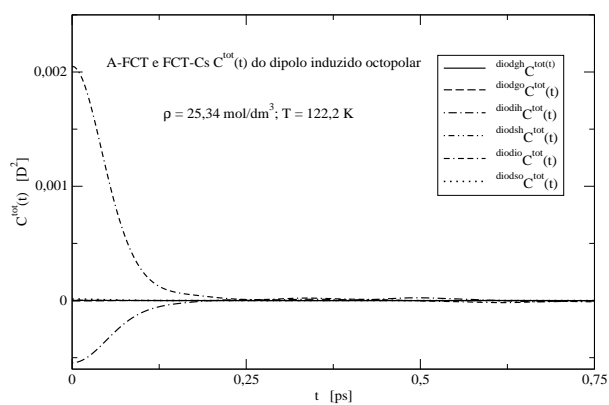


Figura 59: As FCTs coletivas: A-FCT  $diodio C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

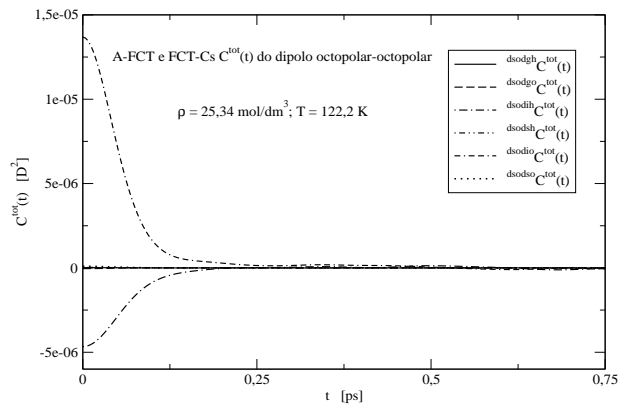


Figura 60: As FCTs coletivas: A-FCT  $dsodso C^{tot}(t)$  e FCT-Cs  $C^{tot}(t)$ .

Tabela 14: Os valores das integrações das FCTs espectrais  $C^{in}(t)$  e de suas componentes as funções coletivas  $C^{tot}(t)$  normalizadas à respectiva função de correlação temporal no tempo zero, em cada estado termodinâmico.

FCT coletiva	Estado termodinâmico n° 1	Estado termodinâmico n° 2	Estado termodinâmico n° 3	Estado termodinâmico n° 4
	$t$ $10^{-2}$ [ps]	$t$ $10^{-2}$ [ps]	$t$ $10^{-2}$ [ps]	$t$ $10^{-2}$ [ps]
$C^{in}(t)$	5, 30	5, 83	5, 66	5, 28
$dghdghC^{tot}(t)$	5, 56	3, 50	4, 93	3, 65
$dghdgoC^{tot}(t)$	2, 78	2, 62	1, 03	10, 41
$dghdihC^{tot}(t)$	33, 79	-0, 84	8, 90	11, 28
$dghdshC^{tot}(t)$	29, 39	1, 21	7, 93	9, 84
$dghdioC^{tot}(t)$	32, 01	85, 51	23, 62	3, 48
$dghdsoC^{tot}(t)$	26, 33	12, 37	12, 29	6, 97
$dgodghC^{tot}(t)$	-2, 86	3, 17	8, 77	4, 98
$dgodgoC^{tot}(t)$	6, 49	4, 55	4, 57	5, 44
$dgodihC^{tot}(t)$	19, 58	2, 30	-3, 24	-3, 86
$dgodshC^{tot}(t)$	25, 95	5, 45	-2, 12	-5, 79
$dgodioC^{tot}(t)$	1, 83	-6, 93	-0, 28	4, 43
$dgodsoC^{tot}(t)$	5, 90	0, 17	3, 76	5, 91
$dihdghC^{tot}(t)$	15, 53	-8, 58	25, 21	-5, 62
$dihdgoC^{tot}(t)$	0, 99	11, 34	0, 87	10, 58
$dihdihC^{tot}(t)$	8, 51	7, 62	6, 62	7, 62
$dihdshC^{tot}(t)$	8, 29	7, 69	6, 61	7, 83
$dihdioC^{tot}(t)$	10, 01	10, 50	7, 64	11, 41
$dihdsoC^{tot}(t)$	9, 74	9, 72	7, 75	10, 07
$dshdghC^{tot}(t)$	13, 26	-5, 30	19, 53	-2, 84
$dshdgoC^{tot}(t)$	-1, 96	11, 78	0, 39	10, 16
$dshdihC^{tot}(t)$	8, 11	7, 62	6, 60	7, 57
$dshdshC^{tot}(t)$	7, 76	7, 55	6, 50	7, 59
$dshdioC^{tot}(t)$	8, 52	9, 75	7, 40	10, 59
$dshdsoC^{tot}(t)$	8, 44	8, 97	7, 37	9, 33
$diodghC^{tot}(t)$	19, 17	-382, 73	3, 08	2, 98
$diodgoC^{tot}(t)$	-6, 37	4, 19	-3, 42	6, 42
$diodihC^{tot}(t)$	9, 72	10, 83	7, 38	5, 57
$diodshC^{tot}(t)$	8, 94	10, 16	7, 24	5, 29
$diodioC^{tot}(t)$	6, 65	7, 95	6, 26	6, 06
$diodsoC^{tot}(t)$	6, 61	7, 48	5, 92	5, 71
$dsodghC^{tot}(t)$	12, 94	-60, 54	10, 25	5, 29
$dsodgoC^{tot}(t)$	1, 81	2, 59	1, 25	3, 75
$dsodihC^{tot}(t)$	9, 39	9, 86	7, 81	6, 26
$dsodshC^{tot}(t)$	8, 56	9, 13	7, 46	6, 07
$dsodioC^{tot}(t)$	6, 43	7, 19	5, 98	6, 15
$dsodsoC^{tot}(t)$	6, 41	6, 71	5, 72	5, 75

#### 4.4.2 AS 4 FUNÇÕES DE AUTO-CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS MENORES

As auto-correlação coletivas menores dos mecanismos de indução são os dipolos gradiente octopolar  $^{dgodgo}C^{tot}(t)$ , gradiente hexadecapolar  $^{dghdgh}C^{tot}(t)$ , da sobreposição eletrônica de simetria octopolar  $^{dsodso}C^{tot}(t)$  e da sobreposição eletrônica de simetria hexadecapolar  $^{dshdsh}C^{tot}(t)$ , estão ilustrados na Figura 61, os espectros respectivos nas Figuras 391, 398, 412, 426 para o estado termodinâmico 1; na Figura 66, os espectros respectivos nas Figuras 427, 434, 448, 462 para o estado termodinâmico 2; na Figura 71, os espectros respectivos nas Figuras 463,470, 484, 498 para o estado termodinâmico 3; na Figura 76, os espectros respectivos nas Figuras 499, 506, 520, 534 para o estado termodinâmico 4. Todas são de magnitudes pequenas sendo a maior entre elas o mecanismo de indução do dipolo de gradiente octopolar descrita pela A-FCT  $^{dgodgo}C^{tot}(t)$  e seu espectro correspondente.

Na parte estática pode-se observar na Tabela 13 da seção 4.4, indo da menor temperatura e maior densidade no estado termodinâmico 1 ao 4 de maior temperatura e menor densidade, os valores no tempo zero de estas auto-correlações da ordem do  $10^{-6} D^2$  diminuem, sendo  $^{dgodgo}C^{tot}(t) > ^{dghdgh}C^{tot}(t) > ^{dsodso}C^{tot}(t) > ^{dshdsh}C^{tot}(t)$ . Na evolução dinâmica de estas auto-correlações diminuem também seus valores no mesmo sentido como pode ser observado nas Figuras 61, 66, 71, 76, este comportamento estão refletidos nos seus espectros. Têm uma queda muito rápida no tempo curto e no tempo longo uma interferência destrutiva entre seus termos de n-corpos quase total. As auto-correlações como seus espectros (positivos) são de contribuição muito pequena à função espectral  $C^{in}(t)$ .

Em total no modelo são 6 auto-funções, das quais 2 são contribuintes maiores da função espectral  $C^{in}(t)$ , estão mostradas na Seção 4.3, sendo elas os auto-mecanismos de interação octopolar  $^{diodio}C^{tot}(t)$  e hexadecapolar  $^{dihdih}C^{tot}(t)$ .

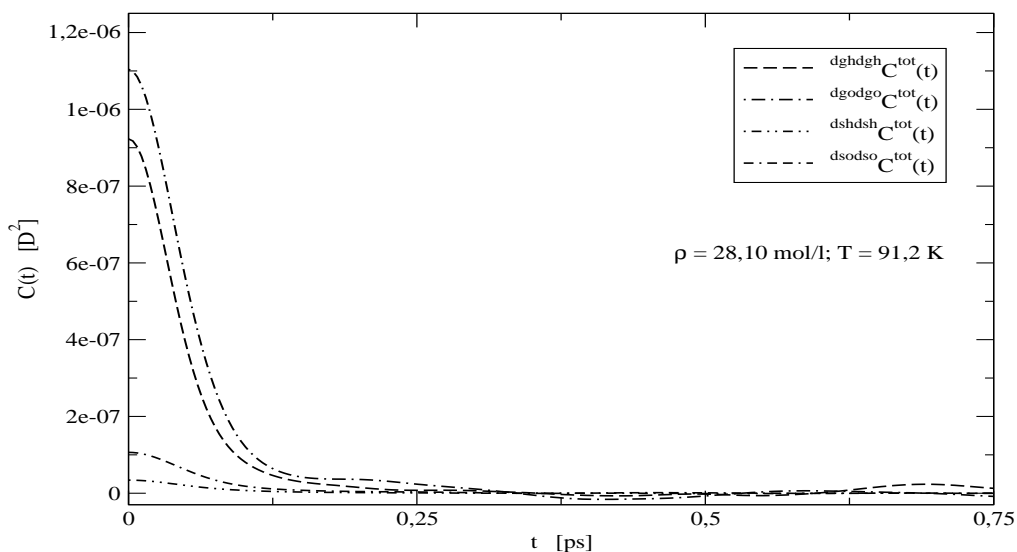


Figura 61: As auto-funções de correlação temporal coletivas menores.

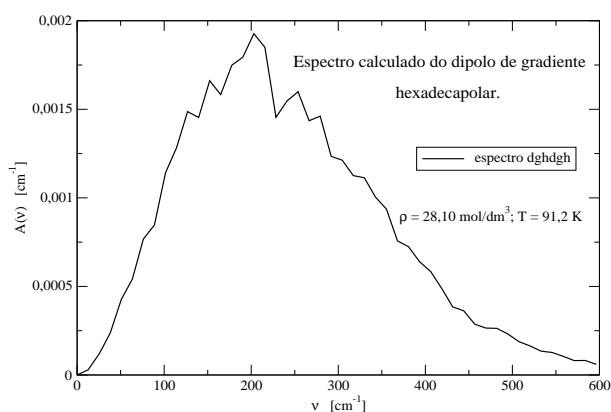


Figura 62: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

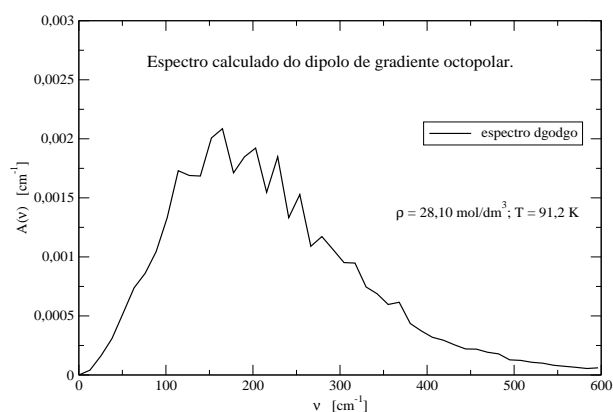


Figura 63: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

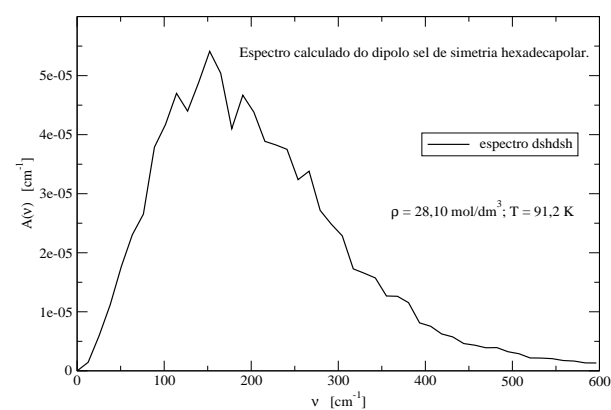


Figura 64: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

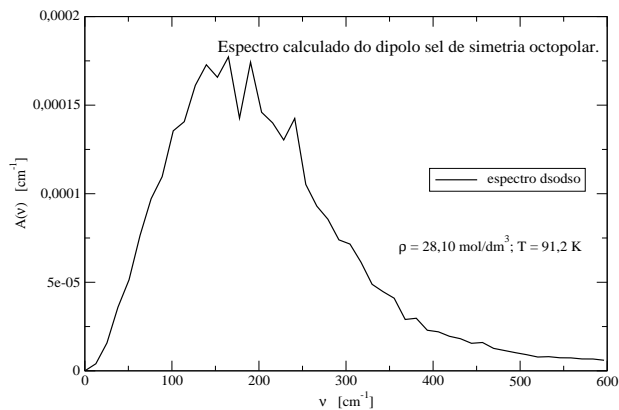


Figura 65: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

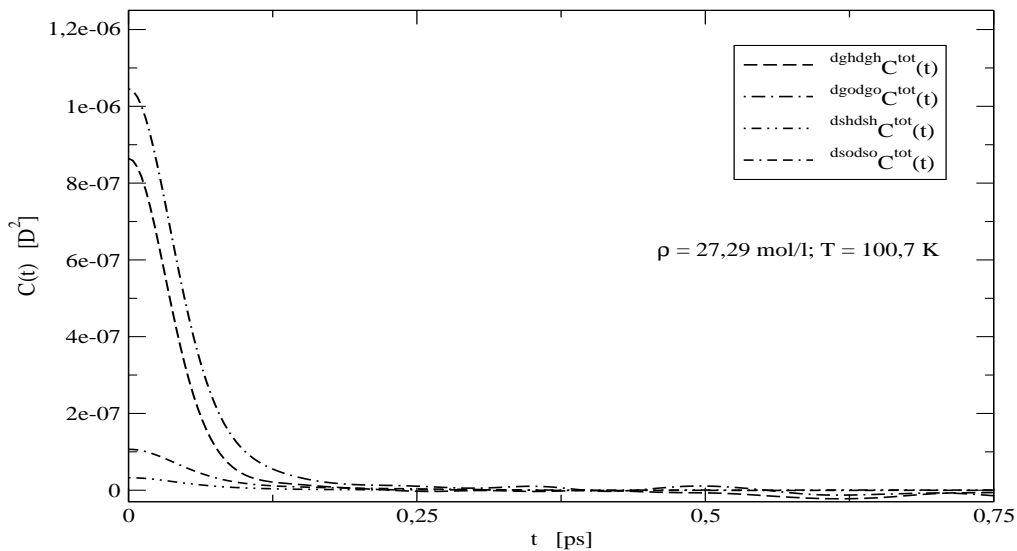


Figura 66: As auto-funções de correlação temporal coletivas menores.

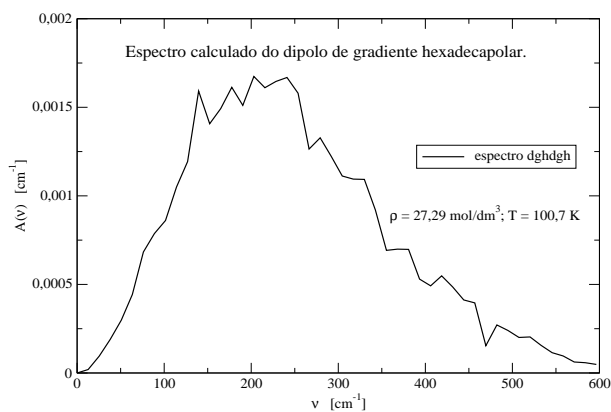


Figura 67: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

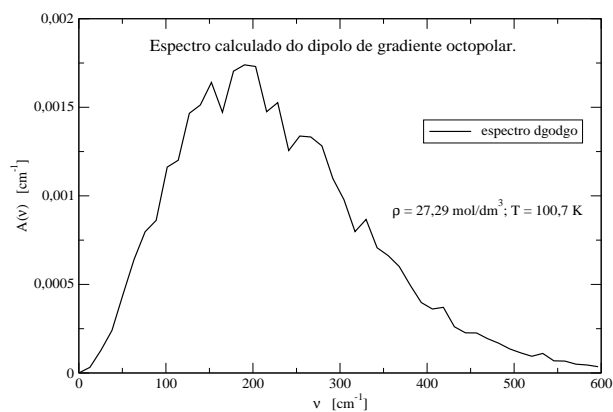


Figura 68: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

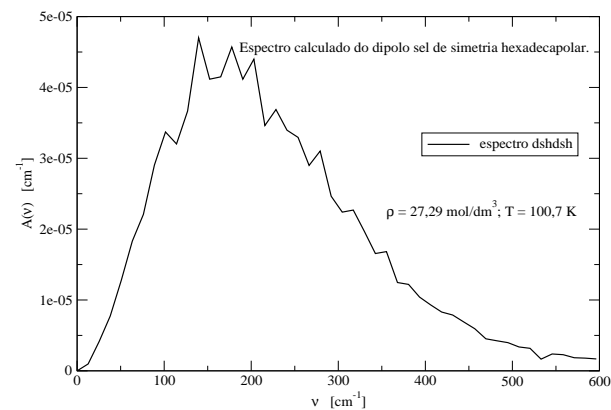


Figura 69: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

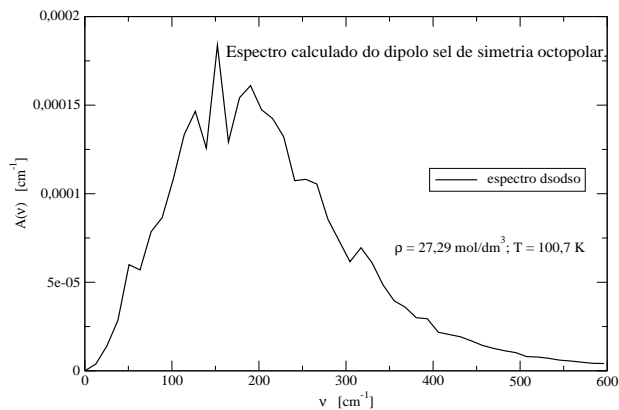


Figura 70: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

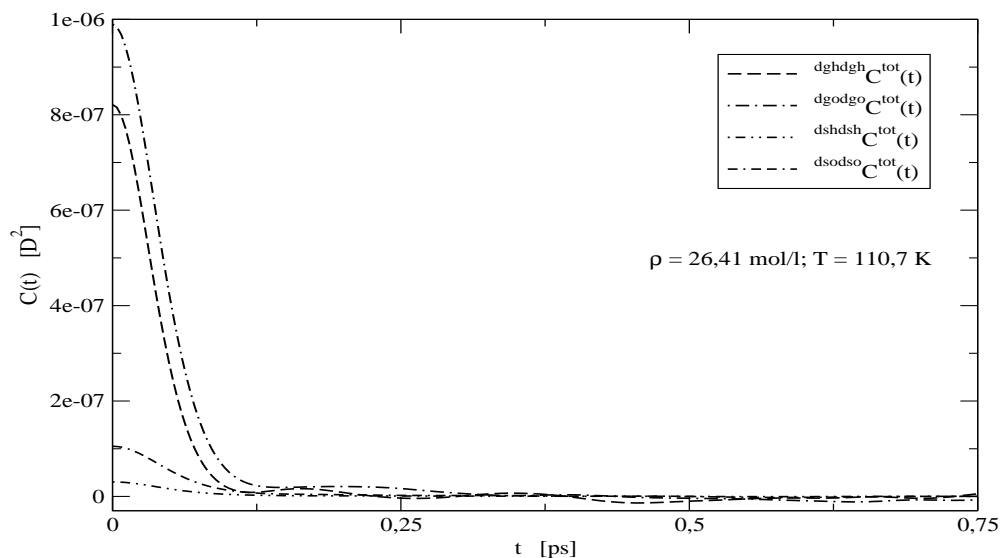


Figura 71: As auto-funções de correlação temporal coletivas menores.

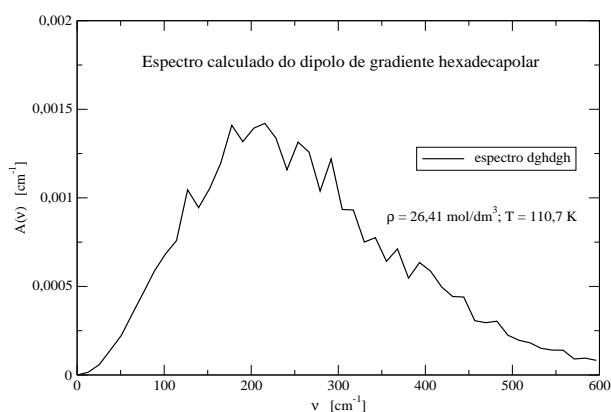


Figura 72: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

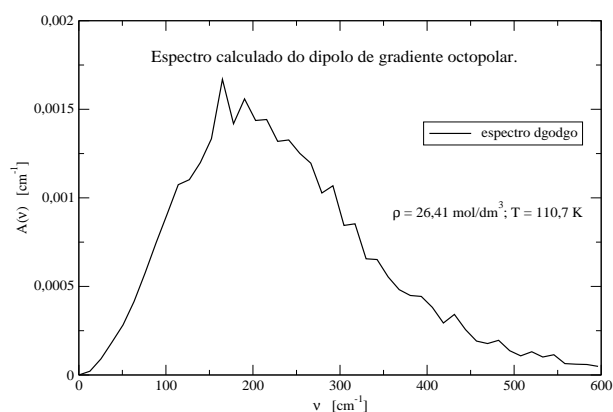


Figura 73: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

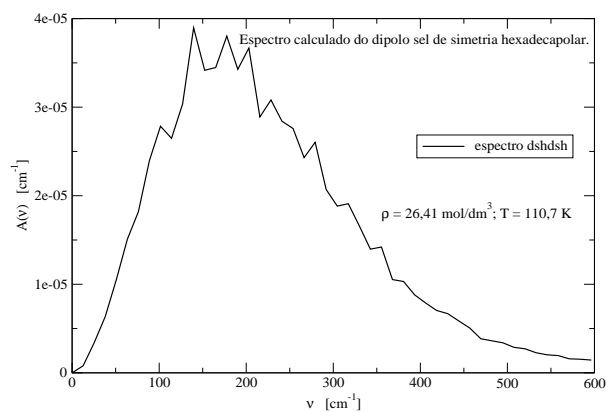


Figura 74: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

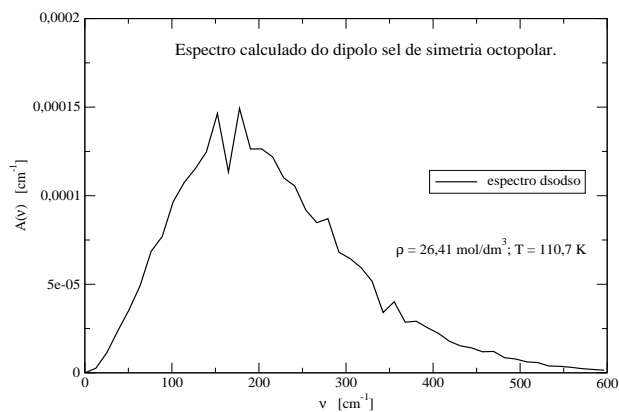


Figura 75: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.



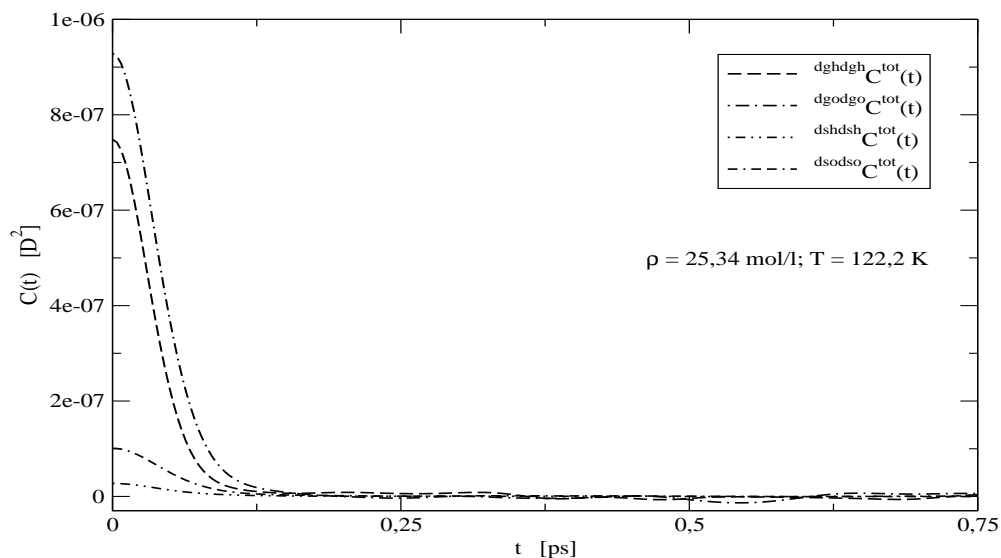


Figura 76: As auto-funções de correlação temporal coletivas menores.

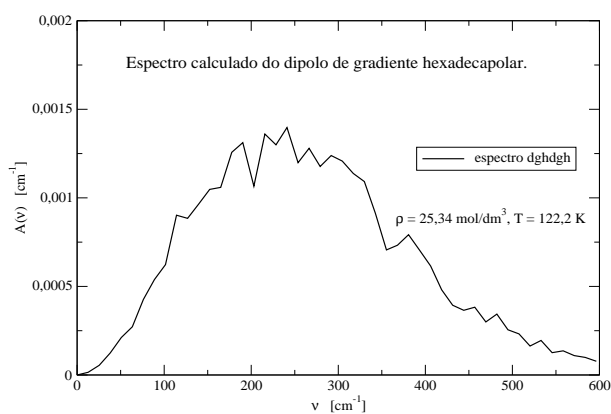


Figura 77: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

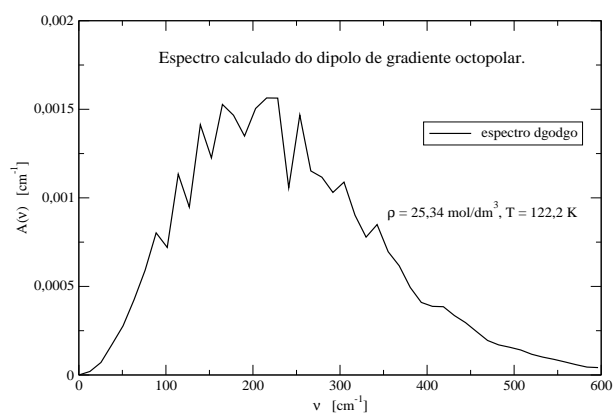


Figura 78: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

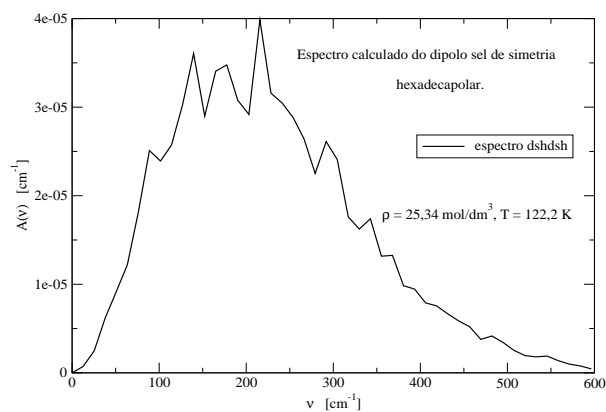


Figura 79: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

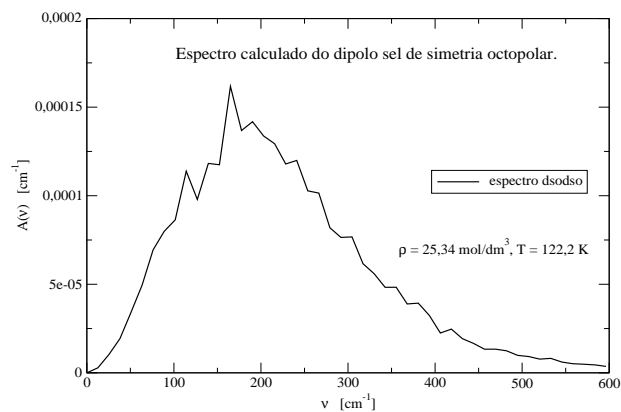


Figura 80: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

#### 4.4.3 SOMA DE CADA UMA DAS FUNÇÕES COLETIVAS CRUZADAS COM SUA REVERSA RESPECTIVA

Das 30 FCT-Cs coletivas  $C^{tot}(t)$  mostradas no Apêndice C dos mecanismos de indução cruzados, quando agrupados cada FCT-C  $C^{tot}(t)$  com sua função reversa mediante a soma delas obtém-se 15 FCT-Cs coletivas  $C^{tot}(t)$  destes mecanismos de indução cruzados. Estas funções têm sido selecionadas pela sua magnitude em dois grupos mostrados para o estado termodinâmico 1 o grupo intermediário na Figura 81, seus espectros nas Figuras 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, o grupo pequeno na Figura 90, seus espectros nas Figuras 91, 92, 93, 94, 95; para o estado termodinâmico 2 o grupo intermediário na Figura 96, seus espectros nas Figuras 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, o grupo pequeno na Figura 105, seus espectros nas Figuras 106, 107, 108, 109, 110; para o estado termodinâmico 3 o grupo intermediário na Figura 111, seus espectros nas Figuras 112, 113, 84, 115, 86, 117, 88, 119, o grupo pequeno na Figura 120, seus espectros nas Figuras 121, 122, 123, 124, 125; para o estado termodinâmico 4 o grupo intermediário na Figura 126, seus espectros nas Figuras 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, o grupo pequeno na Figura 135, seus espectros nas Figuras 136, 137, 138, 139, 140. Só não figura a soma dos mecanismos de indução dos dipolos induzidos octopolar com o hexadecapolar  $^{diodih}C^{tot}(t)$ , sua reversa  $^{dihdio}C^{tot}(t)$  (funções cruzadas negativas) e a dos dipolos induzido octopolar com o sel de simetria octopolar  $^{diodso}C^{tot}(t)$ , sua reversa  $^{dsodio}C^{tot}(t)$  (cruzadas positivas) considerados maiores, descritos na Seção 4.3.

Na Tabela 15 observa-se as amplitudes no tempo zero dos 15 mecanismos de indução resultado das somas das funções reversas cruzadas para os 4 estados termodinâmicos, em geral são quantidades pequenas excluindo as consideradas principais nominadas acima. Na diminuição de estas magnitudes (positivas ou negativas) indo do estado termodinâmico 1 ao 4 mostram nesta parte estática o efeito de cancelamento.

Tabela 15: Os valores do tempo zero da soma de cada uma das FCT-Cs coletivas cruzadas com sua reversa respectiva nos 4 estados termodinâmicos.

FCT-C coletiva	Estado n° 1	Estado n° 2	Estado n° 3	Estado n° 4
	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]
$dghdgoC^{tot}(0) + dgodghC^{tot}(0)$	$-3,01 \times 10^{-7}$	$-3,09 \times 10^{-7}$	$-2,68 \times 10^{-7}$	$-2,80 \times 10^{-7}$
$dghdihC^{tot}(0) + dihdghC^{tot}(0)$	$-4,06 \times 10^{-6}$	$-2,67 \times 10^{-6}$	$-3,97 \times 10^{-6}$	$-2,99 \times 10^{-6}$
$dghdshC^{tot}(0) + dshdghC^{tot}(0)$	$2,996 \times 10^{-8}$	$2,12 \times 10^{-8}$	$2,89 \times 10^{-8}$	$2,26 \times 10^{-8}$
$dghdioC^{tot}(0) + diodghC^{tot}(0)$	$3,43 \times 10^{-6}$	$4,11 \times 10^{-7}$	$2,52 \times 10^{-6}$	$2,45 \times 10^{-6}$
$dghdsoC^{tot}(0) + dsodghC^{tot}(0)$	$3,63 \times 10^{-8}$	$1,58 \times 10^{-8}$	$2,99 \times 10^{-8}$	$2,79 \times 10^{-8}$
$dgodihC^{tot}(0) + dihdgoC^{tot}(0)$	$-3,07 \times 10^{-6}$	$-4,24 \times 10^{-6}$	$-3,46 \times 10^{-6}$	$-2,92 \times 10^{-6}$
$dgodshC^{tot}(0) + dshdgoC^{tot}(0)$	$1,53 \times 10^{-8}$	$2,21 \times 10^{-8}$	$1,77 \times 10^{-8}$	$1,37 \times 10^{-8}$
$dgodioC^{tot}(0) + diodgoC^{tot}(0)$	$-5,77 \times 10^{-6}$	$-6,96 \times 10^{-6}$	$-7,37 \times 10^{-6}$	$-6,93 \times 10^{-6}$
$dgodsoC^{tot}(0) + dsodgoC^{tot}(0)$	$-8,32 \times 10^{-8}$	$-8,80 \times 10^{-8}$	$-8,81 \times 10^{-8}$	$-8,32 \times 10^{-8}$
$dihdshC^{tot}(0) + dshdihC^{tot}(0)$	$-1,14 \times 10^{-6}$	$-1,09 \times 10^{-6}$	$-1,02 \times 10^{-5}$	$-9,18 \times 10^{-6}$
$dihdioC^{tot}(0) + diodihC^{tot}(0)$	$-1,26 \times 10^{-3}$	$-1,23 \times 10^{-3}$	$-1,16 \times 10^{-3}$	$-1,09 \times 10^{-3}$
$dihdsoC^{tot}(0) + dsodihC^{tot}(0)$	$-1,12 \times 10^{-5}$	$-1,09 \times 10^{-5}$	$-1,01 \times 10^{-5}$	$-9,38 \times 10^{-6}$
$dshdioC^{tot}(0) + diodshC^{tot}(0)$	$8,11 \times 10^{-6}$	$7,91 \times 10^{-6}$	$7,47 \times 10^{-6}$	$7,00 \times 10^{-6}$
$dshdsoC^{tot}(0) + dsodhoC^{tot}(0)$	$7,29 \times 10^{-8}$	$7,01 \times 10^{-8}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$6,04 \times 10^{-8}$
$diodsoC^{tot}(0) + dsodioC^{tot}(0)$	$2,74 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-5}$

lamento que houve entre seus respectivos termos de 2-, 3- e 4-corpos listados nas tabelas da Seção 4.5. No grupo intermediário o mecanismo de indução resultado da soma dos dipolos sel de simetria hexadecapolar com o induzido octopolar  $dshdioC^{tot}(t)$  e reversa  $diodshC^{tot}(t)$  é o maior, da ordem de  $10^{-6}$ , sendo o menor o induzido hexadecapolar com o sel de simetria octopolar  $dihdsoC^{tot}(t)$  e reversa  $dsodihC^{tot}(t)$  da ordem de  $-10^{-6}$  refletido nos seus espectros nas Figuras 89, 88 que são da ordem dos milésimos (espectro positivo) e da ordem dos centésimos (espectro negativo) respec-

tivamente. No grupo pequeno o mecanismo de indução resultado da soma dos dipolos sel de simetria hexadecapolar com o sel de simetria octopolar  $dshdsoC^{tot}(t)$  e reversa  $dsodshC^{tot}(t)$  é o maior da ordem de  $10^{-8}$ , sendo o menor o gradiente octopolar com o sel de simetria octopolar  $dgodsoC^{tot}(t)$  e reversa  $dsodgoC^{tot}(t)$  da ordem de  $-10^{-8}$  também é refletido em seus espectros respectivos nas Figuras 95, 94 que são da ordem dos milionésimos (espectro positivo) e da ordem dos dez milésimos (espectro negativo) respectivamente.

Observa-se na evolução dinâmica das funções nas magnitudes intermediária e pequena que elas decrescem rapidamente no tempo curto alcançando a extremidade do tempo longo aproximadamente aos 0, 25 ps o mecanismo de indução resultado da soma dos dipolos sel de simetria hexadecapolar com o induzido octopolar é o maior da ordem de  $10^{-6}$ , sendo o menor o induzido hexadecapolar com o sel de simetria octopolar da ordem de  $-10^{-6}$  refletido nos seus espectros nas Figuras 89, 88 que são da ordem dos milésimos (espectro positivo) e da ordem dos centésimos (espectro negativo) respectivamente.

Os mecanismos de indução intermédios vão decrescendo como segue, soma de  $dshdioC^{tot}(t) + reversa\ diodshC^{tot}(t) > dghdgoC^{tot}(t) + reversa\ dgodghC^{tot}(t) > dghdioC^{tot}(t) + reversa\ diodghC^{tot}(t) > dghdihC^{tot}(t) + reversa\ dihdghC^{tot}(t) > dgodihC^{tot}(t) + reversa\ dihdgoC^{tot}(t) > dgodioC^{tot}(t) + reversa\ diodgoC^{tot}(t) > dihdshC^{tot}(t) + reversa\ dshdihC^{tot}(t) > dihdsoC^{tot}(t)$  e reversa  $dsodihC^{tot}(t)$  e no grupo denominado pequeno vão diminuindo como segue,  $dghdsoC^{tot}(t) + reversa\ dsodghC^{tot}(t) > dghdshC^{tot}(t) + reversa\ dshdghC^{tot}(t) > dgodshC^{tot}(t) + reversa\ dshdgoC^{tot}(t)$ , seus espectros respectivos ficam nessa relação como pode ser observado das figuras mencionadas. Quando se efetua a soma total para cada estado termodinâmico das funções coletivas cruzadas, suas funções de correlação temporais e seus espectros respectivos ficam no lado negativo do eixo  $y$  sendo os contribuintes negativos da FCT espectral  $C^{in}(t)$  e portanto do coeficiente de absorção total, como serão visto na próxima seção.

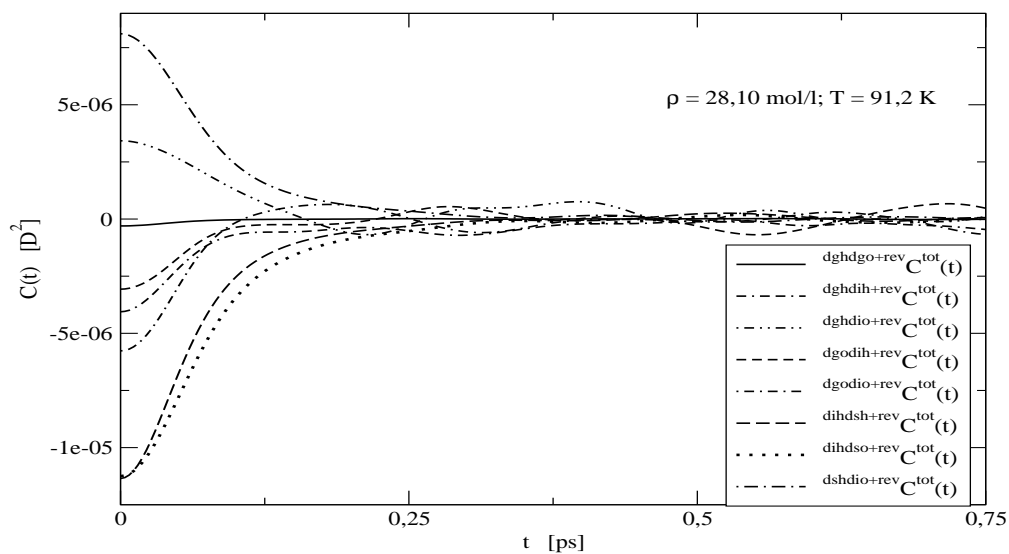


Figura 81: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  intermediárias.

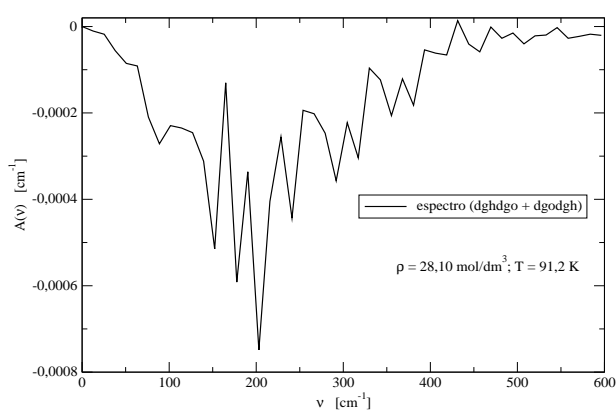


Figura 82: Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

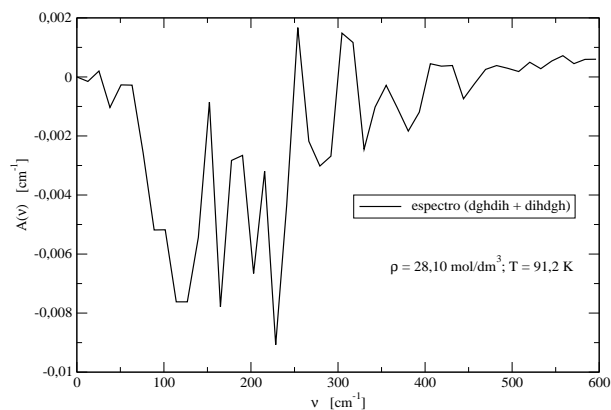


Figura 83: Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

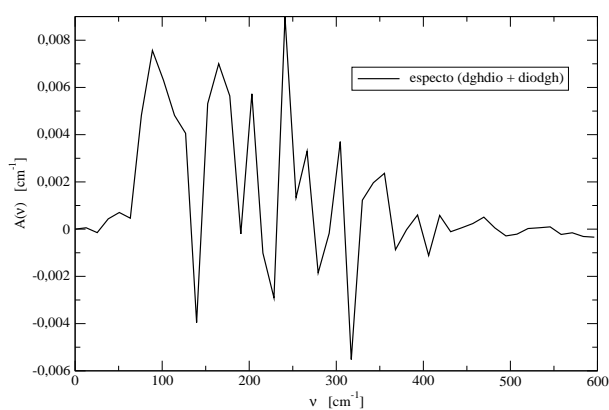


Figura 84: Espectro componente (dghdio + diodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

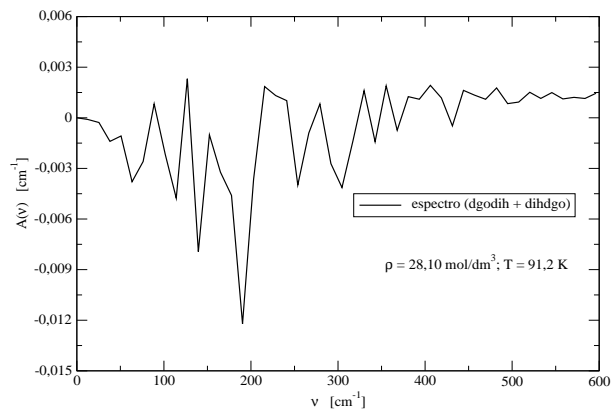


Figura 85: Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

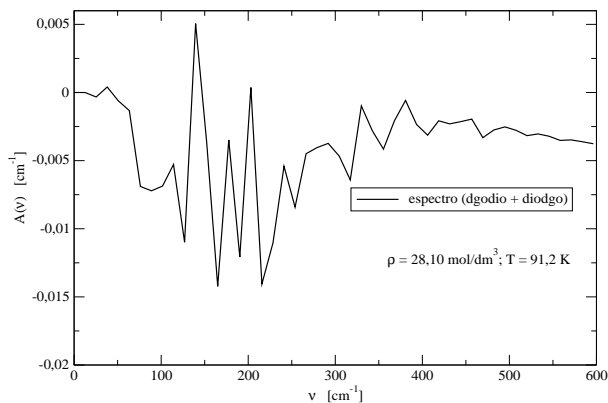


Figura 86: Espectro componente (dgodio + diodgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

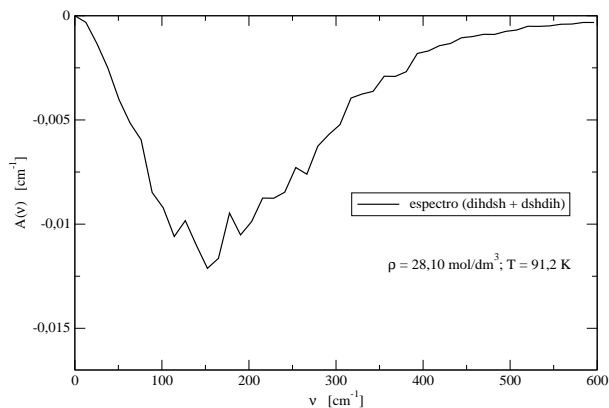


Figura 87: Espectro componente (dihdsh + dshdih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

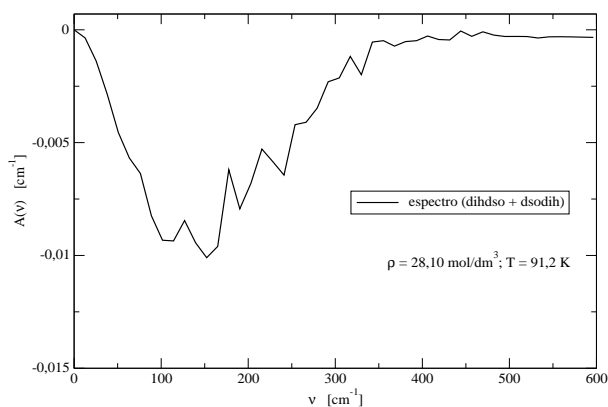


Figura 88: Espectro componente (dihdso + dsodih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

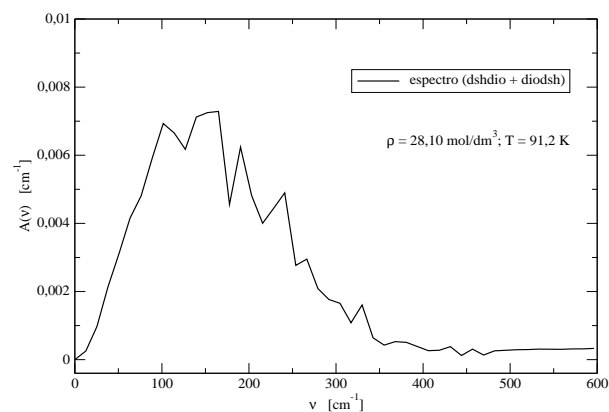


Figura 89: Espectro componente (dshdio + diodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

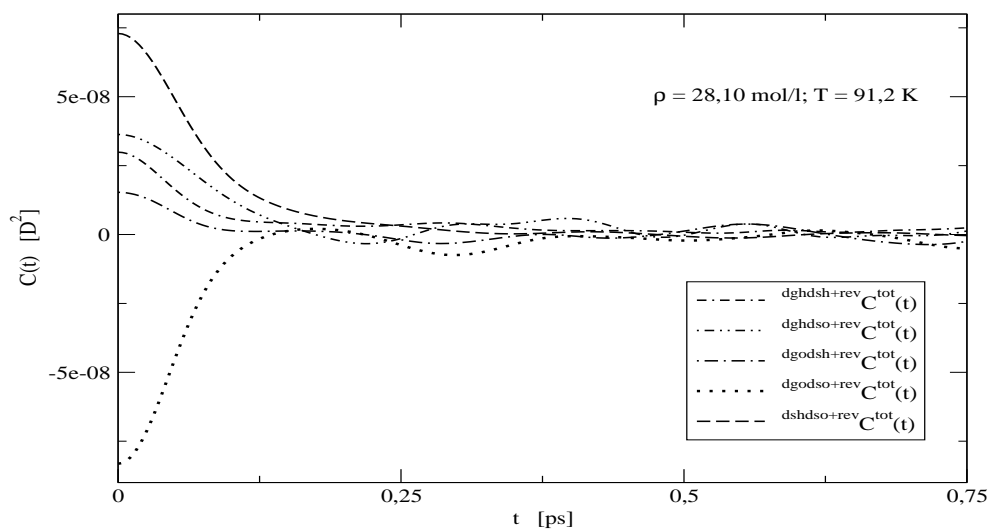


Figura 90: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  pequenas.

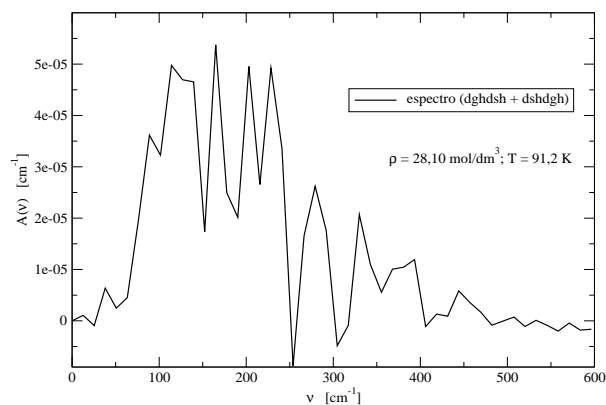


Figura 91: Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

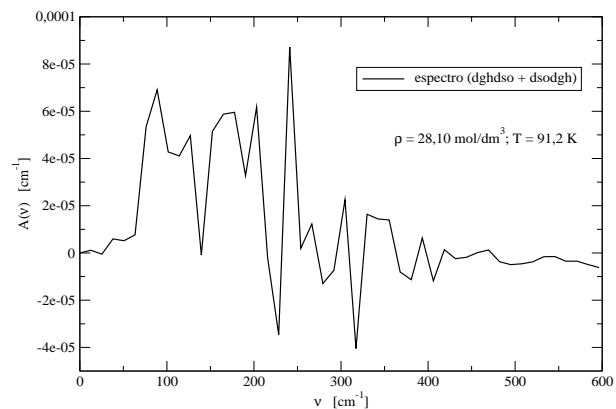


Figura 92: Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

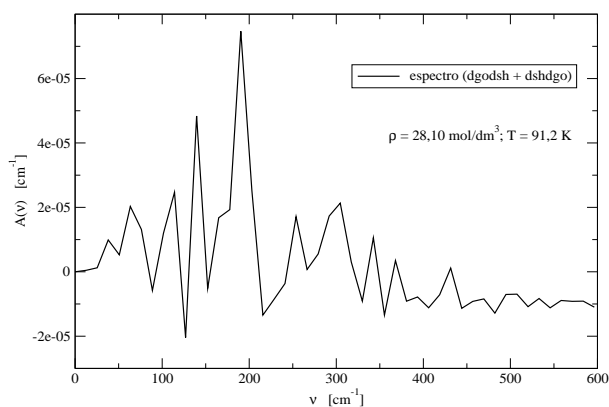


Figura 93: Espectro componente (dgdosh + dshdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

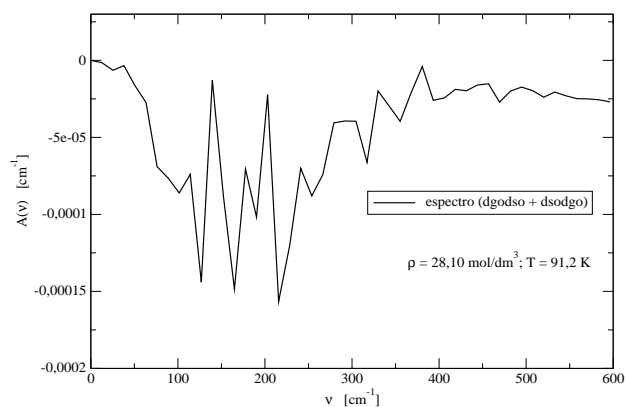


Figura 94: Espectro componente (dgdoso + dsodgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

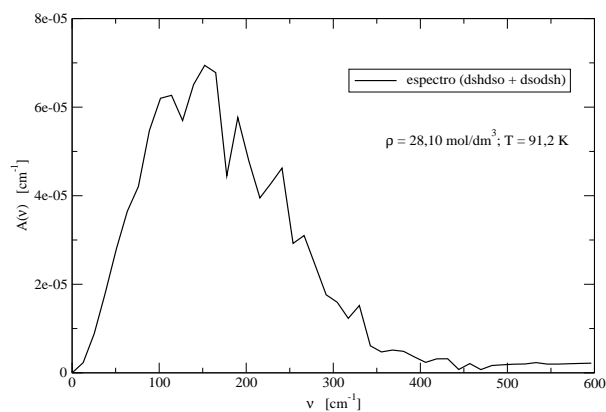


Figura 95: Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

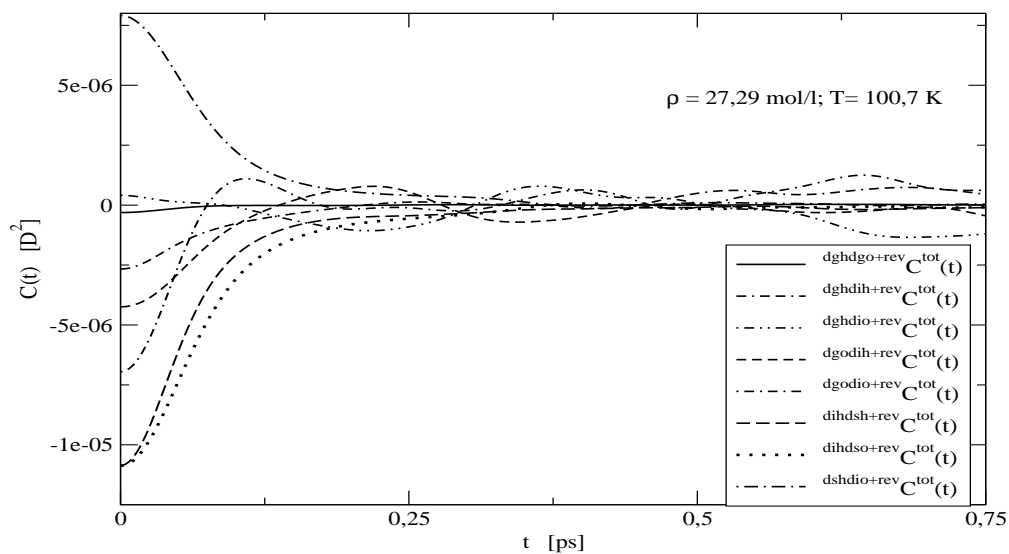


Figura 96: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  intermediárias.

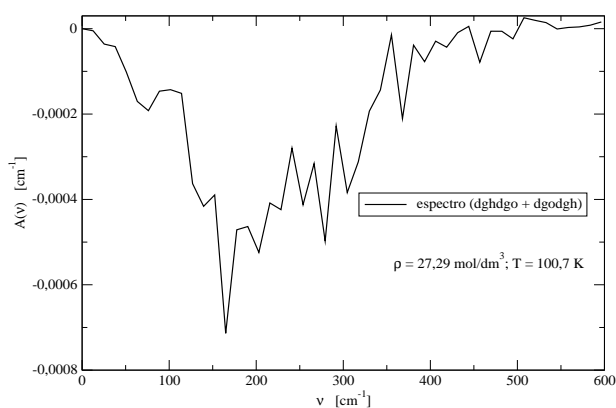


Figura 97: Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

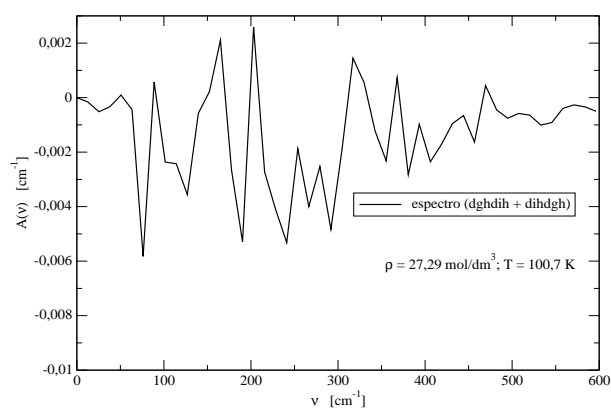


Figura 98: Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

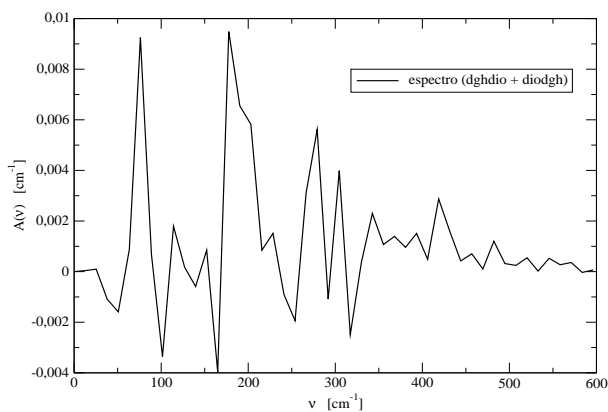


Figura 99: Espectro componente dghdio + diodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

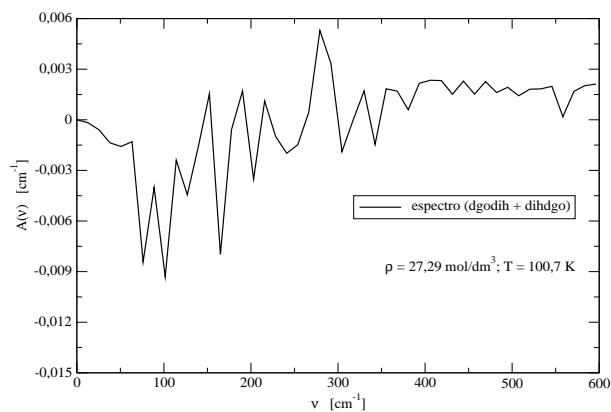


Figura 100: Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .



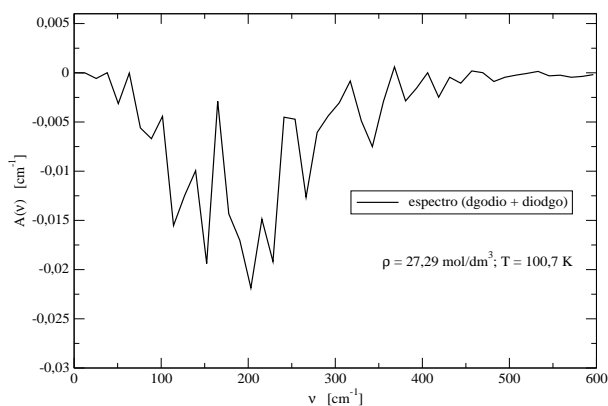


Figura 101: Espectro componente (dgo-dio + diod-go) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

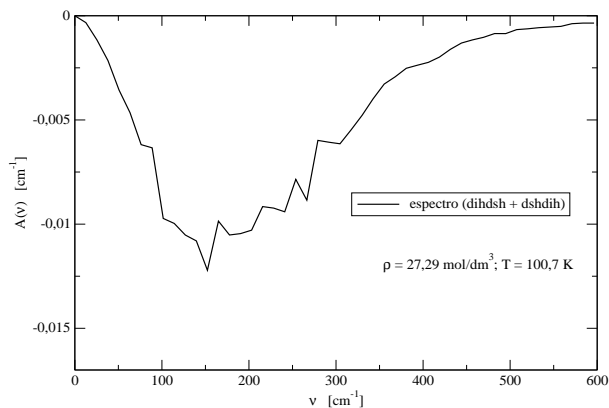


Figura 102: Espectro componente (dih-dsh + dshdih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

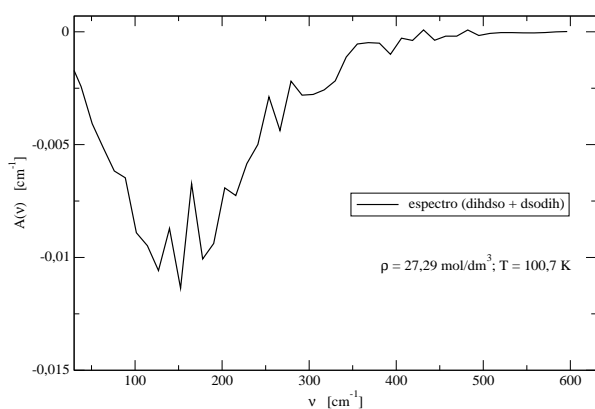


Figura 103: Espectro componente (dih-dso + dsodih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

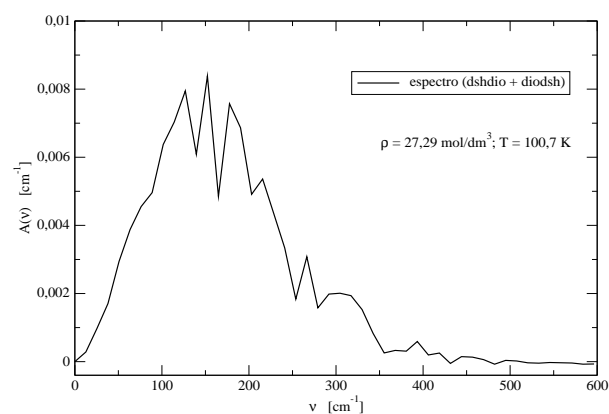


Figura 104: Espectro componente (dsh-dio + diodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

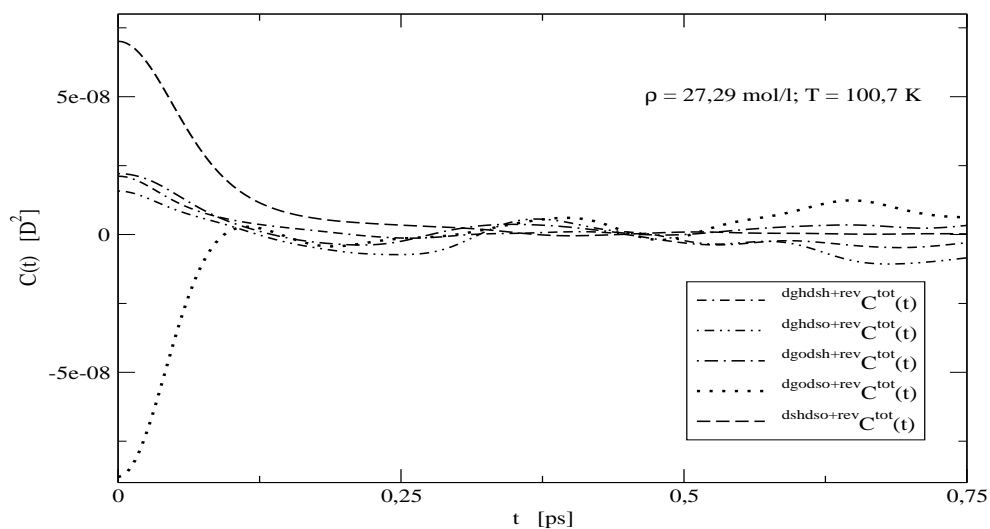


Figura 105: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  pequenas.

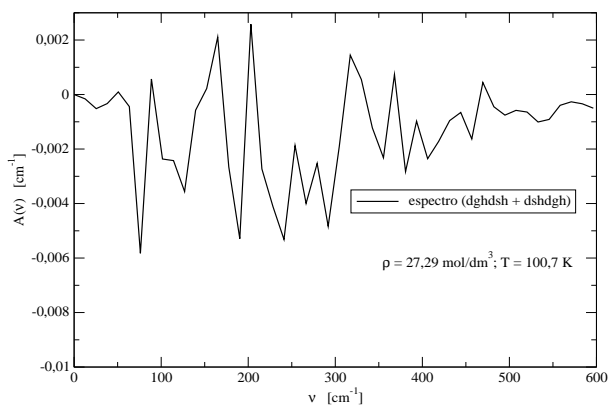


Figura 106: Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

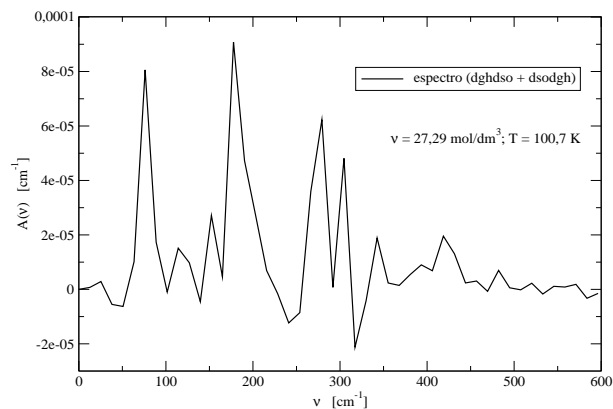


Figura 107: Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

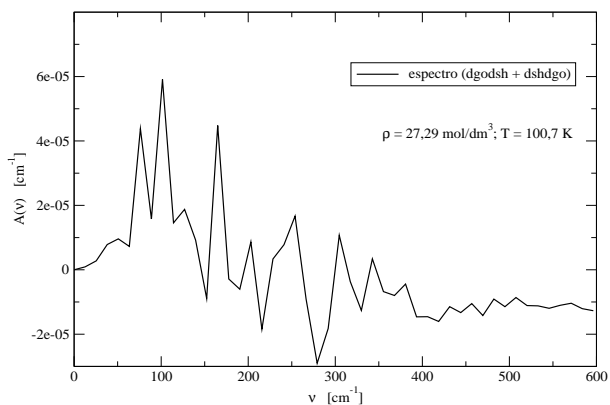


Figura 108: Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

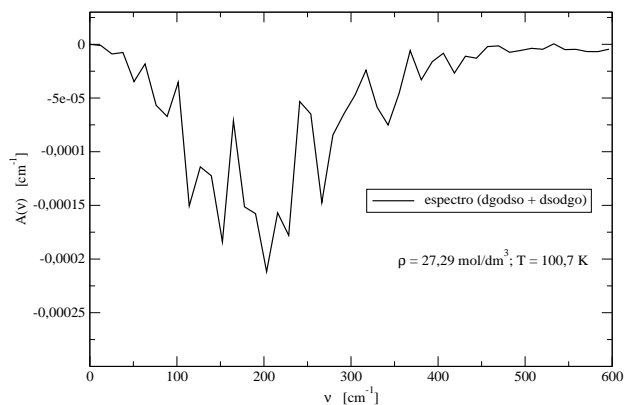


Figura 109: Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

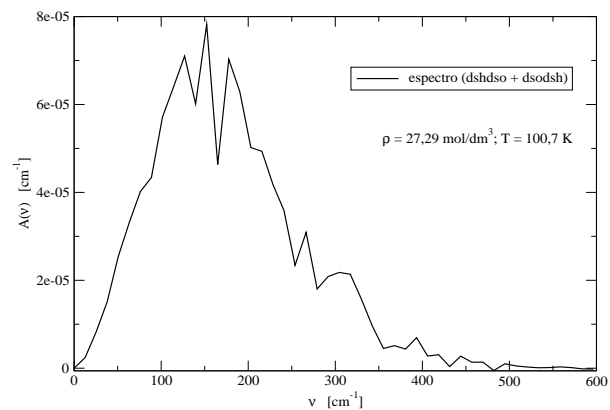


Figura 110: Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

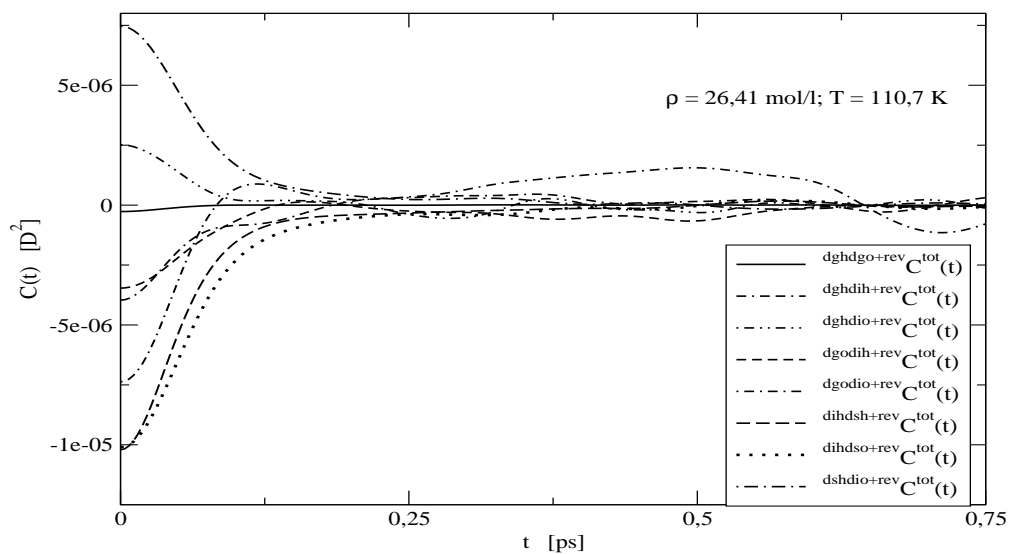


Figura 111: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  intermediárias.

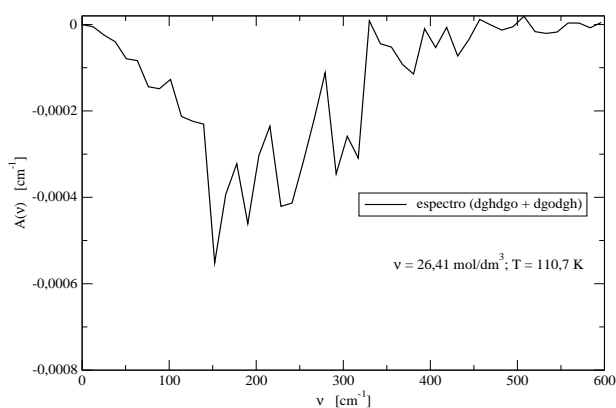


Figura 112: Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

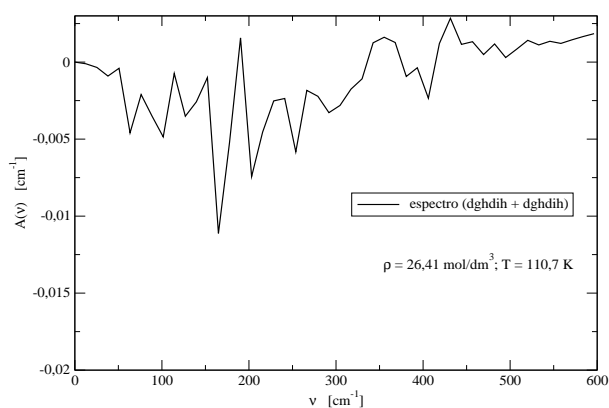


Figura 113: Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

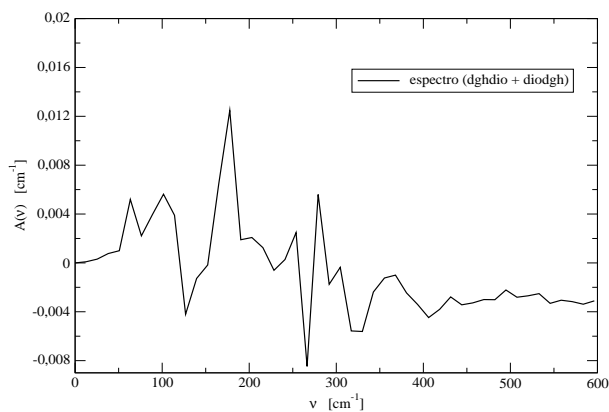


Figura 114: Espectro componente (dghdio + diodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

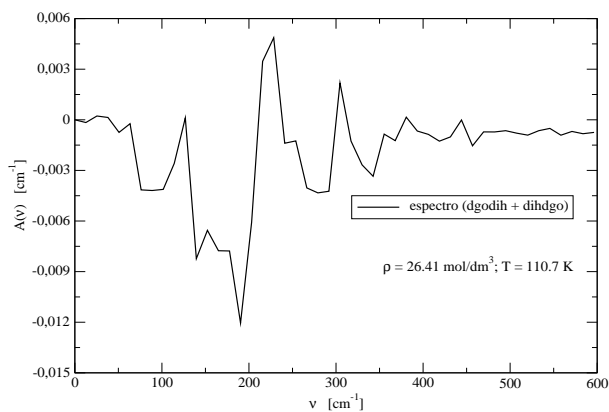


Figura 115: Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

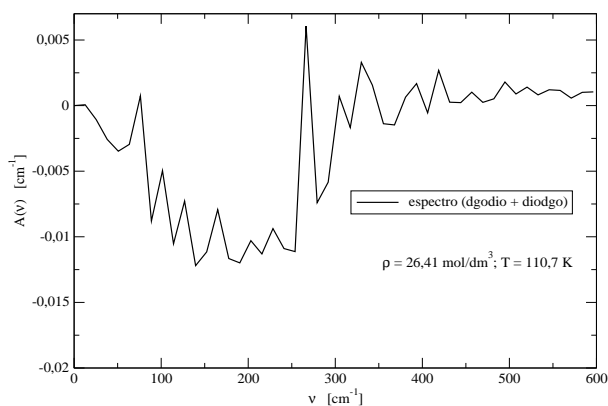


Figura 116: Espectro componente (dgo-dio + diod-go) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

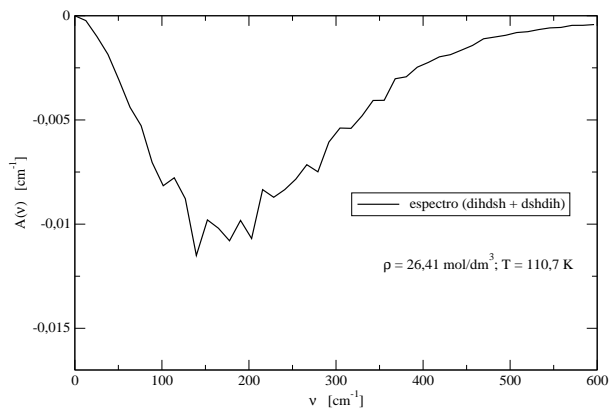


Figura 117: Espectro componente (dih-dsh + dshdih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

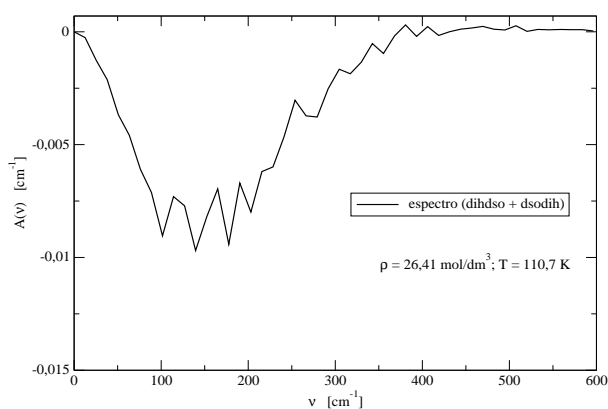


Figura 118: Espectro componente (dih-dso + dsodih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

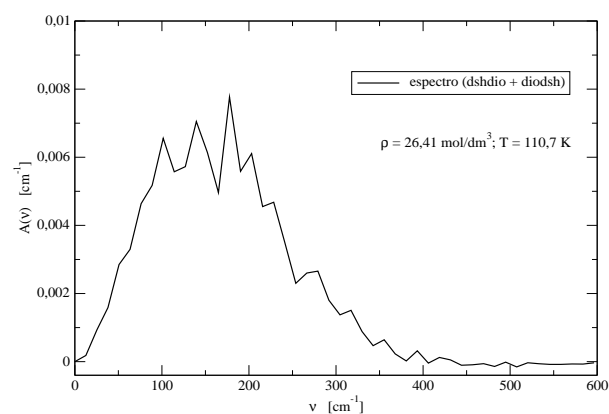


Figura 119: Espectro componente (dsh-dio + diodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

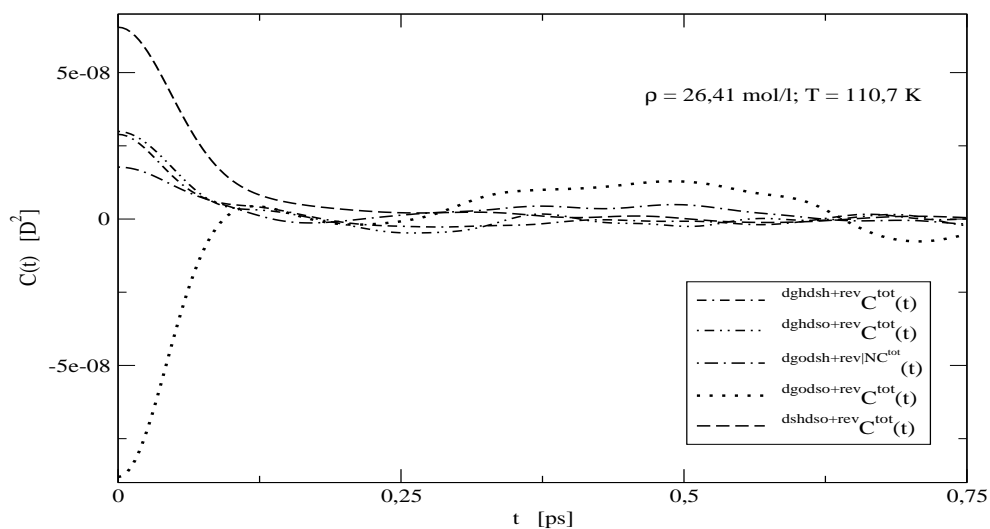


Figura 120: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  pequenas.

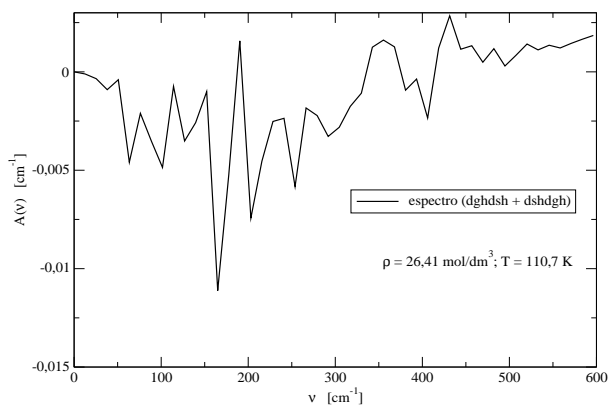


Figura 121: Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

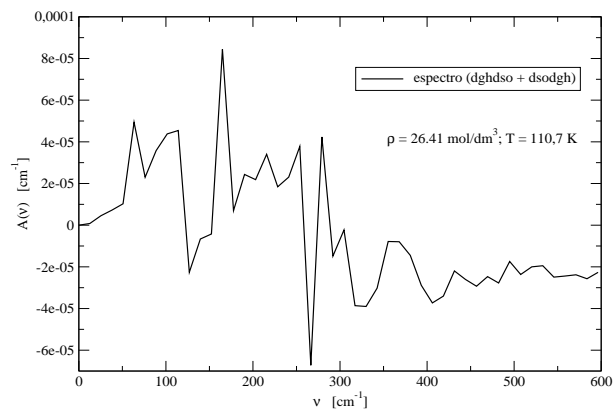


Figura 122: Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

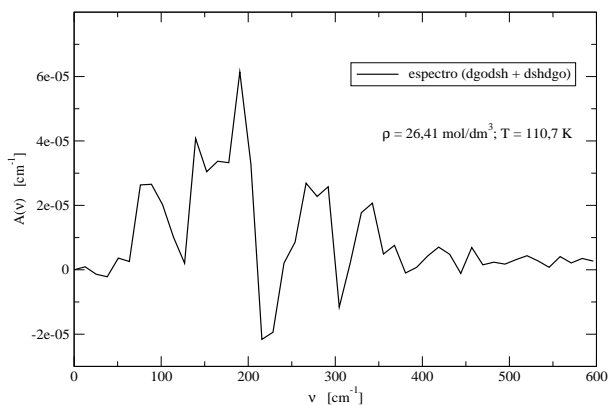


Figura 123: Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

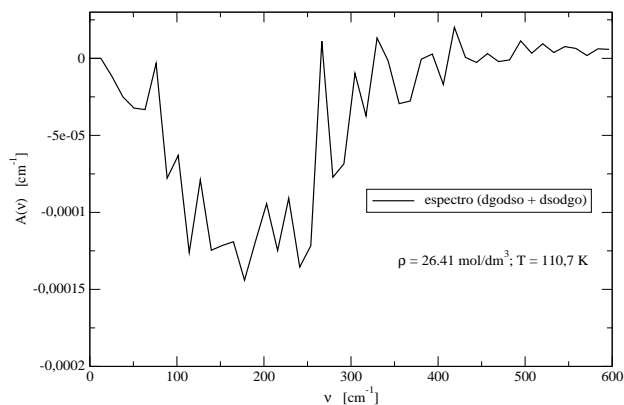


Figura 124: Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

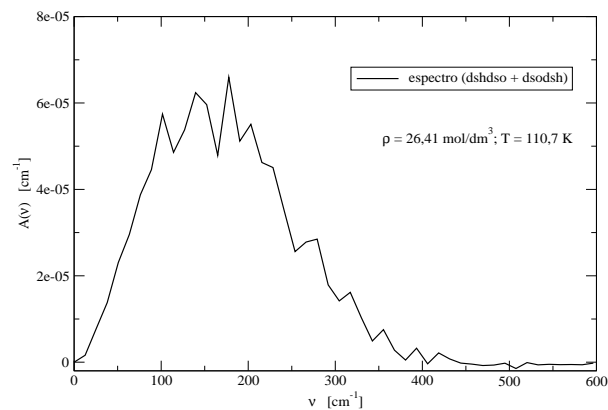


Figura 125: Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

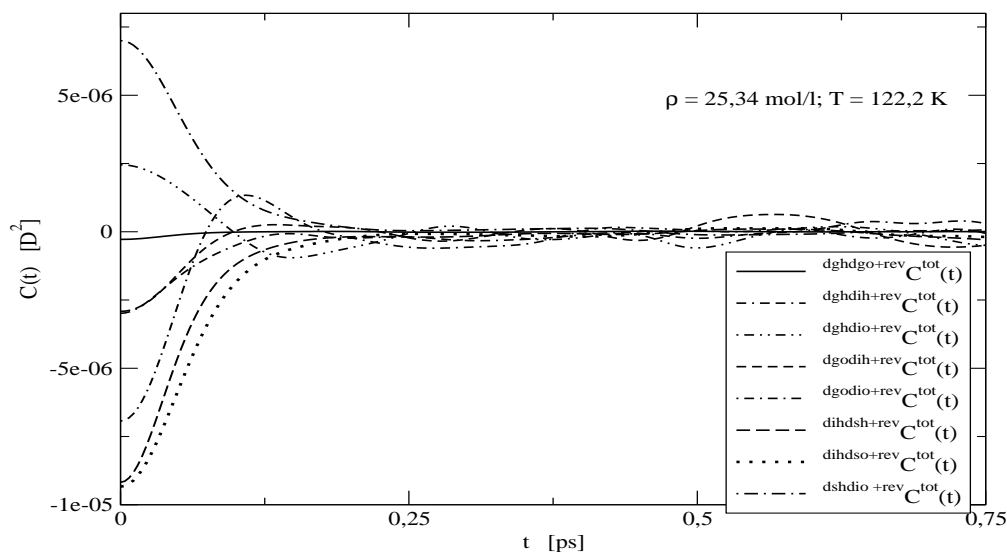


Figura 126: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  intermediárias.

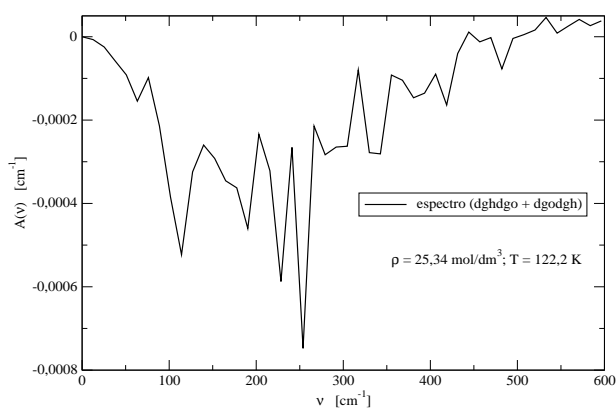


Figura 127: Espectro componente (dghdgo + dgodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

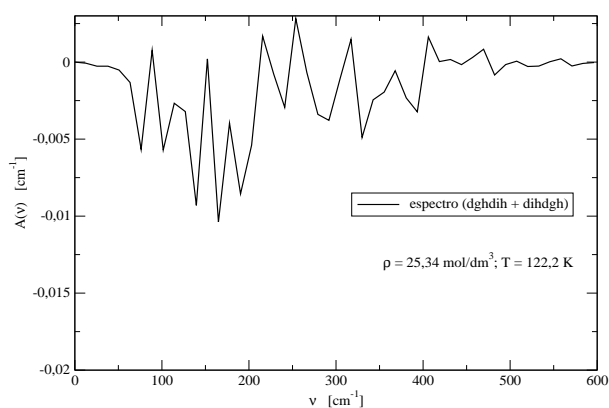


Figura 128: Espectro componente (dghdih + dihdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

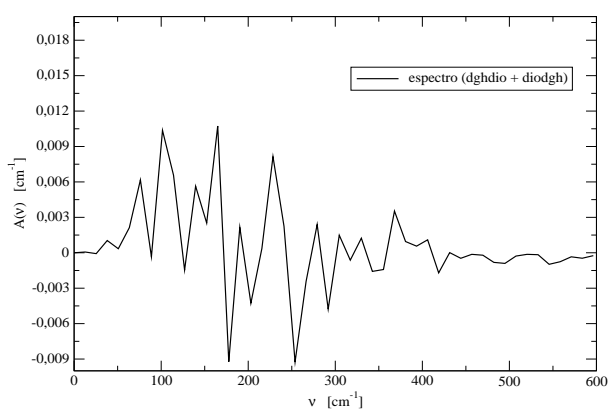


Figura 129: Espectro componente (dghdio + diodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

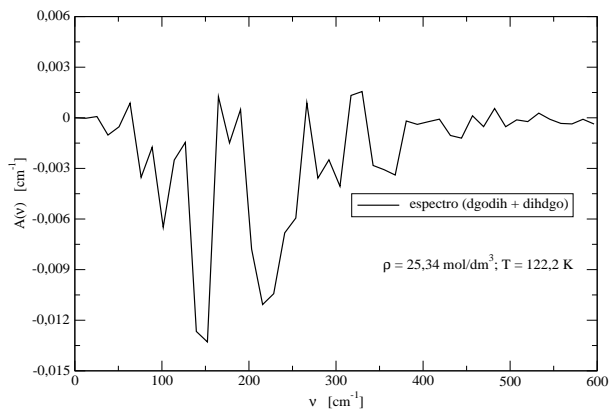


Figura 130: Espectro componente (dgodih + dihdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

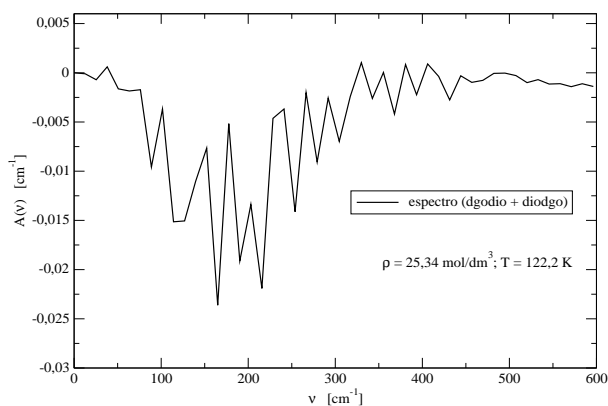


Figura 131: Espectro componente (dgodio + diodgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

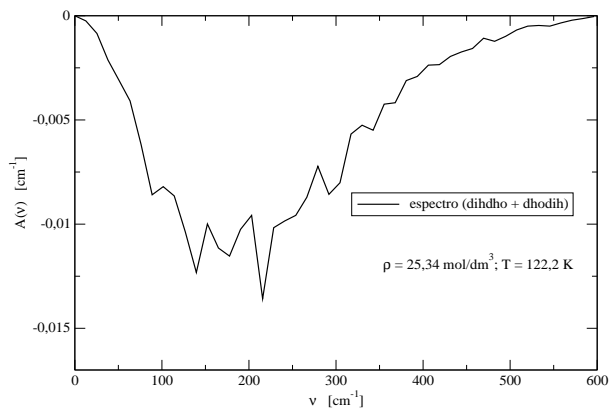


Figura 132: Espectro componente (dihdho + dhodih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

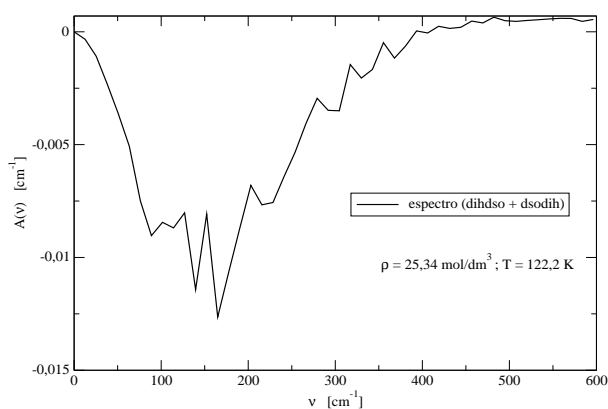


Figura 133: Espectro componente (dihdso + dsodih) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

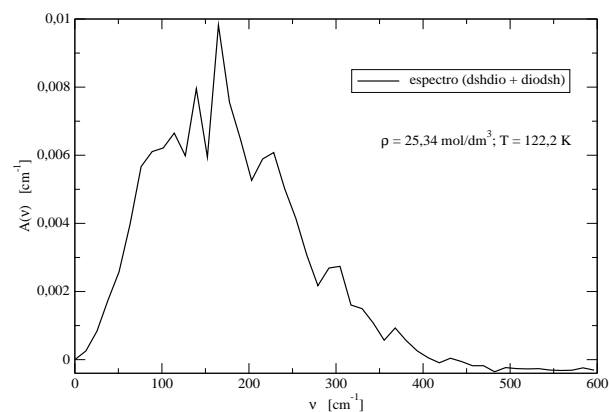


Figura 134: Espectro componente (dshdio + diodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

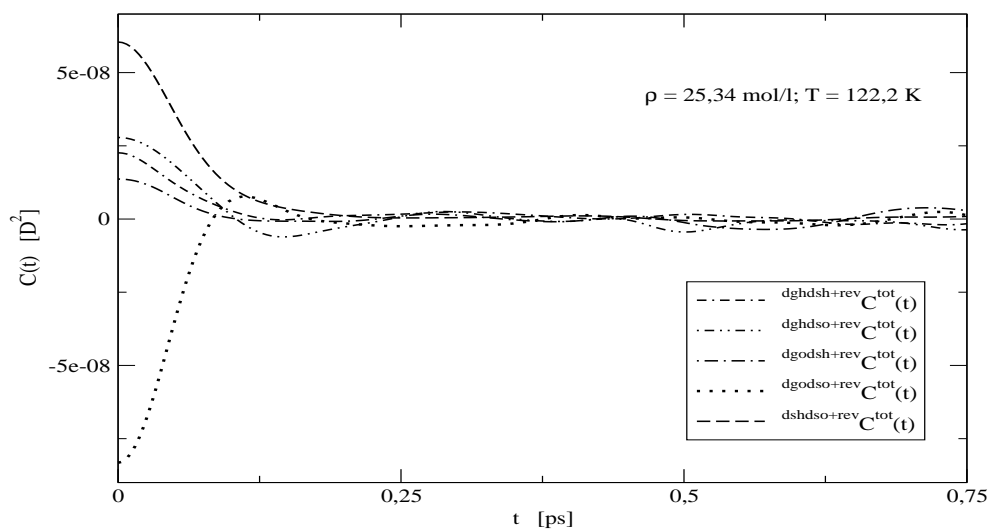


Figura 135: A soma dos mecanismos reversos das FCT-Cs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  pequenas.

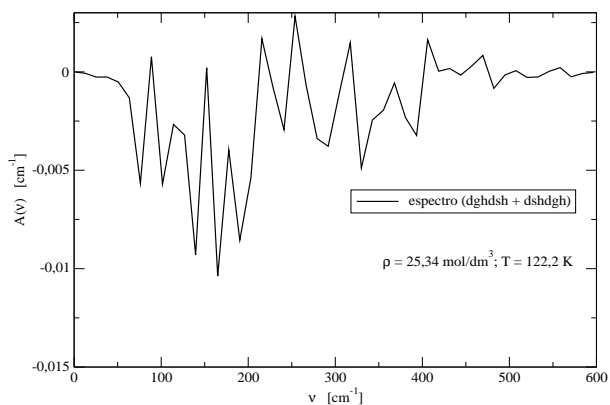


Figura 136: Espectro componente (dghdsh + dshdgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

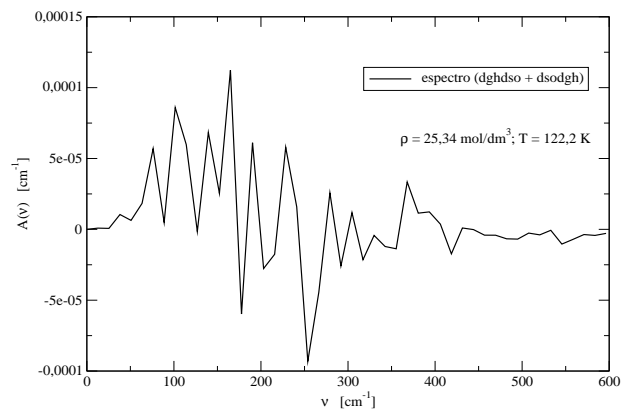


Figura 137: Espectro componente (dghdso + dsodgh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

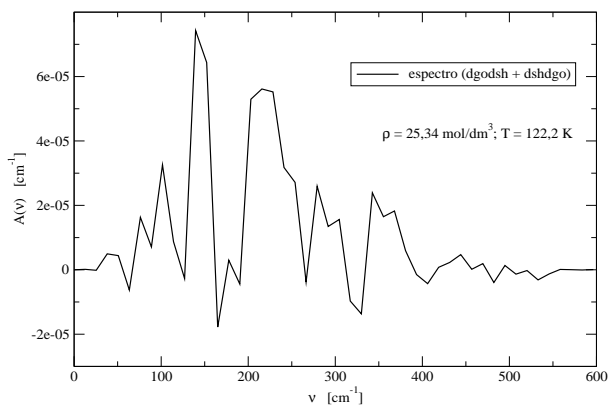


Figura 138: Espectro componente (dgodsh + dshdgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

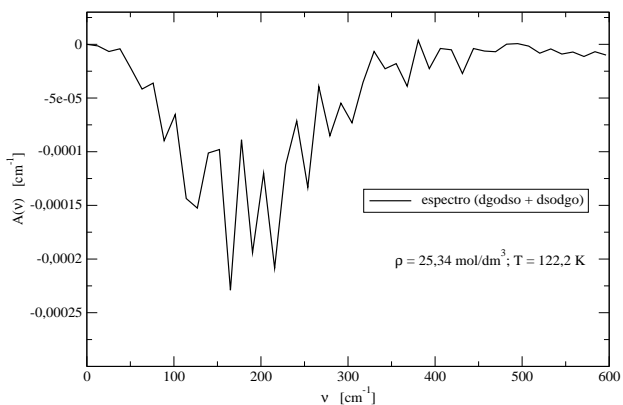


Figura 139: Espectro componente (dgodso + dsodgo) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .

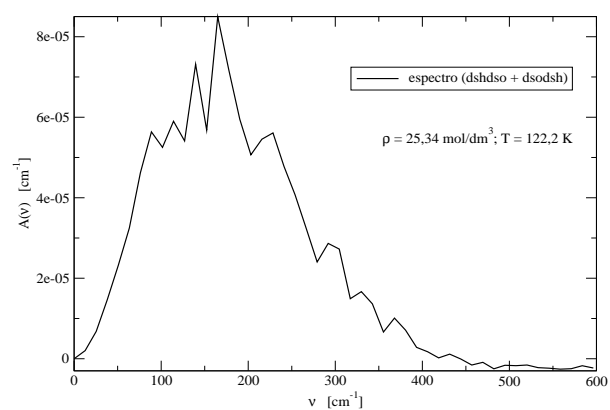


Figura 140: Espectro componente (dshdso + dsodsh) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$ .



#### 4.4.4 SOMA DAS 6 AUTO-CORRELAÇÕES E DAS 30 FUNÇÕES CRUZADAS

A soma dos 6 mecanismos de interação intermolecular nas A-FCTs  $dghdghC^{tot}(t)$ ,  $dgodgoC^{tot}(t)$ ,  $dihdihC^{tot}(t)$ ,  $dshdshC^{tot}(t)$ ,  $diodioC^{tot}(t)$ ,  $dsodsoC^{tot}(t)$  e a soma dos 30 mecanismos de indução cruzados nas FCT-Cs  $dghdgoC^{tot}(t)$  sua reversa  $dgodghC^{tot}(t)$ ,  $dghdihC^{tot}(t)$  sua reversa  $dihdghC^{tot}(t)$ ,  $dghdshC^{tot}(t)$  sua reversa  $dshdghC^{tot}(t)$ ,  $dghdioC^{tot}(t)$  sua reversa  $diodghC^{tot}(t)$ ,  $dghdsoC^{tot}(t)$  sua reversa  $dsodghC^{tot}(t)$ ,  $dgodihC^{tot}(t)$  sua reversa  $dihdgoC^{tot}(t)$ ,  $dgodshC^{tot}(t)$  sua reversa  $dshdgoC^{tot}(t)$ ,  $dgodioC^{tot}(t)$  sua reversa  $diodgoC^{tot}(t)$ ,  $dgodsoC^{tot}(t)$  sua reversa  $dsodgoC^{tot}(t)$ ,  $dihdshC^{tot}(t)$  sua reversa  $dshdihC^{tot}(t)$ ,  $dihdioC^{tot}(t)$  sua reversa  $diodihC^{tot}(t)$ ,  $dihdsoC^{tot}(t)$  sua reversa  $dsodihC^{tot}(t)$ ,  $dshdioC^{tot}(t)$  sua reversa  $diodshC^{tot}(t)$ ,  $dshdsoC^{tot}(t)$  sua reversa  $dsodshC^{tot}(t)$ ,  $diodsoC^{tot}(t)$  sua reversa  $dsodioC^{tot}(t)$  dão como resultados as funções  $autoC^{tot}(t)$  (positiva) e  $cruzadoC^{tot}(t)$  (negativo) que estão conectadas pela Eq. (82) da seção 2.5. Os valores de suas amplitudes no tempo zero estão comparados com a FCT espectral  $C^{in}(t)$  na

Tabela 16: Os valores do tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(0)$  e suas componentes as funções coletivas  $autoC^{tot}(0)$  e  $cruzadoC^{tot}(0)$ , nos 4 estados termodinâmicos.

FCT coletiva	Estado termodinâmico n° 1	Estado termodinâmico n° 2	Estado termodinâmico n° 3	Estado termodinâmico n° 4
	Amplitude $10^{-3} [D^2]$	Amplitude $10^{-3} [D^2]$	Amplitude $10^{-3} [D^2]$	Amplitude $10^{-3} [D^2]$
$C^{in}(0)$	1, 65	1, 72	1, 79	1, 78
$autoC^{tot}(0)$	2, 90	2, 95	2, 94	2, 87
$cruzadoC^{tot}(0)$	-1, 25	-1, 23	-1, 15	-1, 08

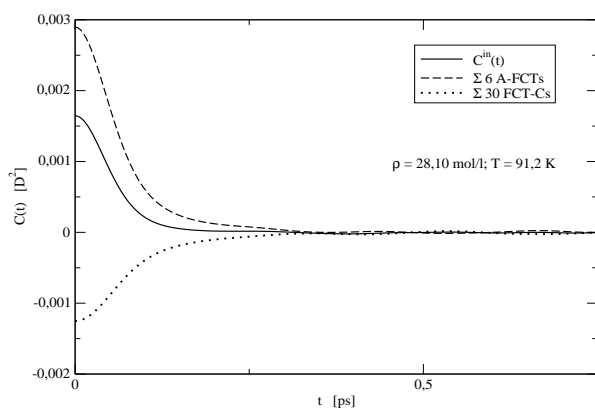


Figura 141: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs.

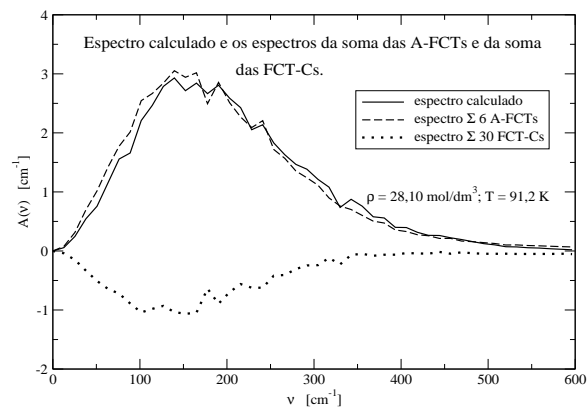


Figura 142: Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados.

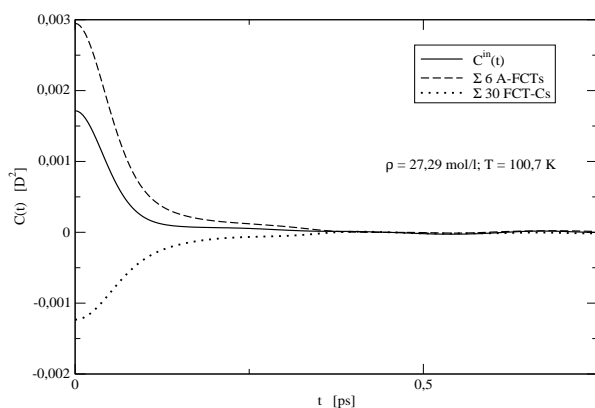


Figura 143: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs.

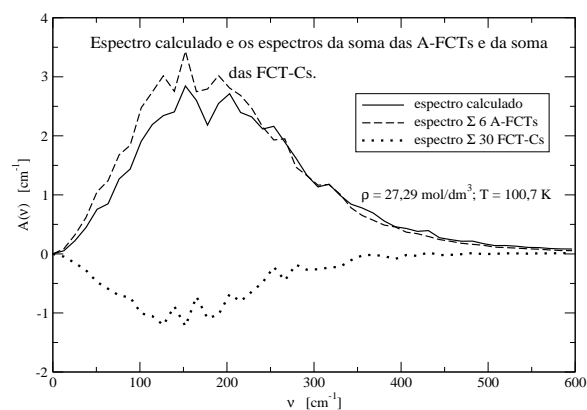


Figura 144: Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados.

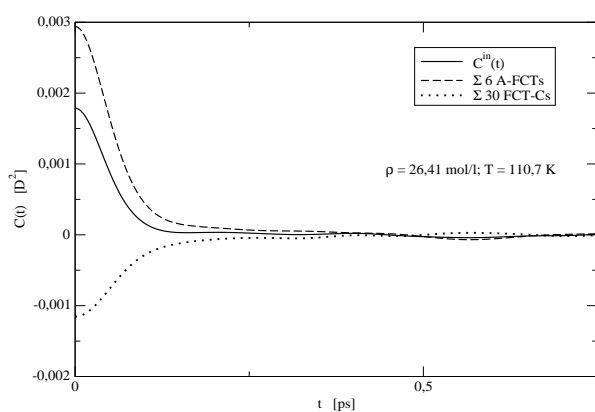


Figura 145: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs.

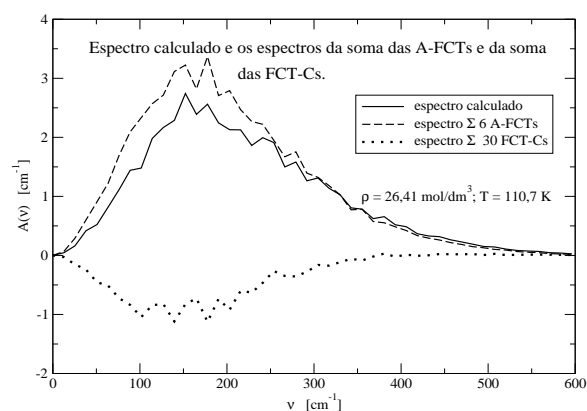


Figura 146: Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados.

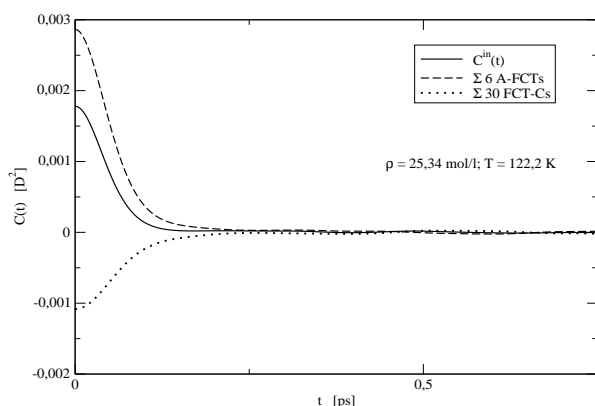


Figura 147: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  e a soma total das A-FCTs e FCT-Cs.

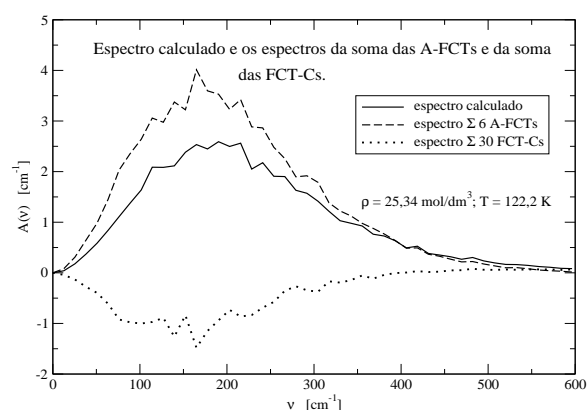


Figura 148: Espectro total calculado e os espectros soma dos 6 mecanismos auto e soma dos 30 mecanismos cruzados.

Tabela 16 para os 4 estados termodinâmicos, onde pode observar-se que a FCT espectral  $C^{\text{in}}(0)$  tem pequena amplitude comparado com as A-FCTs positivas  $^{\text{auto}}C^{\text{tot}}(0)$ , esta amplitude vai em aumento indo de maior densidade e menor temperatura (estado termodinâmico 1) ao de menor densidade e maior temperatura (estado termodinâmico 4), devido ao valor grande negativo das FCT-Cs  $^{\text{cruzado}}C^{\text{tot}}(0)$  que vão diminuindo nesse sentido na mesma relação (do estado termodinâmico 1 ao 4). Neste caso estático quando o tempo  $t = 0$ , a FCT espectral  $C^{\text{in}}(0)$  é menor da função  $^{\text{auto}}C^{\text{tot}}(0)$  pelo fator 1,76; 1,72; 1,65; 1,61 indo de maior a menor densidade.

As funções componentes  $^{\text{auto}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $^{\text{cruzado}}C^{\text{tot}}(t)$  encontram-se plotados junto à FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$ , nas Figuras 141, 143, 145, 147 para os 4 estados termodinâmicos, nestas correlações dinâmicas, quando o tempo evolui as funções  $^{\text{auto}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $^{\text{cruzado}}C^{\text{tot}}(t)$  aproximam-se uma à outra na extremidade do tempo longo, as FCTs espectrais decaem a zero numa razão mais rápida que as componentes totais  $^{\text{auto}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $^{\text{cruzado}}C^{\text{tot}}(t)$  demonstrando o importante cancelamento dinâmico. Efeito também observado nos espectros correspondentes nas Figuras 142, 144, 146, 148.

#### 4.4.5 SOMA DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS COLETIVAS AGRUPADAS PELO MECANISMO DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR

As 34 FCTs coletivas  $C^{tot}(t)$  dos mecanismos de indução, excluindo-se os mecanismos de indução auto dos dipolos induzidos octopolar (dio) e hexadecapolar (dih), foram agrupadas pelos mecanismos de indução e são utilizadas para verificar sua contribuição à FCT experimental, na Tabela 17 observa-se suas magnitudes do tempo zero junto a sua respectiva FCT espectral  $C^{in}(t)$  nos 4 estados termodinâmicos, sendo o maior o grupo dos dipolos induzidos octopolar com o hexadecapolar. Os 8 grupos de mecanismos de indução classificados são, os dipolos da sobreposição eletrônica (sel) onde estão a função cruzada  $dshdsoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dsodshC^{tot}(t)$ , as funções auto  $dshdshC^{tot}(t)$  e  $dsodsoC^{tot}(t)$ ; os dipolos de gradiente (grad) onde encontram-se as FCTs  $dghdghC^{tot}(t)$ ,  $dgodgoC^{tot}(t)$  (auto-funções),  $dghdgoC^{tot}(t)$  e sua reversa  $dgodghC^{tot}(t)$ ; o mecanismo de indução dos dipolos da sobreposição eletrônica com os gradientes (sel-grad) estão as funções cruzadas  $dshdghC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dghdshC^{tot}(t)$ ,  $dshdgoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dgodshC^{tot}(t)$ ,  $dsodghC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dghdsoC^{tot}(t)$ ,  $dsodgoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dgodsoC^{tot}(t)$ ; o mecanismo de indução dos dipolos induzidos hexadecapolares com os gradientes (h-grad) estão as FCT-Cs  $dihdghC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dghdihC^{tot}(t)$  e  $dihdgoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dgodihC^{tot}(t)$ ; o mecanismo de indução dos dipolos induzidos octopolares com os gradientes (o-grad) encontram-se as FCT-Cs  $diodghC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dghdioC^{tot}(t)$  e  $diodgoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dgodioC^{tot}(t)$ ; o mecanismo de indução dos dipolos induzidos octopolares com os da sobreposição eletrônica (sel) (o-sel) figuram as FCT-Cs  $diodshC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dshdioC^{tot}(t)$  e  $diodsoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dsodioC^{tot}(t)$ ; o mecanismo de indução dos dipolos induzidos hexadecapolares com os da sobreposição eletrônica (h-sel) estão as FCT-Cs  $dihdshC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dshdihC^{tot}(t)$  e  $dihdsoC^{tot}(t)$  com sua reversa  $dsodihC^{tot}(t)$ ; e o mecanismo de indução

Tabela 17: Os valores do tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(t)$  e dos mecanismos de interação agrupados (8 grupos), nos 4 estados termodinâmicos.

FCT coletiva	Estado termodinâmico n° 1	Estado termodinâmico n° 2	Estado termodinâmico n° 3	Estado termodinâmico n° 4
	<i>Amplitude</i> [ $D^2$ ]	<i>Amplitude</i> [ $D^2$ ]	<i>Amplitude</i> [ $D^2$ ]	<i>Amplitude</i> [ $D^2$ ]
$C^{in}(0)$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$
grad	$1,73 \times 10^{-6}$	$1,60 \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^{-6}$	$1,40 \times 10^{-6}$
h-grad	$-7,12 \times 10^{-6}$	$-6,91 \times 10^{-6}$	$-7,43 \times 10^{-6}$	$-5,90 \times 10^{-6}$
h-sel	$-2,26 \times 10^{-5}$	$-2,17 \times 10^{-5}$	$-2,03 \times 10^{-5}$	$-1,85 \times 10^{-5}$
o-grad	$-2,34 \times 10^{-6}$	$-6,54 \times 10^{-6}$	$-4,85 \times 10^{-6}$	$-4,48 \times 10^{-6}$
o-h	$-1,26 \times 10^{-3}$	$-1,23 \times 10^{-3}$	$-1,16 \times 10^{-3}$	$-1,09 \times 10^{-3}$
o-sel	$3,55 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^{-5}$	$3,55 \times 10^{-5}$	$3,44 \times 10^{-5}$
sel	$2,14 \times 10^{-7}$	$2,09 \times 10^{-7}$	$2,01 \times 10^{-7}$	$1,89 \times 10^{-7}$
sel-grad	$-1,66 \times 10^{-9}$	$-2,89 \times 10^{-8}$	$-1,15 \times 10^{-8}$	$-1,91 \times 10^{-8}$

dos dipolos induzidos octopolares com os hexadecapolares (o-h) estão a função  $^{diodih}C^{tot}(t)$  com sua reversa  $^{dihdio}C^{tot}(t)$ . Somando-se as funções coletadas em cada um dos grupos obtém-se as funções exibidas na Figura 149, com seus espectros na Figura 150 para o estado termodinâmico 1; na Figura 161, com seus espectros na Figura 162 para o estado termodinâmico 2; na Figura 173 com seus espectros na Figura 174 para o estado termodinâmico 3; na Figura 185, com seus espectros na Figura 186 para o estado termodinâmico 4; das quais o mecanismo de indução cruzado de maior contribuição é a dos dipolos induzido octopolar com o induzido hexadecapolar (negativo), os restantes 7 mecanismos de indução são de

menor contribuição, como se pode ver ficam na parte do zero estas FCTs e seus espectros respectivos também, sendo estes mecanismos de interação intermolecular os seguintes: os dipolos gradientes (grad), os dipolos induzidos hexadecapolares com os gradientes (h-grad), os dipolos induzidos hexadecapolares com a sobreposição eletrônica (o-sel), os dipolos induzidos octopolares com os gradientes (o-grad), os dipolos induzidos octopolares com os de sobreposição eletrônica (o-sel), os dipolos da sobreposição eletrônica (sel) e os dipolos da sobreposição eletrônica com os gradientes (sel-grad). Estes 7 grupos de contribuição menor encontram-se graficados para uma melhor visão deles (de valores pequenos) nos 4 estados termodinâmicos nas Figuras 151, 163, 175, 187 com seus espectros respectivos nas Figuras 152, 164, 176, 188.

Também estão ilustrados os espectros respectivos dos 8 grupos de mecanismos de indução classificados, para cada um dos estados termodinâmicos nas Figuras 153 - 160 para o estado termodinâmico 1; nas Figuras 165 - 172 para o estado termodinâmico 2; nas Figuras 177 - 184 para o estado termodinâmico 3; e nas Figuras 189 - 196 para o estado termodinâmico 4. Nos três espectros positivo destes mecanismos agrupados (grad, o-sel, sel), seus coeficientes de absorção ficam na ordem dos milésimos nos dipolos gradientes (grad), dos centésimos nos dipolos induzidos octopolares com a sobreposição eletrônica (o-sel) e na ordem dos dez milésimos nos dipolos de sobreposição eletrônica (sel). Dos 5 espectros negativos o maior é o mecanismo de indução dos dipolos induzidos octopolar-hexadecapolar (o-h) da ordem de uma cifra inteira, os 4 seguintes estão na ordem dos centésimos nos grupos h-grad (hexadecapolar-grad), h-sel (hexadecapolar-sel), o-grad (octopolar-grad) e na ordem dos dez milésimos no grupo sel-grad, como pode observar-se são de contribuição pequena.

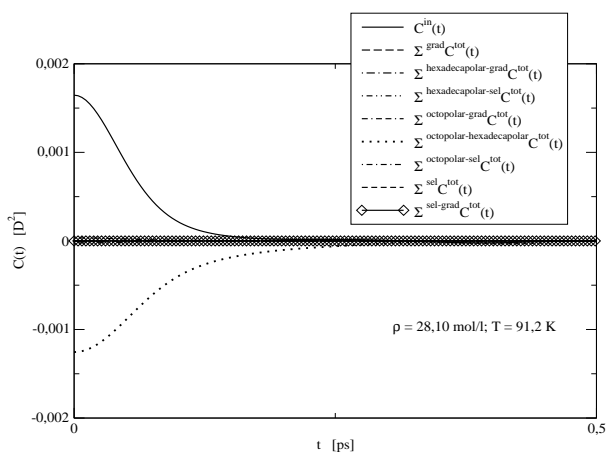


Figura 149: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução.

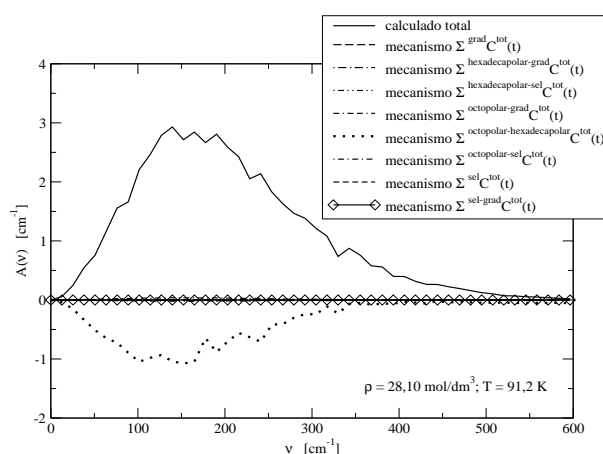


Figura 150: Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  simulada no IVL.

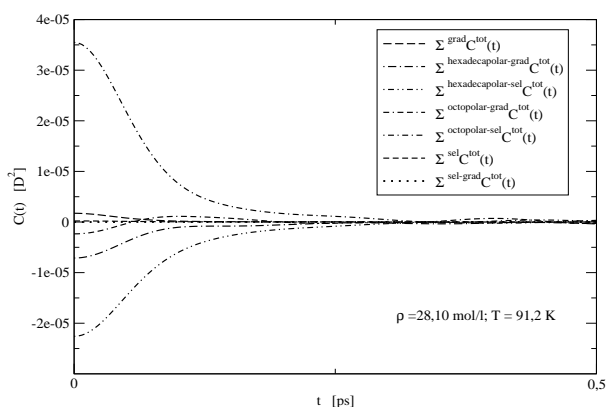


Figura 151: Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação.

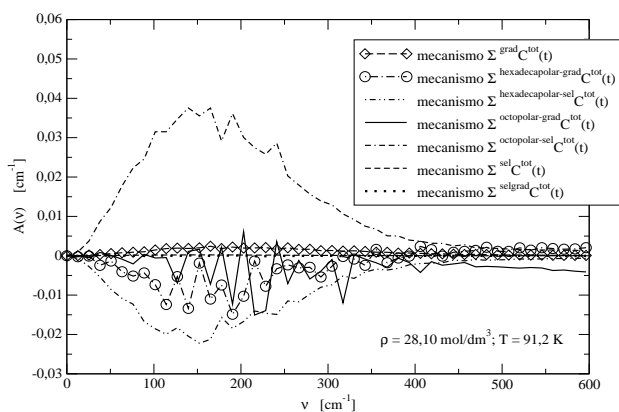


Figura 152: Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução.

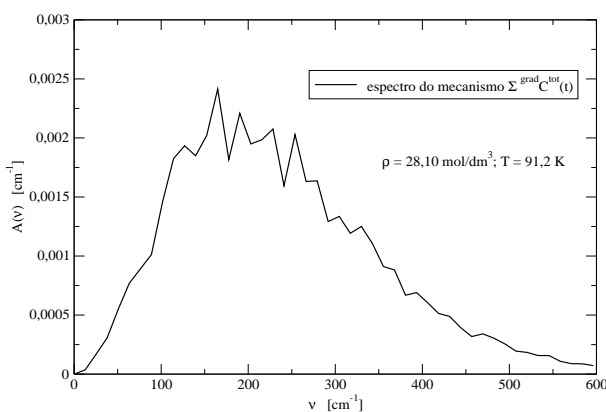


Figura 153: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes.

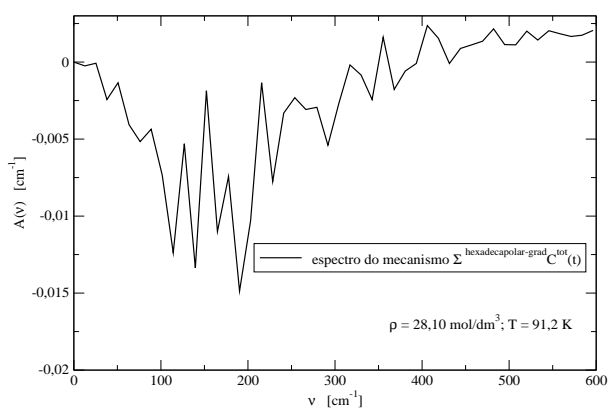


Figura 154: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente.

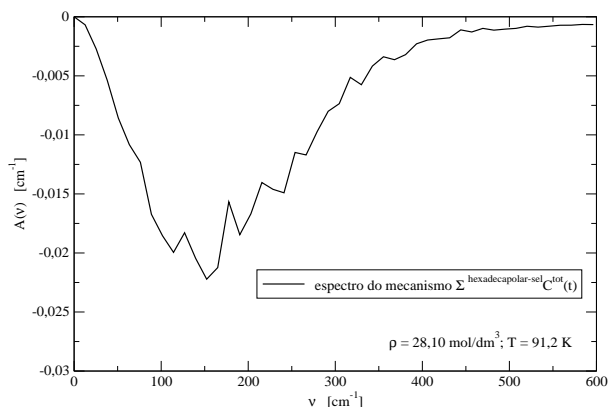


Figura 155: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica.

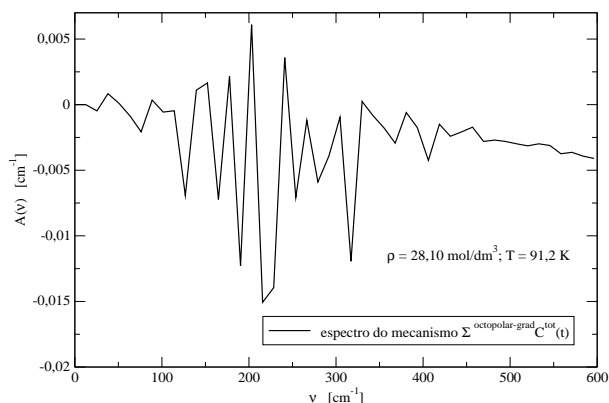


Figura 156: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente.

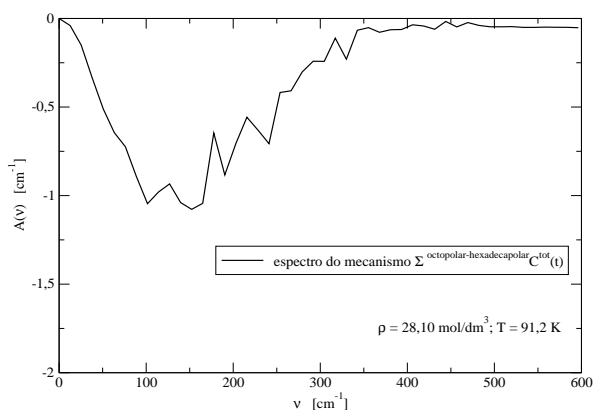


Figura 157: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar.

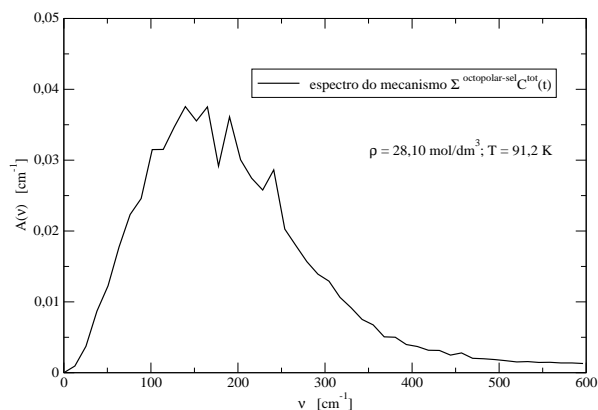


Figura 158: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica.

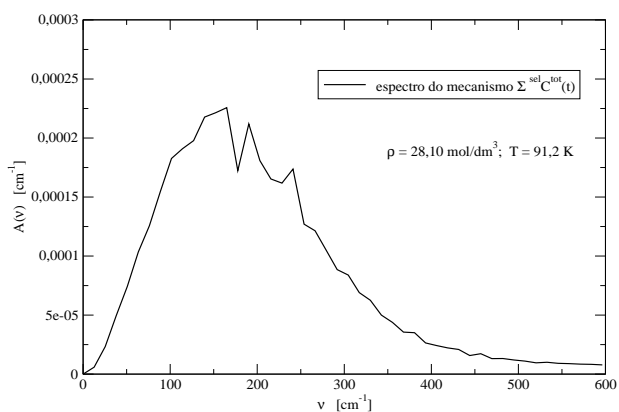


Figura 159: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica.

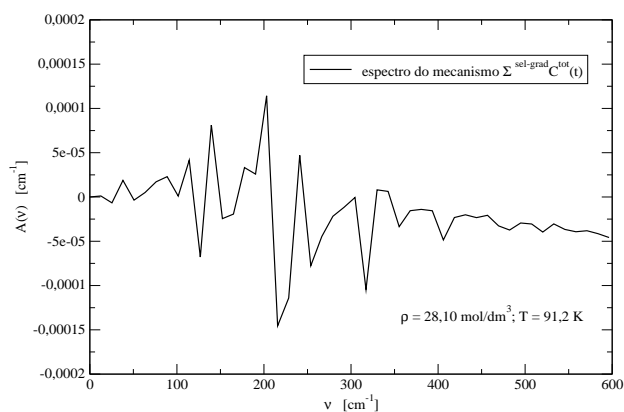


Figura 160: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente.



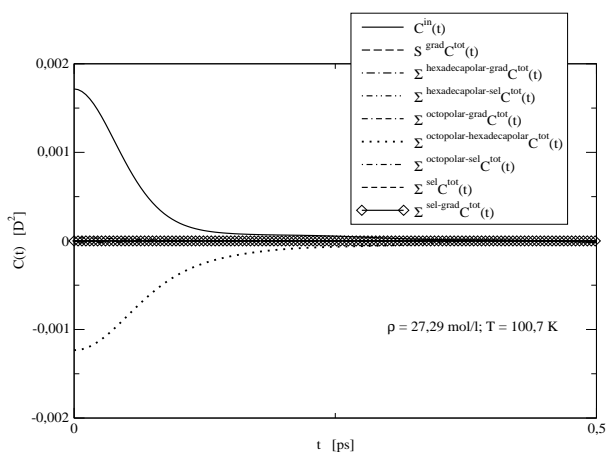


Figura 161: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução.

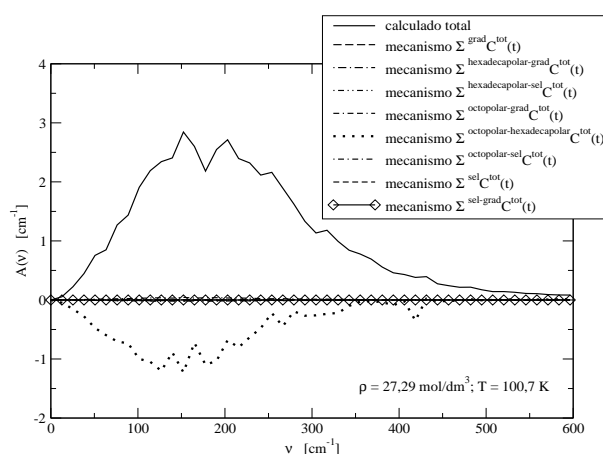


Figura 162: Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  simulada no IVL.

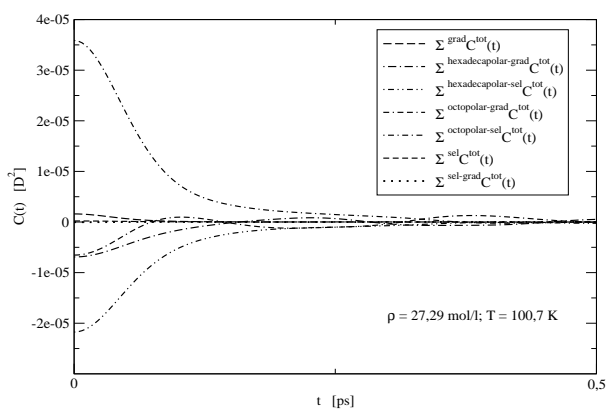


Figura 163: Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação.

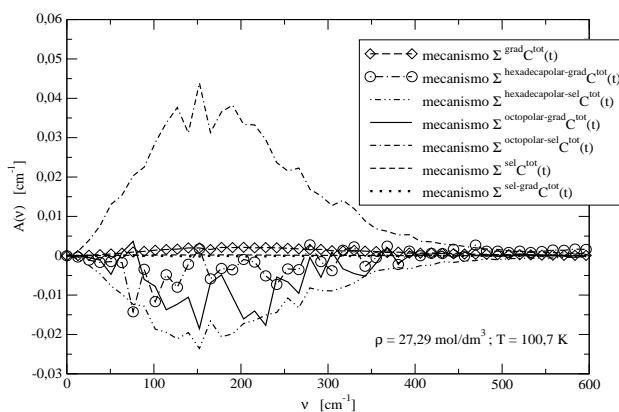


Figura 164: Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução.

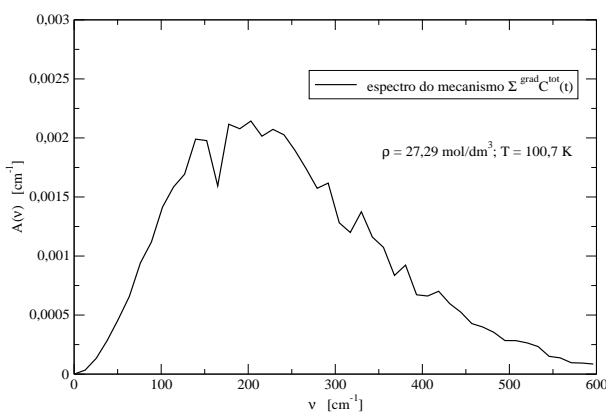


Figura 165: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes.

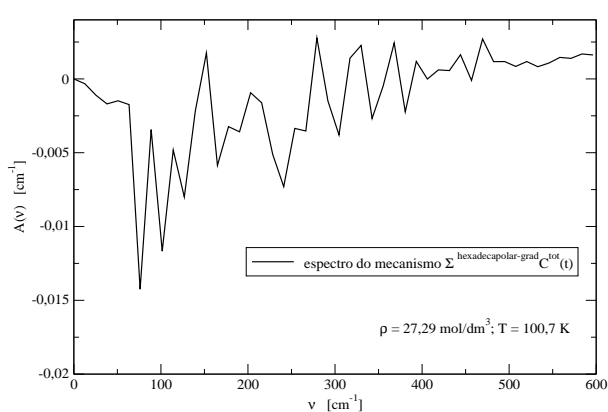


Figura 166: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente.



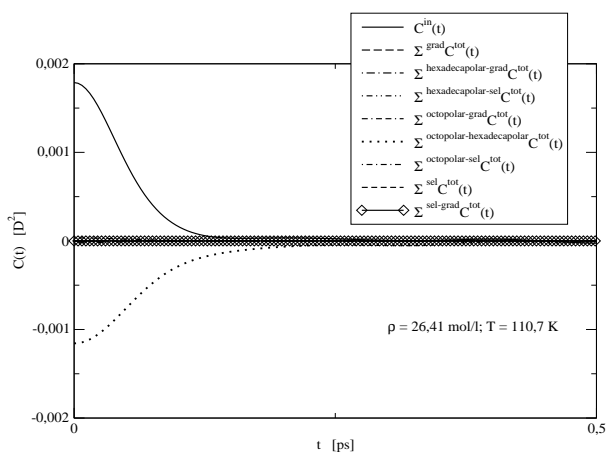


Figura 173: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução.

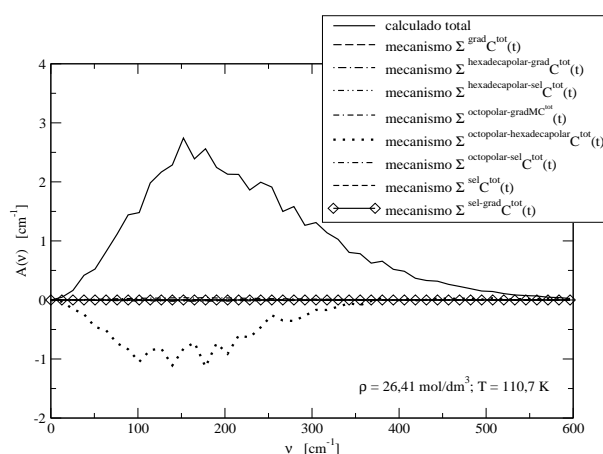


Figura 174: Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  simulada no IVL.

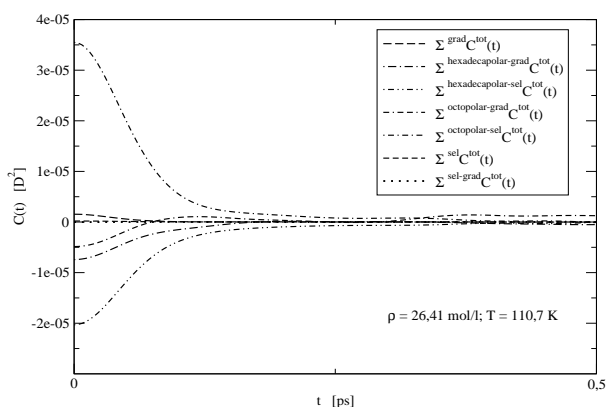


Figura 175: Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação.

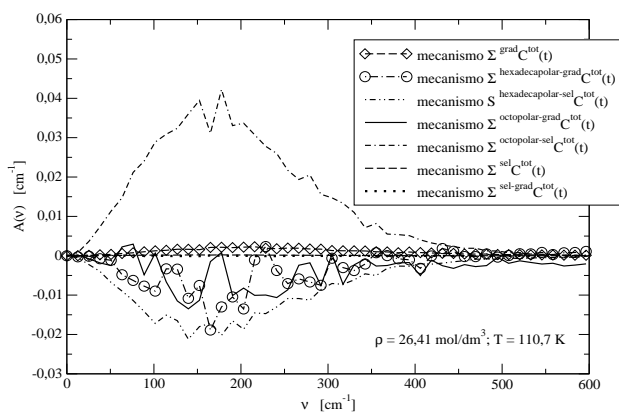


Figura 176: Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução.

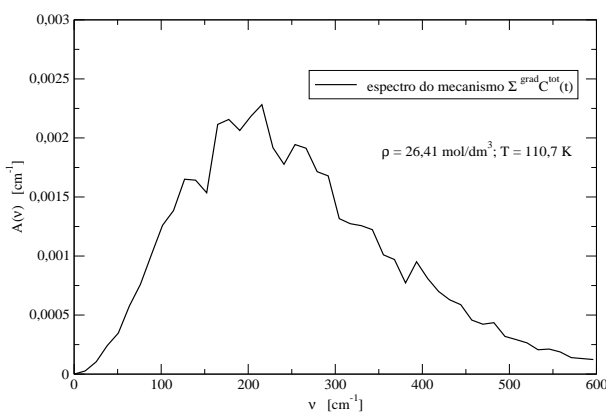


Figura 177: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes.

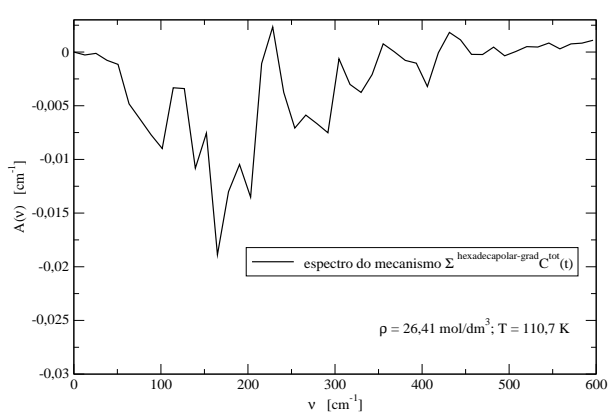


Figura 178: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente.

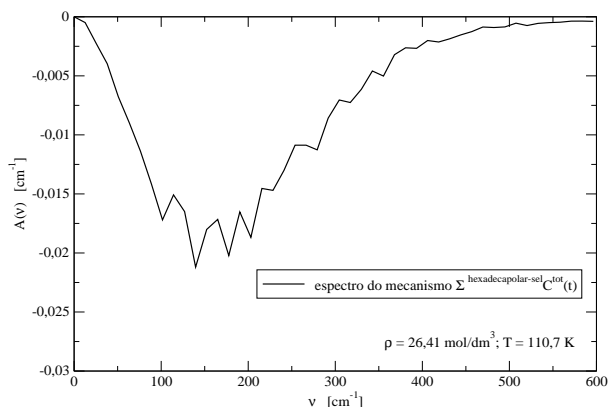


Figura 179: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica.

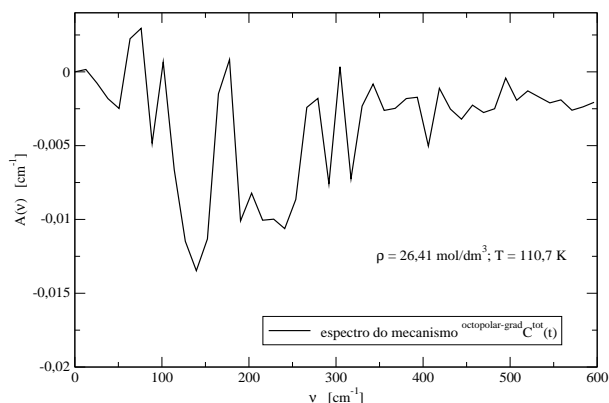


Figura 180: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente.

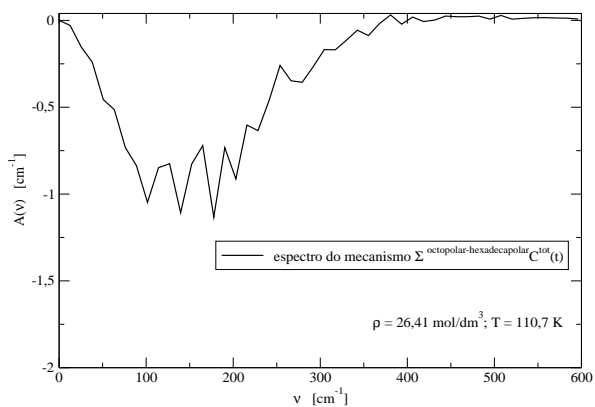


Figura 181: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar.

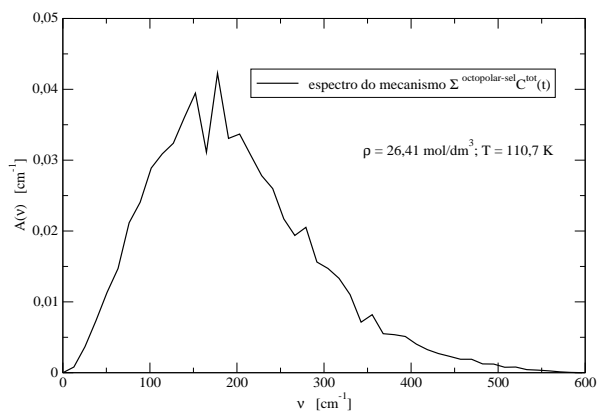


Figura 182: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica.

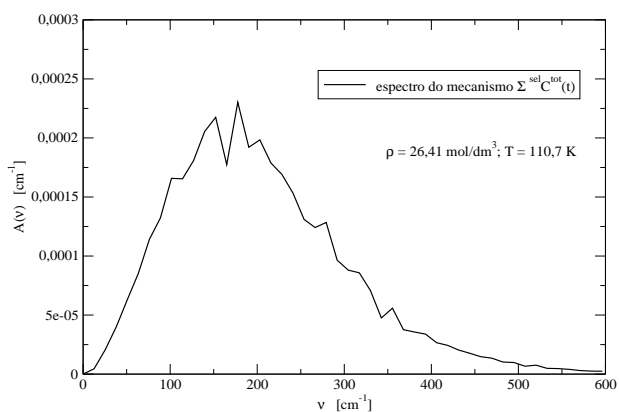


Figura 183: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica.

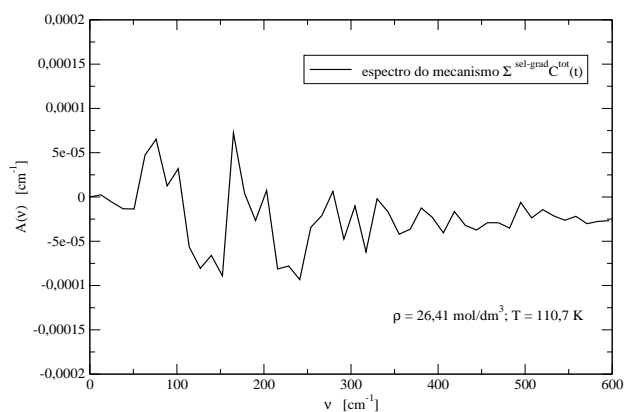


Figura 184: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente.

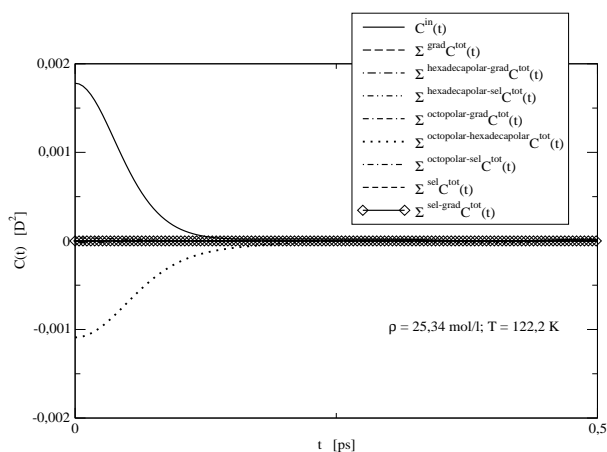


Figura 185: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  simulada e suas componentes coletivas agrupadas pelo mecanismo de indução.

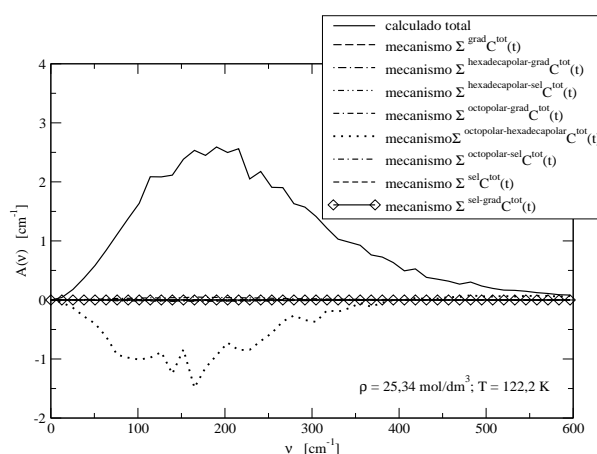


Figura 186: Os espectros componentes (agrupados pelo mecanismo de indução) da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  simulada no IVL.

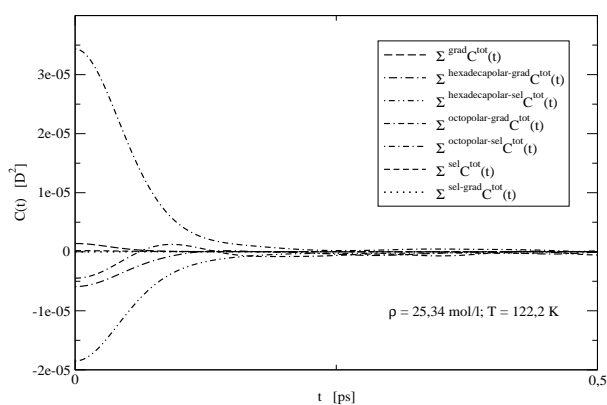


Figura 187: Os 32 dipolos induzidos simulados, de menor contribuição, agrupados pelo seu mecanismo de interação.

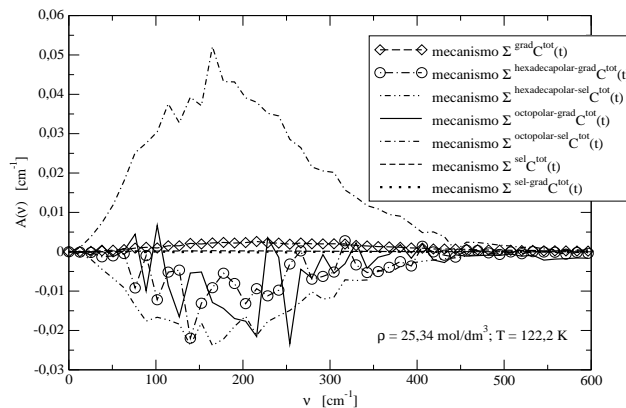


Figura 188: Os espectros componentes de menor contribuição agrupados pelo mecanismo de indução.

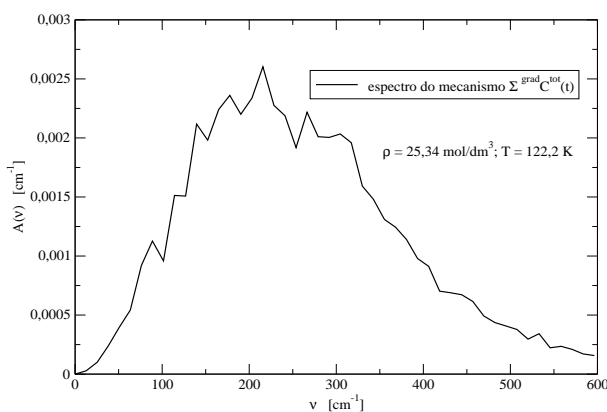


Figura 189: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos gradientes.

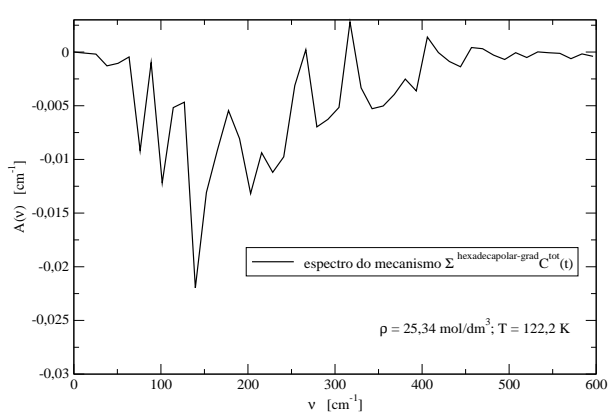


Figura 190: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com o gradiente.

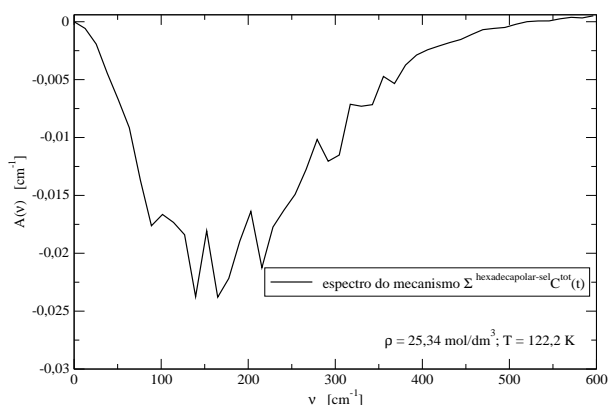


Figura 191: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos hexadecapolar com a sobreposição eletrônica.

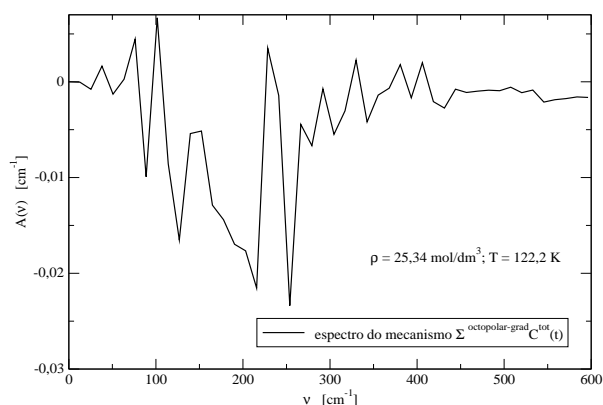


Figura 192: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o gradiente.

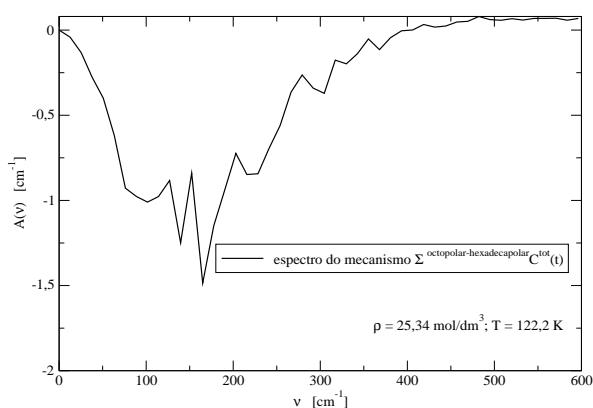


Figura 193: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com o hexadecapolar.

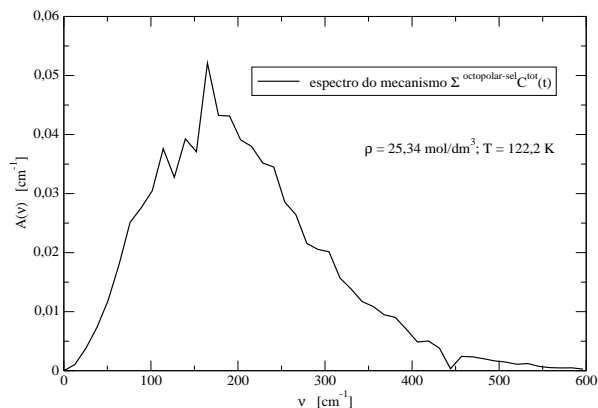


Figura 194: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos octopolar com a sobreposição eletrônica.

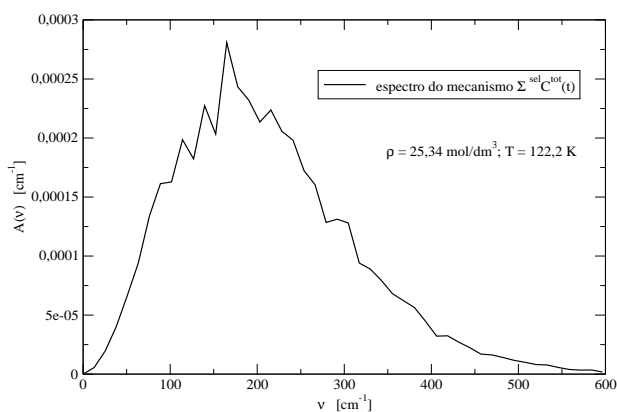


Figura 195: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos de sobreposição eletrônica.

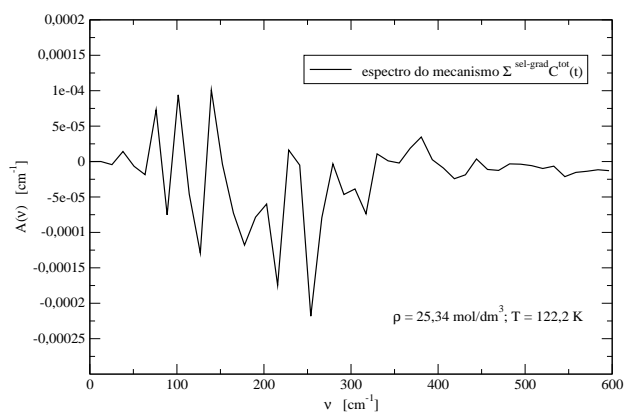


Figura 196: Espectro componente do mecanismo de indução dos dipolos sobreposição eletrônica com o gradiente.

Na Tabela 18 compara-se os espectros experimentais e os espectros simulados agrupados pelos mecanismos de indução, normalizados à mesma altura do espectro experimental, nos 4 estados termodinâmicos. Estes espectros componentes do espectro total simulado, os que se analisam, são três componentes positivas, que estão nas Figuras 153, 158, 159 para o estado termodinâmico 1; nas Figuras 165, 170, 171 para o estado termodinâmico 2; nas Figuras 177, 182, 183 para o estado termodinâmico 3; nas Figuras 189, 194, 195 para o estado termodinâmico 4; e uma componente negativa na Figura 157 para o estado termodinâmico 1; na Figura 169 para o estado termodinâmico 2; na Figura 181 para o estado termodinâmico 3; na Figura 193 para o estado termodinâmico 4. Os três primeiros espectros componentes são de contribuição positiva pequena e o último de contribuição maior negativa, o sinal deste componente foi mudado para representar-o no lado positivo dos eixos de abscissas e ordenadas. Na Tabela 18 'grad', 'o-sel', 'sel' e 'o-h' são as denominações dos espectros componentes que provêm dos mecanismos de indução 'gradientes', 'octopolar com sobreposição eletrônica', 'sobreposição eletrônica' e 'octopolar com hexadecapolar' como estão definidos na Seção 2.5.3; o mecanismo 'octopolar-hexadecapolar' provêm da soma das  $FCT-C_s^{diodih}C^{tot}(t)$  e sua reversa  $dihdioC^{tot}(t)$  cada uma de elas consideradas principais na Seção 4.3 onde foram estudadas por separado.

Pode observar-se a comparação entre os valores do número de onda na intensidade máxima  $\tilde{\nu}_{max}$  e o número de onda da largura da banda  $fwhm$  na metade da altura da intensidade máxima, medidos no eixo  $x$ , dos espectros experimentais e simulados descritos, que o mecanismo 'o-h' que tem contribuição maior, da ordem de uma cifra inteira, são menores que os valores experimentais nas duas variáveis mas têm pequeno aumento indo do estado termodinâmico 2 ao 4. Das três componentes positivas se pode dizer do mecanismo 'o-sel', é a maior delas (da ordem dos centésimos), seus valores não são monotônicos indo do estado termodinâmico 1 ao

Tabela 18: Comparação dos espectros experimentais e os simulados agrupados pelos mecanismos de indução, normalizados à mesma altura do coeficiente de absorção experimental respectivo.

Estado termodinâmico	$A_{max}(\tilde{\nu})$	$\tilde{\nu}_{max}$	fwhm
	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$	$[cm^{-1}]$
n° 1	$\rho = 28, 10 \text{ mol/l}; T = 91, 2 \text{ K}$		
Experimento	2, 93	179, 0	312, 0
grad		164, 0	335, 0
o-sel		140, 0	262, 0
sel		164, 0	274, 0
o-h		152, 0	249, 0
n° 2	$\rho = 27, 29 \text{ mol/l}; T = 100, 7 \text{ K}$		
Experimento	2, 84	182, 0	317, 0
grad		202, 0	356, 0
o-sel		152, 0	267, 0
sel		152, 0	271, 0
o-h		151, 0	230, 0
n° 3	$\rho = 26, 41 \text{ mol/l}; T = 110, 7 \text{ K}$		
Experimento	2, 74	187, 0	318, 0
grad		214, 0	348, 0
o-sel		178, 0	256, 0
sel		178, 0	285, 0
o-h		177, 0	233, 0
n° 4	$\rho = 25, 34 \text{ mol/l}; T = 122, 2 \text{ K}$		
Experimento	2, 59	191,	329, 0
grad		215, 0	358, 0
o-sel		165, 0	268, 0
sel		166, 0	275, 0
o-h		165, 0	237, 0

ao 4 e maiores que a contribuição negativa 'o-h' embora menores que os respectivos espectros experimentais nas duas variáveis. As medições foram feitas nas Figuras



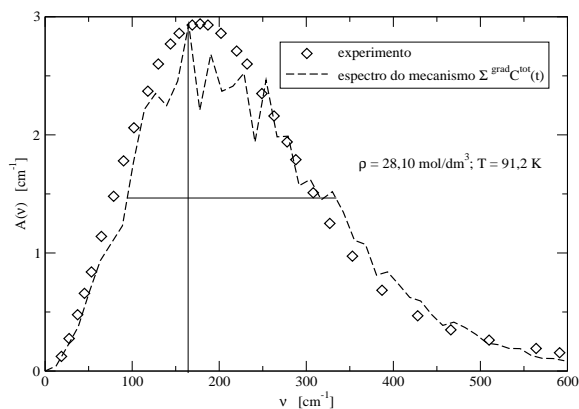


Figura 197: Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura.

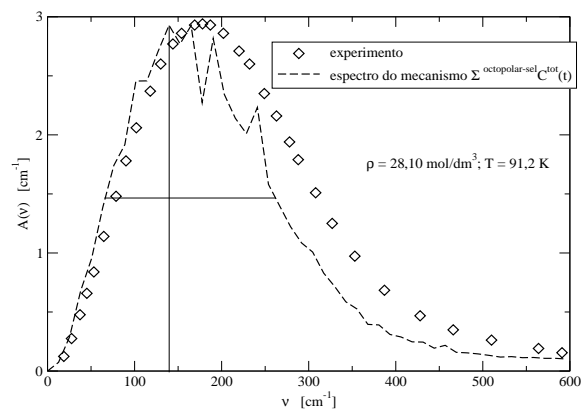


Figura 198: Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura.

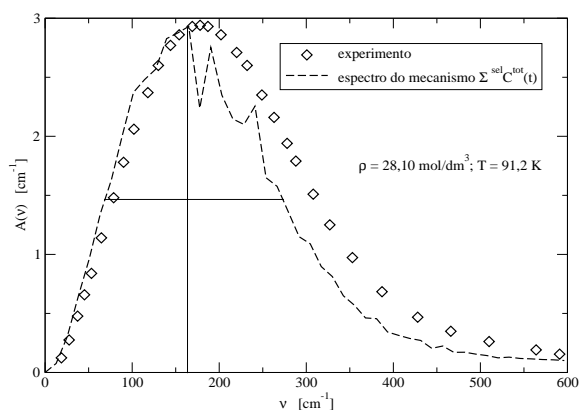


Figura 199: Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura.

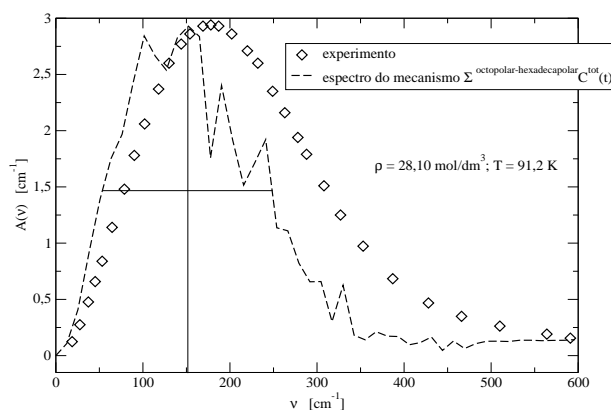


Figura 200: Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura.

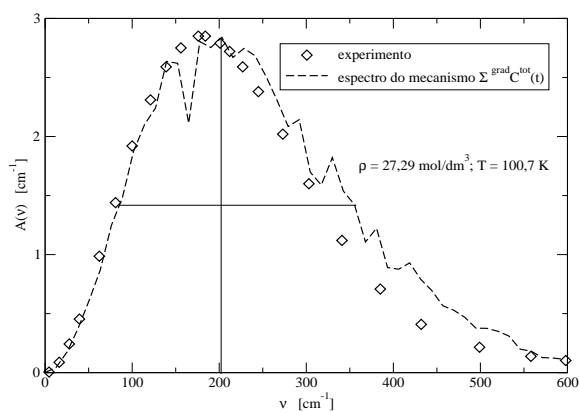


Figura 201: Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura.

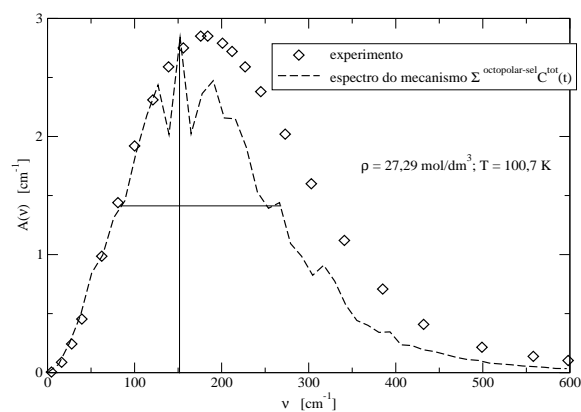


Figura 202: Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura.

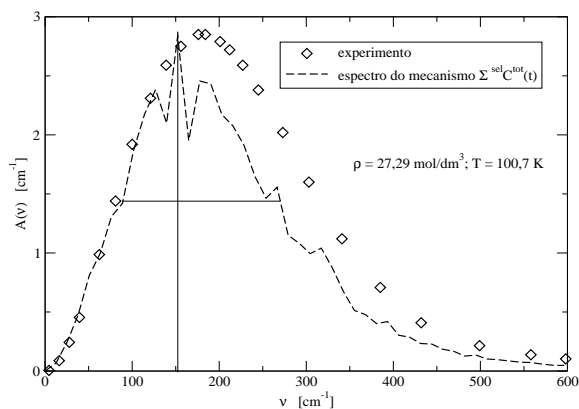


Figura 203: Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura.

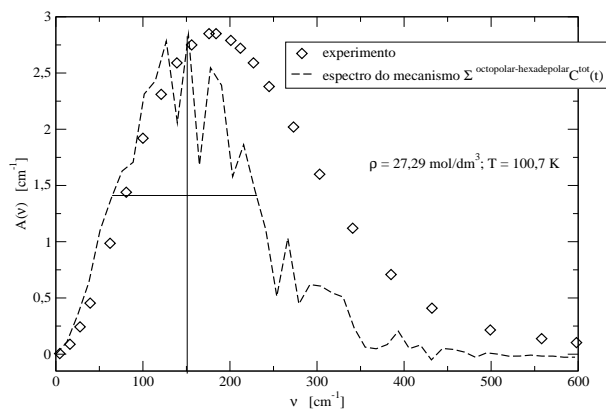


Figura 204: Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura.

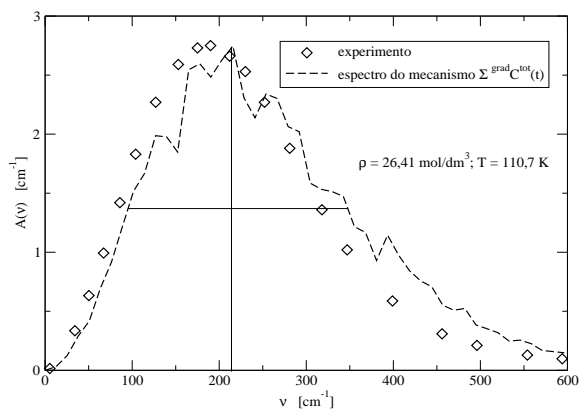


Figura 205: Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura.

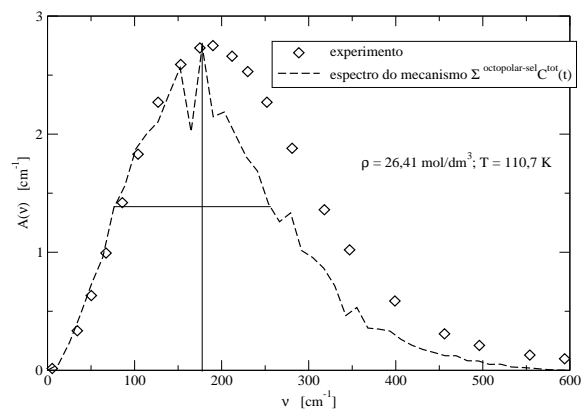


Figura 206: Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura.

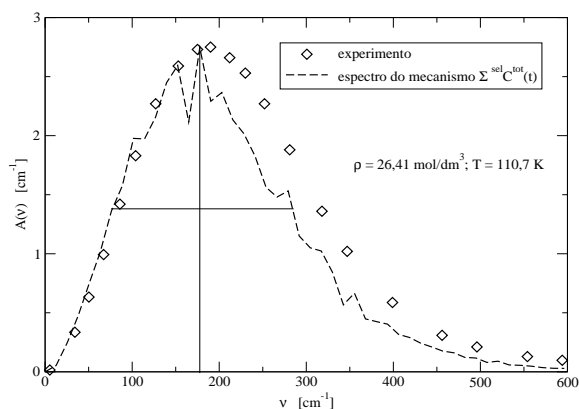


Figura 207: Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura.

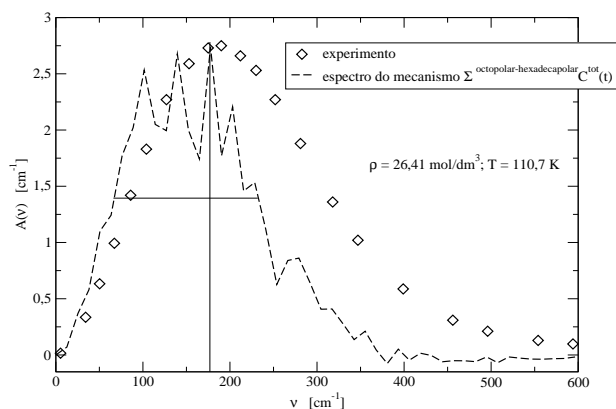


Figura 208: Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura.

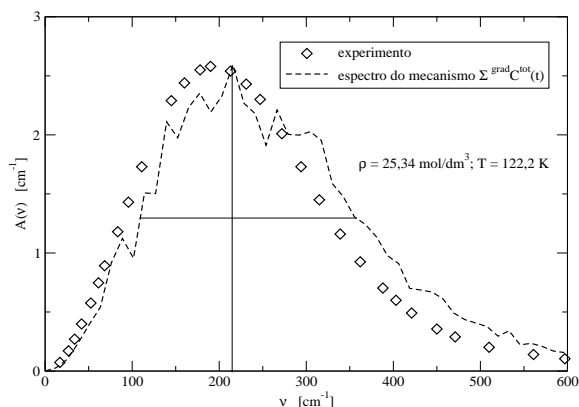


Figura 209: Espectros experimental total e simulado do mecanismo gradiente, normalizados à mesma altura.

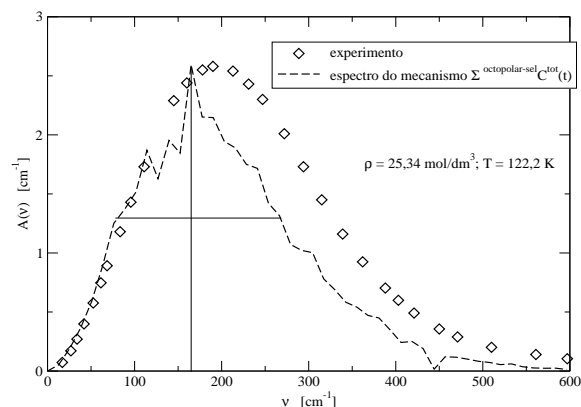


Figura 210: Espectros experimental total e simulado do mecanismo octopolar com sel, normalizados à mesma altura.

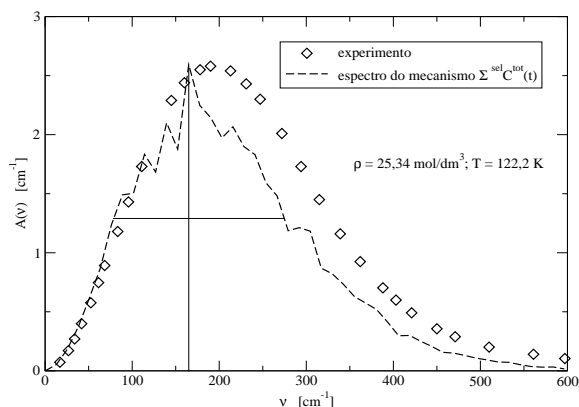


Figura 211: Espectros experimental total e simulado do mecanismo sel, normalizados à mesma altura.

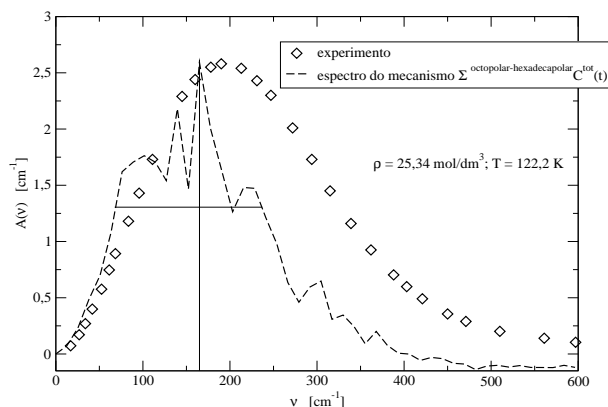


Figura 212: Espectros experimental total e simulado do mecanismo o-h, normalizados à mesma altura.

197, 198, 199, 200 para o estado termodinâmico 1; nas Figuras 201, 202, 203, 204 para o estado termodinâmico 2; nas Figuras 205, 206, 207, 208 para o estado termodinâmico 3; nas Figuras 209, 210, 211, 212 para o estado termodinâmico 4; ilustra-se as bandas experimentais (losangos) e simulada sem ajuste (linha de traços), na vertical no máximo da intensidade onde curta o eixo  $x$  mede-se o número de onda máximo  $\tilde{\nu}_{max}$ . Na metade de dita altura traça-se uma linha horizontal, onde curta à banda passando pelo máximo dela traça-se uma vertical, onde curta o eixo  $x$ , mede-se o número de onda da largura da banda  $fwhm$ .

#### 4.5 AS FCTs COLETIVAS $C^{tot}(t)$ E AS CORRELAÇÕES DE N-CORPOS DAS INTERAÇÕES DOS DIFERENTES DIPOLOS INDUZIDOS

As FCTs dos n-corpos,  $C_{2a}(t)$ ,  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$ ,  $C_{3b}(t)$ ,  $C_{3c}(t)$ ,  $C_{3d}(t)$  e  $C_4(t)$ , são as componentes cujas somas produzem o comportamento característico das 36 funções coletivas  $C^{tot}(t)$  respectivas dos mecanismos de indução. Estão ilustrados os valores das amplitudes no tempo zero para as 30 funções de correlação temporais cruzadas (FCT-Cs) de n-corpos nas Tabelas 19-20 para o estado termodinâmico 1; nas Tabelas 21-22 para o estado termodinâmico 2; nas Tabelas 23-24 para o estado termodinâmico 3 e nas Tabelas 25-26 para o estado termodinâmico 4; cada bloco representa um mecanismo de interação dos dipolos induzidos apresentados pela respectiva função de correlação temporal coletiva cruzada  $C^{tot}(t)$ .

Em cada bloco as amplitudes grandes de  $C_{2a}(0)$  são parcialmente cancelados pelo  $C_{2b}(0)$ , exceto para as funções  $^{dghdih}C^{tot}(0)$ ,  $^{dgodio}C^{tot}(0)$ ,  $^{dihdio}C^{tot}(0)$ ,  $^{dihdso}C^{tot}(0)$  e suas inversas onde os termos  $C_{2a}(0)$  e  $C_{2b}(0)$  são negativos ambos; a amplitude do termo de 4-corpos é pequeno. As amplitudes do termo  $C_{3c}(0)$  negativo em quase todos os dipolos que interagem nas FCT-Cs e a do dipolo induzido octopolar  $^{diodio}C_{n-corpos}(0)$  nas A-FCTs dos 4 estados termodinâmicos, ilustrado nas Tabelas 27, 28, 29, 30 contribuem ao efeito de cancelamento observado. Também observa-se nas Tabelas 19-20, 21-22, 23-24, 25-26 que o termo  $C_{3b}(0)$  é igual ao termo  $C_{3d}(0)$  da função reversa e o termo  $C_{3d}(0)$  é igual ao termo  $C_{3b}(0)$  da função reversa. Os termos  $C_{2a}(0)$ ,  $C_{2b}(0)$ ,  $C_{3a}(0)$ ,  $C_{3c}(0)$  e  $C_4(0)$  são iguais aos termos  $C_{2a}(0)$ ,  $C_{2b}(0)$ ,  $C_{3a}(0)$ ,  $C_{3c}(0)$  e  $C_4(0)$  das funções reversas.

Em cada um dos blocos das Tabelas 27, 28, 29 e 30 observa-se os valores do tempo zero das funções de n-corpos das seis A-FCTs coletivas  $C^{tot}(0)$  dos mecanismos de interação, o termo  $C_{3b}(0)$  é igual ao termo  $C_{3d}(0)$ , e os termos restantes  $C_{2a}(0)$ ,  $C_{2b}(0)$ ,  $C_{3a}(0)$ ,  $C_{3c}(0)$  e  $C_4(0)$  são de valores diferentes em cada bloco

Tabela 19: Estado termodinâmico n° 1, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 28,10 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 91,2 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dghdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dgodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dghdso\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dsodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-6,09 \times 10^{-7}$	$-6,09 \times 10^{-7}$	$C_{2a}(0)$	$1,68 \times 10^{-8}$	$1,68 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$4,47 \times 10^{-7}$	$4,47 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-1,95 \times 10^{-9}$	$-1,95 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-6,71 \times 10^{-10}$	$-6,71 \times 10^{-10}$	$C_{3a}(0)$	$-6,89 \times 10^{-10}$	$-6,89 \times 10^{-10}$
$C_{3b}(0)$	$1,03 \times 10^{-10}$	$-3,14 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$7,23 \times 10^{-12}$	$1,68 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$1,49 \times 10^{-9}$	$1,49 \times 10^{-9}$	$C_{3c}(0)$	$-1,93 \times 10^{-9}$	$-1,93 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-3,14 \times 10^{-9}$	$1,03 \times 10^{-10}$	$C_{3d}(0)$	$1,68 \times 10^{-10}$	$7,23 \times 10^{-12}$
$C_4(0)$	$1,40 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-8}$	$C_4(0)$	$5,78 \times 10^{-9}$	$5,78 \times 10^{-9}$
	$dghdih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgo\mathbf{C}^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-1,90 \times 10^{-6}$	$-1,90 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$1,43 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$-3,63 \times 10^{-8}$	$-3,63 \times 10^{-8}$	$C_{2b}(0)$	$-2,44 \times 10^{-6}$	$-2,44 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-5,71 \times 10^{-9}$	$-5,71 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$-3,79 \times 10^{-8}$	$-3,79 \times 10^{-8}$
$C_{3b}(0)$	$-3,70 \times 10^{-9}$	$-2,23 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-3,22 \times 10^{-7}$	$-1,04 \times 10^{-7}$
$C_{3c}(0)$	$4,16 \times 10^{-7}$	$4,16 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$-3,80 \times 10^{-7}$	$-3,80 \times 10^{-7}$
$C_{3d}(0)$	$-2,23 \times 10^{-9}$	$-3,70 \times 10^{-9}$	$C_{3d}(0)$	$-1,04 \times 10^{-7}$	$-3,22 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$-5,01 \times 10^{-7}$	$-5,01 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$3,17 \times 10^{-7}$	$3,17 \times 10^{-7}$
	$dghdsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,36 \times 10^{-8}$	$1,36 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$-1,26 \times 10^{-8}$	$-1,26 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$-3,16 \times 10^{-10}$	$-3,16 \times 10^{-10}$	$C_{2b}(0)$	$1,68 \times 10^{-8}$	$1,68 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$-3,16 \times 10^{-11}$	$-3,15 \times 10^{-11}$	$C_{3a}(0)$	$-5,73 \times 10^{-11}$	$-5,73 \times 10^{-11}$
$C_{3b}(0)$	$3,98 \times 10^{-11}$	$-1,66 \times 10^{-12}$	$C_{3b}(0)$	$1,86 \times 10^{-9}$	$7,76 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-1,20 \times 10^{-9}$	$-1,20 \times 10^{-9}$	$C_{3c}(0)$	$2,89 \times 10^{-9}$	$2,89 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-1,66 \times 10^{-12}$	$3,98 \times 10^{-11}$	$C_{3d}(0)$	$7,76 \times 10^{-10}$	$1,86 \times 10^{-9}$
$C_4(0)$	$2,80 \times 10^{-9}$	$2,80 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$-1,96 \times 10^{-9}$	$-1,96 \times 10^{-9}$
	$dghdio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,41 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$-1,01 \times 10^{-5}$	$-1,01 \times 10^{-5}$
$C_{2b}(0)$	$-2,26 \times 10^{-7}$	$-2,26 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-1,32 \times 10^{-7}$	$-1,32 \times 10^{-7}$
$C_{3a}(0)$	$-1,56 \times 10^{-7}$	$-1,56 \times 10^{-7}$	$C_{3a}(0)$	$-3,61 \times 10^{-7}$	$-3,61 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$3,92 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$6,31 \times 10^{-7}$	$-4,13 \times 10^{-7}$
$C_{3c}(0)$	$-3,49 \times 10^{-7}$	$-3,49 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$6,63 \times 10^{-6}$	$6,63 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$1,19 \times 10^{-8}$	$3,92 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-4,13 \times 10^{-7}$	$6,31 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$9,84 \times 10^{-7}$	$9,84 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$9,06 \times 10^{-7}$	$9,06 \times 10^{-7}$

Tabela 20: Estado termodinâmico n° 1, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 28,10 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 91,2 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dgodsoC^{tot}(0)$	$dsodgoC^{tot}(0)$		$dshdioC^{tot}(0)$	$diodshC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-8,90 \times 10^{-8}$	$-8,90 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$4,33 \times 10^{-6}$	$4,33 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$1,32 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-8}$	$C_{2b}(0)$	$5,62 \times 10^{-8}$	$5,62 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$2,29 \times 10^{-9}$	$2,29 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,52 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$4,74 \times 10^{-10}$	$-7,89 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-1,75 \times 10^{-7}$	$-7,72 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$3,46 \times 10^{-8}$	$3,46 \times 10^{-8}$	$C_{3c}(0)$	$7,04 \times 10^{-9}$	$7,04 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-7,89 \times 10^{-9}$	$4,74 \times 10^{-10}$	$C_{3d}(0)$	$-7,72 \times 10^{-8}$	$-1,75 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$4,77 \times 10^{-9}$	$4,77 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$-2,35 \times 10^{-7}$	$-2,35 \times 10^{-7}$
	$dihdshC^{tot}(0)$	$dshdihC^{tot}(0)$		$dshdsoC^{tot}(0)$	$dsodshC^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-4,76 \times 10^{-6}$	$-4,76 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$3,41 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$3,65 \times 10^{-9}$	$3,65 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$-1,19 \times 10^{-9}$	$-1,19 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-7,97 \times 10^{-8}$	$-7,97 \times 10^{-8}$	$C_{3a}(0)$	$1,41 \times 10^{-9}$	$1,41 \times 10^{-9}$
$C_{3b}(0)$	$-1,34 \times 10^{-8}$	$-1,54 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$-1,07 \times 10^{-9}$	$-7,92 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-9,97 \times 10^{-7}$	$-9,97 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$5,74 \times 10^{-9}$	$5,74 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-1,54 \times 10^{-8}$	$-1,34 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-7,92 \times 10^{-10}$	$-1,07 \times 10^{-9}$
$C_4(0)$	$1,90 \times 10^{-7}$	$1,90 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-1,77 \times 10^{-9}$	$-1,77 \times 10^{-9}$
Erro $\pm 0,1e-4$	$dihdioC^{tot}(0)$	$diodihC^{tot}(0)$		$diodsoC^{tot}(0)$	$dsodioC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-6,48 \times 10^{-4}$	$-6,48 \times 10^{-4}$	$C_{2a}(0)$	$3,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$
$C_{2b}(0)$	$-2,90 \times 10^{-5}$	$-2,90 \times 10^{-5}$	$C_{2b}(0)$	$-8,13 \times 10^{-6}$	$-8,13 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-1,74 \times 10^{-5}$	$-1,74 \times 10^{-5}$	$C_{3a}(0)$	$-4,63 \times 10^{-7}$	$-4,63 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$3,19 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$C_{3b}(0)$	$1,74 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-6}$
$C_{3c}(0)$	$-6,38 \times 10^{-6}$	$-6,38 \times 10^{-6}$	$C_{3c}(0)$	$-1,04 \times 10^{-5}$	$-1,04 \times 10^{-5}$
$C_{3d}(0)$	$1,77 \times 10^{-5}$	$3,19 \times 10^{-5}$	$C_{3d}(0)$	$2,81 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-6}$
$C_4(0)$	$2,40 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$	$C_4(0)$	$-1,77 \times 10^{-6}$	$-1,77 \times 10^{-6}$
	$dihdsoC^{tot}(0)$	$dsodihC^{tot}(0)$			
$C_{2a}(0)$	$-5,12 \times 10^{-6}$	$-5,12 \times 10^{-6}$			
$C_{2b}(0)$	$-8,96 \times 10^{-9}$	$-8,96 \times 10^{-9}$			
$C_{3a}(0)$	$-1,98 \times 10^{-7}$	$-1,98 \times 10^{-7}$			
$C_{3b}(0)$	$2,01 \times 10^{-7}$	$1,82 \times 10^{-7}$			
$C_{3c}(0)$	$-8,84 \times 10^{-7}$	$-8,84 \times 10^{-7}$			
$C_{3d}(0)$	$1,82 \times 10^{-7}$	$2,01 \times 10^{-7}$			
$C_4(0)$	$2,04 \times 10^{-7}$	$2,04 \times 10^{-7}$			

Tabela 21: Estado termodinâmico n° 2, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 27,29 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 100,7 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dghdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dgodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dghdso\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dsodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-5,71 \times 10^{-7}$	$-5,71 \times 10^{-7}$	$C_{2a}(0)$	$1,48 \times 10^{-8}$	$1,48 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$4,19 \times 10^{-7}$	$4,19 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-1,48 \times 10^{-8}$	$-1,45 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-3,66 \times 10^{-9}$	$-3,66 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$-4,84 \times 10^{-10}$	$-4,84 \times 10^{-10}$
$C_{3b}(0)$	$1,32 \times 10^{-9}$	$-2,74 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-7,92 \times 10^{-11}$	$4,59 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$1,13 \times 10^{-9}$	$1,13 \times 10^{-9}$	$C_{3c}(0)$	$-1,08 \times 10^{-9}$	$-1,08 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-2,74 \times 10^{-9}$	$1,32 \times 10^{-9}$	$C_{3d}(0)$	$4,59 \times 10^{10}$	$-7,92 \times 10^{-11}$
$C_4(0)$	$9,80 \times 10^{-10}$	$9,80 \times 10^{-10}$	$C_4(0)$	$-4,28 \times 10^{-9}$	$-4,28 \times 10^{-9}$
	$dghdih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgo\mathbf{C}^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-1,76 \times 10^{-6}$	$-1,76 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$1,27 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$-4,68 \times 10^{-8}$	$-4,68 \times 10^{-8}$	$C_{2b}(0)$	$-2,21 \times 10^{-6}$	$-2,21 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-8,23 \times 10^{-9}$	$-8,23 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$-4,18 \times 10^{-8}$	$-4,18 \times 10^{-8}$
$C_{3b}(0)$	$3,15 \times 10^{-8}$	$-4,86 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$-2,64 \times 10^{-7}$	$-5,95 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$3,24 \times 10^{-7}$	$3,24 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$-3,44 \times 10^{-7}$	$-3,44 \times 10^{-7}$
$C_{3d}(0)$	$-4,86 \times 10^{-8}$	$3,15 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-5,95 \times 10^{-8}$	$-2,64 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$1,74 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-4,72 \times 10^{-7}$	$-4,72 \times 10^{-7}$
	$dghdsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,26 \times 10^{-8}$	$1,26 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$-1,13 \times 10^{-8}$	$-1,13 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$-1,63 \times 10^{10}$	$-1,63 \times 10^{10}$	$C_{2b}(0)$	$1,52 \times 10^{-8}$	$1,52 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$5,33 \times 10^{11}$	$5,33 \times 10^{11}$	$C_{3a}(0)$	$2,36 \times 10^{11}$	$2,36 \times 10^{11}$
$C_{3b}(0)$	$-1,43 \times 10^{10}$	$2,48 \times 10^{10}$	$C_{3b}(0)$	$1,47 \times 10^9$	$5,19 \times 10^{10}$
$C_{3c}(0)$	$-7,88 \times 10^{10}$	$-7,88 \times 10^{10}$	$C_{3c}(0)$	$2,59 \times 10^9$	$2,59 \times 10^9$
$C_{3d}(0)$	$2,48 \times 10^{10}$	$-1,43 \times 10^{10}$	$C_{3d}(0)$	$5,19 \times 10^{10}$	$1,47 \times 10^9$
$C_4(0)$	$-1,24 \times 10^9$	$-1,24 \times 10^9$	$C_4(0)$	$2,52 \times 10^9$	$2,52 \times 10^9$
	$dghdio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,26 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$-9,39 \times 10^{-6}$	$-9,39 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$-1,89 \times 10^{-7}$	$-1,89 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-4,08 \times 10^{-7}$	$-4,08 \times 10^{-7}$
$C_{3a}(0)$	$-1,73 \times 10^{-7}$	$-1,73 \times 10^{-7}$	$C_{3a}(0)$	$-3,62 \times 10^{-7}$	$-3,62 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$2,35 \times 10^{-8}$	$8,46 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$5,96 \times 10^{-7}$	$-3,31 \times 10^{-7}$
$C_{3c}(0)$	$-2,09 \times 10^{-7}$	$-2,09 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$5,97 \times 10^{-6}$	$5,97 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$8,46 \times 10^{-8}$	$2,35 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-3,31 \times 10^{-7}$	$5,96 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$-5,47 \times 10^{-7}$	$-5,47 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$4,42 \times 10^{-7}$	$4,42 \times 10^{-7}$

Tabela 22: Estado termodinâmico n° 2, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 27, 29 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 100,7 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dgodsoC^{tot}(0)$	$dsodgoC^{tot}(0)$		$dshdioC^{tot}(0)$	$diodshC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-8, 18 \times 10^{-8}$	$-8, 18 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$4, 06 \times 10^{-6}$	$4, 06 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$9, 48 \times 10^{-9}$	$9, 48 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$5, 30 \times 10^{-8}$	$5, 30 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$1, 29 \times 10^{-9}$	$1, 29 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$1, 31 \times 10^{-7}$	$1, 31 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$6, 98 \times 10^{-10}$	$-6, 29 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-1, 55 \times 10^{-7}$	$-5, 88 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$3, 06 \times 10^{-8}$	$3, 06 \times 10^{-8}$	$C_{3c}(0)$	$9, 22 \times 10^{-8}$	$9, 22 \times 10^{-8}$
$C_{3d}(0)$	$-6, 29 \times 10^{-9}$	$6, 98 \times 10^{-10}$	$C_{3d}(0)$	$-5, 88 \times 10^{-8}$	$-1, 55 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$2, 05 \times 10^{-9}$	$2, 05 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$-1, 66 \times 10^{-7}$	$-1, 66 \times 10^{-7}$
	$dihdshC^{tot}(0)$	$dshdihC^{tot}(0)$		$dshdsoC^{tot}(0)$	$dsodshC^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-4, 50 \times 10^{-6}$	$-4, 50 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$3, 21 \times 10^{-8}$	$3, 21 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$2, 75 \times 10^{-9}$	$2, 75 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$-1, 05 \times 10^{-9}$	$-1, 05 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-8, 16 \times 10^{-8}$	$-8, 16 \times 10^{-8}$	$C_{3a}(0)$	$1, 24 \times 10^{-9}$	$1, 24 \times 10^{-9}$
$C_{3b}(0)$	$-1, 53 \times 10^{-8}$	$-1, 87 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$-9, 61 \times 10^{-10}$	$-6, 75 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-9, 76 \times 10^{-7}$	$-9, 76 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$5, 68 \times 10^{-9}$	$5, 68 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-1, 87 \times 10^{-8}$	$-1, 53 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-6, 75 \times 10^{-10}$	$-9, 61 \times 10^{-10}$
$C_4(0)$	$1, 52 \times 10^{-7}$	$1, 52 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-1, 32 \times 10^{-9}$	$-1, 32 \times 10^{-9}$
Erro $\pm 0, 1e-4$	$dihdioC^{tot}(0)$	$diodihC^{tot}(0)$		$diodsoC^{tot}(0)$	$dsodioC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-6, 08 \times 10^{-4}$	$-6, 08 \times 10^{-4}$	$C_{2a}(0)$	$2, 84 \times 10^{-5}$	$2, 87 \times 10^{-5}$
$C_{2b}(0)$	$-2, 61 \times 10^{-5}$	$-2, 61 \times 10^{-5}$	$C_{2b}(0)$	$-7, 51 \times 10^{-6}$	$-7, 51 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-1, 60 \times 10^{-5}$	$-1, 60 \times 10^{-5}$	$C_{3a}(0)$	$-4, 22 \times 10^{-7}$	$-4, 22 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$2, 83 \times 10^{-5}$	$1, 30 \times 10^{-5}$	$C_{3b}(0)$	$1, 49 \times 10^{-6}$	$2, 41 \times 10^{-6}$
$C_{3c}(0)$	$-1, 95 \times 10^{-5}$	$-1, 95 \times 10^{-5}$	$C_{3c}(0)$	$-8, 93 \times 10^{-6}$	$-8, 93 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$1, 30 \times 10^{-5}$	$2, 83 \times 10^{-5}$	$C_{3d}(0)$	$2, 41 \times 10^{-6}$	$1, 49 \times 10^{-6}$
$C_4(0)$	$1, 17 \times 10^{-5}$	$1, 17 \times 10^{-5}$	$C_4(0)$	$-1, 43 \times 10^{-6}$	$-1, 43 \times 10^{-6}$
	$dihdsoC^{tot}(0)$	$dsodihC^{tot}(0)$			
$C_{2a}(0)$	$-4, 80 \times 10^{-6}$	$-4, 80 \times 10^{-6}$			
$C_{2b}(0)$	$-1, 12 \times 10^{-8}$	$-1, 12 \times 10^{-8}$			
$C_{3a}(0)$	$-1, 83 \times 10^{-7}$	$-1, 83 \times 10^{-7}$			
$C_{3b}(0)$	$1, 81 \times 10^{-7}$	$1, 48 \times 10^{-7}$			
$C_{3c}(0)$	$-8, 89 \times 10^{-7}$	$-8, 89 \times 10^{-7}$			
$C_{3d}(0)$	$1, 48 \times 10^{-7}$	$1, 81 \times 10^{-7}$			
$C_4(0)$	$1, 16 \times 10^{-7}$	$1, 16 \times 10^{-7}$			



Tabela 23: Estado termodinâmico n° 3, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 110,7 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dghdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dgodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dghdso\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dsodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-5,29 \times 10^{-7}$	$-5,29 \times 10^{-7}$	$C_{2a}(0)$	$1,32 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$3,90 \times 10^{-7}$	$3,90 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-1,76 \times 10^{-9}$	$-1,76 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-2,10 \times 10^{-9}$	$-2,106 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$-6,25 \times 10^{-10}$	$-6,25 \times 10^{-10}$
$C_{3b}(0)$	$1,04 \times 10^{-9}$	$-9,88 \times 10^{-10}$	$C_{3b}(0)$	$2,70 \times 10^{-10}$	$4,27 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-5,55 \times 10^{-10}$	$-5,55 \times 10^{-10}$	$C_{3c}(0)$	$-4,89 \times 10^{-10}$	$-4,89 \times 10^{-10}$
$C_{3d}(0)$	$-9,88 \times 10^{-10}$	$1,04 \times 10^{-9}$	$C_{3d}(0)$	$4,27 \times 10^{-10}$	$2,70 \times 10^{-10}$
$C_4(0)$	$8,28 \times 10^{-9}$	$8,28 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$3,95 \times 10^{-9}$	$3,95 \times 10^{-9}$
	$dghdih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgo\mathbf{C}^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-1,60 \times 10^{-6}$	$-1,60 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$1,11 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$-5,39 \times 10^{-8}$	$-5,39 \times 10^{-8}$	$C_{2b}(0)$	$-1,99 \times 10^{-6}$	$-1,99 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$4,76 \times 10^{-9}$	$4,76 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$-3,73 \times 10^{-8}$	$-3,73 \times 10^{-8}$
$C_{3b}(0)$	$2,09 \times 10^{-8}$	$-3,39 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$-2,63 \times 10^{-7}$	$-7,15 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$2,15 \times 10^{-7}$	$2,15 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$-2,36 \times 10^{-7}$	$-2,36 \times 10^{-7}$
$C_{3d}(0)$	$-3,39 \times 10^{-8}$	$2,09 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-7,15 \times 10^{-8}$	$-2,63 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$-5,40 \times 10^{-7}$	$-5,40 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-2,51 \times 10^{-7}$	$-2,51 \times 10^{-7}$
	$dghdsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,14 \times 10^{-8}$	$1,14 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$-1,01 \times 10^{-8}$	$-1,01 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$-1,03 \times 10^{-10}$	$-1,03 \times 10^{-10}$	$C_{2b}(0)$	$1,38 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$-5,93 \times 10^{-11}$	$-5,90 \times 10^{-11}$	$C_{3a}(0)$	$-9,69 \times 10^{-11}$	$-9,69 \times 10^{-11}$
$C_{3b}(0)$	$-7,23 \times 10^{-11}$	$1,67 \times 10^{-10}$	$C_{3b}(0)$	$1,42 \times 10^{-9}$	$6,13 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-3,27 \times 10^{-10}$	$-3,27 \times 10^{-10}$	$C_{3c}(0)$	$1,84 \times 10^{-9}$	$1,84 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$1,67 \times 10^{-10}$	$-7,23 \times 10^{-11}$	$C_{3d}(0)$	$6,13 \times 10^{-10}$	$1,42 \times 10^{-9}$
$C_4(0)$	$3,40 \times 10^{-9}$	$3,40 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$1,43 \times 10^{-9}$	$1,43 \times 10^{-9}$
	$dghdio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$-8,66 \times 10^{-6}$	$-8,66 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$-2,22 \times 10^{-7}$	$-2,22 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-5,77 \times 10^{-7}$	$-5,77 \times 10^{-7}$
$C_{3a}(0)$	$-1,23 \times 10^{-7}$	$-1,23 \times 10^{-7}$	$C_{3a}(0)$	$-2,16 \times 10^{-7}$	$-2,16 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$6,98 \times 10^{-8}$	$8,70 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$5,92 \times 10^{-7}$	$-2,47 \times 10^{-7}$
$C_{3c}(0)$	$-1,01 \times 10^{-7}$	$-1,01 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$5,06 \times 10^{-6}$	$5,06 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$8,70 \times 10^{-8}$	$6,98 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-2,47 \times 10^{-7}$	$5,92 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$4,99 \times 10^{-7}$	$4,99 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$3,67 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-7}$

Tabela 24: Estado termodinâmico n° 3, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 110,7 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dgodsoC^{tot}(0)$	$dsodgoC^{tot}(0)$		$dshdioC^{tot}(0)$	$diodshC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-7,51 \times 10^{-8}$	$-7,51 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$3,76 \times 10^{-6}$	$3,76 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$7,06 \times 10^{-9}$	$7,06 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$4,26 \times 10^{-8}$	$4,26 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$1,36 \times 10^{-9}$	$1,36 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$1,23 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$9,60 \times 10^{-10}$	$-4,76 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-1,39 \times 10^{-7}$	$-6,95 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$2,49 \times 10^{-8}$	$2,49 \times 10^{-8}$	$C_{3c}(0)$	$1,33 \times 10^{-7}$	$1,33 \times 10^{-7}$
$C_{3d}(0)$	$-4,76 \times 10^{-9}$	$9,60 \times 10^{-10}$	$C_{3d}(0)$	$-6,95 \times 10^{-8}$	$-1,39 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$1,51 \times 10^{-9}$	$1,51 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$-1,17 \times 10^{-7}$	$-1,17 \times 10^{-7}$
	$dihdshC^{tot}(0)$	$dshdihC^{tot}(0)$		$dshdsoC^{tot}(0)$	$dsodshC^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-4,18 \times 10^{-6}$	$-4,18 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$2,98 \times 10^{-8}$	$2,98 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$4,07 \times 10^{-9}$	$4,07 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$-1,01 \times 10^{-9}$	$-1,01 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-8,47 \times 10^{-8}$	$-8,47 \times 10^{-8}$	$C_{3a}(0)$	$1,15 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-9}$
$C_{3b}(0)$	$-1,30 \times 10^{-8}$	$-1,30 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$-8,60 \times 10^{-10}$	$-6,74 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-9,25 \times 10^{-7}$	$-9,25 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$5,33 \times 10^{-9}$	$5,33 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-1,30 \times 10^{-8}$	$-1,30 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-6,74 \times 10^{-10}$	$-8,60 \times 10^{-10}$
$C_4(0)$	$1,09 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-9,80 \times 10^{-10}$	$-9,80 \times 10^{-10}$
Erro $\pm 0,1e-4$	$dihdioC^{tot}(0)$	$diodihC^{tot}(0)$		$diodsoC^{tot}(0)$	$dsodioC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-5,65 \times 10^{-4}$	$-5,65 \times 10^{-4}$	$C_{2a}(0)$	$2,66 \times 10^{-5}$	$2,66 \times 10^{-5}$
$C_{2b}(0)$	$-2,29 \times 10^{-5}$	$-2,29 \times 10^{-5}$	$C_{2b}(0)$	$-6,87 \times 10^{-6}$	$-6,87 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-1,68 \times 10^{-5}$	$-1,68 \times 10^{-5}$	$C_{3a}(0)$	$-4,08 \times 10^{-7}$	$-4,08 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$2,54 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-5}$	$C_{3b}(0)$	$1,23 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-6}$
$C_{3c}(0)$	$-2,68 \times 10^{-5}$	$-2,68 \times 10^{-5}$	$C_{3c}(0)$	$-7,59 \times 10^{-6}$	$-7,59 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$1,44 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-5}$	$C_{3d}(0)$	$2,03 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
$C_4(0)$	$1,31 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-5}$	$C_4(0)$	$-9,56 \times 10^{-7}$	$-9,56 \times 10^{-7}$
	$dihdsoC^{tot}(0)$	$dsodihC^{tot}(0)$			
$C_{2a}(0)$	$-4,45 \times 10^{-6}$	$-4,45 \times 10^{-6}$			
$C_{2b}(0)$	$-3,23 \times 10^{-9}$	$-3,23 \times 10^{-9}$			
$C_{3a}(0)$	$-1,77 \times 10^{-7}$	$-1,77 \times 10^{-7}$			
$C_{3b}(0)$	$1,62 \times 10^{-7}$	$1,44 \times 10^{-7}$			
$C_{3c}(0)$	$-8,53 \times 10^{-7}$	$-8,53 \times 10^{-7}$			
$C_{3d}(0)$	$1,44 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-7}$			
$C_4(0)$	$1,22 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-7}$			

Tabela 25: Estado termodinâmico n° 4, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$  temperatura de 122, 2 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dghdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dgodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dghdso\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dsodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-4,82 \times 10^{-7}$	$-4,82 \times 10^{-7}$	$C_{2a}(0)$	$1,15 \times 10^{-8}$	$1,15 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$3,55 \times 10^{-7}$	$3,55 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-1,57 \times 10^{-9}$	$-1,57 \times 10^{-9}$
$C_{3a}(0)$	$-2,93 \times 10^{-9}$	$-2,93 \times 10^{-9}$	$C_{3a}(0)$	$-3,60 \times 10^{-10}$	$-3,60 \times 10^{-10}$
$C_{3b}(0)$	$2,68 \times 10^{-9}$	$-1,02 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$7,12 \times 10^{-11}$	$2,67 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-3,43 \times 10^{-10}$	$-3,43 \times 10^{-10}$	$C_{3c}(0)$	$-4,26 \times 10^{-11}$	$-4,26 \times 10^{-11}$
$C_{3d}(0)$	$-1,02 \times 10^{-9}$	$2,68 \times 10^{-9}$	$C_{3d}(0)$	$2,67 \times 10^{-10}$	$7,12 \times 10^{-11}$
$C_4(0)$	$-1,06 \times 10^{-8}$	$-1,06 \times 10^{-8}$	$C_4(0)$	$4,05 \times 10^{-9}$	$4,05 \times 10^{-9}$
	$dghdih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodih\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dihdgo\mathbf{C}^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-1,45 \times 10^{-6}$	$-1,45 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$9,77 \times 10^{-7}$	$9,77 \times 10^{-7}$
$C_{2b}(0)$	$-3,11 \times 10^{-8}$	$-3,11 \times 10^{-8}$	$C_{2b}(0)$	$-1,79 \times 10^{-6}$	$-1,79 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-1,38 \times 10^{-8}$	$-1,38 \times 10^{-8}$	$C_{3a}(0)$	$4,13 \times 10^{-11}$	$4,15 \times 10^{11}$
$C_{3b}(0)$	$3,41 \times 10^{-8}$	$-4,73 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-2,34 \times 10^{-7}$	$-8,86 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$1,56 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$-2,31 \times 10^{-7}$	$-2,31 \times 10^{-7}$
$C_{3d}(0)$	$-4,73 \times 10^{-9}$	$3,41 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-8,86 \times 10^{-8}$	$-2,34 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$-1,87 \times 10^{-7}$	$-1,87 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-8,93 \times 10^{-8}$	$-8,93 \times 10^{-8}$
	$dghdsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodsh\mathbf{C}^{tot}(0)$	$dshdgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$1,03 \times 10^{-8}$	$1,03 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$-8,94 \times 10^{-9}$	$-8,94 \times 10^{-9}$
$C_{2b}(0)$	$-1,83 \times 10^{-10}$	$-1,83 \times 10^{-10}$	$C_{2b}(0)$	$1,24 \times 10^{-8}$	$1,24 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$1,82 \times 10^{11}$	$1,82 \times 10^{11}$	$C_{3a}(0)$	$-1,43 \times 10^{-10}$	$-1,43 \times 10^{-10}$
$C_{3b}(0)$	$-1,89 \times 10^{-10}$	$2,49 \times 10^{11}$	$C_{3b}(0)$	$1,26 \times 10^{-9}$	$6,55 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-1,07 \times 10^{-10}$	$-1,07 \times 10^{-10}$	$C_{3c}(0)$	$1,75 \times 10^{-9}$	$1,75 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$2,49 \times 10^{11}$	$-1,89 \times 10^{-10}$	$C_{3d}(0)$	$6,55 \times 10^{-10}$	$1,26 \times 10^{-9}$
$C_4(0)$	$1,42 \times 10^{-9}$	$1,42 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$-1,54 \times 10^{-10}$	$-1,54 \times 10^{-10}$
	$dghdio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgh\mathbf{C}^{tot}(0)$		$dgodio\mathbf{C}^{tot}(0)$	$diodgo\mathbf{C}^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$8,96 \times 10^{-7}$	$8,96 \times 10^{-7}$	$C_{2a}(0)$	$-7,88 \times 10^{-6}$	$-7,88 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$-2,14 \times 10^{-7}$	$-2,14 \times 10^{-7}$	$C_{2b}(0)$	$-6,29 \times 10^{-7}$	$-6,29 \times 10^{-7}$
$C_{3a}(0)$	$-1,06 \times 10^{-7}$	$-1,06 \times 10^{-7}$	$C_{3a}(0)$	$-3,99 \times 10^{-7}$	$-3,99 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$5,57 \times 10^{-8}$	$6,00 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$4,53 \times 10^{-7}$	$-7,07 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$-2,79 \times 10^{-8}$	$-2,79 \times 10^{-8}$	$C_{3c}(0)$	$4,51 \times 10^{-6}$	$4,51 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$6,00 \times 10^{-8}$	$5,57 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-7,07 \times 10^{-8}$	$4,53 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$5,62 \times 10^{-7}$	$5,62 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$5,44 \times 10^{-7}$	$5,44 \times 10^{-7}$

Tabela 26: Estado termodinâmico n° 4, as amplitudes iguais de tempo zero das FCTs de n-corpos à  $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 122,2 K.

FCT-C	Amplitude	Amplitude	FCT-C	Amplitude	Amplitude
<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$	<i>n - corpos</i>	$[D^2]$	$[D^2]$
	$dgodsoC^{tot}(0)$	$dsodgoC^{tot}(0)$		$dshdioC^{tot}(0)$	$diodshC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-6,75 \times 10^{-8}$	$-6,75 \times 10^{-8}$	$C_{2a}(0)$	$3,42 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-6}$
$C_{2b}(0)$	$5,11 \times 10^{-9}$	$5,11 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$3,98 \times 10^{-8}$	$3,98 \times 10^{-8}$
$C_{3a}(0)$	$2,37 \times 10^{-10}$	$2,37 \times 10^{-10}$	$C_{3a}(0)$	$5,95 \times 10^{-8}$	$9,95 \times 10^{-8}$
$C_{3b}(0)$	$8,58 \times 10^{-10}$	$-3,57 \times 10^{-9}$	$C_{3b}(0)$	$-1,11 \times 10^{-7}$	$-5,32 \times 10^{-8}$
$C_{3c}(0)$	$2,17 \times 10^{-8}$	$2,17 \times 10^{-8}$	$C_{3c}(0)$	$1,51 \times 10^{-7}$	$1,51 \times 10^{-7}$
$C_{3d}(0)$	$-3,57 \times 10^{-9}$	$8,58 \times 10^{-10}$	$C_{3d}(0)$	$-5,32 \times 10^{-8}$	$-1,11 \times 10^{-7}$
$C_4(0)$	$1,52 \times 10^{-9}$	$1,52 \times 10^{-9}$	$C_4(0)$	$-4,56 \times 10^{-8}$	$-4,56 \times 10^{-8}$
	$dihdshC^{tot}(0)$	$dshdihC^{tot}(0)$		$dshdsoC^{tot}(0)$	$dsodshC^{tot}$
$C_{2a}(0)$	$-3,82 \times 10^{-6}$	$-3,82 \times 10^{-6}$	$C_{2a}(0)$	$2,71 \times 10^{-8}$	$2,71 \times 10^{-8}$
$C_{2b}(0)$	$2,57 \times 10^{-9}$	$2,57 \times 10^{-9}$	$C_{2b}(0)$	$-8,54 \times 10^{-10}$	$-8,54 \times 10^{-10}$
$C_{3a}(0)$	$-7,65 \times 10^{-8}$	$-7,65 \times 10^{-8}$	$C_{3a}(0)$	$9,28 \times 10^{-10}$	$9,28 \times 10^{-10}$
$C_{3b}(0)$	$-1,30 \times 10^{-8}$	$-1,31 \times 10^{-8}$	$C_{3b}(0)$	$-6,71 \times 10^{-10}$	$-5,41 \times 10^{-10}$
$C_{3c}(0)$	$-8,16 \times 10^{-7}$	$-8,16 \times 10^{-7}$	$C_{3c}(0)$	$4,68 \times 10^{-9}$	$4,68 \times 10^{-9}$
$C_{3d}(0)$	$-1,31 \times 10^{-8}$	$-1,30 \times 10^{-8}$	$C_{3d}(0)$	$-5,41 \times 10^{-10}$	$-6,71 \times 10^{-10}$
$C_4(0)$	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$C_4(0)$	$-4,00 \times 10^{-10}$	$-4,00 \times 10^{-10}$
Erro $\pm 0,1e-4$	$dihdioC^{tot}(0)$	$diodihC^{tot}(0)$		$diodsoC^{tot}(0)$	$dsodioC^{tot}(0)$
$C_{2a}(0)$	$-5,15 \times 10^{-4}$	$-5,15 \times 10^{-4}$	$C_{2a}(0)$	$2,45 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$
$C_{2b}(0)$	$-2,01 \times 10^{-5}$	$-2,01 \times 10^{-5}$	$C_{2b}(0)$	$-6,12 \times 10^{-6}$	$-6,12 \times 10^{-6}$
$C_{3a}(0)$	$-1,43 \times 10^{-5}$	$-1,43 \times 10^{-5}$	$C_{3a}(0)$	$-2,89 \times 10^{-7}$	$-2,89 \times 10^{-7}$
$C_{3b}(0)$	$2,00 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$C_{3b}(0)$	$1,01 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$
$C_{3c}(0)$	$-3,01 \times 10^{-5}$	$-3,01 \times 10^{-5}$	$C_{3c}(0)$	$-6,26 \times 10^{-6}$	$-6,26 \times 10^{-6}$
$C_{3d}(0)$	$1,11 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$C_{3d}(0)$	$1,69 \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^{-6}$
$C_4(0)$	$3,64 \times 10^{-6}$	$3,64 \times 10^{-6}$	$C_4(0)$	$-8,00 \times 10^{-7}$	$-8,00 \times 10^{-7}$
	$dihdsoC^{tot}(0)$	$dsodihC^{tot}(0)$			
$C_{2a}(0)$	$-4,04 \times 10^{-6}$	$-4,04 \times 10^{-6}$			
$C_{2b}(0)$	$-6,08 \times 10^{-9}$	$-6,08 \times 10^{-9}$			
$C_{3a}(0)$	$-1,490 \times 10^{-7}$	$-1,49 \times 10^{-7}$			
$C_{3b}(0)$	$1,26 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-7}$			
$C_{3c}(0)$	$-7,65 \times 10^{-7}$	$-7,65 \times 10^{-7}$			
$C_{3d}(0)$	$1,17 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-7}$			
$C_4(0)$	$4,33 \times 10^{-8}$	$4,33 \times 10^{-8}$			

Tabela 27: Estado termodinâmico n° 1, as amplitudes do tempo zero das A-FCTs de n-corpos à  $\rho = 28, 10 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 91, 2 K.

A-FCT <i>corpos</i>	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-4 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-3 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]
	<i>dghdgh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dgodgo</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dihdih</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dshdsh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>diodio</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dsodso</i> C <sup>tot</sup> (0)
C <sub>2a</sub> (0)	9, 6 × 10 <sup>-7</sup>	3, 8 × 10 <sup>-6</sup>	8, 9 × 10 <sup>-4</sup>	2, 8 × 10 <sup>-8</sup>	5, 2 × 10 <sup>-3</sup>	2, 0 × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>2b</sub> (0)	-5, 3 × 10 <sup>-8</sup>	-2, 7 × 10 <sup>-6</sup>	-1, 1 × 10 <sup>-6</sup>	-4, 0 × 10 <sup>-11</sup>	-9, 1 × 10 <sup>-4</sup>	-7, 2 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>3a</sub> (0)	1, 5 × 10 <sup>-8</sup>	6, 1 × 10 <sup>-8</sup>	1, 2 × 10 <sup>-5</sup>	5, 6 × 10 <sup>-10</sup>	6, 5 × 10 <sup>-5</sup>	-9, 3 × 10 <sup>-9</sup>
C <sub>3b</sub> (0)	-10, 0 × 10 <sup>-11</sup>	-4, 7 × 10 <sup>-8</sup>	3, 2 × 10 <sup>-6</sup>	6, 3 × 10 <sup>-11</sup>	2, 9 × 10 <sup>-4</sup>	1, 7 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>3c</sub> (0)	1, 8 × 10 <sup>-8</sup>	9, 1 × 10 <sup>-8</sup>	9, 7 × 10 <sup>-5</sup>	7, 3 × 10 <sup>-9</sup>	-2, 7 × 10 <sup>-3</sup>	-3, 9 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>3d</sub> (0)	-10, 0 × 10 <sup>-11</sup>	-4, 7 × 10 <sup>-8</sup>	3, 2 × 10 <sup>-6</sup>	6, 3 × 10 <sup>-11</sup>	2, 9 × 10 <sup>-4</sup>	1, 7 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>4</sub> (0)	-1, 6 × 10 <sup>-8</sup>	-3, 1 × 10 <sup>-8</sup>	-3, 0 × 10 <sup>-5</sup>	-1, 3 × 10 <sup>-9</sup>	-3, 5 × 10 <sup>-4</sup>	-9, 7 × 10 <sup>-9</sup>

Tabela 28: Estado termodinâmico n° 2, as amplitudes de tempo zero das A-FCTs de n-corpos à  $\rho = 27, 29 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 100,7 K.

A-FCT <i>corpos</i>	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-4 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-3 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]
	<i>dghdgh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dgodgo</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dihdih</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dshdsh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>diodio</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dsodso</i> C <sup>tot</sup> (0)
C <sub>2a</sub> (0)	9, 1 × 10 <sup>-7</sup>	3, 6 × 10 <sup>-6</sup>	8, 4 × 10 <sup>-4</sup>	2, 6 × 10 <sup>-8</sup>	5, 0 × 10 <sup>-3</sup>	1, 9 × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>2b</sub> (0)	-4, 8 × 10 <sup>-8</sup>	-2, 6 × 10 <sup>-6</sup>	-1, 1 × 10 <sup>-6</sup>	-2, 7 × 10 <sup>-11</sup>	-8, 4 × 10 <sup>-4</sup>	-6, 6 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>3a</sub> (0)	1, 3 × 10 <sup>-8</sup>	6, 6 × 10 <sup>-8</sup>	1, 1 × 10 <sup>-5</sup>	5, 06 × 10 <sup>-10</sup>	5, 4 × 10 <sup>-5</sup>	-8, 0 × 10 <sup>-9</sup>
C <sub>3b</sub> (0)	8, 0 × 10 <sup>-10</sup>	-5, 2 × 10 <sup>-8</sup>	3, 6 × 10 <sup>-6</sup>	7, 7 × 10 <sup>-11</sup>	2, 5 × 10 <sup>-4</sup>	1, 5 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>3c</sub> (0)	1, 7 × 10 <sup>-8</sup>	8, 3 × 10 <sup>-8</sup>	1, 0 × 10 <sup>-4</sup>	6, 8 × 10 <sup>-9</sup>	-2, 4 × 10 <sup>-3</sup>	-3, 1 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>3d</sub> (0)	8, 0 × 10 <sup>-10</sup>	-5, 2 × 10 <sup>-8</sup>	3, 6 × 10 <sup>-6</sup>	7, 7 × 10 <sup>-11</sup>	2, 5 × 10 <sup>-4</sup>	1, 5 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>4</sub> (0)	-2, 7 × 10 <sup>-8</sup>	-2, 9 × 10 <sup>-8</sup>	-2, 3 × 10 <sup>-5</sup>	-9, 5 × 10 <sup>-10</sup>	-2, 8 × 10 <sup>-4</sup>	-8, 2 × 10 <sup>-9</sup>

das seis A-FCTs coletivas C<sup>tot</sup>(0) para cada estado termodinâmico. A soma das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos produz o efeito de cancelamento refletido nas respectivas FCTs C<sup>tot</sup>(t) nas Figuras 213-248 para o estado termodinâmico 1, nas Figuras 249-284 para o estado termodinâmico 2, nas Figuras 285-320 para o estado termodinâmico

Tabela 29: Estado termodinâmico n° 3, as amplitudes de tempo zero das A-FCTs de n-corpos à  $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 110,7 K.

A-FCT <i>corpos</i>	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-4 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-3 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]
	<i>dghdgh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dgodgo</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dihdih</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dshdsh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>diodio</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dsodso</i> C <sup>tot</sup> (0)
C <sub>2a</sub> (0)	$8,5 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-7}$
C <sub>2b</sub> (0)	$-4,3 \times 10^{-8}$	$-2,4 \times 10^{-6}$	$-9,6 \times 10^{-7}$	$-4,4 \times 10^{-11}$	$-7,7 \times 10^{-4}$	$-6,1 \times 10^{-8}$
C <sub>3a</sub> (0)	$1,3 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-5}$	$-6,3 \times 10^{-9}$
C <sub>3b</sub> (0)	$3,6 \times 10^{-10}$	$-5,6 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-8}$
C <sub>3c</sub> (0)	$1,6 \times 10^{-8}$	$7,8 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-9}$	$-2,1 \times 10^{-3}$	$-2,4 \times 10^{-8}$
C <sub>3d</sub> (0)	$3,6 \times 10^{-10}$	$-5,6 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-8}$
C <sub>4</sub> (0)	$-1,4 \times 10^{-8}$	$-1,2 \times 10^{-8}$	$-1,4 \times 10^{-5}$	$-6,1 \times 10^{-10}$	$-2,2 \times 10^{-4}$	$-6,0 \times 10^{-9}$

Tabela 30: Estado termodinâmico n° 4, as amplitudes de tempo zero das A-FCTs de n-corpos à  $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$  e à temperatura de 122, 2 K.

A-FCT <i>corpos</i>	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-4 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]	Amplitude ± 0, 1e-3 [D <sup>2</sup> ]	Amplitude [D <sup>2</sup> ]
	<i>dghdgh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dgodgo</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dihdih</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dshdsh</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>diodio</i> C <sup>tot</sup> (0)	<i>dsodso</i> C <sup>tot</sup> (0)
C <sub>2a</sub> (0)	$7,8 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-7}$
C <sub>2b</sub> (0)	$-3,7 \times 10^{-8}$	$-2,2 \times 10^{-6}$	$-8,0 \times 10^{-7}$	$-2,6 \times 10^{-11}$	$-6,8 \times 10^{-4}$	$-5,5 \times 10^{-8}$
C <sub>3a</sub> (0)	$9,8 \times 10^{-9}$	$4,7 \times 10^{-8}$	$9,6 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-5}$	$-4,4 \times 10^{-9}$
C <sub>3b</sub> (0)	$6,9 \times 10^{-12}$	$-5,1 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-8}$
C <sub>3c</sub> (0)	$1,3 \times 10^{-8}$	$6,5 \times 10^{-8}$	$9,5 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-9}$	$-1,8 \times 10^{-3}$	$-1,8 \times 10^{-8}$
C <sub>3d</sub> (0)	$6,9 \times 10^{-12}$	$-5,1 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-8}$
C <sub>4</sub> (0)	$-1,8 \times 10^{-8}$	$5,7 \times 10^{-9}$	$-2,2 \times 10^{-5}$	$-9,0 \times 10^{-10}$	$-1,9 \times 10^{-4}$	$-5,2 \times 10^{-9}$

3, nas Figuras 321-356 para o estado termodinâmico 4, e na FCT espectral  $C^{in}(t)$  na Figura 361 para o estado termodinâmico 1, na Figura 362 para o estado termodinâmico 2, na Figura 363 para o estado termodinâmico 3, na Figura 361 para o estado termodinâmico 4, como serão visto na próxima seção.

A evolução com o tempo das 36 funções coletivas  $C^{tot}(t)$  que descrevem os 36 mecanismos de indução do modelo, e de suas respectivas funções de 2-, 3- e 4-corpos, os termos  $C_{2a}(t)$ ,  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$ ,  $C_{3b}(t)$ ,  $C_{3c}(t)$ ,  $C_{3d}(t)$  e  $C_4(t)$  são mostradas para os 4 estados termodinâmicos simulados, nas Figuras 213-248 para o estado termodinâmico 1, nas Figuras 249-284 para o estado termodinâmico 2, nas Figuras 285-320 para o estado termodinâmico 3 e nas Figuras 321-356 para o estado termodinâmico 4. A FCT  $C_{2a}(t)$  decai rapidamente, aproximadamente nos 0,42 ps;  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$  e  $C_{3c}(t)$  decaem nos primeiros médios ps; e as funções  $C_{3b}(t)$ ,  $C_{3d}(t)$  e  $C_4(t)$  as quais decaem inteiramente desde suas amplitudes iniciais pequenas a zero na escala de tempo curto; o termo de 4-corpos é pequeno e no tempo longo tem a forma da FCT  $C^{tot}(t)$  respectiva, flutuando ao redor do eixo x nas funções seguintes:

$$\begin{aligned}
 & dghdgh C^{tot}(t), dghdgo C^{tot}(t), dghdih C^{tot}(t), dghdsh C^{tot}(t), dghdio C^{tot}(t), dghdso C^{tot}(t), \\
 & dgodgh C^{tot}(t), dgodgo C^{tot}(t), dgodih C^{tot}(t), dgodsh C^{tot}(t), dgodio C^{tot}(t), dgodso C^{tot}(t), \\
 & dihdgh C^{tot}(t), dihdgo C^{tot}(t), dihdih C^{tot}(t), dihdsh C^{tot}(t), dihdio C^{tot}(t), dihdso C^{tot}(t), \\
 & dshdgh C^{tot}(t), dshdgo C^{tot}(t), dshdih C^{tot}(t), dshdsh C^{tot}(t), dshdio C^{tot}(t), dshdso C^{tot}(t), \\
 & diodgh C^{tot}(t), diodgo C^{tot}(t), diodih C^{tot}(t), diodsh C^{tot}(t), diodio C^{tot}(t), diodso C^{tot}(t), \\
 & dsodgh C^{tot}(t), dsodgo C^{tot}(t), dsodih C^{tot}(t), dsodsh C^{tot}(t), dsodio C^{tot}(t), dsodso C^{tot}(t),
 \end{aligned}$$

com a exceção das seguintes funções de correlação temporais coletivas cruzadas as FCT-Cs  $C^{tot}(t)$  e suas reversas respectivas onde não flutuam junto com  $C_4(t)$  ao redor do eixo x, elas são as funções  $dghdio C^{tot}(t)$ ,  $diodgh C^{tot}(t)$ ,  $dghdso C^{tot}(t)$ ,  $dsodgh C^{tot}(t)$ , só no estado termodinâmico 2, e  $dgodio C^{tot}(t)$ ,  $diodgo C^{tot}(t)$ , no estado termodinâmico 1.

Como pode observar-se das figuras o efeito de cancelamento entre os termos de n-corpos em cada um dos estados termodinâmicos é grande o qual pode ser apreciado na respectiva FCT coletiva  $^{mn}C^{tot}(t)$  seu tamanho é menor, sendo o mais importante termo de n-corpos a FCT  $C_{2a}(t)$  quando é positiva ou negativa é determinante, também são influentes as FCTs  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3c}(t)$  geralmente negativas contribuem ao efeito de cancelamento em cada uma das FCTs coletivas  $^{mn}C^{tot}(t)$ .

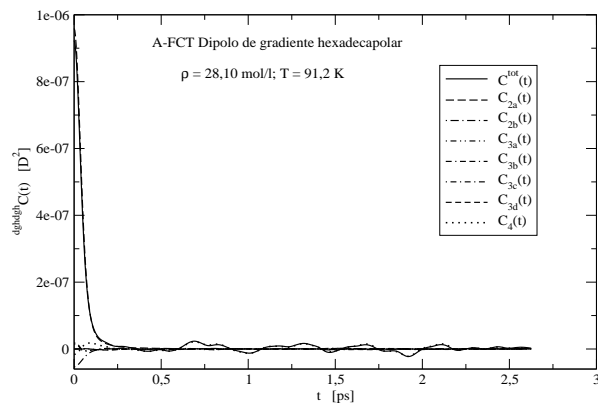


Figura 213: A-FCTs:  $dghdgh C^{tot}(t)$  e  $dghdgh C_{n-corpos}(t)$ .

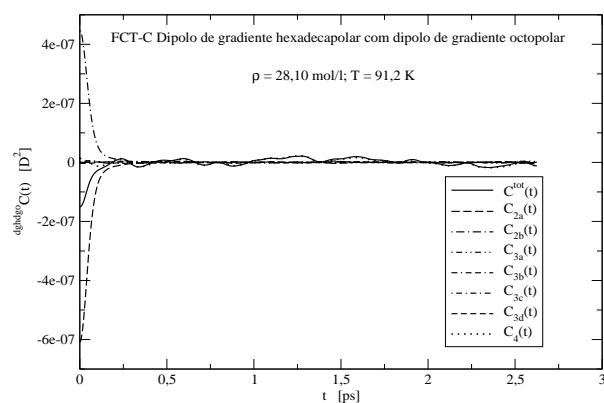


Figura 214: FCT-Cs:  $dghdgo C^{tot}(t)$  e  $dghdgo C_{n-corpos}(t)$ .

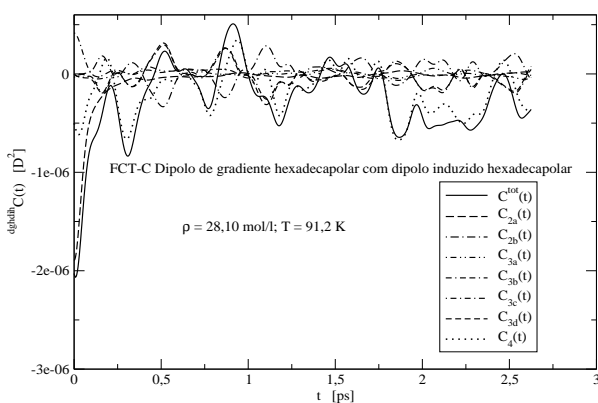


Figura 215: FCT-Cs:  $dghdih C^{tot}(t)$  e  $dghdih C_{n-corpos}(t)$ .

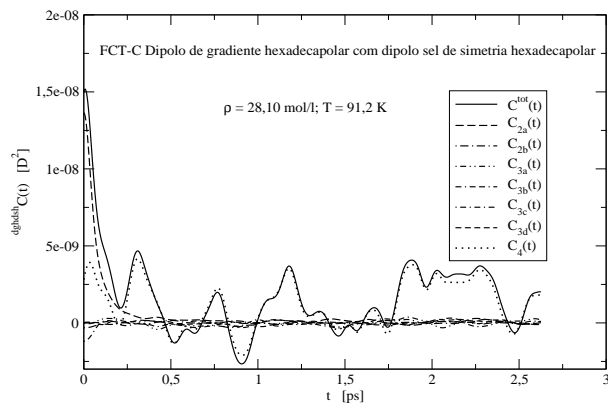


Figura 216: FCT-Cs:  $dghdsh C^{tot}(t)$  e  $dghdsh C_{n-corpos}(t)$ .

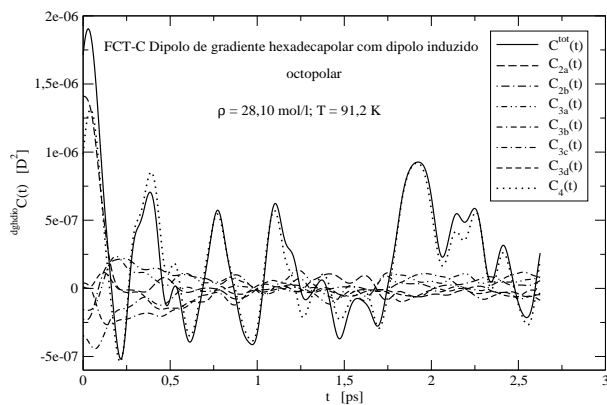


Figura 217: FCT-Cs:  $dghdio C^{tot}(t)$  e  $dghdio C_{n-corpos}(t)$ .

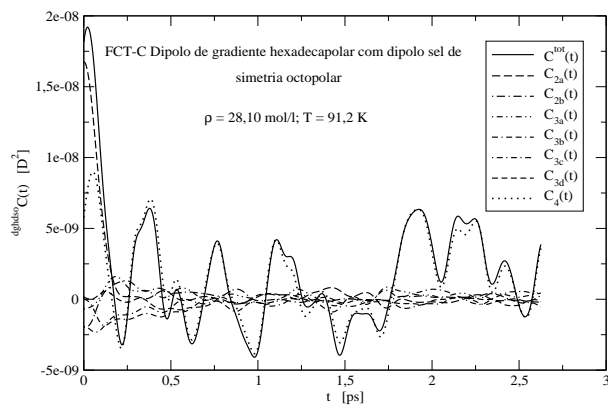


Figura 218: FCT-Cs:  $dghdso C^{tot}(t)$  e  $dghdso C_{n-corpos}(t)$ .



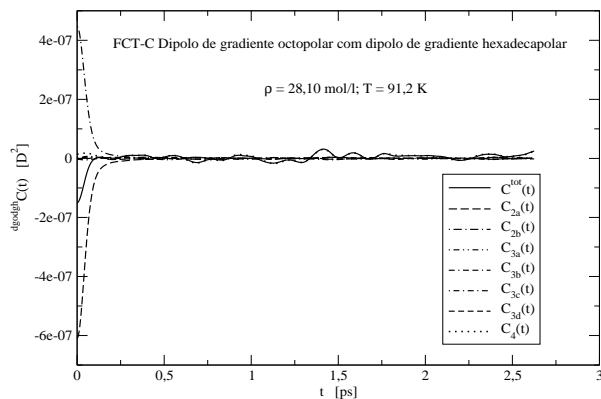


Figura 219: FCT-Cs:  $dgodghC^{tot}(t)$  e  $dgodghC_{n-corpos}(t)$ .

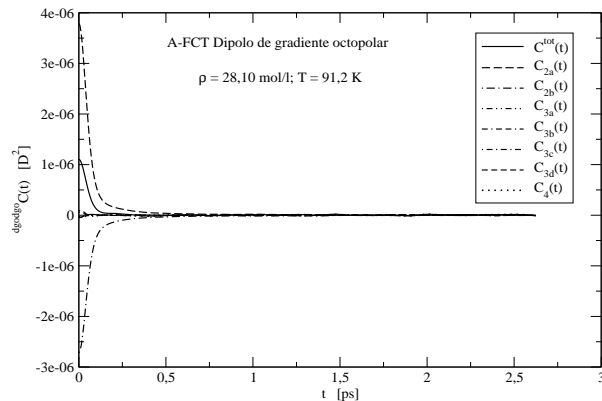


Figura 220: A-FCTs:  $dgodgoC^{tot}(t)$  e  $dgodgoC_{n-corpos}(t)$ .

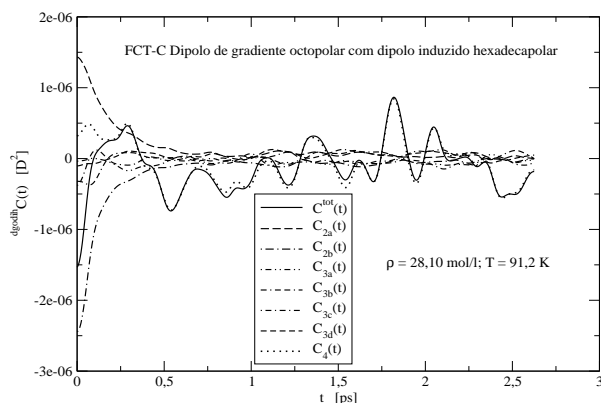


Figura 221: FCT-Cs:  $dgodihC^{tot}(t)$  e  $dgodihC_{n-corpos}(t)$ .

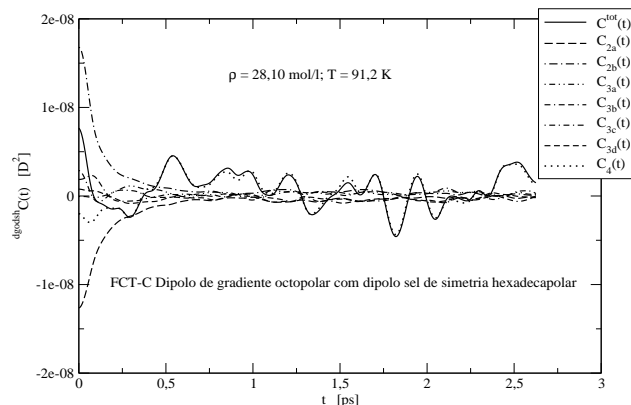


Figura 222: FCT-C:  $dgodshC^{tot}(t)$  e  $dgodshC_{n-corpos}(t)$ .

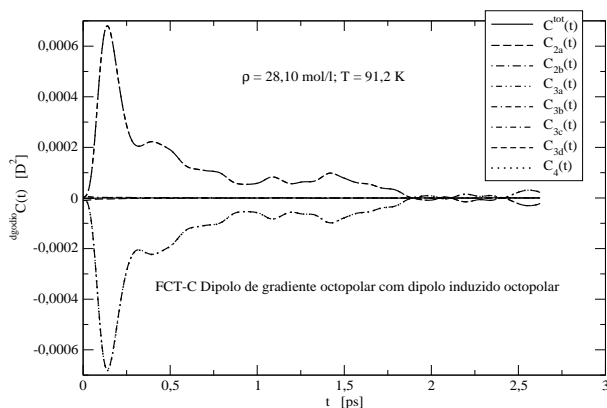


Figura 223: FCT-Cs:  $dgodioC^{tot}(t)$  e  $dgodioC_{n-corpos}(t)$ .

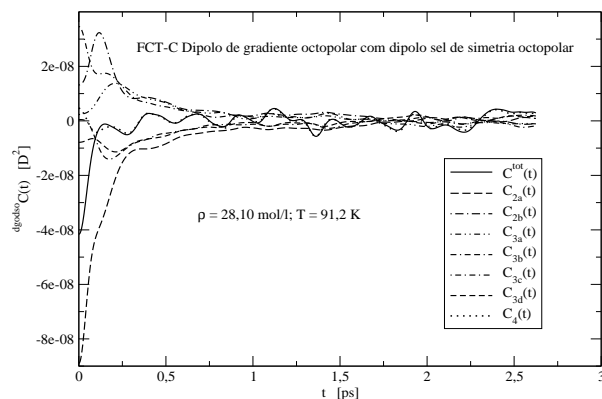


Figura 224: FCT-Cs:  $dgodsoC^{tot}(t)$  e  $dgodsoC_{n-corpos}(t)$ .

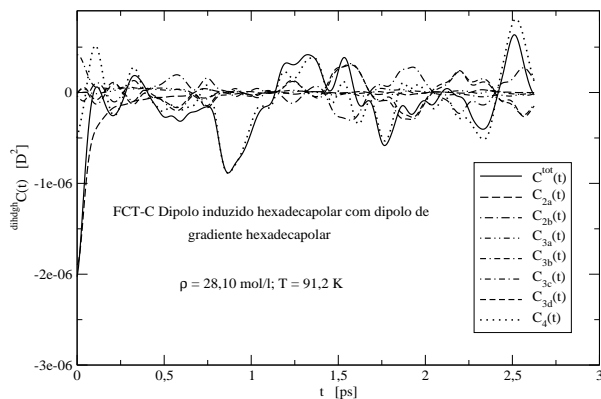


Figura 225: FCT-Cs:  $dihdghC^{tot}(t)$  e  $dihdghC_{n-corpos}(t)$ .

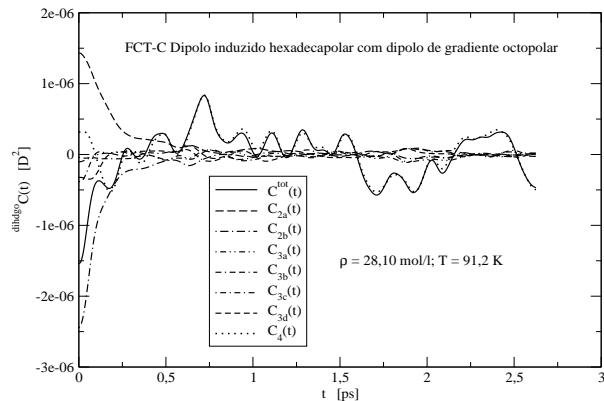


Figura 226: FCT-C:  $dihdgoC^{tot}(t)$  e  $dihdgoC_{n-corpos}(t)$ .

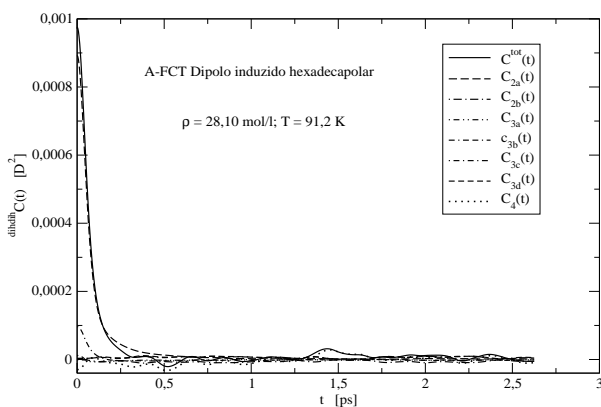


Figura 227: A-FCTs:  $dihdihC^{tot}(t)$  e  $dihdihC_{n-corpos}(t)$ .

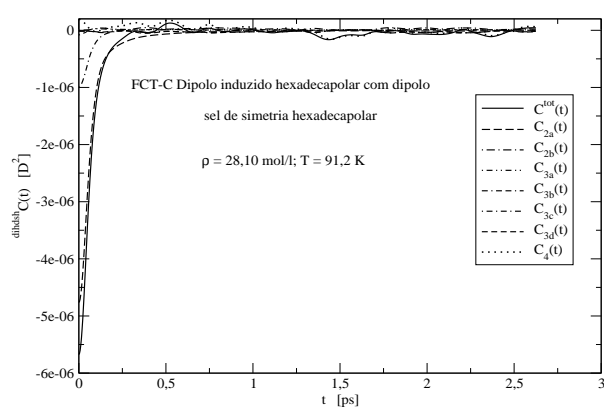


Figura 228: FCT-Cs:  $dihdshC^{tot}(t)$  e  $dihdshC_{n-corpos}(t)$ .

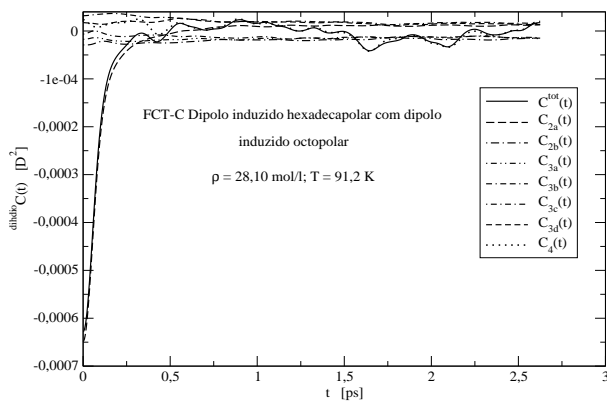


Figura 229: FCT-Cs:  $dihdioC^{tot}(t)$  e  $dihdioC_{n-corpos}(t)$ .

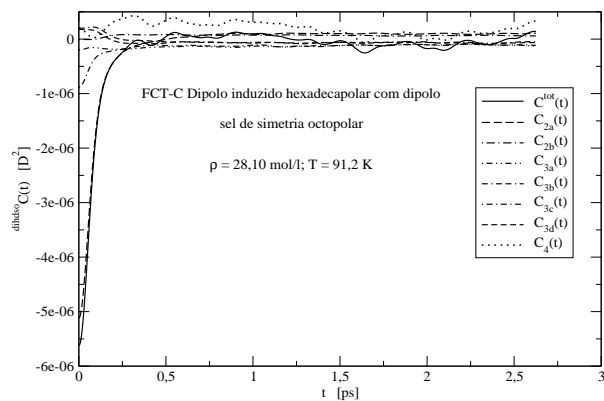


Figura 230: FCT-Cs:  $dihdsoC^{tot}(t)$  e  $dihdsoC_{n-corpos}(t)$ .

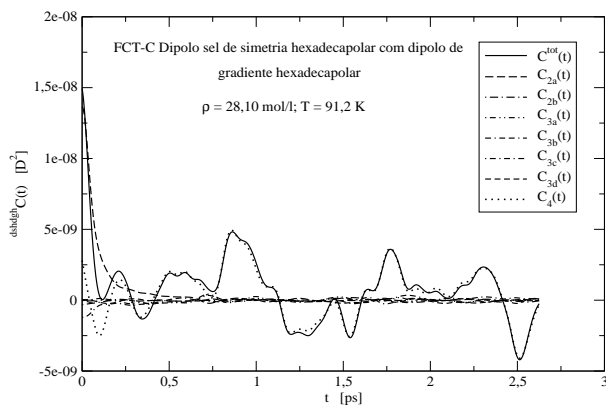


Figura 231: FCT-Cs:  $dshdgh C_{n-corpos}(t)$  e  $dshdgh C_{tot}(t)$ .

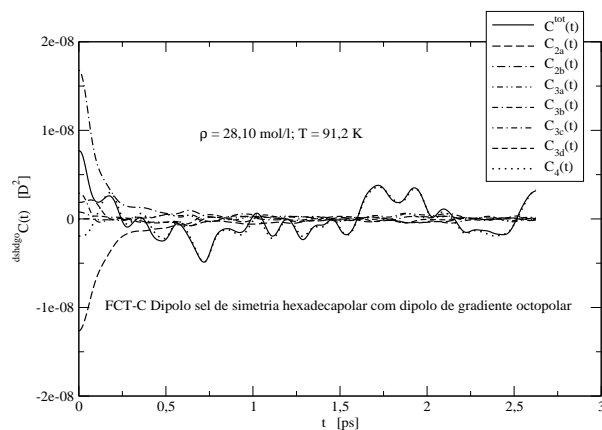


Figura 232: FCT-Cs:  $dshdgo C_{n-corpos}(t)$  e  $dshdgo C_{tot}(t)$ .

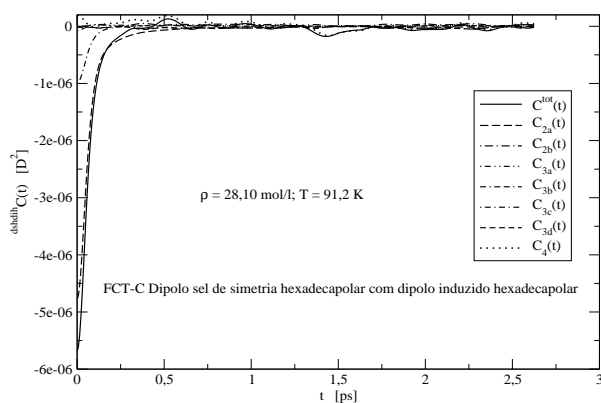


Figura 233: FCT-Cs:  $dshdih C_{n-corpos}(t)$  e  $dshdih C_{tot}(t)$ .

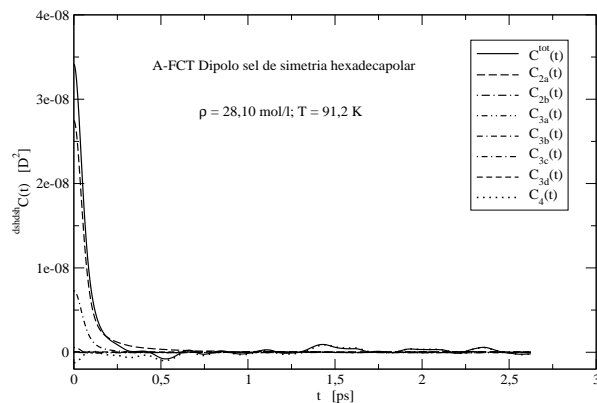


Figura 234: A-FCTs:  $dshdsh C_{n-corpos}(t)$  e  $dshdsh C_{tot}(t)$ .

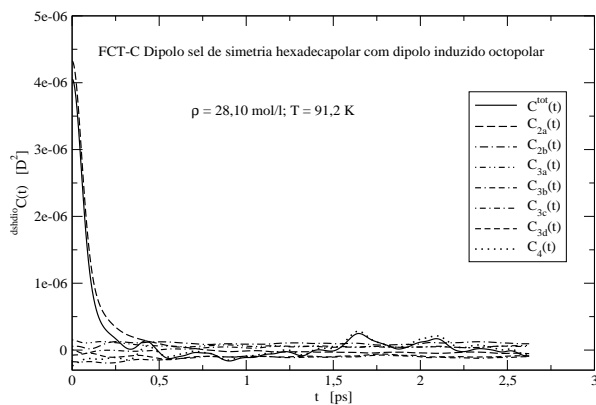


Figura 235: FCT-Cs:  $dshdio C_{n-corpos}(t)$  e  $dshdio C_{tot}(t)$ .

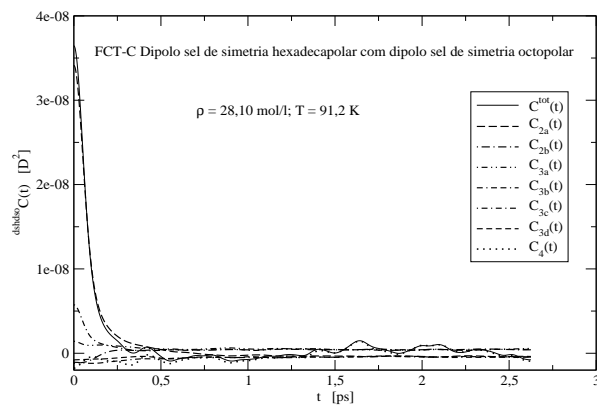


Figura 236: FCT-Cs:  $dshdso C_{n-corpos}(t)$  e  $dshdso C_{tot}(t)$ .

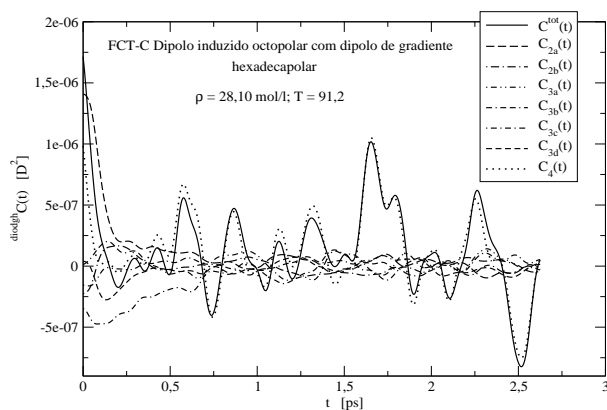


Figura 237: FCT-Cs:  $diodghC^{tot}(t)$  e  $diodghC_{n-corpos}(t)$ .

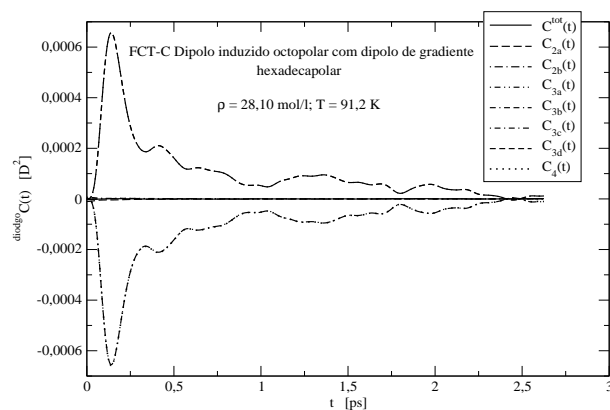


Figura 238: FCT-Cs:  $diodgoC^{tot}(t)$  e  $diodgoC_{n-corpos}(t)$ .

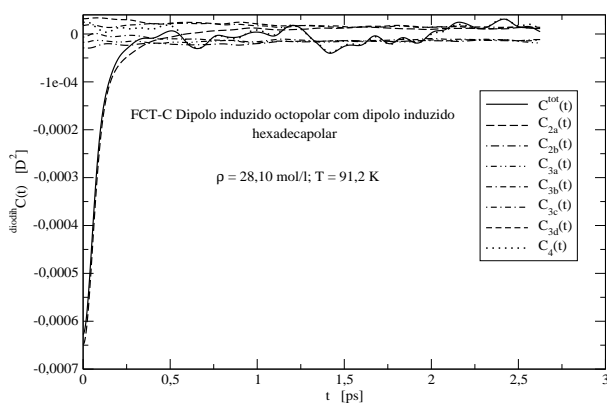


Figura 239: FCT-Cs:  $diodihC^{tot}(t)$  e  $diodihC_{n-corpos}(t)$ .

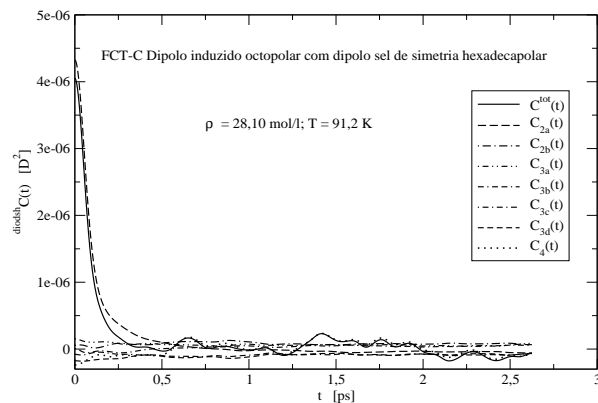


Figura 240: FCT-Cs:  $diodshC^{tot}(t)$  e  $diodshC_{n-corpos}(t)$ .

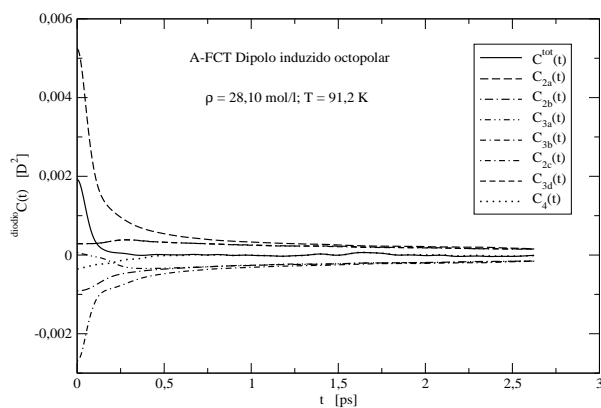


Figura 241: A-FCTs:  $diodioC^{tot}(t)$  e  $diodioC_{n-corpos}(t)$ .

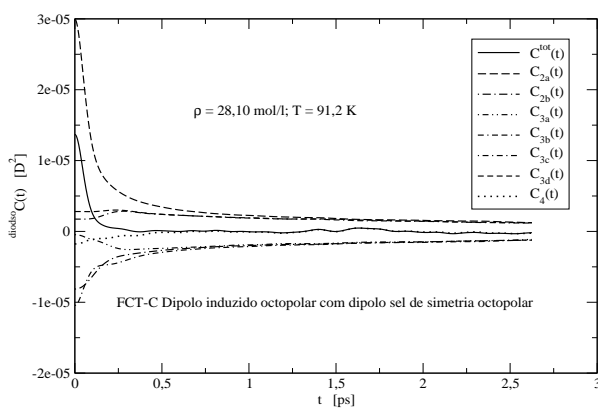


Figura 242: FCT-Cs:  $diodsoC^{tot}(t)$  e  $diodsoC_{n-corpos}(t)$ .

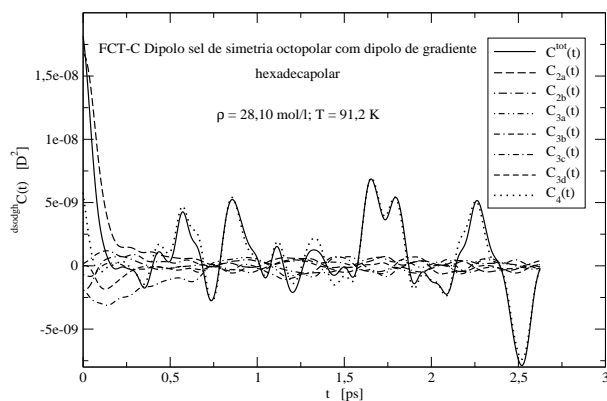


Figura 243: FCT-Cs:  $dsodgh C^{tot}(t)$  e  $dsodgh C_{n-corpos}(t)$ .

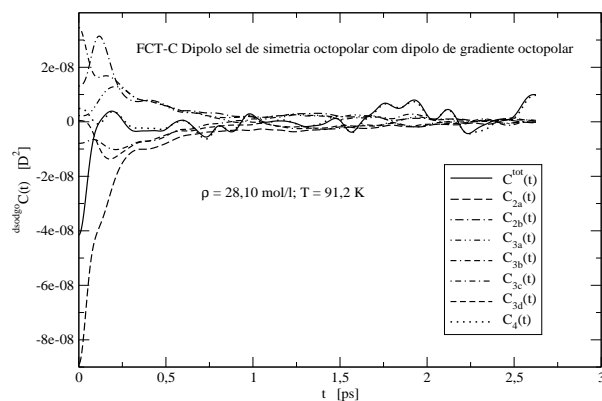


Figura 244: FCT-Cs:  $dsodgo C^{tot}(t)$  e  $dsodgo C_{n-corpos}(t)$ .

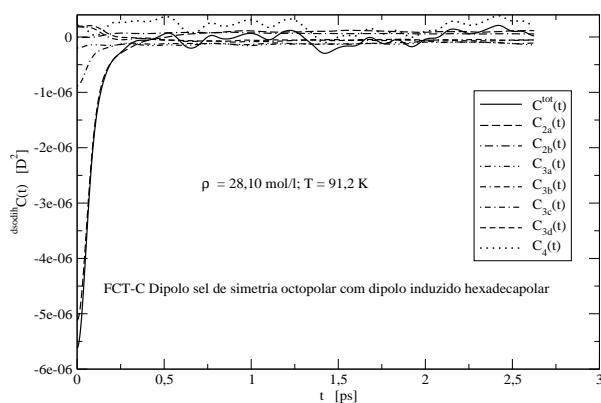


Figura 245: FCT-Cs:  $dsodih C^{tot}(t)$  e  $dsodih C_{n-corpos}(t)$ .

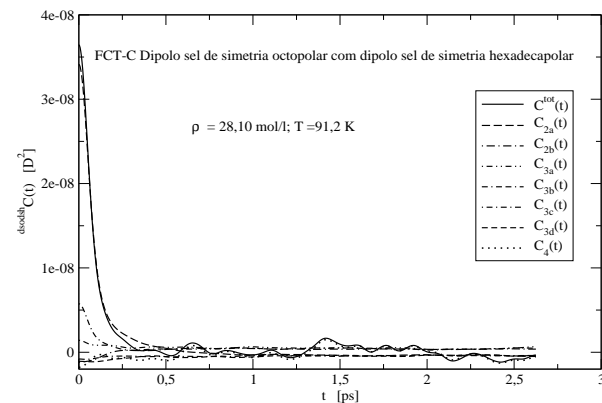


Figura 246: FCT-Cs:  $dsodsh C^{tot}(t)$  e  $dsodsh C_{n-corpos}(t)$ .

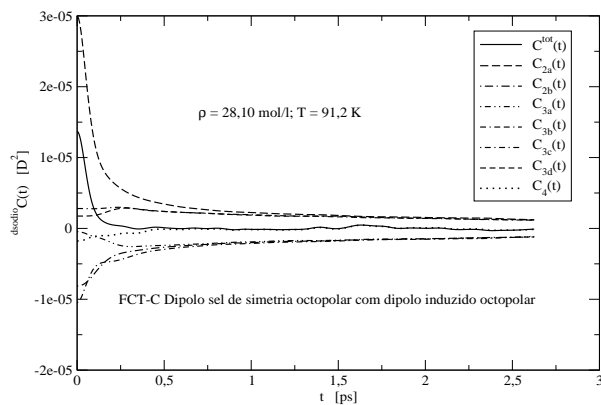


Figura 247: FCT-Cs:  $dsodio C^{tot}(t)$  e  $dsodio C_{n-corpos}(t)$ .

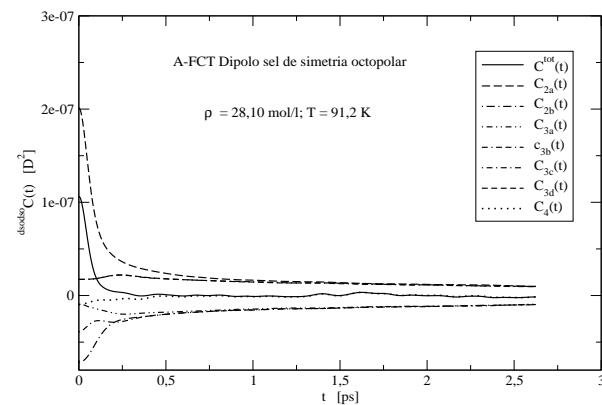


Figura 248: A-FCTs:  $dsodso C^{tot}(t)$  e  $dsodso C_{n-corpos}(t)$ .

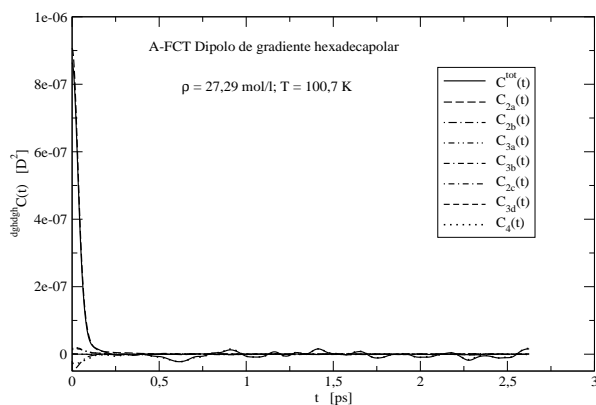


Figura 249: A-FCTs:  $dghdgh C^{tot}(t)$  e  $dghdgh C_{n-corpos}(t)$ .

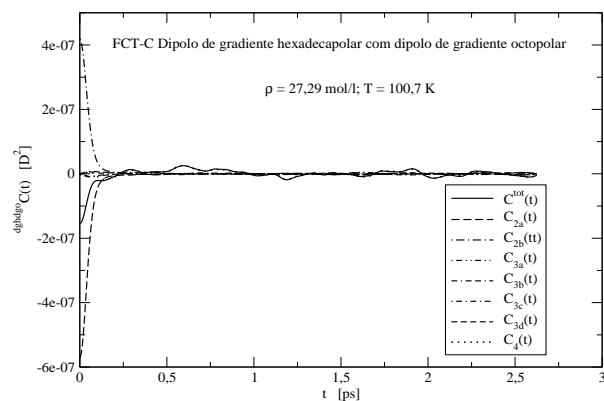


Figura 250: FCT-Cs:  $dghdgo C^{tot}(t)$  e  $dghdgo C_{n-corpos}(t)$ .

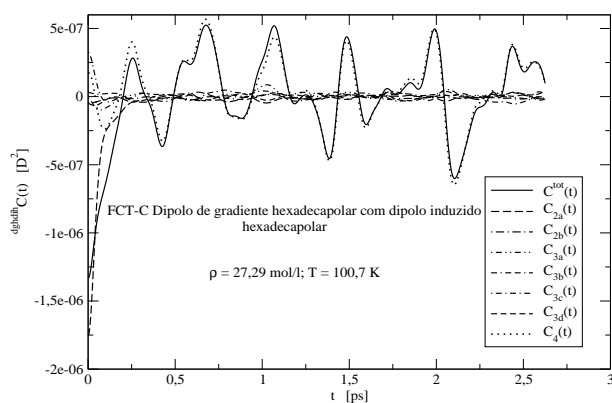


Figura 251: FCT-Cs:  $dghdih C^{tot}(t)$  e  $dghdih C_{n-corpos}(t)$ .

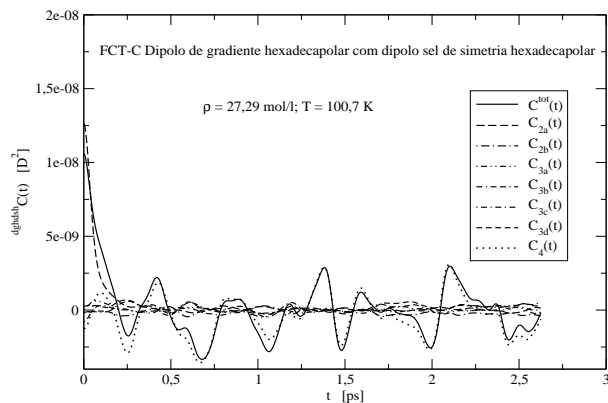


Figura 252: FCT-Cs:  $dghdsh C^{tot}(t)$  e  $dghdsh C_{n-corpos}(t)$ .

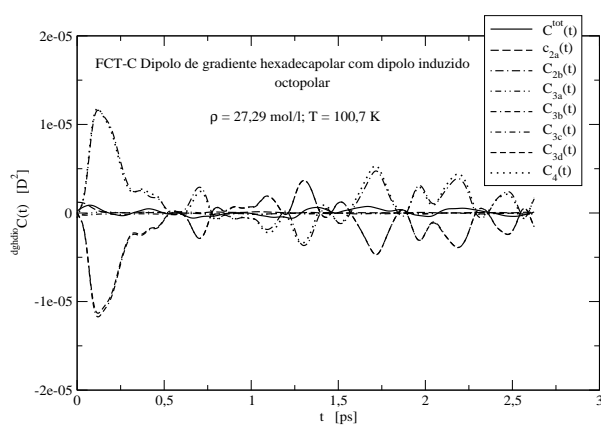


Figura 253: FCT-Cs:  $dghdio C^{tot}(t)$  e  $dghdio C_{n-corpos}(t)$ .

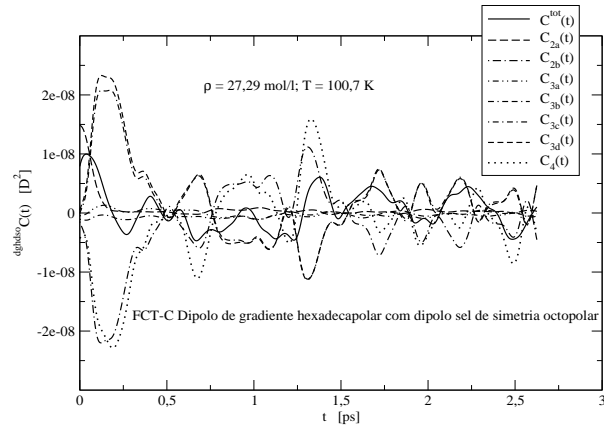


Figura 254: FCT-Cs:  $dghdso C^{tot}(t)$  e  $dghdso C_{n-corpos}(t)$ .

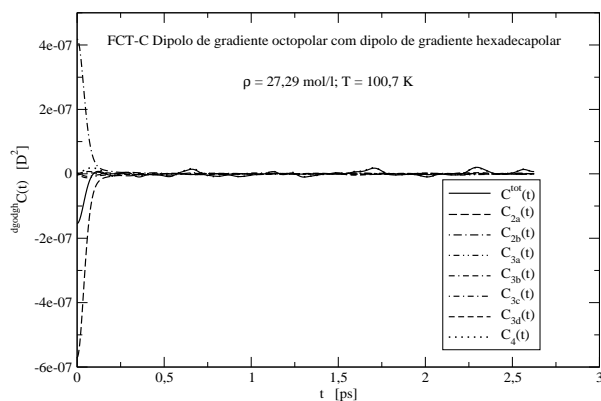


Figura 255: FCT-Cs:  $dgodgh C^{tot}(t)$  e  $dgodgh C_{n-corpos}(t)$ .

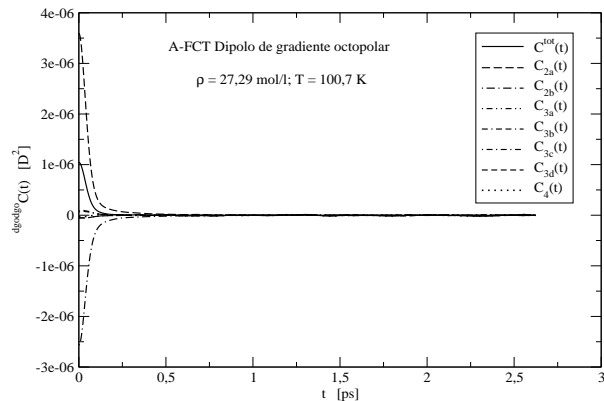


Figura 256: A-FCTs:  $dgodgo C^{tot}(t)$  e  $dgodgo C_{n-corpos}(t)$ .

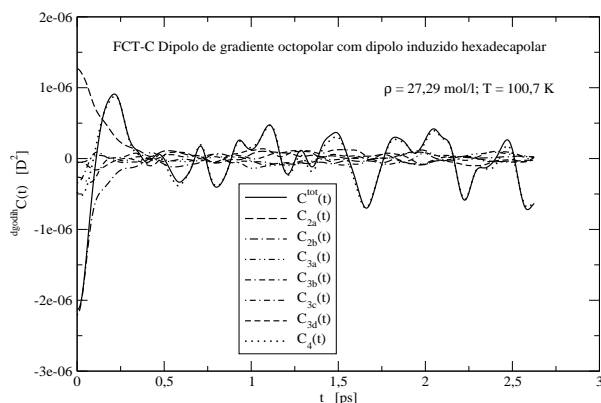


Figura 257: FCT-Cs:  $dgodih C^{tot}(t)$  e  $dgodih C_{n-corpos}(t)$ .

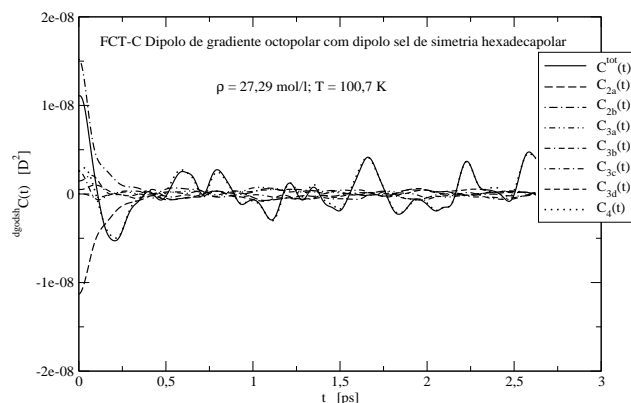


Figura 258: FCT-C:  $dgodsh C^{tot}(t)$  e  $dgodsh C_{n-corpos}(t)$ .

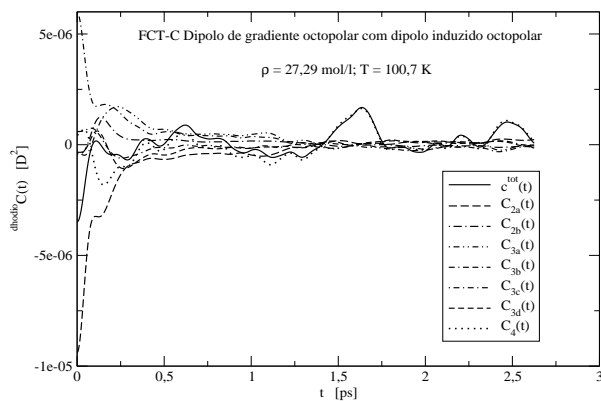


Figura 259: FCT-Cs:  $dgodio C^{tot}(t)$  e  $dgodio C_{n-corpos}(t)$ .

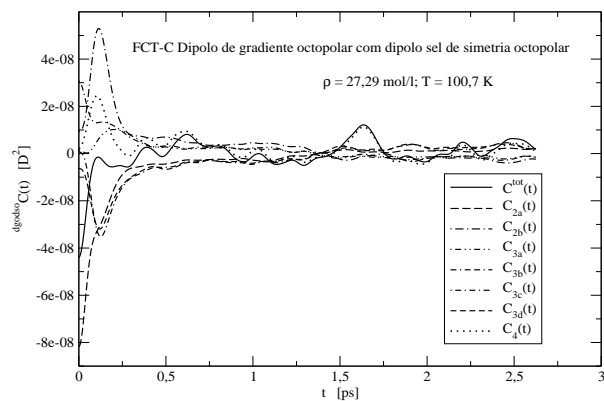


Figura 260: FCT-Cs:  $dgodso C^{tot}(t)$  e  $dgodso C_{n-corpos}(t)$ .

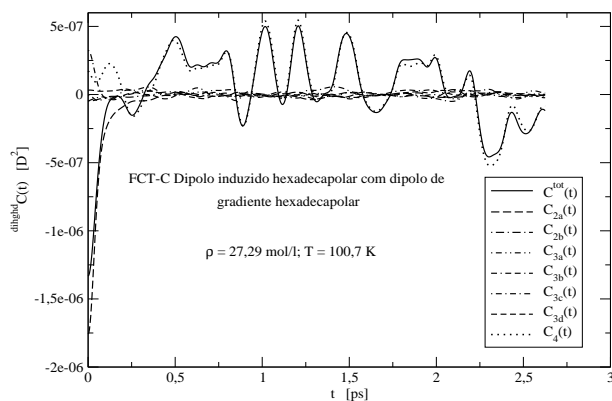


Figura 261: FCT-Cs:  $dihdghC^{tot}(t)$  e  $dihdghC_{n-corpos}(t)$ .

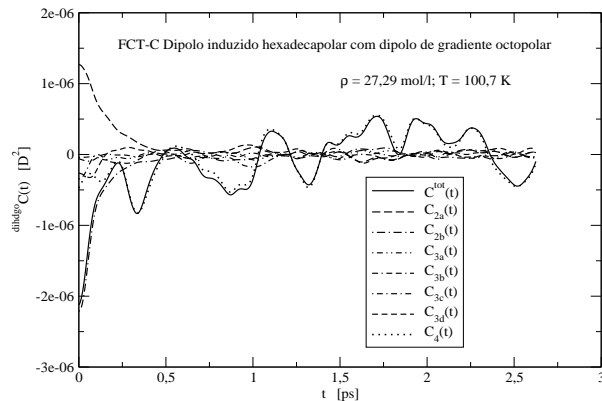


Figura 262: FCT-C:  $dihdgoC^{tot}(t)$  e  $dihdgoC_{n-corpos}(t)$ .

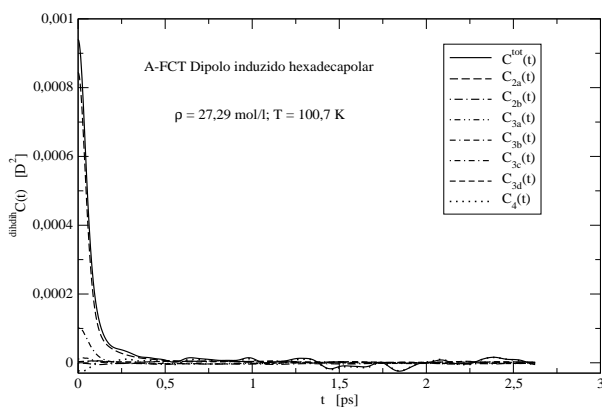


Figura 263: A-FCTs:  $dihdihC^{tot}(t)$  e  $dihdihC_{n-corpos}(t)$ .

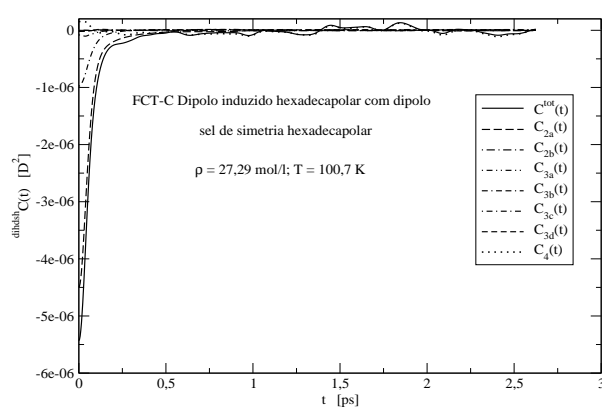


Figura 264: FCT-Cs:  $dihdshC^{tot}(t)$  e  $dihdshC_{n-corpos}(t)$ .

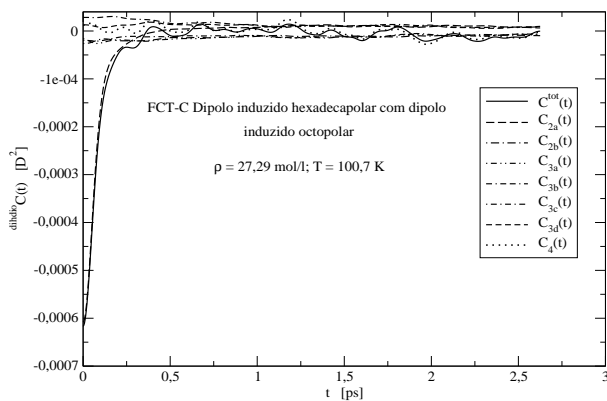


Figura 265: FCT-Cs:  $dihdioC^{tot}(t)$  e  $dihdioC_{n-corpos}(t)$ .

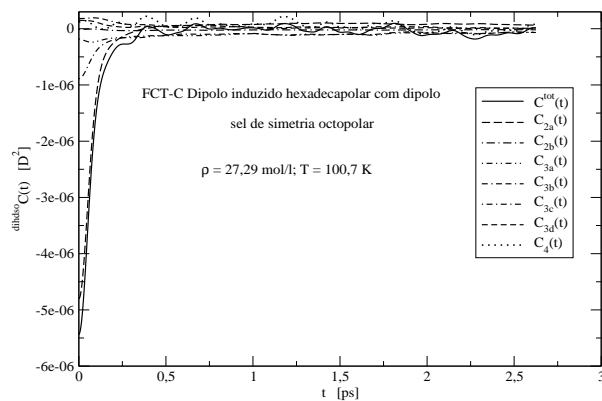


Figura 266: FCT-Cs:  $dihdsoC^{tot}(t)$  e  $dihdsoC_{n-corpos}(t)$ .



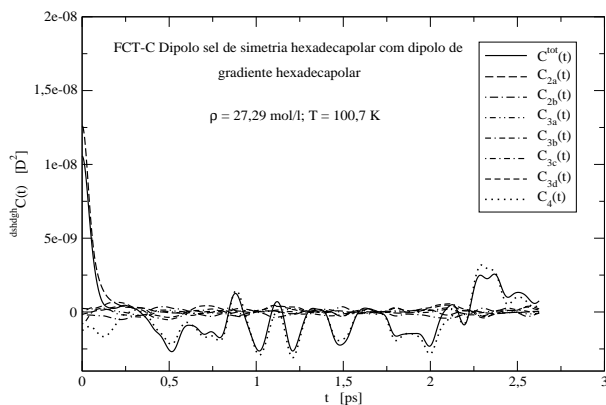


Figura 267: FCT-Cs:  $dshdghC^{tot}(t)$  e  $dshdghC_{n-corpos}(t)$ .

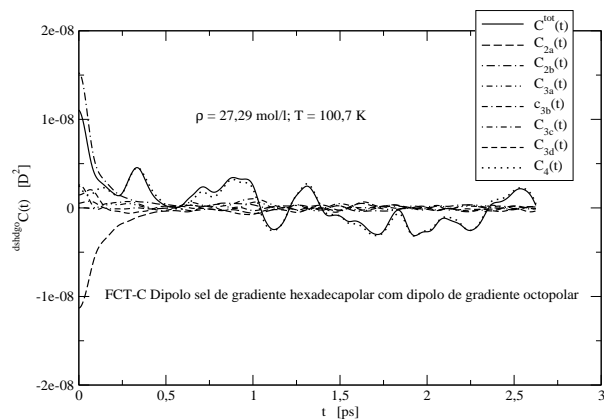


Figura 268: FCT-Cs:  $dshdgoC^{tot}(t)$  e  $dshdgoC_{n-corpos}(t)$ .

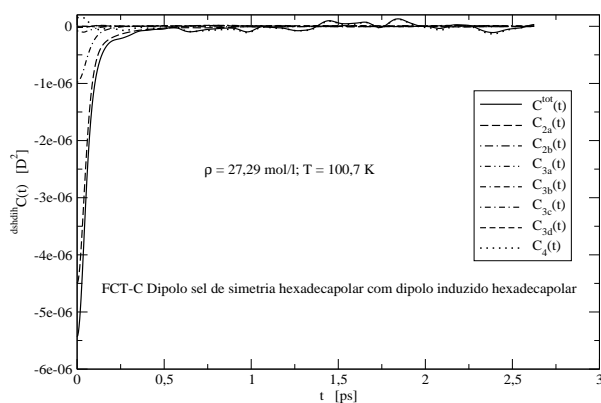


Figura 269: FCT-Cs:  $dshdihC^{tot}(t)$  e  $dshdihC_{n-corpos}(t)$ .

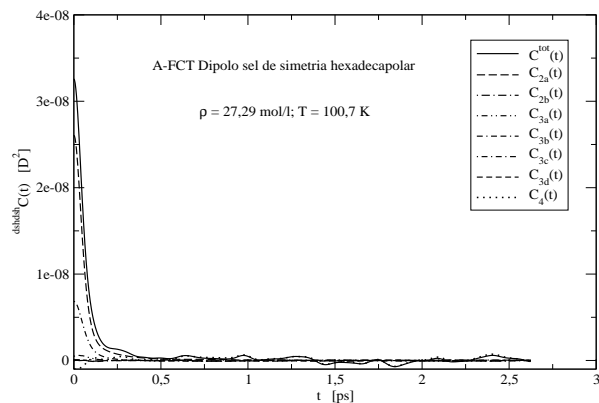


Figura 270: A-FCTs:  $dshdshC^{tot}(t)$  e  $dshdshC_{n-corpos}(t)$ .

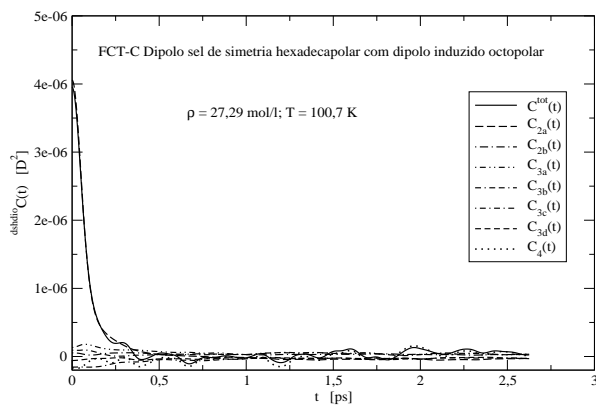


Figura 271: FCT-Cs:  $dshdioC^{tot}(t)$  e  $dshdioC_{n-corpos}(t)$ .

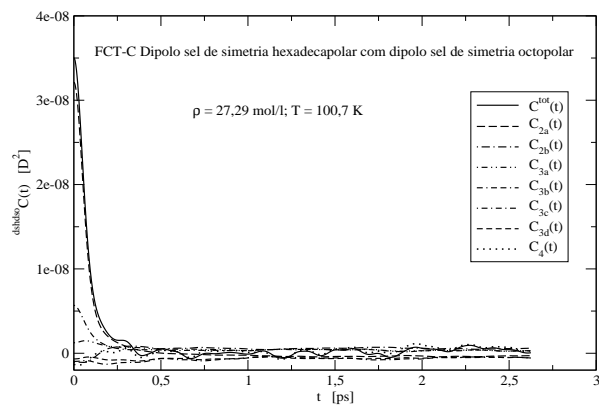


Figura 272: FCT-Cs:  $dshdsoC^{tot}(t)$  e  $dshdsoC_{n-corpos}(t)$ .

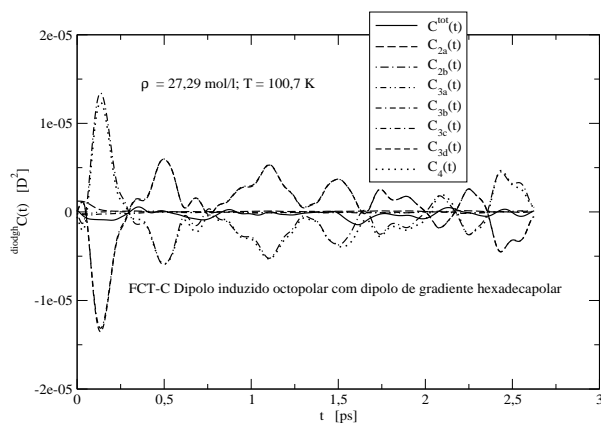


Figura 273: FCT-Cs:  $diodgh C^{tot}(t)$  e  $diodgh C_{n-corpos}(t)$ .

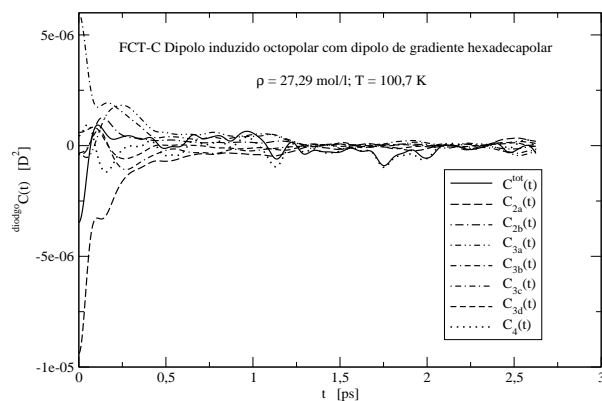


Figura 274: FCT-Cs:  $diodgo C^{tot}(t)$  e  $diodgo C_{n-corpos}(t)$ .

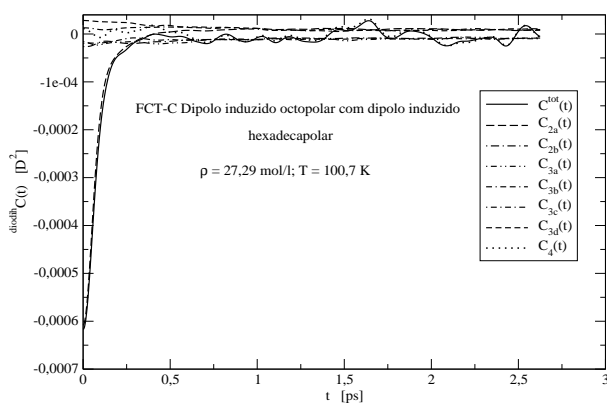


Figura 275: FCT-Cs:  $diodih C^{tot}(t)$  e  $diodih C_{n-corpos}(t)$ .

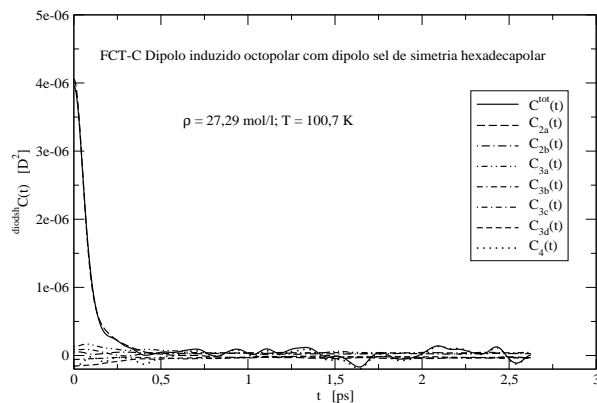


Figura 276: FCT-Cs:  $diodsh C^{tot}(t)$  e  $diodsh C_{n-corpos}(t)$ .

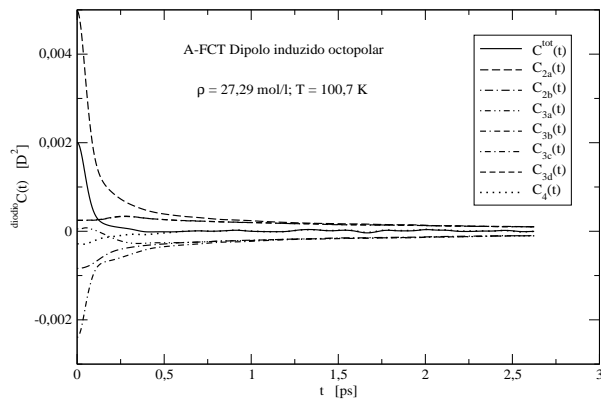


Figura 277: A-FCTs:  $diodio C^{tot}(t)$  e  $diodio C_{n-corpos}(t)$ .

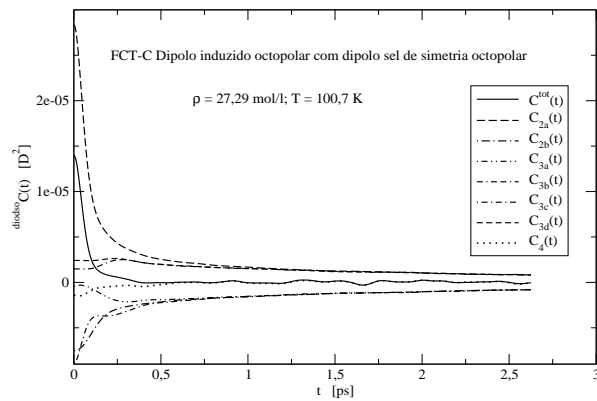


Figura 278: FCT-Cs:  $diodso C^{tot}(t)$  e  $diodso C_{n-corpos}(t)$ .

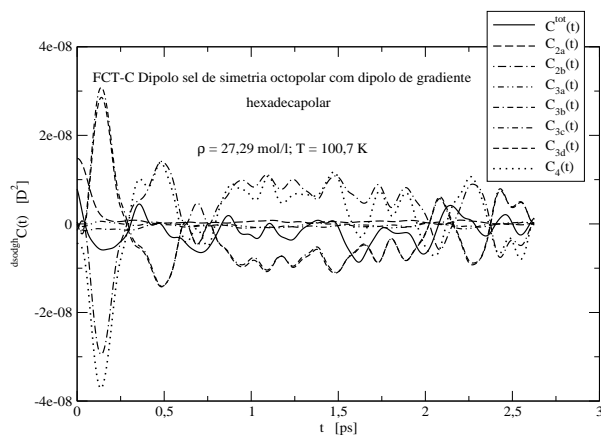


Figura 279: FCT-Cs:  $dsodgh C^{tot}(t)$  e  $dsodgh C_{n-corpos}(t)$ .

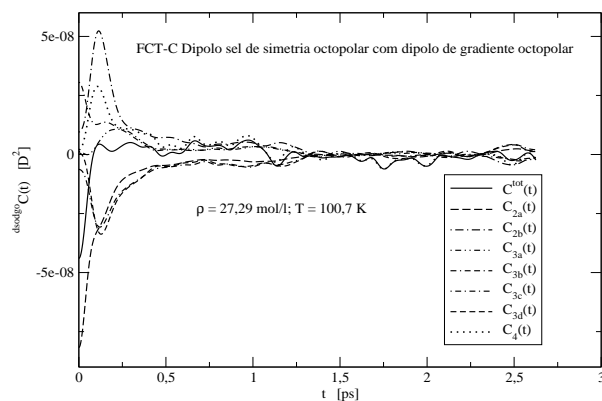


Figura 280: FCT-Cs:  $dsodgo C^{tot}(t)$  e  $dsodgo C_{n-corpos}(t)$ .

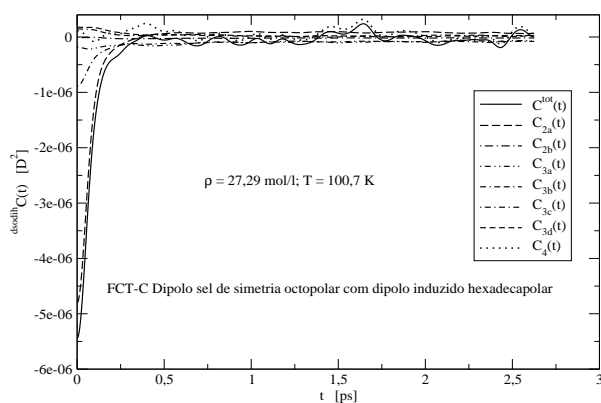


Figura 281: FCT-Cs:  $dsodih C^{tot}(t)$  e  $dsodih C_{n-corpos}(t)$ .

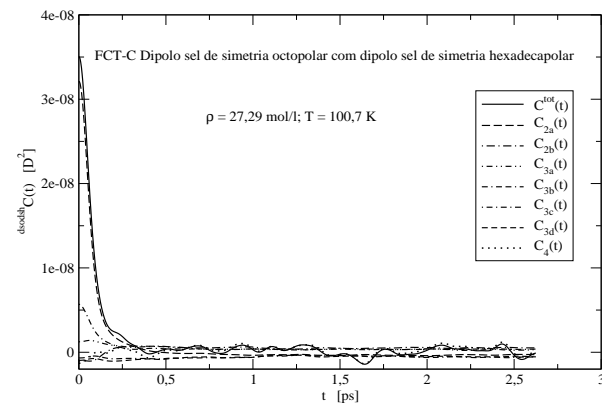


Figura 282: FCT-Cs:  $dsodsh C^{tot}(t)$  e  $dsodsh C_{n-corpos}(t)$ .

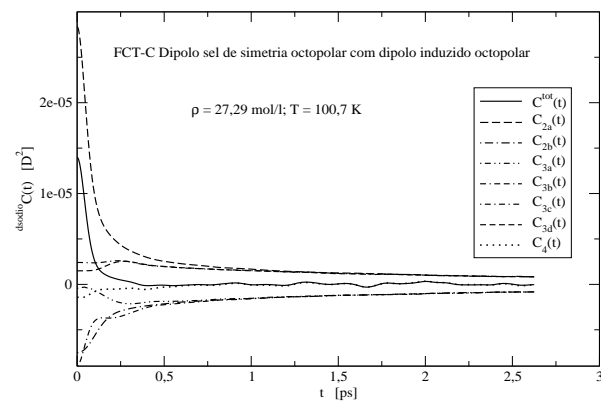


Figura 283: FCT-Cs:  $dsodio C^{tot}(t)$  e  $dsodio C_{n-corpos}(t)$ .

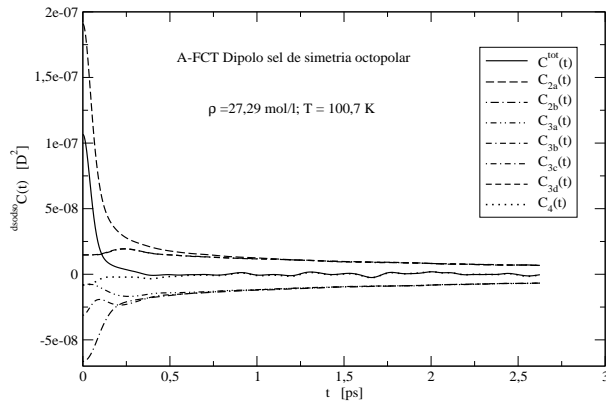


Figura 284: A-FCTs:  $dsodso C^{tot}(t)$  e  $dsodso C_{n-corpos}(t)$ .

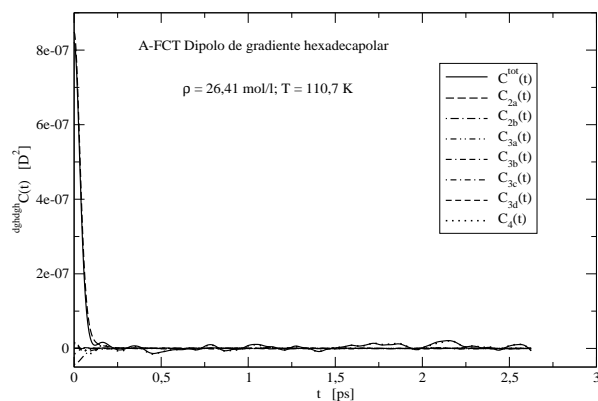


Figura 285: A-FCTs:  $dghdghC^{tot}(t)$  e  $dghdghC_{n-corpos}(t)$ .

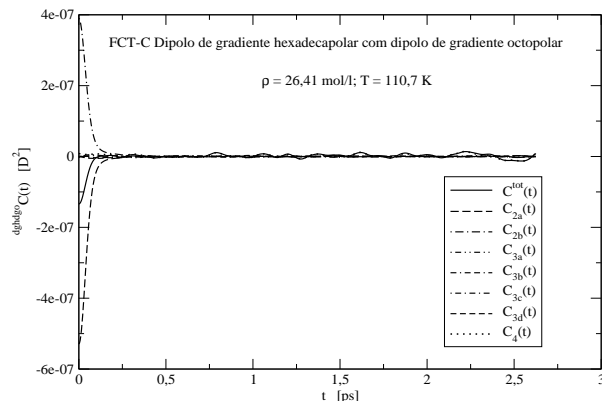


Figura 286: FCT-Cs:  $dghdgoC^{tot}(t)$  e  $dghdgoC_{n-corpos}(t)$ .

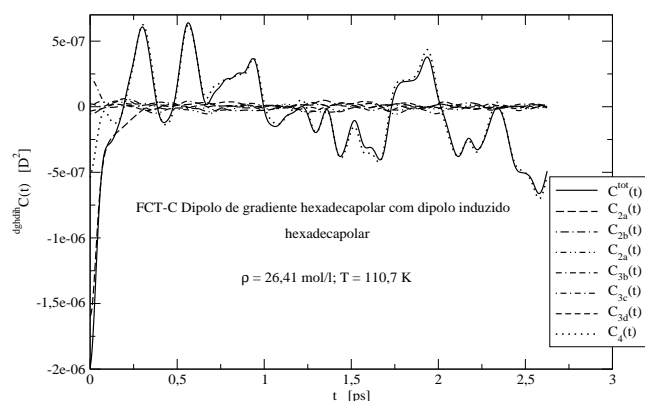


Figura 287: FCT-Cs:  $dghdihC^{tot}(t)$  e  $dghdihC_{n-corpos}(t)$ .

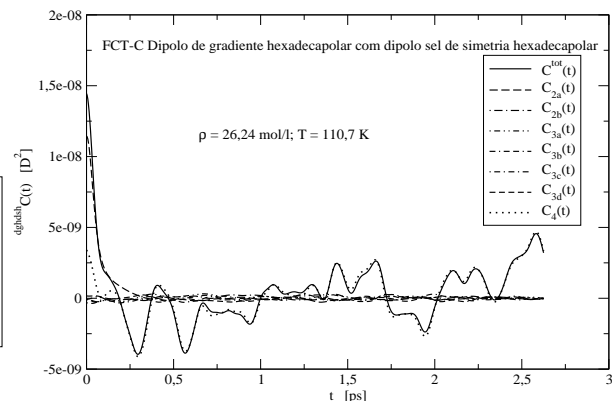


Figura 288: FCT-Cs:  $dghdshC^{tot}(t)$  e  $dghdshC_{n-corpos}(t)$ .

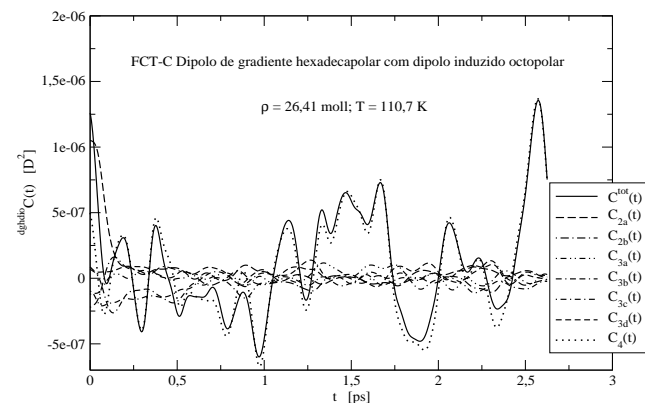


Figura 289: FCT-Cs:  $dghdioC^{tot}(t)$  e  $dghdioC_{n-corpos}(t)$ .

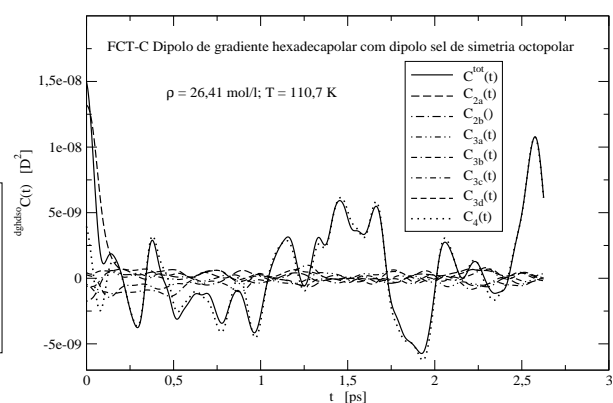


Figura 290: FCT-Cs:  $dghdsoC^{tot}(t)$  e  $dghdsoC_{n-corpos}(t)$ .

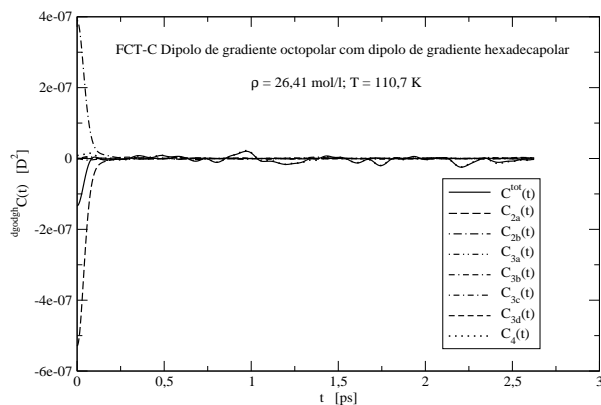


Figura 291: FCT-Cs:  $dgodgh C^{tot}(t)$  e  $dgodgh C_{n-corpos}(t)$ .

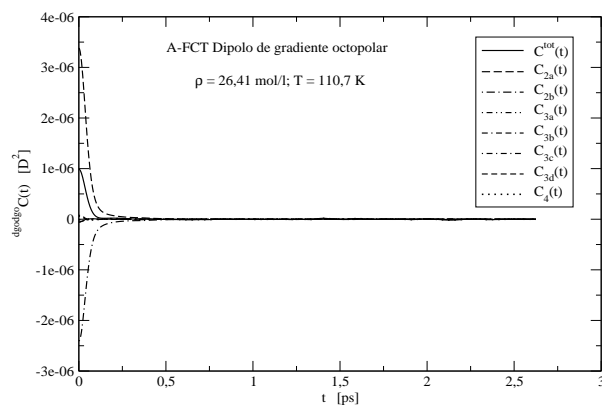


Figura 292: A-FCTs:  $dgodgo C^{tot}(t)$  e  $dgodgo C_{n-corpos}(t)$ .

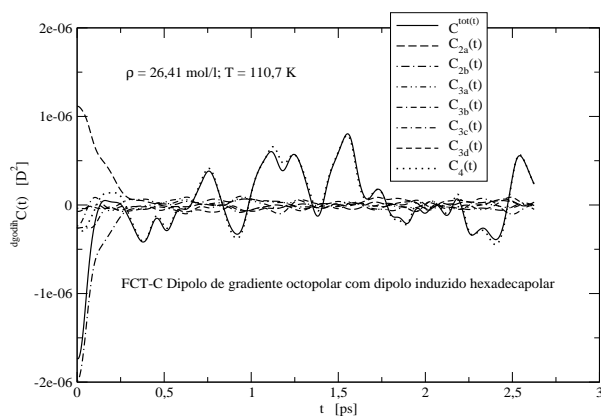


Figura 293: FCT-Cs:  $dgodih C^{tot}(t)$  e  $dgodih C_{n-corpos}(t)$ .

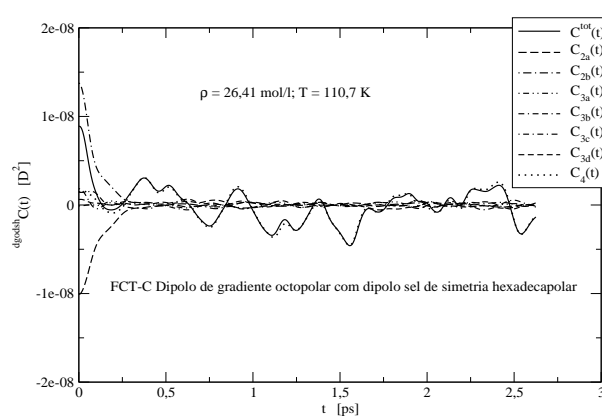


Figura 294: FCT-C:  $dgodsh C^{tot}(t)$  e  $dgodsh C_{n-corpos}(t)$ .

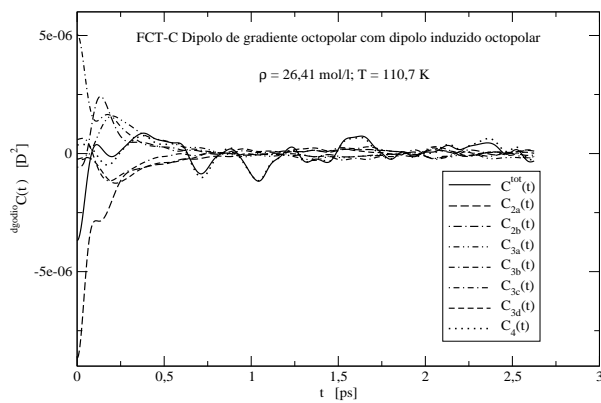


Figura 295: FCT-Cs:  $dgodio C^{tot}(t)$  e  $dgodio C_{n-corpos}(t)$ .

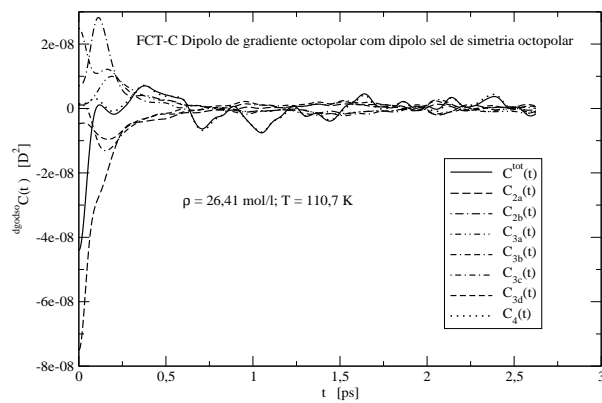


Figura 296: FCT-Cs:  $dgodso C^{tot}(t)$  e  $dgodso C_{n-corpos}(t)$ .

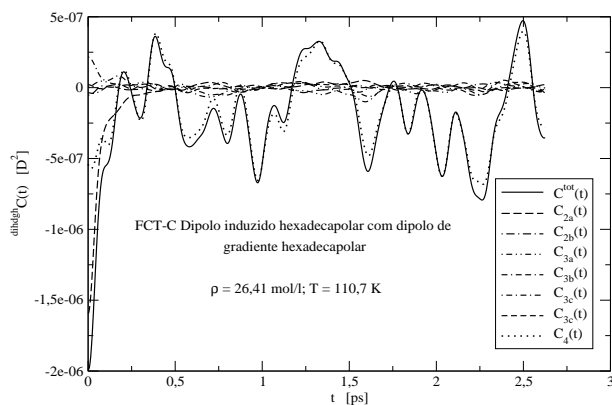


Figura 297: FCT-Cs:  $dihdgh C^{tot}(t)$  e  $dihdgh C_{n-corpos}(t)$ .

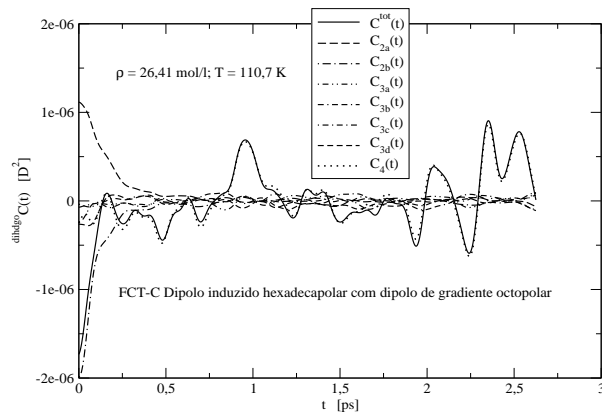


Figura 298: FCT-C:  $dihdgo C^{tot}(t)$  e  $dihdgo C_{n-corpos}(t)$ .

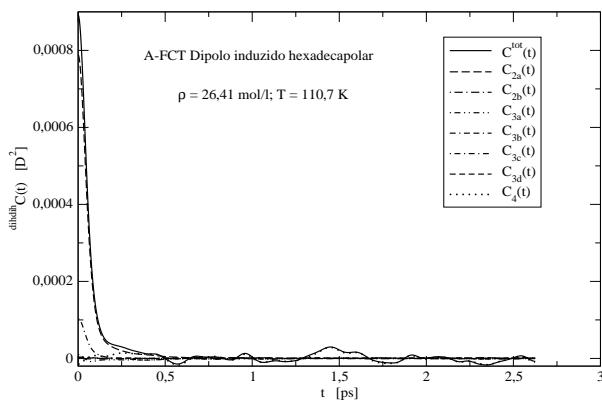


Figura 299: A-FCTs:  $dihdih C^{tot}(t)$  e  $dihdih C_{n-corpos}(t)$ .

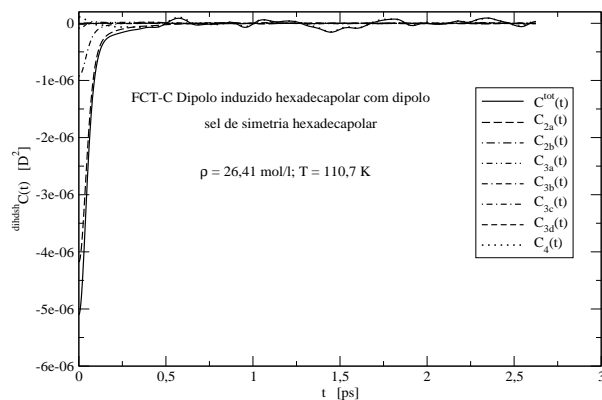


Figura 300: FCT-Cs:  $dihdsh C^{tot}(t)$  e  $dihdsh C_{n-corpos}(t)$ .

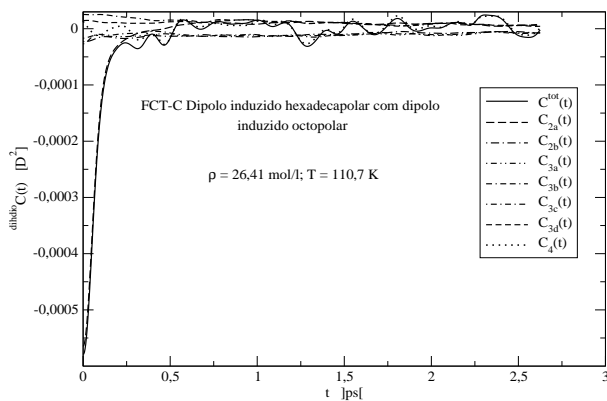


Figura 301: FCT-Cs:  $dihdio C^{tot}(t)$  e  $dihdio C_{n-corpos}(t)$ .

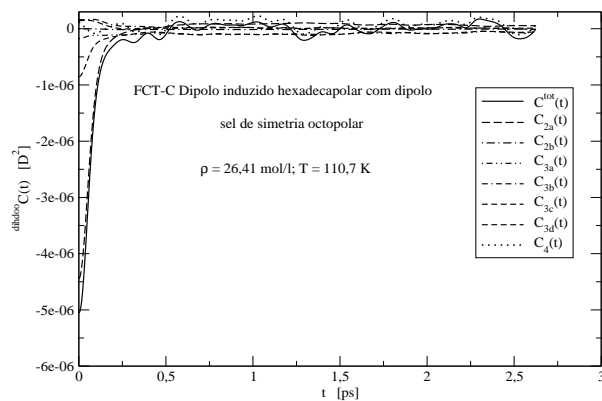


Figura 302: FCT-Cs:  $dihdso C^{tot}(t)$  e  $dihdso C_{n-corpos}(t)$ .

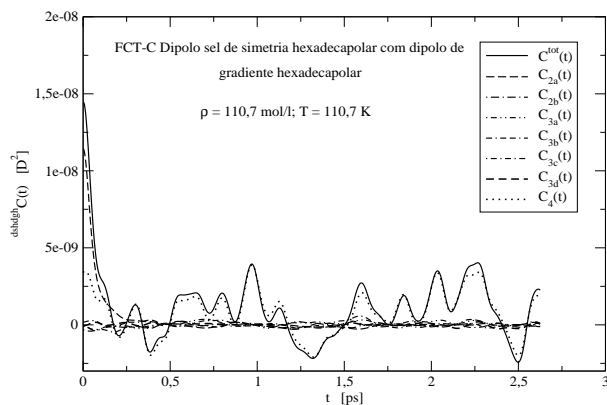


Figura 303: FCT-Cs:  $dshdghC^{tot}(t)$  e  $dshdghC_{n-corpos}(t)$ .

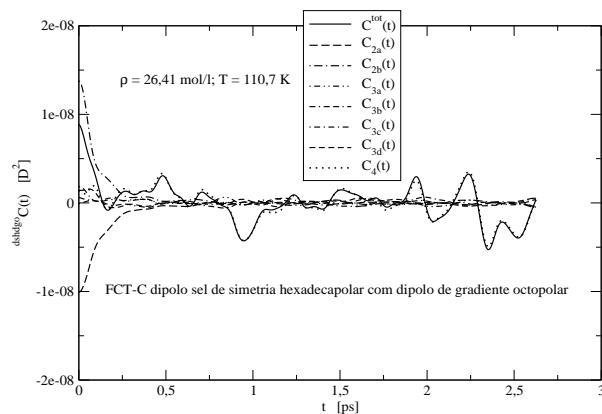


Figura 304: FCT-Cs:  $dshdgoC^{tot}(t)$  e  $dshdgoC_{n-corpos}(t)$ .

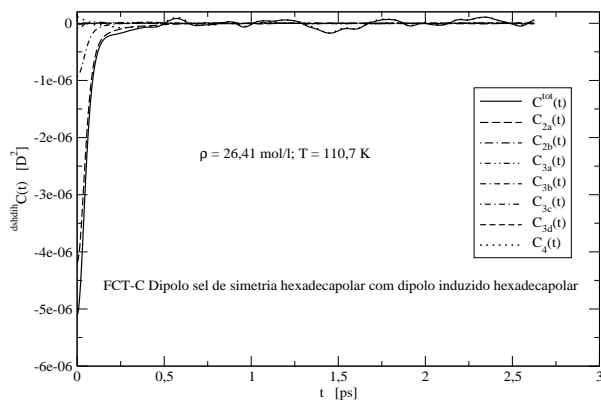


Figura 305: FCT-Cs:  $dshdihC^{tot}(t)$  e  $dshdihC_{n-corpos}(t)$ .

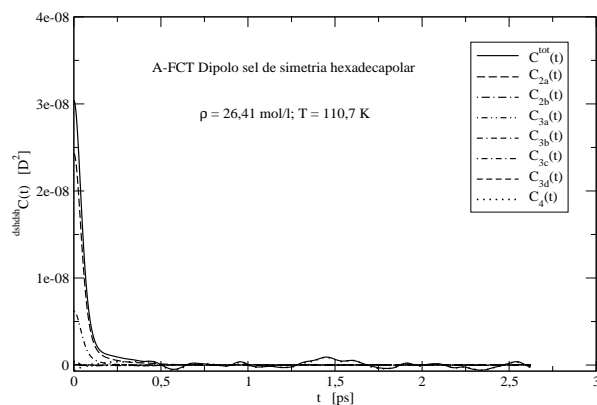


Figura 306: A-FCTs:  $dshdshC^{tot}(t)$  e  $dshdshC_{n-corpos}(t)$ .

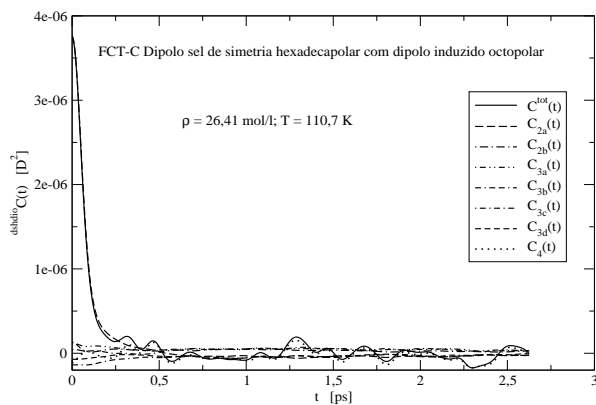


Figura 307: FCT-Cs:  $dshdioC^{tot}(t)$  e  $dshdioC_{n-corpos}(t)$ .

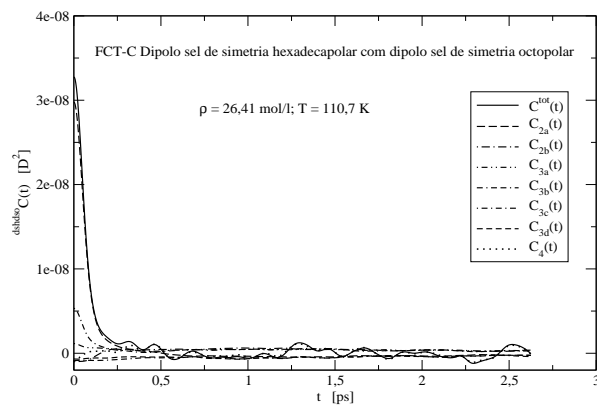


Figura 308: FCT-Cs:  $dshdsoC^{tot}(t)$  e  $dshdsoC_{n-corpos}(t)$ .

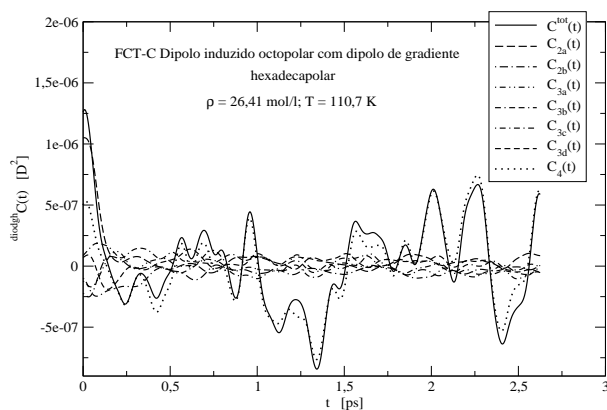


Figura 309: FCT-Cs:  $diodghC^{tot}(t)$  e  $diodghC_{n-corpos}(t)$ .

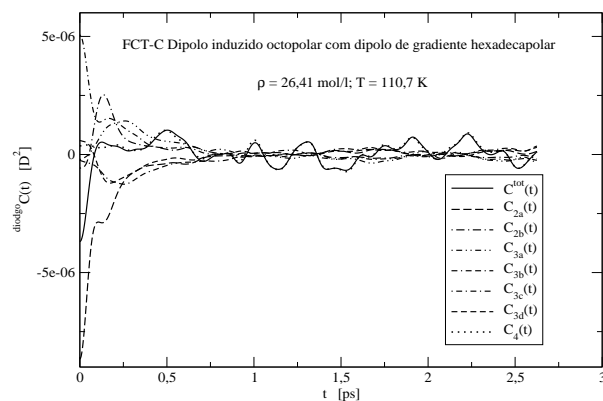


Figura 310: FCT-Cs:  $diodgoC^{tot}(t)$  e  $diodgoC_{n-corpos}(t)$ .

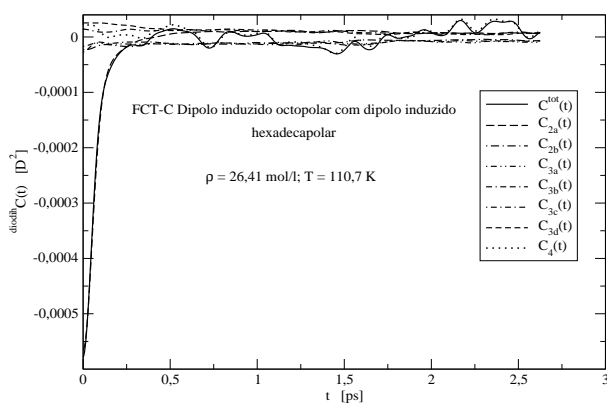


Figura 311: FCT-Cs:  $diodihC^{tot}(t)$  e  $diodihC_{n-corpos}(t)$ .

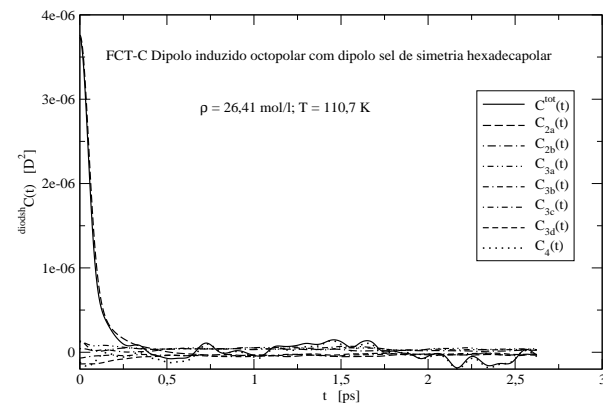


Figura 312: FCT-Cs:  $diodshC^{tot}(t)$  e  $diodshC_{n-corpos}(t)$ .

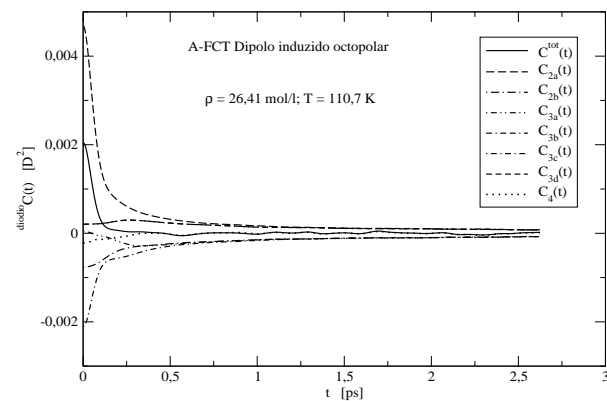


Figura 313: A-FCTs:  $diodioC^{tot}(t)$  e  $diodioC_{n-corpos}(t)$ .

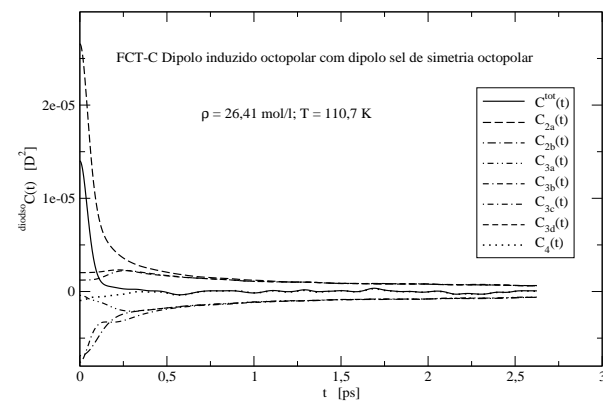


Figura 314: FCT-Cs:  $diodsoC^{tot}(t)$  e  $diodsoC_{n-corpos}(t)$ .



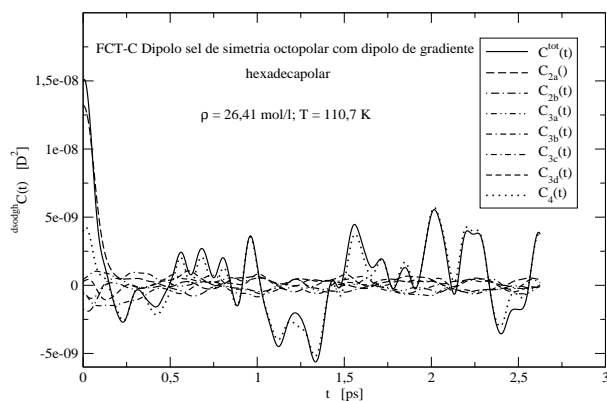


Figura 315: FCT-Cs:  $dsodgh C^{tot}(t)$  e  $dsodgh C_{n-corpos}(t)$ .

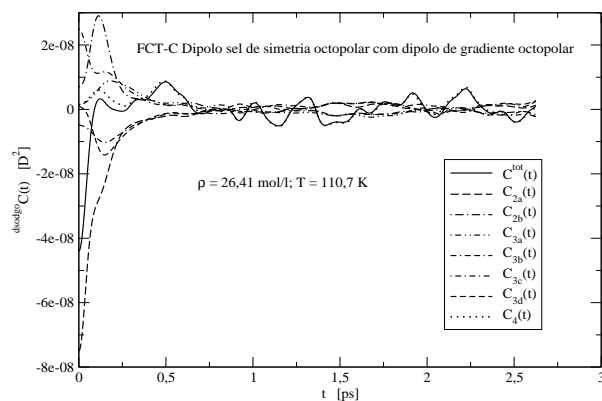


Figura 316: FCT-Cs:  $dsodgo C^{tot}(t)$  e  $dsodgo C_{n-corpos}(t)$ .

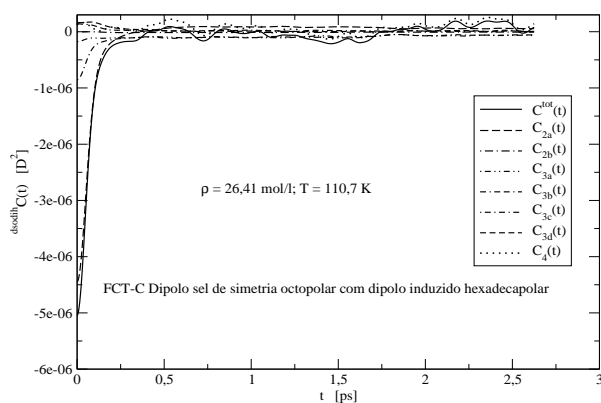


Figura 317: FCT-Cs:  $dsodih C^{tot}(t)$  e  $dsodih C_{n-corpos}(t)$ .

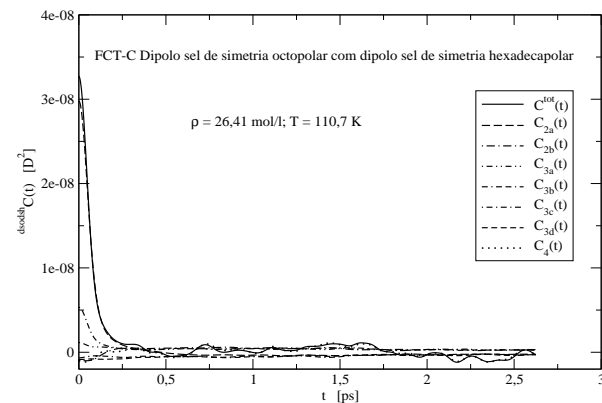


Figura 318: FCT-Cs:  $dsodsh C^{tot}(t)$  e  $dsodsh C_{n-corpos}(t)$ .

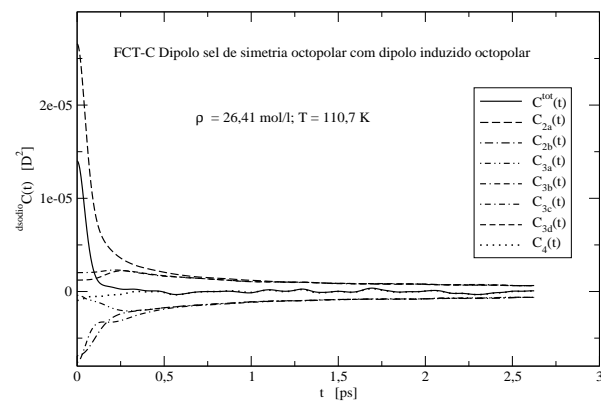


Figura 319: FCT-Cs:  $dsodio C^{tot}(t)$  e  $dsodio C_{n-corpos}(t)$ .

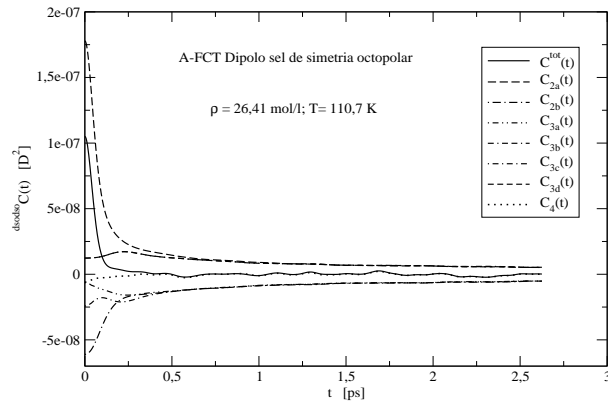


Figura 320: A-FCTs:  $dsodso C^{tot}(t)$  e  $dsodso C_{n-corpos}(t)$ .

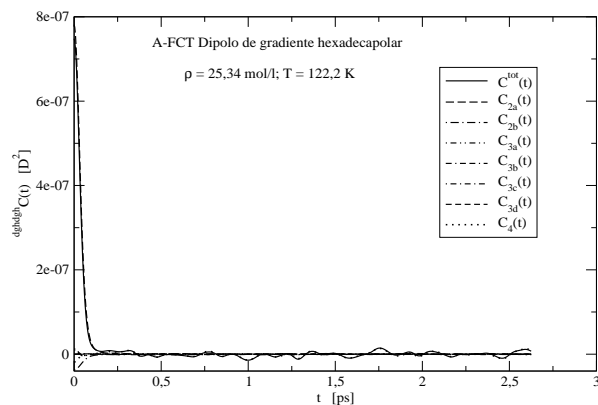


Figura 321: A-FCTs:  $dghdgh C^{tot}(t)$  e  $dghdgh C_{n-corpos}(t)$ .

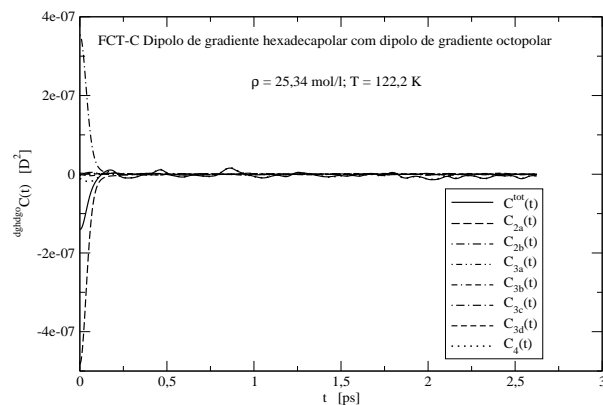


Figura 322: FCT-Cs:  $dghdgo C^{tot}(t)$  e  $dghdgo C_{n-corpos}(t)$ .

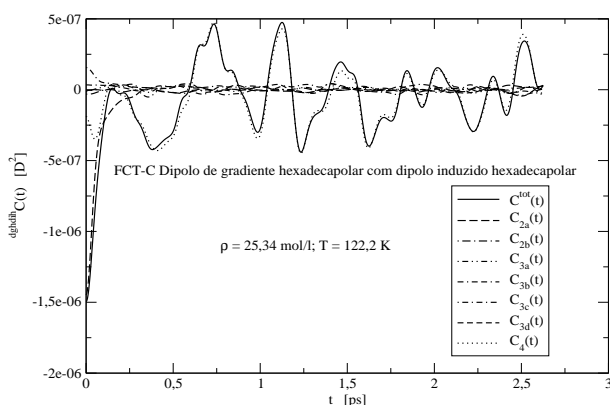


Figura 323: FCT-Cs:  $dghdih C^{tot}(t)$  e  $dghdih C_{n-corpos}(t)$ .

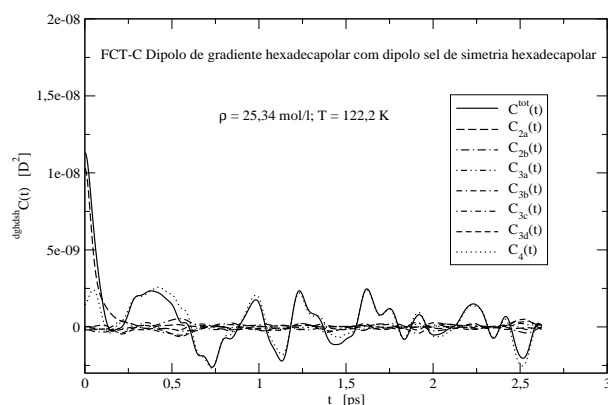


Figura 324: FCT-Cs:  $dghdsh C^{tot}(t)$  e  $dghdsh C_{n-corpos}(t)$ .

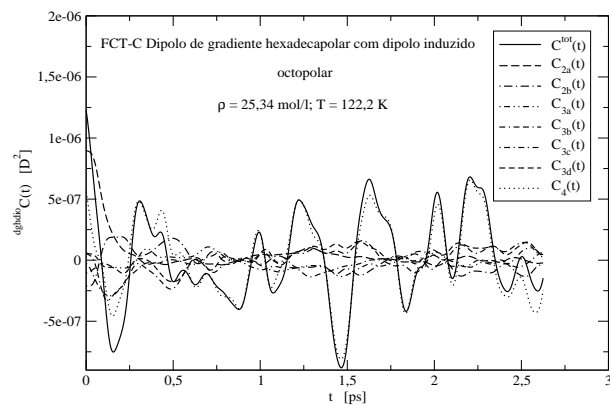


Figura 325: FCT-Cs:  $dghdio C^{tot}(t)$  e  $dghdio C_{n-corpos}(t)$ .

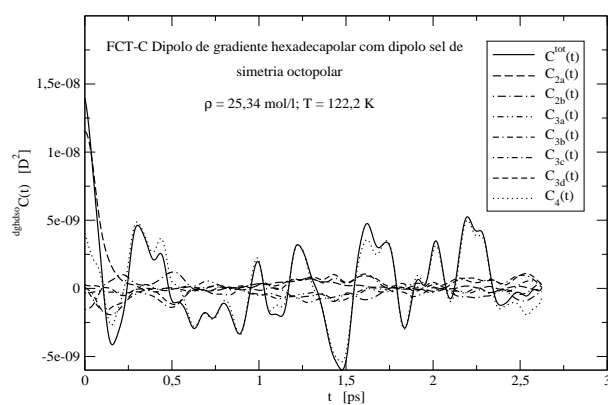


Figura 326: FCT-Cs:  $dghdso C^{tot}(t)$  e  $dghdso C_{n-corpos}(t)$ .

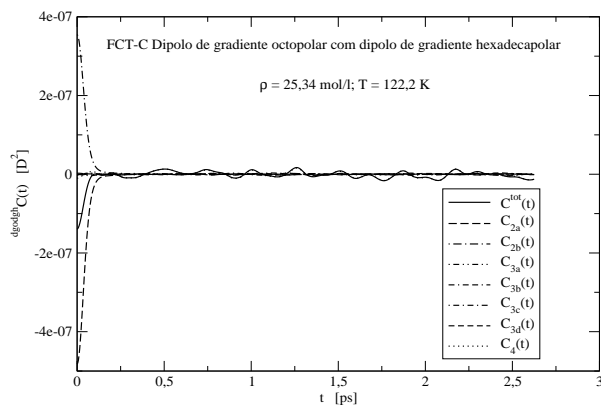


Figura 327: FCT-Cs:  $d_{\text{godgh}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $d_{\text{godgh}}C_{n-\text{corpos}}(t)$ .

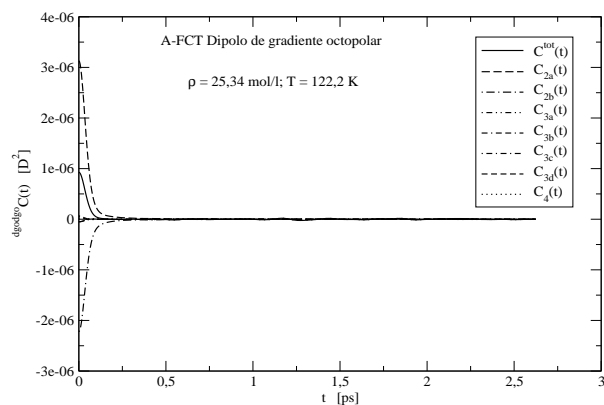


Figura 328: A-FCTs:  $d_{\text{godgo}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $d_{\text{godgo}}C_{n-\text{corpos}}(t)$ .

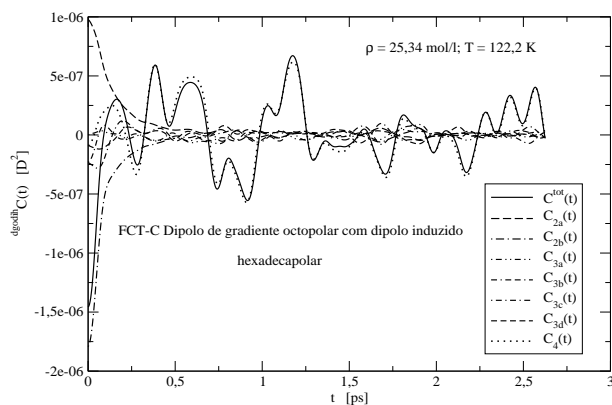


Figura 329: FCT-Cs:  $d_{\text{godih}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $d_{\text{godih}}C_{n-\text{corpos}}(t)$ .

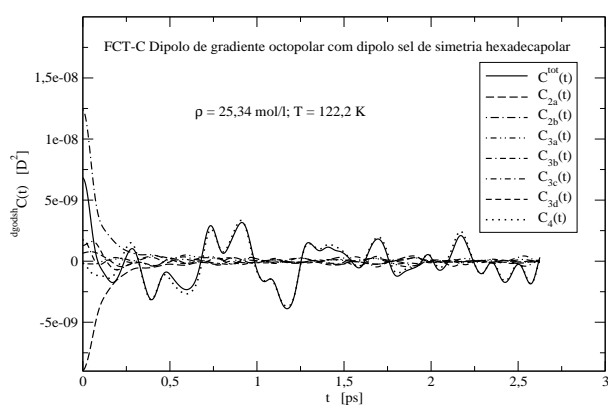


Figura 330: FCT-C:  $d_{\text{godsh}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $d_{\text{godsh}}C_{n-\text{corpos}}(t)$ .

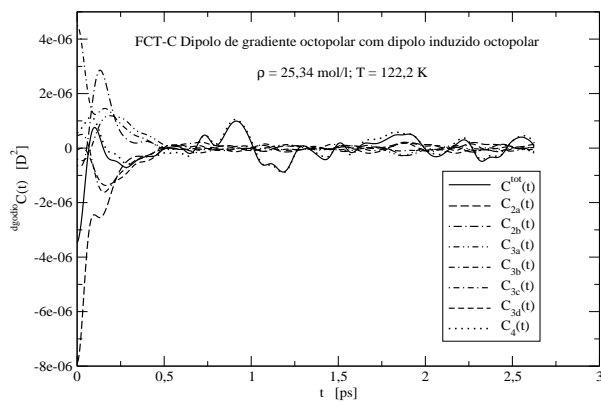


Figura 331: FCT-Cs:  $d_{\text{godio}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $d_{\text{godio}}C_{n-\text{corpos}}(t)$ .

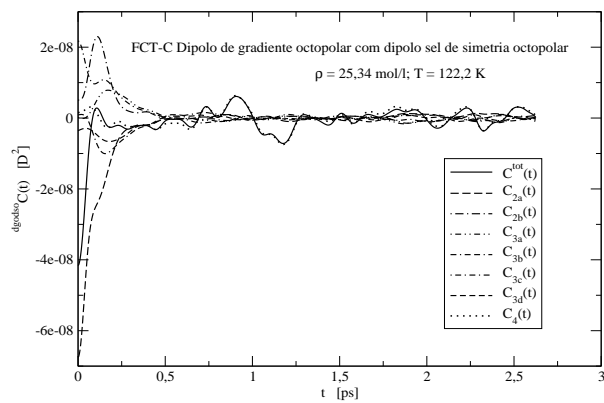


Figura 332: FCT-Cs:  $d_{\text{godso}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $d_{\text{godso}}C_{n-\text{corpos}}(t)$ .

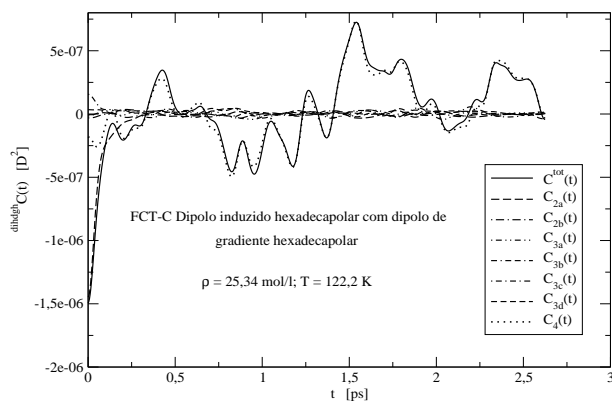


Figura 333: FCT-Cs:  $dihdgh C^{tot}(t)$  e  $dihdgh C_{n-corpos}(t)$ .

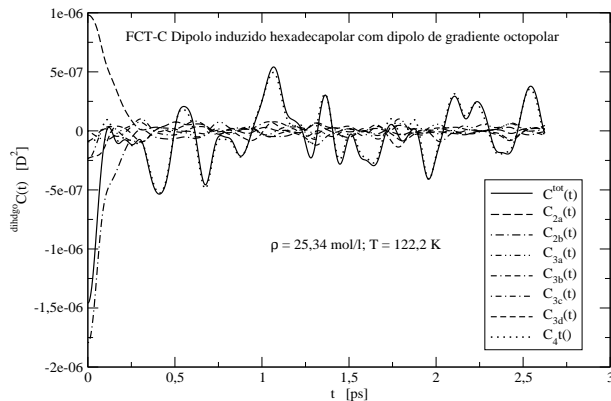


Figura 334: FCT-C:  $dihdgo C^{tot}(t)$  e  $dihdgo C_{n-corpos}(t)$ .

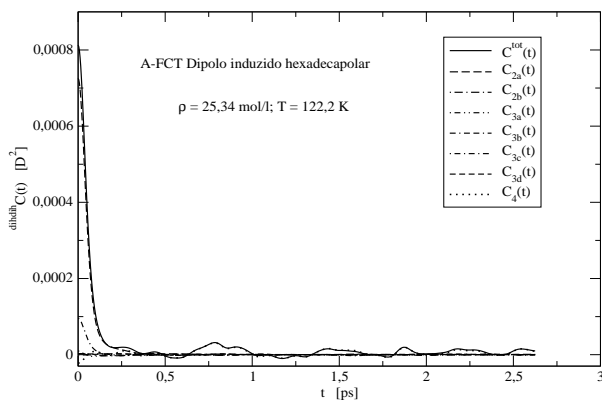


Figura 335: A-FCTs:  $dihdih C^{tot}(t)$  e  $dihdih C_{n-corpos}(t)$ .

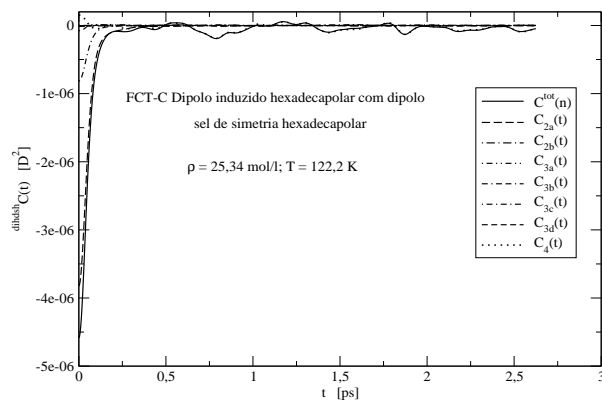


Figura 336: FCT-Cs:  $dihdsh C^{tot}(t)$  e  $dihdsh C_{n-corpos}(t)$ .

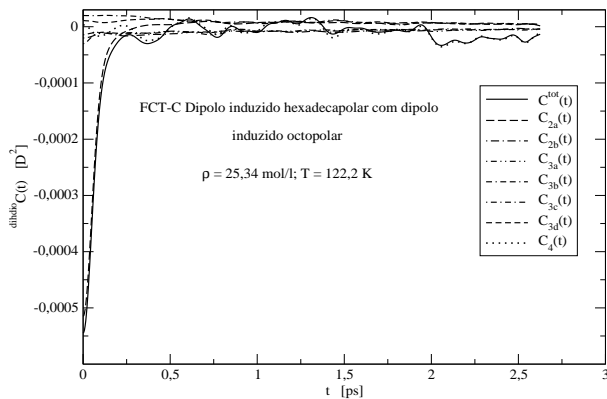


Figura 337: FCT-Cs:  $dihdio C^{tot}(t)$  e  $dihdio C_{n-corpos}(t)$ .

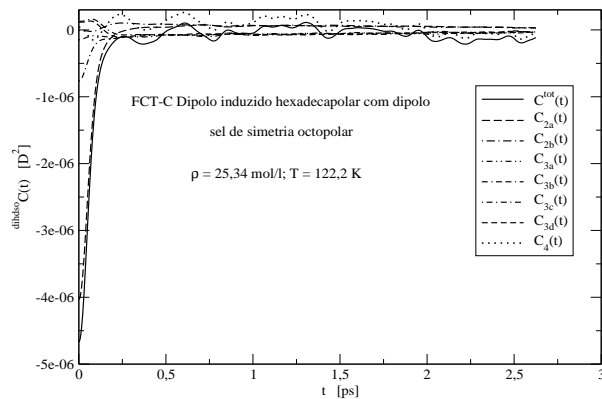


Figura 338: FCT-Cs:  $dihdso C^{tot}(t)$  e  $dihdso C_{n-corpos}(t)$ .

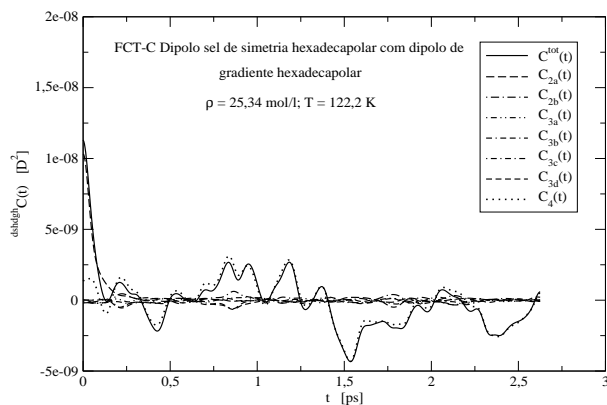


Figura 339: FCT-Cs:  $dshdgh C^{tot}(t)$  e  $dshdgh C_{n-corpos}(t)$ .

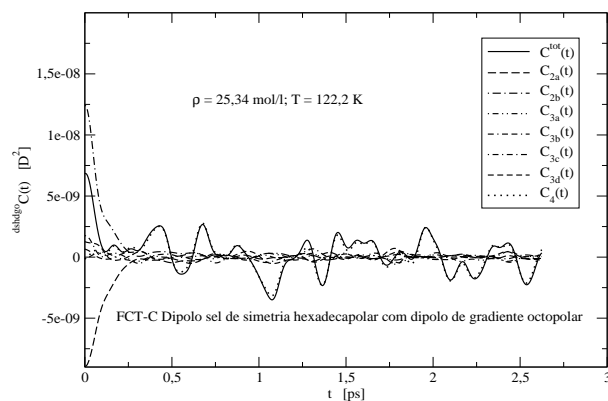


Figura 340: FCT-Cs:  $dshdgo C^{tot}(t)$  e  $dshdgo C_{n-corpos}(t)$ .

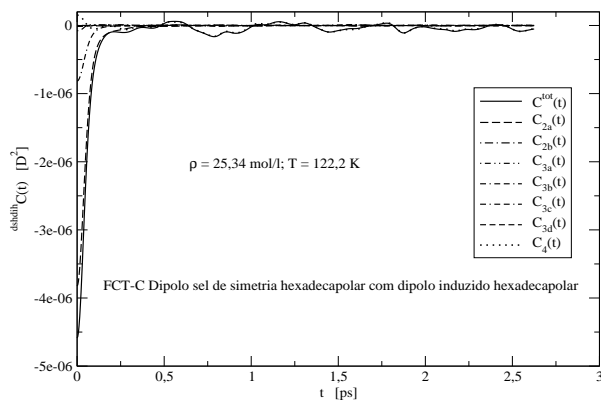


Figura 341: FCT-Cs:  $dshdih C^{tot}(t)$  e  $dshdih C_{n-corpos}(t)$ .

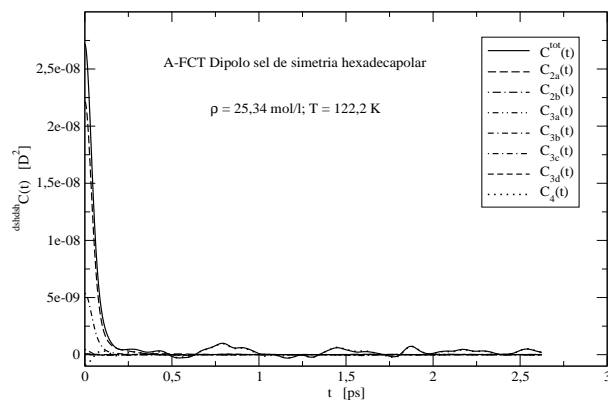


Figura 342: A-FCTs:  $dshdsh C^{tot}(t)$  e  $dshdsh C_{n-corpos}(t)$ .

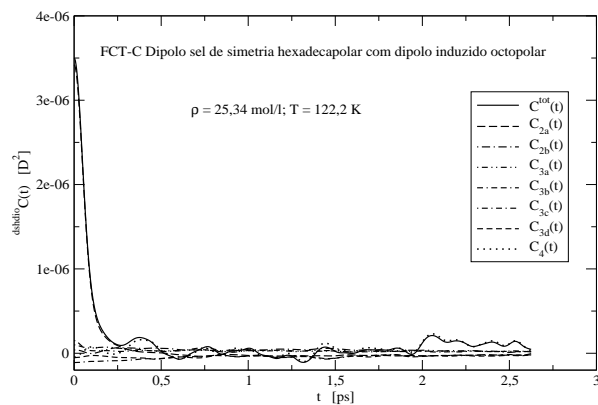


Figura 343: FCT-Cs:  $dshdio C^{tot}(t)$  e  $dshdio C_{n-corpos}(t)$ .

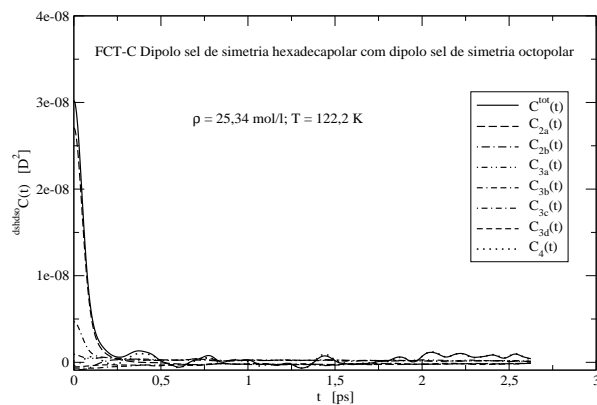


Figura 344: FCT-Cs:  $dshdso C^{tot}(t)$  e  $dshdso C_{n-corpos}(t)$ .

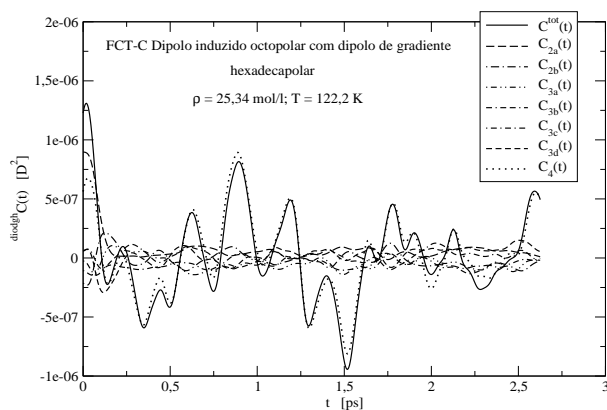


Figura 345: FCT-Cs:  $diodghC^{tot}(t)$  e  $diodghC_{n-corpos}(t)$ .

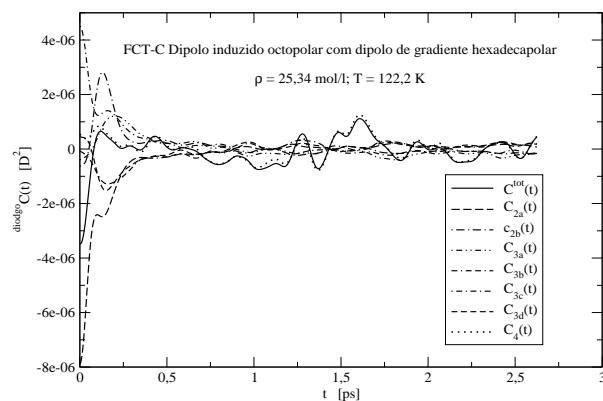


Figura 346: FCT-Cs:  $diodgoC^{tot}(t)$  e  $diodgoC_{n-corpos}(t)$ .

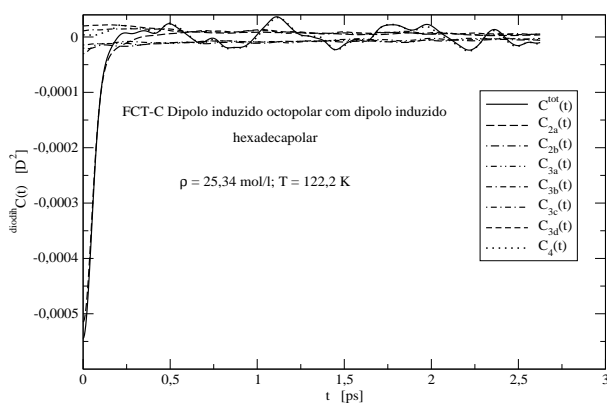


Figura 347: FCT-Cs:  $diodihC^{tot}(t)$  e  $diodihC_{n-corpos}(t)$ .

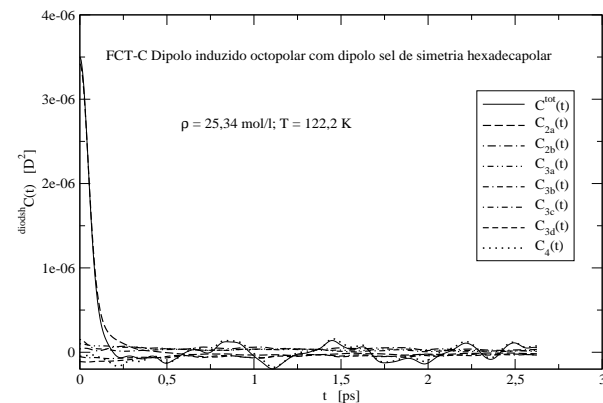


Figura 348: FCT-Cs:  $diodshC^{tot}(t)$  e  $diodshC_{n-corpos}(t)$ .

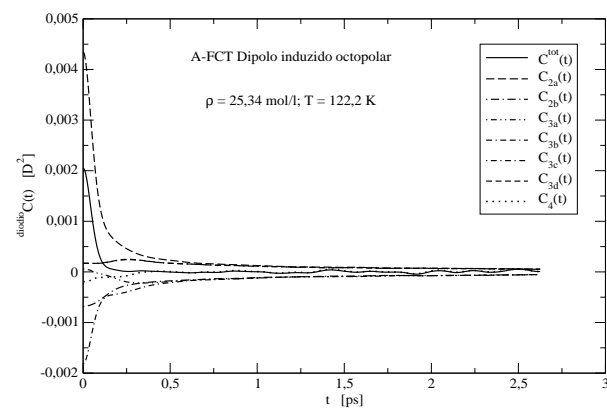


Figura 349: A-FCTs:  $diodioC^{tot}(t)$  e  $diodioC_{n-corpos}(t)$ .

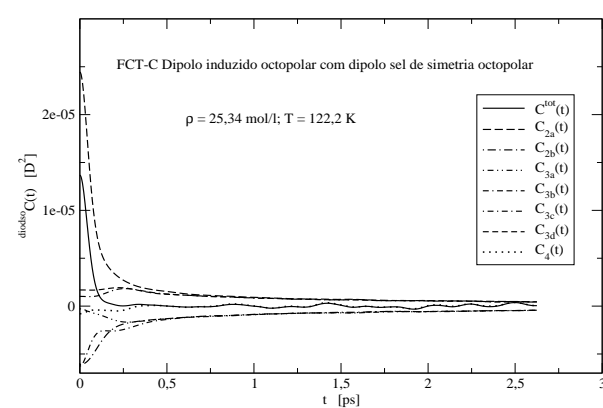


Figura 350: FCT-Cs:  $diodsoC^{tot}(t)$  e  $diodsoC_{n-corpos}(t)$ .

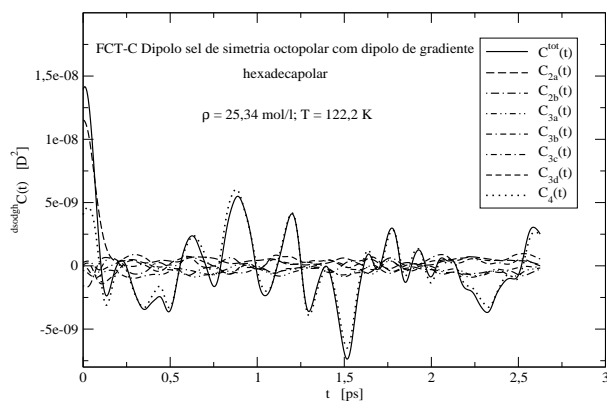


Figura 351: FCT-Cs:  $dsodgh C^{tot}(t)$  e  $dsodgh C_{n-corpos}(t)$ .

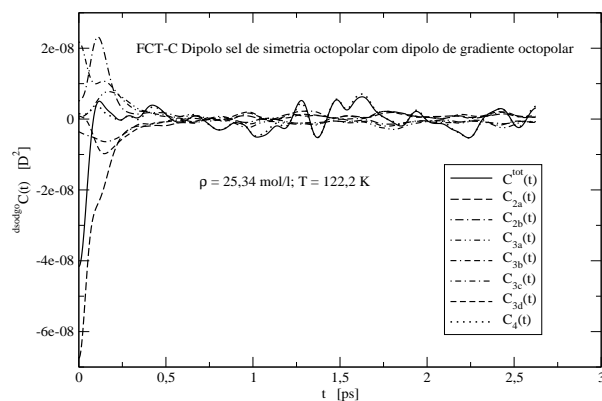


Figura 352: FCT-Cs:  $dsodgo C^{tot}(t)$  e  $dsodgo C_{n-corpos}(t)$ .

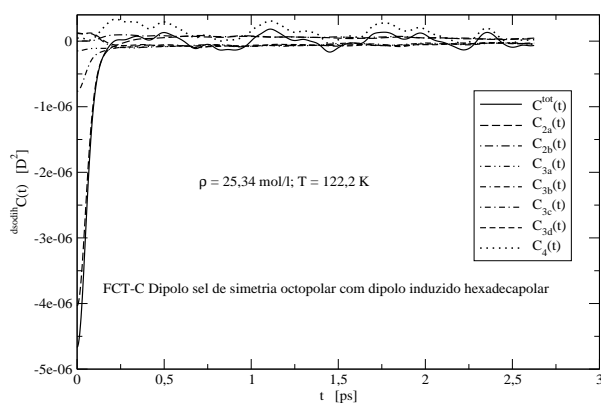


Figura 353: FCT-Cs:  $dsodih C^{tot}(t)$  e  $dsodih C_{n-corpos}(t)$ .

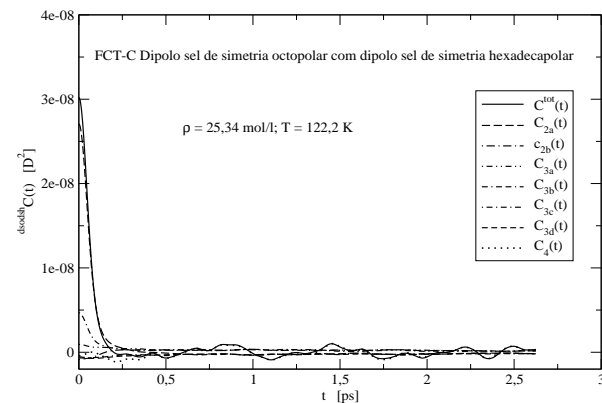


Figura 354: FCT-Cs:  $dsodsh C^{tot}(t)$  e  $dsodsh C_{n-corpos}(t)$ .

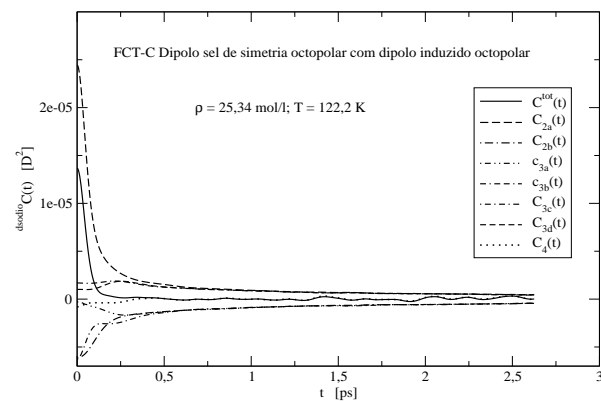


Figura 355: FCT-Cs:  $dsodio C^{tot}(t)$  e  $dsodio C_{n-corpos}(t)$ .

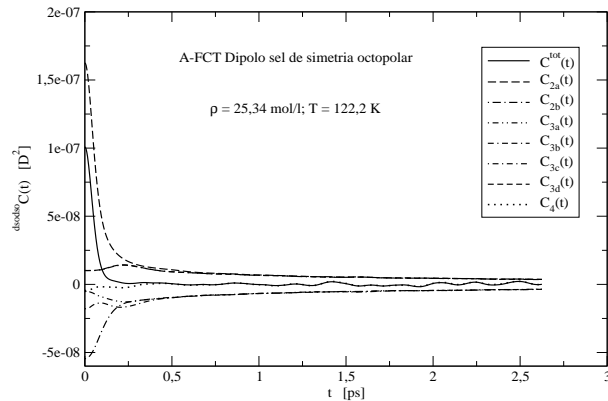


Figura 356: A-FCTs:  $dsodso C^{tot}(t)$  e  $dsodso C_{n-corpos}(t)$ .

#### 4.5.1 SOMA DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS DE N-CORPOS DOS 36 MECANISMOS DE INDUÇÃO DA FCT ESPECTRAL $C^{in}(t)$

Na Tabela 31 mostra-se os valores das amplitudes no tempo zero das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos somados dos 36 mecanismos de interação intermolecular e normalizados à respectiva FCT  $C_{2a}(0)$ , nos 4 estados termodinâmicos. Nestas correlações estáticas os termos de maiores valores negativos  $C_{2b}(0)$  e  $C_{3c}(0)$ , estão no estado termodinâmico 1 de menor temperatura e maior densidade, ditos valores diminuem indo do estado termodinâmico 1 ao de maior temperatura e menor densidade no estado termodinâmico 4, indicando uma quantidade de cancelamento maior no estado termodinâmico 1 que vai diminuindo até o estado termodinâmico 4, o qual resulta numa mais baixa amplitude na FCT espectral  $C^{in}(0)$  no estado termodinâmico 1 indo em aumento dita amplitude até o estado de maior temperatura e menor densidade como pode observar-se na Tabela 31.

Tabela 31: Os valores das amplitudes no tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(0)$  e  $C_{n-corpos}(0)$  (somadas das 36 FCTs de 2-, 3- e 4-corpos) totais normalizadas à função de correlação temporal  $C_{2a}(0)$ , em cada estado termodinâmico.

FCTs $C^{in}(0)$ e $C_{n-corpos}(0)$	Estado termodinâmico n° 1	Estado termodinâmico n° 2	Estado termodinâmico n° 3	Estado termodinâmico n° 4
$C^{in}(0)$	0,34	0,37	0,41	0,44
$C_{2a}(0)$	1,00	1,00	1,00	1,00
$C_{2b}(0)$	-0,20	-0,20	-0,19	-0,18
$C_{3a}(0)$	0,01	0,01	0,01	0,01
$C_{3b}(0)$	0,07	0,06	0,06	0,05
$C_{3c}(0)$	-0,54	-0,51	-0,47	-0,44
$C_{3d}(0)$	0,07	0,06	0,06	0,05
$C_4(0)$	-0,07	-0,06	-0,05	-0,05



A evolução dinâmica das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos somados totais dos 36 mecanismos de indução para o modelo em estudo, estão exibidas para os 4 estados termodinâmicos nas Figuras 357, 358, 359, 360, e normalizados com respecto à FCT  $C_{2a}(0)$  nas Figuras 361, 362, 363 e 364. Pode-se observar que as FCTs  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3c}(t)$  e  $C_{3a}(t)$  são negativas com a exceção da FCT  $C_{3a}(t)$  no início tem valores positivos até um valor promédio (dos 4 estados termodinâmicos) do  $t = 0,039 ps$ , entretanto  $C_4(t)$  inicia negativo e vai oscilando entre valores positivos e negativos.

O sinal negativo no caso da FCT  $C_{2b}(t)$  do tipo  $2b$  definido na Tabela 4 da seção 2.6, pode ser explicado qualitativamente, que os dois momentos de dipolo induzido que estão correlacionados (ver Figura 3 da Seção 2.6) resultam de configurações pares opostas no espaço e serão vetores tendendo a alinhar-se em direções opostas. No caso da FCT  $C_{3c}(t)$  do tipo  $3c$  definido na Tabela 4 tem um argumento similar ilustrado na Figura 6 da subseção 2.6, se a molécula  $k$  está numa posição dada perto da molécula  $j$ , a probabilidade que uma terceira molécula  $i$  seja alocada no lado oposto com respecto ao plano passando através do centro da molécula  $j$ , dito plano normal à linha que une os centros das moléculas  $k$  e  $j$ , é mais grande que a probabilidade que esta molécula  $i$  seja alocada no mesmo lado. Os vetores dipolos induzidos desde  $j$  a  $k$  e  $i$  ou os vetores dipolos induzidos na molécula  $j$  por  $k$  e  $i$  terão no promedio direções opostas e o produto escalar destes vetores serão negativo.

O efeito de cancelamento dado por estas funções negativas  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3c}(t)$  e  $C_{3a}(t)$  ao somar-se com as funções positivas  $C_{2a}(t)$ ,  $C_{3b}(t)$ ,  $C_{3d}(t)$  e  $C_4(t)$  que têm valores positivos e negativos, pode observar-se nas funções espectrais  $C^{in}(t)$  que são de menor tamanho, com um pequeno intervalo de tempo curto e alcançam a extremidade do tempo longo aproximadamente aos  $0,25 ps$ , sendo significante esta extremidade.

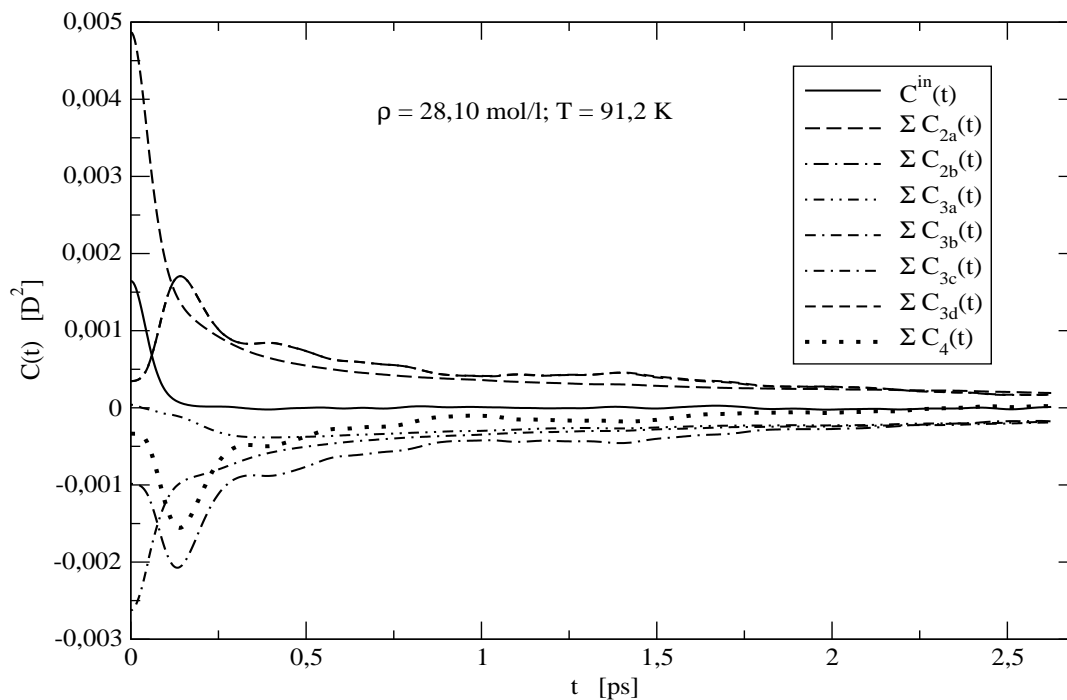


Figura 357: Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$ .

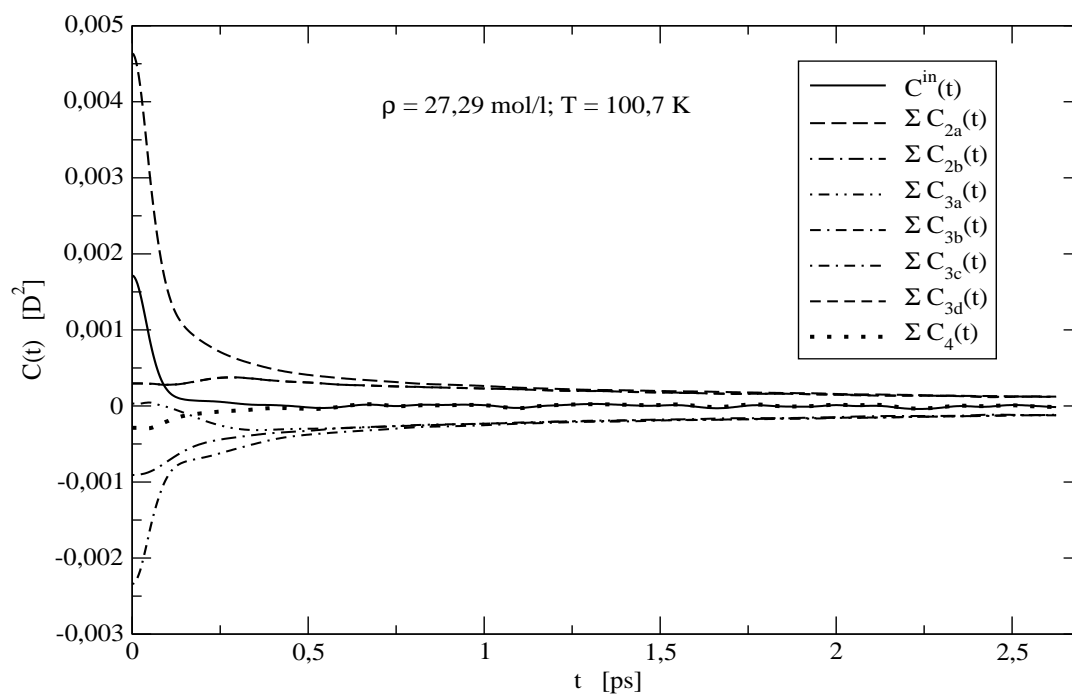


Figura 358: Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$ .

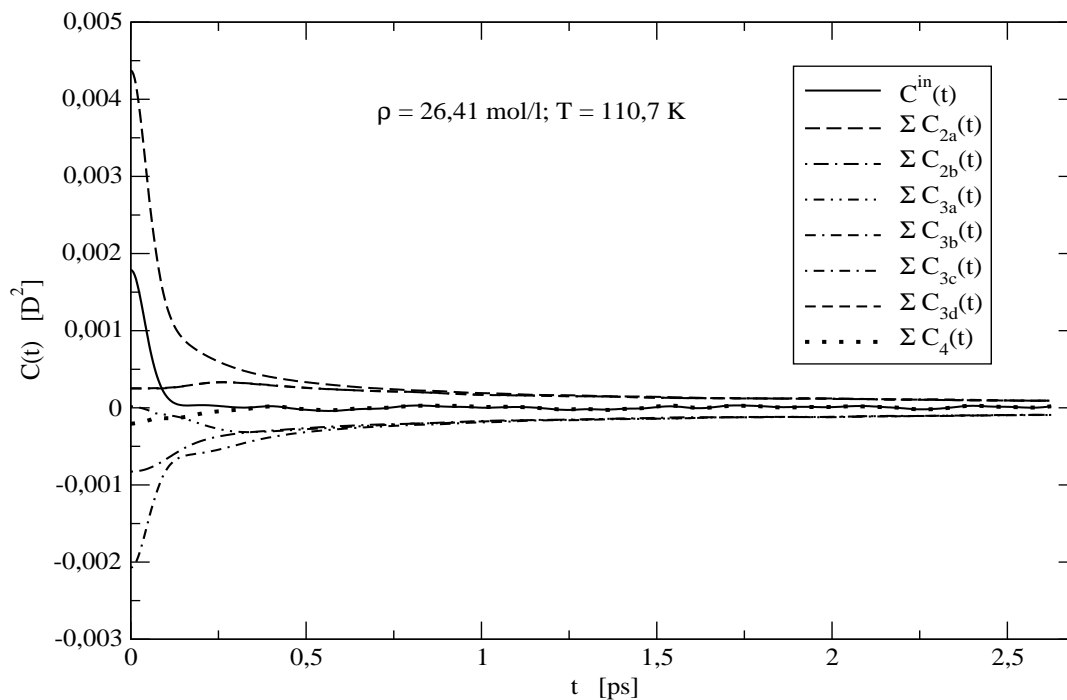


Figura 359: Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$ .

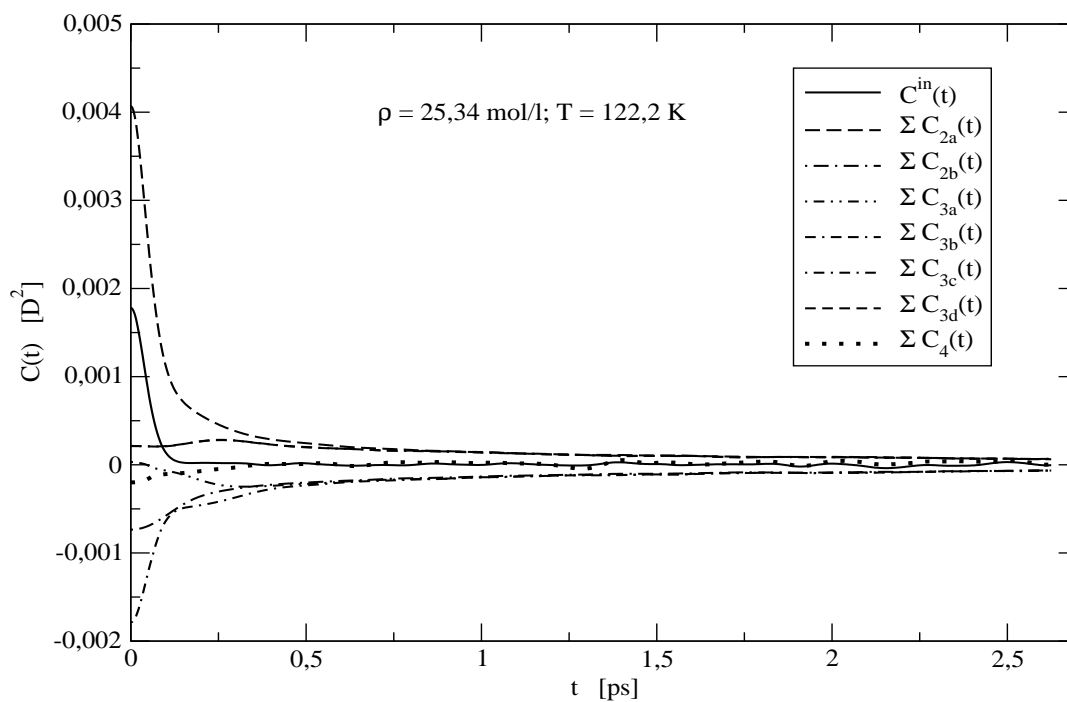


Figura 360: Soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$ .

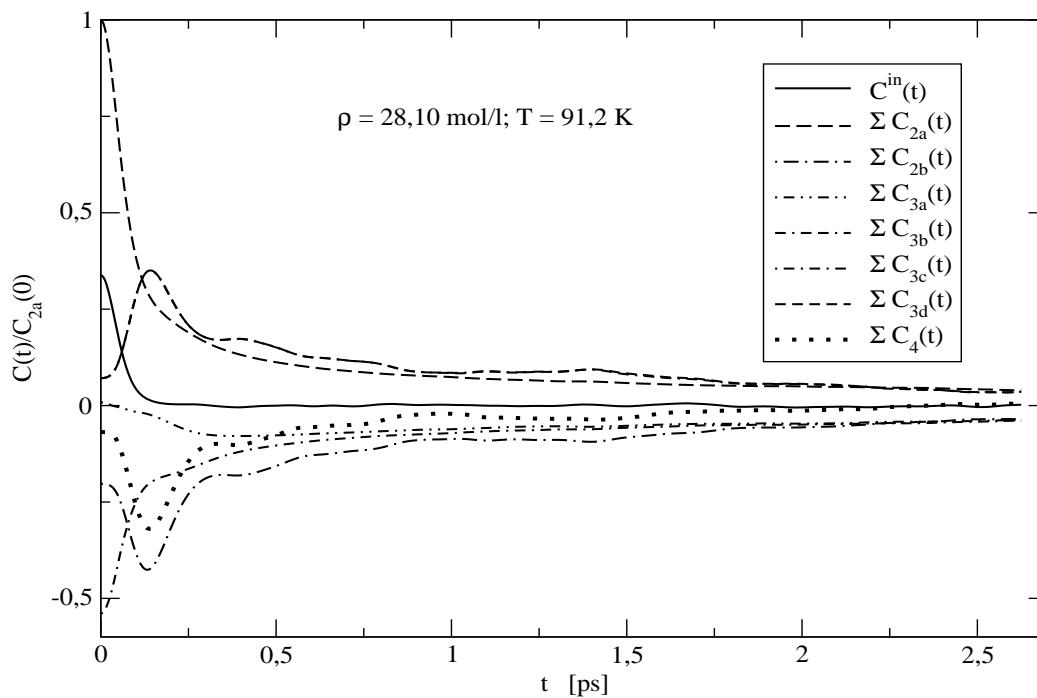


Figura 361: A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero.

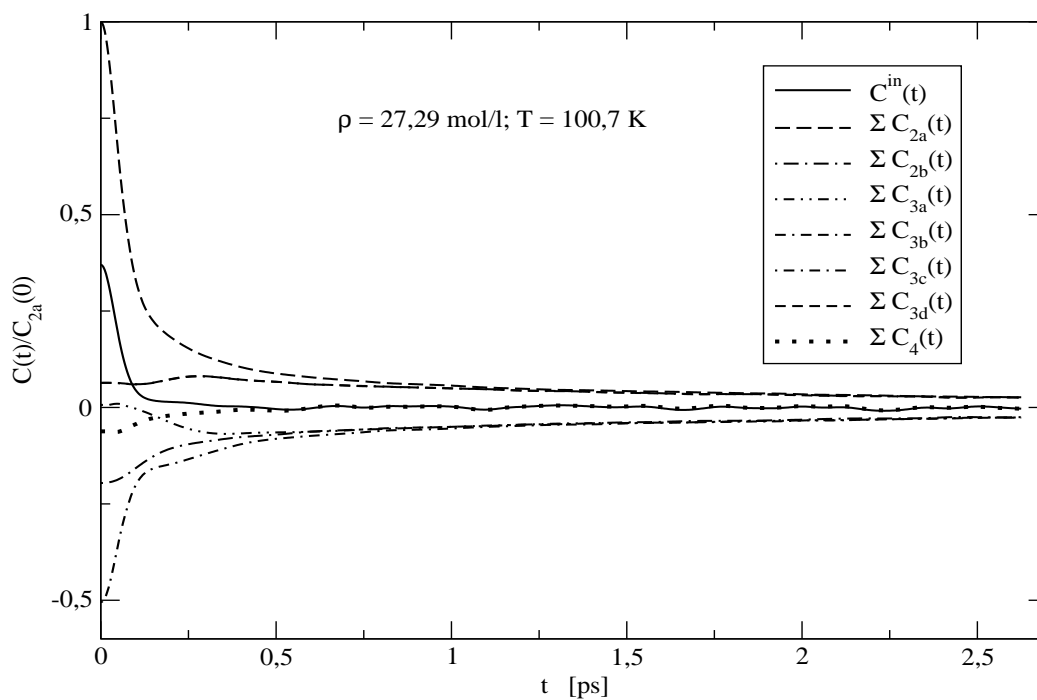


Figura 362: A FCT espectral  $C^{in}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero.

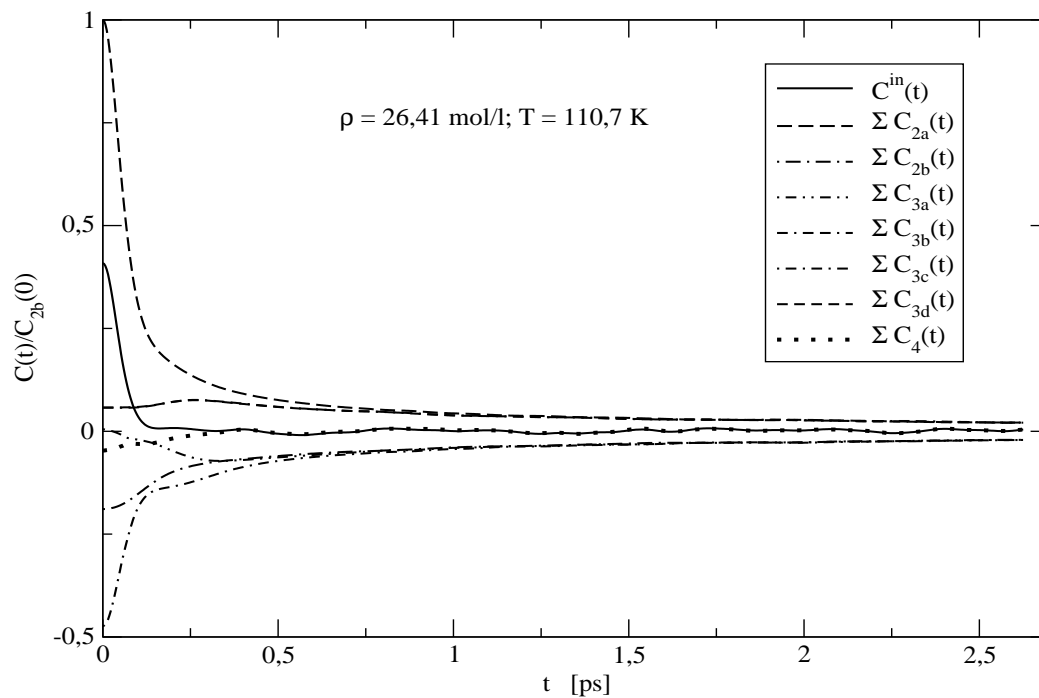


Figura 363: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero.

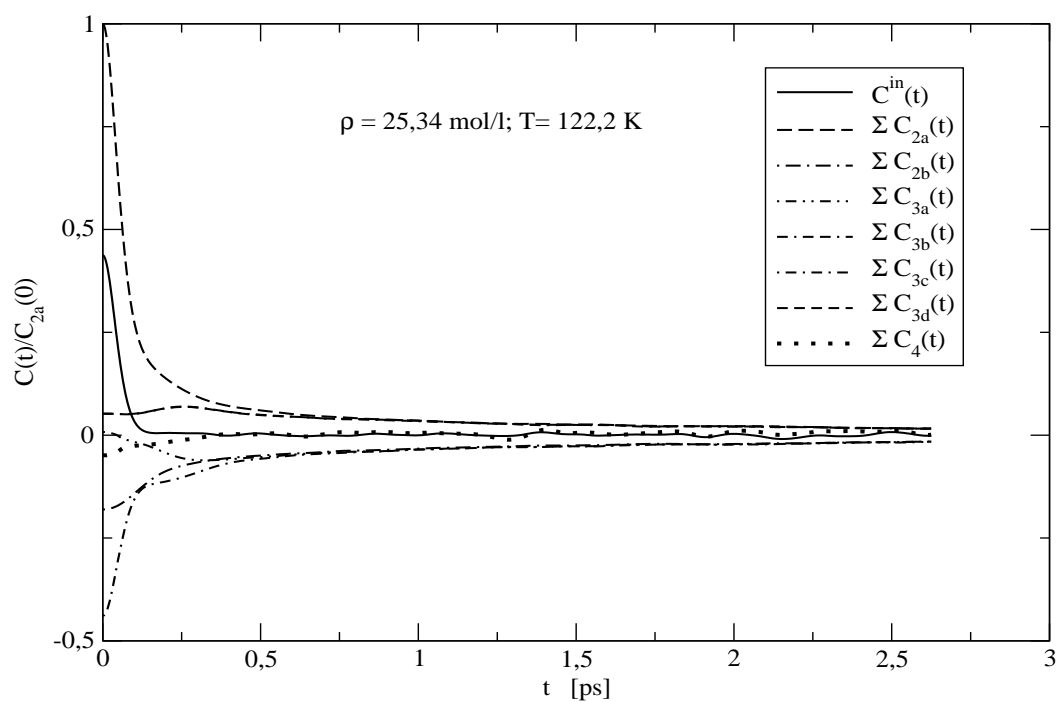


Figura 364: A FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  e a soma das FCTs de n-corpos dos 36 mecanismos de indução normalizados à FCT  $C_{2a}(0)$  no tempo zero.

#### 4.5.2 A SOMA DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO TEMPORAIS DE 2-, 3- e 4-CORPOS DAS FUNÇÕES COLETIVAS $C^{tot}(t)$ PRINCIPAIS

Os mecanismos de indução maiores estão descritos pelas funções de correlação temporais coletivas consideradas como principais, são as A-FCTs  $^{diodio}C^{tot}(t)$ ,  $^{dihdih}C^{tot}(t)$  (positivas) e as FCT-Cs  $^{diodso}C^{tot}(t)$ , sua reversa  $^{dsodio}C^{tot}(t)$  (positivas),  $^{diodih}C^{tot}(t)$ , sua reversa  $^{dihdio}C^{tot}(t)$  (negativas) e suas funções de 2-, 3- e 4-corpos respectivas em que cada uma de ditas funções coletivas se divide. Realizou-se a soma das 6 funções coletivas e a soma das 7 funções de n-corpos:  $C_{2a}(t)$ ,  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$ ,  $C_{3b}(t)$ ,  $C_{3c}(t)$ ,  $C_{3d}(t)$ ,  $C_4(t)$  separadamente.

Na Tabela 32 mostra-se a soma destas funções para os 4 estados termodinâmicos, todas as amplitudes no tempo zero normalizadas à FCT  $C_{2a}(0)$  incluídas

Tabela 32: Os valores das amplitudes no tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(0)$  e das 6 FCTs coletivas  $C^{tot}(0)$  com suas respectivas FCTs  $C_{n-corpos}(0)$ , normalizadas à função de correlação temporal  $C_{2a}(0)$  em cada estado termodinâmico.

FCTs $C^{in}(0)$ $C^{tot}(0)$ e $C_{n-corpos}(0)$	Estado termodinâmico n° 1	Estado termodinâmico n° 2	Estado termodinâmico n° 3	Estado termodinâmico n° 4
$C^{in}(0)$	0. 34	0. 37	0, 41	0, 44
$C^{tot}(0)$	0. 34	0. 37	0. 41	0. 44
$C_{2a}(0)$	1, 00	1, 00	1, 00	1, 00
$C_{2b}(0)$	-0, 20	-0, 20	-0, 19	-0, 18
$C_{3a}(0)$	0, 01	0, 01	0, 01	0, 01
$C_{3b}(0)$	0, 07	0, 06	0, 06	0, 05
$C_{3c}(0)$	-0, 54	-0, 50	-0, 47	-0, 44
$C_{3d}(0)$	0, 07	0, 06	0, 06	0, 05
$C_4(0)$	-0, 07	-0, 06	-0, 05	-0, 05

também as FCTs espectrais  $C^{in}(t)$ . Nesta parte estática os termos negativos, as FCTs  $C_{2b}(0)$  e  $C_{3c}(0)$ , contribuem ao efeito de cancelamento sendo maior no estado termodinâmico 1 de maior densidade, diminuindo ao de menor densidade (estado termodinâmico 4), este efeito pode observar-se na Tabela 32 nas FCTs espectral  $C^{in}(0)$  e  $C^{tot}(0)$  (soma das FCT  $C^{tot}(t)$  maiores) as quais aumentam sua amplitude indo do estado termodinâmico 1 ao 4, a diferença entre elas é muito pequena (na ordem dos centésimos). Experimentalmente este efeito também foi observado no espectro de espalhamento de luz depolarizada de Rayleigh (EL) do líquido argônio [60], [61] e nas intensidades de espalhamento de luz (EL) de líquidos compostos de moléculas tetraédricas [62] e de moléculas óticamente anisotrópicas [63].

A evolução com o tempo das somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos estão ilustrados junto à respectiva soma de FCTs  $C^{tot}(t)$  dos mecanismos principais (nominais ao início desta seção) e a FCT espectral  $C^{in}(t)$ , para cada um dos estados termodinâmicos, nas Figuras 365, 367, 369, 371, observando-se o efeito de cancelamento entre as FCTs  $C_{2a}(t)$   $C_{3b}(t)$   $C_{3d}(t)$  (positivas) e as FCTs  $C_{2b}(t)$   $C_{3c}(t)$   $C_{3a}(t)$  (negativas) o qual resulta numa FCT espectral  $C^{in}(t)$  pequena comparada à FCT  $C_{2a}(t)$ , maior em todos os estados termodinâmicos, diminuindo seus valores do estado termodinâmico 1 ao estado termodinâmico 4, este efeito de cancelamento é maior no estado de maior densidade e vai diminuído ao estado de menor densidade; nos 4 estados termodinâmicos as somas das FCTs  $C^{tot}(t)$  destas funções principais coincidem com as FCTs espectrais  $C^{in}(t)$  respectivas.

Também mostra-se para cada estado termodinâmico as magnitudes dos espectros destas somas dos mecanismos de indução principais, as FCTs coletivas e as FCTs de 2-, 3- e 4-corpos totais separadamente, comparados com o respectivo coeficiente de absorção total simulado para cada estado termodinâmico nas Figuras 366, 368, 370, 372. Observa-se também o efeito de cancelamento acontecido decrescente indo do estado de maior densidade e menor temperatura ao estado de menor densi-

dade e maior temperatura, produzido através de seus espectros componentes negativos maiores, descritos pela soma das 6 FCTs  $C_{3c}(t)$ . Estes espectros componentes diminuem seu tamanho conforme diminui a densidade e aumenta a temperatura o qual resulta num 'espectro total' quase coincidente ao coeficiente espectral no estado termodinâmico 4 de mais baixa densidade.

Esta soma dos espectros componentes mostram no seu 'espectro total' (parcial porquanto só os mecanismos maiores intervêm) comparados aos coeficientes espectrais (que provêm das simuladas FCTs espectrais  $C^{in}(t)$ ) como pode observar-se destes espectros nas Figuras 366, 368, 370, 372, que diminuem seu tamanho indo do estado termodinâmico 1 ao 4 e estão em relação ao tamanho dos espectros componentes, para cada estado termodinâmico, dos mecanismos de indução de maior aporte descritos pelos espectros componentes que provêm das FCTs  $C_{2a}(t)$  e  $C_{3c}(t)$ , que dão o maior aporte positivo e negativo respectivamente, o primeiro espectro componente aumenta seu tamanho e o segundo espectro componente diminui seu tamanho indo do estado termodinâmico 1 ao 4, por isso o marcado decréscimo nas intensidades espectrais indo no mesmo sentido devido principalmente ao espectro componente negativo que provêm da FCT  $C_{3c}(t)$ .



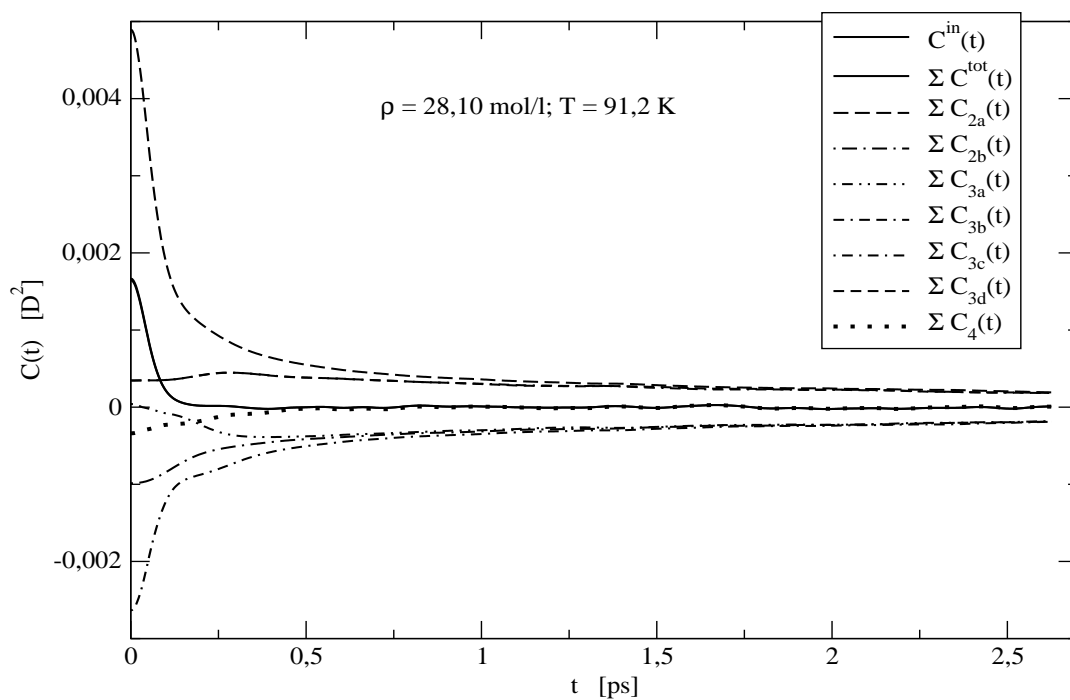


Figura 365: Soma das FCTs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  calculada.

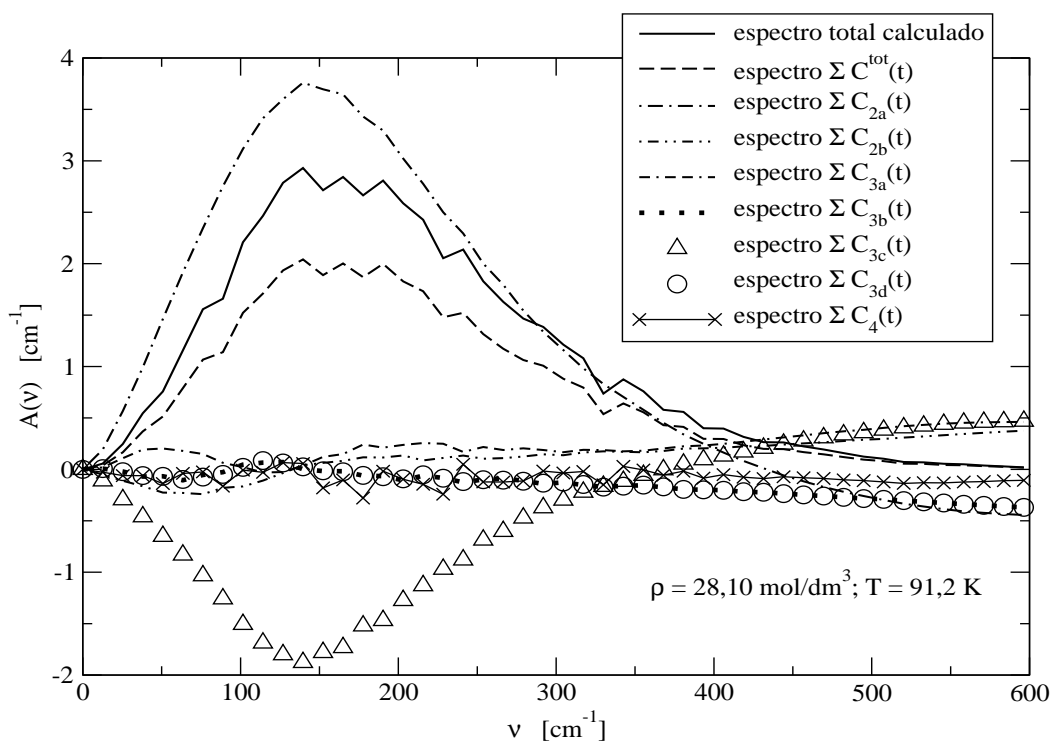


Figura 366: Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado.

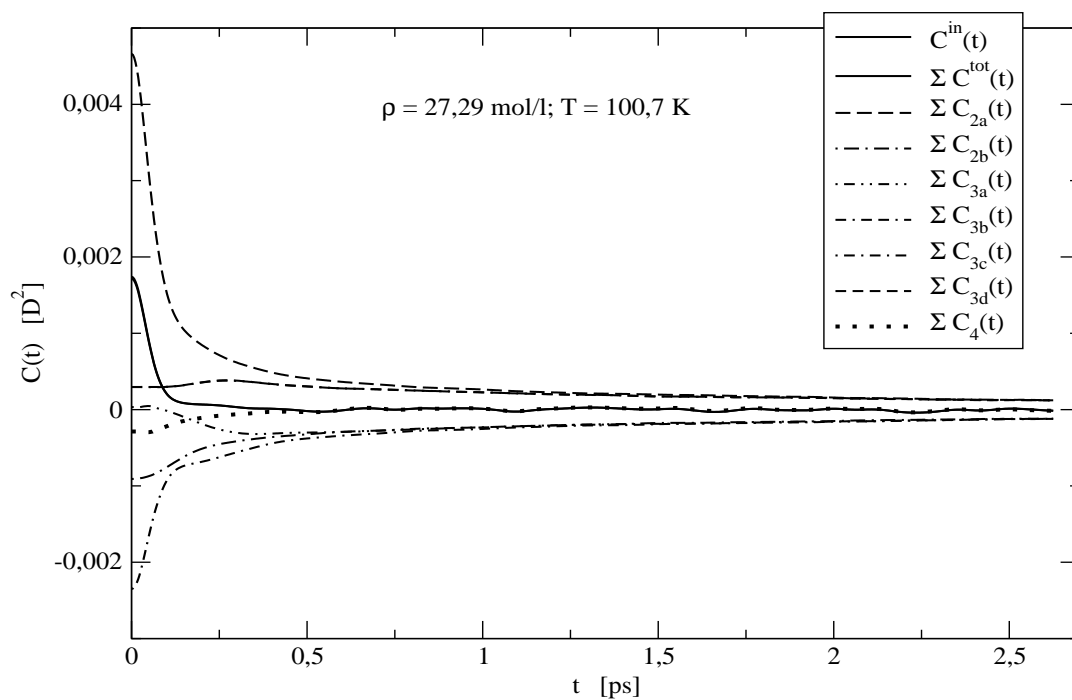


Figura 367: Soma das FCTs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  calculada.

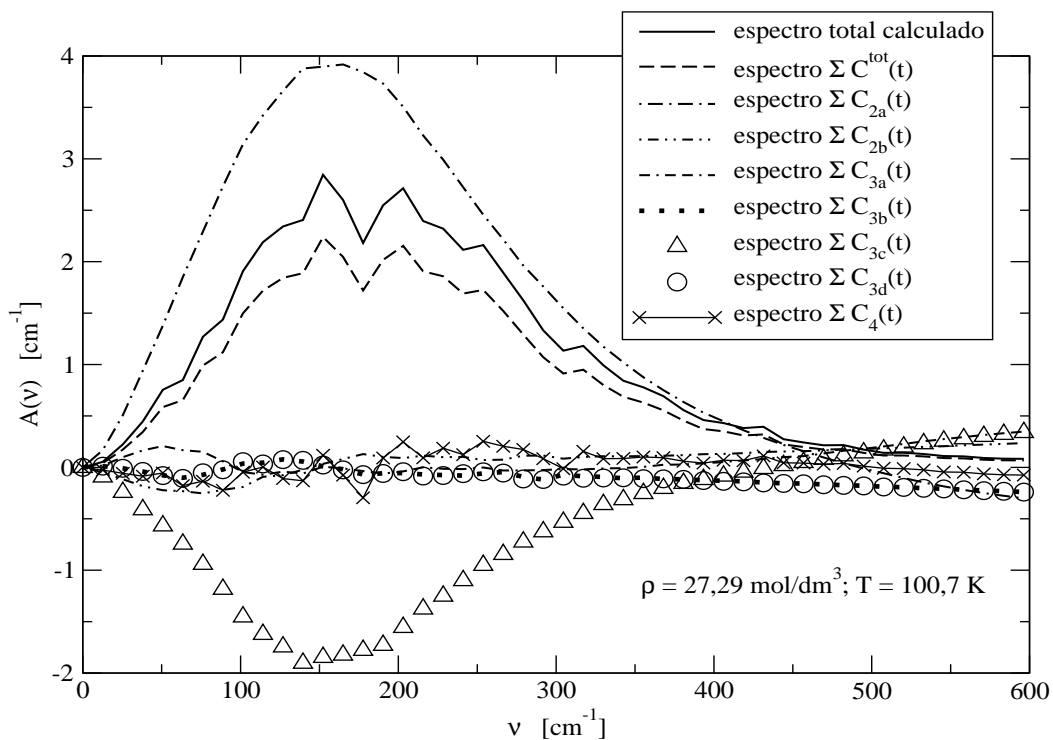


Figura 368: Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado.

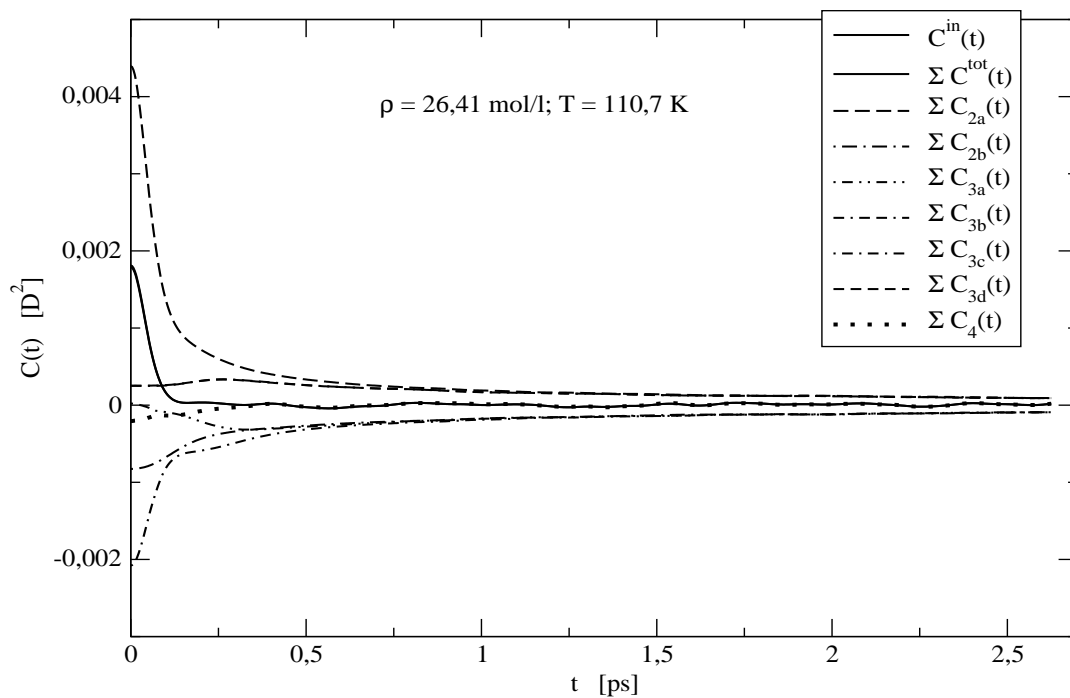


Figura 369: Soma das FCTs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  calculada.

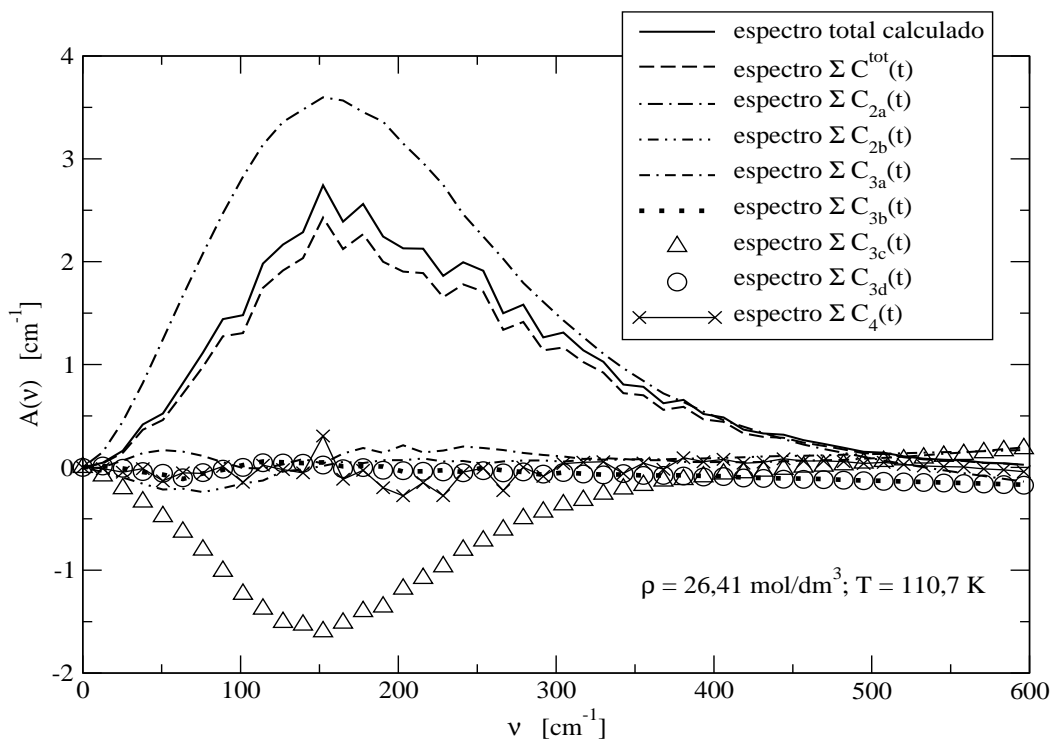


Figura 370: Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado.

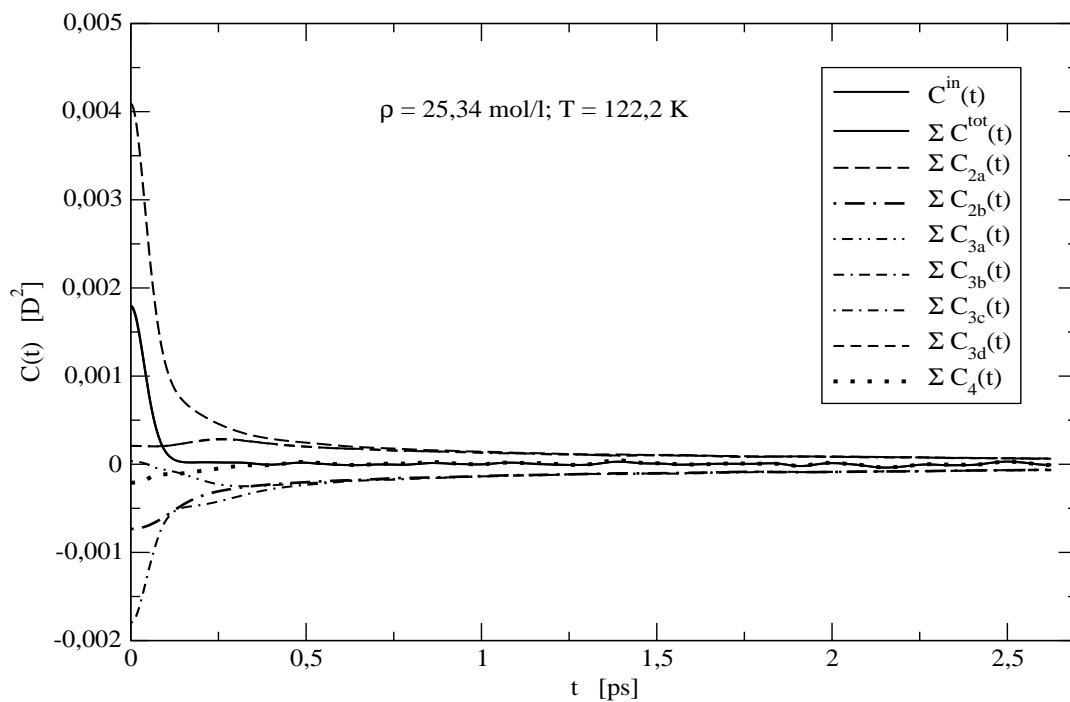


Figura 371: Soma das FCTs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  e as somas das FCTs de 2-, 3- e 4-corpos das funções coletivas principais comparados com a FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  calculada.

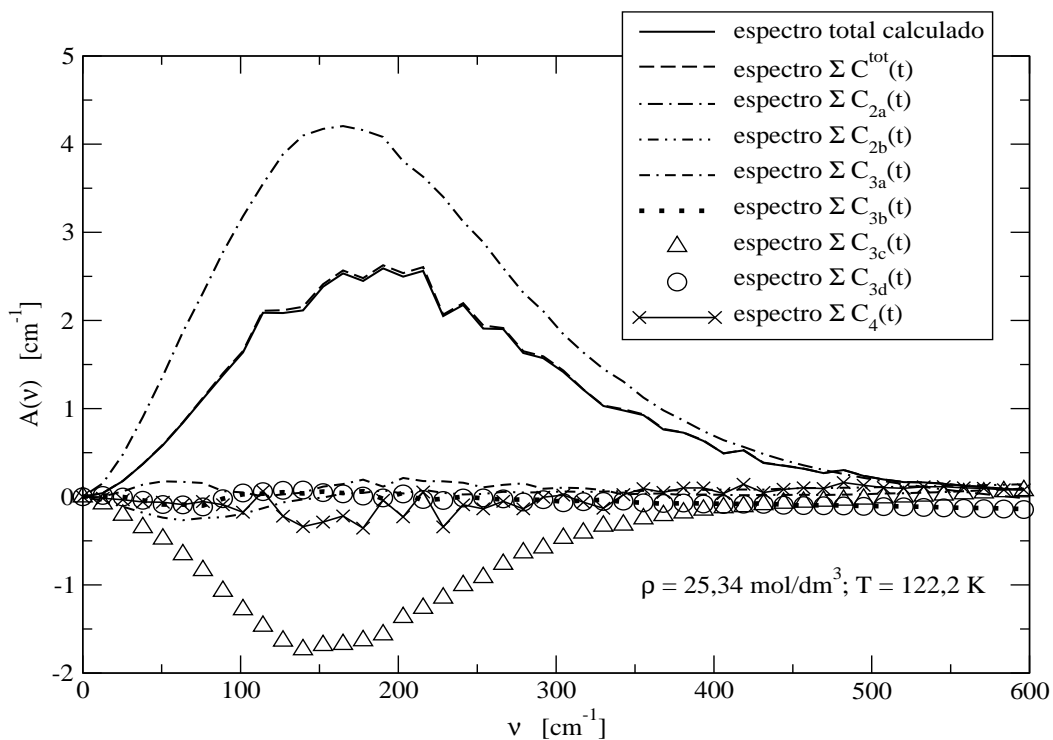


Figura 372: Os espectros da soma das funções coletivas e de n-corpos principais comparados com o espectro total simulado.

#### 4.6 AS EXTREMIDADES DE TEMPO LONGO DOS TERMOS DE N-CORPOS $C_{2\text{-corpos}}(t)$ E $C_{3\text{-corpos}}(t)$ DA A-FCT DO DIPOLO INDUZIDO OCTOPOLAR $^{diodio}C^{tot}(t)$

O mecanismo de interação do dipolo induzido octopolar (dio) descrito pela função de auto-correlação coletiva  $^{diodio}C^{tot}(t)$  é o mais importante, de maior contribuição para a FCT espectral  $C^{in}(t)$ . Em seus termos de 2- e 3-corpos, as FCTs  $C_{2a}(t)$ ,  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$  e  $C_{3b}(t)$  fizeram-se os ajustes nas suas extremidades de tempo longo para observar seu decaimento exponencial, nos 4 estados termodinâmicos.

As extremidades de tempo longo têm sido ajustadas a uma função exponencial. O intervalo de ajuste para estes 4 estados termodinâmicos foi de 1,5 até 2,625 ps nas FCTs  $C_{2a}(t)$ ,  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$  e  $C_{3b}(t)$ , ajustaram-se a uma função exponencial,

$$f(x) = b * e^{-ct}$$

com os parâmetros resultantes  $b$  e  $c$ , exibidos na Tabela 33, obtém-se a função exponencial nesse intervalo. Como foi visto na Seção 4.5 os termos de n-corpos das funções  $C_{3c}(t)$  é igual a  $C_{3a}(t)$  e  $C_{3d}(t)$  é igual a  $C_{3b}(t)$ , pode-se dizer observando o parâmetro do tempo na Tabela 33, que o decaimento no tempo longo é igual das funções de n-corpos em cada estado termodinâmico. As curvas exponenciais dos ajustes, estão ilustradas nas Figuras 373, 374, 375, 376 para os 4 estados termodinâmicos, observa-se que esta representação exponencial é apropriada.

Tabela 33: Parâmetros obtidos dos ajustes das extremidades de tempo longo para os quatro estados de densidade e temperatura.

<b>A-FCTs</b>	$f(t) = b e^{-ct}$	
	<b>b</b> $10^{-4} [D^2]$	<b>c</b> [ $\mu s^{-1}$ ]
<b>diodio</b> $C^{tot}(t)$	$\rho = 28, 10 \text{ mol/l}, T = 91, 2 \text{ K}$	
$C_{2a}(0)$	4, 08	0, 33
$C_{2b}(0)$	-3, 57	0, 33
$C_{3a}(0)$	-3, 32	0, 28
$C_{3b}(0)$	3, 35	0, 32
<b>diodio</b> $C^{tot}(t)$	$\rho = 27, 29 \text{ mol/l}, T = 100, 7 \text{ K}$	
$C_{2a}(0)$	3, 59	0, 49
$C_{2b}(0)$	-2, 96	0, 43
$C_{3a}(0)$	-3, 10	0, 42
$C_{3b}(0)$	2, 69	0, 38
<b>diodio</b> $C^{tot}(t)$	$\rho = 26, 41 \text{ mol/l}, T = 110, 7 \text{ K}$	
$C_{2a}(0)$	1, 93	0, 35
$C_{2b}(0)$	-1, 76	0, 29
$C_{3a}(0)$	-2, 08	0, 40
$C_{3b}(0)$	1, 76	0, 29
<b>diodio</b> $C^{tot}(t)$	$\rho = 25, 34 \text{ mol/l}, T = 122, 2 \text{ K}$	
$C_{2a}(0)$	1, 70	0, 43
$C_{2b}(0)$	-1, 32	0, 32
$C_{3a}(0)$	-1, 46	0, 36
$C_{3b}(0)$	1, 51	0, 40

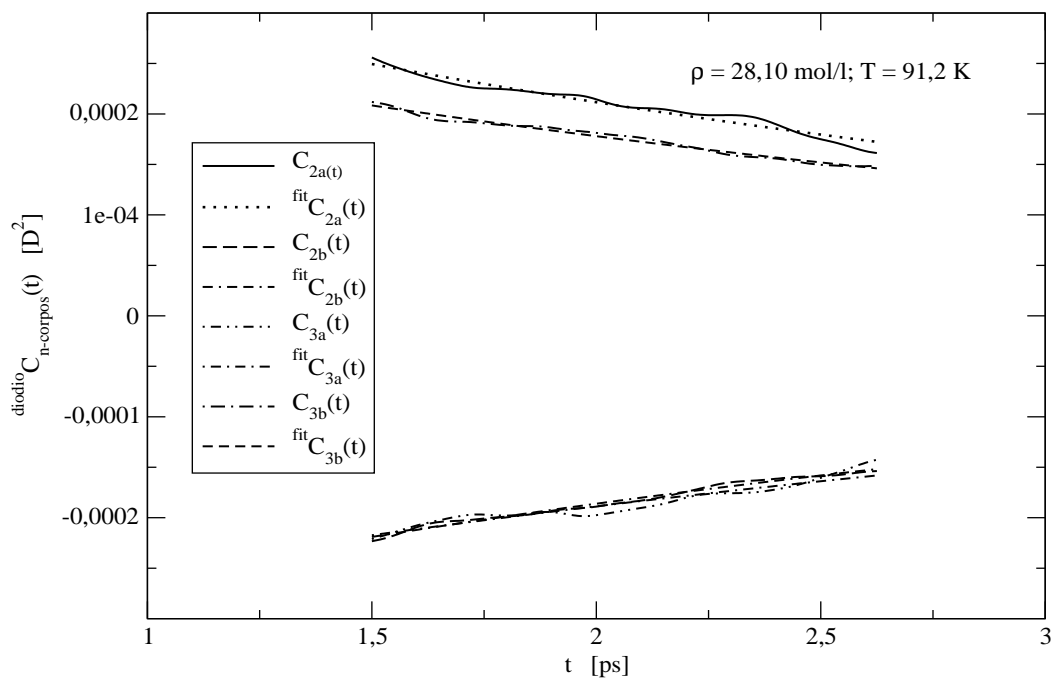


Figura 373: As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar  $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 1.

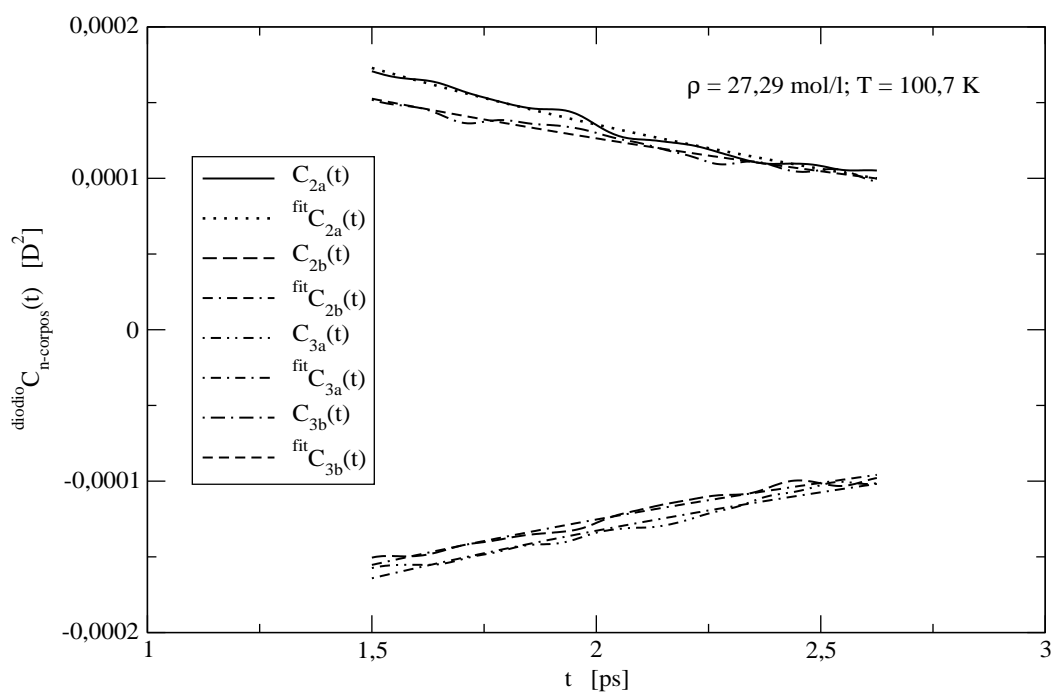


Figura 374: As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar  $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 2.

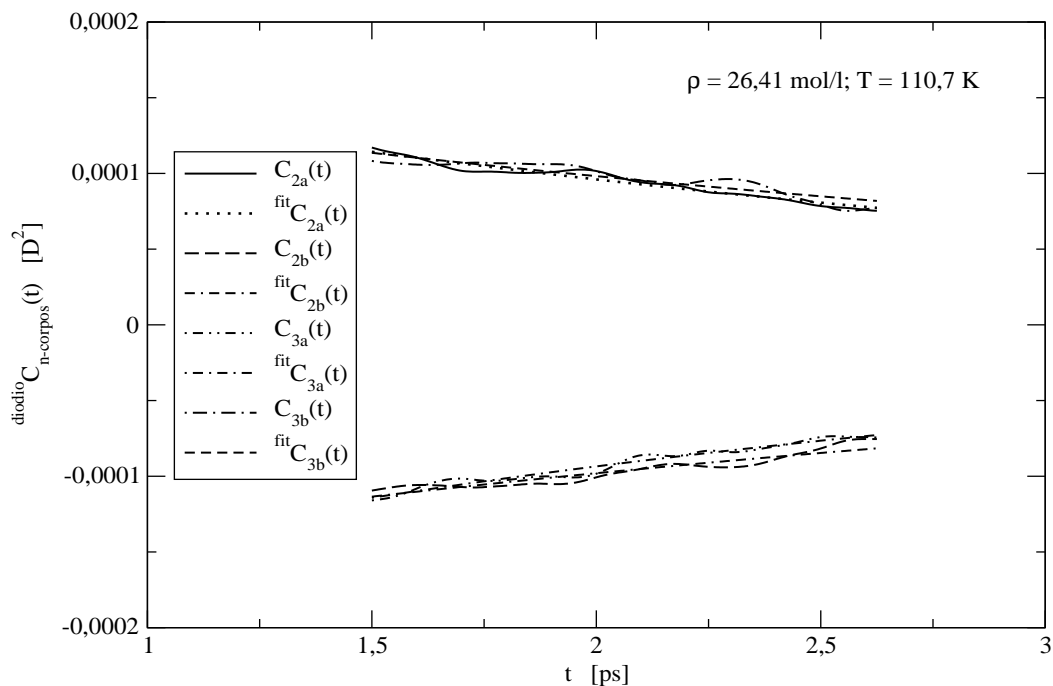


Figura 375: As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar  $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 3.

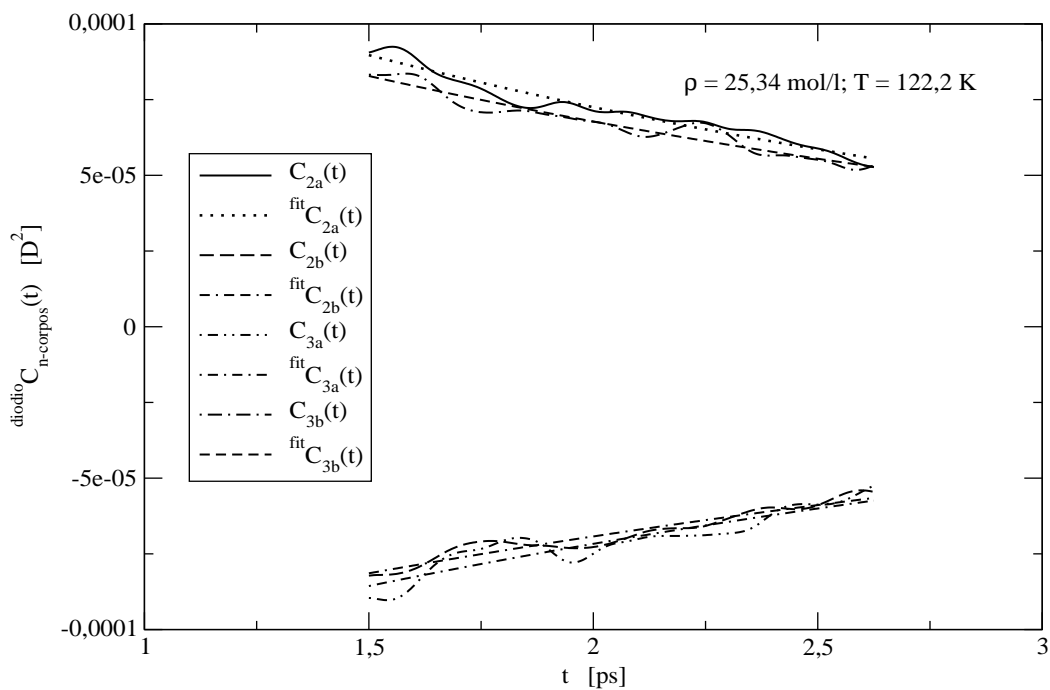


Figura 376: As extremidades de tempo longo e as curvas dos ajustes das partes de 2- e 3-corpos, da A-FCT coletiva do dipolo induzido octopolar  $^{diodio}C^{tot}(t)$ , estado termodinâmico 4.



#### 4.7 FORMA DA BANDA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO DO ESPECTRO.

O cálculo do coeficiente de absorção no infravermelho longínquo do metano CH<sub>4</sub> líquido, mediante a Eq. (7), da seção 2.3, onde aplica-se também os fatores de Polo-Wilson, fizeram-se para quatro temperaturas desde 91,2 K cerca do ponto de congelação, até 122,2 K, os quais são mostrados na Tabela 34.

Tabela 34: Os Estados Termodinâmicos das simulações de dinâmica molecular DM, do metano (CH<sub>4</sub>) líquido.

Estado termodinâmico	Temperatura		$\rho$	Volume Molar	Fator de Polo-Wilson
	[5]	<i>Equilíbrio neste estudo</i>			
$n^\circ$	[K]	[K]	[mol/dm <sup>3</sup> ]	[m <sup>3</sup> /mol]	$\kappa$
1	91, 2	91, 2 ± 1, 9	28, 10	35, 59 × 10 <sup>-6</sup>	1, 159
2	100, 7	100, 3 ± 2, 1	27, 29	36, 64 × 10 <sup>-6</sup>	1, 153
3	110, 7	110, 7 ± 2, 1	26, 41	37, 86 × 10 <sup>-6</sup>	1, 146
4	122, 2	122, 1 ± 2, 2	25, 34	39, 46 × 10 <sup>-6</sup>	1, 137

Na FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  simulada fizeram-se cálculos adicionais para obter o espectro de absorção no infravermelho longínquo no intervalo de frequências entre 0-600 cm<sup>-1</sup>. Aplicou-se a transformada numérica de Fourier à FCT espectral obtendo-se a intensidade, com este dado achou-se o coeficiente de absorção  $A(\tilde{\nu})$  que é dependente da frequência, mediante a fórmula no artigo de Birnbaum et al. [5], Eq. (3) da Seção 3. Os espectros normalizam-se para corrigir erros nos cálculos devido à transformada numérica de Fourier. Se normalizam à mesma altura dos espectros ex-

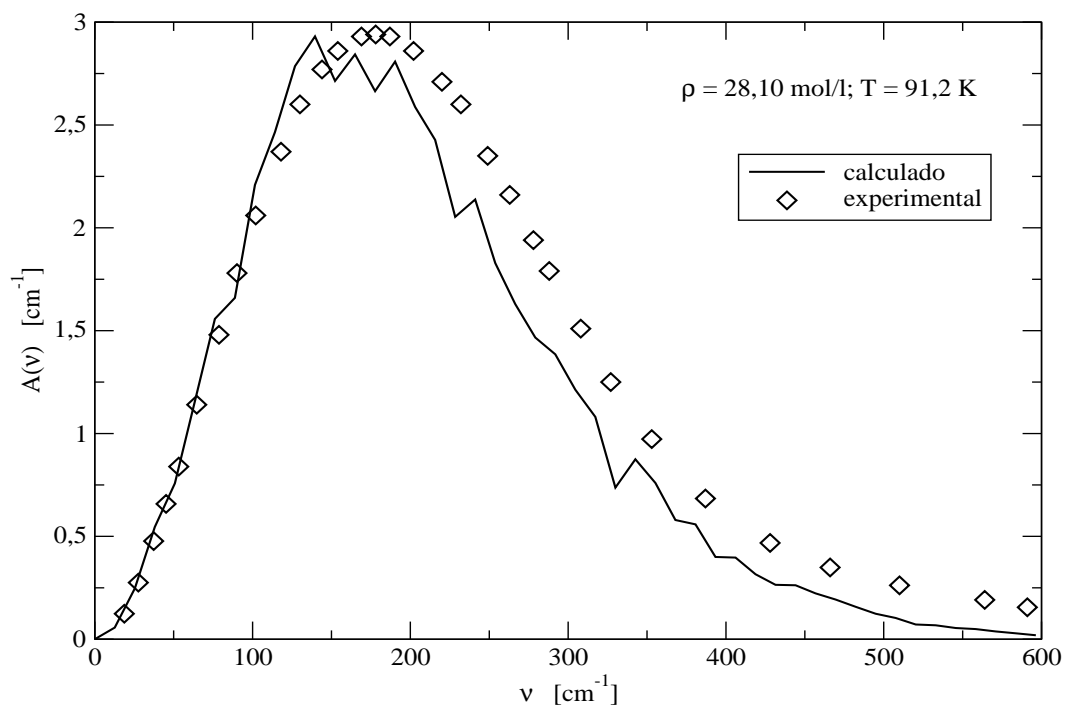


Figura 377: O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5].

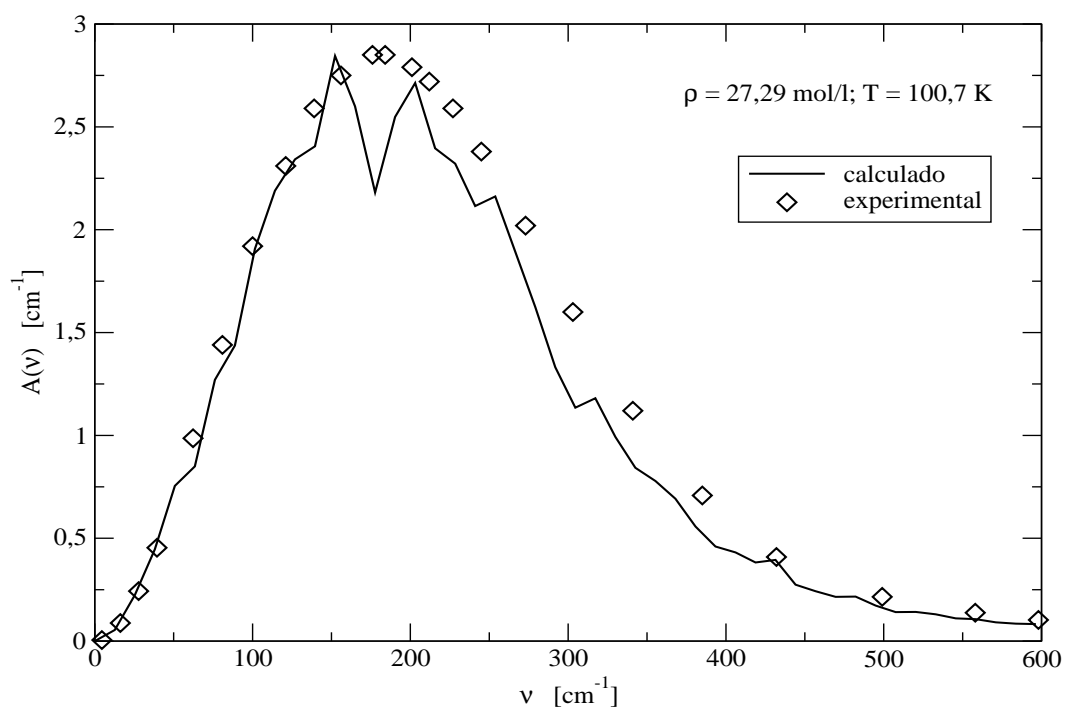


Figura 378: O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5].

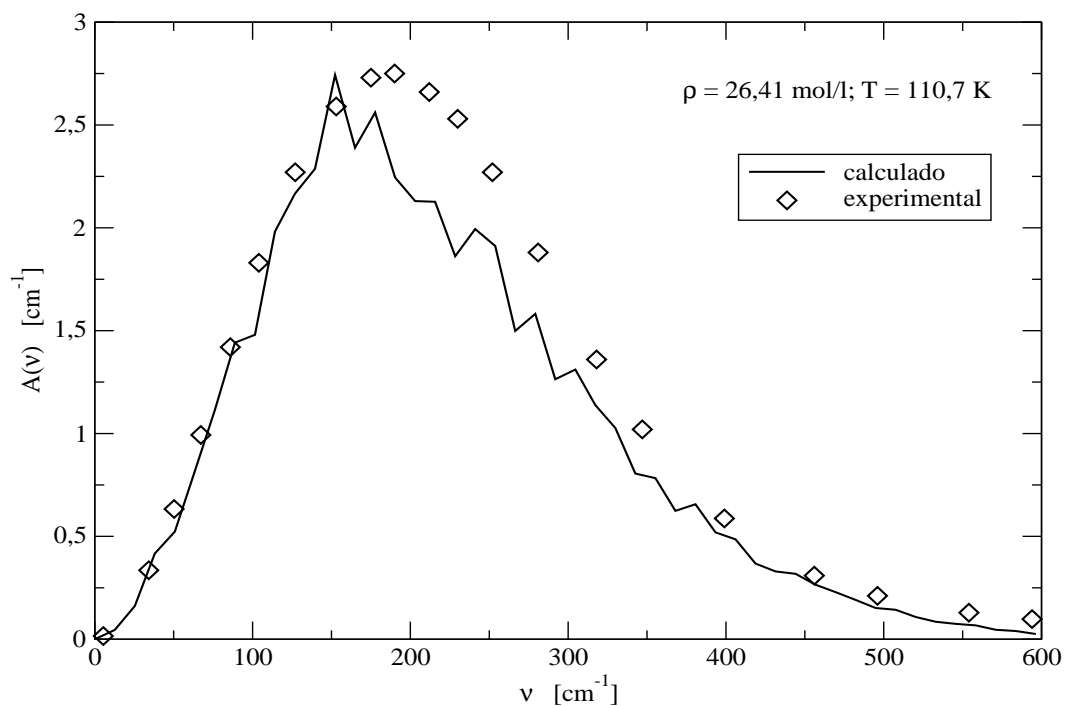


Figura 379: O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5].

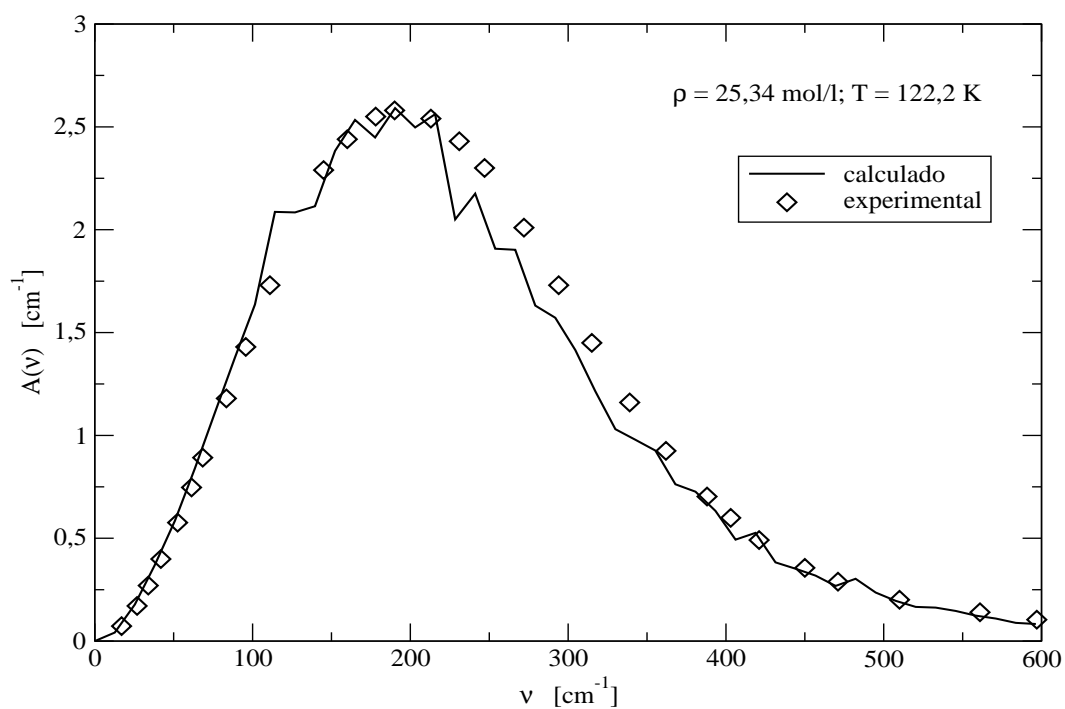


Figura 380: O coeficiente de absorção do metano líquido. O presente cálculo sem o ajuste é comparado com os resultados experimentais ajustados pela Eq. (45) de Birnbaum et al. [5].

perimentais para fins de comparação. Os espectros são normalizados dividindo-se a altura máxima do espectro (coeficiente de absorção) experimental pela altura máxima medida no espectro calculado, o valor obtido multiplica-se aos valores do eixo  $y$  nesse intervalo de número de onda, entre  $0 - 600 \text{ cm}^{-1}$  do eixo  $x$ . Estes espectros são comparados com os espectros experimentais [5] nas Figuras 377, 378, 379 e 380, que exibem a comparação entre as bandas espectrais experimentais e simuladas nos 4 estados termodinâmicos indo do estado de menor temperatura e maior densidade ao estado de maior temperatura e menor densidade, sendo os espectros experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5] (losangos), os espectros simulados sem ajuste (linha inteira). Há boa concordância nestas temperaturas, observando-se muita coincidência com os espectros experimentais nos estados 2 e 4.

Usando a equação do ajuste do espectro no artigo de G. Birnbaum et al. [5] da Seção 5, avaliaram-se os valores dos parâmetros  $\lambda_1 - \lambda_5$  que estão dados na Tabela 35. Neste trabalho a equação do ajuste do espectro é a Eq. (45) da Seção 2.3, com esta expressão se fez o ajuste do espectro partindo dos dados da intensidade

Tabela 35: Os parâmetros dos ajustes das intensidades espectrais calculadas no presente trabalho.

<b>Estado termodinâmico</b> $n^\circ$	<b>T</b> [K]	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$
1	91, 2	0, 0147	0, 1014	-0, 0917	5, 0175	0, 1362
2	100, 7	0, 0170	0, 0511	-0, 0507	4, 0521	0, 3426
3	110, 7	0, 0169	-0, 0057	-0, 0039	0, 8787	2, 8503
4	122, 2	0, 0158	0, 0471	-0, 0340	3, 3807	1, 3032

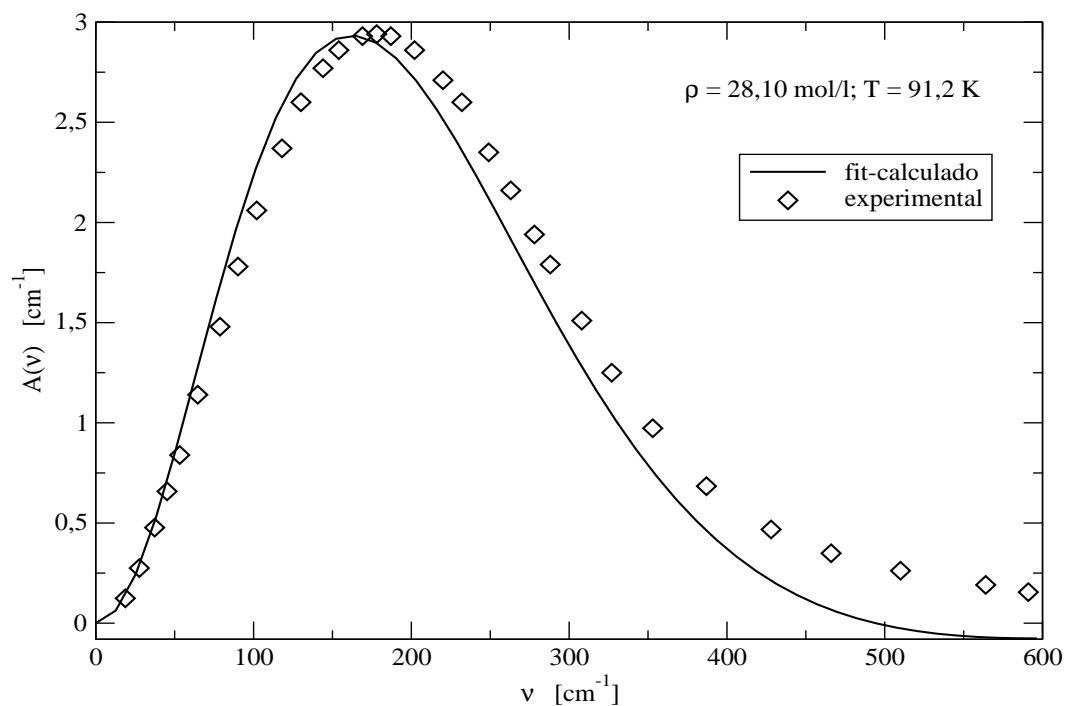


Figura 381: O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5].

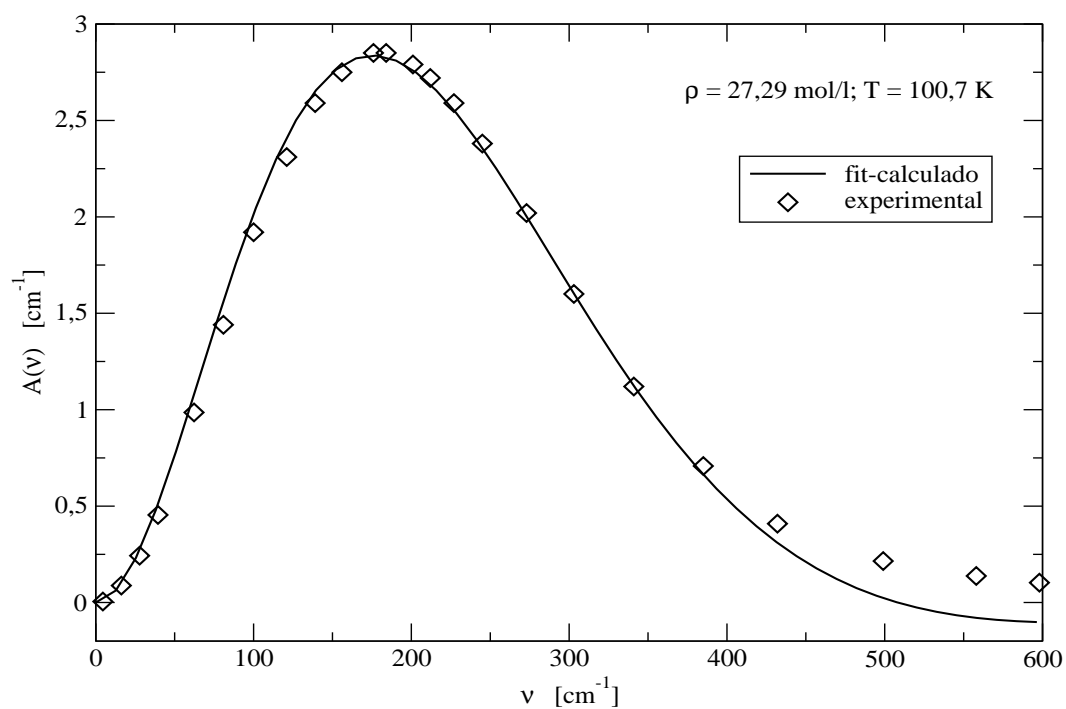


Figura 382: O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5].

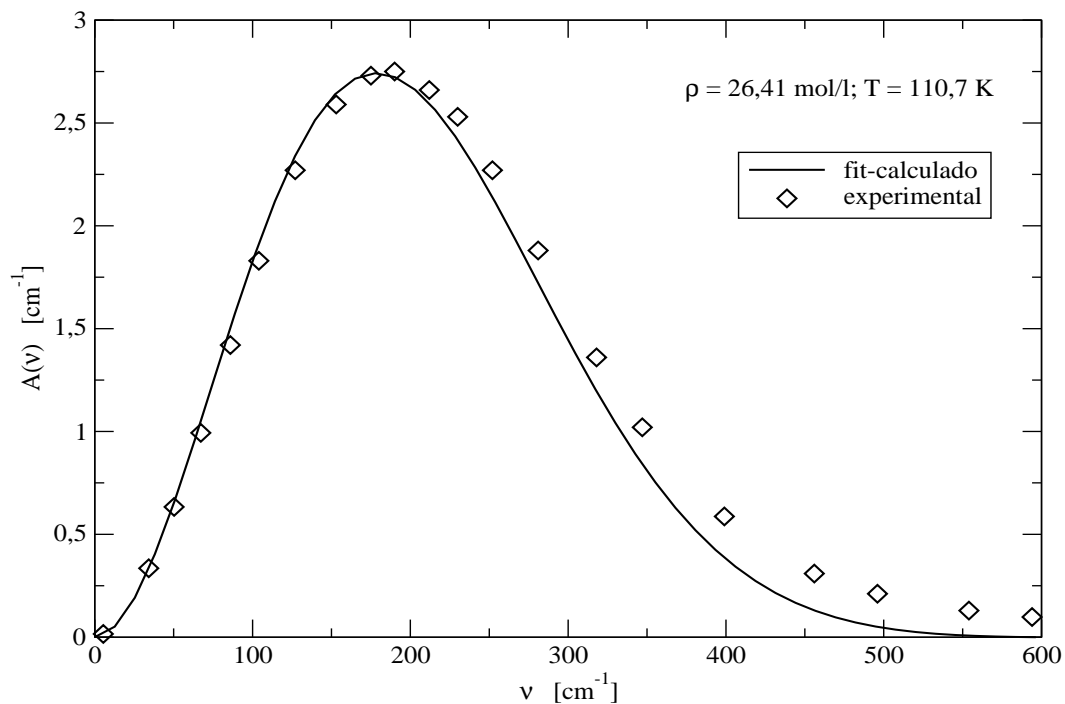


Figura 383: O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5].

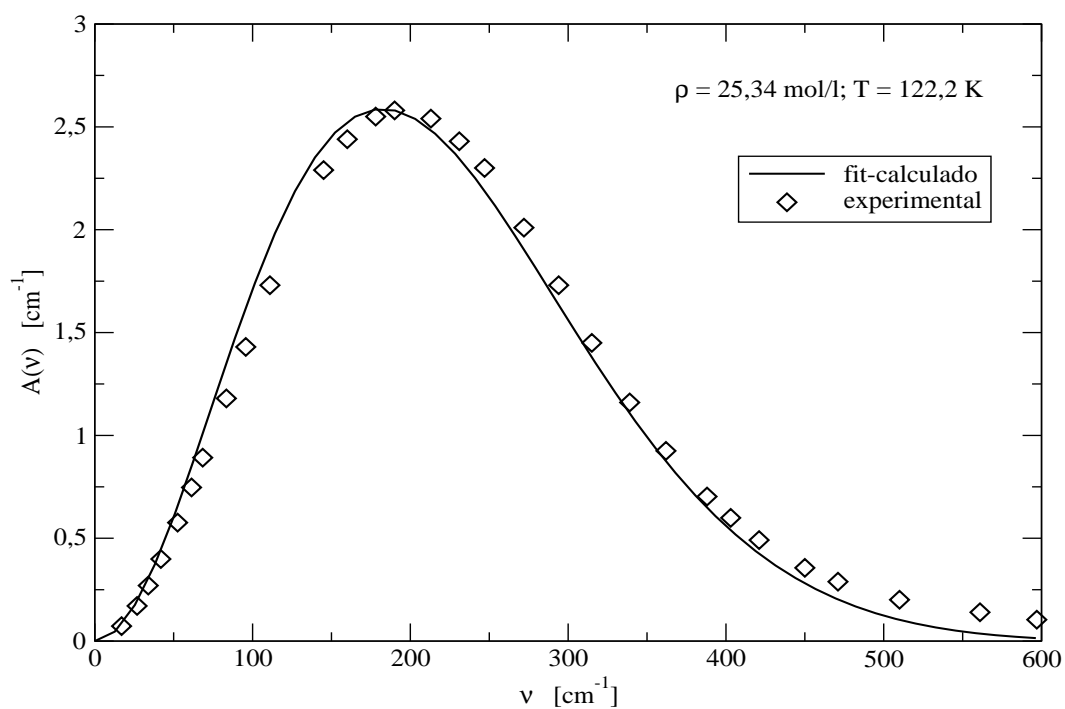


Figura 384: O coeficiente de absorção do metano líquido no presente cálculo ajustado é comparado com os resultados experimentais ajustados de Birnbaum et al. [5].

achados aplicando a transformação numérica de Fourier á FCT espectral  $C^{in}(t)$  simulada, logo a intensidade é ajustada com a mencionada equação para obter os parâmetros  $\lambda_1 - \lambda_5$ , mostrados na Tabela 35, com estes parâmetros achou-se uma intensidade ajustada com a Eq. (45) e por meio da fórmula do coeficiente de absorção, Eq. (7) da seção 2.3, obtiveram-se os espectros simulados ajustados mostrados nas Figuras 381, 382,383 e 384 comparados com os espectros experimentais ajustados do artigo de Birnbaum et al. [5], observa-se quase total coincidência no estado termodinâmico 4, havendo muito boa coincidência também nos demais estados termodinâmicos .

Na Tabela 36 compara-se os momentos espectrais zero  $m_0$  com os valores experimentais obtidos por Birnbaum et al. [5] havendo boa aproximação nos estados termodinâmicos em geral, as diferenças na ordem dos centésimos vão acrescentando-se do estado termodinâmico 1 ao 4 dando uma porcentagem promedio de erro de 6,0 %.

Os espectros experimentais ajustados do metano líquido no infravermelho longínquo (IVL) nas 4 temperaturas estão na Figura 385, onde mostra-se que o coeficiente de absorção acima do número de onda máximo  $\tilde{\nu}_{max}$  converge à mesma

Tabela 36: Os momentos espectrais zero  $M_0$  experimental e calculado totais dados como  $m_0 = \frac{\kappa M_0}{V}$  e as amplitudes calculadas no tempo zero das FCTs espectrais  $C^{in}(t)$ .

Estado termodinâmico n°	$m_0 [10^{-23} J]$		$C^{in}(0) [10^{-3} D^2]$
	Experimental	Calculado	Amplitude calculada
1	0, 191	0, 192	1, 65
2	0, 187	0, 196	1, 72
3	0, 184	0, 200	1, 79
4	0, 176	0, 193	1, 78

amplitude (havendo uma pequena diferença por isso a linha engrossa um pouco), independente da temperatura e portanto também independente da densidade; no entanto perto e baixo do número de onda (frequência) máximo (intensidade) o coeficiente de absorção é diferente, sendo a mais baixa absorção associada com as mais altas temperaturas e por isto as mais baixas densidades [5]. Os espectros simulados ajustados diferem um pouco na largura da banda (*fwhm*) como pode ser observado na Figura 386 nos estados termodinâmicos 1 e 3 e na Tabela 37, os valores são do espectro simulado sem ajuste.

Na Tabela 37 observa-se que os valores nos espectros experimentais (medidas no eixo *x*) do número de onda ( $\tilde{\nu}_{max}$ ) no máximo de suas intensidades vão em aumento conforme aumenta a temperatura e diminui a densidade, os valores dos números de onda nas larguras das bandas espectrais *fwhm* também variam nesse sentido. Os valores dos espectros simulados, sem ajuste, no número de onda máximo ( $\tilde{\nu}_{max}$ ) e nos número de onda da largura da banda *fwhm* variam no mesmo sentido que os experimentais, mas nos estados termodinâmicos 1 e 3 são um pouco menor nessas variáveis, diferença que pode ser observada na Figura 386 na banda dos espectros simulados ajustados nestes estados. As medidas no eixo *x*, do número de

Tabela 37: Os espectros experimental e simulado e os valores dos números de onda máximo  $\tilde{\nu}_{max}$  e a largura da banda na metade da altura *fwhm*.

Estado termodinâmico n°	$A_{max}(\tilde{\nu}) [cm^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{max} [cm^{-1}]$		<b>fwhm</b> [ $cm^{-1}$ ]	
	Experimento	Experimento	Simulado	Experimento	Simulado
1	2, 93	179, 0	140, 0	312, 0	280, 0
2	2, 84	182, 0	152, 0	317, 0	287, 0
3	2, 74	187, 0	153, 0	318, 0	288, 0
4	2, 59	191, 0	191, 0	328, 0	312, 0



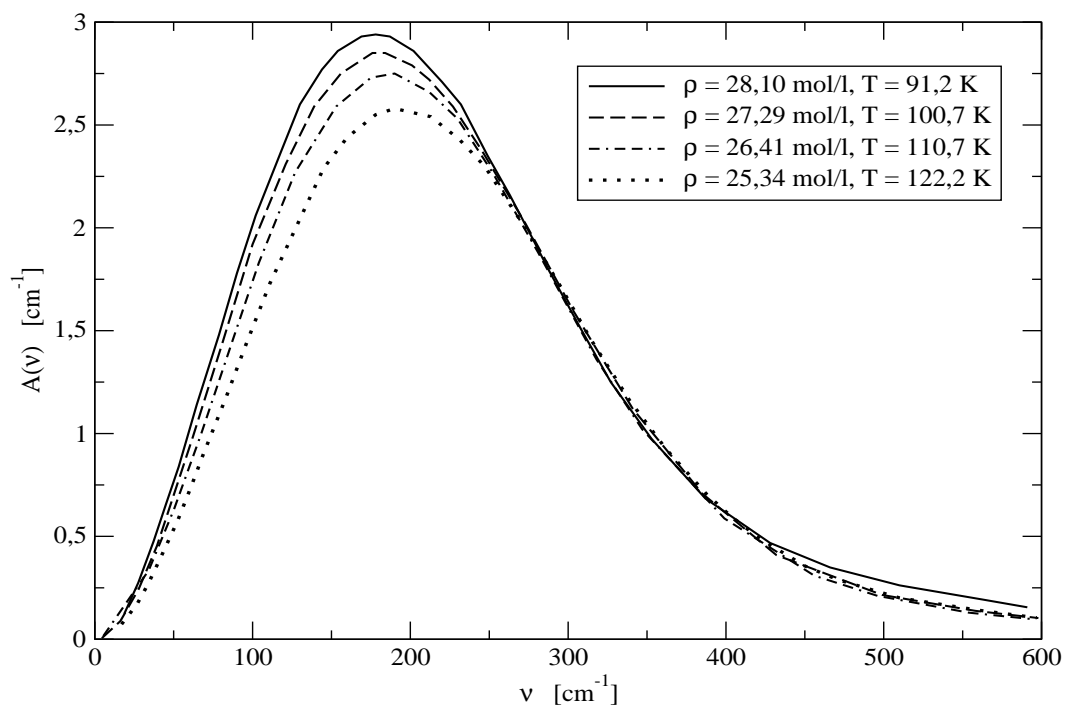


Figura 385: Absorção experimental (com o ajuste) do metano  $\text{CH}_4$  líquido, de Birnbaum et al. [5] nas quatro temperaturas 91,2, 100,7, 110,7 e 122,2 K de acima para abaixo.

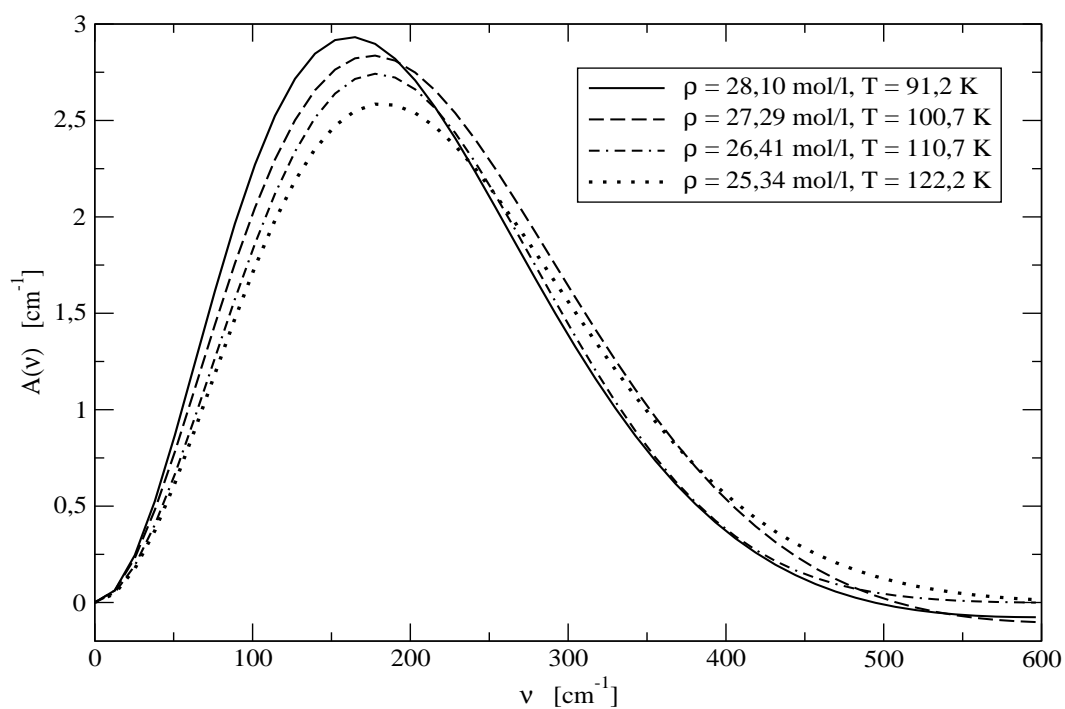


Figura 386: Absorção do presente cálculo do metano líquido (com o ajuste) à 91,2, 100,7, 110,7 e 122,2 K, de acima para abaixo.

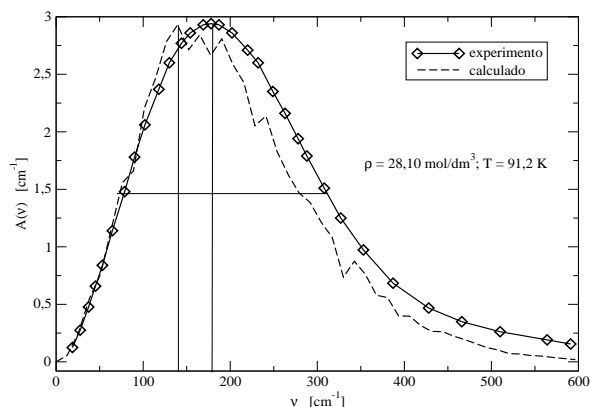


Figura 387: Comparação entre os espectros experimental e simulado no  $\tilde{\nu}_{max}$  máximo e na largura da banda espectral.

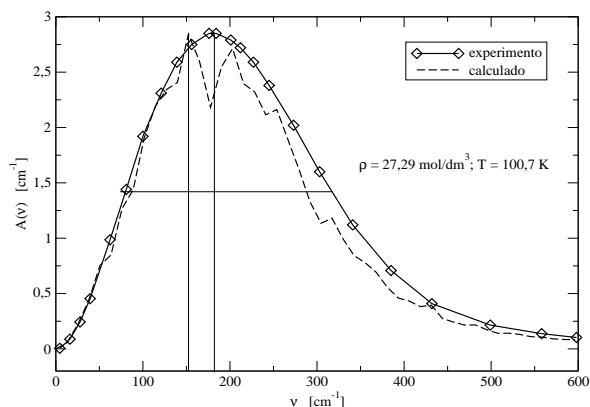


Figura 388: Comparação entre os espectros experimental e simulado no  $\tilde{\nu}_{max}$  máximo e na largura da banda espectral.

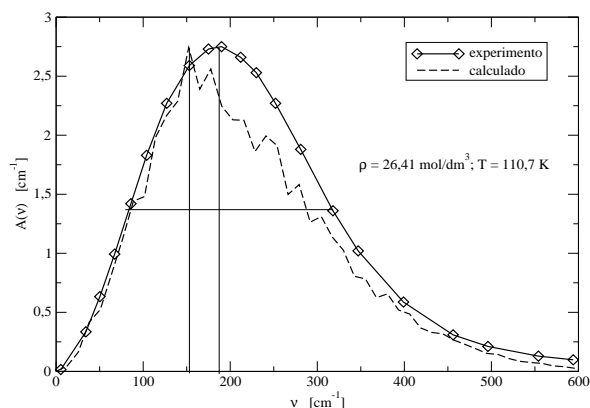


Figura 389: Comparação entre os espectros experimental e simulado no  $\tilde{\nu}_{max}$  máximo e na largura da banda espectral.

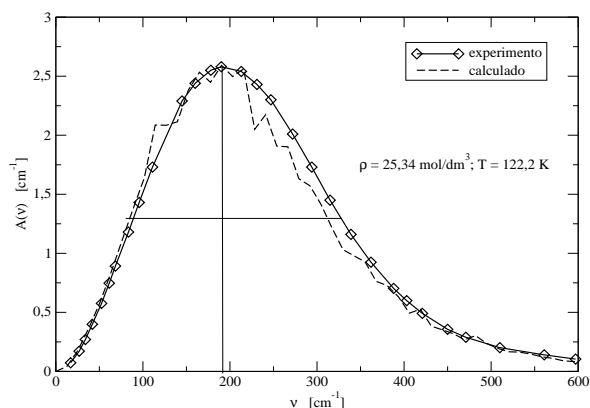


Figura 390: Comparação entre os espectros experimental e simulado no  $\tilde{\nu}_{max}$  máximo e na largura da banda espectral.

onda ( $\tilde{\nu}_{max}$ ) na intensidade máxima e do número de onda da largura da banda espectral na metade da altura na intensidade máxima, foram feitas nas Figuras 387, 388, 389, 390.

Na bibliografia encontram-se artigos que dão os resultados experimentais e teóricos obtidos dos momentos de octopolo e hexadecapolo para o metano gasoso no infravermelho longínquo, como pode observar-se na Tabela 38. Os métodos experimentais e teóricos foram aperfeiçoando-se até obter valores muito bons desses parâmetros moleculares. Quando se inverte o tetraedro o momento de hexadecapolo

Tabela 38: Parâmetros dos momentos moleculares de octopolo e hexadecapolo obtidos do infravermelho longínquo na fase gasosa do metano.

Referência	Momentos moleculares	
	Octopolo $\Omega^{(0)}$ $10^{-50} [C m^3]$	Hexadecapolo $\Phi^{(0)}$ $10^{-59} [C m^4]$
Experimento		
[13]	8, 34	
[2]	7, 41	1, 60
[3]	6, 70	1, 67
Teórico		
[14]	8, 67	
[6]	7, 67	1, 53
[9]	6, 17	-1, 03

muda de sinal. No presente trabalho aplicaram-se os valores ab initio de R. D. Amos [9] nos cálculos, por isso foi possível obter uma boa descrição dos espectros no infravermelho longínquo do metano líquido.

## 5 CONCLUSÕES

A divisão da FCT espectral  $C^{\text{in}}(t)$  para o momento de dipolo induzido, em suas contribuições coletivas descrevendo as interações dos diferentes dipolos induzidos e a separação adicional destas FCTs coletivas em suas componentes de sete termos de n-corpos (dois de 2-corpos, quatro de 3-corpos e uma de 4-corpos) foi estudada para o metano  $\text{CH}_4$  líquido em quatro estados termodinâmicos de densidades e temperaturas.

Estudaram-se os mecanismos de interação dos dipolos induzidos octopolar (dio) e hexadecapolar (dih) e seus gradientes emanados pelos momentos de octupolo (dgo) e hexadecapolo (dgh), como também os dipolos de sobreposição eletrônica de simetria octopolar (dso) e hexadecapolar (dsh). Dos quais os mecanismos mais importantes são os dipolos induzidos octopolar (dio) e hexadecapolar (dih).

As amplitudes do tempo zero das FCTs espectrais  $C^{\text{in}}(t)$  aumentam ligeiramente com a diminuição de densidade/aumento de temperatura do líquido. Esta leve mudança é atribuída à soma de suas componentes coletivas, em especial às FCTs  $^{\text{diodih}}C^{\text{tot}}(t)$  e  $^{\text{dihdio}}C^{\text{tot}}(t)$  relativas às interações dos dipolos induzidos octopolares com os dipolos induzidos hexadecapolares e sua reversa com valores negativos.

As amplitudes do tempo zero das FCTs coletivas indicam que há um forte efeito de cancelamento entre suas componentes de n-corpos. As FCTs coletivas  $C^{\text{tot}}(t)$  para cada um dos mecanismos de indução decaem rapidamente comparadas a alguns componentes de n-corpos individuais. A dinâmica do tempo curto nas FCTs coletivas é determinada principalmente pelo termo de dois corpos  $C_{2a}(t)$ , positivo na maioria dos casos e o termo de 3-corpos  $C_{3c}(t)$ , geralmente negativo.

Em tempos intermediários,  $C_{2a}(t)$  decai rapidamente e as FCTs de n-

corpos  $C_{2b}(t)$ ,  $C_{3a}(t)$  e  $C_{3c}(t)$  mostram diminuição muito pequena na razão de decaimento em relação a suas razões iniciais. Em tempos longos as FCTs coletivas do dipolo induzido exibem total efeito de cancelamento dos seus termos de n-corpos, têm significante extremidades de tempo longo. Os decaimentos das extremidades de tempo longo estão bem descrita pelas exponenciais. O termo de 3-corpos  $C_{3c}(t)$  mostra-se muito importante no efeito de cancelamento.

O espectro de absorção no infravermelho longínquo simulado descreve muito bem o espectro experimental nos estados termodinâmicos estudados, mostrando quase total coincidência no estado termodinâmico 4, havendo muito boa coincidência também nos outros estados termodinâmicos. Os mecanismos de indução por interação dominantes são o do dipolo induzido octopolar seguido do dipolo induzido hexadecapolar, responsáveis pela absorção no infravermelho longínquo para o metano na fase líquida. Os valores do número de onda no máximo de suas intensidades  $\tilde{\nu}_{max}$  e do número de onda nos largos das bandas espectrais  $fwhm$  estão próximos dos valores experimentais, mas nos estados termodinâmicos 1 e 3 são um pouco menores. Os momentos espectrais zero descrevem bem os valores experimentais, sendo o melhor o estado termodinâmico 1.

Em trabalhos futuros sobre estes temas podem-se aplicar estes estudos a outras moléculas polares e apolares no estado líquido, misturas de espécies.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Referências

- [1] BIRNBAUM, G. Far infrared collision- induced spectrum in gaseous methane. I. Band shape and temperature dependence. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 62, n. 1, p. 59, 1975.
- [2] BIRNBAUM, G; e COHEN, E.R. Far infrared collision-induced absorption in gaseous methane. II. Determination of the octupole and hexadecapole moments. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 62, n. 9, p. 3807, 1975.
- [3] BIRNBAUM, G.; FROMMHOLD, L.; NENCINI, L. e SUTTER, H. The collision-induced far-infrared absorption band of gaseous methane in the region 30-900  $\text{cm}^{-1}$ . **J. Chem. Phys.**, New York, v. 100, n. 3, p. 292, 1983.
- [4] BIRNBAUM, G.; BORIJSOV, A. e BUECHELE, A. Collision-induced absorption in mixtures of symmetrical linear and tetrahedral molecules: methane-nitrogen. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 99, n. 5, p. 3234, 1993.
- [5] BIRNBAUM, G.; BUECHELE, A.; JIANG, T.; JOSLIN, C.G. e GOLDMAN, S. Far infrared absorption in liquid methane: experiment and theory. **Mol. Phys.**, London, v. 93, n. 4, p. 573, 1998.
- [6] JOSLIN, C.G.; GRAY, C.G. e SINGH, S. Far-infrared absorption in gaseous  $\text{CH}_4$  and  $\text{CF}_4$ . A theoretical study. **Mol. Phys.**, London, v.54, n.6, p. 1469, 1985.
- [7] JOSLIN, C.G; SINGH, S. e GRAY, C.G. Far-infrared absorption in liquid methane. A theoretical study. **Mol. Phys.**, London, v. 55, n. 5, p. 1075, 1985.
- [8] DORE, P.; MORALDE, M.; POLL, J.D. e BIRNBAUM, G. Analysis of roto-translational absorption spectra induced in low density gases of non polar molecules. **Mol. Phys.**, London, v. 66, n. 2, p, 355, 1989.
- [9] AMOS, R.D. An accurate *ab initio* study of the multipole moments and polarizabilities of methane. **Mol. Phys.**, London, v. 38, n. 1, p. 33, 1979.
- [10] BARTELL, L.S.; KUCHITSU, K. e NEUI, R.J. Mean and equilibrium molecular structures of methane and deuteromethane as determined by eletron diffraction. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 35, n. 4, p. 1211, 1961.

- [11] BAGLIN, F.G. e ROSE, E.J. Dynamical properties of supracritical methane via correlation function analysis. **Chem. Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 210, n. 1,2,3, p. 210, 1993.
- [12] BAGLIN, F.G.; ROSEN, E.F. e SWEITZER, S. Identification of 1,2 and 3 body Raman scattering by the field gradient induced dipole A tensor in methane. **Mol. Phys.**, London, v. 84, n. 1, p. 115, 1995.
- [13] BIRNBAUM, G. e ROSENBERG, A. Collision induced absorption in gaseous CH<sub>4</sub> e CD<sub>4</sub> in the far infrared region. **Phys. Lett.**, Amsterdam, v. 27A, n. 5, p. 272, 1968.
- [14] OZIER, I. e FOX, K. Theory of the collision-induced rotational spectrum of tetrahedral molecules. **Mol. Phys.**, London, v. 52, n. 3, p. 1416, 1970.
- [15] BUSER, M.; FROMMHOLD, L.; GUSTAFSSON, M; MORALDI, M.; CHAMPAGNE, M.H. e HUNT, L.C. Far-infrared absorption by collisionally interacting nitrogen and methane molecules. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 121, n. 6, p. 2617, 2004.
- [16] BUSER, M. e FROMMHOLD, L. Infrared absorption by collisional CH<sub>4</sub> + X pairs, with X= He, H<sub>2</sub>, or N<sub>2</sub>. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 122, p. 024301-1, 2005.
- [17] BUSER, M. e FROMMHOLD, L. Collision-induced rototranslational absorption in compressed methane gas. **Phys. Rev. A**, Woodbury, v. 72, p. 042715-1, 2005.
- [18] WISHNOW, E.H; ORTON, G.S.; OZIER, I. e GUSH, H.P. The distortion dipole rotational spectrum of CH<sub>4</sub>: A low temperature far-infrared study. **J. quant. spectrosc. radiat. transfer.**, Oxford, v. 103, p. 102, 2007.
- [19] DE ANDRADE, J. e STASSEN, H. Molecular dynamics studies of thermal conductivity time correlation functions. **J. Mol. Liq.**, Amsterdam, v. 110, p. 169, 2004.
- [20] MAHAJAN, D.; TAYLOR CH.E. e MANSOORI, G.A. An introduction to natural gas hydrate/clathrate: The major organic reserve of the Earth. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, Amsterdam, v. 56, p. 1, 2007.
- [21] GLASBY, G.P. Potential on climate of the exploitation of methane hydrate deposits offshore. **Marine and Petroleum Geology**, London, v. 20, p. 163, 2003.

- [22] LAY, CH.A.; Effects of gas hydrates on the chemical and physical properties of sea water **Journal of Petroleum Science & Engineering**, Amsterdam, v. 56, p. 47, 2007.
- [23] TOBIE, G.; LUNINE, J.I. e SOTIN, C. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. **Nature**, London, v. 440, n. 2, p. 61, 2006.
- [24] LOVEDAY, J.S.; NELMES, R.J.; GUTHRIE, M.; BELMONTE, S.A.; ALLAN, D.R.; KLUG, D.D.; TSE, J.S. e HANDA Y.P. Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane. **Nature**, London, v. 410, p. 661, 2001.
- [25] GRAVES, S.D.B.; MACKAY, C.P.; GRIFFITH, C.A.; FERRI, F. e FULCHIGNONI, M. Rain and hail can reach the surface of Titan. **Planet. Space Sci.**, Oxford, v. 56, p. 346, 2008.
- [26] GEMINALE, A.; FORMISANO V. e GIURANNA, M. Methane in Martian atmosphere: Average spatial, diurnal and seasonal behaviour. **Planet. Space Sci.**, Oxford, v. 56, p. 1194, 2008.
- [27] ENCRENAZ, T. Search for methane on Mars: Observations, interpretation and future work. **Adv. Space Res.**, Oxford, v. 42, p. 1, 2008.
- [28] MACQUARRIE, D.A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper e Row, 1976, cap. 22.
- [29] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Many body correlations in multipole induced dipole absorption spectra of liquid OCS. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM)**, Amsterdam, v. 394, p. 227, 1997.
- [30] EDWARDS, D.M.F.; MADDEN, P.A. e MCDONALD, I.R. A computer simulation study of the dielectric properties of a model of methyl cyanide. I. The rigid dipole case. **Mol. Phys.**, London, v. 51, n. 5, p. 1141, 1984.
- [31] EDWARDS, D.M.F. e MADDEN, P.A. A computer simulation study of the dielectric properties of a model of methyl cyanide. II. The interference of permanent and induced dipoles. **Mol. Phys.**, London, v. 51, n. 5, p. 1163, 1984.
- [32] STASSEN, H. e DORFMÜLLER, T. Molecular dynamics simulation of far infrared absorption in liquid OCS. **Chem. Phys.**, Amsterdam, v. 187, p. 337, 1994.



- [33] FRENKEL, D. e MCTAGUE, J.P. Molecular dynamics studies of orientational and collision-induced light scattering in molecular fluids. **J. Chem. Phys.**, London, v. 72, n. 4, p. 2801, 1980.
- [34] STASSEN, H.; DORFMÜLLER, T. e LANDAYI, B.M. Molecular dynamics simulations of the depolarized light scattering spectra of liquid OCS in comparison with experiment and simulations. **J. Chem. Phys.**, London, v. 100, n. 9, p. 6218, 1994.
- [35] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Many-body correlations in the interaction-induced light scattering from liquid CS<sub>2</sub>. **J. Chem. Phys.**, London, v. 103, n. 11, p. 4408, 1995.
- [36] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Simulation studies of shear viscosity time-correlation-functions. **J. Chem. Phys.**, London, v. 102, n. 2, p. 932, 1995.
- [37] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Many-body correlation effect in the Green-Kubo time correlations functions for the shear viscosity. **J. Chem. Phys.**, London, v. 102, n. 21, p. 8533, 1995.
- [38] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Simulation studies of shear viscosity time correlations functions in liquid CS<sub>2</sub>. **Mol. Phys.**, London, v. 96, n. 8, p. 1269, 1999.
- [39] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Many-body time correlations for the far infrared absorption of liquid CS<sub>2</sub>. **Mol. Phys.**, London, v. 89, n. 5, p. 1603, 1996.
- [40] BUCKINGHAM, A.D. e LADD, A.J.C. Pressure-induced absorption in nonpolar gases containing tetrahedral molecules. **Can. J. Phys.**, Ottawa, v. 54, p. 511, 1976.
- [41] GORDON, R.G. Correlation Functions for molecular motions. **Adv. Mag. Reson.**, San Diego, v. 3, p. 1, 1968.
- [42] SAMIOS, J.; MITTAG, U. e DORFMÜLLER, TH. A molecular dynamics simulation of interaction-induced FIR absorption spectra of liquid CS<sub>2</sub>. **Mol. Phys.**, London, v. 59, n. 1, p. 65, 1986.
- [43] SAMIOS, J.; MITTAG, U. e DORFMÜLLER, TH. The far infrared absorption spectrum of liquid nitrogen. A molecular dynamics simulation study. **Mol. Phys.**, London, v. 56, n. 3, p. 541, 1985.

- [44] STEELE, W.A.; Computer simulation study of the forbidden absorption spectra of liquid nitrogen. **Mol. Phys.**, London, v. 56, n. 2, p. 415, 1985.
- [45] DORFMÜLLER, T. e SAMIOS, J. A molecular dynamics simulation of interaction-induced dipole correlation functions in liquid CS<sub>2</sub>. **Mol. Phys.**, London, v. 53, n. 5, p. 1167, 1984.
- [46] STASSEN, H. e STEELE, W.A. Translational and rotational contributions to the quadrupole-induced dipole absorption in liquid CS<sub>2</sub>. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 101, p. 8774, 1997.
- [47] DORFMÜLLER, T.; SAMIOS, J. e MITTAG, U. Octupole and Hexadecapole induction mechanisms in interaction induced spectra: A molecular dynamics simulation of liquid CCl<sub>4</sub>. **Chem. Phys.**, Amsterdam, v. 107, p. 397, 1986.
- [48] BUCKINGHAM, A.D. Molecular quadrupole moments. **Quart. Rev.**, London, v. 13, p. 183, 1959.
- [49] JANSEN, L. Interactions between permanent multipole moments. **Physica**, Amsterdam, v. xxiii, p. 599, 1957.
- [50] JANSEN, L. Tensor formalism for Coulomb interactions and asymptotic properties of multipole expansions. **Phys. Rev.**, New York, v. 110, n. 3, p. 661, 1958.
- [51] BUCKINGHAM, A.D. Theory of long-range dispersion forces. **Discuss. Faraday Soc.**, London, v. 40, p. 232, 1965.
- [52] LONDON, F. The general theory of molecular forces. **Trans. Faraday Soc.**, London, v. 33, p. 8, 1937.
- [53] MARGENAU, H. Van der Waals forces. **Rev. Mod. Phys.**, Woodbury, v. 11, n. 1, p. 1, 1939.
- [54] LONGUET-HIGGINS, H.C. The electronic states of composite systems. **Proc. Roy. Soc. A**, London, v. 235, p. 537, 1956.
- [55] BUCKINGHAM, A.D. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. **Adv. Chem. Phys.**, New York, v. 12, p. 107, 1967.
- [56] MURAD, S. e GUBBINS, K.E. Molecular dynamics simulation of methane using a singularity-free algorithm. **Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 175, p. 3, 1978.

- [57] STASSEN, H. On the pair potential in dense fluid methane. **J. Mol. Struct. (TEOCHEM)**, Amsterdam, v. 464, p. 107, 1999.
- [58] ALLEN, M.P. e TILDESLEY, D.J. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Ed. Clarendon Press, 1987.
- [59] DAVIS, P.J. e EVANS, D.J. Transport coefficients of liquid butane near the boiling point by equilibrium molecular dynamics. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 103, n. 10, p. 4261, 1995.
- [60] AN, S.C., MONTROSE, C.J. e LITOVITZ, T.A. Low-frequency structure in the depolarized spectrum of argon. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 64, n. 9, p. 3717, 1976.
- [61] ZOPPI, M. e SPINELLI, G. Interaction-induced translational Raman scattering of liquid argon: The spectral moments. **Phys. Rev. A**, New York, v. 33, n. 2, p. 939, 1986.
- [62] FRIEDRICH, V.; TARJUS, G. e KIVELSON, D. Study of the integrated intensity of depolarized light scattering spectra of tetrahedral molecules. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 93, p. 2246, 1990.
- [63] KIVELSON, D.; STEFFEN, W.; MEIER, G. e PATKOWSKI, A. A possible molecular structural indicator of the liquid-glass transition. **J. Chem. Phys.**, New York, v. 95, p. 1943, 1991.

## 7 APÊNDICE A

### Lista de Símbolos

$dghdghC^{tot}(t)$ .....	A-FCT total do dipolo de gradiente hexadecapolar
$dgodgoC^{tot}(t)$ .....	A-FCT total do dipolo de gradiente octopolar
$dihdihC^{tot}(t)$ .....	A-FCT total do dipolo induzido hexadecapolar
$dshdshC^{tot}(t)$ .....	A-FCT total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
$diodioC^{tot}(t)$ .....	A-FCT total do dipolo induzido octopolar
$dsodsoC^{tot}(t)$ .....	A-FCT total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
$dghdghC_{n-corpos}(t)$ .....	A-FCT de n-corpos do dipolo de gradiente hexadecapolar
$dgodgoC_{n-corpos}(t)$ .....	A-FCT de n-corpos do dipolo de gradiente octopolar
$dihdihC_{n-corpos}(t)$ .....	A-FCT de n-corpos do dipolo induzido hexadecapolar
$dshdshC_{n-corpos}(t)$ .....	A-FCT de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
$diodioC_{n-corpos}(t)$ .....	A-FCT de n-corpos do dipolo induzido octopolar
$dsodsoC_{n-corpos}(t)$ .....	A-FCT de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
$dghdgoC^{tot}(t)$ ....	FCT-C total do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo de gradiente octopolar
$dghdihC^{tot}(t)$ .....	FCT-C total do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo induzido hexadecapolar
$dghdshC^{tot}(t)$ .....	FCT-C total do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
$dghdioC^{tot}(t)$ .....	FCT-C total do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar
$dghdsoC^{tot}(t)$ .....	FCT-C total do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
$dgodghC^{tot}(t)$ .....	FCT-C total do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
$dgodihC^{tot}(t)$ ...	FCT-C total do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo induzido

	hexadecapolar
$dgodshC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
$dgodioC^{tot}(t)$	... FCT-C total do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo induzido octopolar
$dgodsoC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
$dihdghC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
$dihdgoC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de gradiente octopolar
$dihdshC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
$dihdioC^{tot}(t)$	.. FCT-C total do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar
$dihdsoC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
$dshdghC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
$dshdgoC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo de gradiente octopolar
$dshdihC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo induzido hexadecapolar
$dshdioC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar
$dshdsoC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
$diodghC^{tot}(t)$	... FCT-C total do dipolo induzido octopolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
$diodgoC^{tot}(t)$	... FCT-C total do dipolo induzido octopolar com o dipolo de gradiente octopolar
$diodihC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo induzido octopolar com o dipolo induzido hexadecapolar
$diodshC^{tot}(t)$	..... FCT-C total do dipolo induzido octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar

- $diodsoC^{tot}(t)$  ..... FCT-C total do dipolo induzido octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
- $dsodghC^{tot}(t)$  ..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
- $dsodgoC^{tot}(t)$  ..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo de gradiente octopolar
- $dsodihC^{tot}(t)$  ..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo induzido hexadecapolar
- $dsodhoC^{tot}(t)$  ..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo hexadecapolar-octopolar
- $dsodioC^{tot}(t)$  ..... FCT-C total do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo induzido octopolar
- $dghdgoC_{n-corpos}(t)$  .. FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo de gradiente octopolar
- $dghdihC_{n-corpos}(t)$  .. FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo induzido hexadecapolar
- $dghdshC_{n-corpos}(t)$  . FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
- $dghdioC_{n-corpos}(t)$  .. FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar
- $dghdsoC_{n-corpos}(t)$  .. FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
- $dgodghC_{n-corpos}(t)$  FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
- $dgodihC_{n-corpos}(t)$  FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo induzido hexadecapolar
- $dgodshC_{n-corpos}(t)$  FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
- $dgodioC_{n-corpos}(t)$  FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo induzido octopolar
- $dgodsoC_{n-corpos}(t)$  FCT-C de n-corpos do dipolo de gradiente octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
- $dihdghC_{n-corpos}(t)$  ..... FCT-C de n-corpos do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
- $dihdgoC_{n-corpos}(t)$  ..... FCT-C de n-corpos do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de gradiente octopolar

- $dihdshC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
- $dihdioC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar
- $dihdsoC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
- $dshdghC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
- $dshdgoC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo de gradiente octopolar
- $dshdihC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo induzido hexadecapolar
- $dshdioC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo induzido octopolar
- $dshdsoC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
- $diodghC_{n-corpos}(t)$  FCT-C de n-corpos do dipolo induzido octopolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
- $diodgoC_{n-corpos}(t)$  . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido octopolar com o dipolo de gradiente octopolar
- $diodihC_{n-corpos}(t)$  . . . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido octopolar com o dipolo induzido hexadecapolar
- $diodshC_{n-corpos}(t)$  . . . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar
- $diodsoC_{n-corpos}(t)$  . . . FCT-C de n-corpos do dipolo induzido octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar
- $dsodghC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo de gradiente hexadecapolar
- $dsodgoC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo de gradiente octopolar
- $dsodihC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar com o dipolo induzido hexadecapolar
- $dsodshC_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com

simetria octopolar com o dipolo de sobreposição eletrônica  
com simetria hexadecapolar

*dsodio*  $C_{n-corpos}(t)$  . . . . FCT-C de n-corpos do dipolo de sobreposição eletrônica com  
simetria octopolar com o dipolo induzido octopolar



## 8 APÊNDICE B

### Funções de auto-correlação temporal

Mecanismos de indução:

- Do dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh),

$$dghdgh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dgh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgh}(t) \rangle \quad (94)$$

- Do dipolo de gradiente octopolar (dgo),

$$dgodgo C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dgo}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgo}(t) \rangle \quad (95)$$

- Do dipolo induzido hexadecapolar (dih),

$$dihdih C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dih}(0) \cdot \mu_{kl}^{dih}(t) \rangle \quad (96)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh),

$$dshdsh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dsh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dsh}(t) \rangle \quad (97)$$

- Do dipolo induzido octopolar (dio),

$$diodio C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dio}(0) \cdot \mu_{kl}^{dio}(t) \rangle \quad (98)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso),

$${}^{dso}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dso}(0) \cdot \mu_{kl}^{dso}(t) \rangle \quad (99)$$

## 9 APÊNDICE C

### Funções de correlação temporal cruzadas

Mecanismos de indução:

- Do dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh) com o dipolo de gradiente octopolar (dgo),

$${}^{dghdgo}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dgh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgo}(t) \rangle \quad (100)$$

- Do dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh) com o dipolo induzido hexadecapolar (dih),

$${}^{dghdih}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dgh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dih}(t) \rangle \quad (101)$$

- Do dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh),

$${}^{dghdsh}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dgh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dsh}(t) \rangle \quad (102)$$

- Do dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh) com o dipolo induzido octopolar (dio),

$$dghdio C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \mu_{ij}^{dgh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dio}(t) \right\rangle \quad (103)$$

- Do dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso),

$$dghdso C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \mu_{ij}^{dgh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dso}(t) \right\rangle \quad (104)$$

- Do dipolo de gradiente octopolar (dgo) com o dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh),

$$dgodgh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \mu_{ij}^{dgo}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgh}(t) \right\rangle \quad (105)$$

- Do dipolo de gradiente octopolar (dgo) com o dipolo induzido hexadecapolar (dih),

$$dgodih C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \mu_{ij}^{dgo}(0) \cdot \mu_{kl}^{dih}(t) \right\rangle \quad (106)$$

- Do dipolo de gradiente octopolar (dgo) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh),

$$dgodsh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \mu_{ij}^{dgo}(0) \cdot \mu_{kl}^{dsh}(t) \right\rangle \quad (107)$$

- Do dipolo de gradiente octopolar (dgo) com o dipolo induzido octopolar (dio),

$$dgodio C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \mu_{ij}^{dgo}(0) \cdot \mu_{kl}^{dio}(t) \right\rangle \quad (108)$$

- Do dipolo de gradiente octopolar (dgo) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso),

$$d_{godso} C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dgo}(0) \cdot \mu_{kl}^{dso}(t) \rangle \quad (109)$$

- Do dipolo induzido hexadecapolar (dih) com o dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh),

$$d_{ihdgh} C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dih}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgh}(t) \rangle \quad (110)$$

- Do dipolo induzido hexadecapolar (dih) com o dipolo de gradiente octopolar (dgo),

$$d_{ihdgo} C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dih}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgo}(t) \rangle \quad (111)$$

- Do dipolo induzido hexadecapolar (dih) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh),

$$d_{ihdsh} C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dih}(0) \cdot \mu_{kl}^{dsh}(t) \rangle \quad (112)$$

- Do dipolo induzido hexadecapolar (dih) com o dipolo induzido octopolar (dio),

$$d_{ihdio} C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dih}(0) \cdot \mu_{kl}^{dio}(t) \rangle \quad (113)$$

- Do dipolo induzido hexadecapolar (dih) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso),

$$d_{ihdso} C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dih}(0) \cdot \mu_{kl}^{dso}(t) \rangle \quad (114)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh) com o dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh),

$$dshdgh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dsh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgh}(t) \rangle \quad (115)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh) com o dipolo de gradiente octopolar (dgo),

$$dshdgo C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dsh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgo}(t) \rangle \quad (116)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh) com o dipolo induzido hexadecapolar (dih),

$$dshdih C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dsh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dih}(t) \rangle \quad (117)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh) com o dipolo induzido octopolar (dio),

$$dshdio C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dsh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dio}(t) \rangle \quad (118)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso),

$$dshdso C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dsh}(0) \cdot \mu_{kl}^{dso}(t) \rangle \quad (119)$$

- Do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh),

$$dioldgh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dio}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgh}(t) \rangle \quad (120)$$

- Do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo de gradiente octopolar (dgo),

$$diodgo C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dio}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgo}(t) \rangle \quad (121)$$

- Do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo induzido hexadecapolar (dih),

$$diodih C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dio}(0) \cdot \mu_{kl}^{dih}(t) \rangle \quad (122)$$

- Do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh),

$$diodsh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dio}(0) \cdot \mu_{kl}^{dsh}(t) \rangle \quad (123)$$

- Do dipolo induzido octopolar (dio) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso),

$$diodso C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dio}(0) \cdot \mu_{kl}^{dso}(t) \rangle \quad (124)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso) com o dipolo de gradiente hexadecapolar (dgh),

$$dsodgh C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dso}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgh}(t) \rangle \quad (125)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso) com o dipolo de gradiente octopolar (dgo),

$$dsodgo C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dso}(0) \cdot \mu_{kl}^{dgo}(t) \rangle \quad (126)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso) com o dipolo induzido hexadecapolar (dih),

$${}_{dsodih}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dso}(0) \cdot \mu_{kl}^{dih}(t) \rangle \quad (127)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso) com o dipolo de sobreposição eletrônica com simetria hexadecapolar (dsh),

$${}_{dsodsh}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dso}(0) \cdot \mu_{kl}^{dsh}(t) \rangle \quad (128)$$

- Do dipolo de sobreposição eletrônica com simetria octopolar (dso) com o dipolo induzido octopolar (dio),

$${}_{dsodio}C^{tot}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \langle \mu_{ij}^{dso}(0) \cdot \mu_{kl}^{dio}(t) \rangle \quad (129)$$

## 10 APÊNDICE D

### Espectros dos 36 mecanismos de indução em cada estado termodinâmico

Estado termodinâmico 1:  $\rho = 28,10 \text{ mol/dm}^3$  e  $T = 91,2 \text{ K}$

Estado termodinâmico 2:  $\rho = 27,29 \text{ mol/dm}^3$  e  $T = 100,7 \text{ K}$

Estado termodinâmico 3:  $\rho = 26,41 \text{ mol/dm}^3$  e  $T = 110,7 \text{ K}$

Estado termodinâmico 4:  $\rho = 25,34 \text{ mol/dm}^3$  e  $T = 122,2 \text{ K}$

A escala dos gráficos não estão uniformizados devido a que seus intervalos de variação no eixo de ordenadas (+ ou -) são muito diferentes.

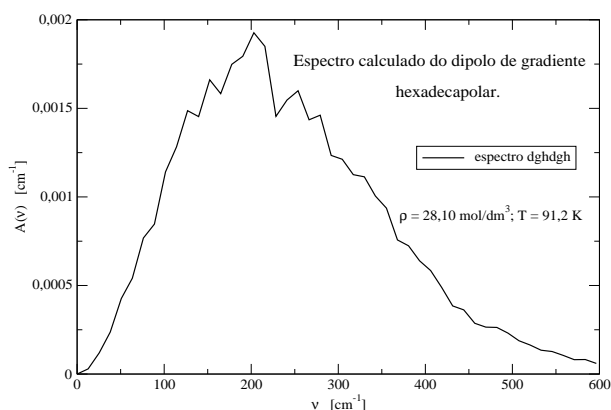


Figura 391: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

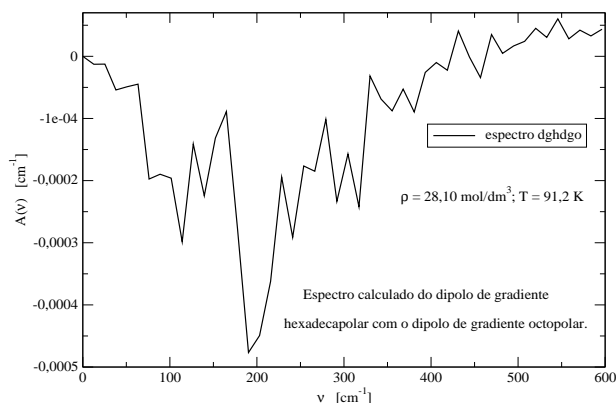


Figura 392: Espectro componente dghdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

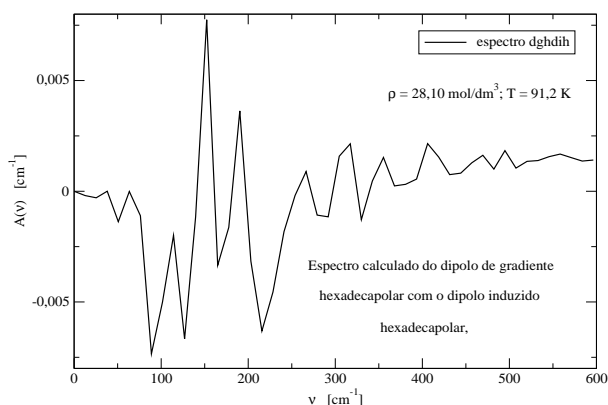


Figura 393: Espectro componente dghdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

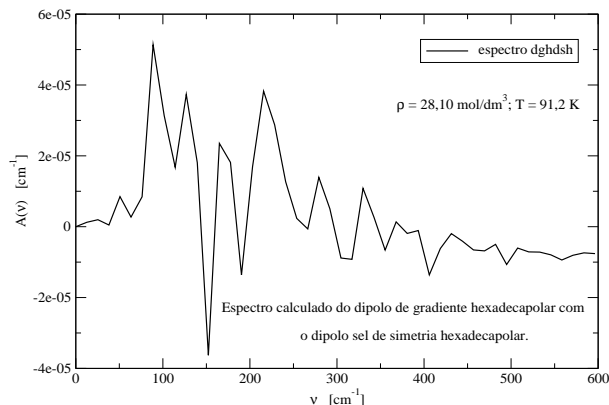


Figura 394: Espectro componente dghdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

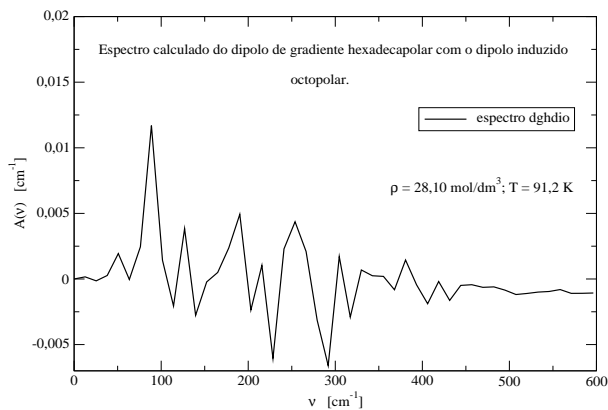


Figura 395: Espectro componente dghdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

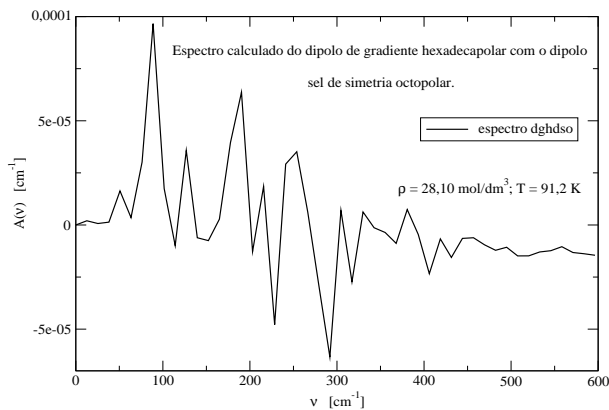


Figura 396: Espectro componente dghdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.



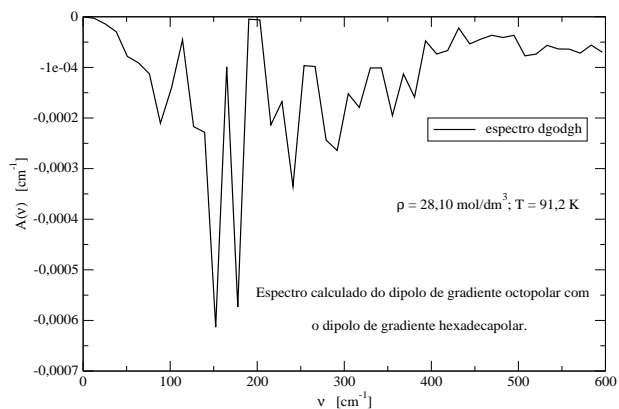


Figura 397: Espectro componente dgodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

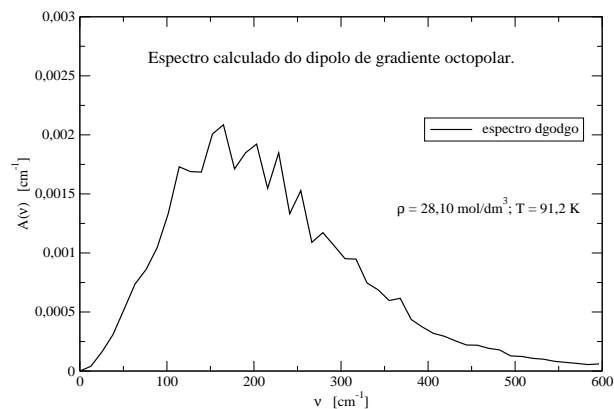


Figura 398: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

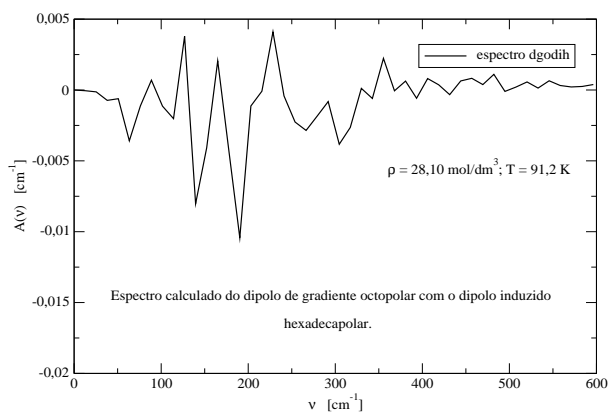


Figura 399: Espectro componente dgodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

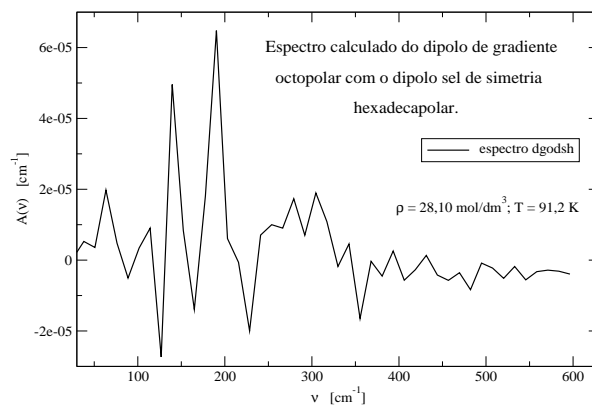


Figura 400: Espectro componente dgodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

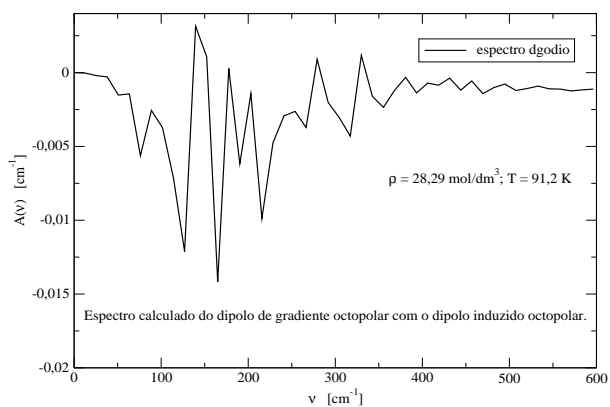


Figura 401: Espectro componente dgodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

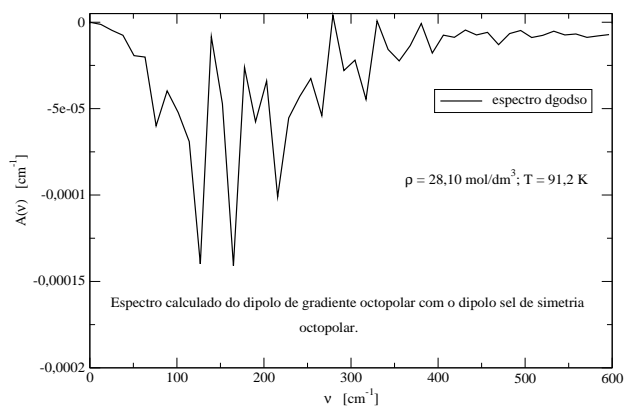


Figura 402: Espectro componente dgodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

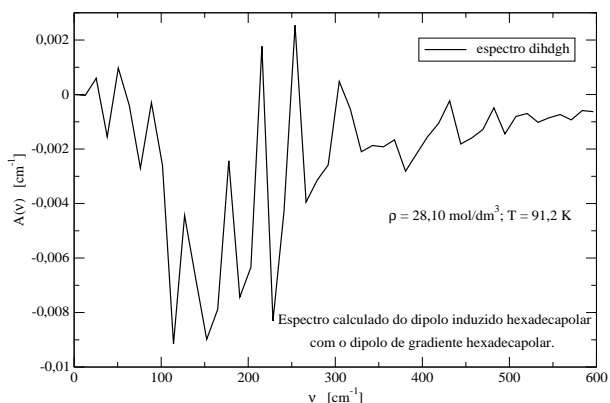


Figura 403: Espectro componente dihdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

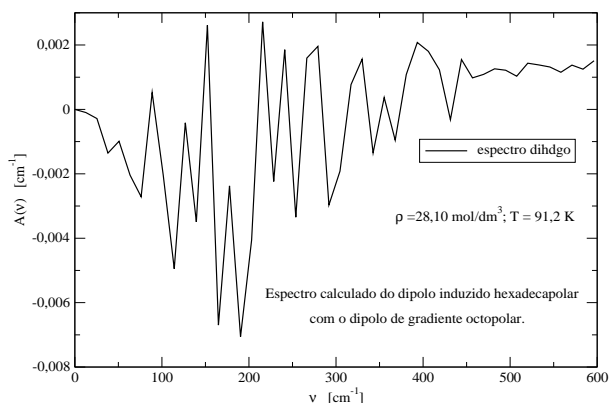


Figura 404: Espectro componente dihdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

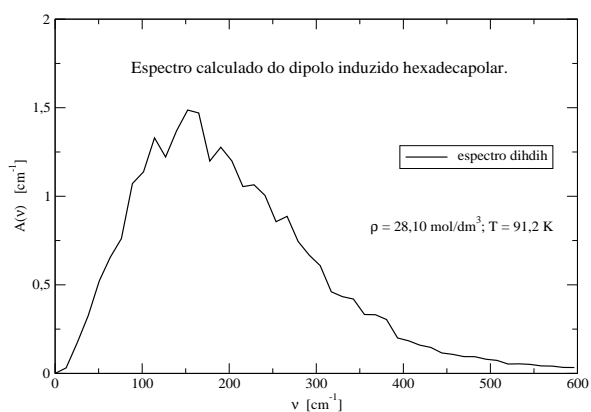


Figura 405: Espectro componente dihdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

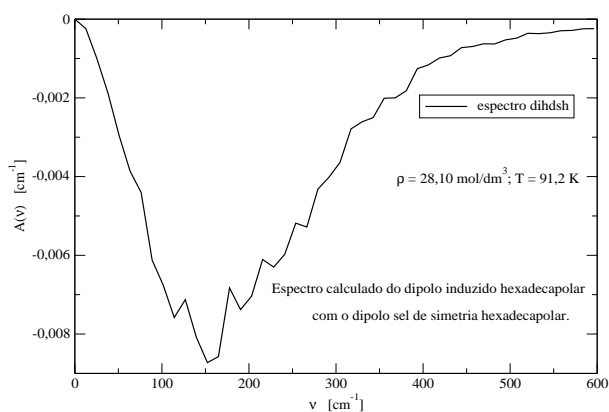


Figura 406: Espectro componente dihdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

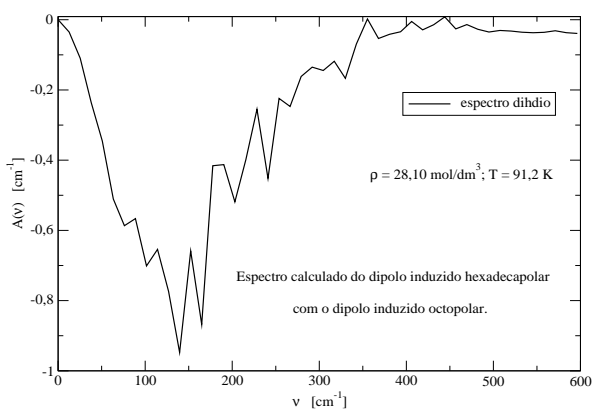


Figura 407: Espectro componente dihdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

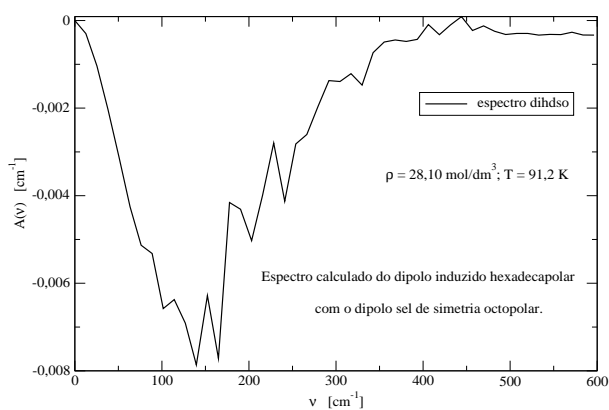


Figura 408: Espectro componente dihdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

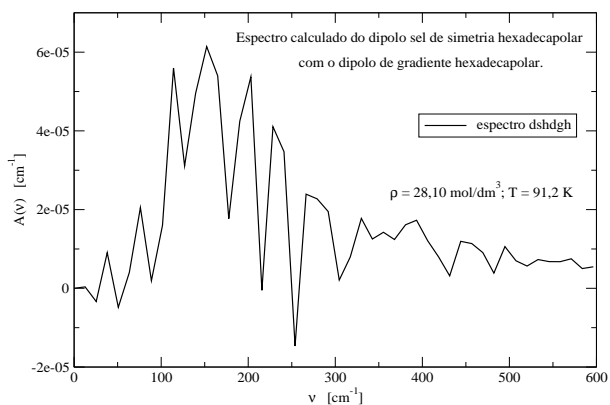


Figura 409: Espectro componente dshdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

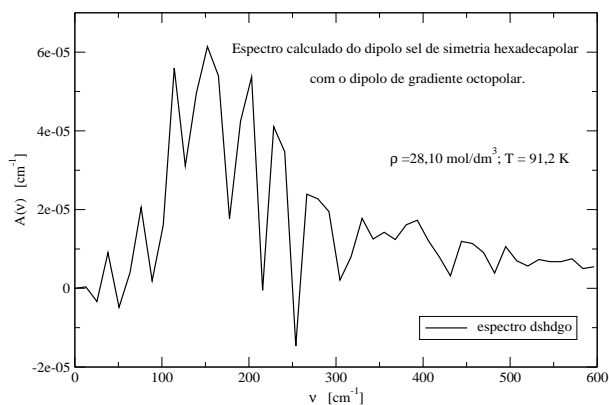


Figura 410: Espectro componente dshdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

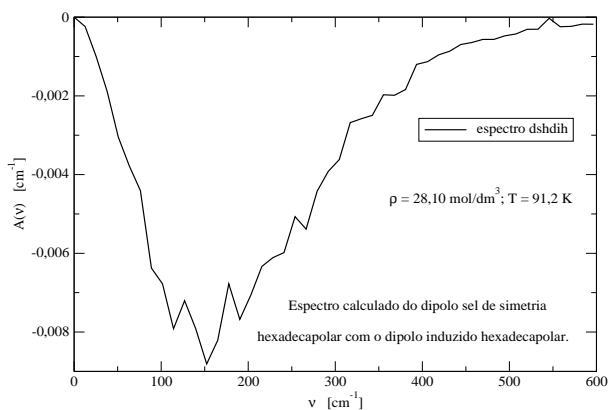


Figura 411: Espectro componente dshdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

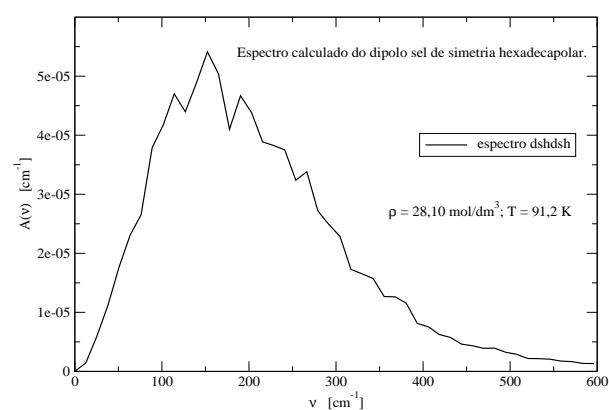


Figura 412: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

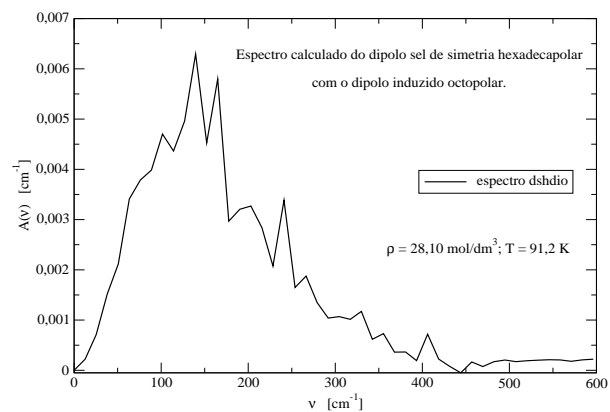


Figura 413: Espectro componente dshdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

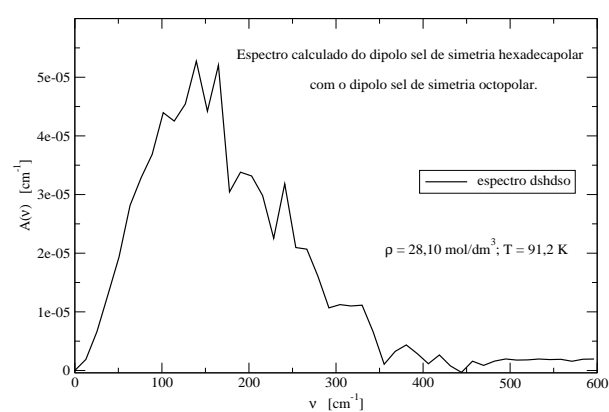


Figura 414: Espectro componente dshdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

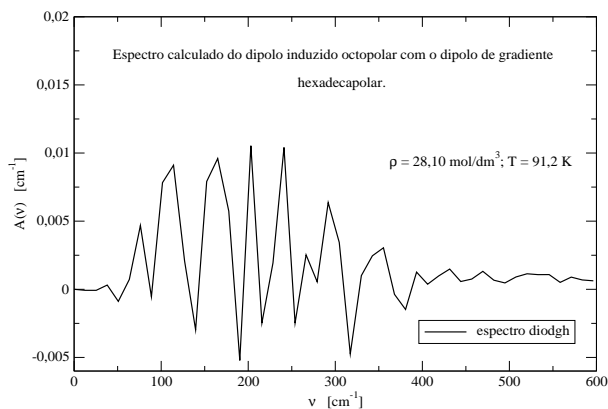


Figura 415: Espectro componente diodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

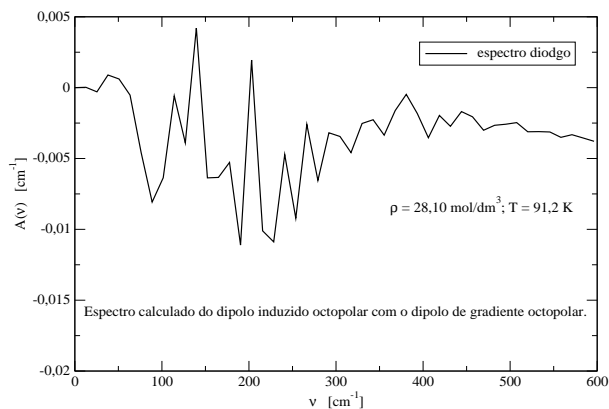


Figura 416: Espectro componente diodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

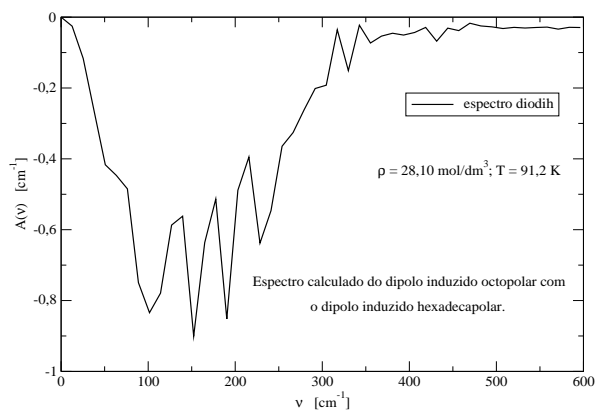


Figura 417: Espectro componente diodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

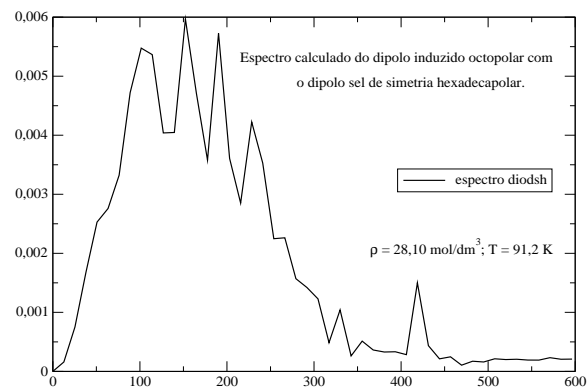


Figura 418: Espectro componente diodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

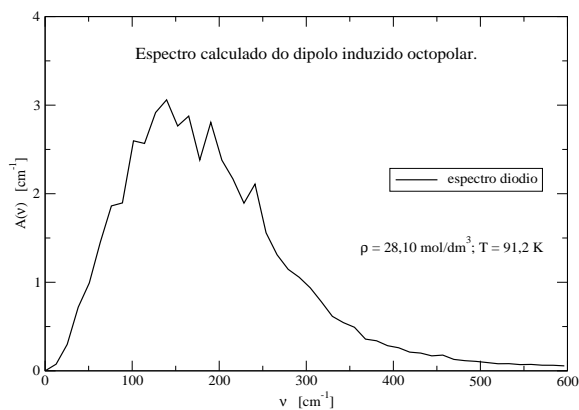


Figura 419: Espectro componente diodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

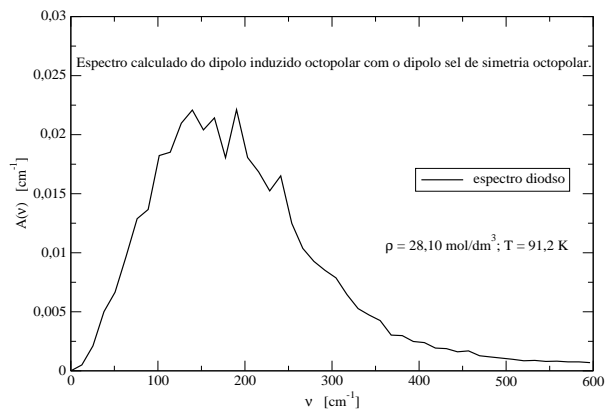


Figura 420: Espectro componente diodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

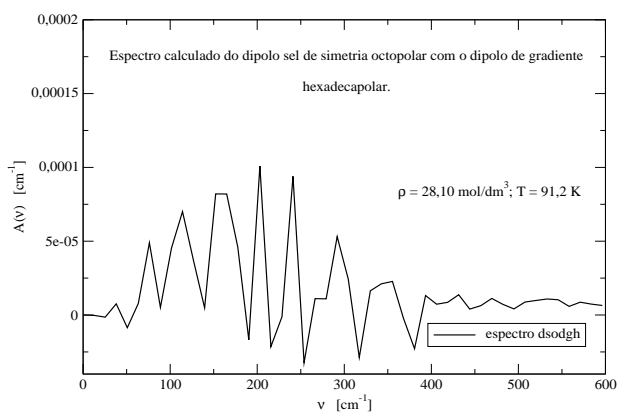


Figura 421: Espectro componente dsodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

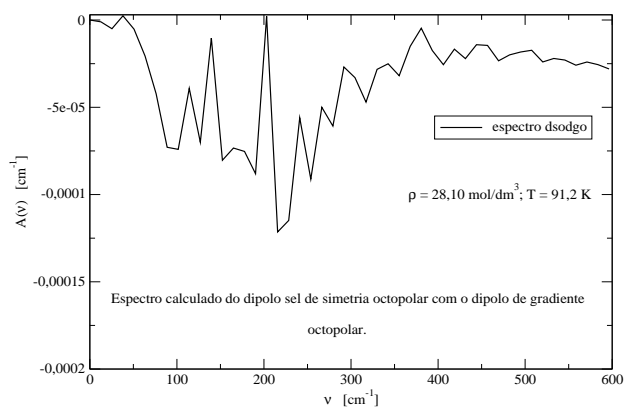


Figura 422: Espectro componente dsodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

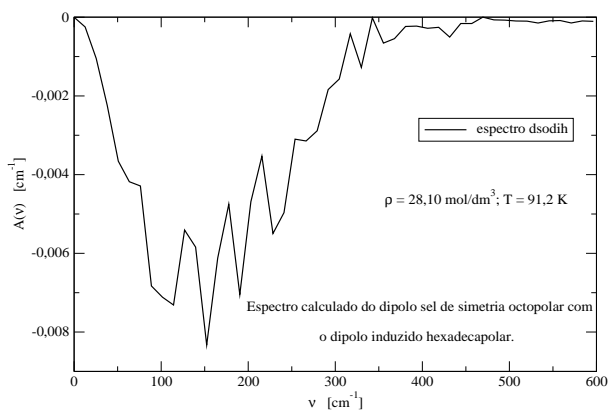


Figura 423: Espectro componente dsodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

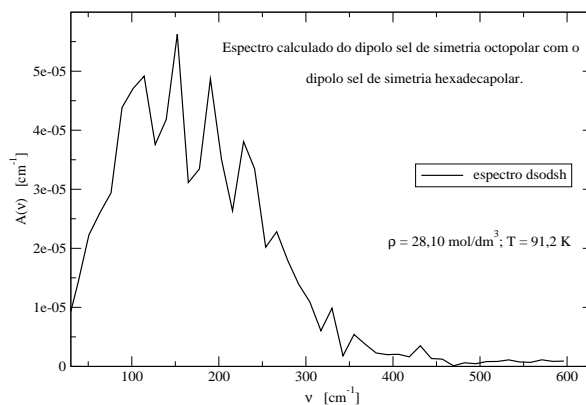


Figura 424: Espectro componente dsodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

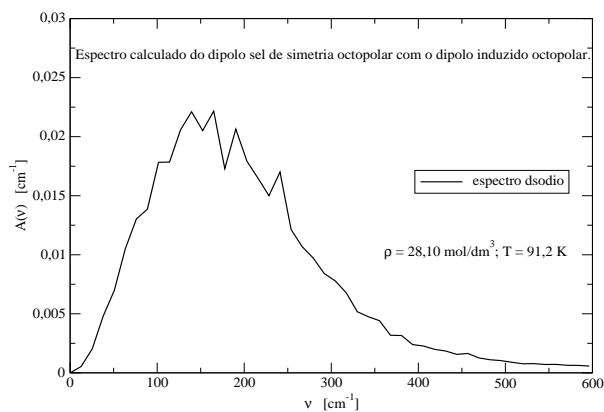


Figura 425: Espectro componente dsodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

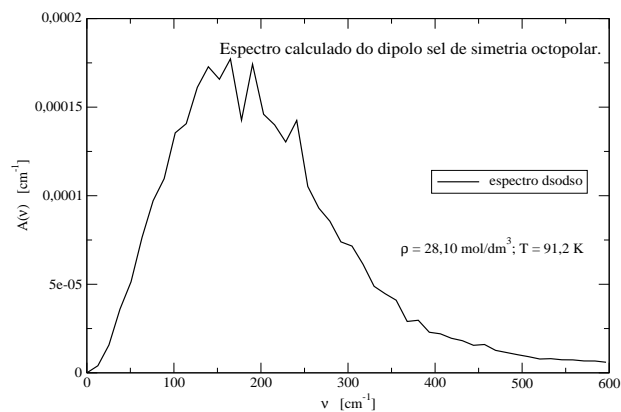


Figura 426: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

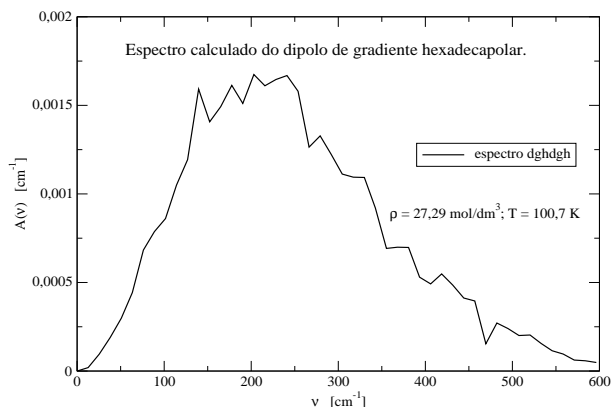


Figura 427: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

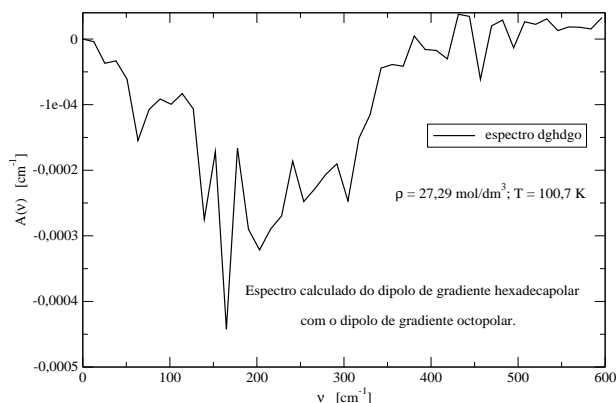


Figura 428: Espectro componente dghdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

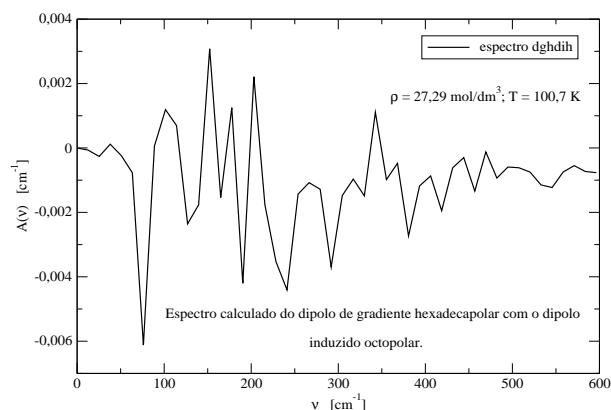


Figura 429: Espectro componente dghdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

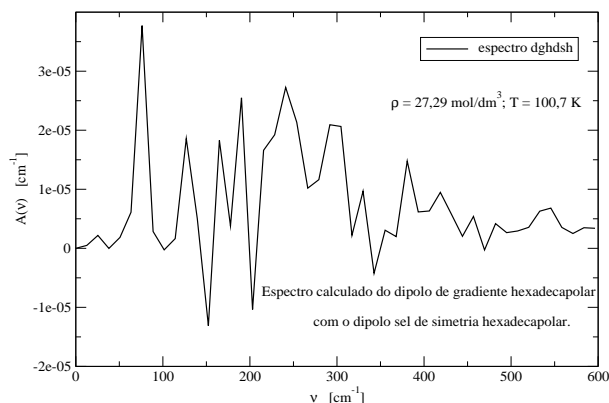


Figura 430: Espectro componente dghdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

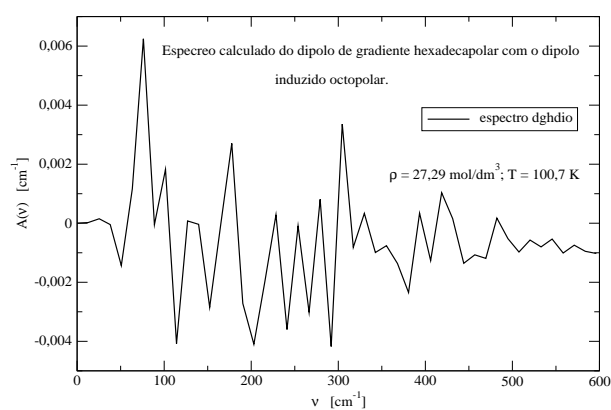


Figura 431: Espectro componente dghdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

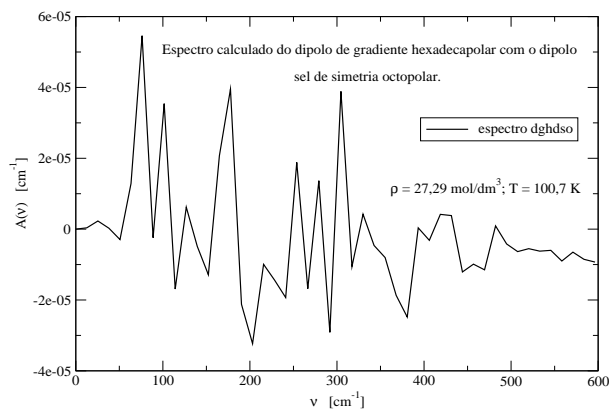


Figura 432: Espectro componente dghdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

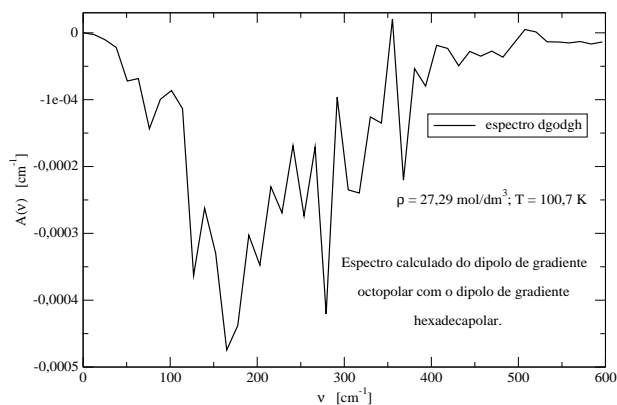


Figura 433: Espectro componente dgodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

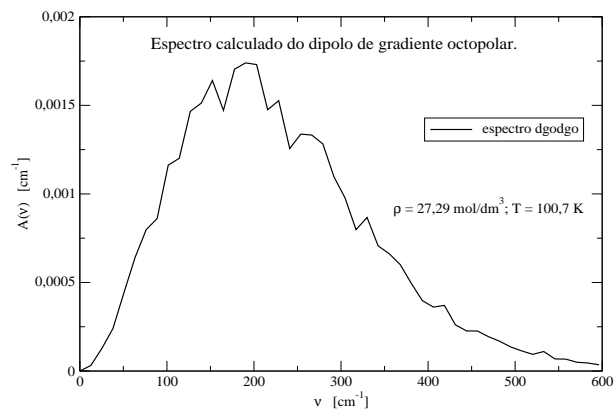


Figura 434: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

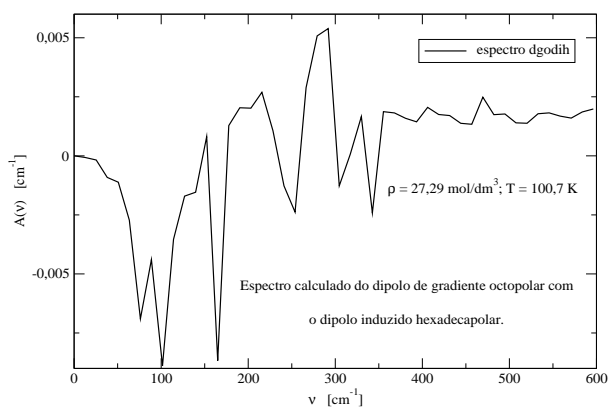


Figura 435: Espectro componente dgodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

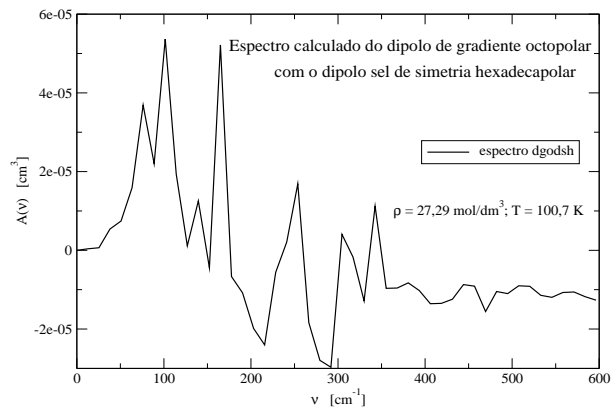


Figura 436: Espectro componente dgodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

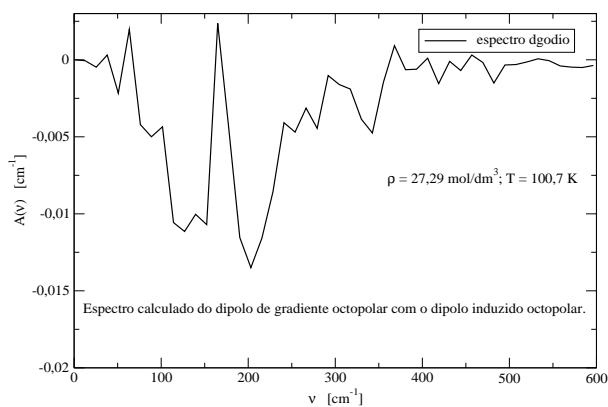


Figura 437: Espectro componente dgodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

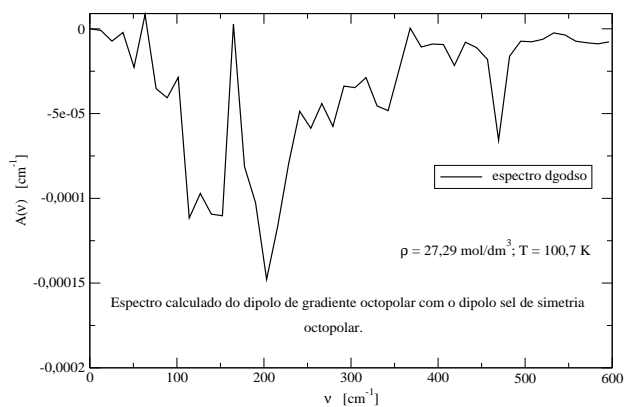


Figura 438: Espectro componente dgodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

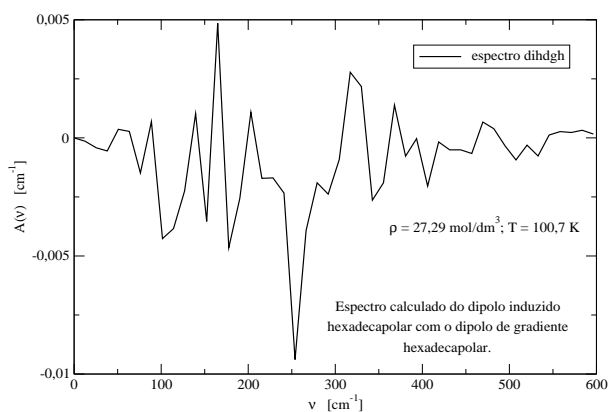


Figura 439: Espectro componente dihdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

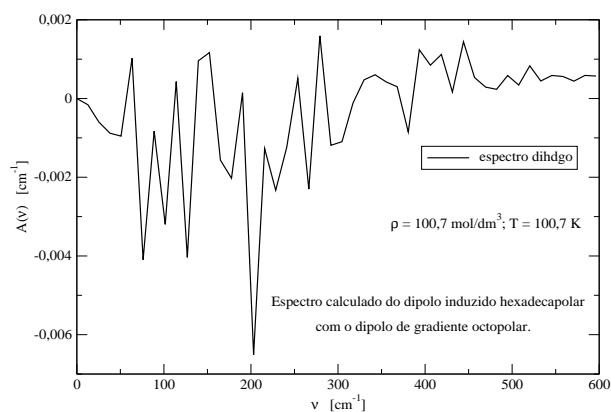


Figura 440: Espectro componente dihdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

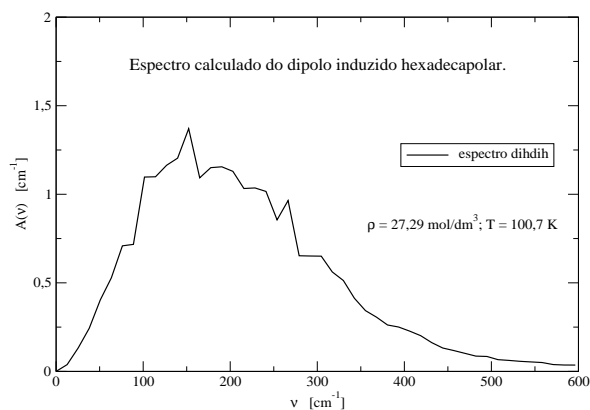


Figura 441: Espectro componente dihdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

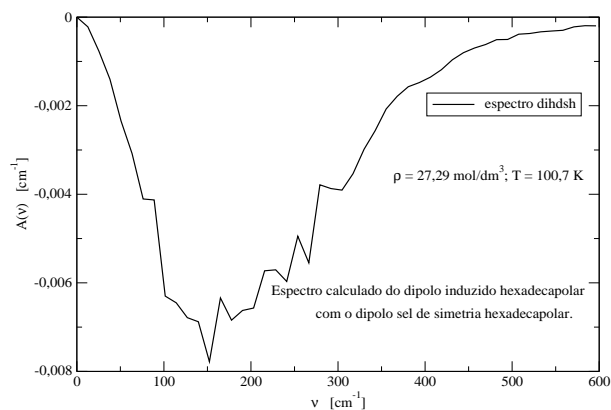


Figura 442: Espectro componente dihdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

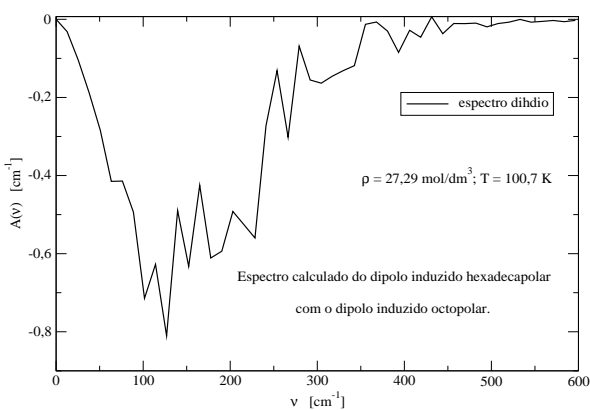


Figura 443: Espectro componente dihdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

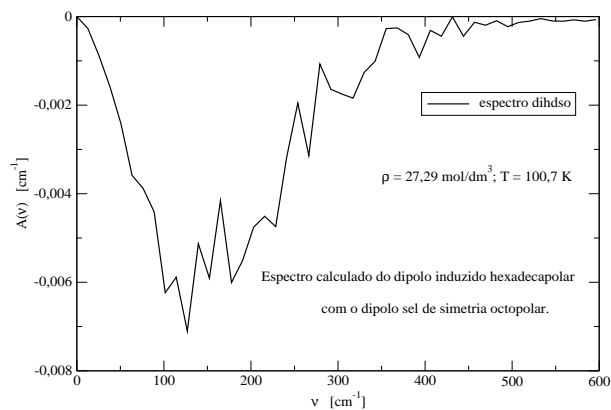


Figura 444: Espectro componente dihdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.



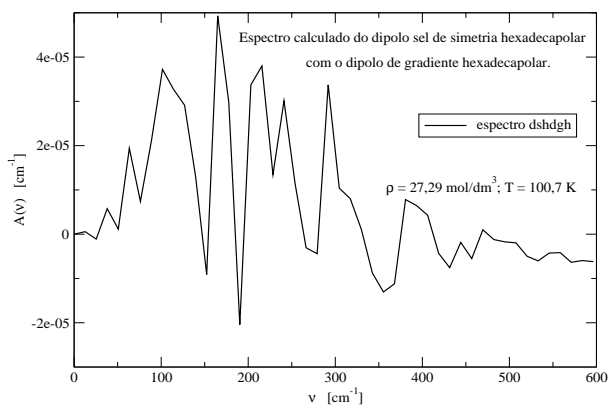


Figura 445: Espectro componente dshdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

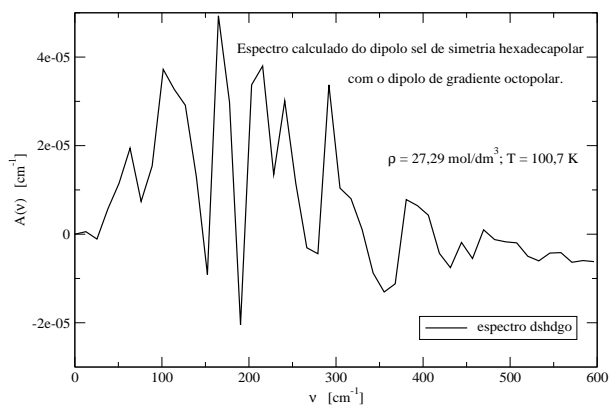


Figura 446: Espectro componente dshdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

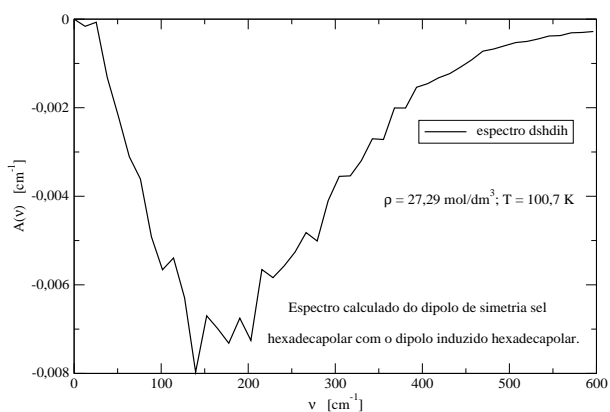


Figura 447: Espectro componente dshdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

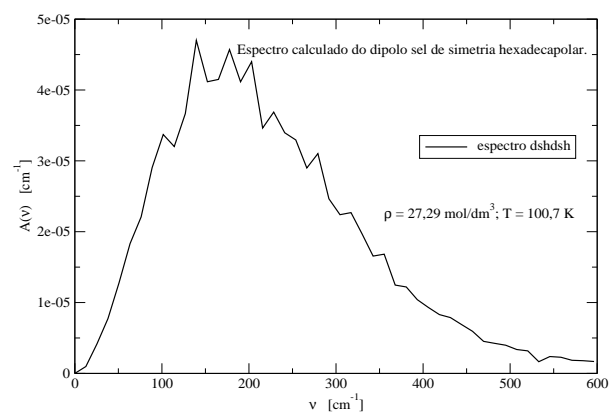


Figura 448: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

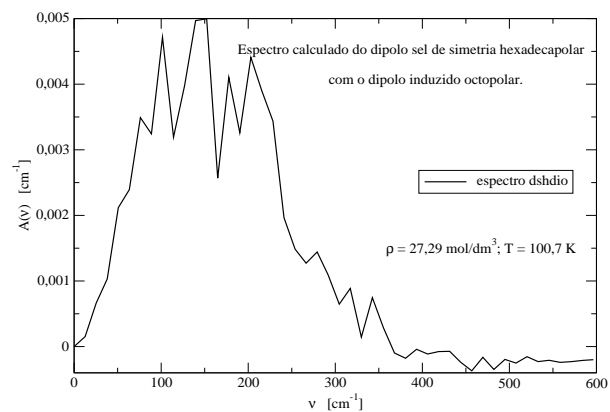


Figura 449: Espectro componente dshdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

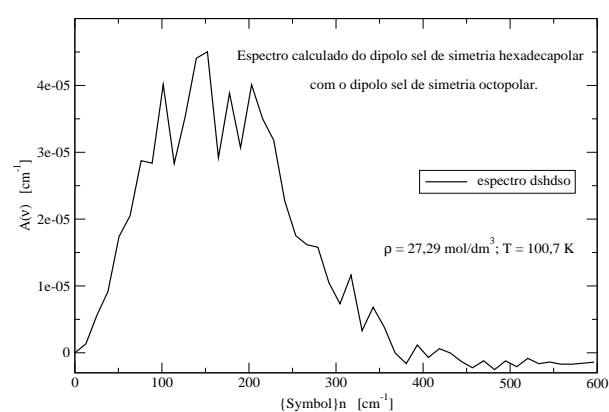


Figura 450: Espectro componente dshdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

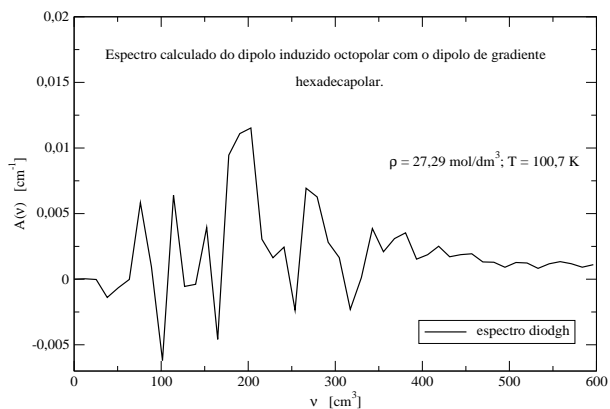


Figura 451: Espectro componente diodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

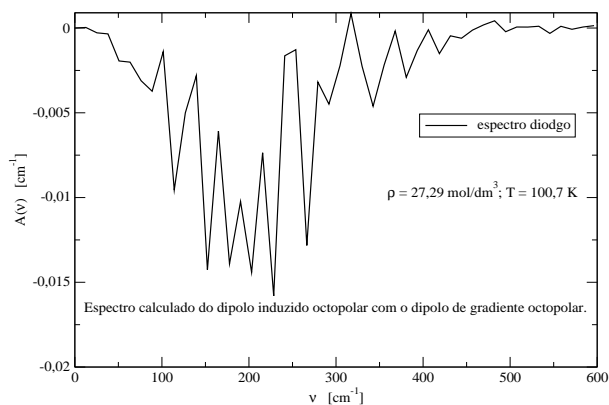


Figura 452: Espectro componente diodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

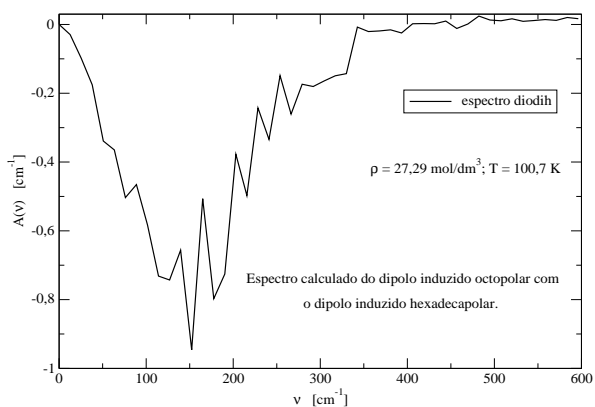


Figura 453: Espectro componente diodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

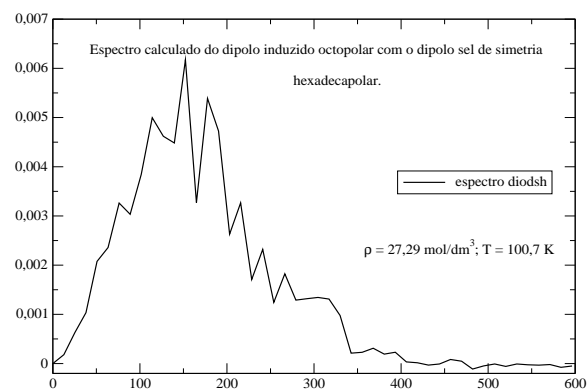


Figura 454: Espectro componente diodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

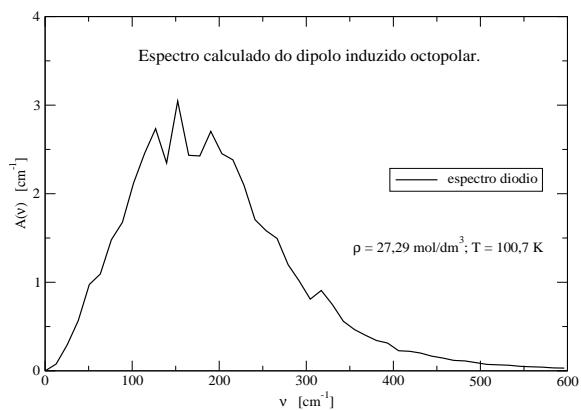


Figura 455: Espectro componente diodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

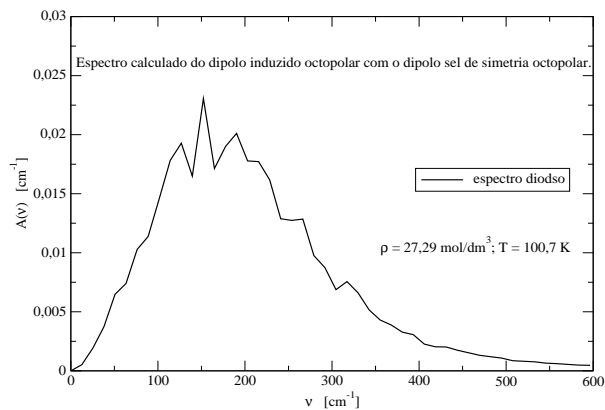


Figura 456: Espectro componente diodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

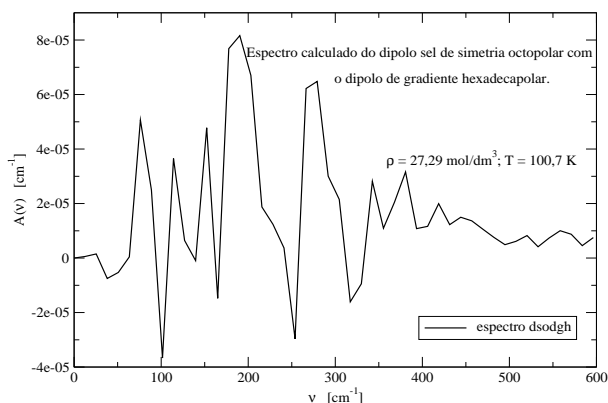


Figura 457: Espectro componente dsodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

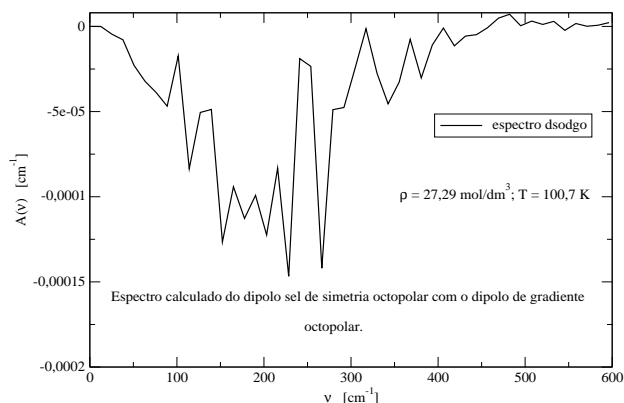


Figura 458: Espectro componente dsodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

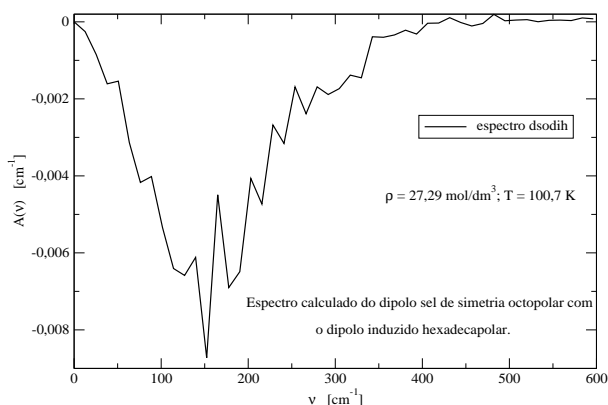


Figura 459: Espectro componente dsodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

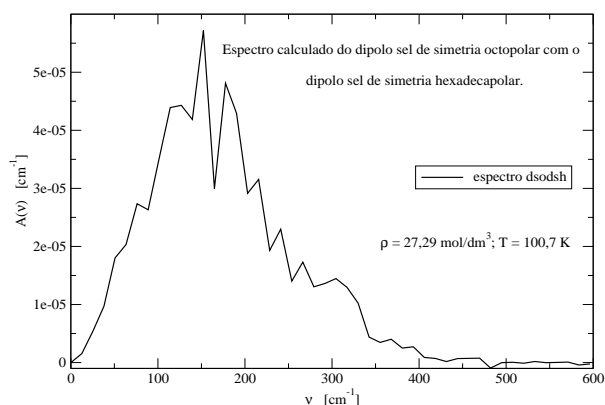


Figura 460: Espectro componente dsodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

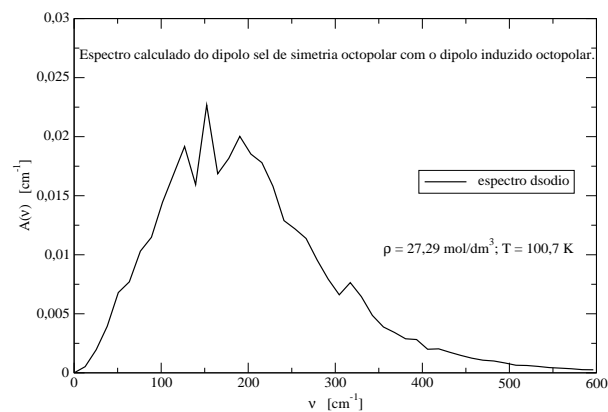


Figura 461: Espectro componente dsodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

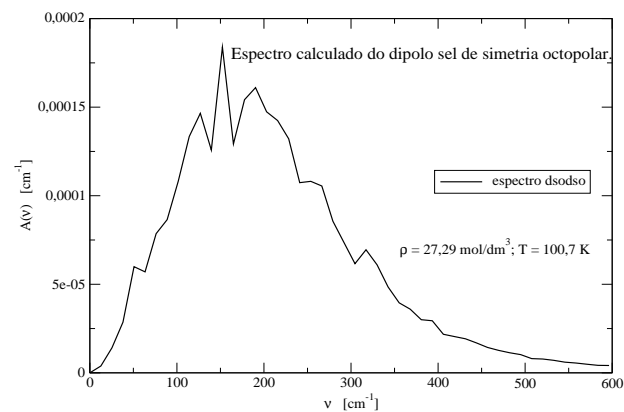


Figura 462: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

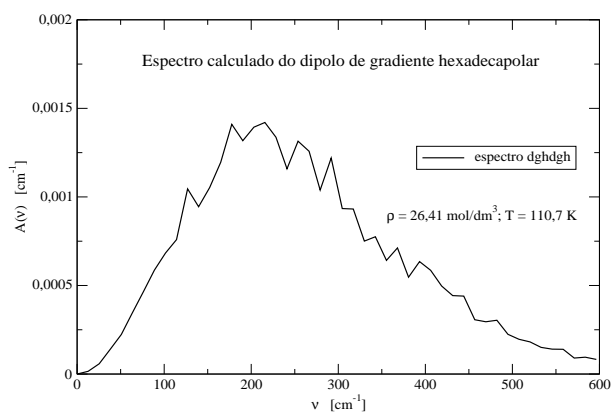


Figura 463: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

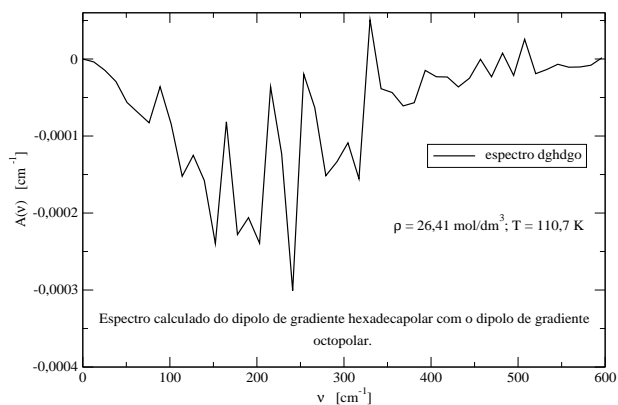


Figura 464: Espectro componente dghdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

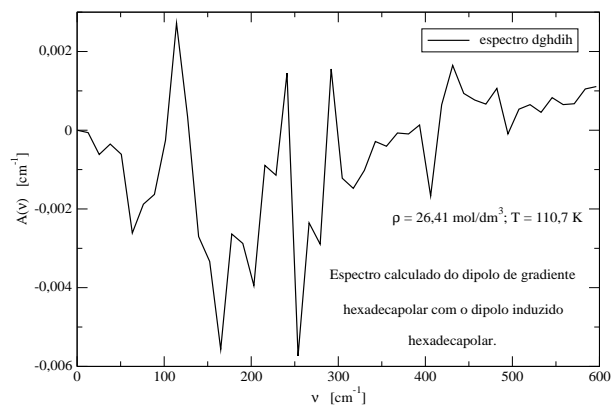


Figura 465: Espectro componente dghdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

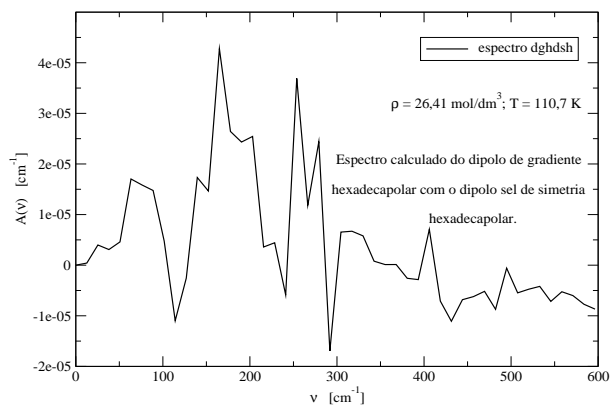


Figura 466: Espectro componente dghdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

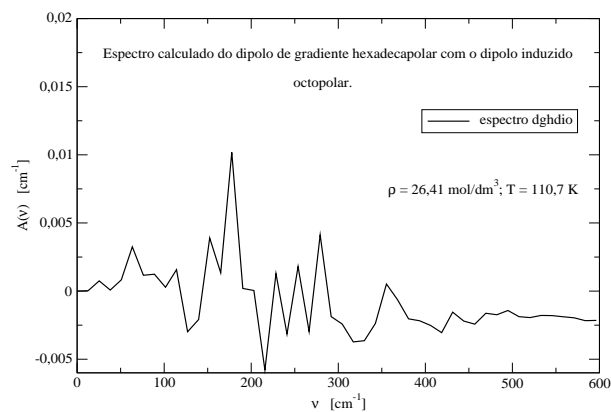


Figura 467: Espectro componente dghdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

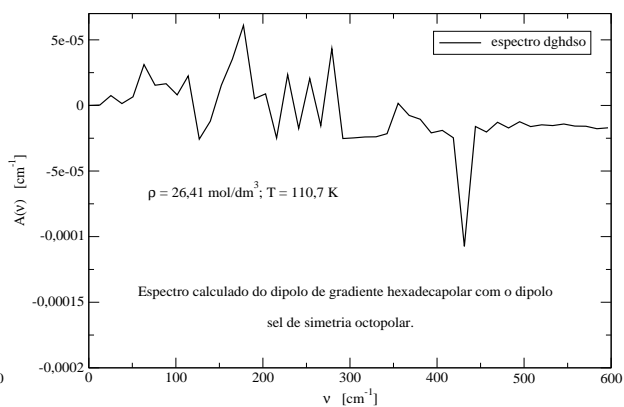


Figura 468: Espectro componente dghdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

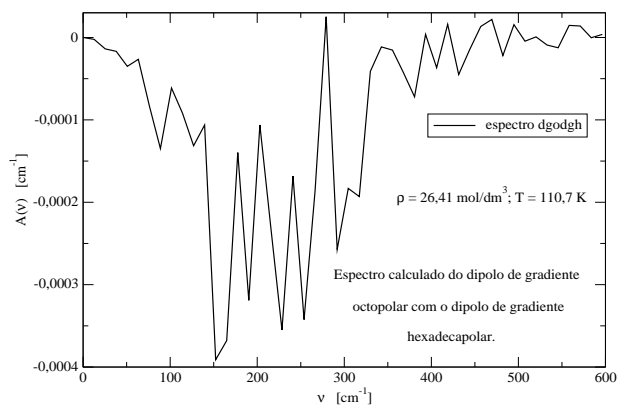


Figura 469: Espectro componente dgdogh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

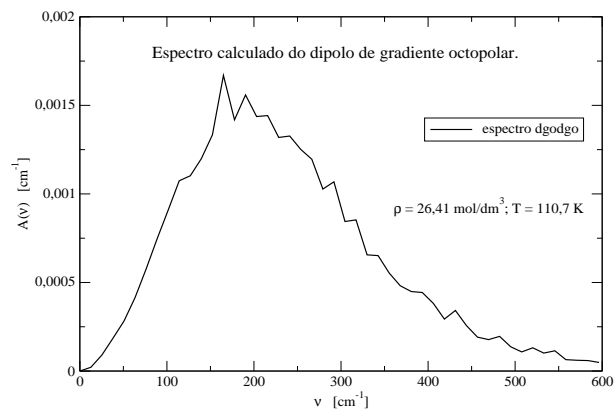


Figura 470: Espectro componente dgdogo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

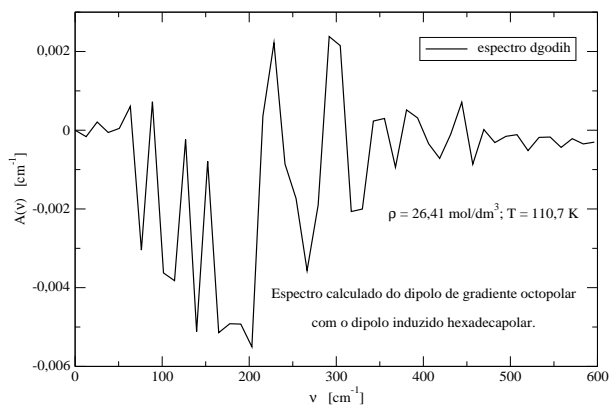


Figura 471: Espectro componente dgdodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

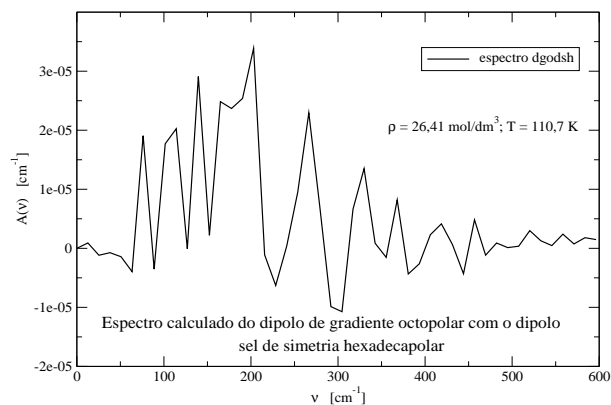


Figura 472: Espectro componente dgdodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

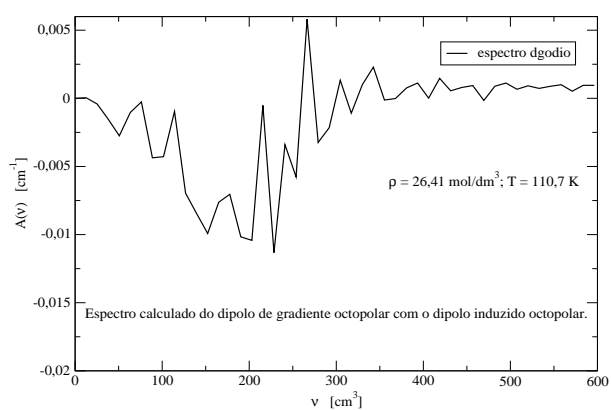


Figura 473: Espectro componente dgdodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

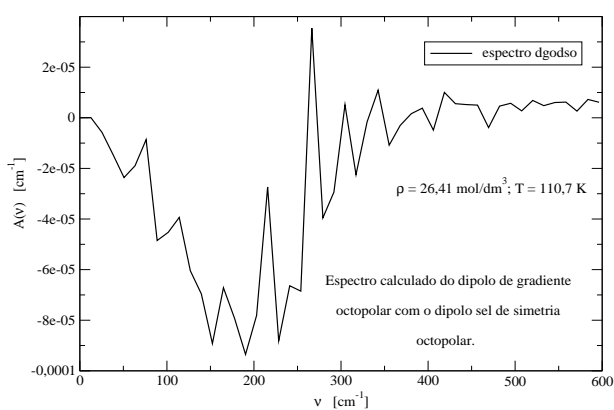


Figura 474: Espectro componente dgdodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

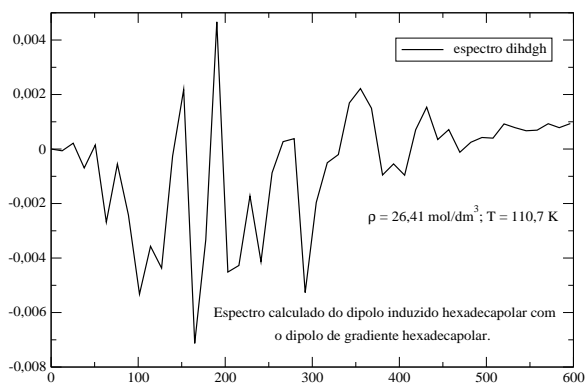


Figura 475: Espectro componente dihdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

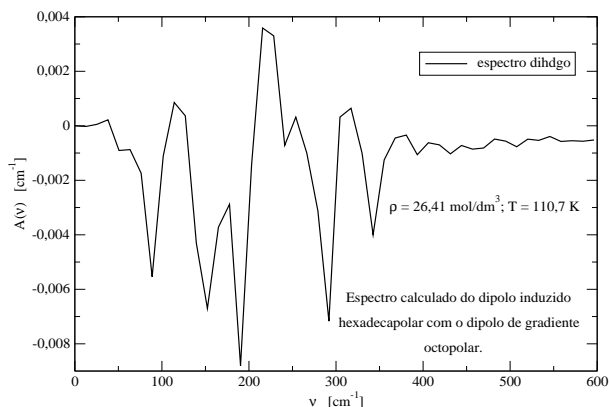


Figura 476: Espectro componente dihdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

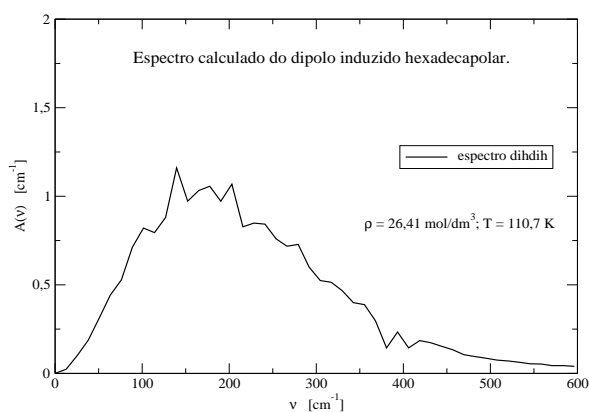


Figura 477: Espectro componente dihdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

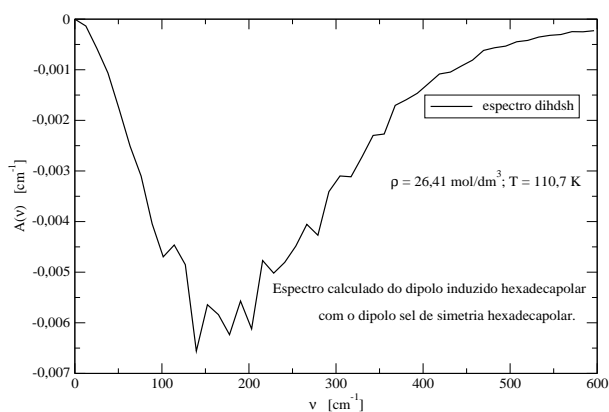


Figura 478: Espectro componente dihdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

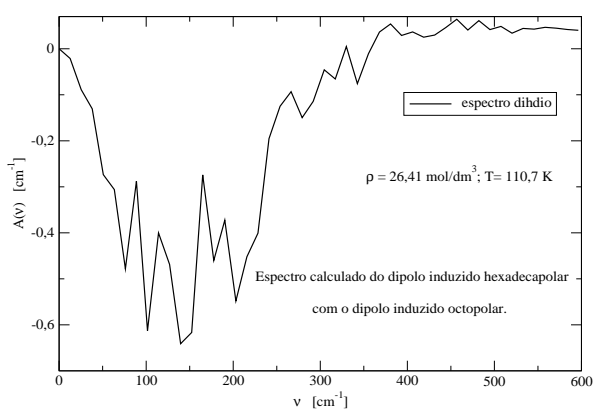


Figura 479: Espectro componente dihdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

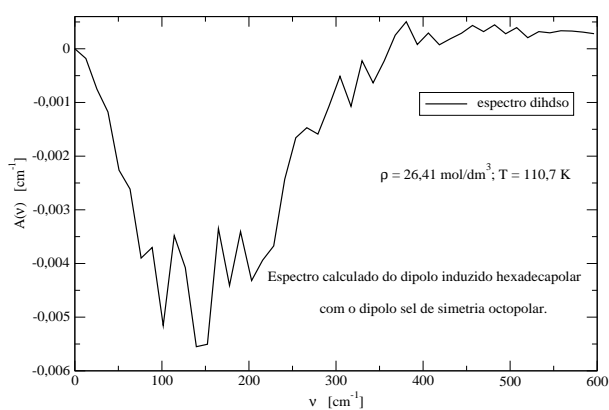


Figura 480: Espectro componente dihdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

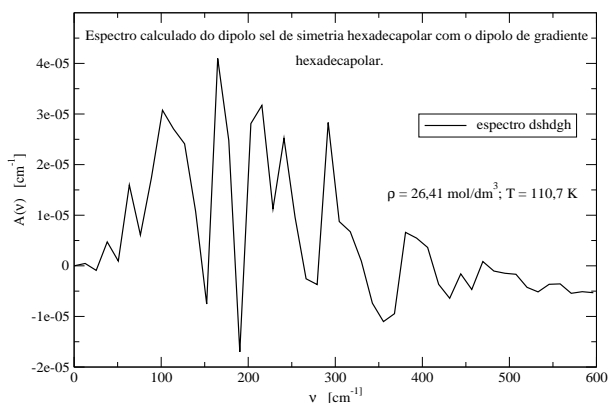


Figura 481: Espectro componente dshdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

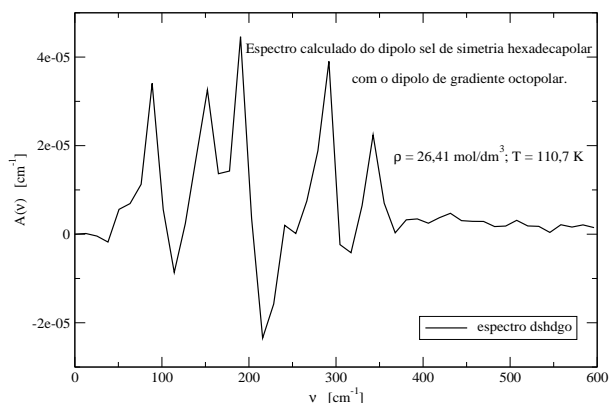


Figura 482: Espectro componente dshdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

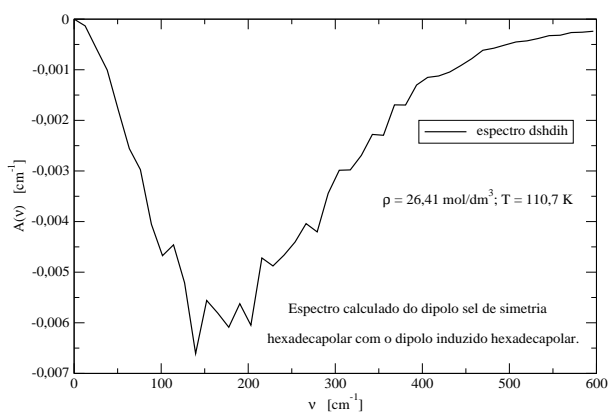


Figura 483: Espectro componente dshdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

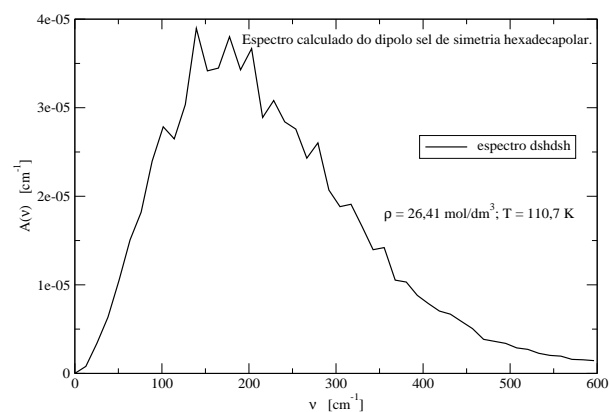


Figura 484: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

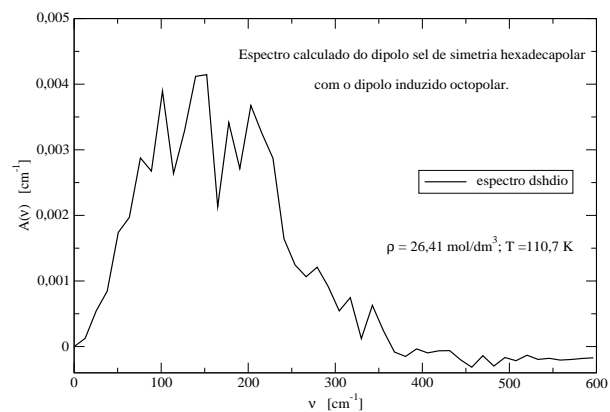


Figura 485: Espectro componente dshdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

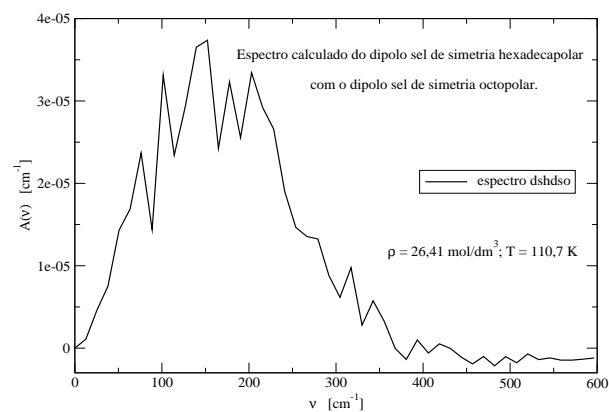


Figura 486: Espectro componente dshdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

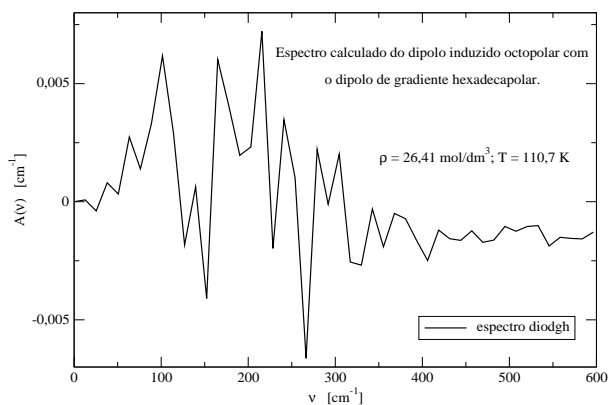


Figura 487: Espectro componente diodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

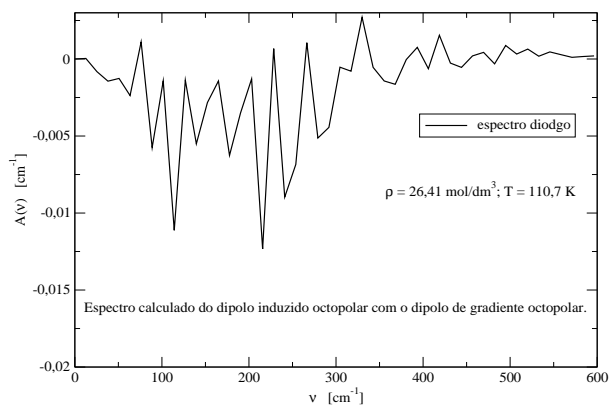


Figura 488: Espectro componente diodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

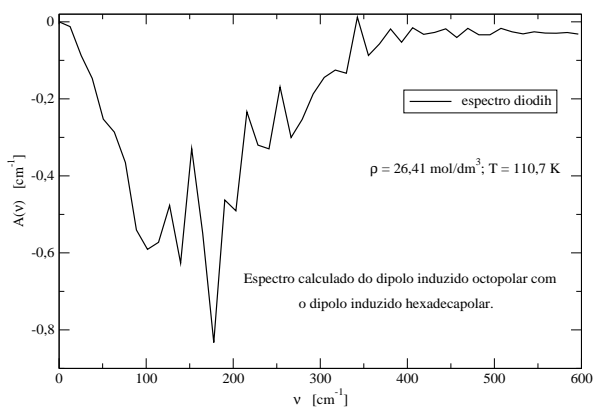


Figura 489: Espectro componente diodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

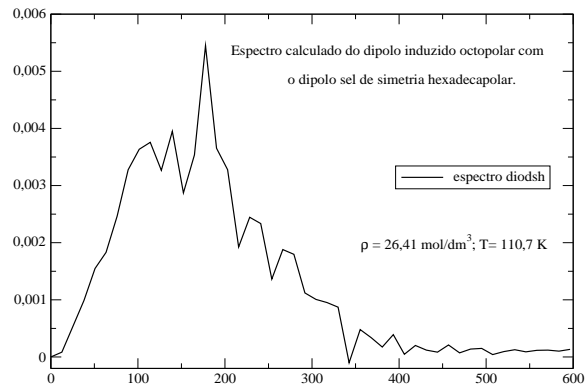


Figura 490: Espectro componente diodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

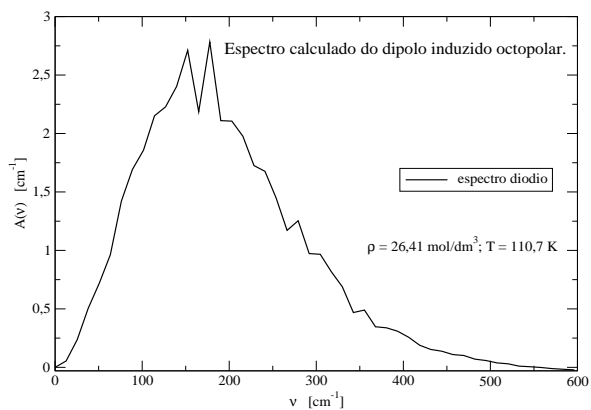


Figura 491: Espectro componente diodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

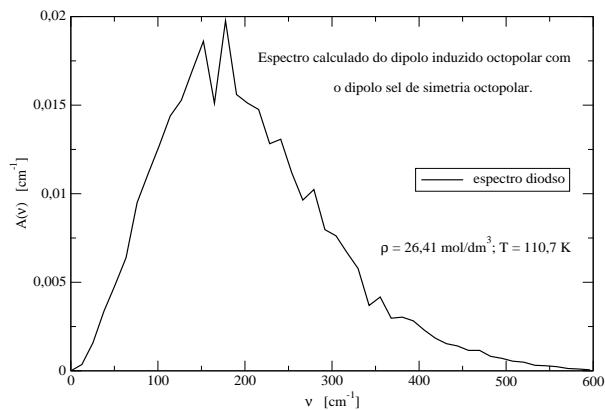


Figura 492: Espectro componente diodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.



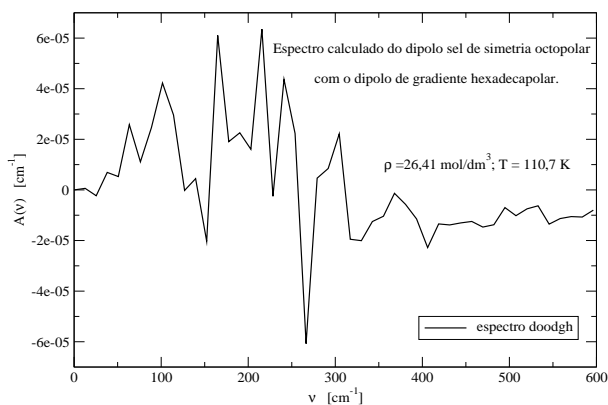


Figura 493: Espectro componente dsodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

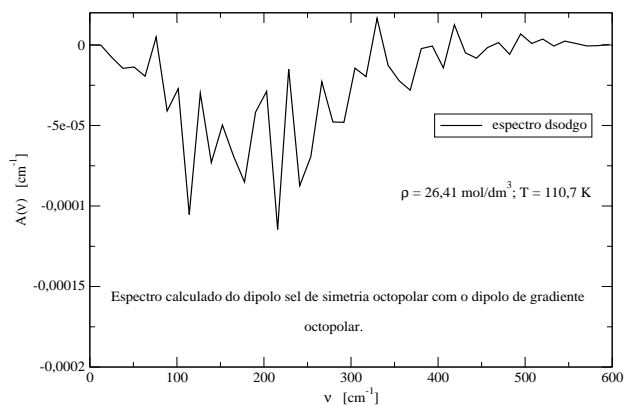


Figura 494: Espectro componente dsodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

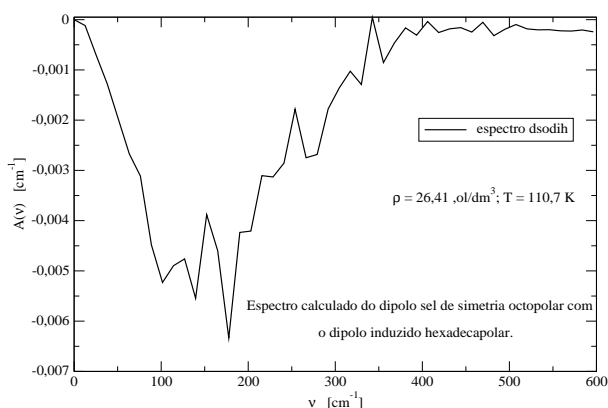


Figura 495: Espectro componente dsodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

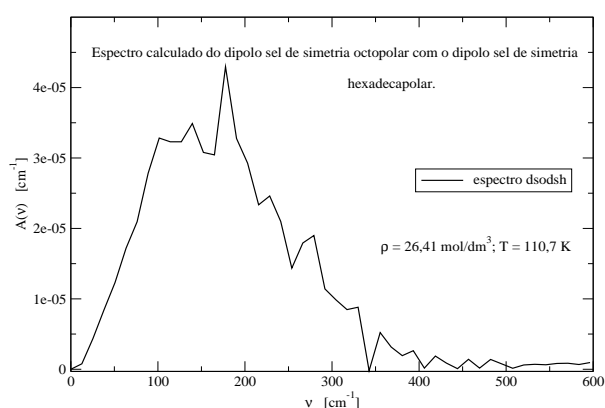


Figura 496: Espectro componente dsodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

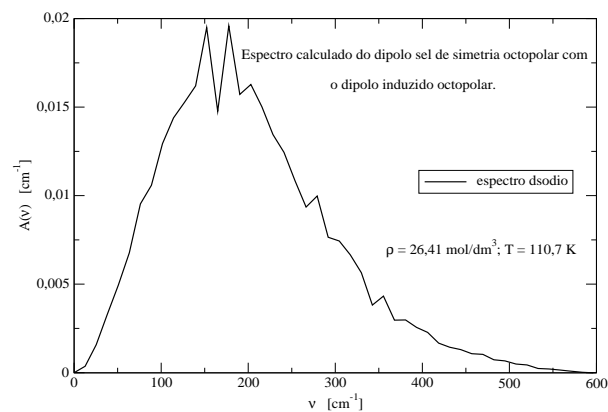


Figura 497: Espectro componente dsodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

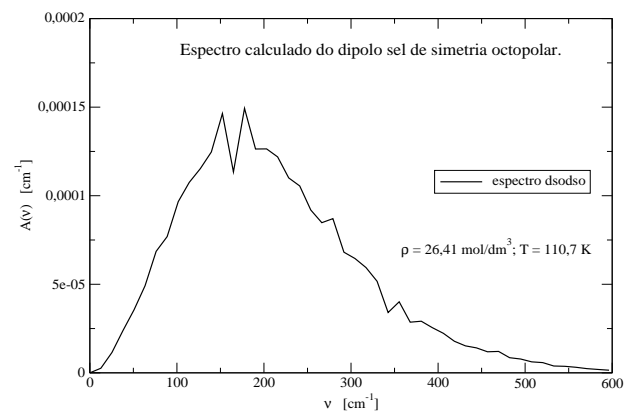


Figura 498: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

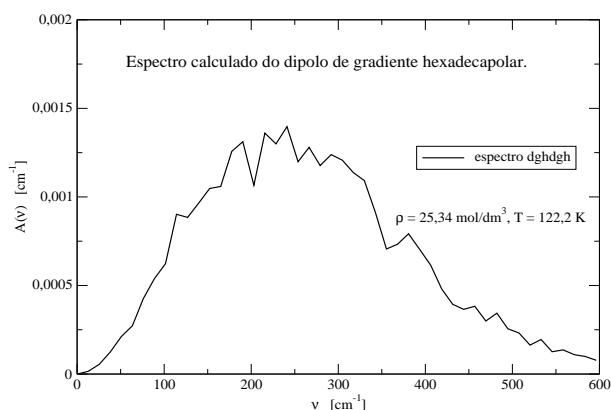


Figura 499: Espectro componente dghdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

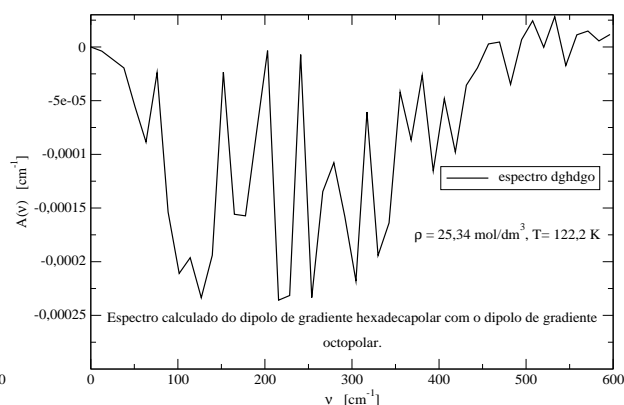


Figura 500: Espectro componente dghdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

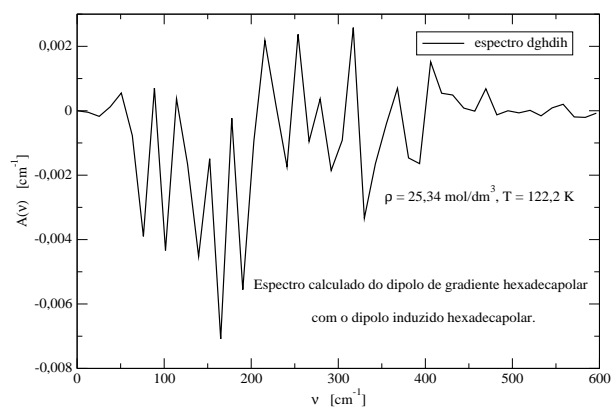


Figura 501: Espectro componente dghdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

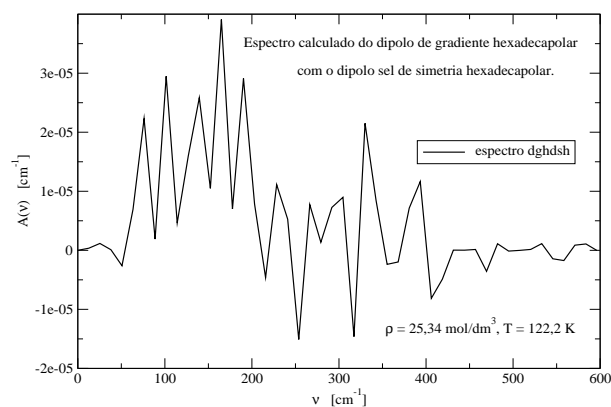


Figura 502: Espectro componente dghdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

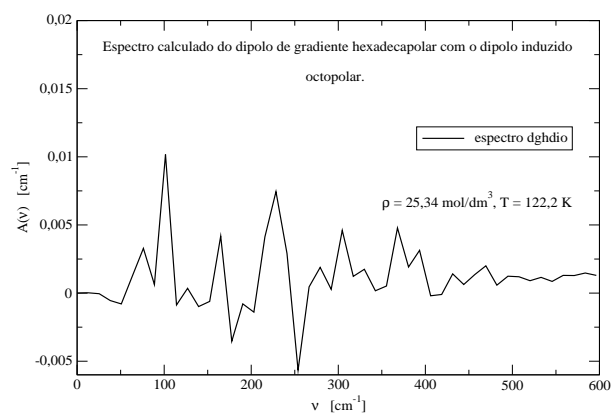


Figura 503: Espectro componente dghdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

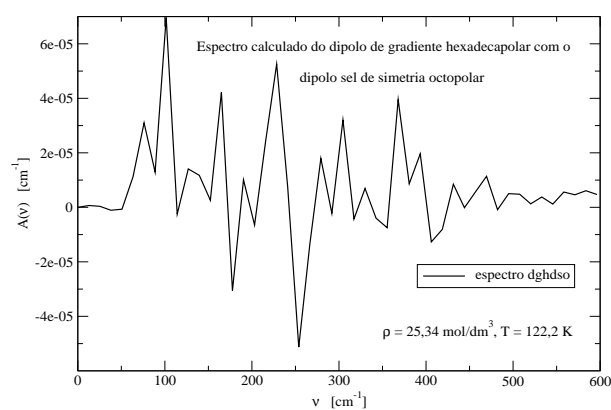


Figura 504: Espectro componente dghdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

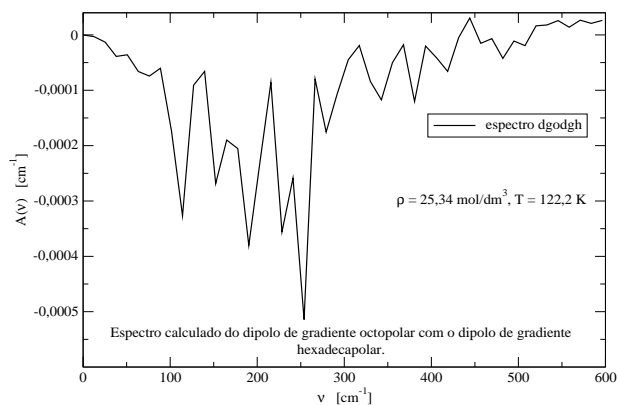


Figura 505: Espectro componente dgodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

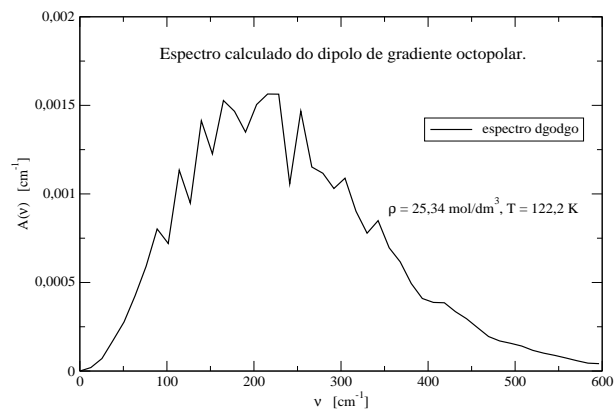


Figura 506: Espectro componente dgodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

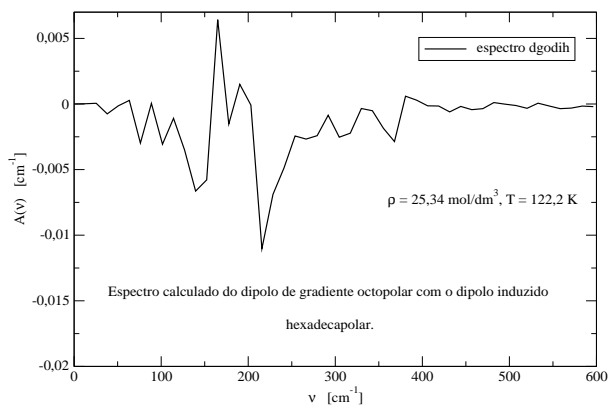


Figura 507: Espectro componente dgodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

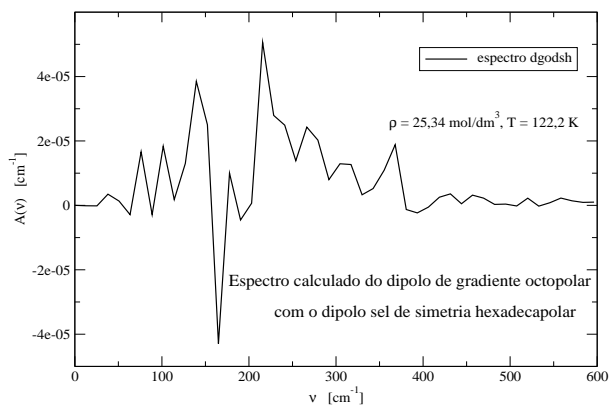


Figura 508: Espectro componente dgodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

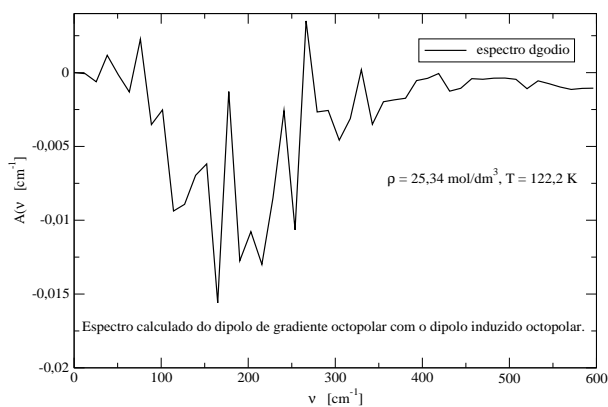


Figura 509: Espectro componente dgodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

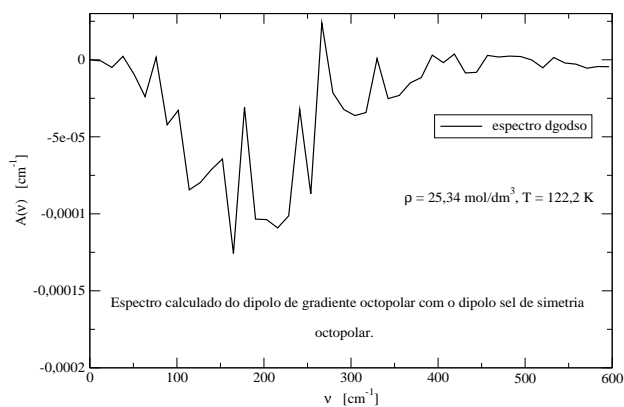


Figura 510: Espectro componente dgodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

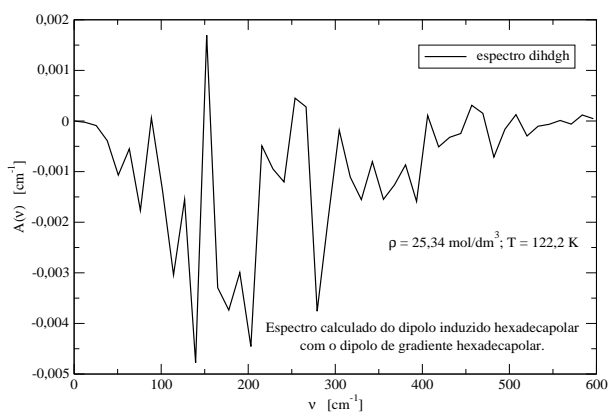


Figura 511: Espectro componente dihdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

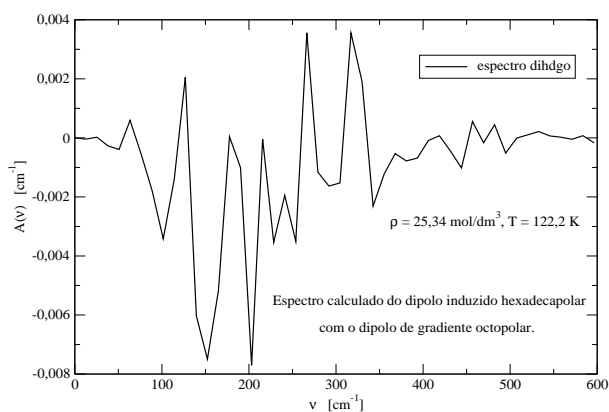


Figura 512: Espectro componente dihdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

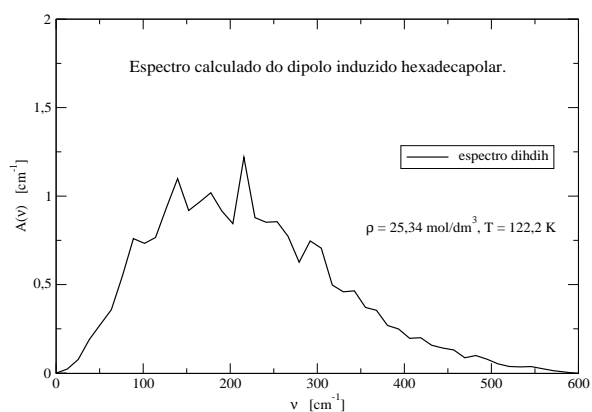


Figura 513: Espectro componente dihdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

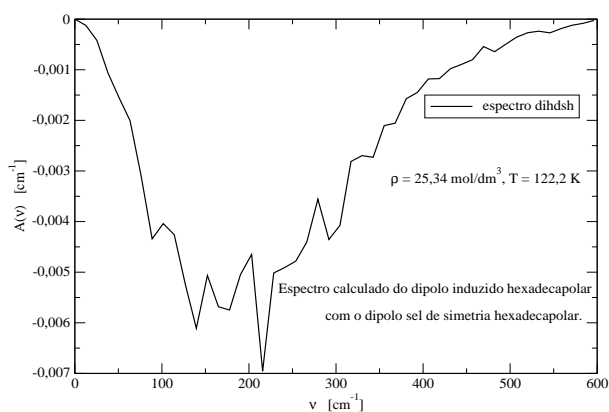


Figura 514: Espectro componente dihdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

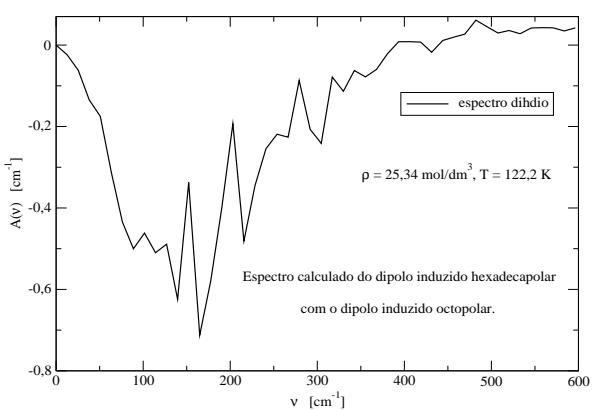


Figura 515: Espectro componente dihdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

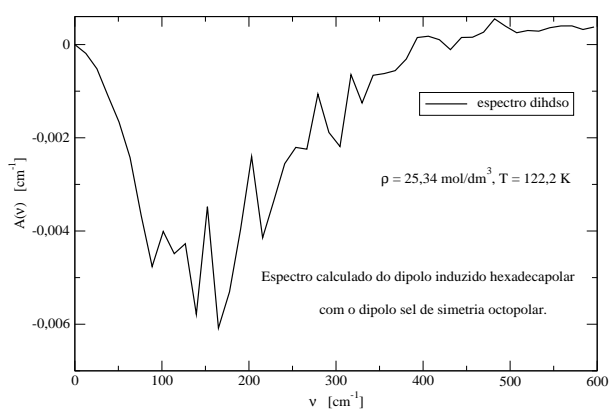


Figura 516: Espectro componente dihdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

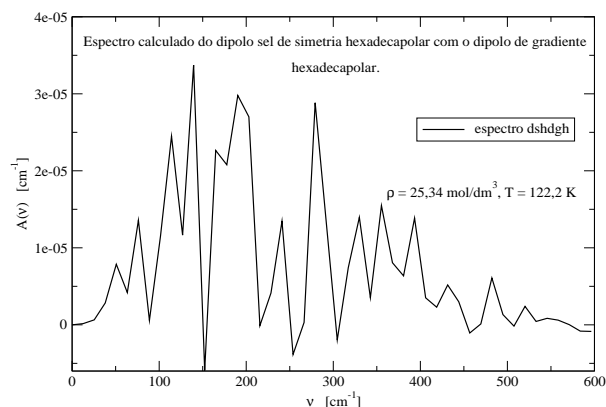


Figura 517: Espectro componente dshdgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

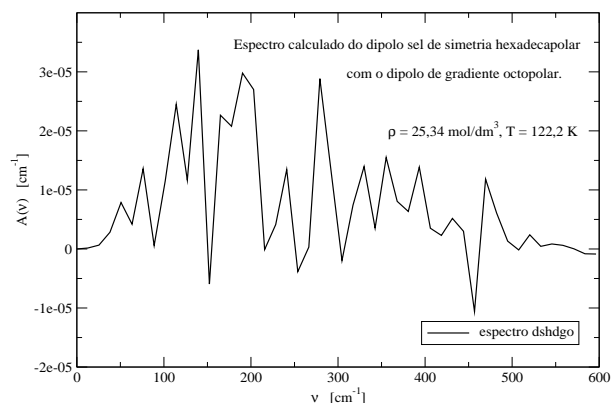


Figura 518: Espectro componente dshdgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

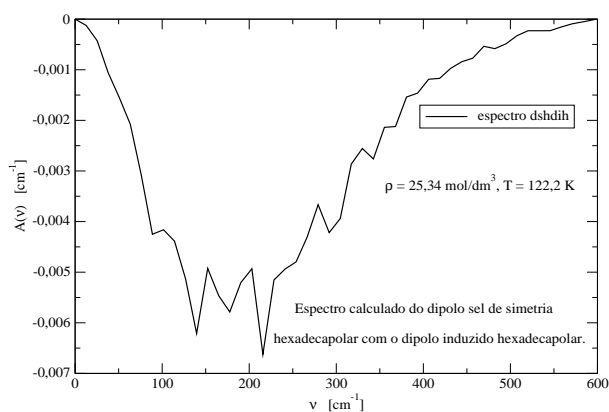


Figura 519: Espectro componente dshdih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

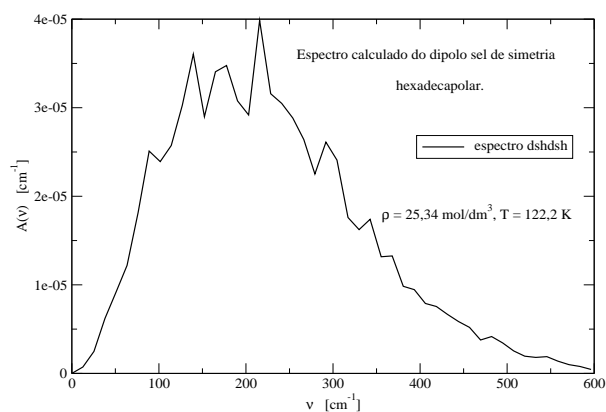


Figura 520: Espectro componente dshdsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

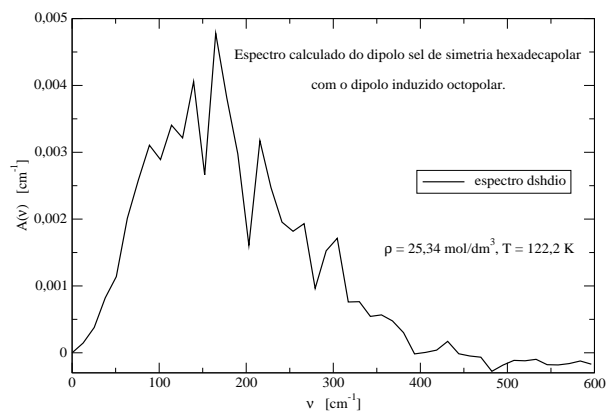


Figura 521: Espectro componente dshdio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

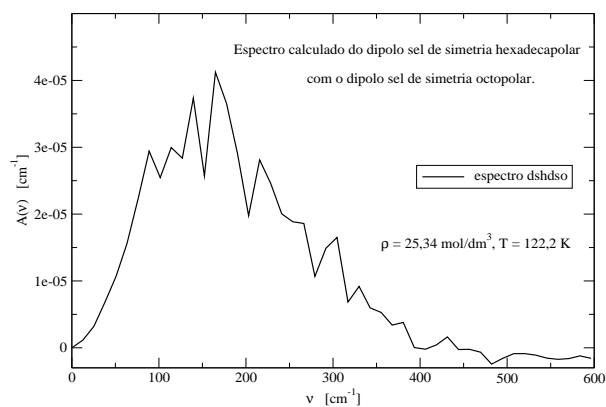


Figura 522: Espectro componente dshdso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

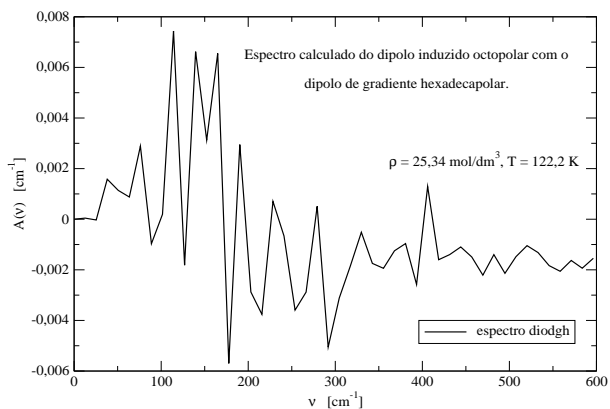


Figura 523: Espectro componente diodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

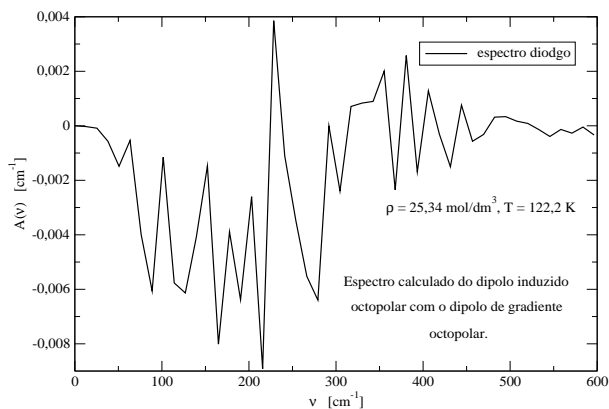


Figura 524: Espectro componente diodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

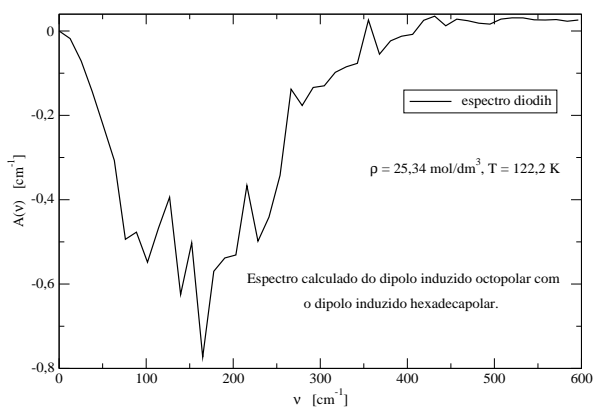


Figura 525: Espectro componente diodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

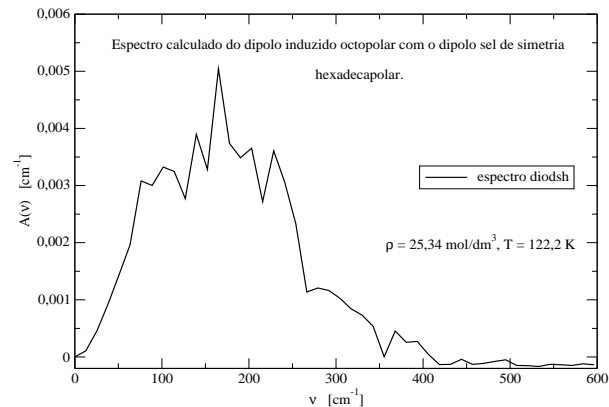


Figura 526: Espectro componente diodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

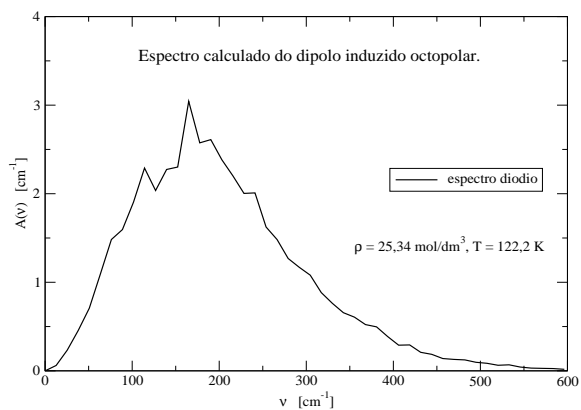


Figura 527: Espectro componente diodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

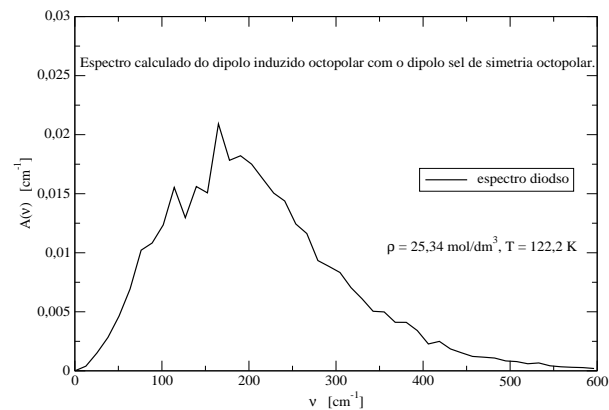


Figura 528: Espectro componente diodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

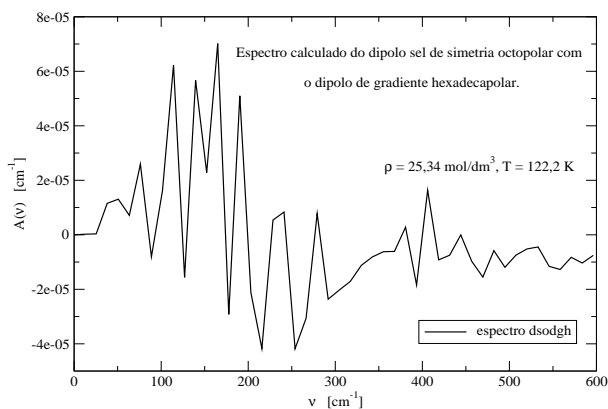


Figura 529: Espectro componente dsodgh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

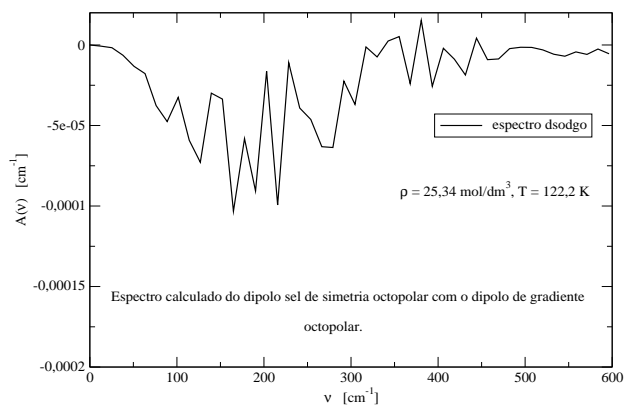


Figura 530: Espectro componente dsodgo da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

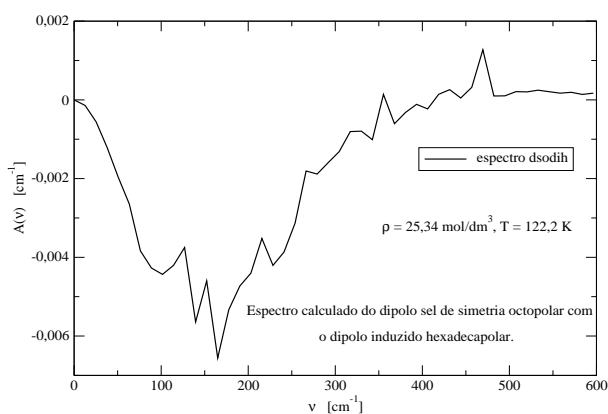


Figura 531: Espectro componente dsodih da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

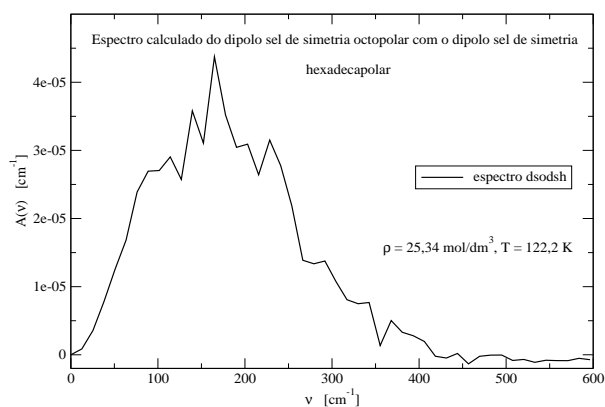


Figura 532: Espectro componente dsodsh da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

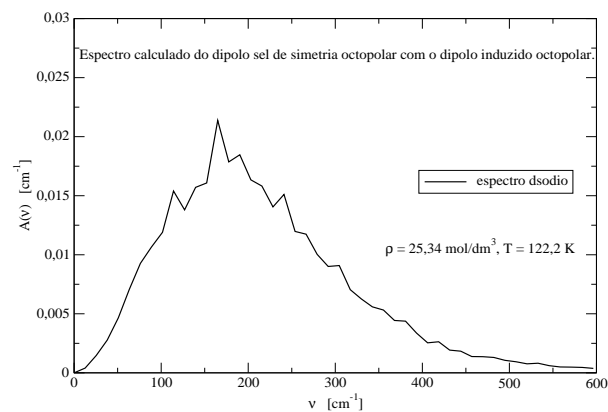


Figura 533: Espectro componente dsodio da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

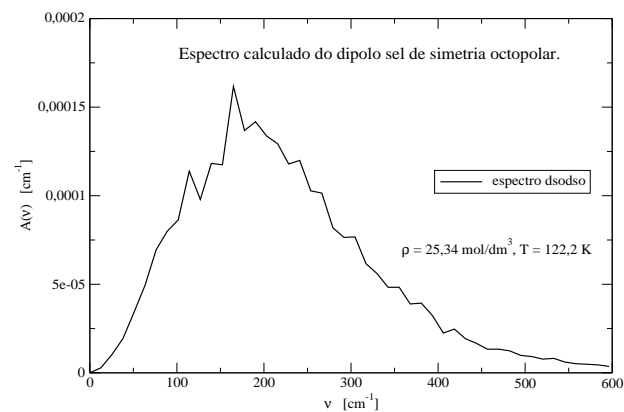


Figura 534: Espectro componente dsodso da absorção total  $A(\tilde{\nu})$  no IVL.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)