

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Alberto Seleto de Souza

Relatório de Iniciação Científica, do Programa PIBIC orientada pelo(a) Dr(a). Patrícia Regina Pereira Barreto.

URL do documento original: <http://urlib.net/xx/yy>

INPE São José dos Campos 2024

PUBLICADO POR:

Bolsista: Alberto Seleto de Souza Celular: (19) 98238-3560 E-mail: albertoseleto@usp.br Orientadora: Dr(a). Patrícia Regina Pereira Barreto Celular: (12) 99717-0993 E-mail: prpbarreto@gmail.com Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE Gabinete do Diretor (GB) Serviço de Informação e Documentação (SID) Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970 São José dos Campos - SP - Brasil Tel.:(012) 3945-6923/6921 Fax: (012) 3945-6919 E-mail: pubtc@sid.inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE) Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Alberto Seleto de Souza

Relatório de Iniciação Científica, do Programa PIBIC orientada pelo(a) Dr(a). Patrícia Regina Pereira Barreto.

URL do documento original: <http://urlib.net/xx/yy>

INPE São José dos Campos 2024 Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sobrenome, Nomes.

Cutter DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL / Alberto Seleto de Souza . – São José dos Campos : INPE, 2024. xv + 36 p. ; ()

> Trabalho de Iniciação Científica () – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, AAAA. Patrícia Regina Pereira Barreto : .

1.

 $\mathrm{CDU}\ 000.000$



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Informar aqui sobre marca registrada (a modificação desta linha deve ser feita no arquivo publicacao.tex).

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade de São Paulo e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, por me darem a oportunidade de realizar esse trabalho por mais um ano.

Ao CNPQ por fomentá-lo por meio do PIBIC.

À minha orientadora, Dr Patrícia Regina Pereira Barreto, por ter me dado todo o apoio e auxílio necessário ao longo da realização desse.

À minha família por dar todo o suporte aos meus estudos.

RESUMO

Esse trabalho foi iniciado em agosto de 2020, e visa desenvolver o programa web Viriális por meio da linguagem computacional Python para determinar o segundo coeficiente virial de moléculas diatômicas AB e poliatômicas, clusters de Van der Waals do tipo $AB \cdots CD \in A_2B \cdots CD$. As moléculas usadas até então foram: HF, $H_2, F_2, N_2, CO, e NO$ (diatômicas), $e H_2 \cdots H_2, H_2 \cdots F_2, F_2 \cdots F_2 e H_2 \cdots Cl_2$ (poliatômicas). Os dados ab initio dessas moléculas são provenientes de simulações computacionais realizadas previamente pelo grupo QCC/LABAP. Uma vez que tais pontos são inseridos no Viriális, ele realiza um ajuste não linear, gerando uma superfície de energia potencial analítica (SEP) de acordo com a função de Rydberg generalizada de quinto grau e com a função Improved Lennard-Jones (ILJ). Assim, é gerado o fitting da SEP, comparando-os com os pontos ab initio, e os momentos de energia, que estão relacionados com o termo isotrópico, que pode ser comparado com sistemas semelhantes e os termos anisotrópicos. Em sequência, o Viriális retorna o valor do segundo coeficiente virial em função da temperaturas, por meio da integração do termo clássico e suas correções quânticas. Para calcular essas equações, foi necessário implementar o método de integração de Monte Carlo, por meio do algoritmo VEGAS. O Viriális, também, utiliza a equação virial do estado para misturas, utilizando dados experimentais para as moléculas AB, CD e A2B, a fim de obter dados de referência do sistema, que possam ser comparados com os valores recém calculados. Os resultados obtidos utilizando ILJ para o sistema $H_2 \cdots H_2$ mostraram RMS médio de 85 para o virial clássico, e de 47.4 para o virial total. Já para o sistema $F_2 \cdots F_2$, o RMS médio é de 28.6 para o virial clássico, e de 28.5 para o virial total. Estes resultados mostram a relevância dos cálculos das correções neste estudo.

Palavras-chave: Segundo Coeficiente Virial. Superficie de Energia Potencial. Programa Web-based. Integração Monte Carlo. Programação em Python.

DEVELOPMENT OF A CODE TO CALCULATE THE SECOND VIRIAL COEFICIENT

ABSTRACT

Viriális web program has been developed using Python programming language to determine the second virial coefficient of AB diatomic molecules as well as polyatomic molecules, Van der Waals clusters of the AB-CD and $A_2B \cdots CD$ types. The molecules studied so far are: HF, H_2 , F_2 , N_2 , CO, and NO (diatomic), and $H_2 \cdots$ $H_2, H_2 \cdots F_2, F_2 \cdots F_2$, and $H_2 \cdots Cl_2$ (polyatomic). The ab initio points for these molecules come from computational simulations performed by the QCC/LABAP group. Once these points are inserted into Viriális, it performs a nonlinear fitting, generating a potential energy surface (PES) according to the generalized fifth-degree Rydberg function and the Improved Lennard-Jones (ILJ) function. Thus, the PES fitting is generated, comparing it with the ab initio points and energy moments, which are related to the isotropic term and can be compared with similar systems and the anisotropic terms. Subsequently, Viriális returns the value of the second virial coefficient in terms of temperature, by integrating the classical term and its quantum corrections. To calculate these equations, it was necessary to implement the Monte Carlo integration method using the VEGAS algorithm. Viriális also uses the virial state mixture equation, and experimental data for the AB, CD, and A2B molecules, to obtain reference data for the system, which can be compared with the newly calculated values. The results obtained using ILJ for the $H_2 \cdots H_2$ system showed an average RMS of 85 for the classical virial, and 47.4 for the total virial. For the $F_2 \cdots F_2$ system, the average RMS is 28.6 for the classical virial and 28.5 for the total virial. These results highlight the importance of correction calculations in this study.

Keywords: Second Virial Coefficient. Potential Energy Surface. Web-based Program. Monte Carlo Integration. Python Programming.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1	Diagrama de um Par de Átomos $A - B$, Separados por uma Distância R	5
2.2	Superfície de Energia Potencial Típica	6
2.3	Sistema de coordenada para o sistema molecular do tipo AB \cdots CD $~$	8
2.4	Configurações principais da molécula $A_2 \cdots \ B_2 \ \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	10
3.1	Home Page do Viriális	17
3.2	Aba <i>Regression</i> : (a) Opções Disponíveis na Página de Fitting, (b) Opção	
	de Inserir Palpites Iniciais	18
3.3	Tabelas Geradas a Partir da Regressão	19
3.4	Gráfico de Energias em função da distância entre os centros de massa do	
	sistema H_2-F_2 , para as seis LCs	20
3.5	Opções Disponíveis na Página de Calculo do Virial para $A_2 \cdots \ B_2$	21
3.6	Tabela de Dados Carregada, e Cálculos de ${\rm B}({\rm T})$ sendo realizados para a	
	molécula $H_2 \cdots F_2$	22
3.7	Resultados para o $H_2 \cdots F_2$: (a) Energia das LCs, (b) valores dos mo-	
	mentos v_{ijk} , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Tem-	
	peratura.	24
3.8	Captura de Tela da Página Sobre	25
3.9	Resultado do ajuste do $H_2 \cdots F_2$ utilizando: (a) Potencial de Rydberg	
	(b) Potencial de Pirani.	26
3.10	Resultados para o $F_2 \cdots F_2$: (a) Energia das LCs, (b) valores dos mo-	
	mentos v_{iik} , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Tem-	
	peratura.	28
3.11	Resultados para o $H_2 \cdots Cl_2$: (a) Energia das LCs, (b) valores dos mo-	
	mentos v_{ijk} , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Tem-	
	peratura.	29
3.12	Resultado do ajuste do $F_2 \cdots F_2$ utilizando: (a) Potencial de Rydberg	_0
	(b) Potencial de Pirani e para o $H_2 \cdots Cl_2$ utilizando: (c) Potencial de	
	Rydberg (d) Potencial de Pirani	30
		00

LISTA DE TABELAS

Pág.

2.1	Parâmetros criticos para fluido puro	11
2.2	Tempo de cálculo da integração de Monte Carlo e da Quadratura Gaus-	
	siana	15

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 Metodologia
2.1 Segundo Coeficiente Virial
2.2 Correções Quânticas
2.3 Superfície de Energia Potencial — SEP para moléculas do tipo $A-B$ 5
2.4 Superfície de Energia Potencial — SEP para moléculas do tipo A_2-B_2 . 7
2.5 Equação de Estado de Mistura
2.5.1 Erro Quadrático Médio
2.6 Bibliotecas Utilizadas
2.6.1 Operações Básicas e Manuseio de Dados
2.6.2 Velocidade de Cálculo
2.6.3 Regressão Não-Linear
2.6.4 Integração numérica
2.6.4.1 Integração de Monte Carlo
2.6.4.2 Comparação entre Monte Carlo e quadratura gaussiana
2.6.5 Interface Interativa
2.6.6 Visualização Gráfica
3 Resultados e Discussão
3.1 Viriális
3.1.1 ABA: Ajustes das Energias
3.1.2 ABA: Moléculas poliatômicas $A_2 - B_2$
3.1.3 ABA: Moléculas diatômicas $A - B$
3.1.4 ABA: <i>About</i>
3.2 Moléculas Estudadas
3.2.1 Sistema $H_2 \cdots F_2$
3.2.2 Outros Sistemas
4 CONCLUSÕES 31 DEEEDÊNCIAS DIDIJOCDÁEICAS
REFERENCIAS BIBLIUGRAFICAS

1 INTRODUÇÃO

A equação de Clapeyron é extremamente relevante para o ambiento da termodinânica dos gases, pois relaciona a pressão, temperatura e volume de um gás, ao incorporar as leis empíricas de Boyle, Charles e Gay-Lussac. Ela é expressa da seguinte forma(FLEMING, 2021):

$$PV = nRT \tag{1.1}$$

onde n é o número de mols e R é constante universal dos gases ideais.

No entanto, a equação 1.1 é verdadeira apenas para gases ideais, que são uma abstração teórica. Gases reais, aqueles que são encontrados na natureza sem aproximações, não seguem tal expressão. Eles podem apresentar variações significativas em relação ao comportamento esperado conforme previsto pela lei geral dos gases. Entre as várias propostas que tentam descrever o comportamento P - V - T de gases reais, a equação do virial é a que obtém mais sucesso. Nessa abordagem, são adicionados uma série de coeficientes à equação 1.1, resultando na equação 1.2 (ZHAO et al., 2018):

$$\frac{PV_{\rm m}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_{\rm m}} + \frac{C(T)}{V_{\rm m}^2} + \frac{D(T)}{V_{\rm m}^3} + \cdots$$
(1.2)

onde $V_{\rm m}$ é o volume molar, e B(T), C(T), D(T) são o segundo, terceiro, e quarto coeficiente do virial, respectivamente, os quais são todos em função da temperatura. O segundo coeficiente virial é o foco de estudo, e refere-se a interação entre dois corpos, enquanto o terceiro coeficiente virial condiz com a interação de três corpos, e assim sucessivamente para os próximos coeficientes.

De setembro de 2020 até agosto de 2021, estudou-se maneiras de simular computacionalmente moléculas diatômicas do tipo A - B, e de calcular o segundo coeficiente virial delas. Para tais casos, os cálculos são muito mais simplificados, resultando em uma introdução ao tema deste trabalho como um todo. Já de setembro de 2021 até agosto de 2022, os resultados obtidos foram referentes a moléculas poliatômicas do tipo $A_2 - B_2$, realizando a comparação entre estudar o segundo coeficiente virial para sistemas poliatômicas e para moléculas diatômicas, do tipo AB. Em adição, de setembro de 2022 até agosto de 2023, buscou-se novas formas de calcular o segundo coeficiente virial para as moléculas do tipo $A - B e A_2 - B_2$, além de desenvolver uma plataforma web-based denominada Viriális para facilitar o acesso a este programa.

Ao longo do último ano, o objetivo principal foi comparar os resultados do segundo coeficiente do virial utilizando o potencial de Rydberg em relação ao potencial de Lennard-Jones, além de realizar a comparação entre o virial clássico e o virial total (clássico + correções quânticas). O estudo incluiu a análise e validação dos resultados obtidos por meio do Erro quadrático médio (RMSE)

Para realizar tal feito, utilizou-se dados de entrada previamente simulados pelo QQC/LABAP. Uma vez que os pontos ab initio são inseridos no Viriális, ele realiza um ajuste não linear gerando uma superfície de energia potencial (SEP) de acordo com a função de Rydberg generalizada de quinto grau, ou com a função Improved Lennard-Jonnes. Deste modo, é plotado o fitting da SEP, comparando-os com os pontos ab initio, e os momentos de energia, que estão relacionados com a anisotropia do sistema. Em sequência, o Viriális retorna o valor do segundo coeficiente virial em função da temperaturas, por meio da integração do termo clássico e suas correções quânticas. Para calcular essas equações, foi necessário implementar o método de integração de Monte Carlo, por meio do algoritmo VEGAS. O Viriális, também, utiliza a equação virial do estado para misturas, utilizando dados experimentais para os diátomos AB e CD, a fim de obter dados de referência do sistema, que possam ser comparados com os valores recém calculados. Por fim, utiliza-se a biblioteca streamlit para criar uma interface gráfica, disponível online.

Este relatório é composto de introdução, capítulo 1, apresentando os objetivos deste; a metodologia, capítulo 2, onde encontra-se a base teórica e metodológica utilizada na pesquisa, no capítulo 3 é discutido o funcionamento do Viriális, e os resultados obtidos em testes. Finalmente a conclusão no capítulo 4.

2 Metodologia

2.1 Segundo Coeficiente Virial

O segundo coeficiente virial, B(T) é definido por (BARRETO et al., 2020; CORREA et al., 2021b):

$$B(T) = \frac{N_A}{4} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta_1 \int_0^{\pi} \sin\theta_2 \int_0^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right)\right) R^2 dR d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.1)$$

Sendo N_A o número de Avogadro, V uma energia potencial em função das coordenadas $(r, \theta_1, \theta_2, \phi)$, k_b a constante de Boltzmann. Essa é a integral que é calculado no Viriális, jutamente das correções quânticas, apresentadas na sessão seguinte.

2.2 Correções Quânticas

Até este momento, foi apresentado apenas a definição clássica de $B_{cl}(T)$. Porém, existem correções quânticas que quando somadas ao valor clássico, resultam em um valor ainda mais preciso para o segundo coeficiente virial. Desta forma, tem-se o $B_{c}(T)$ como (BARRETO et al., 2020; CORREA et al., 2021b):

$$B_2(T) = \left[B_{cl}(T) + B_I^r(T) + B_I^{a,I}(T) + B_I^{a,\mu}(T) + B_{II}^r(T) + \cdots \right]$$
(2.2)

onde $B_{cl}(T) = B(T)$, é o coeficiente virial clássico e foi apresentado na equação 2.1 e as correções quânticas, $B_I^r(T)$, $B_I^{a,I}(T)$, $B_I^{a,\mu}(T)$, $B_{II}^r(T)$, são dadas por:

$$B_r^{(1)}(T) = \frac{N_A \hbar^2}{96\mu k_B^3 T^3} \qquad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta_1 \int_0^{\pi} \sin \theta_2 \times \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 r^2 \mathrm{drd}\theta_1 \mathrm{d}\theta_2 \mathrm{d}\phi$$
(2.3)

$$B_{a,I}^{(1)}(T) = \frac{-N_A}{48k_B^3 T^3} \qquad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta_1 \int_0^{\pi} \sin\theta_2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \times \\ \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2I_i} \left(\cot\theta_i \frac{\partial V}{\partial \theta_i} + \frac{\partial^2 V}{\partial \theta_i^2} + \frac{1}{\sin^2\theta_i} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2}\right)\right] r^2 \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\theta_2 \mathrm{d}\phi$$

$$(2.4)$$

$$B_{a,\mu}^{(1)}(T) = \frac{-N_A}{48k_B^3 T^3} \qquad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta_1 \int_0^{\pi} \sin\theta_2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \times \\ \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\cot\theta_i \frac{\partial V}{\partial\theta_i} + \frac{\partial^2 V}{\partial\theta_i^2} + \frac{1}{\sin^2\theta_i} \frac{\partial^2 V}{\partial\phi^2}\right)\right] r^2 \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\theta_2 \mathrm{d}\phi$$

$$(2.5)$$

$$B_{II}^{r}(T) = \frac{-N_{A}\hbar^{4}}{1920\mu^{2}k_{B}^{4}T^{4}} \qquad \int_{0}^{2\pi}\int_{0}^{\pi}\sin\theta_{1}\int_{0}^{\pi}\sin\theta_{2}\int_{0}^{\infty}\exp\left(-\frac{V}{k_{B}T}\right) \times \\ \left[\left(\frac{\partial^{2}V}{\partial r^{2}}\right)^{2} + \frac{2}{r^{2}}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^{2} + \frac{10}{9k_{B}T}\frac{1}{r}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^{3} - \frac{5}{36k_{B}^{2}T^{2}}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^{4}\right]r^{2}drd\theta_{1}d\theta_{2}d\phi \qquad (2.6)$$

Sendo \hbar a constante de Planck dividida por 2π , e μ a massa reduzida do sistema, I o momento de inercia.

No caso de moléculas diatômicas somente a variavel radial é necessária, resultado em uma grande simplificação das correções. Observa-se como exemplo $B_I^r(T)$ e $B_{II}^r(T)$:

$$B_I^r(T) = \frac{N_A \pi \hbar^2}{6\mu k_B^3 T^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 r^2 dr$$
(2.7)

$$B_{II}^{r}(T) = \frac{-N_{A}\pi\hbar^{4}}{240\mu^{2}k_{B}^{4}T^{4}} \int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{V}{k_{B}T}\right) \left[\left(\frac{\partial^{2}V}{\partial r^{2}}\right)^{2} + \frac{2}{r^{2}}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^{2} + \frac{10}{9k_{B}T}\frac{1}{r}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^{3} - \frac{5}{36k_{B}^{2}T^{2}}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^{4}\right]r^{2}dr$$
(2.8)

As correções $B_I^{a,I}(T) \in B_I^{a,\mu}(T)$ desaparece, pois sistemas diatomicos só tem dependência radial, e os termos $\partial^n V / \partial \theta_i^n \in \partial^n V / \partial \phi^n$ são nulos, com n = 1, 2.

2.3 Superfície de Energia Potencial – SEP para moléculas do tipo A-B

A interação entre dois átomos pode ser representada de acordo com a figura a seguir.

Figura 2.1 - Diagrama de um Par de Átomos A - B, Separados por uma Distância R



Fonte: imagem de (MCCLUSKEY, 2022)

Quando os átomos estão muito distantes um do outro, a energia potencial criada entre eles é próxima de zero. Porém, ao se aproximarem, a atração aumenta (energia potencial negativa), resultado no que chama-se de poço de energia potencial, que tem energia D_{min} e distancia R_{min} . Quando a distância entre eles é minimizada, os átomos começam a se repulsarem, e a energia potencial aumenta positivamente, tendendo ao infinito. Um gráfico exemplo desta situação é disposto na figura 2.2.

Devemos escolher uma função de energia potencial que define a interação entre dois átomos, e assim inseri-lá na equação 2.1. Uma função muito utilizada no estudos das moléculas é o potencial de Lennard-Jonnes:

$$V_{\rm LJ}(R) = 4D_{min} \left[\left(\frac{R_{min}}{R}\right)^{12} - \left(\frac{R_{min}}{R}\right)^6 \right]$$
(2.9)

Onde R é a distância interatômica, D_{min} é a profundidade do poço, ou energia mí-





Fonte: Fonte: gráfico de autoria do grupo LABAP/QQC

nima, e R_{min} é a distância onde a energia potencial é mínima. O termo $(R_{min}/R)^6$ refere-se a força de repulsão, e $(R_{min}/R)^{12}$ à força de atração mencionada anteriormente.

Embora esta função potencial seja extensamente utilizada, neste trabalho, usaremos uma modificação dela, o Improved Lennard-Jonnes, ou potencial de Pirani (CORREA et al., 2021a). Esta equação tem este nome em pois foi proposta inicialmente por Fernando Pirani em (PIRANI et al., 2008), e é dada por:

$$V(R) = -D_{\min} \left[\frac{m_P}{n(R) - m_P} \left(\frac{R_{\min}}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m_P} \left(\frac{R_{\min}}{R} \right)^{m_P} \right]$$
(2.10)

$$n(R) = b + a \left(\frac{R}{R_{\min}}\right)^2 \tag{2.11}$$

Sendo R_{\min} a distância interatômica referente ao ponto de energia mínima, D_{\min} a energia mínima e m_P , a, e b são parâmetros ajustáveis.

O outro potencial usado neste trabalho é o potencial de Rydberg generalizado de quinta ordem(CRUZ, 2014; BARRETO et al., 2020):

$$V(R) = -D_{min} \left[1 + \left(\sum_{i=1}^{5} a_i \left(R - R_{min} \right)^i \right) \right] e^{-a_1(R - R_{min})} + E_{ref}$$
(2.12)

Onde a_i os coeficientes da expansão polinomial, e E_{ref} a energia de referência. No caso do potencial de Rydberg tem-se oito parâmetros ajustáveis (D_{\min} , R_{\min} , a_i , com i = 5 e E_{ref}), ao passo que para o potencial de Pirani tem-se cinco parâmetros ajustáveis (D_{\min} , R_{\min} , m_P , b, a).

Uma das propostas desta

2.4 Superfície de Energia Potencial – SEP para moléculas do tipo A_2-B_2

A SEP de um sistema molecular genérico do tipo AB····CD pode ser representada tanto em coordenadas cartesianas (x, y, x), quanto em coordenadas de Jacobi $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$, de acordo com a figura 2.3 (BARRETO et al., 2017):

As coordenadas de Jacobi, $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$, são descritas como:

- R: Coordenada radial, a medida entre o centro de massa de AB e CD.
- θ_1 : Ângulo entre o eixo molecular do diátomo AB, o qual aponta da extremidade da extremidade de um átomo até a extremidade do outro, e a direção do vetor R.
- θ_2 : Analogamente, ângulo entre o eixo molecular do diátomo CD, o qual aponta da extremidade de um átomo até a extremidade do outro, e a direção do vetor R.
- ϕ : Ângulo de diedro, que descreve a rotação de AB ou CD em volta do próprio eixo.





Fonte: gráfico de autoria do grupo LABAP/QQC.

Para esses tipos de sistemas, a SEP pode ser representada como uma expansão em harmônicos hiperesféricos (CORREA et al., 2021a), dada por:

$$V(r,\theta_1,\theta_2,\phi) = 4\pi \sum_{L_1,L_2,L} \nu_{L_1,L_2}^L(r) Y_{L_1,L_2}^L(\theta_1,\theta_2,\phi)$$
(2.13)

onde $\nu_{L_1,L_2}^L(r)$ representa os momentos e dependem das distâncias R entre os centros de massas das moléculas AB e CD e podem ser escritos em termos das configurações principais (LC), do inglês "leading configurations", e $Y_{L_1,L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi)$ são os harmônicos esféricos bipolar com L_1 ; $L_2 = 0$; 1; 2; \cdots ; $|L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L2$

Para cada tipo de sistema molecular como: $A_2 \cdots A_2$, $A_2 \cdots B_2$, $AB \cdots AB$, $A_2 \cdots BC$ e AB \cdots CD, podemos escolher um número finito de LC que tenha algum significado geométrico e/ou físico, e em termos dos ângulos $(\theta_1, \theta_2, \phi)$. Para $A_2 \cdots B_2$, temos seis LCs: $V_H(R)$, $V_X(r)$, $V_L(R)$, $V_Z(R)$, $V_{T_a}(R) \in V_{T_b}(R)$

Do somatório da equação 2.13, para este sistema, temos a equação 2.14:

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \nu_{000}(R) + \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{022}(R)(1 + 3\cos(2\theta_2)) + \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{202}(R)(1 + 3\cos(2\theta_1)) + \frac{\sqrt{5}}{16} \nu_{220}(R)(1 + 3\cos(2\theta_1))(1 + 3\cos(2\theta_2)) + 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) + 12\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2) - \frac{5\sqrt{14}}{112} \nu_{222}(R)(1 + 3\cos(2\theta_1))(1 + 3\cos(2\theta_2)) - 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) + 6\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2) + \frac{3\sqrt{70}}{224} \nu_{224}(R)(2(1 + 3\cos(2\theta_1))(1 + 3\cos(2\theta_2)) + (1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) + (1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2)\cos(\phi)) - 16\cos(\phi)\sin(2\theta_1)\sin(2\theta_2))$$
(2.14)

Onde o termo $\nu_{000}(R)$ representa a contribuição isotrópica, aquela que se pode medir experimentalmente e comparar com sistemas similares e os termos $\nu_{202}(R)$, $\nu_{022}(R)$, $\nu_{220}(R)$, $\nu_{222}(R)$ e $\nu_{224}(R)$ são as componentes anisotrópicas, dados por:

$$\nu_{000}(R) = \frac{1}{9} \{ 2V_H(R) + V_L(R) + 2[V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) + V_X(R)] \}$$
(2.15)

$$\nu_{022}(R) = \frac{1}{9\sqrt{5}} [2V_H(R) - V_L(R) - 2V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) + V_X(R)] \quad (2.16)$$

$$\nu_{202}(R) = \frac{1}{9\sqrt{5}} [2V_H(R) - V_L(R) + V_{T_a}(R) - 2V_{T_b}(R) + V_X(R)] \quad (2.17)$$

$$\nu_{220}(R) = \frac{2}{45\sqrt{5}} \{4V_H(R) - V_L(R) - 5[V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) + V_X(R)] + 12V_Z(R)\}$$

$$(2.18)$$

$$\nu_{222}(R) = \frac{1}{45} \sqrt{\frac{2}{7}} \{ 13V_H(R) - V_L(R) + 7[V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) - 2V_X(R)] - 12V_Z(R) \}$$
(2.19)

$$\nu_{224}(R) = \frac{8}{15} \sqrt{\frac{2}{35}} [V_H(R) + V_L(R) + 2V_Z(R)]$$
(2.20)

Onde $V_H(R)$, $V_L(R)$, $V_{T_a}(R)$, $V_{T_b}(R)$, $V_X(R)$, $V_Z(R)$ são as LC, valores os quais são calculados através de códigos de estrutura eletrônica, como GAUSSIAN (FRISCH et al., 2009), MOLPRO(WERNER et al., 2020), COLUMBUS(LISCHKA et al., 2006), SAPT(JEZIORSKI et al., 1994), etc. Nessa etapa, deve-se utilizar alguma equação para descrever essas LCs, e pode-se recorrer as equações 2.10 ou 2.12. A figura 2.4 ilustra as seis LCs para um sistema do tipo $A_2 \cdots B_2$, com os seus respectivos ângulos de Jacobi $(\theta_1, \theta_2, \phi)$.



Figura 2.4 - Configurações principais da molécula $A_2 \cdots B_2$

Fonte: gráfico de autoria do grupo LABAP/QQC.

2.5 Equação de Estado de Mistura

Para moléculas diatômicas A - B, utilizou-se referencias bibliográficas do livro (DY-MOND et al., 2002). Já para moléculas poliatômicas AB - CD, encontra-se uma ausência de dados experimentais e/ou teóricos para comparação do segundo coeficiente virial. Por isso, a metodologia empregada é a utilização da equação de estado de mistura, que utiliza parâmetros pseudo-criticos das moléculas envolvidas, ou seja, de AB e CD.

A equação de estado de uma mistura é dada por:

$$Z = 1 + B_{\min}\rho + C_{\min}\rho^{2} + D_{\min}\rho^{3} + \cdots$$
 (2.21)

Que é uma série em função da densidade do fluído, e de B, C, D que são o segundo, terceiro, e quarto coeficiente virial da mistura.

O foco de estudo aqui é apenas o segundo coeficiente virial da mistura, definido por:

$$B_{mix} = x_i^2 B_{ii}^2 + 2x_i x_j B_{ij} + x_j^2 B_{jj}$$
(2.22)

Nos trabalhos de Meng (MENG et al., 2007) e de Estela-Uribe (ESTELA-URIBE; JA-RAMILLO, 2005), eles apresentam algumas correlações empíricas para o segundo coeficiente virial. As interações binarias, são interpoladas utilizando os parâmetros pseudo-criticos de um fluido puro, tais como: temperatura, (T_c) , a pressão, (p_c) , densidade, (ρ_c) , $z_c = p_c V_c/RT_c$ e fator acêntrico (ω_i) e são apresentados na tabela 2.1 para as moléculas de X₂, com X = H, F, Cl e Br.

Tabela 2.1 - Parâmetros criticos para fluido puro

	H_2	F_2	Cl_2	Br_2
M [uma]	2.016	37.997	70.905	159.808
T_c [K]	33.19	144.12	417.31	584.1
p_c	20.5	26.73	77.12	53.25
$ ho_c$	0.026667	0.02715	0.05087	0.05538
$z_c [\mathrm{adm.}]$	0.303	0.287	0.073	0.126
ω [adm.]	-0.216	0.053	0.279	0.286

$$B_{ij} = \left(\frac{RT_{c,ij}}{p_{c,ij}}\right) \left[B_0\left(T_{r,ij}\right) + \omega_{ij}B_1\left(T_{r,ij}\right)\right]$$
(2.23)

Os termos $B_0(T_{r,ij})$, $B_1(T_{r,ij})$ e $T_{r,ij}$, são definidos por:

$$T_{r,ij} = \frac{T}{T_{c,ij}} \tag{2.24}$$

$$B_0(T_{r,ij}) = 0.083 - \frac{0.422}{T_{r,ij}^{1.6}}$$
(2.25)

$$B_1(T_{r,ij}) = 0.139 - \frac{0.172}{T_{r,ij}^{4.2}}$$
(2.26)

O termo $T_{c,ij}$ é dados por:

$$T_{c,ij} = \frac{1 - k_{ij}\sqrt{T_{c,i}T_{c,j}}}{1 + \frac{21.8}{M_{ij}}T}$$
(2.27)

Os demais termos, $\rho_{c,ij},\,p_{c,ij},\,Z_{ij},\,k_{ij},\,M_{ij}$ e ω_{ij} são expressos por:

$$\frac{1}{\rho_{c,ij}^{1/3}} = \left(\frac{1+d_{ij}}{2}\right) \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}}\right)$$
(2.28)

$$p_{c,ij} = \frac{Z_{c,ij}\rho_{c,ij}R\left(1+k_{ij}\right)\sqrt{T_{c,i}T_{c,j}}}{1+\frac{44.2}{M_{ij}}T}$$
(2.29)

Onde

$$k_{ij} = 1 + \frac{a_{ij}}{\sqrt{\rho_{c,i}\rho_{c,j}}} \tag{2.30}$$

$$Z_{ij} = \frac{1}{2} \left(Z_{c,i} + Z_{c,j} \right) \tag{2.31}$$

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)$$
(2.32)

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \tag{2.33}$$

Segundo MENG et al., para sistemas sem um momento de dipolo significativo os termos cruzados a_{ij} e d_{ij} são nulos, que é o nosso caso, pois as moleculas X₂, com X= H, F, Cl, e Br, são apolares.

2.5.1 Erro Quadrático Médio

Para validação dos resultados de cálculo, utiliza-se da equação do erro quadrático médio, ou *Root Mean Square Error (RMSE)*(JAMES et al., 2013)

RMSE =
$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}$$
 (2.34)

onde y_i representa o virial calculado, \hat{y}_i é o valor de referência, e n é o número de pontos.

2.6 Bibliotecas Utilizadas

2.6.1 Operações Básicas e Manuseio de Dados

Como a grande maioria dos projetos feitos em Python, existem algumas bibliotecas que são essenciais para desenvolver um código. A biblioteca *numpy* (HARRIS et al., 2020) oferece operações rápidas para tratamento e limpeza de dados, e operações matemáticas básicas. A biblioteca *pandas* (TEAM, 2020) é utilizada para análise e manipulação de dados. No Viriális, seu uso é essencial na importação e atribuição das informações obtidas dos arquivos de entrada em *Dataframes*.

2.6.2 Velocidade de Cálculo

Para medir o tempo de processamento do código, utilizou-se o módulo *time* como cronômetro. Ao iniciar os cálculos do Virial, essa biblioteca inicia a contagem de tempo, e ao finalizá-los, ela retorna o tempo gasto.

2.6.3 Regressão Não-Linear

Para fazer o *fitting*, utilizou-se a biblioteca *scipy.optimize* (VIRTANEN et al., 2020) e a função *curve fit* para ajustar os pontos ab initio às funções 2.10 e 2.12. Vale ressaltar a necessidade de uma suposição inicial dos parâmetros utilizados na regressão, para que seja possível encontrar valores que se comportem como o esperado. Para a distância de mínimo, R_{min} e energia de mínimo, D_{min} , o *Viriális* coleta tais a partir dos dados de entrada. No caso do potencial de Pirani, são abrigados valores padrões de $m_p = 6, b = 6, a = 8$, ao passo que para o potencial de Rydberg generalizado, os valores iniciais são $a_1 = 1.86, a_2 = -1.5, a_3 = 0.99, a_4 = -0.277$, verificar, corrigir e completar isso. O usuario do Virialis ainda tem a opcao de entrar com esses dados.

2.6.4 Integração numérica

Para calcularmos o segundo coeficiente virial, é preciso utilizar integrações numéricas, isso porque nem todas as funções admitem uma forma primitiva explícita, como aprende-se em aulas convencionais de cálculo. A primitiva da função pode ser muito complicada para ser avaliada, ou simplesmente ser impossível de avalia-lá. Neste caso, utiliza-se integração numérica.

Na mais simples definição, aproxima-se o valor de uma dada integral definida de uma função sem o uso de uma expressão analítica para obter a sua primitiva. Existem diversos algoritmos que realizam isso, como a soma de Riemann, a regra do trapézio, a regra de Simpson, entre outras. No primeiro ano desta pesquisa, para moléculas diatômicas, foi possível utilizar a função *nquad*, da biblioteca *scipy*, para realizar a integração numérica. Essa biblioteca usa métodos da quadratura gaussiana.

Devido a maior complexidade das funções estudadas no caso de moléculas poliatômicas, não é possível utilizar o método da quadratura gaussiana para integrar estas funções, o que justificou buscar uma nova maneira. A solução foi usufruir das técnicas de Integração de Monte Carlo(MC) (METROPOLIS; ULAM, 1949).

2.6.4.1 Integração de Monte Carlo

Primeiramente, o que diferencia o método de Monte Carlo dos outros descritos anteriormente? Todos esses são baseados em uma rede de pontos. Conforme aumentamos o número de dimensões usadas, o número de pontos necessários aumenta exponencialmente. Para integrações em apenas uma dimensão, se 100 pontos são avaliados, é simples de se resolver. Mas para duas dimensões, já temos 10.000 pontos. Em três, 10 milhões de pontos, e assim por diante. Por outro lado, com o algoritmo de Monte Carlo, usa-se números aleatórios ao invés de uma rede de pontos. Na essência, avalia-se a função que será calculada em números escolhidos aleatoriamente, e então calcula-se a média da função. Como nesta pesquisa utilizamos quatro dimensões, faz sentido recorrer a integração de Monte Carlo, pois esta retornará em um resultado muito mais eficiente. Utilizou-se a biblioteca VEGAS (LEPAGE, 1978) para a implementação da integração MC

2.6.4.2 Comparação entre Monte Carlo e quadratura gaussiana

Com base no que foi encontrado na revisão bibliográfica de integração numérica constando que a integração de Monte Carlo seria mais rápida que outras técnicas, decidiu-se fazer uma comparação da velocidade entre a integração MC e a quadratura gaussiana. Para isso, utilizou-se o código feito no primeiro ano desta pesquisa, o qual resolve o segundo coeficiente virial de moléculas diatômicas, assim como as correções quânticas de gases diatômicos (equações 2.7 e 2.8).

Com o uso da biblioteca *time*, foi possível calcular o tempo utilizado para as integrações dos sistemas diatômicos, os resultados são apresentados na tabela 2.2. É possível observar que os cálculos utilizando MC são, em média, 17 vezes mais rápido, para sistemas envolvendo apenas uma variável.

Simulação	Tempo da Quadratura	Tempo de Monte Carlo
Simulação	gaussiana (scipy) $[s]$	(VEGAS) [s]
1	3.1423282623291016	0.26204681396484375
2	2.8204524517059326	0.15355253219604492
3	3.104692220687866	0.15558338165283203
4	3.9604036808013916	0.2234058380126953
5	3.4044382572174072	0.17443513870239258
6	3.2023088932037354	0.19544601440429688
7	3.6917812824249268	0.19447970390319824
8	3.4294772148132324	0.23139142990112305
9	2.8893725872039795	0.16156888008117676
10	2.9401004314422607	0.17253732681274414
11	3.701097011566162	0.21941781044006348
Média	3.298768390308727	0.1948968063701283

Tabela 2.2 - Tempo de cálculo da integração de Monte Carlo e da Quadratura Gaussiana

Fonte: autoria própria.

2.6.5 Interface Interativa

Embora o *Python* seja uma linguagem *back-end*, é possível utilizar certas bibliotecas para gerar a parte visual de um código. A biblioteca escolhida para isso foi o *streamlit* (ADEL et al., 2020), que possibilita desenvolver aplicações web de forma rápida e eficaz, além de oferecer a hospedagem gratuita.

2.6.6 Visualização Gráfica

A biblioteca escolhida para geração de gráficos foi o *plotly* (ADEL et al., 2020). A decisão se deve a grande integração do *plotly* com o *streamlit*, resultando em gráficos visualmente belos, interativos, e otimizados. Em comparação, outras opções como a

bibliotecamatplotlibseriam dispostas no Viriális apenas como uma imagem estática.

3 Resultados e Discussão

3.1 Viriális

O programa desenvolvido foi nomeado como Viriális, e está disponível de forma atualizada no endereço https://virialis.streamlit.app/.Ao acessar o site, o usuário é recebido pela *Home Page*, página onde ele encontra informações gerais sobre o uso do programa. Então, deve-se ir para uma das outras abas disponíveis. Imaginando o uso completo do site, o usuário deve ir para a página *Regression*, onde poderá realizar o fitting dos seus pontos ab initio gerados nos códigos de estrutura eletrônica de sua escolha, e salvos numa tabela de energia em função da distância entre os centros de massa. Tal arquivo será importado nas páginas *Moléculas diatômicas* A - B ou *Moléculas poliatômicas* $A_2 - B_2$, as quais realizarão os cálculos das integrais por meio de Monte Carlo, resultando em uma tabela com os valores do B(T), dois gráficos de energia, e um gráfico de B(T) em função da temperatura. Nas subseções seguintes, o funcionamento será descrito de forma aprofundada.

3.1.1 ABA: Ajustes das Energias

Na aba *Regression*, figura 3.2(a), aparece as opções de ajustes que podem ser utilizadas, como Potencial de Rydberg Generalizado de quinta ordem ou Potencial de Pirani. O usuário também deve inserir qual a unidade dos seus pontos ab initio. Atualmente, as unidades suportadas são eV, meV, kcal/mol, cm⁻¹, e Hartree. Caso a unidade utilizada não seja meV, a devida conversão para meV será feita automaticamente. Porém, caso a unidade seja meV, nenhuma conversão é feita, uma vez que



Figura 3.1 - Home Page do Viriális

Fonte: autoria própria.

Figura 3.2 - Aba *Regression*: (a) Opções Disponíveis na Página de Fitting, (b) Opção de Inserir Palpites Iniciais



Fonte: autoria própria.

o software utiliza tal unidade em seus cálculos.

Existem "botões" para a inserção dos arquivos de energias a serem ajustados (arquivo texto, com duas colunas, uma para a distância e outra para as energias). O usuário também deverá inserir a unidade na qual sua simulação foi realizada, e o Viriális converterá para a unidade de trabalho padrãom, meV. No caso de um sistema do tipo $A_2 - B_2$, existem seis possibilidades de ajustes, correspondente a cada uma das LCs (figura 2.4). Como são ajustes não lineares, é aconselhável a escolha de um ponto de partida para o ajuste, esse pode ser realizado automaticamente pelo código, ou manualmente pelo usuário, figura 3.2(b). Após o término dos ajustes, eles devem ser salvos pelo usuário para utilização posterior.

Os ajustes, todos, são realizados em cerca de seis segundos. Uma tabela de resultados é mostrada na tela, a qual deve ser salva para uso futuro, e servirá de dados de entrada para o calculo do coeficiente virial. Um botão de download irá salvar esses dados em um arquivo tipo texto. Vale ressaltar uma limitação da biblioteca *streamlit*, que quando se baixa certas informações da plataforma, como a tabela citada anteriormente, resulta no recarregamento da página. Portanto, recomenda-se baixar a tabela após verificar todas as informações apresentadas. Na figura 3.3 é apresentado o resultado dos ajustes, utilizando o Potencial de Rydberg, para o sistema $H_2 \cdots F_2$, e além dos ajustes, também, é apresentado o RMS, erro quadrático médio, com isso o usuário pode avaliar a qualidade do ajuste.



Figura 3.3 - Tabelas Geradas a Partir da Regressão

Uma tabela similar é criada de forma que ao baixá-la, tais informações não serão perdidas. Por fim, temos o gráfico das superfícies de energia potencial, feito com a biblioteca *plotly*. Nele, observa-se os pontos ab initio de todos os arquivos de entrada, LCs, assim como o ajuste de cada um deles, e os pontos gerados a partir do ponto de partida dos ajustes. É possível salvar este gráfico (sem recarregar a página), e navegar por ele, habilitando e desabilitando a exibição de cada curva apresentada.

Figura 3.4 - Gráfico de Energias em função da distância entre os centros de massa do sistema H_2-F_2 , para as seis LCs.



Fonte: autoria própria.

Após salvar o arquivo gerado e apresentado como tabela final, o usuário pode seguir para outras abas, onde realiza-se cálculos posteriores.

3.1.2 ABA: Moléculas poliatômicas $A_2 - B_2$

Nesta aba, o usuário calcula o segundo segundo coeficiente virial para moléculas poliatômicas do tipo $A_2 - B_2$, utilizando o arquivo gerado na aba *Regression*. O usuário, também, a possibilidade de utilizar um ajuste realizado por outro software, contanto que a formatação esteja de acordo com o exemplo disponível para download no *Viriális*.

De posse dessas informações, o usuário deverá informar o tipo de potencial utilizado, sendo possível escolher entre Rydberg, Pirani ou ambos. Também escolhe-se a faixa e passo de temperatura para o calculo. Passos menores na temperatura, resultará em uma maior quantidade de coeficientes calculados, e maior tempo de cálculos. A ultima informação necessária, é definir os monômeros utilizados, para que o código possa calcular a referencia do coeficiente virial, equação de estado de mistura. No exemplo apresentado na figura 3.5 utilizou-se os monômeros H₂ e F₂.

Second Virial Coefficient Calc for A2B2 Molecule	ulator
Drag and drop file here Limit 200MB per file	Browse files
What potential energy do you want to use?	
Rydberg Potential	•
What is the Temperature step that you want to use?	
50	•
What gas structure are you studying?	
A2B2	-
The calculus will be made using Rydberg Potential on a gas of structure A2B2 using a 50	temperature step of
What is your first monomer?	
H2	•
What is your second monomer?	
F2	•
Calculate	

Figura 3.5 - Opções Disponíveis na Página de Calculo do Virial para $A_2 \cdots B_2$

Fonte: autoria própria.

Figura 3.6 - Tabela de Dados Carregada, e Cálculos de B(T) sendo realizados para a molécula ${\rm H}_2 \cdots ~{\rm F}_2$

Rydl	berg	Input	Data	a					
	a1	a2	a3	a4	a5	De	Req	Eref	
	1.6498	-2.0778	1.6714	-0.5971	0.0793	7.0804	3.1251	0.0313	
	1.6351	-1.938	1.621	-0.5944	0.0818	6.6615	3.1564	0.0343	
2	2.475	-0.0016	0.6205	0.2329	0	6.9185	3.6176	-0.039	
	1.6424	-1.7072	1.2642	-0.3966	0.0519	8.6378	3.2436	0.0212	
4	2.581	-0.2326	0.4873	0.3593	0.0002	13.2178	3.4635	- 0 .05	
	2.7614	-0. 307 6	0.4925	0.1961	-0.0459	2.9718	3.9181	0.0032	
Lenr	nard-	Jone	s Inp	ut Da	ita				
	alpha	beta	mp	De	Req				
	8.9678	5.105	5.0689	7.0846	3.1131				
	9.1499	5.2494	4.8366	6.656	3.1429				
2	10.75	5.8532	5.0792	6.9251	3.6014				
	9.1379	5.1441	4.7851	8.6268	3.2279				
4	11.2555	4.9325	5.4759	13.262	3.4524				
	14.2029	6.2913	6.3207	2.7973	3.9052				
T = 15.6									
rydberg	calculat	ing							
B_class	ic= -339	.47(95)							
B_c1 =	6.6238(9								
B_c2 =									
B_c3 =	-124.78(
B_c4 =	-17.909(16)	h	onte: (autoria	nrópri	2		

Basta aperta o botão *Calculate* para iniciar os cálculos. Uma tabela contendo as informações do arquivo de entrada será disposta na tela, e na sequencia as integrais numéricas já começam a ser resolvidas. Como trata-se de cinco integrais de quatro dimensões para cada temperatura, é esperado que tais cálculos sejam demorados,

entre 5 e 40 minutos, dependendo da complexidade da molécula, da quantidade de temperaturas selecionada, e qual função de ajuste é escolhida. Conforme eles são feitos, é possível ver os resultados na tela, para cada temperatura calculada, figura 3.6. Ao finalizar a iteração pelas temperaturas, observa-se uma tabela contendo o valor do segundo coeficiente clássico, e o total, com a soma das correções quânticas, em função da temperatura.

Ao término três gráficos são gerados, e apresentados na figura 3.7. Nele são representados as energias das LCs, (figura 3.7(a)), semelhante ao gráfico gerado na página de *Regression*, figura 3.4, um gráfico contendo os momentos v_{ijk} , figura 3.7(b) referentes as equações de 2.16 até 2.20, e gráfico do segundo coeficiente virial em função da temperatura, nele são apresentados, o virial clássico, o total e obtido pela equação de estado, figura 3.7(c).

Tais gráficos podem ser navegados da mesma forma descrita na página de *Regression*. Por fim, o tempo de cálculo é disposto na tela, sinalizando o fim desta rotina.

3.1.3 ABA: Moléculas diatômicas A - B

Caso a molécula estudada seja diatômica, esta aba deve ser utilizada. O processo de funcionamento é igual ao da seção 3.1.2: envio do arquivo de entrada, seleção da função ajustada, passo de temperaturas, e átomos estudados. Ao apertar o botão *Calculate*, os cálculos se iniciam. Por tratar-se de estruturas moleculares menos complexas, o tempo computacional é menor, por volta de 8 minutos. Na finalização dos cálculos, uma tabela resume as informações obtidas, e apenas dois gráficos são exibidos: Um da energia em função da distância interatomica, e um do segundo coeficiente virial. Novamente, os gráficos podem ser manuseados como os anteriores, e o tempo de cálculo indica que terminou-se a rotina.

3.1.4 ABA: About

A página *about* (sobre) ainda está em desenvolvimento, e contém informações da teoria por trás do cálculos realizados no Viriális.



Figura 3.7 - Resultados para o H₂ · · · F₂: (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos v_{ijk} , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura.

Fonte: autoria própria.

About Viriális

Viriális is a code that calculates the second virial coefficient.

It is created by undergraduate University of São Paulo student Alberto Seleto de Souza, through a CNPq scholarship program in INPE. The coordenator is **Dr. Patricia Regina Pereira Barreto**.

How the Code Works

To begin with, it is nice to review the idea behind calculating the Second Virial Coefficient, and where it comes from. When working with real gases, equations like the Clapeyron equation does not work to determine the gases' thermodynamics properties. That is why, it is necessary to use the Virial Equation, such as follows:

$$rac{PV_{
m m}}{RT} = 1 + rac{B(T)}{V_{
m m}} + rac{C(T)}{V_{
m m}^2} + rac{D(T)}{V_{
m m}^3} + \cdots$$

Where P is pressure, T is temperature, R is the gas constant, V_m is the molar volume, and B(T), C(T), D(T) are the second, third, and fourth virial coefficients.

For now and probably forever, I will focus only on the Second Virial Coefficient. It is given by:

$$B(T)=rac{N_A}{4}\int_0^{2\pi}\int_0^\pi\sin heta_1\int_0^\pi\sin heta_2\int_0^\infty\left(1-\exp\left(-rac{V}{k_BT}
ight)
ight)r^2drd heta_1d heta_2d\phi$$

Where V is the potential energy which depends on the coordinates $(r, \theta_1, \theta_2, \phi), k_b$ is the Boltzmann constant, and N_A avogadro's number.

Explain the harmonics expansion part????

Now, we need to decide which potential energy function to use. In Viriális, the first option is the Rydberg Potential:

$$V(r,\gamma) = -D_{min}(\gamma) \left[1 + \left(\sum_{i=1}^5 a_i(\gamma) \left(r - r_{min}(\gamma)
ight)^i
ight)
ight] e^{-a_1(\gamma)(r - r_{min}(\gamma))} + E_{ref}(\gamma)$$

Where $\gamma \equiv (\theta_1, \theta_2, \phi), D_{min}(\gamma)$ is the minimum energy, r_{min} is the distance at the minimum energy point, $a_i(\gamma)$ are the polynomial expansion coefficients., e $E_{ref}(\gamma)$ is the reference energy. Fonte: autoria própria.

3.2 Moléculas Estudadas

Como as moléculas poliatômicas são mais complexas, escolheu-se testar o código apenas com o sistema $A_2 - B_2$, pois um sistema diferente, por exemplo $A_2 - A_2$, ou $A_2 - BC$, apresentariam um potencial ligeiramente diferente, devido ao número de LCs.

3.2.1 Sistema $H_2 \cdots F_2$

A figura 3.7 apresenta os resultados do $H_2 \cdots F_2$. Da figura (a), observa-se que a configuração T_b apresenta o maior poço de potencial e a configuração L o menor

Figura 3.9 - Resultado do ajuste do $H_2 \cdots F_2$ utilizando: (a) Potencial de Rydberg (b) Potencial de Pirani.

	1.6498	-2.0778	1.6714	-0.5971	0.0794	7.0804	3.1251	0.0313
	2 4754	-1.938	1.621	-0.5944	0.0818	6.6615	3.1564	0.0343
Та	1.6424	-1.7072	1.2642	-0.3966	0.0519	8.6378	3.2436	0.0212
	2.5805	-0.2338	0.4875	0.359	-0.0001	13.2178	3.4635	-0.05
	2.7614	-0.3076	0.4925	0.1961	-0.0459	2.9718	3.9181	0.0032

Fonte: autoria própria.

poço. Já na (b), vemos que os momentos ν_{022} e ν_{220} não apresenta um poço de potencial, e as energias são todas repulsivas. Finalmente, em (c), observa-se que a curva em azul escuro representa o virial calculado com ILJ, a curva em salmão representa o virial obtido por meio da equação virial de estado de mistura (seção 2.5), e a azul claro representa o virial feito com Rydberg.

Para esse sistema existe certa divergência entre os valores calculados do virial e a referência. Ao longo do intervalo de temperatura, o virial obtido por ILJ apresenta valores um pouco menores que a referência de forma constante, e consideravelmente menores no caso de Rydberg.

Comparando os valores de R_{min} e D_{min} para os dois tipos de potencial, os valores são bem similares, as diferenças aparecem na segunda casa decimal, tanto para a energia quanto que para a distancia. Os resultados dos ajustes, e cálculos do virial foram apresentados anteriormente, figura 3.7.

Da figura 3.7 e tabelas apresentadas na 3.9, concluímos que a configuração de mínimo é a T_b , pois apresenta a maior energia, em módulo, ao passo que a L é a mais repulsiva, com a menor energia.

Quanto ao RMSE, o virial total com Rydberg apresentou o valor de 93, enquanto o de ILJ apresentou o valor de 19.7. Tais valores reafirmam a superioridade do cálculo com o potencial de Improved Lennard-Jones para $H_2 \cdots F_2$.

3.2.2 Outros Sistemas

Além do sistema $H_2 \cdots F_2$, outros foram estudados, utilizando o potencial de Rydberg, bem como o de Pirani. Dentre esses sistemas podemos citar, $F_2 \cdots F_2$, $H_2 \cdots Cl_2$, $H_2 \cdots Br_2$, $Cl_2 \cdots Cl_2$, $Br_2 \cdots Br_2$ e $H_2 \cdots H_2$, porém não iremos entrar em detalhes, pois o objetivo era o desenvolvimento do código.

Os resultados do $F_2 \cdots F_2$ aparecem na figura 3.10:(a) são as energias das LCs, onde observa-se a configuração de mínimo, como sendo a X. Na figura 3.10(b) são ilustrado os momentos ν_{ijk} , ao passo que o virial é mostrado na figura 3.10(c) o virial total feito com rydberg (azul claro), o virial total feito com ILJ (azul escuro), e o virial de referência (cor salmão). Novamente, nota-se a proximidade entre a referência e o virial realizado com ILJ. Novamente, o RMSE de ILJ é muito superior, de 28.5, versus 169.1 de Rydberg.

Na figura 3.11, apresentamos os resultados do sistema $H_2 \cdots Cl_2$. Nesse caso a configuração de mínimo é a Z, e como nos demais casos, a mais repulsiva continua sendo a L. O termo isotrópico ν_{000} , apresentados nas figuras 3.7(b), 3.10(b) e 3.11(b) podem ser compardos, e nesse caso, o valor para o sistema $H_2 \cdots F_2 < H_2 \cdots Cl_2$, similarmente $H_2 \cdots F_2 < F_2 \cdots F_2$. Para este sistema, o virial de Rydberg apresenta resultado superior para baixas temperaturas, e é superado pelo virial de ILJ em altas temperaturas.

O RMSE do sistema $H_2 \cdots Cl_2$ apresenta valores demasiadamente altos para ambos os potenciais, de 625 para Rydberg e de 677 para ILJ. Porém, esta discrepância se deve pelos resultados inferiores em baixas temperaturas, uma vez que, ao calcular o RMSE removendo os primeiros 20 pontos de temperatura, o resultado reduz para 41.5 e 10.5, respectivamente.

A figura 3.12 compara o resultado dos ajustes feito com o potencial de Rydberg e de Pirani para os sistemas $F_2 \cdots F_2 \in H_2 \cdots Cl_2$.

Figura 3.10 - Resultados para o F $_2 \cdots$ F $_2$: (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos v_{ijk} , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura.



Fonte: autoria própria.



(c)

Figura 3.11 - Resultados para o H₂ · · · Cl₂: (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos v_{ijk} , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura.

Fonte: autoria própria.

Figura 3.12 - Resultado do ajuste do F₂... F₂ utilizando: (a) Potencial de Rydberg (b)
Potencial de Pirani, e para o H₂... Cl₂ utilizando: (c) Potencial de Rydberg (d) Potencial de Pirani

											alpha	beta	mp	De	Req
											8.767	6.715	5.2892	13.7722	3.1
											13.4736	5.7421	3.5376	14.3398	2.9
											23.482	7.2202	2.7792	3.4413	3.99
	3.0242	0.5563	0.962	0.6204	0.2362	13.7474	3.1819	-0.0486			17.7957	7.6542	3.1484	10.7199	3.6
	3.9518	3.4523	1.3403	0.2126	0	8.8274	3.9205	-0.4412		ть	17.7957	7.6542	3.1484	10.7199	3.0
	1.6585	-0.5431	1.8669	-1.8346	0.444	14.8023	3.6899	0.9045			21 1746	0 1186	2 0524	1 1029	4.47
	1.6585	-0.5431	1.867	-1.8346	0.444	14.8023	3.6899	0.9045			51:1740	9.1100	2.9024	1.1028	4.41
Pres	s to Down	nload you	ır adjuste	ed param	eters				(b)	Pres	alpha	hota	mo		Pog
Pres	s to Down	nload you	ır adjuste	ed param	eters				(b)	Pres	alpha	beta	mp	De	Req
Press	s to Down	nload you	ır adjuste	ed param	eters				(b)	Pres	alpha 7.6617	beta 4.2662	mp 5.2312	De 15.4871	Req 3.320
Press	s to Dowr	nload you	ır adjuste	ed param	eters				(b)	Pres H X	alpha 7.6617 9.2655	beta 4.2662 4.3683	mp 5.2312 4.7408	De 15.4871 13.3387	Req 3.320 3.378
Press	s to Down	nload you	ur adjuste	ed param	eters	Do	Rec	Feet	(b)	Pres.	alpha 7.6617 9.2655 3.4818	beta 4.2662 4.3683 4.4284	mp 5.2312 4.7408 4.9921	De 15.4871 13.3387 29.371	Req 3.320 3.378 2.523
Press	s to Down a1 1.5087	a2 -1.4846	a3 0.8223	ed param a4 -0.2079	eters a5 0.0215	De 15.3415	Req 3.3343	Eref 0.0223	(b)	Pres H X Z Ta	alpha 7.6617 9.2655 3.4818 9.974	beta 4.2662 4.3683 4.4284 4.6674	mp 5.2312 4.7408 4.9921 4.2518	De 15.4871 13.3387 29.371 15.6734	Req 3.320 3.370 2.522 3.433
Press H X	al 1.5087	a2 -1.4846 -1.6721	a3 0.8223 1.0762	a4 -0.2079 -0.3063	eters a5 0.0215 0.0335	De 15.3415 13.5115	Req 3.3343 3.4015	Eref 0.0223 0.0997	(b)	Pres H X Z Ta Tb	alpha 7.6617 9.2655 3.4818 9.974 56.5703	beta 4.2662 4.3683 4.4284 4.6674 6.5626	mp 5.2312 4.7408 4.9921 4.2518 15.8539	De 15.4871 13.3387 29.371 15.6734 0.0005	Req 3.320 3.370 2.522 3.433 4.690
Press H X Z	al 1.5087 1.3546 1.9218	a2 -1.4846 -1.6721 -1.3198	a3 0.8223 1.0762 0.7562	a4 -0.2079 -0.3063	a5 0.0215 0.0335 0.0283	De 15.3415 13.5115 29.4054	Req 3.3343 3.4015 2.521	Eref 0.0223 0.0997 -0.0193	(b)	Pres	alpha 7.6617 9.2655 3.4818 9.974 56.5703 28.5384	beta 4.2662 4.3683 4.4284 4.6674 6.5626 -0.0733	mp 5.2312 4.7408 4.9921 4.2518 15.8539 13.5146	De 15.4871 13.3387 29.371 15.6734 0.0005 1.0475	Req 3.320 3.370 2.522 3.433 4.690 4.43
Press H X Z Ta	al 1.5087 1.3546 1.9218 1.2816	a2 -1.4846 -1.6721 -1.3198 -1.5903	a3 0.8223 1.0762 0.7562 1.1804	a4 -0.2079 -0.3063 -0.1766 -0.3709	a5 0.0215 0.0335 0.0283 0.0437	De 15.3415 13.5115 29.4054 16.1819	Req 3.3343 3.4015 2.521 3.4552	Eref 0.0223 0.0997 -0.0193 0.2933	(b)	Pres H X Z Ta Tb L	alpha 7.6617 9.2655 3.4818 9.974 56.5703 28.5384	beta 4.2662 4.3683 4.4284 4.6674 6.5626 -0.0733	mp 5.2312 4.7408 4.9921 4.2518 15.8539 13.5146	De 15.4871 13.3387 29.371 15.6734 0.0005 1.0475	Req 3.320 3.378 2.522 3.431 4.698 4.434
Press H X Z Ta Tb	a1 1.5087 1.3546 1.9218 1.2816 2.9677 2.4000	a2 -1.4846 -1.6721 -1.3198 -1.5903 1.5605 2.7246	a3 0.8223 1.0762 1.1804 1.1488	a4 -0.2079 -0.3063 -0.1766 -0.3709 0.9333	a5 0.0215 0.0335 0.0283 0.0437 0.2509	De 15.3415 13.5115 29.4054 16.1819 23.3891	Req 3.3343 3.4015 2.521 3.4552 3.9854 4.405	Eref 0.0223 0.0997 -0.0193 0.2933 -0.1122	(b)	Pres	alpha 7.6617 9.2655 3.4818 9.974 56.5703 28.5384 sto Downle	beta 4.2662 4.3683 4.4284 4.6674 6.5626 -0.0733	mp 5.2312 4.7408 4.9921 4.2518 15.8539 13.5146 adjust <u>ed</u>	De 15.4871 13.3387 29.371 15.6734 0.0005 1.0475 paramete	Req 3.320 3.370 2.522 3.433 4.690 4.434

Fonte: autoria própria.

4 CONCLUSÕES

Ao longo dos últimos quatro anos, desenvolveu-se o software *Viriális*, que por meio de Integração de Monte Carlo, resolve integrais para encontrar o valor do segundo coeficiente virial e suas correções quânticas de moléculas poliatômicas do tipo $A_2 \cdots B_2$ e diatômicas do tipo $A \cdots B$. Também testou-se o código com as moléculas $H_2 \cdots F_2$, $F_2 \cdots F_2$, $H_2 \cdots Cl_2$, $H_2 \cdots Br_2$.

No que se refere ao ajuste por Rydberg e Pirani, o código se mostrou bem eficaz, pois realiza vários ajustes simultaneamente, com um erro quadrático médio aceitável quimicamente. Em geral, o virial obtido por meio do potencial de Pirani é consideravelmente superior ao potencial de Rydberg.

Devido a forma que o *Viriális* foi construído, outros sistemas de interesse ainda podem ser incluídos por meio de simples mudanças, modificando apenas a função potencial de tal sistema.

Os resultados obtidos para o segundo coeficiente virial evoluíram muito ao longo do último ano de pesquisa, e o software já está preparado para a confecção de um artigo científico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEL, A.; BREZEANU, G.; GREITZER, R. et al. Streamlit: The fastest way to create data apps. 2020. https://www.streamlit.io. 15

BARRETO, P.; CRUZ, A.; EUCLIDES, H.; ALBERNAZ, A.; CORREA, E. Spherical harmonics representation of the potential energy surface for the h2h2 van der waals complex. Journal of molecular modeling, v. 26, p. 277, 09 2020. 3, 7

BARRETO, P. R.; CRUZ, A. C. P.; BARRETO, R. L.; PALAZZETTI, F.; ALBERNAZ, A. F.; LOMBARDI, A.; MACIEL, G. S.; AQUILANTI, V. The spherical-harmonics representation for the interaction between diatomic molecules: The general case and applications to coco and cohf. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 337, p. 163–177, 2017. ISSN 0022-2852. Spectroscopy and Inter/Intramolecular Dynamics in Honor of Walther Caminati - Part 2. Disponível em: <https:

//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285217300905>. 7

CORREA, E.; ALBERNAZ, A.; BARRETO, P.; AQUILANTI, V. Long-range strength and anisotropies of molecule-molecule interactions: Ab initio calculations, spherical harmonics expansions, and the second virial coefficient for the h 2 f 2 gaseous mixture. **Chemical Physics Letters**, v. 779, p. 138845, 06 2021. 6, 8

//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261421005285>. 3

CRUZ, A. C. P. da S. Desenvolvimento de superfície de energia potencial para sistemas h2...x2 e h2...hx, com x = h, f, cl, br. 2014. 7

DYMOND, J. H.; MARSH, K. N.; WILHOIT, R. C.; WONG, K. C.; FRENKEL, M. D. Virial coefficients of pure gases. 2002. 10

ESTELA-URIBE, J.; JARAMILLO, J. Generalised virial equation of state for natural gas systems. Fluid Phase Equilibria, v. 231, n. 1, p. 84–98, 2005. ISSN 0378-3812. Disponível em: https://www.uki.ncm

//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381205000063>. 11

FLEMING, P. The Empirical Gas Laws. 2021. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_ Chemistry_Textbook_Maps/Book>. 1

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, ; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian09 Revision E.01. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. 10

HARRIS, C. R.; MILLMAN, K. J.; WALT, S. J. van der; GOMMERS, R.; VIRTANEN, P.; COURNAPEAU, D.; WIESER, E.; TAYLOR, J.; BERG, S.; SMITH, N. J.; KERN, R.; PICUS, M.; HOYER, S.; KERKWIJK, M. H. van; BRETT, M.; HALDANE, A.; RÍO, J. F. del; WIEBE, M.; PETERSON, P.; GÉRARD-MARCHANT, P.; SHEPPARD, K.; REDDY, T.; WECKESSER, W.; ABBASI, H.; GOHLKE, C.; OLIPHANT, T. E. Array programming with NumPy. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 585, n. 7825, p. 357–362, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>. 13

JAMES, G.; WITTEN, D.; HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R. An Introduction to Statistical Learning: with Applications in R. [S.l.]: Springer, 2013. 13

JEZIORSKI, B.; MOSZYNSKI, R.; SZALEWICZ, K. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 1887–1930, 1994. 10

LEPAGE, G. P. A new algorithm for adaptive multidimensional integration. Journal of Computational Physics, v. 27, n. 2, p. 192–203, 1978. ISSN

0021-9991. Disponível em: <https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999178900049>. 14

LISCHKA, H.; SHEPARD, R.; SHAVITT, I.; PITZER, R.; DALLOS, M.; MüLLER, T.; SZALAY, P.; BROWN, F.; AHLRICHS, R.; BOEHM, H.; CHANG, A.; COMEAU, D.; GDANITZ, R.; DACHSEL, H.; EHRHARDT, C.; ERNZERHOF, M.; HöCHTL, P.; IRLE, S.; KEDZIORA, G.; SZYMCZAK, J. Columbus, an ab initio electronic structure program, release 5.9. **COLUMBUS**, **an ab initio electronic structure program, release 5.9.2**, p. www.univie.ac.at/columbus, 01 2006. 10

MCCLUSKEY, B. J. M. A. R. Potential Energy Surfaces — CH40208: Topics in Computational Chemistry. 2022. Disponível em: <https://pythoninchemistry.org/ch40208/comp_chem_methods/potential_ energy surfaces.html>. Acesso em: 7 ago. 2023. 5

//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381207004323>. 11, 12

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The monte carlo method. J. Am. Stat. Assoc., v. 44, p. 335, 1949. 14

PIRANI, F.; BRIZI, S.; RONCARATTI, L. F.; CASAVECCHIA, P.; CAPPELLETTI, D.; VECCHIOCATTIVI, F. Beyond the lennard-jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 5489–5503, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B808524B>. 6

TEAM, T. pandas development. **pandas-dev/pandas: Pandas**. Zenodo, fev. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.5281/zenodo.3509134>. 13

VIRTANEN, P.; GOMMERS, R.; OLIPHANT, T. E.; HABERLAND, M.; REDDY, T.; COURNAPEAU, D.; BUROVSKI, E.; PETERSON, P.; WECKESSER, W.; BRIGHT, J.; van der Walt, S. J.; BRETT, M.; WILSON, J.; MILLMAN, K. J.; MAYOROV, N.; NELSON, A. R. J.; JONES, E.; KERN, R.; LARSON, E.; CAREY, C. J.; POLAT, İ.; FENG, Y.; MOORE, E. W.; VanderPlas, J.; LAXALDE, D.; PERKTOLD, J.; CIMRMAN, R.; HENRIKSEN, I.; QUINTERO, E. A.; HARRIS, C. R.; ARCHIBALD, A. M.; RIBEIRO, A. H.; PEDREGOSA, F.; van Mulbregt, P.; SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. **Nature Methods**, v. 17, p. 261–272, 2020. 13

WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J.; MANBY, F. R.; BLACK, J. A.; DOLL, K.; HEßELMANN, A.; KATS, D.; KöHN, A.; KORONA, T.; KREPLIN, D. A.; MA, Q.; MILLER, T. F.; MITRUSHCHENKOV, A.; PETERSON, K. A.; POLYAK, I.; RAUHUT, G.; SIBAEV, M. The molpro quantum chemistry package. J. Chem. Phys., v. 152, n. 14, p. 144107, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0005081>. 10

ZHAO, C.; LI, Y.; XU, B.; YANG, B.; LIU, D.; YANG, H. Calculation of the second virial coefficients of alkali metals by modified peng–robinson equation. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 56, 10 2018. 1