



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

## 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>>

INPE  
São José dos Campos  
2023

**PUBLICADO POR:**

Bolsista: Alberto Selete de Souza

Celular: (19) 98238-3560

E-mail: [albertoseleto@usp.br](mailto:albertoseleto@usp.br)

Orientadora: Dr(a). Patrícia Regina Pereira Barreto

Celular: (12) 99717-0993

E-mail: [prpbarreto@gmail.com](mailto: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](mailto: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<sup>a</sup> 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 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>>

INPE  
São José dos Campos  
2023

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, 2023.

xv + 34 p. ; ()

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).





## 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 *web-based* na linguagem computacional Python para determinar o segundo coeficiente virial. Até o presente momento, trabalhou-se com moléculas diatômicas do tipo  $A \cdots B$ , e poliatômicas, como  $H_2 \cdots X_2$ , com  $X = F, Cl$  e  $Br$ . Ao longo do último ano, o foco foi desenvolver a plataforma denominada Viriális, e testá-la utilizando os dados de entrada simulados computacionalmente anteriormente. Desta forma, criou-se o tal programa em Python, que realiza uma regressão não linear dos pontos ab initio de entrada, ajustando-os à função potencial de quinta ordem de Rydberg, ou ao potencial de Pirani, e calcula o segundo coeficiente virial por meio de integrações de Monte Carlo utilizando o algoritmo VEGAS. Por fim, o software gera a curva de energia potencial, as configurações principais (se necessário), e o gráfico do segundo coeficiente virial em função da temperatura. O programa também compara os dados calculados com os dados experimentais obtidos por meio da Equação Virial de Estado de Mistura. A relevância do segundo coeficiente virial é relacionada a novos estudos dependentes das propriedades termodinâmicas das moléculas.

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



# DEVELOPMENT OF A CODE TO CALCULATE THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT

## ABSTRACT

This research has started in the agost of 2020, with the goal of creating a web-based program in Python programming language to obtain the second virial coefficient. Until now, we have worked with diatomic molecules of A···B type, and also poliatomic molecules, such as H<sub>2</sub>···X<sub>2</sub>, where X = F, Cl and Br. Throughout the last year, the focus has been developing a platform called Viriális, and testing it with the inout data previously compututationally simulated. The program makes a fitting of the input ab initio points, adjusting them to either the fifth degree Rydberg function, or the Pirani potential, and then calculates the second virial coefficient through Monte Carlo integration, using the VEGAS library. Finally, the software plots the potential energy surface, the leading configuration of the system(if necessary), and the grapy of the second virial coefficient in function of the temperature. Virialis also compares the calculated data with experimental data by using the virial state mixture equation. The importance of the second virial coefficient is related to new studies depending on the thermodynamics properties of molecules.

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



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Diagrama de um Par de Átomos $A - B$ , Separados por uma Distância $R$	3
2.2 Superfície de Energia Potencial Típica . . . . .	4
2.3 Sistema de coordenada para o sistema molecular do tipo $AB \cdots CD$ . . . .	6
2.4 Configurações principais da molécula $A_2 \cdots B_2$ . . . . .	9
3.1 Home Page do Viriális . . . . .	13
3.2 Fluxograma do Viriális . . . . .	14
3.3 Aba <i>Regression</i> : (a) Opções Disponíveis na Página de Fitting, (b) Opção de Inserir Palpites Iniciais . . . . .	15
3.4 Tabelas Geradas a Partir da Regressão . . . . .	16
3.5 Gráfico de Energias em função da distância entre os centros de massa do sistema $H_2 - F_2$ , para as seis LCs. . . . .	17
3.6 Opções Disponíveis na Página de Calculo do Virial para $A_2 \cdots B_2$ . . . . .	18
3.7 Tabela de Dados Carregada, e Cálculos de $B(T)$ sendo realizados para a molécula $H_2 \cdots F_2$ . . . . .	19
3.8 Resultados para o $H_2 \cdots F_2$ : (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos $v_{ijk}$ , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura. . . . .	21
3.9 Captura de Tela da Página Sobre . . . . .	22
3.10 Resultado do ajuste do $H_2 \cdots F_2$ utilizando: (a) Potencial de Rydberg (b) Potencial de Pirani. . . . .	23
3.11 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. . . . .	25
3.12 Resultados para o $H_2 \cdots Cl_2$ : (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos $v_{ijk}$ , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura. . . . .	26
3.13 Resultado do ajuste do $F_2 \cdots F_2$ utilizando: (a) Potencial de Rydberg (b) Potencial de Pirani, e para o $H_2 \cdots Cl_2$ utilizando: (c) Potencial de Rydberg (d) Potencial de Pirani . . . . .	27



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Parâmetros críticos para fluido puro . . . . .	10





## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Metodologia</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Segundo Coeficiente Virial . . . . .	3
2.2 Superfície de Energia Potencial – SEP para moléculas do tipo $A - B$ . . . . .	3
2.3 Superfície de Energia Potencial – SEP para moléculas do tipo $A_2 - B_2$ . . . . .	5
2.4 Equação de Estado de Mistura . . . . .	8
2.5 Bibliotecas Utilizadas . . . . .	11
2.5.1 Operações Básicas e Manuseio de Dados . . . . .	11
2.5.2 Velocidade de Cálculo . . . . .	11
2.5.3 Regressão Não-Linear . . . . .	11
2.5.4 Integração de Monte Carlo . . . . .	12
2.5.5 Interface Interativa . . . . .	12
2.5.6 Visualização Gráfica . . . . .	12
<b>3 Resultados e Discussão</b> . . . . .	<b>13</b>
3.1 Viriális . . . . .	13
3.1.1 ABA: Ajustes das Energias . . . . .	14
3.1.2 ABA: Moléculas poliatômicas $A_2 - B_2$ . . . . .	17
3.1.3 ABA: Moléculas diatômicas $A - B$ . . . . .	20
3.1.4 ABA: <i>About</i> . . . . .	20
3.2 Moléculas Estudadas . . . . .	22
3.2.1 Sistema $H_2 \cdots F_2$ . . . . .	22
3.2.2 Outros Sistemas . . . . .	23
<b>4 CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>29</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> . . . . .	<b>31</b>



# 1 INTRODUÇÃO

A equação de Clapeyron relaciona as variáveis termodinâmicas pressão, temperatura e volume de um gás de forma geral, incorporando as leis empíricas de Boyle, Charles e Gay-Lussac. Ela é expressa da seguinte forma(FLEMING, 2021):

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

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):

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

onde  $V_m$  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 agosto 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 agosto 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  $AB$ .

Por fim, ao longo do último ano, o objetivo foi desenvolver 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. Ambos tipos de molécula serão estudados neste relatório.

Para realizar tal desenvolvimento, 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):

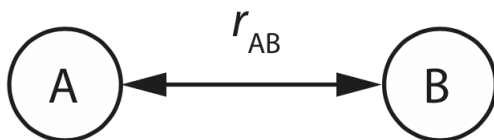
$$B(T) = \frac{N_A}{4} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right)\right) R^2 dR d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (2.1)$$

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, e explicações mais extensas sobre ela e suas correções quânticas podem ser encontradas nos relatórios dos anos anteriores desta pesquisa (SOUZA; BARRETO, 2021) (SOUZA; BARRETO, 2022).

### 2.2 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.

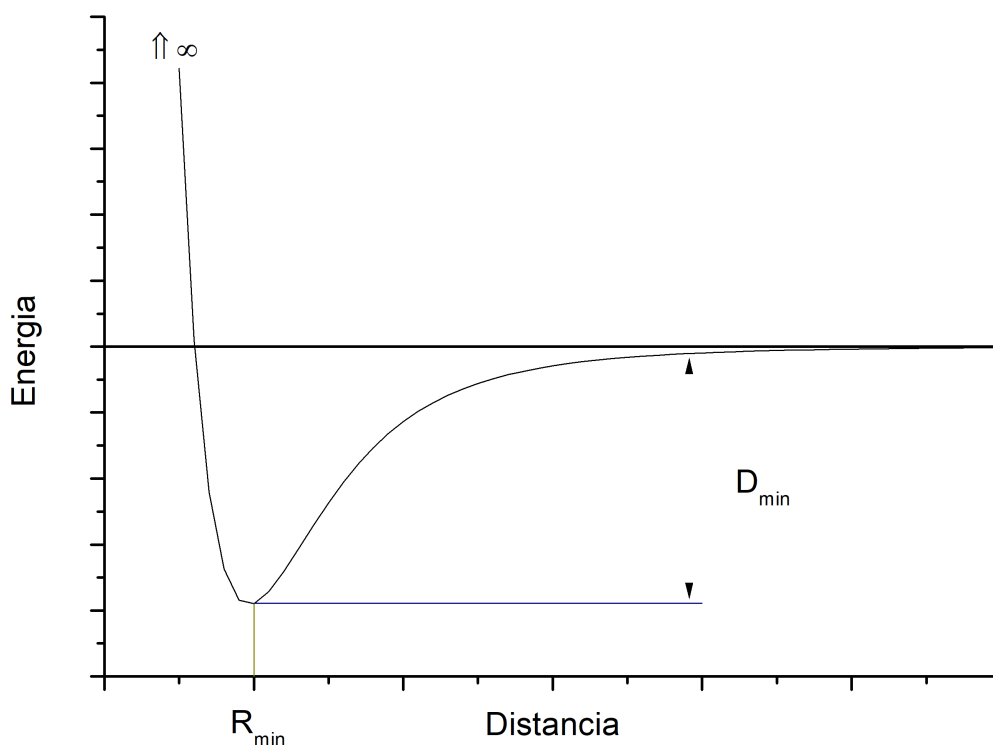
Figura 2.1 - Diagrama de um Par de Átomos  $A - B$ , Separados por uma Distância  $R$



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.

Figura 2.2 - Superfície de Energia Potencial Típica



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

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-Jones:

$$V_{LJ}(R) = 4D_{min} \left[ \left( \frac{R_{min}}{R} \right)^{12} - \left( \frac{R_{min}}{R} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

Onde  $R$  é a distância interatômica,  $D_{min}$  é a profundidade do poço, ou energia mínima, 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:

$$V(R) = -D_{\min} \left[ \frac{m_P}{n(R) - m_P} \left( \frac{R_{\min}}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m_P} \left( \frac{R_{\min}}{R} \right)^{m_P} \right] \quad (2.3)$$

$$n(R) = b + a \left( \frac{R}{R_{\min}} \right)^2 \quad (2.4)$$

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):

$$V(R) = -D_{\min} \left[ 1 + \left( \sum_{i=1}^5 a_i (R - R_{\min})^i \right) \right] e^{-a_1(R - R_{\min})} + E_{ref} \quad (2.5)$$

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 ( $D_{\min}$ ,  $R_{\min}$ ,  $m_P$ ,  $b$ ,  $a$ ).

### 2.3 Superfície de Energia Potencial – SEP para moléculas do tipo $A_2-B_2$

A SEP de um sistema molecular genérico do tipo  $AB \cdots CD$  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.

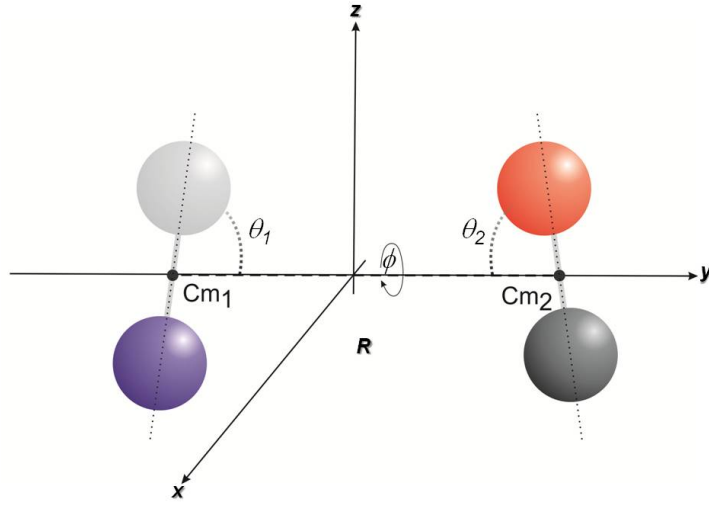
$\theta_1$ : Ângulo entre o eixo molecular do diátomo AB, o qual aponta da extremidade da extremidade de um átomo até a extremidade do outro, e a direção do vetor R.

$\theta_2$ : 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  $R$ .

$\phi$ : Ângulo de diedro, que descreve a rotação de AB ou CD em volta do próprio eixo.

Figura 2.3 - Sistema de coordenada para o sistema molecular do tipo AB...CD



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:

$$V(r, \theta_1, \theta_2, \phi) = 4\pi \sum_{L_1, L_2, L} \nu_{L_1, L_2}^L(r) Y_{L_1, L_2}^L(\theta_1, \theta_2, \phi) \quad (2.6)$$

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:  $A_2 \dots A_2$ ,  $A_2 \dots B_2$ ,  $AB \dots AB$ ,  $A_2 \dots BC$  e  $AB \dots CD$ , 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  $A_2 \dots B_2$ , temos seis LCs:  $V_H(R)$ ,  $V_X(r)$ ,  $V_L(R)$ ,  $V_Z(R)$ ,  $V_{T_a}(R)$  e  $V_{T_b}(R)$



Do somatório da equação 2.6, para este sistema, temos a equação 2.7:

$$\begin{aligned}
V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = & \nu_{000}(R) \\
& + \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{022}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
& + \frac{\sqrt{5}}{4} \nu_{202}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1)) \\
& + \frac{\sqrt{5}}{16} \nu_{220}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
& + 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
& + 12 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2) \\
& - \frac{5\sqrt{14}}{112} \nu_{222}(R)(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
& - 3(1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
& + 6 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2) \\
& + \frac{3\sqrt{70}}{224} \nu_{224}(R)(2(1 + 3 \cos(2\theta_1))(1 + 3 \cos(2\theta_2)) \\
& + (1 - \cos(2\theta_1))(1 - \cos(2\theta_2) \cos(\phi)) \\
& - 16 \cos(\phi) \sin(2\theta_1) \sin(2\theta_2)) \tag{2.7}
\end{aligned}$$

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

$$\nu_{000}(R) = \frac{1}{9}\{2V_H(R) + V_L(R) + 2[V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) + V_X(R)]\} \quad (2.8)$$

$$\nu_{022}(R) = \frac{1}{9\sqrt{5}}[2V_H(R) - V_L(R) - 2V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) + V_X(R)] \quad (2.9)$$

$$\nu_{202}(R) = \frac{1}{9\sqrt{5}}[2V_H(R) - V_L(R) + V_{T_a}(R) - 2V_{T_b}(R) + V_X(R)] \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \nu_{220}(R) &= \frac{2}{45\sqrt{5}}\{4V_H(R) - V_L(R) \\ &\quad - 5[V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) + V_X(R)] + 12V_Z(R)\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \nu_{222}(R) &= \frac{1}{45}\sqrt{\frac{2}{7}}\{13V_H(R) - V_L(R) \\ &\quad + 7[V_{T_a}(R) + V_{T_b}(R) - 2V_X(R)] - 12V_Z(R)\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\nu_{224}(R) = \frac{8}{15}\sqrt{\frac{2}{35}}[V_H(R) + V_L(R) + 2V_Z(R)] \quad (2.13)$$

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 2.3 ou 2.5. 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 ( $\theta_1, \theta_2, \phi$ ).

## 2.4 Equação de Estado de Mistura

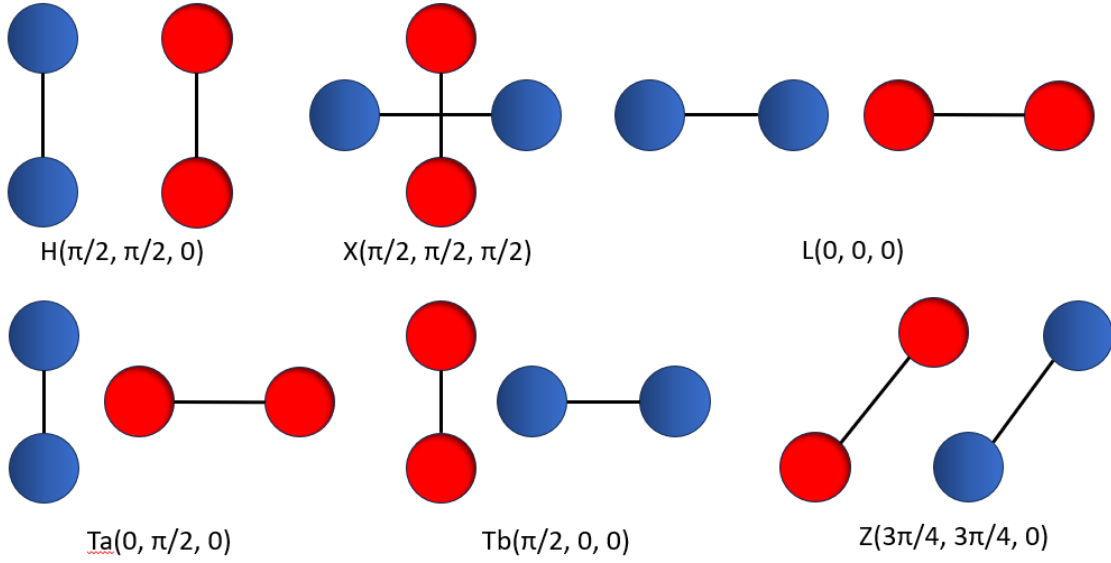
Para moléculas diatômicas  $A - B$ , utilizou-se referencias bibliográficas do livro (DYMOND et al., 2002). Já para moléculas poliatômicas  $AB - CD$ , encontra-se uma ausência de dados experimentais e/ou teóricos para comparação do segundo coeficiente virial. Por isso, a metodologia empregada é a utilização 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:

$$Z = 1 + B_{\text{mix}}\rho + C_{\text{mix}}\rho^2 + D_{\text{mix}}\rho^3 + \cdots \quad (2.14)$$

Que é uma série em função da densidade do fluído, e de  $B$ ,  $C$ ,  $D$  que são o segundo,

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



Fonte: gráfico de autoria do grupo LABAP/QQC.

terceiro, e quarto coeficiente virial da mistura.

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

$$B_{mix} = x_i^2 B_{ii}^2 + 2x_i x_j B_{ij} + x_j^2 B_{jj} \quad (2.15)$$

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, ( $\rho_c$ ),  $z_c = p_c V_c / RT_c$  e fator acêntrico ( $\omega_i$ ) e são apresentados na tabela 2.1 para as moléculas de  $X_2$ , com  $X = H, F, Cl$  e  $Br$ .

$$B_{ij} = \left( \frac{RT_{c,ij}}{p_{c,ij}} \right) [B_0(T_{r,ij}) + \omega_{ij} B_1(T_{r,ij})] \quad (2.16)$$

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

Tabela 2.1 - Parâmetros críticos para fluido puro

	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
$M$ [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
$\rho_c$	0.026667	0.02715	0.05087	0.05538
$z_c$ [adm.]	0.303	0.287	0.073	0.126
$\omega$ [adm.]	-0.216	0.053	0.279	0.286

$$T_{r,ij} = \frac{T}{T_{c,ij}} \quad (2.17)$$

$$B_0(T_{r,ij}) = 0.083 - \frac{0.422}{T_{r,ij}^{1.6}} \quad (2.18)$$

$$B_1(T_{r,ij}) = 0.139 - \frac{0.172}{T_{r,ij}^{4.2}} \quad (2.19)$$

O termo  $T_{c,ij}$  é dados por:

$$T_{c,ij} = \frac{1 - k_{ij}\sqrt{T_{c,i}T_{c,j}}}{1 + \frac{21.8T}{M_{ij}}} \quad (2.20)$$

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

$$\frac{1}{\rho_{c,ij}^{1/3}} = \left(\frac{1 + d_{ij}}{2}\right) \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}}\right) \quad (2.21)$$

$$p_{c,ij} = \frac{Z_{c,ij}\rho_{c,ij}R(1 + k_{ij})\sqrt{T_{c,i}T_{c,j}}}{1 + \frac{44.2T}{M_{ij}}} \quad (2.22)$$

Onde

$$k_{ij} = 1 + \frac{a_{ij}}{\sqrt{\rho_{c,i}\rho_{c,j}}} \quad (2.23)$$

$$Z_{ij} = \frac{1}{2} (Z_{c,i} + Z_{c,j}) \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{M_{ij}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \quad (2.25)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (2.26)$$

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.

## 2.5 Bibliotecas Utilizadas

### 2.5.1 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*.

### 2.5.2 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.

### 2.5.3 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 2.3 e 2.5. 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 usuário do Virialis ainda tem a opção de entrar com esses dados.

#### 2.5.4 Integração de Monte Carlo

Como já explicado previamente no relatório do ano anterior (SOUZA; BARRETO, 2022), o algoritmo de Monte Carlo usa valores aleatórios para avaliar uma função, e então calcula-se a média da função. Novamente, utilizou-se a biblioteca VEGAS (LEPAGE, 1978) para a implementação da integração de Monte Carlo.

#### 2.5.5 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.

#### 2.5.6 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 biblioteca *matplotlib* seriam dispostas no Virialis apenas como uma imagem estática.

### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Viriális

O programa desenvolvido foi nomeado como Viriális, está disponível online no endereço <https://virialis.streamlit.app/>, figura 3.1. Na figura 3.2, observa-se um fluxograma explicando o funcionamento dele. 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<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>*, 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 mais aprofundadamente.

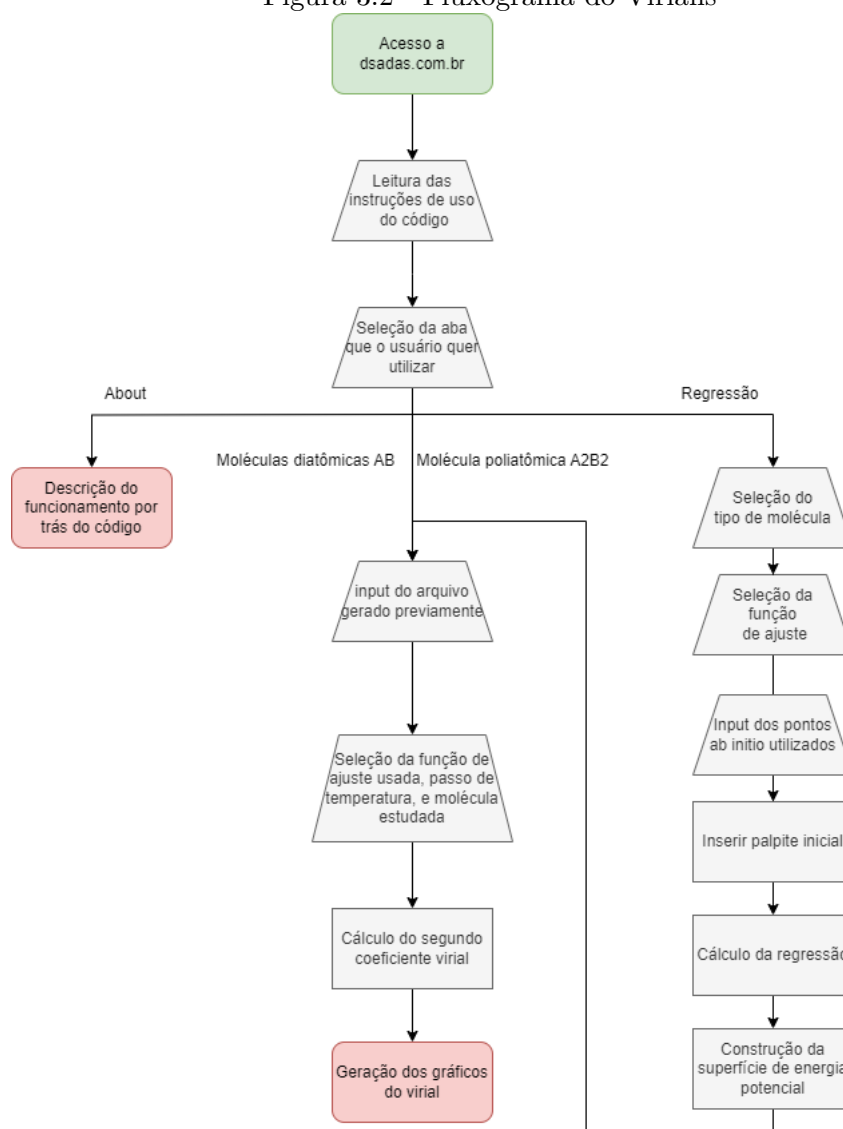
falar um pouco do fluxograma - passos de calculo

Figura 3.1 - Home Page do Viriális



Fonte: autoria própria.

Figura 3.2 - Fluxograma do Viriális



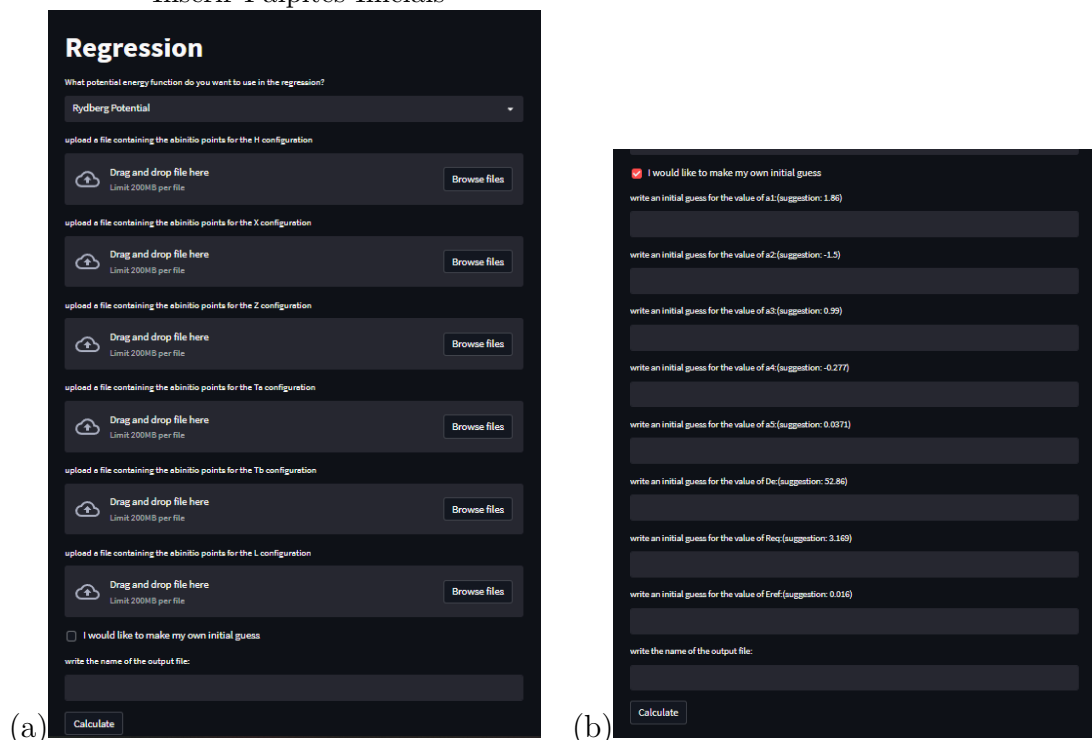
Fonte: autoria própria.

### 3.1.1 ABA: Ajustes das Energias

Na aba *Regression*, figura 3.3(a), aparece as opções de ajustes que podem ser utilizadas, como Potencial de Rydberg Generalizado de quinta ordem ou Potencial de Pirani> 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). 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 3.3(b). Após o término dos ajustes, eles devem ser salvos pelo usuário para utilização posterior.



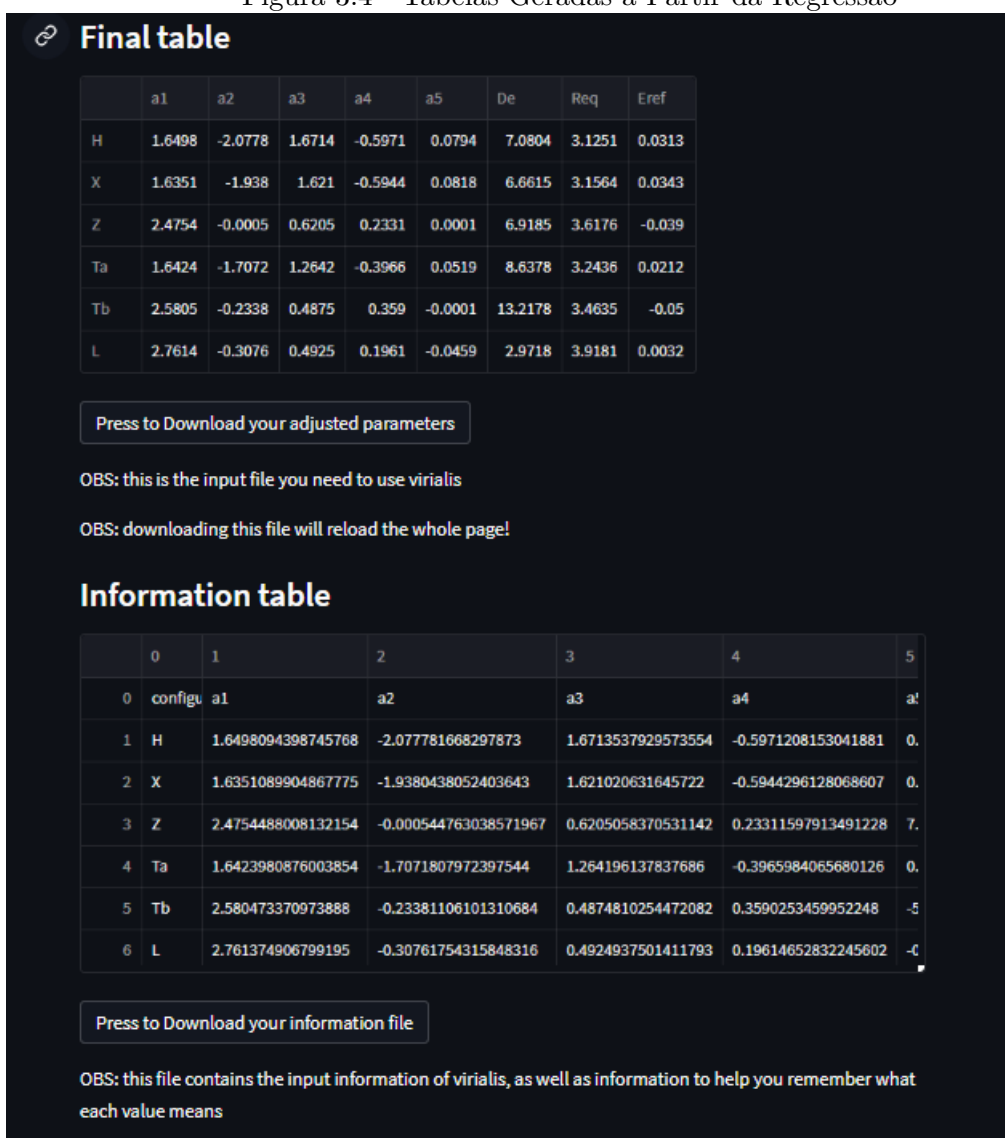
Figura 3.3 - Aba *Regression*: (a) Opções Disponíveis na Página de Fitting, (b) Opção de Inserir Palpites Iniciais



Fonte: autoria própria.

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 cálculo 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 3.4 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.

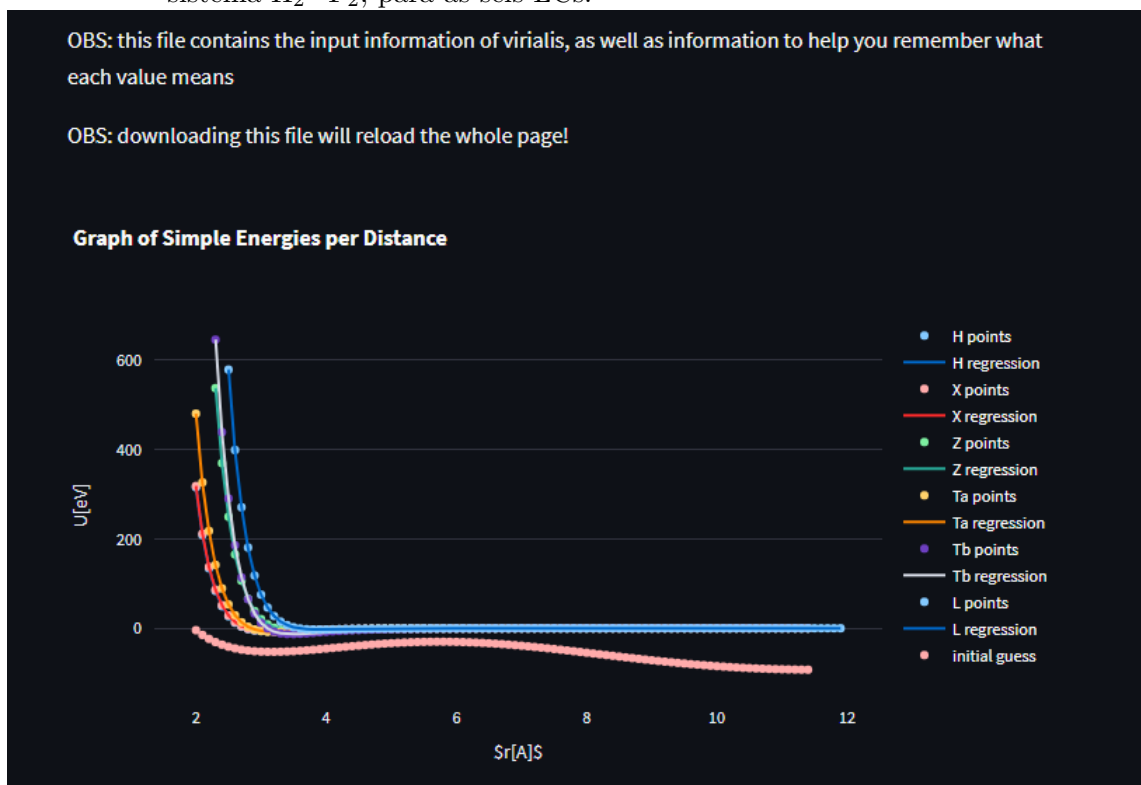
Figura 3.4 - Tabelas Geradas a Partir da Regressão



Fonte: autoria propria.

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 3.5 - 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 a dinâmica representada na figura 3.2, e utilizar outra aba para 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 *Virialis*.

De posse dessas informações, o usuário deverá informar o tipo de potencial utilizado, Rydberg ou Pirani, a faixa e passo de temperatura para o cálculo. Passos menores na temperatura, resultará em uma maior quantidade de coeficientes calculados, e maior tempo de cálculos. A última informação necessária, é definir os monômeros

utilizados, para que o código possa calcular a referência do coeficiente virial, equação de estado de mistura. No exemplo apresentado na figura 3.6 utilizou-se os monômeros  $H_2$  e  $F_2$ .

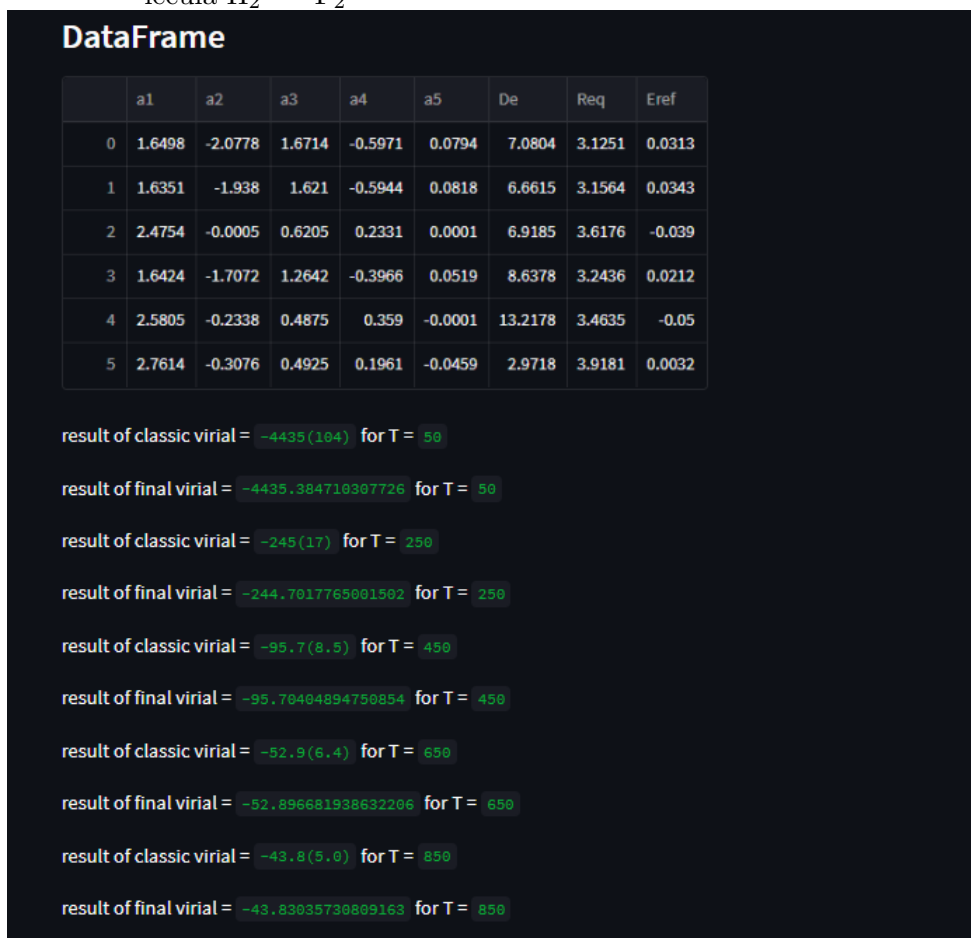
Figura 3.6 - Opções Disponíveis na Página de Calculo do Virial para  $A_2 \cdots B_2$

The image shows a web interface for a 'Second Virial Coefficient Calculator for A2B2 Molecule'. The interface is dark-themed and contains the following elements:

- Title:** Second Virial Coefficient Calculator for A2B2 Molecule
- File Upload:** A section labeled 'upload a file' with a 'Drag and drop file here' area (Limit 200MB per file) and a 'Browse files' button.
- Potential Energy:** A dropdown menu labeled 'What potential energy do you want to use?' with 'Rydberg Potential' selected.
- Temperature Step:** A dropdown menu labeled 'What is the Temperature step that you want to use?' with '50' selected.
- Gas Structure:** A dropdown menu labeled 'What gas structure are you studying?' with 'A2B2' selected.
- Summary:** A line of text stating 'The calculus will be made using Rydberg Potential on a gas of structure A2B2 using a temperature step of 50'.
- Monomers:** Two dropdown menus. The first is labeled 'What is your first monomer?' with 'H2' selected. The second is labeled 'What is your second monomer?' with 'F2' selected.
- Action:** A 'Calculate' button at the bottom.

Fonte: autoria própria.

Figura 3.7 - Tabela de Dados Carregada, e Cálculos de  $B(T)$  sendo realizados para a molécula  $H_2 \cdots F_2$



Fonte: autoria própria.

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 e da quantidade de temperaturas selecionada. Conforme eles são feitos, é possível ver os resultados na tela, para cada temperatura calculada, figura 3.7. 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 3.8. Nele são representados as energias das LCs, (figura 3.8(a)), semelhante ao gráfico gerado na página de

*Regression*, figura 3.5, um gráfico contendo os momentos  $v_{ijk}$ , figura 3.8(b) referentes as equações de 2.9 até 2.13, 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 3.8(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.

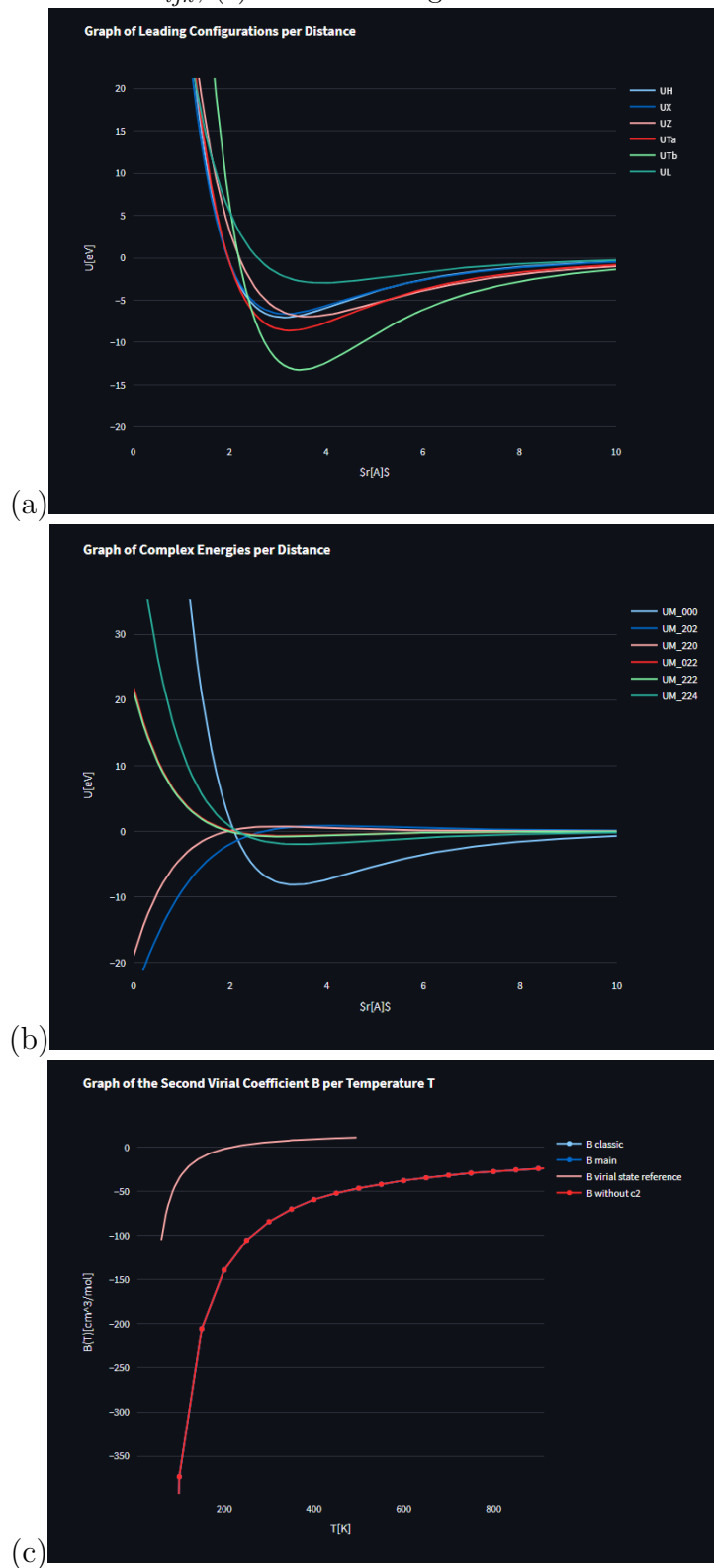
### 3.1.3 ABA: Moléculas diatômicas $A - B$

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 interatômica, 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 dos cálculos realizados no Viriális.

Figura 3.8 - Resultados para o  $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2$ : (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos  $v_{ijk}$ , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura.



Fonte: autoria própria.

Figura 3.9 - Captura de Tela da Página Sobre

**About Viriális**

Viriális is a code that calculates the second virial coefficient.

It is created by undergraduate University of São Paulo student **Alberto Selete de Souza**, through a CNPq scholarship program in INPE. The coordinator is **Dr. Patrícia 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:

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

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:

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

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:

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

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 polinomial 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. Essa etapa ainda precisa ser implementada no código.

### 3.2.1 Sistema $H_2 \cdots F_2$

A figura 3.8 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 3.10 - Resultado do ajuste do  $H_2 \cdots F_2$  utilizando: (a) Potencial de Rydberg (b) Potencial de Pirani.

	a1	a2	a3	a4	a5	De	Req	Eref
H	1.6498	-2.0778	1.6714	-0.5971	0.0794	7.0804	3.1251	0.0313
X	1.6351	-1.938	1.621	-0.5944	0.0818	6.6615	3.1564	0.0343
Z	2.4754	-0.0005	0.6205	0.2331	0.0001	6.9185	3.6176	-0.039
Ta	1.6424	-1.7072	1.2642	-0.3966	0.0519	8.6378	3.2436	0.0212
Tb	2.5805	-0.2338	0.4875	0.359	-0.0001	13.2178	3.4635	-0.05
L	2.7614	-0.3076	0.4925	0.1961	-0.0459	2.9718	3.9181	0.0032

(a)

	alpha	beta	mp	De	Req
H	8.9678	5.105	5.0689	7.0846	3.1131
X	9.1499	5.2494	4.8366	6.656	3.1429
Z	10.75	5.8532	5.0792	6.9251	3.6014
Ta	9.1379	5.1441	4.7851	8.6268	3.2279
Tb	11.2555	4.9325	5.4759	13.262	3.4524
L	14.2029	6.2913	6.3207	2.7973	3.9052

(b)

Fonte: autoria própria.

poço. Já na (b), vemos que os momentos  $\nu_{022}$  e  $\nu_{220}$  não apresenta um poço de potencial, e as energias são todas repulsivas. Finalmente, em (c), observa-se que a curva em azul escuro, vermelho e azul claro estão sobrepostas, indicando a baixa influência das correções quânticas nos cálculos. A curva laranja é aquela obtida por meio da equação virial de estado de mistura (seção 2.4). As figuras 3.10 e ?? mostram o resultado do ajuste feito com o potencial de Rydberg e de Pirani.

Para esse sistema existe uma divergência entre os valores calculados do virial e a referência. Ao longo do intervalo de temperatura, o virial obtido pela SEP apresenta valores menores que a referência de forma constante.

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 3.8.

Da figura 3.8 e tabelas apresentadas na 3.10, 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.

### 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.

Na figura 3.11(a), são apresentadas as energias das LCs, onde observa-se a configuração de mínimo, como sendo a  $X$ . Na figura 3.11(b) são ilustrado os momentos  $\nu_{ijk}$ , ao passo que o virial é mostrado na figura 3.11(c) o virial clássico (azul claro) e o virial total (azul escuro) estão muito próximos, o que dificulta a distinção entre eles, e consideravelmente afastado do virial de referência.

Na figura 3.12, apresentamos os resultados do sistema  $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ . Nesse caso a configuração de mínimo é a  $Z$ , e como nos demais casos, a mais repulsiva continua sendo a  $L$ . O termo isotrópico  $\nu_{000}$ , apresentados nas figuras 3.8(b), 3.11(b) e 3.12(b) podem ser comparados, e nesse caso, o valor para o sistema  $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2 < \text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ , semelhantemente  $\text{H}_2 \cdots \text{F}_2 < \text{F}_2 \cdots \text{F}_2$ .

A figura 3.13 compara o resultado dos ajustes feito com o potencial de Rydberg e de Pirani para os sistemas  $\text{F}_2 \cdots \text{F}_2$  e  $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ .

Figura 3.11 - 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.

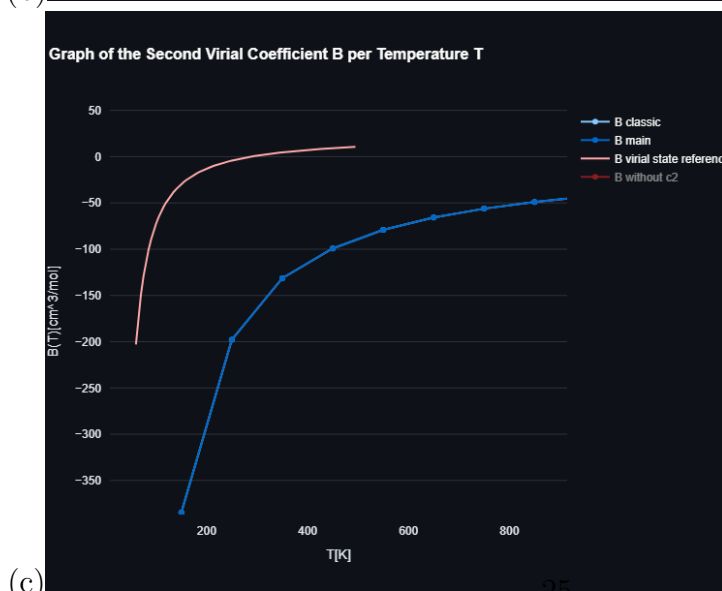
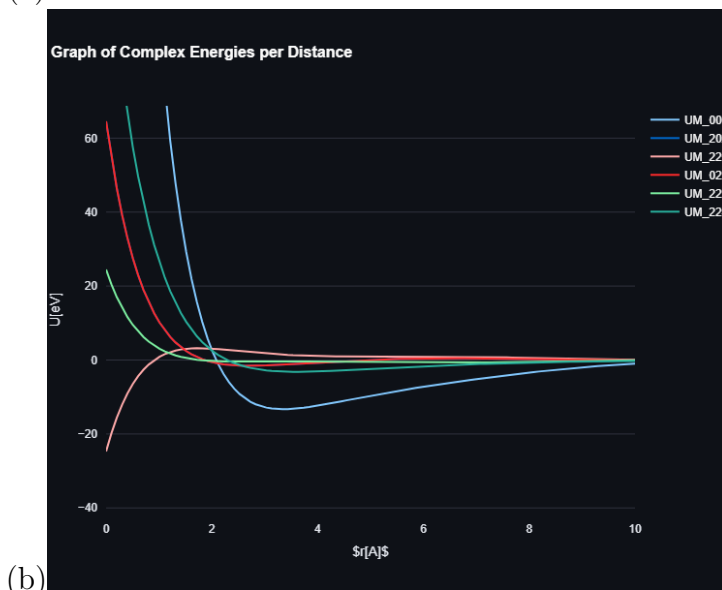
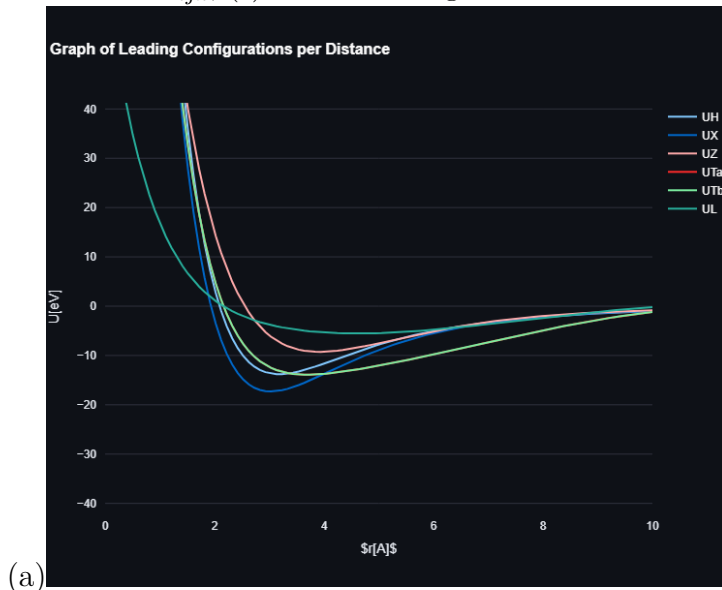


Figura 3.12 - Resultados para o  $\text{H}_2 \cdots \text{Cl}_2$ : (a) Energia das LCs, (b) valores dos momentos  $v_{ijk}$ , (c) Gráfico do Segundo Coeficiente Virial em função da Temperatura.

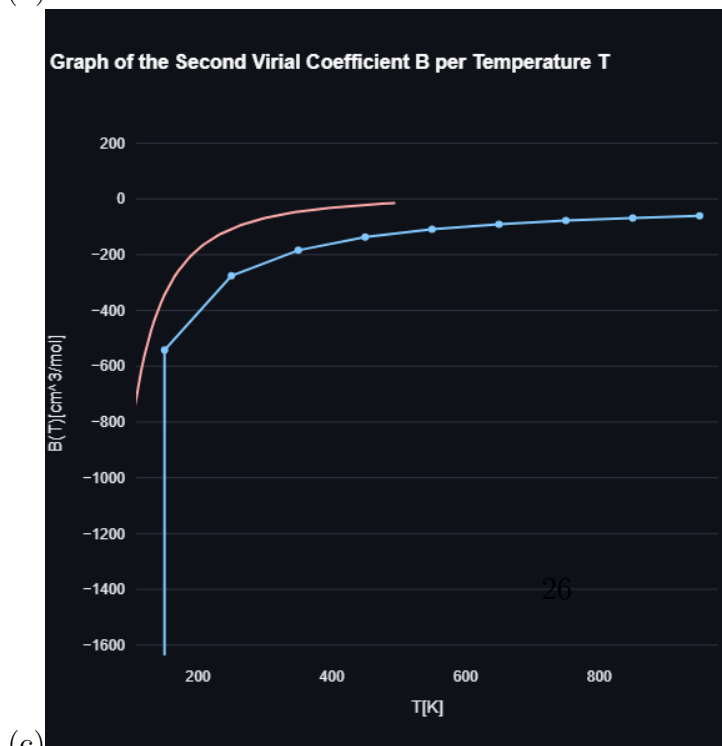
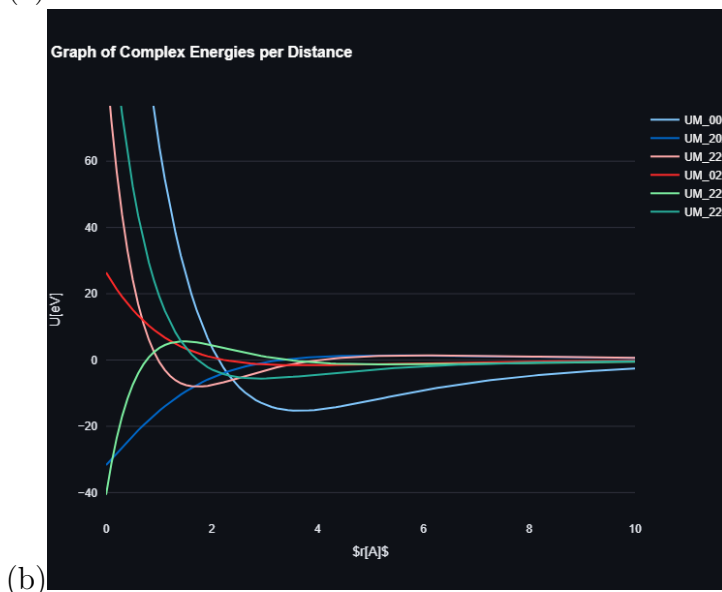
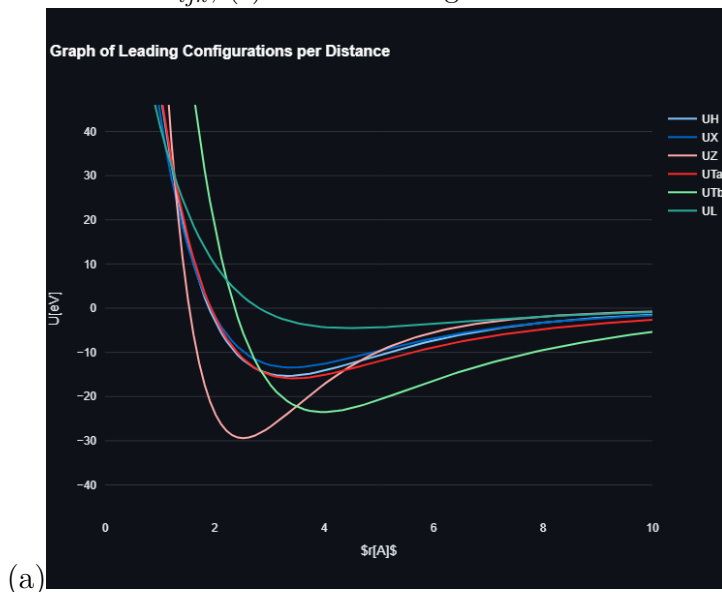


Figura 3.13 - Resultado do ajuste do  $F_2 \cdots F_2$  utilizando: (a) Potencial de Rydberg (b) Potencial de Pirani, e para o  $H_2 \cdots Cl_2$  utilizando: (c) Potencial de Rydberg (d) Potencial de Pirani



Fonte: autoria própria.



## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, desenvolveu-se o software *Virialis*, 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  $A \cdots B$ . 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. Eliminando, assim, a necessidade de fazer os ajustes utilizando outra forma.

Os resultados obtidos para o segundo coeficiente virial ainda não está muito bom, exceto para o  $H_2 \cdots Cl_2$ , que se aproximou mais da referencia. Acredita-se que haja uma limitação relacionada ao limite superior da integral que resulta em tal problema, principalmente no calculo das correções quânticas. Além de buscar formas de resolver isto, outra possível ideia seria buscar pela divergência que ocorre nos resultados quando comparadas com as referências, e entender, computacionalmente a causa disso.

Espera-se renovar este trabalho para o seu quarto ano de pesquisa, onde iremos realizar testes com o código para uma maior diversidade de sistemas, considerando as possibilidades de sistemas do tipo ,  $A_2 \cdots BC$ ,  $AB \cdots AB$  e o mais genérico  $AB \cdots CD$ , o que acarretaria a alteração do código, para inclusão de novos potenciais. Outros sistemas de interesse para ser incluído no *Virialis* seria o  $H_2O \cdots A_2$  e  $H_2O \cdots AB$ , lembrando que, para cada tipo de sistema, tem-se um potencial diferente, e o código devera ser capaz de resolver isso.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEL, A.; BREZEANU, G.; GREITZER, R. et al. **Streamlit: The fastest way to create data apps**. 2020. <https://www.streamlit.io>. 12

BARRETO, P.; CRUZ, A.; EUCLIDES, H.; ALBERNAZ, A.; CORREA, E. Spherical harmonics representation of the potential energy surface for the h<sub>2</sub>h<sub>2</sub> van der waals complex. **Journal of molecular modeling**, v. 26, p. 277, 09 2020. 3, 5

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>>. 5

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<sub>2</sub> f<sub>2</sub> gaseous mixture. **Chemical Physics Letters**, v. 779, p. 138845, 06 2021. 5, 6

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 h<sub>2</sub>f<sub>2</sub> gaseous mixture. **Chemical Physics Letters**, v. 779, p. 138845, 2021. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261421005285>>. 3

CRUZ, A. C. P. da S. Desenvolvimento de superfície de energia potencial para sistemas h<sub>2</sub>...x<sub>2</sub> e h<sub>2</sub>...hx, com x = h, f, cl, br. 2014. 5

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>>. 9

FLEMING, P. **The Empirical Gas Laws**. 2021. Disponível em:  
<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Book](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. 8

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>>. 11

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. 8

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>>. 12

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. 8

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](https://pythoninchemistry.org/ch40208/comp_chem_methods/potential_energy_surfaces.html)>. Acesso em: 7 ago. 2023. 3

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>>. 9, 11

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>>. 5

SOUZA, A. S. d.; BARRETO, P. R. P. **Desenvolvimento de código para o cálculo do segundo coeficiente virial**. São José dos Campos: [s.n.], 2021. 24 p. Bolsa PIBIC/PIBITI/INPE/CNPq. Disponível em: <<http://urlib.net/ibi/8JMKD3MGP3W34T/45TMN3E>>. Acesso em: 11 ago. 2023. 3

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. São José dos Campos: [s.n.], 2022. 48 p. Bolsa PIBIC/PIBITI/INPE/CNPq. Disponível em: <<http://urlib.net/ibi/8JMKD3MGP3W34T/47NUKM5>>. Acesso em: 11 ago. 2023. 3, 12

TEAM, T. pandas development. **pandas-dev/pandas: Pandas**. Zenodo, fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3509134>>. 11

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. 11

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>>. 8

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