



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

aa/bb/cc/dd-TDI

DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Alberto Seletto de Souza

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

URL do documento original:

[<http://urlib.net/xx/yy>](http://urlib.net/xx/yy)

INPE
São José dos Campos
2022

PUBLICADO POR:

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)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



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

aa/bb/cc/dd-TDI

DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA O CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Alberto Seletto de Souza

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

URL do documento original:

[<http://urlib.net/xx/yy>](http://urlib.net/xx/yy)

INPE
São José dos Campos
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sobrenome, Nomes.

Cutter DESENVOLVIMENTO DE CÓDIGO PARA O CÁLCULO
DO SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL / Alberto Seletto de
Souza . – São José dos Campos : INPE, 2022.
xvii + 30 p. ; (aa/bb/cc/dd-TDI)

Trabalho de Iniciação Científica () – Instituto Nacional de Pes-
quisas Espaciais, São José dos Campos, AAAA.

Patrícia Regina Pereira Barreto : .

1.

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).

*“Study hard what interests you the most in the most undisciplined,
irreverent and original manner possible.”*

RICHARD P. FEYNMAN

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 tem como objetivo criar um programa na linguagem computacional Python para determinar o segundo coeficiente virial. Focamos em sistemas poliatômicas, como $H_2 \cdots X_2$, com $X = F, Cl$ e Br , as quais já possuíamos os dados de entrada simulados computacionalmente. A partir deles, criou-se o código em Python que realiza o cálculo por meio de integrações de Monte Carlo utilizando o algoritmo VEGAS, além de gerar a curva de energia potencial em uma rotina paralela. O programa também compara os dados calculados com os dados experimentais obtidos por meio da Equação Virial de Estado de Mistura, e gera os gráficos. O segundo coeficiente virial é importante pois ele está relacionado com as propriedades termodinâmicas das moléculas.

Palavras-chave: Segundo Coeficiente Virial. Superfície de Energia Potencial. Gases Reais. Integração Monte Carlo. Programação em Python.

DEVELOPMENT OF A CODE TO CALCULATE THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT

ABSTRACT

This research has started in the middle of 2020, with the study of the Second Virial Coefficient for diatomic molecules. Now, we have extended this study to polyatomic molecules, which brings new barriers to the research. We focused on polyatomic systems such as $H_2 \cdots X_2$, with $X = F, Cl \text{ e } Br$, based on the availability of input data. In this case, four variables must be considered, which demands for a different way to solve complex high dimension integration. To do it, the Monte Carlo Integration Method was implemented through the VEGAS Python library. The code generates the potential energy surface, calculates the Second Virial Coefficient and compares it to reference data, generated through the Virial Mixture State Equation. The Second Virial Coefficient is important because it is related to the thermodynamics properties of real gases.

Keywords: Second Virial Coefficient. Potential Energy Surface. Real Gases. Monte Carlo Integration. Python Programming.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Sistema de coordenada para o sistema molecular do tipo AB...CD . . .	3
2.2 Configurações principais da molécula AB-CB	6
2.3 Gráfico de B em função de T do H ₂ ...Cl ₂	8
3.1 Fluxograma do código construído	15
4.1 Output do código em Python para o H ₂ - F ₂	22
4.2 Output do código em Python para o H ₂ - Cl ₂	23
4.3 Output do código em Python para o H ₂ - Br ₂	24

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Definição dos ângulos $(\theta_1, \theta_2, \phi)$, para as configurações principais, para o caso generico AB \cdots CD	5
2.2 Parametros criticos para fluido puro	11
3.1 Tempo de cálculo da integração de Monte Carlo e da Quadratura Gaussiana	17
4.1 Resultado dos ajustes, potencial de Rydberg 2.9 para os sistemas $H_2 \cdots X_2$, com X = F, Cl e Br.	20

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 Metodologia	3
2.1 Superfície de Energia Potencial – SEP	3
2.2 Segundo Coeficiente Virial	8
2.2.1 Correções Quânticas	9
2.2.2 Equação de Estado de Mistura	11
3 Implementação em Código	15
3.1 Integração numérica	15
3.1.1 Integração de Monte Carlo	16
3.1.2 Comparação entre Monte Carlo e quadratura gaussiana	16
3.2 Simulações Computacionais	17
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Pontos ab initio	19
4.2 Ajustes	19
4.3 Superfície de Energia Potencial e Cálculo do Segundo Coeficiente Virial	21
4.3.1 Sistema $H_2 \cdots F_2$	21
4.3.2 Sistema $H_2 \cdots Cl_2$	22
4.3.3 Sistema $H_2 \cdots Br_2$	23
5 CONCLUSÕES	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1 INTRODUÇÃO

Algumas das principais características termodinâmicas de um gás são a pressão(P), temperatura(T), e volume (V). A equação de Clapeyron dada abaixo, generaliza as leis empíricas de Boyle, Charles e Gay-Lussac (FLEMING, 2021):

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

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

Porém, esta relação só é verdadeira para os gases ideais, ou seja, uma idealização teórica. Para os gases reais, aqueles encontrados na natureza e livres de aproximações, a expressão 1.1 não é válida. Eles podem apresentar consideráveis variações em relação ao esperado de acordo com a lei geral dos gases. Dentre todas as propostas que representam o comportamento $P - V - T$ dos gases reais, a que obtém mais sucesso é a equação do virial. Nesta, adiciona-se uma série de coeficientes a equação 1.1, tornando-a em (ZHAO et al., 2018) :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (1.2)$$

Sendo V_m o volume molar, e $B(T), C(T), D(T)$ o segundo, terceiro, e quarto coeficiente do virial, respectivamente, os quais todos são em função da temperatura. O segundo coeficiente virial está relacionado com a interação entre dois corpos, o terceiro coeficiente virial com a interação de três corpos, e assim sucessivamente.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um programa em Python (ROSSUM; DRAKE, 2009) que determine o segundo coeficiente virial para sistemas poliatômicas, do tipo AB-CD. Para isso, seria necessário simular computacionalmente a energia de interação entre as moléculas AB e CD, que serviriam como dados de entrada para o programa desenvolvido. Porém, tais dados de entrada já haviam sido produzidos pelo grupo de pesquisa, possibilitando que focássemos na construção do programa e facilitando os testes dele. Com os dados de entrada, realiza-se integrações numéricas, que retornam os valores de $B(T)$ calculados, e então deve-se comparar os resultados obtidos com referências bibliográficas.

Tal programa seria uma forma de facilitar futuras pesquisas, economizando tempo dos pesquisadores, que não necessitariam desenvolver os cálculos do virial eles mes-

mos. Ao invés disso, bastaria acessar o programa desenvolvido e utilizá-lo.

No primeiro ano desta pesquisa, o segundo coeficiente virial para moléculas diatômicas foi estudado, o que simplifica significativamente os cálculos que devem ser realizados. Já neste trabalho, os resultados são referentes a moléculas do tipo $A_2 - B_2$, e ao longo deste, haverá um paralelo entre estudar o segundo coeficiente virial para sistemas poliatômicas e para moléculas diatômicas, do tipo AB .

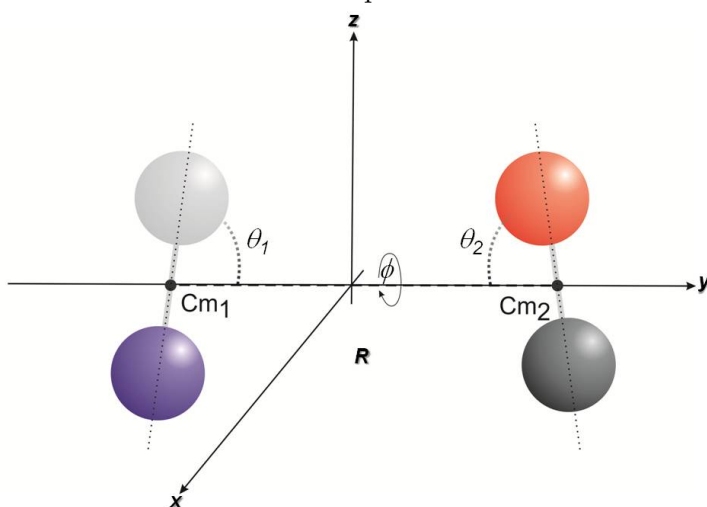
Este relatório é composto de introdução, capítulo 1, onde encontra-se os objetivos deste; a metodologia, capítulo 2, apresentando a base teórica e metodológica utilizada na pesquisa, no capítulo 3 é discutido a implementação do código, os resultados encontrados são discutidos no capítulo 4, e finalmente a conclusão no capítulo 5.

2 Metodologia

2.1 Superfície de Energia Potencial – SEP

Imaginando um sistema molecular, de quatro átomos, genérico, do tipo AB...CD, sua superfície de energia potencial, SEP, pode ser representada em coordenadas cartesianas (x, y, z) , e/ou coordenadas de Jacobi $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$, de acordo com a figura 2.1 (BARRETO et al., 2017):

Figura 2.1 - Sistema de coordenada para o sistema molecular do tipo AB...CD



Fonte: gráfico de autoria do grupo LABAP/QQC.

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

R: Coordenada radial, a distância entre o centro de massa de AB até o centro de massa 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.

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

$$V(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\pi \sum_{L_1, L_2, L} \nu_{L_1, L_2}^L(r) Y_{L_1, L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (2.1)$$

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 $L_1; L_2 = 0; 1; 2; \dots; |L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L_2$

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 $(\theta_1, \theta_2, \phi)$. Truncando o somatório da equação 2.1 em $L_1 = L_2 = 2$ teríamos:

$A_2 \cdots A_2$: cinco LC – $V_H(R)$, $V_X(r)$, $V_L(R)$, $V_Z(R)$ e $V_T(R)$

$A_2 \cdots B_2$: seis LC – $V_H(R)$, $V_X(r)$, $V_L(R)$, $V_Z(R)$, $V_{T_1}(R)$ e $V_{T_2}(R)$

$A_2 \cdots BC$: nove LC – $V_H(R)$, $V_X(r)$, $V_{L_1}(R)$, $V_{L_2}(R)$, $V_{Z_1}(R)$, $V_{Z_2}(R)$, $V_{T_1}(R)$, $V_{T_2}(R)$ e $V_{T_3}(R)$

$AB \cdots AB$: doze LC – $V_{H_1}(R)$, $V_{H_2}(R)$, $V_X(r)$, $V_{L_1}(R)$, $V_{L_2}(R)$, $V_{L_3}(R)$, $V_{Z_1}(R)$, $V_{Z_2}(R)$, $V_{Z_3}(R)$, $V_{T_1}(R)$, $V_{T_2}(R)$ e $V_{T_3}(R)$

$AB \cdots CD$: quatorze LC – $V_{H_1}(R)$, $V_{H_2}(R)$, $V_X(r)$, $V_{L_1}(R)$, $V_{L_2}(R)$, $V_{L_3}(R)$, $V_{L_4}(R)$, $V_{Z_1}(R)$, $V_{Z_2}(R)$, $V_{Z_3}(R)$, $V_{T_1}(R)$, $V_{T_2}(R)$, $V_{T_3}(R)$ e $V_{T_4}(R)$

Cada tipo de sistema apresenta um número diferente de LC devido a sua simetria. De acordo com os ângulos $(\theta_1, \theta_2, \phi)$, podemos escrever as LC de acordo com a tabela 2.1.

As LCs de um sistema do tipo AB–CD são ilustrada na figura 2.2:

Abrindo o somatório da equação 2.1, para um sistema do tipo $A_2 \cdots B_2$, com seis LC, temos a equação 2.2:

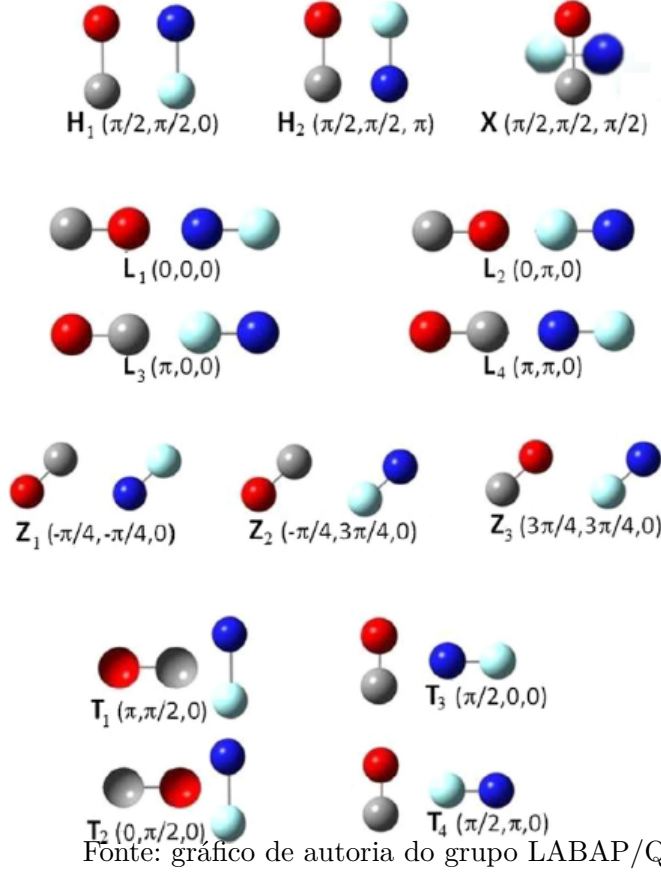
Tabela 2.1 - Definição dos ângulos $(\theta_1, \theta_2, \phi)$, para as configurações principais, para o caso generico AB ... CD

LC	θ_1	θ_2	ϕ
H_1	$\pi/2$	$\pi/2$	0
H_2	$\pi/2$	$\pi/2$	π
X	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$
L_1	0	0	0
L_2	0	π	0
L_3	π	0	0
L_4	π	π	0
Z_1	$\pi/4$	$\pi/4$	0
Z_2	$\pi/4$	$3\pi/4$	0
Z_3	$3\pi/4$	$\pi/4$	0
T_1	0	$\pi/2$	0
T_2	π	$\pi/2$	0
T_3	$\pi/2$	0	0
T_4	$\pi/2$	π	0

$$\begin{aligned}
V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) &= \nu_{000}(R) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{022}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{202}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1)) \\
&+ \frac{\sqrt{5}}{16} \nu_{220}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&+ 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
&+ 12 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2) \\
&- \frac{5\sqrt{14}}{112} \nu_{222}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&- 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
&+ 6 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2) \\
&+ \frac{3\sqrt{70}}{224} \nu_{224}(R)(2(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
&+ (1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
&- 16 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2)) \tag{2.2}
\end{aligned}$$

Onde o termo $\nu_{000}(R)$ representa a contribuição isotrópica, aquela que se pode medir experimentalmente e comparar com sistemas similares e os termos $\nu_{202}(R)$, $\nu_{022}(R)$,

Figura 2.2 - Configurações principais da molécula AB–CB



$\nu_{220}(R)$, $\nu_{222}(R)$ e $\nu_{224}(R)$ são as componentes anisotrópicas, dados por:

$$\nu_{000}(R) = \frac{1}{9} \{2V_H(R) + V_L(R) + 2[V_{T_1}(R) + V_{T_2}(R) + V_X(R)]\} \quad (2.3)$$

$$\nu_{022}(R) = \frac{1}{9\sqrt{5}} [2V_H(R) - V_L(R) - 2V_{T_1}(R) + V_{T_2}(R) + V_X(R)] \quad (2.4)$$

$$\nu_{202}(R) = \frac{1}{9\sqrt{5}} [2V_H(R) - V_L(R) + V_{T_1}(R) - 2V_{T_2}(R) + V_X(R)] \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \nu_{220}(R) &= \frac{2}{45\sqrt{5}} \{4V_H(R) - V_L(R) \\ &\quad - 5[V_{T_1}(R) + V_{T_2}(R) + V_X(R)] + 12V_Z(R)\} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \nu_{222}(R) &= \frac{1}{45} \sqrt{\frac{2}{7}} \{13V_H(R) - V_L(R) \\ &\quad + 7[V_{T_1}(R) + V_{T_2}(R) - 2V_X(R)] - 12V_Z(R)\} \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\nu_{224}(R) = \frac{8}{15} \sqrt{\frac{2}{35}} [V_H(R) + V_L(R) + 2V_Z(R)] \quad (2.8)$$

Onde $V_H(R)$, $V_L(R)$, $V_{T_1}(R)$, $V_{T_2}(R)$, $V_X(R)$, $V_Z(R)$ são as LC, que são calculadas através de códigos de estrutura eletrônica, como GAUSSIAN (FRISCH et al., 2009), MOLPRO(WERNER et al., 2020), COLUMBUS(LISCHKA et al., 2006), etc.

Nessa etapa, pode-se utilizar algumas funções diferentes para descrever o potencial, como o potencial de Lennard-Jones modificado ou potencial de Pirani (CORREA et al., 2021b), o potencial de Rydberg (BARRETO et al., 2020), etc. Devido a sua maior facilidade de ajuste, e melhor resultado final na descrição do poço de potencial (CRUZ, 2014), o potencial de Rydberg Generalizado de quinta ordem será o adotado (CRUZ, 2014; BARRETO et al., 2020), e ele é dado por:

$$V(r, \gamma) = -D_{min}(\gamma) \left[1 + \left(\sum_{i=1}^5 a_i(\gamma) (r - r_{min}(\gamma))^i \right) \right] e^{-a_1(\gamma)(r - r_{min}(\gamma))} + E_{ref}(\gamma) \quad (2.9)$$

Sendo $\gamma \equiv (\theta_1, \theta_2, \phi)$, $D_{min}(\gamma)$ a Energia de Mínimo. R_{min} a distância no ponto de energia mínima, $a_i(\gamma)$ os coeficientes da expansão polinomial, e $E_{ref}(\gamma)$ a energia de referência.

Outro potencial muito utilizando é o potencial de Lennard-Jones modificado ou potencial de Pirani (CORREA et al., 2021a), dado por:

$$V(r, \gamma) = -D_{min}(\gamma) \left[\frac{m_P(\gamma)}{n(r, \gamma) - m_P(\gamma)} \left(\frac{r_{min}(\gamma)}{r} \right)^{n(r, \gamma)} - \frac{n(r, \gamma)}{n(r, \gamma) - m_P(\gamma)} \left(\frac{r_{min}(\gamma)}{r} \right)^{m_P(\gamma)} \right] \quad (2.10)$$

$$n(r, \gamma) = b(\gamma) + a(\gamma) \left(\frac{r}{r_{min}(\gamma)} \right)^2 \quad (2.11)$$

onde m_P , b , a são parâmetros ajustáveis, bem como o $D_{min}(\gamma)$ e R_{min} .

No caso do potencial de Rydberg 2.9 tem-se oito parâmetros ajustáveis ($D_{min}(\gamma)$, $r_{min}(\gamma)$, $a_i(\gamma)$, com $i = 5$ e $E_{ref}(\gamma)$), ao passo que para o potencial de Pirani 2.10 tem-se cinco parâmetros ajustáveis ($D_{min}(\gamma)$, $r_{min}(\gamma)$, $m_P(\gamma)$, $b(\gamma)$, $a(\gamma)$).

2.2 Segundo Coeficiente Virial

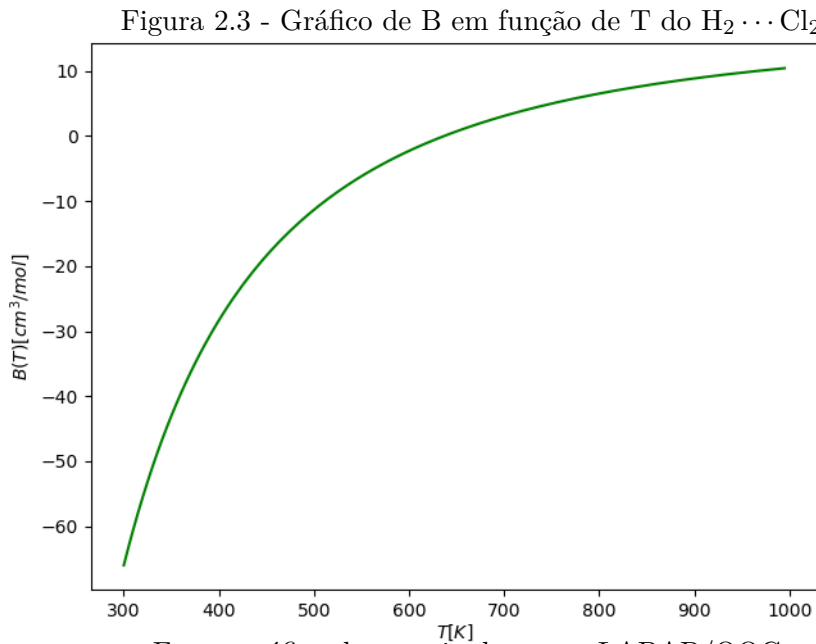
O segundo coeficiente virial, $B(T)$ é definido por (BARRETO et al., 2020; CORREA et al., 2021b):

$$B(T) = \frac{N_A}{4} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 \int_0^\infty \left(1 - \exp \left(-\frac{V}{k_B T} \right) \right) r^2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.12)$$

Sendo V a energia potencial em função das coordenadas $(r, \theta_1, \theta_2, \phi)$, k_b a constante de Boltzmann, e N_A o número de Avogadro. Esta integral não é trivial, e isso fica ainda mais evidente se a compararmos com a sua equivalente para moléculas diatômicas, na qual não usa-se os ângulos de Euler $(\theta_1, \theta_2, \phi)$, pois não é um sistema multidimensional. Portanto, a expressão 2.12 só apresenta a dependência radial, o que retorna (DYMOND et al., 2002):

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - e^{-V(r)/kT} \right] r^2 dr \quad (2.13)$$

Sabendo que obtém-se um valor de B para cada temperatura diferente, é possível construir o gráfico de $B(T)$, como apresentado na figura 2.3.



Fonte: gráfico de autoria do grupo LABAP/QQC.

2.2.1 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 $B_2(T)$ como (BARRETO et al., 2020; CORREA et al., 2021b):

$$B_2(T) = \left[B_{cl}(T) + B_I^r(T) + B_I^{a,I}(T) + B_I^{a,\mu}(T) + B_{II}^r(T) + \dots \right] \quad (2.14)$$

onde $B_{cl}(T) = B(T)$, é o coeficiente virial clássico e foi apresentado na equação 2.12 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:

$$B_r^{(1)}(T) = \frac{N_A \hbar^2}{96 \mu k_B^3 T^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 \times \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 r^2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.15)$$

$$B_{a,I}^{(1)}(T) = \frac{-N_A}{48 k_B^3 T^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \times \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2I_i} \left(\cot \theta_i \frac{\partial V}{\partial \theta_i} + \frac{\partial^2 V}{\partial \theta_i^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} \right) \right] r^2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.16)$$

$$B_{a,\mu}^{(1)}(T) = \frac{-N_A}{48 k_B^3 T^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \times \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\cot \theta_i \frac{\partial V}{\partial \theta_i} + \frac{\partial^2 V}{\partial \theta_i^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} \right) \right] r^2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned}
B_{II}^r(T) = \frac{-N_A \hbar^4}{1920 \mu^2 k_B^4 T^4} & \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \times \\
& \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)^2 + \frac{2}{r^2} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \frac{10}{9 k_B T} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^3 \right. \\
& \left. - \frac{5}{36 k_B^2 T^2} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^4 \right] r^2 dr d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.18)
\end{aligned}$$

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 variável radial é necessária, resultado em uma grande simplificação das correções $B_I^r(T)$ e $B_{II}^r(T)$:

$$B_I^r(T) = \frac{N_A \pi \hbar^2}{6 \mu k_B^3 T^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 r^2 dr \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned}
B_{II}^r(T) = \frac{-N_A \pi \hbar^4}{240 \mu^2 k_B^4 T^4} & \int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)^2 + \right. \\
\frac{2}{r^2} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 & + \frac{10}{9 k_B T} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^3 - \frac{5}{36 k_B^2 T^2} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)^4 \left. \right] r^2 dr \quad (2.20)
\end{aligned}$$

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

2.2.2 Equação de Estado de Mistura

Na ausência de dados experimentais e/ou teóricos para comparação do segundo coeficiente virial, uma metodologia empregada é a utilização da equação de estado de mistura, que utiliza parâmetros pseudo-críticos das moléculas envolvidas, ou seja, de AB e CD.

A equação de estado de uma mistura é dada por:

$$Z = 1 + B_{\text{mix}}\rho + C_{\text{mix}}\rho^2 + D_{\text{mix}}\rho^3 + \dots \quad (2.21)$$

Que é uma série em função da densidade do fluido, 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:

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

Nos trabalhos de Meng (MENG et al., 2007) e de Estela-Uribe (ESTELA-URIBE; JARAMILLO, 2005), eles apresentam algumas correlações empíricas para o segundo coeficiente virial. As interações binárias, são interpoladas utilizando os parâmetros pseudo-críticos 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 2.2 para as moléculas de X_2 , com $X = H, F, Cl$ e Br .

Tabela 2.2 - Parametros 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
ρ_c	0.026667	0.02715	0.05087	0.05538
z_c [adm.]	0.303	0.287	0.073	0.126
ω [adm.]	-0.216	0.053	0.279	0.286

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

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

$$T_{r,ij} = \frac{T}{T_{c,ij}} \quad (2.24)$$

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

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

O termo $T_{c,ij}$ é dados por:

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

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

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

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

Onde

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

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

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

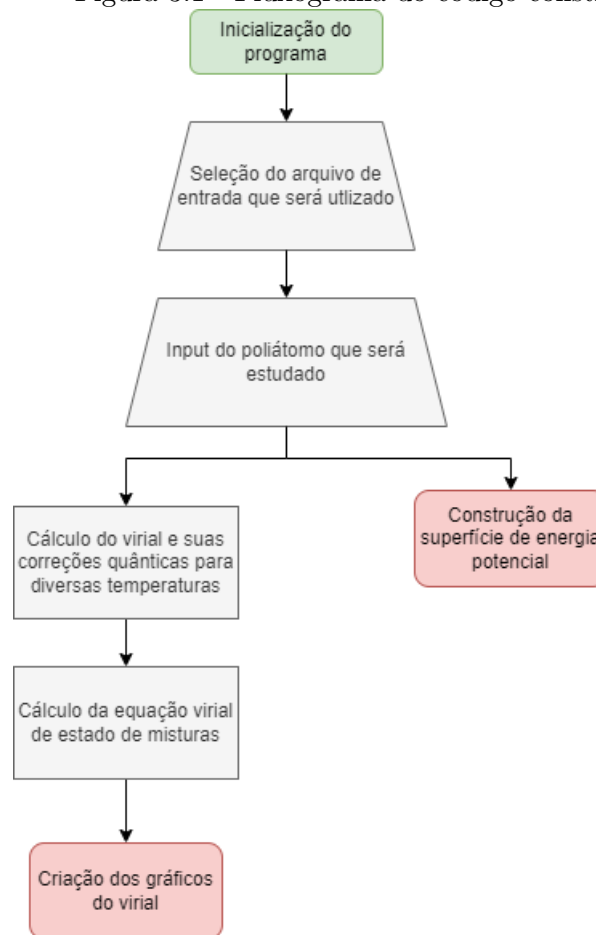
$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (2.33)$$

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 moléculas X_2 , com $X = H, F, Cl, e Br$, são apolares.

3 Implementação em Código

Tendo compreendido todos os cálculos que são executados para estimar o segundo coeficiente virial, o próximo passo é construir um programa que realize tais cálculos. Para isso, foi escolhido utilizar a linguagem Python, devido a sua simples de construção, amplas possibilidades, e grande acessibilidade. De forma resumida, abaixo observa-se um fluxograma que explica o funcionamento do código construído.

Figura 3.1 - Fluxograma do código construído



Fonte: autoria própria.

3.1 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 avaliá-la. 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 poli-atômicas, 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](#)).

3.1.1 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

3.1.2 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 ano anterior desta pesquisa, o qual resolve o segundo coeficiente virial de moléculas diatômicas (equação 2.13), assim como as correções quânticas de gases diatômicos (equações 2.19 e 2.20).

Com o uso da biblioteca *time*, foi possível calcular o tempo utilizado para as in-

tegrações dos sistemas diatômicos, os resultados são apresentados na tabela 3.1. É possível observar que os cálculos utilizando MC são, em média, 17 vezes mais rápido, para sistemas envolvendo apenas uma variável.

Tabela 3.1 - Tempo de cálculo da integração de Monte Carlo e da Quadratura Gaussiana

Simulação	Tempo da Quadratura gaussiana (scipy) [s]	Tempo de Monte Carlo (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

Fonte: autoria própria.

3.2 Simulações Computacionais

Com o código construído, precisa-se de dados para testá-lo. O grupo de pesquisa já havia realizado simulações para os sistemas $H_2 \cdots F_2$, $H_2 \cdots Cl_2$ e $H_2 \cdots Br_2$, que serão utilizados para o teste do código desenvolvido.

4 Resultados e Discussão

4.1 Pontos ab initio

Como foi mencionado anteriormente, os dados de entrada para esse trabalho foram obtidos previamente pelo grupo de pesquisa LABAP/QCC, que foram calculados no programa MOLPRO (WERNER et al., 2020) em CCSD(T) e com a expansão de base CBS, na qual calcula-se os pontos nas bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, e posteriormente faz uma expansão para base infinita (CBS), e esses dados em CCSD(T)/CBS é que serão utilizados aqui. Para cada LC foram calculados 100 pontos ab initio partindo de 2.5Å para o $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2$ e $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ e de 3.0Å para o $\text{H}_2 \cdots \text{Br}_2$. A metodologia empregada foi apresentada na seção 2.1, e não entraremos em detalhes sobre os cálculos ab initio, que não foi objeto desse estudo.

4.2 Ajustes

De posse dos pontos ab initio, o passo seguinte foi obter os ajustes, de acordo com a função de Rydberg generalizada de quinto grau, 2.9.

Tais ajustes podem ser obtidos no programa gráfico gnuplot (WILLIAMS et al., 2013) e/ou no programa Mathematica (WOLFRAM, 2008). Os dados dos ajustes são apresentados na tabela 4.1, onde são apresentados os coeficientes a_i , com $i = 5$, energia e distancia de mínimo D_{min} e E_{min} , energia de referência E_{ref} , bem como o erro quadrático médio, rms, para os sistemas $\text{H}_2 \cdots \text{X}_2$, com $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ e Br , e seguintes configurações principais: X, Z, T_a, T_b, Z .

Da tabela 4.1 é possível verificar que a configuração de mínimo é a T_b , pois apresenta maior energia de mínimo, 13.21, 26.88 e 45.52 meV para os sistemas $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2$, $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ e $\text{H}_2 \cdots \text{Br}_2$, respectivamente, enquanto que a configuração L é a mais repulsiva, pois apresenta menor energia de mínimo, 2.97, 4.98 e 7.41 meV, para os sistemas $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2$, $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ e $\text{H}_2 \cdots \text{Br}_2$, respectivamente. Comparando as energias das LCs observamos que a energia aumenta de acordo com a massa molecular dos sistemas, seja, $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2 < \text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2 < \text{H}_2 \cdots \text{Br}_2$.

Tabela 4.1 - Resultado dos ajustes, potencial de Rydberg 2.9 para os sistemas $H_2 \cdots X_2$, com $X = F, Cl$ e Br .

Sistema	Parâmetro	LC						
		H	X	Z	T_a	T_b	L	
$H_2 \cdots F_2$	a_1 [Å]	2.6897	2.6663	2.4752	2.2911	2.5807	2.9196	
	a_2 [Å ⁻²]	0.2441	0.3482	-0.0011	-0.4537	-0.2333	0.1335	
	a_3 [Å ⁻³]	0.6252	0.7067	0.6205	0.5289	0.4875	0.4648	
	a_4 [Å ⁻⁴]	0.2811	0.2931	0.2329	0.1369	0.3591	0.2710	
	a_5 [Å ⁻⁵]	-2.98E-09	-2.98E-09	-2.97E-09	2.22E-06	4.20E-06	4.19E-06	
	E_{ref} [meV]	-0.0192	-0.0276	-0.0391	-0.0316	-0.0501	0.0043	
	D_{min} [meV]	6.9910	6.5588	6.9185	8.5868	13.2177	2.9753	
	R_{min} [Å]	3.1288	3.1608	3.6176	3.2436	3.4635	3.9178	
	rms [meV]	0.0204	0.0275	0.0302	0.0278	0.0369	0.0038	
	$H_2 \cdots Cl_2$	a_1 [Å]	2.2431	2.2144	2.2355	2.2732	3.6080	3.9091
		a_2 [Å ⁻²]	-0.1574	-0.1478	-0.1746	0.1526	2.6648	2.7414
a_3 [Å ⁻³]		0.2150	0.2445	0.2254	0.3792	0.5666	0.5590	
a_4 [Å ⁻⁴]		0.1054	0.1217	0.1166	0.1699	-0.0149	-0.0144	
a_5 [Å ⁻⁵]		3.63E-09	3.72E-09	3.75E-09	4.04E-09	4.04E-09	4.04E-09	
E_{ref} [meV]		-0.0276	-0.0383	-0.0228	-0.0983	-0.8532	-0.1739	
D_{min} [meV]		17.5296	15.1672	15.6885	17.5159	26.8830	4.9820	
R_{min} [Å]		3.2751	3.3483	3.3312	3.4101	3.8950	4.3725	
rms [meV]		0.0267	0.0307	0.0198	0.0070	1.8881	0.4396	
$H_2 \cdots Br_2$		a_1 [Å]	1.8505	1.7978	1.6818	1.7304	1.6048	2.4881
		a_2 [Å ⁻²]	-0.7204	-0.7344	-0.8861	-0.7013	-1.3719	-0.2376
	a_3 [Å ⁻³]	0.2912	0.3149	0.2258	0.3504	0.4776	0.0144	
	a_4 [Å ⁻⁴]	-0.0003	-0.0001	0.0002	0.0004	-0.0006	-0.0006	
	a_5 [Å ⁻⁵]	4.04E-09	4.07E-09	4.88E-09	5.23E-09	2.88E-09	2.88E-09	
	E_{ref} [meV]	-0.0129	-0.0213	-0.0152	-0.0488	0.1422	0.0874	
	D_{min} [meV]	19.7230	16.8581	45.5209	19.8020	34.0741	7.4068	
	R_{min} [Å]	3.3720	3.4557	2.2385	3.5117	4.1613	4.6348	
	rms [meV]	0.0104	0.0152	0.0128	0.0326	0.5349	0.4787	

Fonte: autoria própria.

De posse dos dados de ajustes de todas as LC para dos sistemas de interesse, é possível calcular o segundo coeficiente virial, $B_2(T)$, e compara-lo com as referências, utilizando a metodologia da equação de estado de mistura, apresentado da seção 2.2.2.

4.3 Superfície de Energia Potencial e Cálculo do Segundo Coeficiente Virial

Nas subseções a seguir, apresenta-se os resultados das saídas do código desenvolvido em Python.

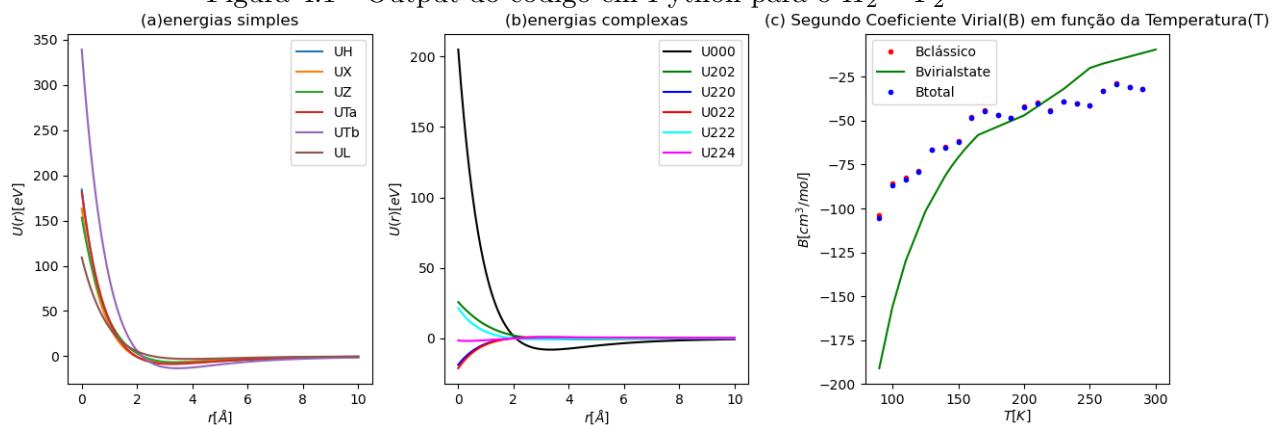
4.3.1 Sistema $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2$

Observa-se na figura 4.1 os resultados calculados para a sistema $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2$. No gráfico (a), apresenta-se os ajustes para as LCs, onde é possível confirmar que a configuração T_b apresenta o maior poço de potencial e a configuração L o menor poço. No gráfico (b), tem-se os momentos ν_{ijk} descritos pelas equações de 2.4– 2.8, uma curiosidade é que os momentos ν_{022} e ν_{220} não apresenta um poço de potencial, e as energias são todas negativas. Finalmente, no gráfico (c), é possível observar o Segundo Coeficiente Virial (B) em função da Temperatura (T). A curva em azul é o $B_2(T)$, que representa o virial clássico somado as correções quânticas. A curva em vermelho é apenas o B_{cl} , e a verde representa o B_{ref} , obtido por meio da equação virial de estado de mistura (seção 2.2.2).

Nota-se que para baixas temperaturas, as correções quânticas apresentam maior influência no cálculo, distanciando a curva azul da vermelha, e para temperaturas maiores, elas são praticamente desprezíveis, como esperado.

Para esse sistema existe uma divergência entre os valores calculados do virial e a referência. Em baixa temperatura, o virial obtido pela SEP apresenta valores maiores que a referência, ao passo que, em altas temperaturas apresenta valores menores. A diferença nos valores do virial em 90 K é de $84.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ao passo que em 300 K essa diferença é de $22.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e em torno de 240 K elas tem o mesmo valor.

Figura 4.1 - Output do código em Python para o $H_2 - F_2$



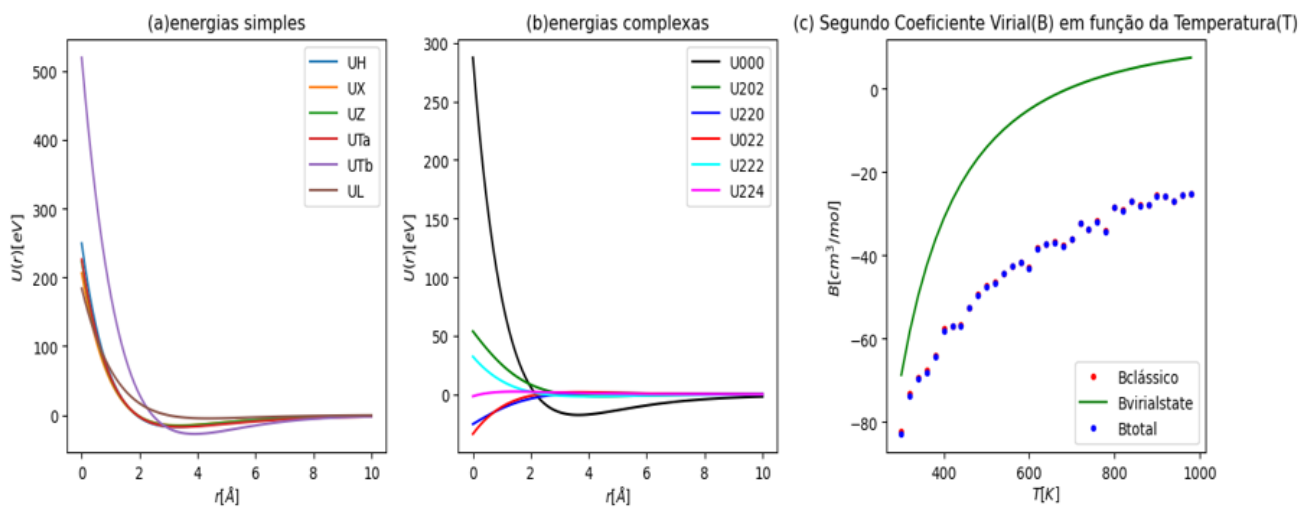
Fonte: autoria própria.

4.3.2 Sistema $H_2 \cdots Cl_2$

Na figura 4.2(a), são apresentadas as seis LCs do sistema, novamente é possível identificar a configuração T_b como a mais estável e a L a menos estável. Na figura 4.2(b) é plotado os momentos ν_{ijk} , como no caso do $H_2 \cdots F_2$, os momentos ν_{022} e ν_{220} são negativos para todas as distâncias.

Na figura 4.2(c) o virial clássico (símbolos vermelhos) e o virial total (símbolos azuis) estão muito próximos, para temperaturas inferiores a 400 K é possível observar uma diferença sutil e a partir de 400 K os dois valores são coincidentes, como deveria ser. Conforme a temperatura aumenta a diferença entre os valores calculados via SEP e os de referencia, calculados via equação de estado 2.22 aumentam, e para 1000 K essa diferença é de $33.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Figura 4.2 - Output do código em Python para o $H_2 - Cl_2$



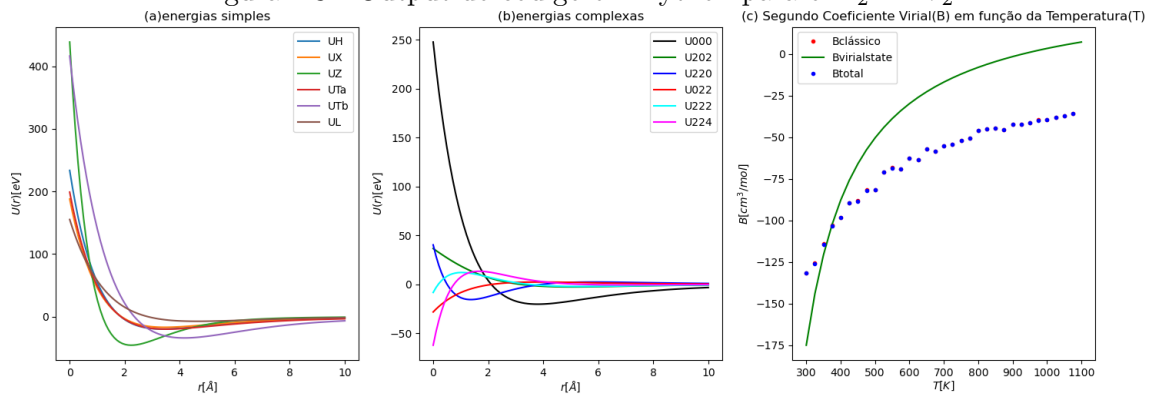
Fonte: autoria própria.

4.3.3 Sistema $H_2 \cdots Br_2$

Na figura 4.3(a), os gráficos apresentam as seis LC do sistema, enquanto que os momentos são plotados na parte (b) da figura. Como nos casos anteriores, a configuração L a menos estável com o menor poço de potencial, enquanto que a configuração Z é a mais estável, com maior poço de potencial, ao passo que nos casos anteriores a configuração T_b era a mais estável.

Como no caso do $H_2 \cdots F_2$, o segundo coeficiente virial calculado via SEP apresenta um valor superior na região de baixa temperatura e um valor inferior na região de alta temperatura, com valores iguais para 380 K. Para 300 K a diferença é de 47.6 cm³ mol⁻¹ e em 1000K é de 43.2 cm³ mol⁻¹.

Figura 4.3 - Output do código em Python para o $H_2 - Br_2$



Fonte: autoria própria.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram feitos cálculos numéricos por meio de Integração de Monte Carlo para encontrar o valor do segundo coeficiente virial e suas correções quânticas de moléculas poliatômicas do tipo $A_2 \cdots B_2$. Estudou-se diversas formas de realizar esta integração numérica, e concluiu-se que Monte Carlo apresentava a forma mais eficaz.

Os resultados obtidos aproximam-se da referência, mas há muito espaço para melhoras. Uma das formas para se fazer isso é utilizar o potencial de Pirani como forma de ajuste, pois observou-se que a qualidade do ajuste influencia muito no resultado final do cálculo do segundo coeficiente virial. Outra melhoria seria tentar descobrir a divergência que ocorre nos resultados quando comparadas com as referências, pois parece existir uma constante, dependente da temperatura que multiplica o resultado do virial calculado via SEP foi necessário realizar os ajustes diversas vezes até chegar no ajuste apresentado nesse relatório.

O método/base de cálculo também tem influência no resultado final, utilizando os pontos ab initio cálculos em CCSD(T)/aug-cc-pVQZ ou CCSD(T)/CBS resultam em diferentes resultados.

Este trabalho foi renovado para o seu terceiro ano de pesquisa, onde iremos realizar testes com o código para uma maior diversidade de sistemas, considerando as possibilidades de sistemas do tipo $A_2 \cdots A_2$, $A_2 \cdots BC$, $AB \cdots AB$ e o mais genérico $AB \cdots CD$. Também iremos implementar a função de energia potencial de Pirani, e montar de uma interface gráfica online para fazer esses cálculos, de forma a facilitar o uso e o acesso do usuário ao código.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. 7, 8, 9

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 coh_f. **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>>. 3

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 h₂ f₂ gaseous mixture. **Chemical Physics Letters**, v. 779, p. 138845, 06 2021. 4, 7

CORREA, E.; ALBERNAZ, A. F.; BARRETO, P. R.; AQUILANTI, V. Long-range strength and anisotropies of molecule-molecule interactions: Ab initio calculations, spherical harmonics expansions, and the second virial coefficient for the h₂f₂ gaseous mixture. **Chemical Physics Letters**, v. 779, p. 138845, 2021. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261421005285>>. 7, 8, 9

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. 8

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.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.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian09 Revision E.01**. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. 7

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>>. 16

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. 7

MENG, L.; DUAN, Y.-Y.; WANG, X.-D. Binary interaction parameter kij for calculating the second cross-virial coefficients of mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 260, n. 2, p. 354–358, 2007. ISSN 0378-3812. 3rd Fluid Properties Challenge. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381207004323>>. 11, 13

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The monte carlo method. **J. Am. Stat. Assoc.**, v. 44, p. 335, 1949. 16

ROSSUM, G. V.; DRAKE, F. L. **Python 3 Reference Manual**. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009. ISBN 1441412697. 1

WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J.; MANBY, F. R.; BLACK, J. A.; DOLL, K.; HEBELMANN, 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>>. 7, 19

WILLIAMS, T.; KELLEY, C. et al. **Gnuplot 4.6: an interactive plotting program**. April 2013. <http://gnuplot.sourceforge.net/>. 19

WOLFRAM, R. I. **Mathematica**. [S.l.]: Wolfram Research, Inc., 2008. Champaign, IL, 2008. 19

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

