

Diego Fernando Portaluppi

**APLICAÇÃO DE MONTE CARLO REVERSO NA GERAÇÃO  
DE CONFIGURAÇÕES ESPACIAIS PARA SIMULAÇÕES DE  
MATERIAIS PARA MEMBRANAS DE CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr

André Avelino Pasa.

Coorientador: Dra.

Welchy Leite Cavalcanti.

Coorientador: Dr.

Jan-Ole Joswig.

Florianópolis  
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Portaluppi, Diego Fernando  
APLICAÇÃO DE MONTE CARLO REVERSO NA GERAÇÃO DE  
CONFIGURAÇÕES ESPACIAIS PARA SIMULAÇÕES DE MATERIAIS PARA  
MEMBRANAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL / Diego Fernando  
Portaluppi ; orientador, André Avelino Pasa ;  
coorientadora, Welchy Leite Cavalcanti. - Florianópolis,  
SC, 2014.  
77 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Monte Carlo  
Reverso. 3. Células a Combustível. 4. Função de Distribuição  
Radial. 5. Imidazol. I. Pasa, André Avelino. II.  
Cavalcanti, Welchy Leite. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Diego Fernando Portaluppi

**APLICAÇÃO DE MONTE CARLO REVERSO NA GERAÇÃO  
DE CONFIGURAÇÕES ESPACIAIS PARA SIMULAÇÕES DE  
MATERIAIS PARA MEMBRANAS DE CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL**

Este (a) Dissertação/Tese foi julgado(a) adequado(a) para obtenção do Título de “Mestre” e aprovad(o)a em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 04 de abril de 2014.

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. André Avelino Pasa, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina - Orientador

---

Prof. Ricardo Faccio, Dr. Ing.  
Universidade de La República – Uruguai - Membro Externo

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.  
Universidade Federal de Santa Catarina - Membro

---

Iuri S. Brandt, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina - Membro



Este trabalho é dedicado à meus pais, Florindo e Marli, à Izaura e à Daiana, e aos professores Dr. André A. Pasa e Dra. Welch L. Cavalcanti.



## AGRADECIMENTOS

Ao Professor André A. Pasa, por toda a paciência e pela orientação não apenas técnica mas também profissional, por sua dedicação aos seus alunos e ao laboratório, e principalmente por ser o responsável por viabilizar todo o trabalho;

À Dra. Welch que mesmo distante fisicamente prestou todo o auxílio guiando para que o trabalho andasse sempre dentro do objetivo; além de ter aberto as portas desta parceria e principalmente pela oportunidade a mim concedida;

Ao Dr. Jan-Ole da TU-Dresden pelas conversas e pelo apoio com a descrição do código do programa;

Aos amigos e colegas do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, mesmo pelo pouco tempo dividido sempre tive suporte em todas as questões relacionadas à vida acadêmica e pelo compartilhamento do seu tempo e da rotina no lab;

Ao nome do Professor Thomas Frauenheim a todos os colegas do BCCMS que foi onde essa história toda começou;

Ao Pedro Barros e ao Róbsom Corrêa pela cooperação e pelo apoio com a jornada dupla;

Aos amigos e colegas do PEE 20: Fábio, Iury, Lucas, Murilo e Roberto pela disposição e pelas discussões e ao João Vinícius por toda a ajuda com a revisão e formatação do trabalho final;

À minha família que sempre e incondicionalmente me apoia em tudo que faço, dando todo o suporte e a certeza da recompensa pelo trabalho desenvolvido;

meus sinceros agradecimentos.





“O homem tem o tamanho daquilo que se  
atreve a fazer.”  
(Jorge Angel Livraga Rizzi)



## RESUMO

Configurações espaciais de partículas que representam um sistema de moléculas de imidazol imobilizadas foram formadas através do método de Monte Carlo Reverso, usando como informação estrutural as funções de distribuição radial (FDR) obtidas através de simulação de dinâmica molecular clássica. A caixa do Monte Carlo reverso contém um sistema simplificado de partículas criadas considerando a FDR de todos os átomos do sistema da dinâmica molecular, cada partícula representa um grupo de imidazol covalentemente ligado a uma cadeia carbônica. As configurações criadas através da simulação de Monte Carlo reverso mantêm as informações espaciais de todos os átomos de imidazóis imobilizados da dinâmica molecular. Para uma modelagem mais adequada do Monte Carlo reverso algumas restrições foram impostas ao sistema. Este trabalho apresenta configurações espaciais geradas através de uma abordagem de Monte Carlo reverso que representam através da FDR as informações espaciais do sistema molecular da simulação de dinâmica molecular.

**Palavras-chave:** Monte Carlo Reverso, Dinâmica Molecular, Funções de Distribuição Radial, Imidazol.



## ABSTRACT

Simple particle configurations of immobilized imidazole systems have been formed through a Reverse Monte Carlo (RMC) approach using as input the radial distribution functions (RDF) from classical Molecular Dynamics simulations (MD). The RMC box contains a simplified system of particles created considering the RDF of all atoms system from the MD simulations, each particle represents one imidazole group covalent bonded to a Carbon atoms chain. The RMC particles configuration created carry the spatial information from the all atoms MD of the immobilized imidazole system. For the adequate RMC modeling the proper constraints are chosen. We present the RDFs and configuration boxes formed via the RMC approach in good agreement with the input structural data from the MD simulations.

**Keywords:** Reverse Monte Carlo, Molecular Dynamics, Radial Distribution Functions, Imidazole.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula a combustível[1]....	6
Figura 2 – (a) - Central elétrica a células a combustível produzida pela empresa UTC. A potência máxima que produz é de 200 kW. (b) - Unidade estacionária - empresa H Power. Este sistema de produção de energia elétrica utiliza célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) e é capaz de produzir uma potência elétrica na ordem dos 3 a 10 kW.....	8
Figura 3 – Hyundai ix35 Fuel Cell – o primeiro carro produzido em escala industrial e movido a células a combustível.....	9
Figura 4 – Toyota FCV-R – O protótipo da fábrica japonesa que chegava a custar cerca de 1 milhão de dólares por unidade a poucos anos atrás tem seu preço entimado entre 50 e 100 mil dólares para seu lançamento. ....	9
Figura 5 – Resumo dos diferentes tipos de células a combustível com as suas respectivas temperatura de funcionamento e as reações que ocorrem no anodo e no catodo. ....	11
Figura 6 – Esquema de uma Célula a Combustível PEM[5]. No anodo o hidrogênio gasoso é divide em protons e elétrons. Os electron são drenados para um circuito externo enquanto os protons atravessam a célula pela membrane condutora. No catodo os elétrons são recombinados aos protons e ao gás oxigênio de uma fonte externa formando água como subproduto. ....	13
Figura 7 – Propriedades extraídas em uma simulação de dinâmica molecular (DM) a partir do potencial de interação entre os átomos[6]....	16
Figura 8 – Representação gráfica dos parâmetros utilizados para descrever um sistema no método de dinâmica molecular. ....	17
Figura 9 – Representação gráfica de um sistema tratado sob o método híbrido QM/MM[30].....	23
Figura 10 – Esquema de ligação entre as zonas QM e MM de um sistema através de um átomo de ligação (L)[31].....	24
Figura 11 – Exemplo de <i>coarse-graining</i> para esferas rígidas com potencial de interação de Lenard-Jones.....	26
Figura 12 – Exemplo de <i>coarse-graining</i> : as duas moléculas de imidazole passam a ser representadas por uma única partícula. Na figura, à esquerda as moléculas da simulação da dinâmica molecular (MD) e à direita a partícula utilizada para a simulação de Monte Carlo..	27
Figura 13 – Esquema de moléculas de imidazol imobilizadas e ligadas a uma cadeia de carbono (cadeia 3C) . Três átomos de carbono são flexíveis e os dois átomos terminais de carbono (destacados pelos	

círculos tracejados) estão fixos. a ) grupo imidazol neutro contendo um nitrogênio receptor e, b) grupo imidazol protonado contendo os nitrogênios doadores. ....	34
Figura 14 – Esquema da disposição das moléculas de imidazol na caixa de simulação da dinâmica molecular. A aresta L é a dimensão da caixa cúbica, e d é a distância entre os átomos de carbono fixos das cadeias carbônicas onde prendem-se as moléculas de imidazol. ....	35
Figura 15 – Esquema dos dímeros de metil-imidazol usados no cálculo da barreira de energia, entre as moléculas se posiciona o próton que é movido a partir de um anel de imidazol para o outro. ....	36
Figura 16 – Curvas da barreira de energia para a transferência de prótons entre átomos de nitrogênio pertencentes a duas moléculas de metil-imidazol. A curva obtida via DFTB é identificada pelos marcadores quadrados enquanto que a curva obtida via DFT por triângulos. ....	37
Figura 17 – Representação gráfica do cálculo da função de distribuição radial, parametrização do espaço para o cálculo das distâncias entre as partículas[59]. ....	38
Figura 18 – RDF obtida da simulação de dinâmica molecular (MD) através da ferramenta GROMACS para um sistema de 143 partículas em uma matriz de distâncias entre moléculas de 6 angstroms para uma temperatura de 450K. ....	39
Figura 19 – Um exemplo de modelagem RMC de um sistema simples. A configuração (bidimensional) é mostrada no lado direito e no lado esquerdo a RDF do sistema simulado(curva sólida) é comparada com os dados iniciais (curva quebrada), obtidos por meio de simulação de Monte Carlo Metropolis usando um potencial de Lennard-Jones. Na parte superior é mostrada a configuração inicial, a configuração final na parte de baixo e uma configuração intermediária entre os dois. Neste exemplo, uma simulação com um total de 2500 movimentos aceitos foi realizada[46]. ....	41
Figura 20 – Um sistema periódico bidimensional. As moléculas podem entrar e sair de cada caixa em cada uma das quatro bordas. A caixa central de interesse está destacada pelo quadrilátero em vermelho. Extrapolando para três dimensões, as partículas são podem se movimentar através das seis faces da célula cúbica[60]. ....	43
Figura 21 – Exemplo de uma caixa de configuração RMC para 143 partículas receptoras (pontos vermelhos) e uma doadora (ponto preto dentro do círculo tracejado). Modelo para o sistema de imidazol de cadeia 3C, densidade de 2,77 grupos por nm <sup>2</sup> [61]. ....	44



- Figura 22 – Uma visão em corte da caixa inicial de simulações de DM. O círculo mostra a área em que é permitido o movimento das partículas em função da distância máxima para o deslocamento. Neste caso, o sistema de partículas que representam o sistema da MD de moléculas espaçadas em 6Å é representado. A seta vermelha representa o raio do círculo. Para os sistemas de 7Å e 10Å a distância representada pela seta vermelha é igual a 7Å e 10Å, respectivamente[62]. .....48
- Figura 23 – Configuração espacial da caixa inicial onde as partículas verde apresentam as coordenadas dos nitrogênios receptores da molécula de imidazol da simulação de minimização de energia da dinâmica molecular. Caixa de 7,2 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup>. .....50
- Figura 24 – Comparação entre as RDFs obtidas após 10<sup>6</sup> passos de Monte Carlo para a caixa inicial da MD com fator de erro igual a 0 (cor verde) e fator de erro igual a um (cor azul) e a RDF Alvo da simulação de MD (cor vermelha). A RDF com fator de erro igual a zero (curva verde) praticamente sobrepõe a curva alvo (cor vermelha). .....51
- Figura 25 – Minimização do parâmetro chi-quadrado corresponde à curva de RDF com fator de erro igual a zero (curva verde) da Figura 24. A quantidade baixa de passos aceitos é devida a minimização que a caixa inicial já apresenta por derivar de uma simulação da dinâmica molecular. ....52
- Figura 26 – Minimização do parâmetro chi-quadrado corresponde à curva de RDF com fator de erro igual a um (curva azul) da Figura 24. A grande variação após atingir um mínimo refere-se à natureza aleatória do método de Monte Carlo associado a uma maior probabilidade dada pelo fator de erro. ....53
- Figura 27 – Comparação entre a RDF obtidas após 10<sup>6</sup> passos de Monte Carlo para a caixa inicial da MD com fator de erro igual a 1 (cor vermelha) e a RDF Alvo da simulação de MD (cor vermelha). O algoritmo proposto reproduz as características estruturais do sistema dadas pela RDF alvo. ....55
- Figura 28 – Caixa inicial Regular de tamanho 7,2 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup> utilizada nas simulações de 10<sup>6</sup> passos e monte Carlo Reverso. Os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação onde foram posicionados de forma organizada e regularmente distribuídos. ....56
- Figura 29 – Comparação entre as caixas inicial (partículas verdes) e final (partículas vermelhas) para a simulação de 10<sup>6</sup> passos de Monte Carlo Reverso para caixa inicial regular com fator de erro igual a um. Os pontos vermelhos representam as partículas após a simulação e os

pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação. ....	57
Figura 30 – Comparação entre as RDFs obtidas após $10^6$ passos de Monte Carlo para a caixa inicial regular com fator de erro igual a 0 (cor verde), fator de erro igual a 0,1 (cor amarela), fator de erro igual a um (cor azul) e a RDF Alvo da simulação de MD (cor vermelha). As RDFs com fator de erro pequeno (0 e 0,1) praticamente sobrepõe a curva alvo enquanto que a curva para a simulação com fator de erro maior repte o comportamento oscilatório já observado. ....	58
Figura 31 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a zero (curva verde) da Figura 30 para caixa regular de $7,2 \times 7,2 \times 7,2 \text{ nm}^3$ . ....	59
Figura 32 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a 0,1 (curva amarela) da Figura 30 para caixa regular de $7,2 \times 7,2 \times 7,2 \text{ nm}^3$ . ....	60
Figura 33 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a um (curva azul) da Figura 30 para caixa regular de $7,2 \times 7,2 \times 7,2 \text{ nm}^3$ . Neste caso, a escala do eixo das ordenadas foi reduzida para mostrar o comportamento inicial de redução do parâmetro chi-quadrado. ....	61
Figura 34 – Aproximação de escala da curva de minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva da Figura 33 evidenciando o comportamento oscilatório do parâmetro quando utilizado um fator de erro máximo. ....	62
Figura 35 – Caixa inicial Regular de tamanho $14,4 \times 7,2 \times 7,2 \text{ nm}^3$ utilizada nas simulações de $10^6$ passos e monte Carlo Reverso, também chamada de caixa média. Os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação onde foram posicionados de forma organizada e regularmente distribuídos. ....	64
Figura 36 – Caixa inicial Regular de tamanho $14,4 \times 7,2 \times 7,2 \text{ nm}^3$ utilizada nas simulações de $10^6$ passos e monte Carlo Reverso, também chamada de caixa grande. Os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação onde foram posicionados de forma organizada e regularmente distribuídos. ....	64
Figura 37 – Comparação entre as RDFs obtidas após $10^6$ passos de Monte Carlo Reverso para diferentes tamanhos da caixa inicial regular com fator de erro igual a 0. Tanto a RDF para a caixa média (cor amarela) quanto a curva para a caixa grande (cor verde) praticamente sobrepõe a curva da RDF alvo obtida da simulação de MD (cor vermelha). ....	66

- Figura 38 – Comparação entre as RDFs obtidas após  $10^6$  passos de Monte Carlo Reverso para diferentes tamanhos da caixa inicial regular com fator de erro igual a 1. Nota-se que todas as RDF apresentam as características estruturais contidas na RDF alvo, como a posição do pico maior e a tendência de organização ao longo das distâncias. A curva mais ajustada á RDF alvo é a RDF da caixa menor (cor azul) e a curva com maior variação é a curva para a caixa maior (cor verde).....67
- Figura 39 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a um (curva azul) da Figura 38 para caixa regular grande [21,6 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup>. São mostrados os 1000 primeiros passos aceitos pois o mesmo comportamento das outras simulações é reproduzido, onde a curva atinge um mínimo e passa a oscilar em torno deste.....69



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Principais características de uma Célula a Combustível do tipo Membrana Polimérica - PEMFC.....	12
Tabela 2 – Parâmetros para a simulação - Caixa Inicial MD .....	50
Tabela 3 – Quantidade de Passos de Monte Carlo Reverso aceitos na simulação para diferentes fatores de erro para a caixa inicial da dinâmica molecular.....	54
Tabela 4 – Parâmetros para a simulação com caixa inicial regular.....	56
Tabela 5 – Quantidade de Passos de Monte Carlo Reverso aceitos na simulação para diferentes fatores de erro para a caixa inicial regular.....	63
Tabela 6 – Parâmetros utilizados nas simulações com caixa inicial regular de tamanho médio e grande. ....	65
Tabela 7 – Quantidade de Passos de Monte Carlo Reverso aceitos para diferentes fatores de erro nas simulações com a caixa inicial regular média e grande. ....	68
Tabela 8 - Tempo aproximado da simulação MD para caixa de simulação pequena e projeções para caixas médias e grandes.....	69
Tabela 9 - Tempos computacionais para as simulações de Monte Carlo Reverso.....	70



## LISTA DE ABREVIACES

AFC - Alkaline Fuel Cell  
DFT - Density Function Theory  
DFTB - Density Functional Tight-Binding  
DMFC - Direct-Methanol Fuel Cells  
EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine Structure  
MCFC - Molten-Carbonate Fuel Cell  
MD - Molecular Dinamics  
MMC – Monte Carlo Metropolis  
NVT – Number Volume Temperature  
PAFC (Phosphoric-Acid Fuel Cell  
PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cells  
PEMFC - Polymer Electrolite Membrane Fuel Cell  
QM/MM - Quantum Mechanics/Molecular Mechanics  
RDF - Radial Distribution Function  
RMC - Reverse Monte Carlo  
SF – Structure Factor  
SOFC - Solid Oxide Fuel Cell





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos .....	2
1.1.1 Objetivo Geral .....	2
1.1.2 Objetivos Específicos .....	2
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Células a Combustível.....	5
2.1.1 Tipos de Célula a Combustível .....	10
2.2 Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - PEMFC .....	11
2.3 Modelagem Molecular .....	14
2.3.1 Dinâmica Molecular .....	15
2.3.2 Density Function Theory (DFT).....	19
2.3.3 Density Functional Tight-Binding (DFTB).....	21
2.3.4 Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM).....	22
2.3.5 Coarse-Graining .....	25
2.3.6 Monte Carlo .....	28
2.3.6.1 Monte Carlo Reverso (RMC).....	30
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 Sistema de Imidazol e Dinâmica Molecular.....	33
3.2 Barreira Energética.....	35
3.3 Função de Distribuição Radial .....	37
3.4 Condições Periódicas de Contorno.....	42
3.5 O algoritmo de Monte Carlo Reverso .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>49</b>
4.1. Reprodução de Configurações Espaciais.....	49
4.2. Geração de Configurações Espaciais.....	55
4.3. Geração de Configurações Espaciais em Escalas Maiores.....	63
4.4. Redução de Tempo Computacional .....	69
<b>5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>71</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Há uma grande mobilização de pesquisadores e de empresas privadas em todas as partes do mundo na pesquisa e desenvolvimento de fontes de energias limpas e renováveis, ou seja, que não utilizem derivados do petróleo ou que gerem gases que provoquem o efeito estufa como subproduto. Em especial, um tipo de energia renovável tem despertado maior interesse em função de uma série de vantagens, as células a combustível. Muitos são os interesses em desenvolvimento de células a combustível e entre os principais problemas relacionados à aplicação efetiva desta tecnologia de geração de energia limpa e renovável, tem-se o uso da platina como catalisador e o alto custo de produção associado pela utilização deste metal raro.

Muito além da limitação da platina em especial, as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells) ainda possuem algumas limitações como a baixa temperatura de operação em função da natureza das membranas utilizadas. Como as membranas mais comuns necessitam de um meio úmido para desenvolver sua melhor condutividade, a temperatura de uso da célula fica limitada à temperatura de ebulição da água, aproximadamente 100 graus Celsius. Assim, um dos maiores esforços da comunidade acadêmica na área das PEMFC tem sido o desenvolvimento de membranas que possam ser utilizadas sem a necessidade de um meio aquoso ou que não dependam da água para funcionar em sua melhor capacidade.

A membrana executa uma função muito importante dentro do funcionamento de uma célula a combustível, uma vez que não apenas atua como um meio para a transmissão de próton de um lado para o outro da célula, mas também tem a função de não permitir a passagem dos elétrons, o que evita que a célula entre em curto circuito. Além disso, a membrana necessita ter uma rigidez estrutural mínima para que possa ser montada na estrutura da célula.

Da mesma maneira que se busca por materiais alternativos para a construção da membrana de troca protônica, a característica mais importante da célula é a sua capacidade de transmitir os prótons oriundos da separação da molécula de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>). Assim, uma alta eficiência de condutividade protônica é esperada para o material da membrana. Nesse ponto, é fundamental o entendimento do mecanismo de condutividade protônica dentro da membrana, ou seja, identificar o comportamento do próton através da membrana do material de estudo.

Tendo em vista a importância do estudo da condutividade protônica da membrana e do conhecimento que um estudo mais detalhado desse assunto pode agregar ao desenvolvimento de futuros novos materiais e até mesmo do melhoramento da eficiência dos materiais já utilizados, propõe-se através deste trabalho um estudo das configurações espaciais dos carregadores dos prótons dentro da membrana. Este estudo baseado em simulações de Monte Carlo Reverso como geradores de configurações apropriadas ao sistema em estudo tem por objetivo superar a limitação das simulações computacionais clássicas e quânticas, relativas ao tamanho do sistema que pode ser tratado e ao tempo necessário para executar as simulações. Assim sendo, busca-se estabelecer uma ponte entre as simulações quânticas e as clássicas, gerando um programa capaz de atualizar rapidamente a configuração espacial do sistema sob estudo após cada evolução dos prótons através da membrana condutora. Desse modo, possibilita-se que sejam simulados sistemas maiores onde seja possível extrair propriedades físicas tais como a condutividade elétrica.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Desenvolver uma abordagem do método de Monte Carlo Reverso que permita sua aplicação através da geração de configurações espaciais de partículas em uma interface com outros métodos computacionais.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- ◇ Gerar um algoritmo capaz de interpretar dados de entrada de uma simulação de dinâmica molecular,
- ◇ Desenvolver um tratamento das simulações baseado na função de distribuição radial que possibilite formar configurações em tempos reduzidos com a mesma confiabilidade da dinâmica molecular;
- ◇ Apresentar uma abordagem híbrida através do uso de métodos de granulação grosseira, dinâmica molecular e Monte Carlo reverso;
- ◇ Avaliar a minimização do parâmetro estrutural das configurações geradas, validando a confiabilidade do método;

- ◇ Permitir que o algoritmo proposto possa ser utilizado independentemente e como ferramenta para análise de configurações estruturais;
- ◇ Utilizar as informações de configurações espaciais obtidas de sistemas iniciais menores para sistemas maiores sem ganho significativo de tempo computacional e reproduzindo as características do sistema inicial.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Células a Combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia de uma reação química diretamente em eletricidade, tendo a formação de água e de calor como subprodutos. A estrutura básica de uma célula a combustível consiste em três partes: um eletrodo eletropositivo (o Anodo); um eletrodo eletronegativo (o Catodo) e entre os dois o eletrólito, um material que transfere os portadores de carga do anodo para o catodo e que também tem a função de isolar os dois eletrodos evitando que a célula entre em curto-circuito.

No ânodo um catalisador oxida o combustível, geralmente hidrogênio, transformando o combustível em um íon carregado positivamente e um elétron, carregado negativamente.

O eletrólito é um material projetado especificamente para permitir a passagem dos íons e barrar os elétrons. Os elétrons liberados no ânodo são drenados para o exterior da célula servindo como fonte de corrente elétrica. Os íons positivos viajam através do eletrólito até o cátodo. Ao chegarem no cátodo, os íons são recombinados aos elétrons da corrente externa e os dois reagem com uma terceira substância química, geralmente o oxigênio, para criar água ou dióxido de carbono (subprodutos dependendo do tipo da célula).

A principal função de uma célula a combustível é produzir uma corrente elétrica que é drenada para o exterior da célula onde irá servir de fonte para equipamentos elétricos. Essa corrente retorna então na parte oposta da célula a combustível, fechando o circuito elétrico, onde reage com o comburente formando os subprodutos específicos para cada tipo de célula.

Na Figura 1, apresenta-se o funcionamento básico de uma célula a combustível.

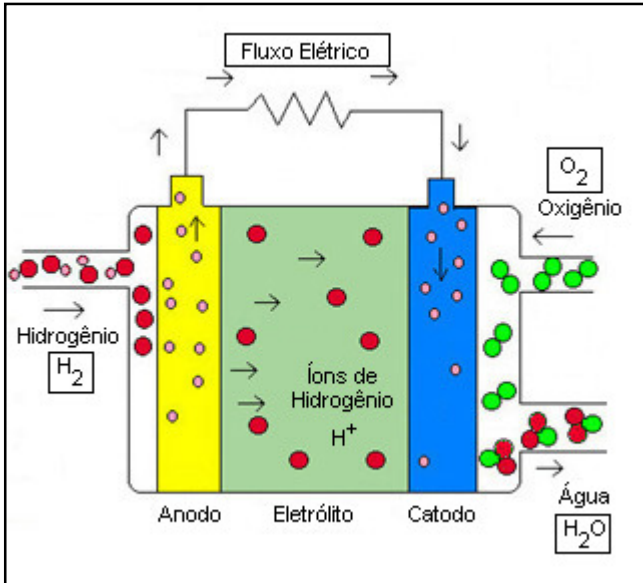


Figura 1 – Representação esquemática de uma célula a combustível[1].

No caso da Figura 1, apresenta-se uma célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) onde o combustível utilizado é o Hidrogênio e o subproduto, a Água.

No lado esquerdo da Figura 1, está representada a entrada do combustível na célula. Dentro da célula, o hidrogênio (combustível) entra em contato com o anodo, representado pela placa amarela. No anodo o hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) é então dividido em um próton e um elétron. Entre o anodo e o eletrólito, há uma fina camada de um material especial cuja função é facilitar essa reação. Essa fina camada é chamada de catalisador e o material mais comumente utilizado é a platina.

Na sequência, os elétrons são drenados para a parte externa da célula, para a rede de energia elétrica, onde ocorre a utilização desta corrente, enquanto que os prótons ( $H^+$ ) são conduzidos através do eletrólito até o outro lado da célula completando a reação de redução no catodo. O eletrólito é representado pela área verde na Figura 1 e apresenta duas funções principais: separar o combustível do oxidante, evitando a mistura dos dois, e transportar os prótons do anodo até o cátodo, isolando-os eletricamente e evitando o curto-circuito da célula.



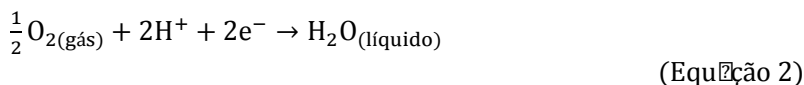
Após atravessarem o eletrólito, os prótons são recombinados no cátodo com o oxidante (no caso, o oxigênio) e com os elétrons que retornam do circuito externo formando água como subproduto. O cátodo é representado na Figura 1 como a placa azul.

A energia química presente na combinação de hidrogênio e oxigênio é convertida em energia elétrica por reações eletroquímicas controladas em cada um dos eletrodos da célula.

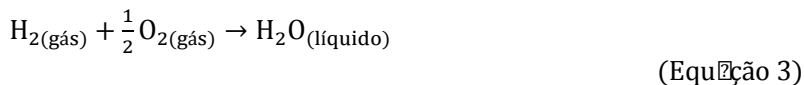
No anodo, a reação é a seguinte:



E no cátodo:



A reação elementar de uma célula a combustível de hidrogênio é:



Uma célula a combustível é basicamente uma bateria que não necessita de recarga. A principal diferença entre uma célula a combustível e uma bateria é o fato de que o combustível e o oxidante da célula são armazenados externamente, o que classifica as células a combustível como sistemas abertos. Enquanto as fontes de combustível e o oxidante (geralmente o oxigênio atmosférico) estiverem suprindo a célula, ela se mantém operante e a corrente elétrica é fornecida indefinidamente.

A conversão eletroquímica de energia promovida pela célula a combustível torna o processo limpo, silencioso e altamente eficiente quando comparado a processos de combustão. Potenciais aplicações de células a combustível, tal como mostrado na Figura 2, incluem centrais elétricas estacionárias, centrais elétricas de distribuição, veículos elétricos, equipamentos elétricos portáteis, entre outros.

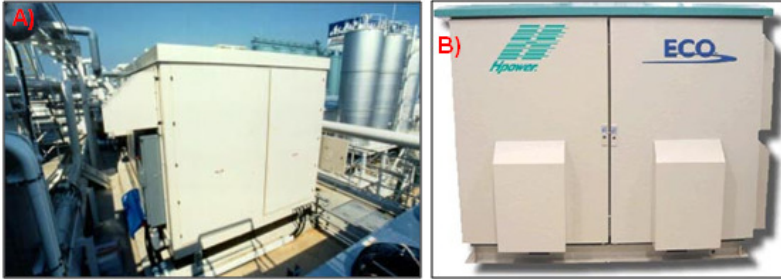


Figura 2 – (a) - Central elétrica a células a combustível produzida pela empresa UTC. A potência máxima que produz é de 200 kW. (b) - Unidade estacionária - empresa H Power. Este sistema de produção de energia elétrica utiliza célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) e é capaz de produzir uma potência elétrica na ordem dos 3 a 10 kW.

Esta tecnologia é, até o momento, indicada para aplicações onde o fornecimento de energia rápido (ela atinge a temperatura de operação rapidamente) e a impossibilidade de conviver com temperaturas elevadas são desejáveis, como por exemplo geradores de energia para aplicações móveis (bateria do notebook, brinquedos etc.) ou embarcadas (automóveis, ônibus, aviões).

Até o ano de 2013 a maioria das aplicações de células a combustível em sistemas embarcados era limitada pelo seu alto custo e dificuldade de adequação da tecnologia a infraestrutura atual. A fábrica japonesa Toyota foi uma das pioneiras a desenvolver veículos automotores movidos a célula a combustível com o Toyota Prius, um híbrido que ainda utilizava o motor a combustão em paralelo ao motor elétrico, mas até então não havia lançado uma versão comercial do modelo inteiramente movido a energia elétrica.

No início de 2013 a fabricante sul coreana Hyundai lançou comercialmente[2] a versão elétrica de seu SUV (do inglês, Sport Utility Vehicle) Hyundai ix35 Fuel Cell (Figura 2) entregando 35 veículos à cidade de Copenhagen, Dinamarca. A Hyundai investe na pesquisa de células a combustível desde 1998 e espera colocar no mercado mais de 1000 veículos nos próximos 3 anos[3].



Figura 3 – Hyundai ix35 Fuel Cell – o primeiro carro produzido em escala industrial e movido a células a combustível

Outras fabricantes também já possuem versões elétricas movidas a célula a combustível, como as japonesas Honda e Toyota, que investem respectivamente no Honda Fcx-Clarity e no Toyota FCV-R (Figura 5), um carro conceito que a montadora promete colocar nas ruas até 2015 e tem uma expectativa de venda de 2000 unidades[4].



Figura 4 – Toyota FCV-R – O protótipo da fábrica japonesa que chegava a custar cerca de 1 milhão de dólares por unidade a poucos anos atrás tem seu preço entimado entre 50 e 100 mil dólares para seu lançamento.

Embora ainda seja uma tecnologia extremamente cara comparada com as outras energias renováveis disponíveis no mercado, o uso das células a combustível tem despertado um forte interesse da indústria automotiva principalmente pela sua alta eficiência, baixo nível de ruído e grande densidade de energia.

### 2.1.1 Tipos de Célula a Combustível

Atualmente existem diversos tipos de células a combustível e elas são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e pela sua temperatura de operação:

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cell);
2. Células a combustível de ácido fosfórico – PAFC (*Phosphoric-Acid Fuel Cell*);
3. Células a combustível alcalina – AFC (*Alkaline Fuel Cell*);
4. Células a combustível de carbonatos fundidos – MCFC (*Molten-Carbonate Fuel Cell*);
5. Células a combustível de carbonatos fundidos – SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Células a combustível direta de metanol – DMFC (Direct-Methanol Fuel Cells) são na verdade uma subcategoria de células de combustível de troca de prótons (PEMFC) em que o metanol é usado como combustível. Sua principal vantagem é a facilidade de transporte de metanol, um líquido ainda razoavelmente estável e densamente energético em todas as condições ambientais.

A principal representante das células a combustível de membrana condutora de prótons é a célula que possui o mesmo acrônimo para definição. A célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEMFC - *Polimer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) utiliza uma membrana polimérica como eletrólito.

A célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica (PEMFC) é uma das tecnologias mais promissoras de células a combustível, principalmente para aplicações móveis e embarcadas, como carros, ônibus e aviões. As células a combustível de eletrólito de membrana polimérica também podem ser referenciadas como células a combustível de membrana de troca protônica ou de membrana condutora de prótons, pois essencialmente não há diferença entre essas definições e o acrônimo em inglês para as duas representações é o mesmo (PEMFC).

Na Figura 5, apresentam-se esquematicamente os tipos de células a combustível comentados, mostrando para cada tipo o combustível utilizado (na parte esquerda da figura) a troca que envolve o eletrólito e o oxidante utilizado na formação dos subprodutos (lado direito da figura).

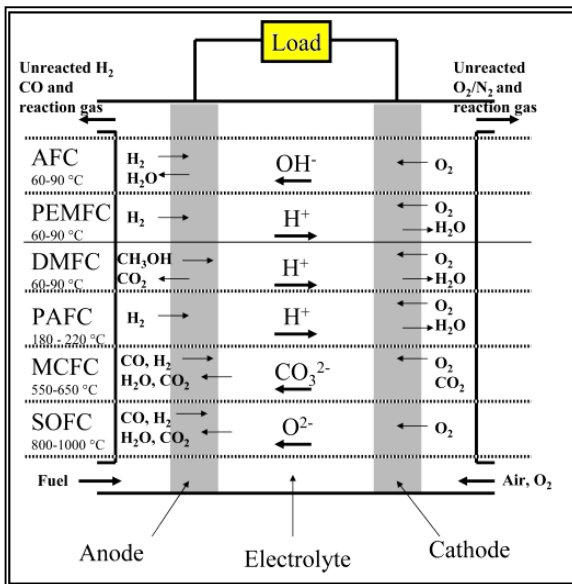


Figura 5 – Resumo dos diferentes tipos de células a combustível com as suas respectivas temperatura de funcionamento e as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo.

Não é objetivo deste trabalho detalhar cada tipo de célula a combustível mostrada acima bem como seu funcionamento. O foco deste trabalho está no estudo da condução de prótons através da membrana polimérica de células a combustível do tipo de troca protônica (PEMFC) e com isso o interesse em entender como este tipo de célula funciona bem como suas principais características. A seção seguinte pretende detalhar a tecnologia deste tipo células a combustível.

## 2.2 Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - PEMFC

Células de combustível PEM operam a temperaturas relativamente baixas, têm alta densidade de potência, e podem variar rapidamente a saída de energia para atender às mudanças na demanda. PEM são adequadas para aplicações de energia em que é necessária a inicialização rápida, como automóveis ou empilhadeiras.

Unidades PEM apresentam potências que variam desde alguns watts até vários kilowatts, e podem ser redimensionada em sistemas de grande porte - a maior aplicação até o momento é uma usina estacionária (power plant) de 1 megawatt.

Sistemas PEM estão disponíveis hoje para uma variedade de aplicações, com vendas focadas nos setores de telecomunicações, data centers e mercados residenciais de energia primária (ou backup), e empilhadeiras elétricas e outros veículos de movimentação de materiais. Células de combustível PEM também estão sendo usadas em ônibus e veículos de demonstração - os principais fabricantes de automóveis já anteciparam o início das vendas de veículos de célula de combustível comerciais para os próximos anos. As células PEM do interesse deste trabalho são abastecidas com gás hidrogênio.

Na Tabela 1, apresentam-se as principais características de uma célula a combustível de membrana polimérica.

Tabela 1 – Principais características de uma Célula a Combustível do tipo Membrana Polimérica - PEMFC

<b>Eletrólito</b>	Membrana de polímero sólido
<b>Catalisador</b>	Platina (mais ativo para células a combustível de baixa temperatura)
<b>Temperatura de Operação</b>	Cerca de 80-95 °C
<b>Eficiência Energética</b>	40-60 por cento

A baixa temperatura de funcionamento significa que não é preciso muito tempo para a célula a combustível aquecer e começar a gerar eletricidade. A célula a combustível PEM é constituída basicamente por quatro componentes: o ânodo, o cátodo, o eletrólito e o catalisador. A ordem de construção de uma célula a combustível PEM é basicamente a seguinte: anodo, catalisador, membrana, catalisador e catodo. As partes de uma célula a combustível PEM esquematicamente são mostradas na Figura 7.

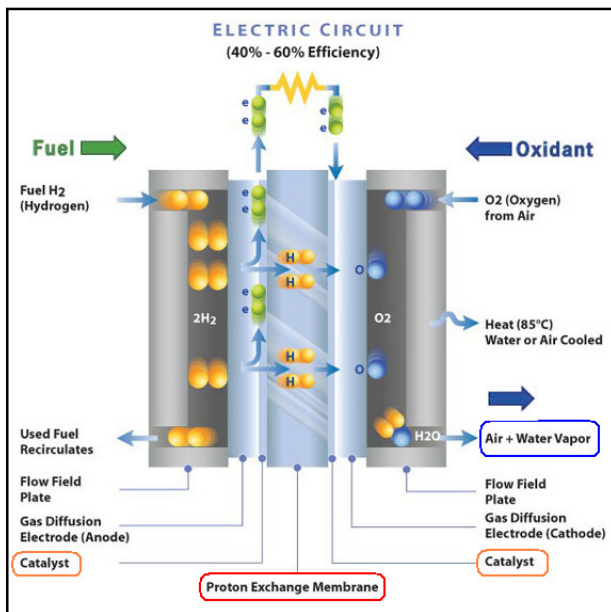


Figura 6 – Esquema de uma Célula a Combustível PEM[5]. No anodo o hidrogênio gasoso é dividido em prótons e elétrons. Os elétrons são drenados para um circuito externo enquanto os prótons atravessam a célula pela membrana condutora. No cátodo os elétrons são recombinados aos prótons e ao gás oxigênio de uma fonte externa formando água como subproduto.

O anodo é o pólo positivo da célula a combustível. Ele conduz os elétrons, que são obtidos através da dissociação das moléculas do gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) de modo que eles podem ser utilizados num circuito externo. O anodo possui uma porosidade interligada de modo que dispersa o gás de hidrogênio igualmente sobre a superfície do catalisador, facilitando o processo de dissociação.

O cátodo é o pólo negativo da célula a combustível. Assim como o anodo, também possui uma porosidade interligada de modo a distribuir o oxigênio por toda a superfície do catalisador. Conduz os elétrons de volta do circuito externo ao catalisador, onde estes são utilizados para recombinar os íons de hidrogênio vindos da membrana polimérica com o gás oxigênio para formar água.

O catalisador é um material especial que facilita a reação entre o oxigênio e o hidrogênio. Ele geralmente é composto de finas nanopartículas de platina depositadas em papel ou pano de carbono. O catalisador é áspero e poroso, de modo que a área da superfície de

platina exposta ao hidrogênio e ao oxigênio seja máxima. Apenas o lado em contato com a membrana condutora de prótons é revestido com a platina.

O eletrólito é a membrana condutora de prótons. Este material especialmente tratado só conduz íons carregados positivamente. A membrana deve ser também um material não condutor de elétrons, caso contrário a célula sofreria um curto-circuito.

Como mencionado, a membrana desempenha pelo menos duas funções importantes em células a combustível: separa efetivamente o combustível do oxidante e transporta prótons do anodo para o catodo.

No entanto, alguns requisitos como estabilidade química, resistência mecânica, uniformidade da espessura são também importantes para uma membrana de célula a combustível PEM e esta é a razão por que Nafion® é amplamente utilizado hoje em dia. O Nafion® é um polímero de ácido sulfônico perfluorado que é fabricado em uma membrana.

Para aplicações em temperaturas baixas (por exemplo, 80°C) e alta umidade relativa, o Nafion conduz prótons muito eficientemente. No entanto, o Nafion apresenta uma elevada dependência da hidratação, diminuindo a sua condutividade com o aumento da temperatura.

A necessidade de operação em baixa temperatura representa um problema quando se tenta integrar as células a combustível a tecnologias automotivas. Os sistemas automotivos são projetados para operar em temperaturas em torno de 120°C. Além deste custo associado à integração para operação em temperaturas acima do ideal, a escolha do combustível é também limitada pela operação do Nafion e de outras membranas perfluoradas. Os requisitos de operação em baixas temperaturas acabam causando uma sensibilidade maior do catalisador de platina à contaminação por monóxido de carbono (CO). Devido a isso, um sistema utilizando Nafion requer que o teor de CO presente no combustível seja extremamente baixo, o que aumenta ainda mais os custos associados à construção e manutenção deste sistema.

Por isso, muitos esforços estão em desenvolvimento e muitos materiais têm sido sugeridos no sentido de substituir o Nafion para aplicações em células a combustível de sistemas que operem em temperaturas relativamente altas (acima de 100°C).

### **2.3 Modelagem Molecular**

Nesta seção são revisados alguns dos métodos de simulação computacionais mais empregados no estudo de ciência dos materiais.



Inicialmente, tem-se o método de abordagem clássica da dinâmica molecular, passando por métodos quânticos como o DFT e o DFTB mais desenvolvidos recentemente, devido à evolução de computadores com maior poder de processamento e memória. Depois é apresentado o método híbrido entre as modelagens clássica e quântica, QM/MM, e por fim os métodos estocásticos de Monte Carlo com especial destaque para a técnica de Monte Carlo Reverso.

### 2.3.1 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (Molecular Dynamics – MD) é uma técnica de simulação computacional em que a evolução ao longo do tempo de um sistema (ou conjunto de átomos) é dada pela integração das equações de movimento. Em termos gerais, a dinâmica molecular para cada átomo em um sistema composto de  $N$  átomos obedece às leis da mecânica clássica de Newton, especialmente a seguinte equação:

$$\mathbf{F} = m \cdot \mathbf{a}$$

(Equação 4)

em que  $m$  é a massa atômica,  $a$  é a sua aceleração e  $F$  é a força atuante em cada átomo devido a interação com os demais átomos. O resultado é uma trajetória que especifica como as posições e velocidades das partículas do sistema variam com o tempo.

Define-se comumente a dinâmica molecular como um método determinístico, em que dado um conjunto inicial de posições e velocidades, a evolução do sistema ao longo do tempo é completamente determinada.

Na dinâmica molecular, o modelo do sistema físico a ser simulado é baseado no potencial de interação. Ele é basicamente uma função das posições dos núcleos, o que representa a energia potencial do sistema, quando os átomos estão dispostos em uma configuração específica.

Assim, a DM pode ser definida como uma técnica computacional para determinar o movimento das partículas de qualquer sistema, do qual se conhece o potencial de interação,  $V(\mathbf{r})$ , entre as partículas e as equações que regem seu movimento[6]. O resultado deste método é apresentado na Figura 7.

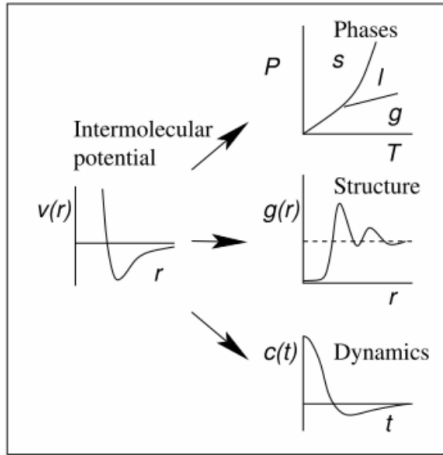


Figura 7 – Propriedades extraídas em uma simulação de dinâmica molecular (DM) a partir do potencial de interação entre os átomos[6].

O modelo de interações mais utilizado nas simulações de dinâmica molecular é o Potencial de Lennard-Jones (Lennard-Jones Pair Potential). O potencial de Lennard-Jones é calculado para cada par de átomos resultando no potencial de interação entre eles. Esse potencial é dado pela seguinte expressão:

$$V_{ij}^{LJ} = \left( \frac{C_{12}^{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \quad (\text{Equação 5})$$

A energia potencial do sistema como um todo é dada então através da soma de cada interação entre os pares.

Há casos em que a função de interação de Lennard-Jones não se aplica adequadamente. Para superfícies abertas, onde há formação de ligações fortes ou em situações em que há um mar de elétrons deslocalizados, essas interações não podem ser precisamente calculadas. Entretanto, o potencial de Lennard-Jones é um dos modelos mais utilizados e de extrema importância até os dias de hoje. É possível dizer que este é o “potencial padrão” para uso em simulações com foco em itens fundamentais ao invés de estudos específicos em um determinado material.

O potencial de Lennard-Jones propicia o modelo de interações na simulação de dinâmica molecular, porém ainda se faz necessário

determinar um conjunto de parâmetros para descrever todas as interações entre os átomos. A esse conjunto de interações dá-se o nome de Campo de Força (*Force Fields*). O campo de força refere-se à forma e a parâmetros de funções matemáticas utilizadas para descrever a energia potencial de um sistema de partículas (geralmente moléculas e átomos). Funções campo de força e conjuntos de parâmetros são derivados de trabalho experimental e de cálculos quânticos.

A forma funcional básica de um campo de força engloba os dois termos relativos aos átomos que estão ligados por ligações covalentes ( $E_{bonded}$ ) e os não ligados ( $E_{nonbonded}$ ) - termos que descrevem a eletrostática de longo alcance e forças de Van Der Waals.

Uma forma geral para a energia total em um campo de força aditivo pode ser escrita como:

$$E_{total} = E_{bonded} - E_{nonbonded}$$

(Equação 6)

Os termos de energia em um campo de força são descritos em função das representações contidas na Figura 8.

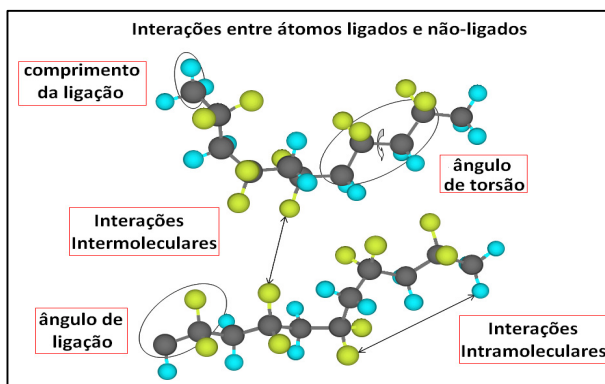


Figura 8 – Representação gráfica dos parâmetros utilizados para descrever um sistema no método de dinâmica molecular.

Então a expressão do potencial total do sistema é dada como:

$$\begin{aligned}
 U(\vec{R}) = & \underbrace{\sum_{bonds} k_i^{bond} (r_i - r_0)^2}_{U_{bond}} + \underbrace{\sum_{angles} k_i^{angle} (\theta_i - \theta_0)^2}_{U_{angle}} + \\
 & \underbrace{\sum_{dihedrals} k_i^{dihe} [1 + \cos(n_i \phi_i + \delta_i)]}_{U_{dihedral}} + \\
 & \underbrace{\sum_i \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]}_{U_{nonbond}} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}
 \end{aligned}
 \tag{Equação 7}$$

O algoritmo de dinâmica molecular mais utilizado até hoje é o que chamamos de algoritmo de Verlet[7]. Loup Verlet em 1967 desenvolveu um programa utilizando o potencial de interação de Lennard-Jones de um sistema de argônio a fim de testar as teorias do estado líquido através de funções de correlação. Desde então este algoritmo ficou conhecido como “Verlet time integration algorithm”.

O algoritmo de Verlet, no entanto, apresentava algumas limitações, sendo a principal delas que a velocidade dos átomos não era gerada diretamente, pois não é necessária para a evolução temporal. No entanto, a velocidade é necessária para o cálculo da energia cinética total do sistema ( $E = K + V$ ) e esta é uma importante verificação da DM para garantir que a simulação seja executada corretamente.

O algoritmo que considera as velocidades foi implementado posteriormente, chamado então de *velocity*-Verlet. Outros algoritmos ainda foram desenvolvidos como variantes do algoritmo de Verlet, como o algoritmo *leap-frog*[8], cujo objetivo é prover uma melhoria no tratamento das velocidades e acelerações das partículas.

## Etapas de uma simulação de Dinâmica Molecular

As etapas básicas de uma simulação de dinâmica molecular estão brevemente descritas abaixo:

1. Gerar configuração inicial das moléculas.
2. Cálculo das forças exercidas sobre cada partícula devido às interações intermoleculares.
3. Movimentação das partículas.
4. Condições (*Ensembles*) e controle da simulação.
5. Armazenamento das configurações obtidas (trajetória).
6. Análise da trajetória atômica.

## Limitações

A Dinâmica Molecular é uma técnica muito poderosa, porém há naturalmente algumas limitações. As mais importantes são:

1. Utilização de forças “clássicas”. Simulações onde os experimentos apresentam comportamentos quânticos não são recomendáveis através da dinâmica molecular. Sistemas no nível atômico obedecem às leis quânticas e à representação de Schrödinger. Sistemas em que a temperatura é extremamente baixa ou de elementos leves (como H<sub>2</sub>, He e Ne) não são facilmente reproduzidos através da DM, justificada quando o sistema é composto de átomos mais pesados em que a distância entre vizinhos é grande o suficiente para não permitir efeitos quânticos a temperatura ambiente[9].
2. As forças são normalmente obtidas através do gradiente de uma função de energia potencial, dependendo das posições das partículas. Por isso, o realismo da simulação depende da capacidade do potencial escolhido reproduzir o comportamento do material de acordo com as condições em que a simulação é executada.
3. O tamanho do sistema é outro empecilho para realização de simulação de DM. Uma simulação de DM gera informações a nível microscópico – posições e velocidades atômicas. A mecânica estatística se faz necessária para conectar a movimentação atômica/molecular com as propriedades macroscópicas do sistema[6]. Assim, é possível tratar um sistema com um número limitado de átomos em virtude do elevado custo computacional da simulação.

### 2.3.2 *Density Function Theory (DFT)*

A teoria do funcional de densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT) é um método computacional largamente desenvolvido para o estudo da estrutura eletrônica. Proposto inicialmente por Thomas e Fermi no início do século 20 [10, 11] e posteriormente difundido a partir das proposições de Hohenberg, Kohn e Sham[12, 13] na década de 1960, o método da teoria do funcional de densidade fornece as

propriedades do estado fundamental de um sistema; e a densidade de elétrons é quem desempenha o papel fundamental.

O modelo de Thomas-Fermi, que foi o primeiro e o mais simples destes modelos, postula que a energia total do sistema pode ser completamente obtida através da densidade de elétrons, com algumas limitações relativas à energia cinética do sistema, desconsiderada no modelo. O modelo de Thomas-Fermi fornece os princípios da teoria do funcional da densidade, no entanto, seu desempenho é muito ruim devido à má aproximação da energia cinética.

Anos após a proposição de Thomas e Fermi, Hohenberg e Kohn propuseram implementações no modelo original com o objetivo de solucionar a restrição do cálculo da energia cinética e chegaram a dois teoremas que impulsionaram o desenvolvimento dos métodos DFT.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn[12] demonstra que a densidade eletrônica por si só determina o operador Hamiltoniano que descreve a energia total do sistema e por consequência determina também todas as propriedades do sistema.

Este teorema postula que o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Uma vez que o potencial externo fixa o operador Hamiltoniano ( $H$ ), temos que o completo estado fundamental das partículas é um funcional da densidade eletrônica. Não convém ao objetivo deste trabalho demonstrar as provas dos métodos aqui expostos.

O princípio variacional de Hohenberg-Kohn, também conhecido como segundo teorema, postula que o funcional que determina a energia do estado fundamental do sistema oferece a menor energia se e somente se a densidade de entrada é a verdadeira densidade do estado fundamental.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram então uma subsequente abordagem no desenvolvimento da DFT, com o objetivo de introduzir uma abordagem para o cálculo da energia cinética do sistema não reativo. Eles introduziram a então chamada energia de correlação e troca (*exchange-correlation energy*)[13]. O modelo de Kohn-Sham propõe calcular a energia cinética exata de um sistema não reativo com a mesma densidade que o real, reativo. A energia de troca e correlação é o funcional que contém tudo o que é desconhecido.

Assim como a maioria dos métodos ab initio, sua aplicabilidade varia de alguns átomos a sistemas mais complexos como núcleos e fluidos quânticos, especialmente voltados para as propriedades elétricas[14]. A DFT prevê uma grande variedade de propriedades como estruturas moleculares, frequências vibratórias, energias de atomização,

energias de ionização, propriedades elétricas e magnéticas, caminhos de reação etc[15-17]

Embora extremamente poderosa, a teoria dos funcionais da densidade desenvolvida por Walter Kohn tem algumas limitações. Há materiais para os quais esta teoria, mesmo com as aproximações mais recentes para o potencial de troca e correlação, dá resultados pouco precisos, ou mesmo qualitativamente errados. Na Física, um exemplo clássico é o dos materiais altamente correlacionados, como o óxido de níquel ou as cerâmicas supercondutoras[18].

### **2.3.3 Density Functional Tight-Binding (DFTB)**

O método DFTB (do inglês *Density Functional based Tight Binding*) é uma aproximação do método do funcional de densidade (DFT) e mantém aproximadamente a mesma precisão, mas com custo computacional menor, permitindo a investigação da estrutura eletrônica de sistemas grandes que não podem ser explorados com métodos *ab initio* convencionais[19].

O método *Tight-Binding* (TB) aborda o princípio de tratar a função de onda eletrônica de um sistema como uma superposição da função de onda atômica, conhecida como a combinação linear dos orbitais atômicos. (do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO*)[20]. Essa aproximação é uma superposição quântica dos orbitais atômicos usada para calcular os orbitais moleculares na química quântica.

É um método aproximado, mas evita qualquer parametrização empírica através do cálculo do Hamiltoniano e da sobreposição das matrizes derivadas dos orbitais locais da DFT[21]. O método inclui conceitos *ab initio* relativos aos orbitais de Kohn-Sham da configuração atômica. Consistente com esta aproximação, os elementos da matriz hamiltoniana são estritamente limitados a uma representação entre apenas dois centros (negligenciando as integrais de mais de dois centros)[22].

O termo "tight-binding" refere-se ao fato de que este modelo da mecânica quântica descreve as propriedades dos elétrons fortemente ligados. Neste modelo os elétrons considerados são aqueles fortemente ligados ao átomo a que pertencem e possuem uma interação limitada com estados e potenciais em átomos circundantes do sólido. Como um resultado da função de onda do elétron será semelhante a do orbital atômico do átomo livre ao qual ele pertence, isso também é devido ao

fato de que a interação com potenciais e estados em átomos vizinhos é limitada.

Os métodos TB podem ser divididos em Ortogonais e não-Ortogonais, Empíricos ou *Ab Initio* e ainda em Self-Consistent e Non-Self-Consistent[23].

Segundo Oliveira[24], o método DFTB pode ser entendido como uma aproximação da DFT que não requer uma grande quantidade de parametrização empírica. Por ser uma aproximação da DFT, o método DFTB possui algumas vantagens e restrições iguais às do método originário. A extensão de carga auto-consistente do DFTB (SCC-DFTB)[25, 26] aumenta consideravelmente a eficácia deste método. Uma comparação entre os resultados obtidos via DFT e DFTB para o transporte de troca protônica entre imidazoles relacionada aos objetivos deste trabalho já foi apresentada por Cavalcanti[27].

Nos últimos anos, o método DFTB tem sido amplamente desenvolvido para permitir o cálculo das propriedades de estados ópticos e excitados. Além disso, DFTB tinha sido utilizado para calcular o Hamiltoniano em códigos de transporte, usando técnicas de funções de Green[28].

## LIMITAÇÕES

Apesar da grande aplicabilidade e todo o desenvolvimento da base teórica e prática dos métodos DFT e DFTB para tratar sistemas de complexidade crescente, muitos sistemas ainda são intratáveis no estágio atual do desenvolvimento da tecnologia computacional.

O desenvolvimento do método DFTB permitiu que sistemas até então inacessíveis através do método DFTB pudessem ser estudados. Biosistemas, processos de adsorção, nanoestruturas, dinâmica molecular, aglomerados e agregados com milhares de átomos, sistemas de auto-montagem, nanoreatores e química supramolecular são alguns dos exemplos que o DFTB pode servir de ferramenta para estudo. No entanto, esses ainda são campos em que técnicas *ab initio* não são recomendadas como modelos químicos adequados[19].

### 2.3.4 *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM)*

A maioria dos sistemas onde ocorre algum tipo de reação química podem se tornar excessivamente grandes para serem lidados por métodos quânticos de simulação. Por outro lado, a natureza clássica



dos métodos de campo de força não são suficientes para modelar processos de quebra e formação de reações químicas.

Métodos híbridos de simulação tem sido desenvolvidos com o objetivo de superar este limite. No caso de mudanças na estrutura eletrônica devidas a reações químicas e transferências de cargas, uma abordagem muito comum é o uso de métodos quânticos (QM) acoplados a métodos de campos de força (MM). Estes métodos são amplamente usados em sistemas biomoleculares. Biopolímeros e enzimas são amplamente estudados através de métodos híbridos[29].

Nos métodos QM/MM , a região do sistema em que o processo químico ocorre é tratada a um nível adequado de teoria quântica (QM), enquanto que o restante é descrito por um campo de força de mecânica molecular (MM), computacionalmente mais econômico.

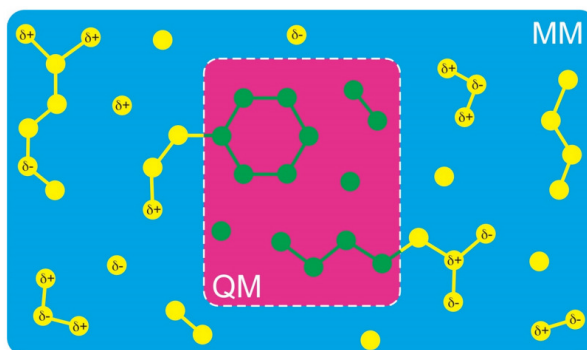


Figura 9 – Representação gráfica de um sistema tratado sob o método híbrido QM/MM[30].

Na Figura 9, representa-se graficamente a divisão do sistema em duas áreas. A área azul representa a parte do sistema tratada pela mecânica clássica e a área rosa representa a parte quântica, onde são processadas as reações. O retângulo tracejado em branco representa a fronteira entre as duas áreas. No caso em que uma ligação covalente é “cortada” pela fronteira entre as áreas, a ligação entre os átomos de cada zona é feita por um átomo de ligação (L).

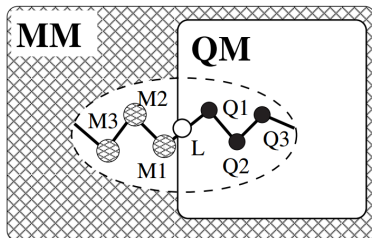


Figura 10 – Esquema de ligação entre as zonas QM e MM de um sistema através de um átomo de ligação (L)[31].

O átomo de ligação é tratado como um átomo de hidrogênio na área QM e não apresenta nenhuma interação com os átomos da área MM, como pode ser visto na Figura 10. Através de restrições, as forças que atuam nos átomos de ligação são transferidas para os átomos Q1 e M1 que são mantidos a certa distância e a um ângulo do átomo de ligação.

Os componentes QM mais comuns são DFT (tipicamente o B3LYP) e dentro os campos de força mais difundidos para o componente MM estão CHARMM, GROMOS, AMBER, OPLS[32].

A interação entre os dois subsistemas, QM e MM, não é tão simples de ser descrita e em termos gerais podemos subdividir em duas categorias de abordagens.

A abordagem chamada de “subtrativa” divide-se em três passos básicos. No primeiro passo é computada a energia total do sistema a nível MM. Em seguida adiciona-se à energia total a parcela de energia apenas do sistema QM e por último, de onde vem o batismo do método, subtrai-se a energia do sistema QM avaliada a nível MM, evitando a inclusão dupla da energia do sistema QM.

$$V_{QM/MM} = V_{MM}(MM + QM) + V_{QM}(QM) - V_{MM}(QM). \quad (\text{Equação 8})$$

A grande vantagem desta abordagem é que ela permite uma separação das rotinas QM e MM, facilitando a aplicação do método e melhorando o desempenho da simulação. Porém, a grande desvantagem é que se faz necessário o uso de um campo de força para a região QM e este campo de força deve ser flexível o suficiente para descrever as mudanças químicas das reações que ocorrem.

Na abordagem mais comum, chamada de “aditiva”, o sistema quântico está alocado dentro do sistema MM e a energia potencial total

do sistema é dada pela soma dos termos das energias da área MM, dos termos da área QM e dos termos acoplados QM/MM, segundo a equação:

$$V_{\text{QM/MM}} = V_{\text{QM}}(\text{QM}) + V_{\text{MM}}(\text{MM}) + V_{\text{QM-MM}}(\text{QM} + \text{MM}).$$

(Equação 9)

Neste caso, os campos de força são necessários apenas para descrever as interações na área MM, já bastante desenvolvidos na literatura, e a interação entre os dois sistemas é tratada de forma explícita, representada através do termo  $V_{\text{QM-MM}}(\text{QM} + \text{MM})$ . Essas interações por sua vez podem ser descritas por altos graus de sofisticadas rotinas, o que, no entanto, foge ao escopo deste trabalho entrar em maiores detalhes sobre os métodos QM/MM.

## LIMITAÇÕES

Métodos QM/MM fornecem energias e forças potenciais. Com estas forças, é possível realizar uma simulação de dinâmica molecular. No entanto, as escalas de tempo que podem ser atingidos em simulações QM / MM são bastante limitadas por causa dos esforços computacionais necessários para realizar os cálculos.

Em resumo, o tamanho total de um sistema estudado pelo método híbrido apresentado é da ordem de 10.000 a 40.000 átomos, com a região QM tipicamente na ordem de 50 a 100 átomos.

Ao nível de métodos *ab initio* ou DFT, o limite é da ordem de poucas centenas de picossegundos. Com alguns métodos semi-empíricos para o cálculo QM, o limite é aproximadamente 100 vezes mais. Portanto, a não ser que o processo químico em causa seja, pelo menos, uma ordem de grandeza mais rápida do que a escala de tempo que pode ser atingida, uma simulação de dinâmica molecular não é o método de escolha para investigar o processo[33].

### 2.3.5 Coarse-Graining

Um dos principais problemas ainda não resolvidos em técnicas de simulação computacional é a escala de tempo e o tamanho entre métodos computacionais e experimentais. Processos químicos e mecânicos em um nível atômico formam a base de todos os fenômenos; no entanto, geralmente técnicas experimentais não conseguem uma resolução de tempo melhor do que microssegundos.

Por outro lado, existem métodos teóricos e computacionais, como a modelagem molecular, que permitem a descrição de sistemas biológicos com um alto nível de detalhe de todos os átomos. No entanto, até agora estas abordagens têm sido praticamente limitadas aos tempos de simulação e sistema de tamanhos inferior a 100 ns e 10 nm, respectivamente.

Uma maneira de estender a modelagem molecular e criar uma ponte entre as técnicas experimentais é usar um método de granulação grosseira que permite representar um sistema através de um reduzido número de graus de liberdade. Chama-se essa metodologia de modelagem coarse-graining (CG) e é representada esquematicamente na Figura 11.

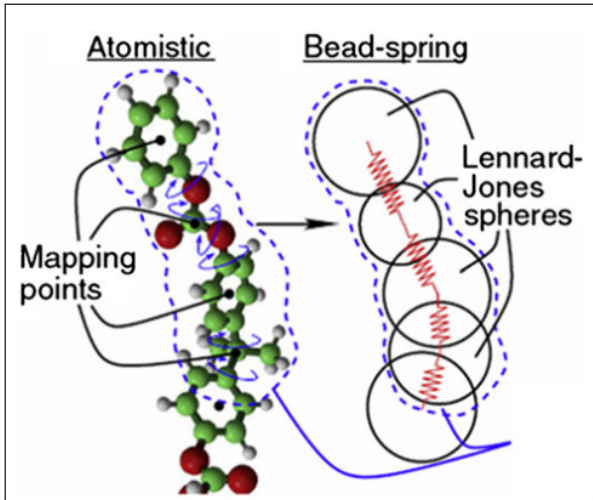


Figura 11 – Exemplo de *coarse-graining* para esferas rígidas com potencial de interação de Lenard-Jones.

Devido à redução dos graus de liberdade e de eliminação de pequenos detalhes de interação, a simulação de um sistema de grão grosseiro (CG) requer menos recursos e roda mais rápida do que o mesmo sistema com representação de todos os átomos. Como resultado, um aumento da ordem de grandeza nas escalas de tempo e tamanho do sistema pode ser alcançada[34], o que pode ser visto na Figura 12.

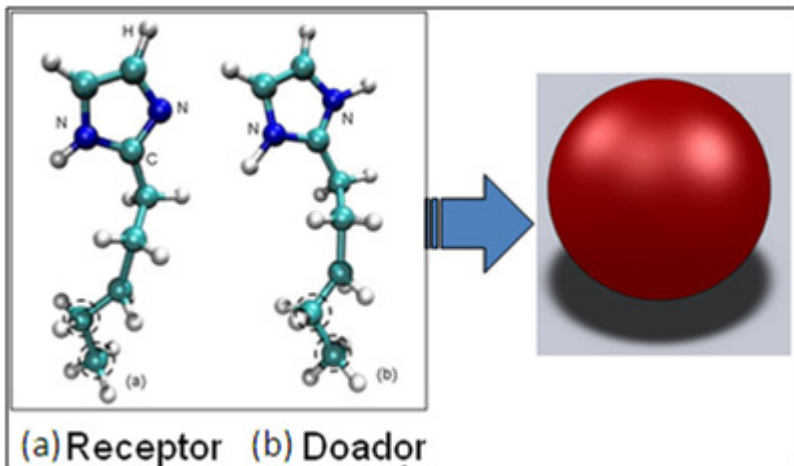


Figura 12 – Exemplo de *coarse-graining*: as duas moléculas de imidazole passam a ser representadas por uma única partícula. Na figura, à esquerda as moléculas da simulação da dinâmica molecular (MD) e à direita a partícula utilizada para a simulação de Monte Carlo.

### 2.3.6 Monte Carlo

O termo "Monte Carlo" foi cunhado durante a Segunda Guerra Mundial, quando um grupo de físicos desenvolveu este método. O nome, ao contrário do que sugere, não é uma referência à natureza probabilística do método mas uma referência ao famoso cassino em Mônaco[35], onde o tio de Stanislaw Ulam costumava frequentar.

A expressão "Monte Carlo" é muito ampla para definir exatamente alguma técnica ou algum único método. Métodos de Monte Carlo são uma classe de algoritmos computacionais que se baseiam em repetições de amostragem aleatória para calcular seus resultados. Os métodos de Monte Carlo não são uma exclusividade a química e física computacional, sendo aplicados em diversas áreas desde economia e negócios, física nuclear e controle de tráfego.

A maneira como eles são utilizados é que varia de um campo de aplicação para o outro e devido a isso há uma gama de sub-métodos de Monte Carlo. Os métodos de Monte Carlo costumam ser utilizados quando é impraticável ou impossível calcular o resultado exato através de um algoritmo determinístico.

Os princípios dos métodos de Monte Carlo não são novidade na física. Desde o século 18 há registros de trabalhos utilizando a ideia fundamental do método[36]. Contudo, o uso dos métodos de Monte Carlo como ferramenta de pesquisa decorre dos trabalhos de desenvolvimento da bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial. Este trabalho envolveu a simulação direta dos problemas probabilísticos preocupados com a difusão aleatória de nêutrons em material físsil[37].

Métodos de simulação de Monte Carlo são especialmente úteis no estudo de sistemas com um grande número de graus de liberdade, tais como líquidos, materiais desordenados e estruturas celulares. Mais amplamente, métodos de Monte Carlo são úteis para a modelagem de fenômenos com incerteza significativa, tais como o cálculo de riscos em negócios.

A modelagem molecular de Monte Carlo é nada mais do que uma aplicação dos métodos de Monte Carlo para os problemas de modelagem moleculares. Tais problemas também podem ser modelados por dinâmica molecular (MD). A grande diferença é que a abordagem de Monte Carlo baseia-se na mecânica estatística, em vez de dinâmica molecular. Em vez de tentar reproduzir a dinâmica de um sistema, ele gera estados de acordo com as probabilidades de Boltzmann apropriadas. Desta forma se dá a aplicação da simulação Monte Carlo Metropolis (MMC) para sistemas moleculares.

Metropolis é a simulação de Monte Carlo clássica, que foi introduzido pela primeira vez por Metropolis e colaboradores[36] em 1953. A razão pela qual este método tem esta definição é que ele leva o nome de seu criador, Nicolas Metropolis.

A ideia principal é baseada na minimização de energia do sistema. É introduzida uma mudança na configuração do sistema, geralmente o movimento de uma partícula, e a alteração produzida na energia total do sistema é verificada. A variação na energia do sistema é calculada e, se a medida levar o sistema para um estado de menor energia, então o movimento é permitido. Se mesmo assim a variação da energia do sistema levar a um aumento da energia total, ainda há uma probabilidade de permitir este movimento.

Esta probabilidade Metropolis é introduzida como:

$$\exp\left(\frac{-\Delta E}{\kappa.T}\right)$$

(Equação 10)

em que  $\kappa$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

Esta probabilidade é comparada então com um número aleatório chamado  $\xi$  (Csi), que sempre varia entre 0 e 1. Se a probabilidade é maior do que o número aleatório, i.e.:

$$\xi < \exp\left(\frac{-\Delta E}{\kappa.T}\right)$$

(Equação 11)

o movimento também é permitido. Porém, se o número aleatório  $\xi$  é maior do que a probabilidade de metropolis,

$$\xi > \exp\left(\frac{-\Delta E}{\kappa.T}\right)$$

(Equação 12)

o movimento então não é permitido e o sistema volta para a sua configuração anterior à tentativa do movimento.

De acordo com a sua natureza probabilística, este novo estado é aceito de forma aleatória. Cada ensaio geralmente é considerado como um movimento. Estes movimentos devem apenas satisfazer uma condição de equilíbrio básico, a fim de ter as propriedades de equilíbrio devidamente descritas.

Existem uma ampla variedade de métodos de Monte Carlo, mas todos esses modelos tem com base o princípio do Monte Carlo Metrópolis. Entre alguns métodos mais conhecidos e mais desenvolvidos estão a Otimização Estocástica, Integração, Monte Carlo Dinâmico, Monte Carlo Quântico, Otimização, Monte Carlo Cinético e Monte Carlo Reverso. Para o objetivo deste trabalho não convém descrever cada um destes métodos, mas o desenvolvimento e compreensão sobre o método de Monte Carlo Reverso, que é, neste caso, desenvolvido com o objetivo de ser combinado a outros métodos de simulação que necessitam da formação ou reorganização de configurações intermediárias.

### **2.3.6.1 Monte Carlo Reverso (RMC)**

O Monte Carlo Reverso (RMC) é um método que utiliza os dados experimentais para gerar modelos de estruturas atômicas, principalmente de líquidos e outros sistemas desordenados. Basicamente ele usa os dados de análises de difração como difração de raios- X, difração de Nêutrons e, mais recentemente, a combinação destes com a técnica EXAFS (EXAFS - *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)[38], além de ressonância magnética nuclear.

Ele funciona como o método clássico de Metrópolis (MMC), mas no caso do Monte Carlo Reverso uma propriedade estrutural, como a função de distribuição radial (RDF) ou o fato estrutural (sf), é utilizada como dado de entrada, ao contrário da energia no MMC. O RMC não é a forma reversa do MMC. O RMC é um método que fornece configurações que contem, em média, a mesma informação estrutural contida nos dados de entrada. Isto significa que se pode gerar estruturas através da distribuição de pontos no espaço de acordo com os dados de entrada.

A ideia usada por este método é mais antiga do que a sua primeira aplicação. Por volta de 1968 e 1974, Kaplow et.al.[39] e Renninger et.al.[40] utilizaram métodos baseados em simulações de Monte Carlo para fazer mudanças na rede de materiais vítreos, o que é considerado como as primeiras ideias para desenvolver o método de



Monte Carlo Reverso. De qualquer forma, o primeiro artigo sobre Monte Carlo Reverso foi publicado apenas em 1988, por McGreevy e Puztai[41].

A partir do trabalho de Kaplow no início dos anos 70, o método foi modificado e melhorado por muitos grupos de pesquisadores[41-45]. Atualmente, o método é amplamente estudado e o domínio da sua aplicação atinge, por exemplo, polímeros e materiais magnéticos. A vantagem desta técnica é que nenhum par de potencial interatômico é necessário, apenas a informação estrutural. Esta informação pode ser obtida através do fator de estrutura ou da função de distribuição radial de um sistema.

O método de Monte Carlo Reverso usado no decorrer deste trabalho utiliza a função de distribuição radial (RDF) a partir da simulação de dinâmica molecular realizada para o sistema de imidazol como dado de entrada da informação estrutural do sistema.

É comum ouvir-se que o método não funciona ou os resultados não são verdadeiros. O RMC é um método para modelagem estrutural e seu objetivo é a geração de um modelo, ou uma série de modelos, com base nos dados disponíveis de experimentos. Não é correto avaliar se o modelo está correto, mas é mais importante avaliar se o modelo é útil para ajudar a compreender a relação entre algumas propriedades físicas e da estrutura gerada[46].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os métodos de simulação aplicadas a este estudo. Primeiro, as simulações de dinâmica molecular que são realizadas para produzir as funções de distribuição radial que servem como informação de entrada para o algoritmo do Monte Carlo Reverso. Posteriormente, uma breve descrição da Função de Distribuição Radial (RDF) que é a informação estrutural do sistema. Por fim, tem-se a abordagem de Monte Carlo Reverso proposta.

#### 3.1 Sistema de Imidazol e Dinâmica Molecular

Os sistemas de moléculas de imidazol imobilizadas foram modelados atomisticamente. O programa GROMACS[47] e seus campos de forças de potenciais otimizados para a simulação de líquidos (OPLS)[48] foram empregados nas simulações de Dinâmica Molecular (MD).

As cargas foram obtidos através do programa Gaussian 03[49] com a função de densidade B3LYP e a base 6-31G(d)[50]. Para cada sistema, 6 nanosegundos (ns) são executados, sendo 1 ns para o equilíbrio do sistema e os seguintes 5 ns são o ciclo de produção da trajetória.

As trajetórias são coletadas a cada 1 ps e todas as simulações são feitas no conjunto canônico (NVT) com o sistema acoplado a um termostato Berendsen[51] a cada 0,5 ps. Também foram aplicadas condições periódicas de contorno, mais a frente detalhadas no método RMC.

Os grupos de imidazol estão ligados a uma cadeia de átomos de carbono em que dois átomos de carbono dos terminais são fixos (Figura 13) de forma a promover a ancoragem da molécula. A nomenclatura utilizada para o número da cadeia C refere-se ao número de átomos não restritos da cadeia de carbono.

Na Figura 13, o número total de átomos de carbono é cinco, no entanto a cadeia é chamada 3C porque apenas três átomos de carbono são flexíveis durante a simulação. Os outros dois átomos de carbono são mantidos na posição pré-fixada. Os átomos terminais da cadeia de carbono têm seu movimento restringido a fim de descrever o efeito da imobilização da cadeia nas experiências com materiais mesoporosos[52].

A molécula neutra de um grupo imidazol é mostrada na Figura 13a, enquanto uma molécula protonada é apresentada na Figura 13b. A molécula representada na Figura 13 é uma molécula receptora de

prótons e o Nitrogênio direito do anel é chamado de N receptor, enquanto que na Figura 13b uma molécula doadora de prótons tem ambos os átomos de nitrogênio considerados doadores.

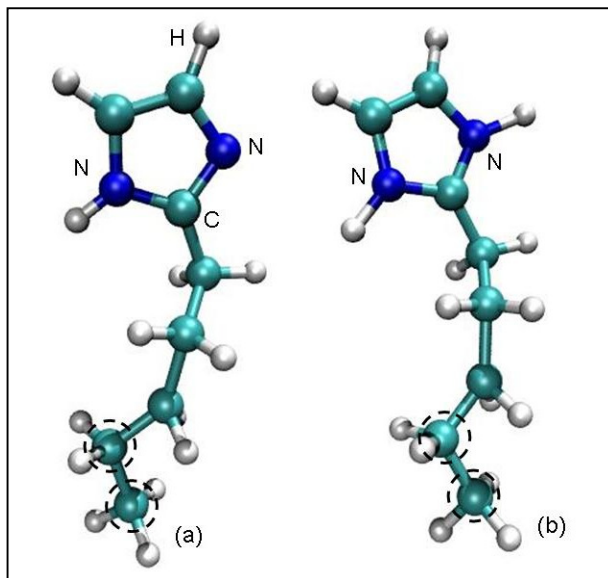


Figura 13 – Esquema de moléculas de imidazol imobilizadas e ligadas a uma cadeia de carbono (cadeia 3C). Três átomos de carbono são flexíveis e os dois átomos terminais de carbono (destacados pelos círculos tracejados) estão fixos.

a) grupo imidazol neutro contendo um nitrogênio receptor e, b) grupo imidazol protonado contendo os nitrogênios doadores.

Ao total, a caixa de simulação contém 144 moléculas dispostas numa matriz de duas dimensões e igualmente espaçadas devido à igual distribuição dos átomos de carbono fixos. Um esquema simples da disposição das moléculas de imidazol na caixa de simulação da dinâmica molecular (MD) é apresentada na Figura 14.

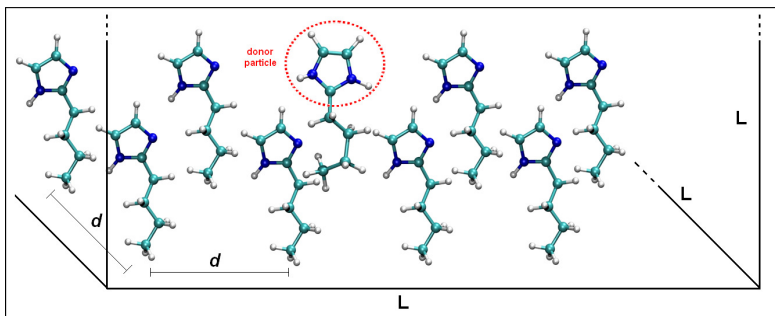


Figura 14 – Esquema da disposição das moléculas de imidazol na caixa de simulação da dinâmica molecular. A aresta  $L$  é a dimensão da caixa cúbica, e  $d$  é a distância entre os átomos de carbono fixos das cadeias carbônicas onde prendem-se as moléculas de imidazol.

Na Figura 14 também representam-se as distâncias fixadas entre as moléculas de imidazol, indicadas na figura como  $d$ . A aresta  $L$  representa as dimensões da caixa de simulação. A caixa de simulação é cúbica,  $L \times L \times L$ .

As distâncias entre carbonos fixos foram determinadas em  $6\text{\AA}$ ,  $7\text{\AA}$  e  $10\text{\AA}$ , o que acarreta um tamanho de  $72\text{\AA}$ ,  $84\text{\AA}$  e  $100\text{\AA}$ , respectivamente, para a caixa de simulação. Ademais, as distâncias correspondem respectivamente a densidades de 2,77, 2,04 e 1 grupo condutor por nanômetro quadrado ( $\text{nm}^2$ ).

As simulações também foram executadas a temperaturas diferentes: 300K, 350K, 400K e 450K.

### 3.2 Barreira Energética

O DFTB foi usado para determinar a barreira energética para a transferência de um próton entre dois grupos de imidazol. O método e o cálculo completo são descritos detalhadamente por Tölle[53] em seu artigo sobre difusão protônica em sistemas de moléculas de imidazol imobilizadas.

O objetivo consiste em analisar a transferência de prótons entre os átomos de Nitrogênio (N) pertencentes a dois anéis de imidazol em diferentes distâncias fixas. As moléculas de imidazol são imobilizadas em uma posição fixa e o próton é então movido ao longo da distância entre as duas moléculas de nitrogênio, resultando numa curva de energia. Essa é então a energia de barreira para a distância especificada.

De forma a evitar algumas das moléculas de rotações também os átomos de Nitrogênio que não estão envolvidos na transferência são mantidos fixos. No entanto, as moléculas estão livres para se alinharem paralela ou anti-paralelamente.

Na Figura 15, mostra-se como as moléculas de metil-imidazol são utilizadas para calcular as energias de barreiras e, neste caso, anti-paralelamente alinhadas. Os átomos em azul escuro são os nitrogênios (N), os átomos em azul-claro são os átomos de carbono (C) e na cor branco são representados os átomos de hidrogênio (H).

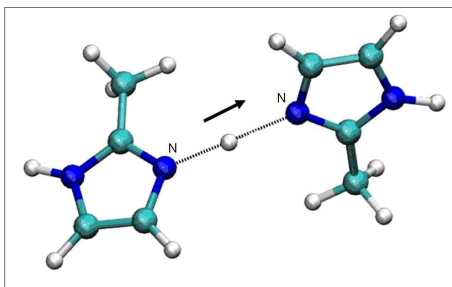


Figura 15 – Esquema dos dímeros de metil-imidazol usados no cálculo da barreira de energia, entre as moléculas se posiciona o próton que é movido a partir de um anel de imidazol para o outro.

Os valores para a barreira energética de transferência de prótons como uma função da distância entre os átomos de nitrogênio fixos são apresentados na Figura 16, em que se mostram os valores calculados através DFTB e também DFT[54, 55].

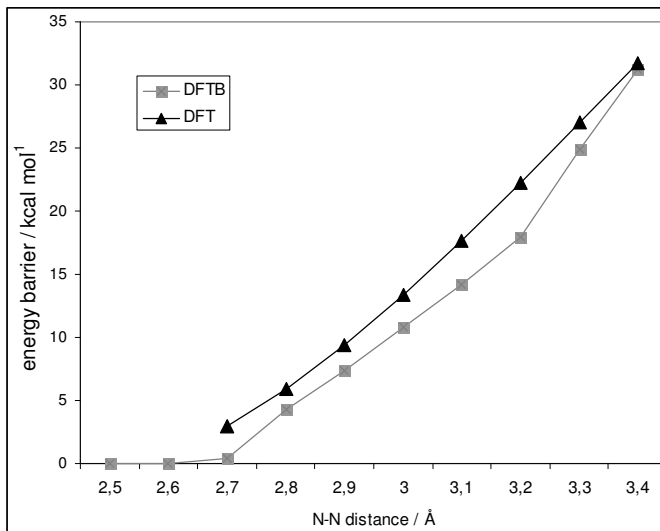


Figura 16 – Curvas da barreira de energia para a transferência de prótons entre átomos de nitrogênio pertencentes a duas moléculas de metil-imidazol. A curva obtida via DFTB é identificada pelos marcadores quadrados enquanto que a curva obtida via DFT por triângulos.

A barreira de energia depende fortemente da distância entre os átomos de nitrogênio. Além disso, percebe-se que os resultados obtidos através de DFTB estão de acordo com os da DFT [B3LYP/6-31G(d)]. Para distâncias curtas entre os nitrogênios (abaixo de 2,6Å) e para distâncias acima de 2,6Å, a DFTB mostra-se relativamente subestimada. Essa aproximação reflete a grande semelhança entre os dois métodos e o grau de relação entre ambos, uma vez que o DFTB é uma derivação da DFT como já mostrado e a leve diferença entre os resultados deve-se principalmente às aproximações do método DFTB.

Para distâncias entre 2,5Å e 2,7Å não se observa barreira de energia, ou seja, os resultados mostram uma barreira de intensidade nula. Esta peculiaridade indica a região onde o próton está deslocalizado entre os anéis de imidazol, num fenômeno conhecido como complexo de Zundel[56, 57].

### 3.3 Função de Distribuição Radial

Em termos gerais, a função de distribuição radial (do inglês radial distribution function – RDF) mostra a distribuição efetiva de

partículas localizadas a uma distância em torno de uma outra partícula tomada como referência.

Em Mecânica Estatística, a partir da “função de correlação de 2 partículas” ou “pair correlation function”  $n^{(2)}(r)$  obtém-se a Função de Distribuição Radial  $g(r)$  dada por[58]:

$$g(r) = (V/N)^2 n^{(2)}(r) \quad (\text{Equação 12})$$

A  $g(r)$  é normalizada a 1 para  $r$  tendendo ao infinito.

Ao dividir o volume do modelo físico em conchas (em um sistema 3D) conforme representado na Figura 17, é possível calcular o número total de partículas  $dn(r)$ , a uma distância entre  $r$  e  $r + dr$  a partir de uma determinada partícula:

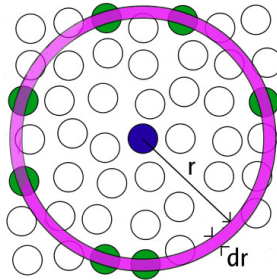


Figura 17 – Representação gráfica do cálculo da função de distribuição radial, parametrização do espaço para o cálculo das distâncias entre as partículas[59].

O número de partículas  $N(r)$  que está dentro de uma esfera de raio  $r$  é dado então por:

$$N(r) = \Phi \int_0^r g(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{Equação 13})$$

em que  $\phi = N/V$ ,  $N$  representando o número total de partículas e  $V$ , o volume do modelo.

A função de distribuição radial é uma ferramenta útil para descrever a estrutura de um sistema, em particular de líquidos. Para um sólido, a função de distribuição radial tem um número infinito de picos agudos, cuja separação e alturas são característicos da estrutura cristalina. A RDF é uma forma eficaz para descrever sistemas moleculares desordenados. Um exemplo de uma RDF de um sistema de



imidazol de 143 partículas obtidas neste trabalho é apresentado na Figura 18.

**RDF alvo obtido da Dinâmica Molecular - Caixa de [7,2 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup>**

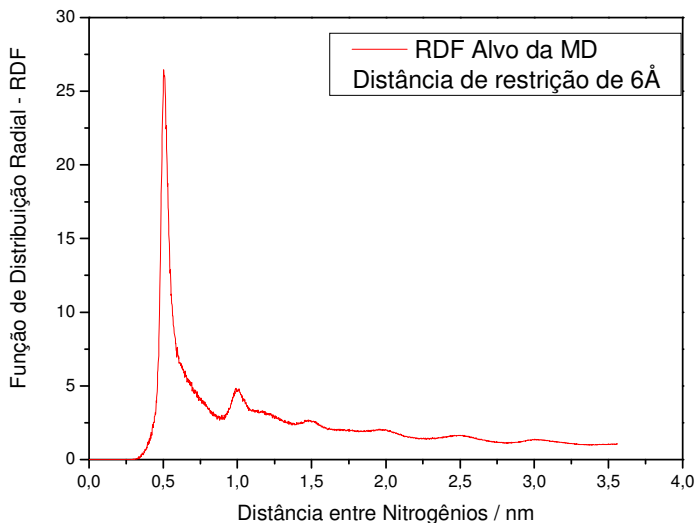


Figura 18 – RDF obtida da simulação de dinâmica molecular (MD) através da ferramenta GROMACS para um sistema de 143 partículas em uma matriz de distâncias entre moléculas de 6 angstroms para uma temperatura de 450K.

Na Figura 18, a distâncias inter-atômicas curtas, o RDF é igual a zero (0). Isso significa que os átomos se mantêm a uma distância mínima entre si, denominada distância de corte. As forças de repulsão entre os átomos não lhes permitem mover-se para muito perto uns dos outros.

Os picos significam um arranjo entre os átomos a fim de se organizarem e a frequência de picos descreve a ordem do sistema. Os materiais cristalinos têm picos de longo alcance; eles apresentam um alto grau de organização e a maiores distâncias interatômicas ainda é possível observar picos.

Em geral, à temperatura elevada os picos são mais largos devido ao movimento térmico dos átomos. Por outro lado, a baixas temperaturas, os picos são estreitos e agudos, mostrando que os átomos estão fortemente confinados nas suas posições, característica de

materiais cristalinos. Num tempo relativamente longo, o RDF tende a um, a razão sendo que o RDF descreve a densidade média do sistema ao longo do tempo.

McGreevy (2001)[46] apresenta uma aplicação de RMC para um sistema composto por átomos de esferas rígidas com potencial de Lenard-Jones. Nesta simulação, cada passo representa uma tentativa de deslocar um átomo, escolhido aleatoriamente. A este movimento é dado o nome de passo de Monte Carlo (MC). No entanto, o número de movimentos aceitos não é o mesmo que o número de passos de MC, alguns deles são rejeitados obedecendo às restrições impostas no sistema.

Na Figura 19, a simulação foi realizada até que um total de 2500 passos de MC fossem aceitos. Ela mostra a evolução do sistema ao longo de três estágios durante a evolução da simulação. De cima para baixo no lado direito da Figura 19, é mostrada a evolução da dispersão dos átomos dentro da caixa de simulação. No lado esquerdo, é mostrada a RDF para a estrutura tridimensional do sistema correspondente do lado direito. A curva tracejada representa a RDF de entrada obtida na simulação de Monte Carlo tradicional (Metrópolis) e a curva sólida na cor preta obtida a partir da simulação de Monte Carlo Reverso.

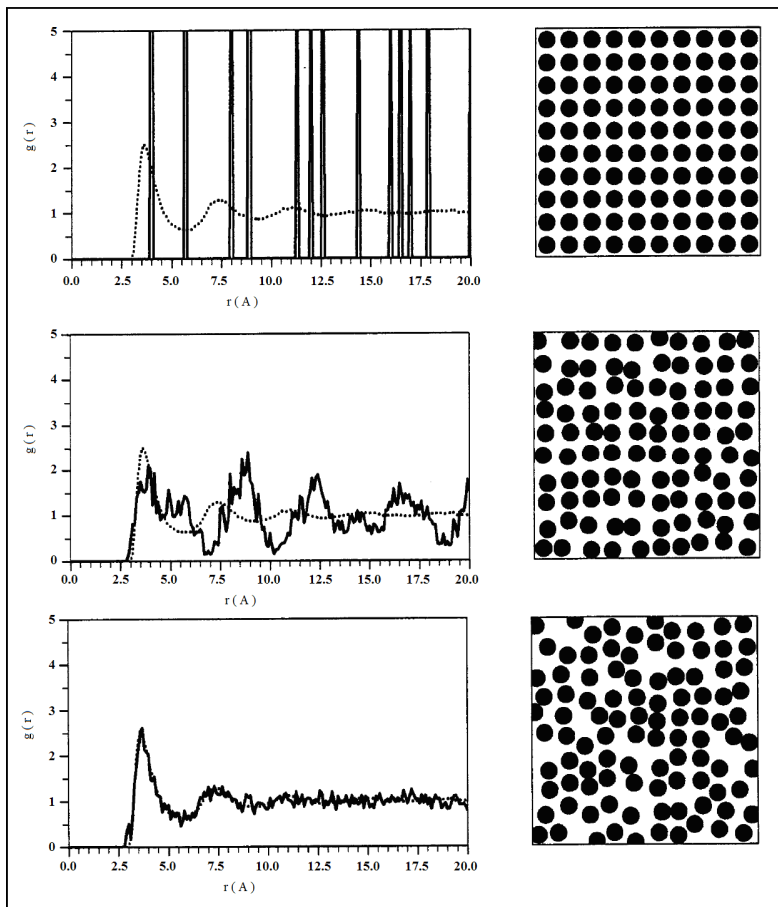


Figura 19 – Um exemplo de modelagem RMC de um sistema simples. A configuração (bidimensional) é mostrada no lado direito e no lado esquerdo a RDF do sistema simulado (curva sólida) é comparada com os dados iniciais (curva quebrada), obtidos por meio de simulação de Monte Carlo Metropolis usando um potencial de Lennard-Jones. Na parte superior é mostrada a configuração inicial, a configuração final na parte de baixo e uma configuração intermediária entre os dois. Neste exemplo, uma simulação com um total de 2500 movimentos aceitos foi realizada[46].

A utilização da análise de RDF para o algoritmo RMC é muito útil porque é um resultado que pode ser obtido a partir de dados experimentais, e por esta razão, podem ser facilmente comparados diretamente com os dados simulados.

### 3.4 Condições Periódicas de Contorno

No algoritmo proposto, são aplicadas condições de contorno periódicas à caixa de simulação, ou seja, a caixa é rodeada por suas próprias imagens. As partículas de  $N$  na caixa são deslocadas de forma aleatória mas as coordenadas desses átomos são conhecidas a partir de uma simulação anterior. No caso, a partir de uma simulação de dinâmica molecular ou de um modelo, como por exemplo, uma caixa com as partículas dispostas em intervalos iguais, representando uma matriz.

O problema de efeitos de superfície podem ser superados através da implementação de condições periódicas de contorno. A caixa é replicada por todo o espaço para formar uma rede infinita. No decorrer da simulação, quando uma partícula se move na caixa original, sua imagem periódica em cada caixa vizinha se move exatamente da mesma maneira. Assim, se uma partícula deixar a caixa central ultrapassando seus limites, uma das suas imagens irá entrar na caixa através da face oposta e dessa forma o número de densidade da caixa central (e, conseqüentemente, de todo o sistema) é conservado. Na Figura 20, tem-se uma representação de como são aplicadas as condições periódicas.

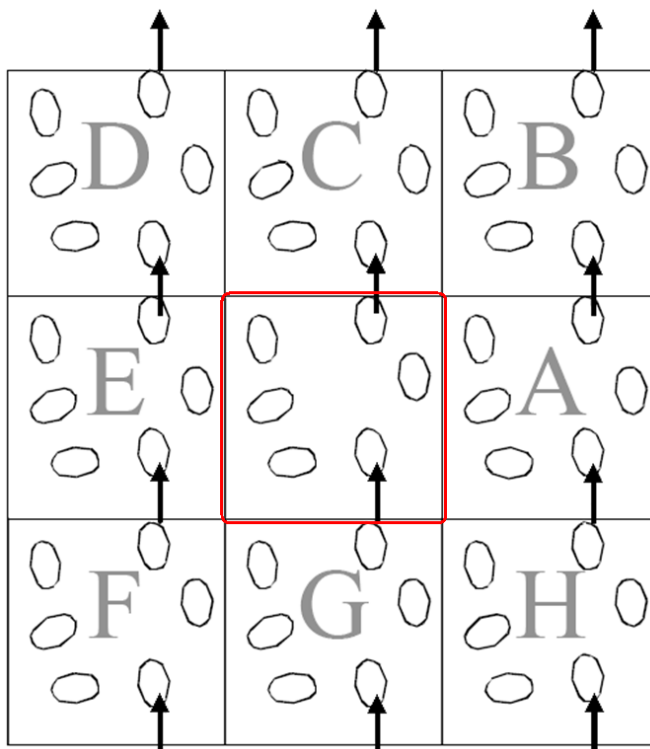


Figura 20 – Um sistema periódico bidimensional. As moléculas podem entrar e sair de cada caixa em cada uma das quatro bordas. A caixa central de interesse está destacada pelo quadrilátero em vermelho. Extrapolando para três dimensões, as partículas são capazes de movimentar através das seis faces da célula cúbica[60].

### 3.5 O algoritmo de Monte Carlo Reverso

Um modelo de Monte Carlo Reverso (RMC) é proposto neste trabalho como uma técnica para formar configurações de partículas simples de acordo com as funções de distribuição radial (RDF) calculadas através de dinâmica molecular clássica (MD) para o modelo totalmente atômico do sistema de imidazol imobilizado. Nas simulações RMC apresentadas, é formada uma caixa de simulação contendo dois tipos de partículas distintas, doadores e receptores, que representam respectivamente as posições do átomo de nitrogênio dos anéis de imidazol a partir do sistema de moléculas de imidazol, como mostrados na Figura 21. A ideia é simplificar o cálculo e acelerá-lo sem

considerar todos os átomos na caixa da caixa de simulação da MD na simulação de RMC. A representação dos doadores e receptores de partículas é assim escolhida de modo a preparar as configurações para um estudo seguinte de transferência de prótons entre os átomos de nitrogênio em sistemas de moléculas de imidazol immobilizadas. As partículas receptoras contém a posição do Nitrogênio receptor do grupo imidazol neutro (Figura 21), enquanto que o doador é um Nitrogênio doador de prótons do imidazol protonado. Na caixa do RMC, são então posicionadas as 144 partículas.

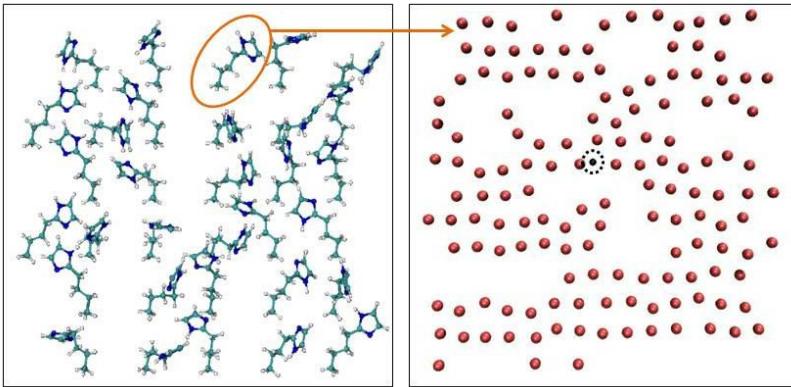


Figura 21 – Exemplo de uma caixa de configuração RMC para 143 partículas receptoras (pontos vermelhos) e uma doadora (ponto preto dentro do círculo tracejado). Modelo para o sistema de imidazol de cadeia 3C, densidade de 2,77 grupos por  $\text{nm}^2$ [61].

Inicialmente então é formada uma caixa com 144 partículas (143 receptores e um doador) e as condições de contorno periódicas são aplicadas em todas as direções. A configuração inicial das partículas pode ser formada com as partículas distribuídas igualmente de acordo com a densidade ou as distâncias de grupos por  $\text{nm}^2$  que se desejem, ou pode ser feita a extraída a partir das posições do átomo de nitrogênio de uma caixa MD equilibrada. Um deslocamento sigma ( $\sigma$ ) para uma partícula selecionada aleatoriamente é tentada utilizando um número aleatório eta ( $\eta$ ) gerado no intervalo entre 0 e 1:

$$\sigma = \Delta (\eta - 0.5)$$

(Equação 14)

em que  $\Delta$  é um parâmetro definido no início da simulação e deve ser cuidadosamente escolhido de modo que o deslocamento da partícula não seja grande, aumentando a rejeição do número de passos de MC, e não muito pequeno de forma que a nova configuração formada não seja muito parecida com a configuração anterior. Para os cálculos iniciais, o valor de  $\Delta = 0,02$  nanômetros foi adotado.

Após a partícula ser movida e ser selecionada aleatoriamente, o deslocamento desta é então tentado nas coordenadas xyz como na simulação MMC padrão. Usando a configuração antiga (anterior) e a nova configuração (a da tentativa de movimento da partícula), os RDFs são calculados através da equação expressa abaixo.

$$\text{RDF}(\mathbf{r}) = \frac{\text{hist}(\mathbf{r})}{n_{\text{obs}} 4\pi r^2 \Delta r \rho} \quad (\text{Equação 15})$$

As distâncias entre as partículas são verificados e o termo  $\text{hist}(\mathbf{r})$  contém o número total de partículas entre as distâncias  $r$  e  $\Delta + r$  a partir de uma partícula central. O termo  $n_{\text{obs}}$  é o número de observações, isto é,  $n_p - 1$ , onde  $n_p$  é o número total de partículas. O número de densidade  $\rho$  foi incluído considerando a diferença no número de partículas para a caixa de simulação de MD, em que toda a molécula é considerada, e na caixa de RMC, onde uma molécula é representada por uma partícula. As dimensões da caixa são as mesmas utilizados nas duas simulações, tanto na MD quanto nas simulações RMC, conseqüentemente, o volume disponível para as partículas também será diferente e o número de densidade é calculado sendo:

$$\rho = \frac{N_p}{V} \quad (\text{Equação 16})$$

em que  $N_p$  é o número de átomos ou partículas de um volume  $V$ .

Neste trabalho é apresentada a modelagem para as partículas receptoras da caixa e de modo que  $N_p = 143$ , e o volume é dado por

$$V = \frac{V_{\text{MD\_molécula}}}{V_{\text{caixa}}}, \text{ onde } V_{\text{MD\_molécula}} \text{ é o volume da molécula de}$$

imidazol (mais a cadeia de átomos de carbono), considerando os átomos como esferas e utilizando o raio atômico como parâmetro.

A RDF (Eq. 3.2) e o parâmetro  $\chi^2$  são então calculados para ambas, a antiga (inicial ou anterior) e a nova configurações, em que a nova configuração é formado por esta tentativa de movimento de uma partícula. O parâmetro  $\chi^2$  na RMC clássico é definido da seguinte forma:

$$\chi_{novo}^2 = \sum_{i=1}^{n_b} [RDF_{novo}(r_i) - RDF_{alvo}(r_i)]^2 \quad (\text{Equação 17})$$

$$\chi_{antigo}^2 = \sum_{i=1}^{n_b} [RDF_{antigo}(r_i) - RDF_{alvo}(r_i)]^2 \quad (\text{Equação 18})$$

onde  $RDF_{novo}$  é a RDF para a nova configuração,  $RDF_{antigo}$  é a RDF para a configuração antiga e  $RDF_{alvo}$  é a RDF de referência, em nosso caso, a referência é obtida a partir de simulações MD apresentados na seção 3.1.

O somatório é realizado ao longo das  $n_b$  cascas ( $\Delta + \mathbf{r}$ ) usadas no cálculo da RDF. A nova configuração é diretamente aceite se  $\chi_{novo}^2 \leq \chi_{antigo}^2$ , caso contrário, há uma probabilidade P de ainda ser aceita de acordo com o método MMC clássico, isto é:

$$P = \exp\left(-\frac{\chi_{novo}^2 - \chi_{antigo}^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{Equação 19})$$

Se a probabilidade P for menor do que o número aleatório gerado, o movimento também é aceito. Este procedimento é realizado até que a configuração formada esteja de acordo com a distribuição de referência extraída na MD, resultando na minimização do parâmetro  $\chi^2$ .



O parâmetro  $\sigma^2$  é chamado de fator de erro e é utilizado no intuito de compensar as aproximações feitas pelo coarse-graining das moléculas de imidazol e corrigir possíveis imprecisões provenientes da simulação do MD. Neste trabalho foram utilizados diferentes valores para o fator de erro conforme será mostrado na seção de resultados e discussões.

As Equações 17 e 18 são aplicadas para sistemas monoatômicos, no entanto, nas simulações realizadas há um conjunto de doadores e receptores que também pode exigir uma formulação para sistema poliatômico. Neste caso, a soma nas Equações 17 e 18 devem ser adaptadas. Contudo, neste trabalho é apresentada a confiabilidade do uso do RMC para representar as RDFs entre receptores formando as respectivas configurações, e para tal uma descrição monoatômica é adequada.

Na modelagem RMC a escolha de restrições adequadas são de extrema relevância[46]. Para representar os sistemas de imidazol da MD algumas restrições devem ser impostas ao modelo RMC aqui proposto. O número de densidade tem de ser correspondente ao volume disponível MD, fazendo uso da Equação 16 já mostrada acima. Determinar as distâncias de corte é uma questão importante e nem sempre óbvia. As partículas não podem se aproximar muito umas das outras e a informação para a escolha do valor de corte adequado pode ser extraído a partir das trajetórias da MD.

Também é importante escolher um ponto de corte para a distância máxima que uma partícula pode ser deslocada, uma vez que os átomos de carbono terminais nas simulações de MD são fixos, restringindo a mobilidade das moléculas. Esta distância de corte para representar a mobilidade pode ser estimado a partir do comprimento da cadeia de carbono da molécula de imidazol e a distância que está disposta na caixa de MD. O ponto de corte da mobilidade é escolhido para ser igual ao valor da distância restringida, como por exemplo, nos sistemas de 6Å a partícula não pode ser deslocada a uma distância mais longa que 6Å a partir da sua posição inicial. Tal processo é apresentado na Figura 22.

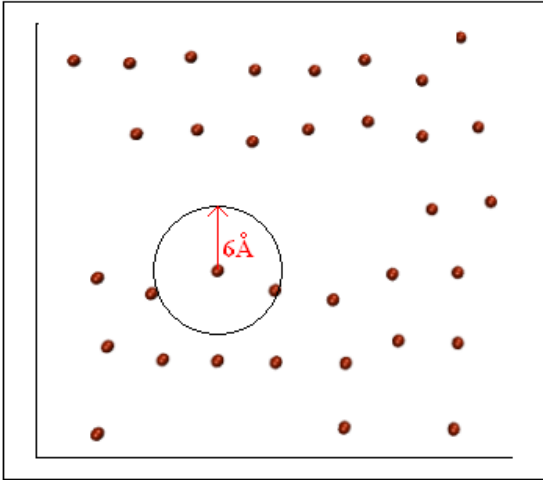


Figura 22 – Uma visão em corte da caixa inicial de simulações de DM. O círculo mostra a área em que é permitido o movimento das partículas em função da distância máxima para o deslocamento. Neste caso, o sistema de partículas que representam o sistema da MD de moléculas espaçadas em  $6\text{Å}$  é representado. A seta vermelha representa o raio do círculo. Para os sistemas de  $7\text{Å}$  e  $10\text{Å}$  a distância representada pela seta vermelha é igual a  $7\text{Å}$  e  $10\text{Å}$ , respectivamente[62].

De fato, nas simulações de MD a partícula pode ser capaz de se deslocar mais, em alguns casos, uma vez que depende fortemente do comprimento da cadeia de carbono. No entanto, o objetivo do RMC aqui proposto é a construção de configurações adequadas para uma caixa de partículas de acordo com as configurações de MD e para este objetivo, a distância de corte escolhida é aceitável e leva a bons resultados. As simulações de MD (seção 3.1) foram realizadas para grupos que estão dispostos na caixa de MD com distâncias entre os carbonos terminais de 6, 7 e 10 Å. Logo, foram aplicadas essas diferentes distâncias à mobilidade de corte, respectivamente para estes casos, de modo a representar as diferentes densidades.

O Monte Carlo Reverso não é um método autônomo, ou seja, ele não gera uma configuração aleatória sem que sejam fornecidas informações de um sistema inicial. Como visto, ele é uma excelente ferramenta para se obterem informações estruturais e de configuração dos sistemas sob estudo, através da função de distribuição radial (RDF) ou do fator de estrutura (sf).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os principais resultados e discussões sobre a abordagem RMC proposta. Na seção 4.1 são apresentadas as RDFs obtidas através da modelagem RMC com base nas RDFs de referência obtidas da MD com o objetivo de reproduzir as configurações espaciais dadas pela informação de entrada no algoritmo, neste caso a RDF obtida da simulação de minimização de energia da dinâmica molecular.

Na seção 4.2 serão mostrados os resultados obtido para a geração de configurações espaciais partindo de um sistema onde não ocorre nenhuma prévia minimização, seja de energia ou seja estrutural, que aqui é chamado de caixa inicial regular. O termo regular refere-se à disposição ordenada das partículas nesta caixa. Esta caixa possui as mesmas dimensões da caixa de simulação da dinâmica molecular.

Posteriormente, na seção 4.3 será mostrado um uso do algoritmo com o objetivo de aumentar a escala do sistema, ou seja, aplicar o algoritmo com a informação estrutural de um sistema pequeno para sistemas maiores, evidenciando que o algoritmo proposto pode ser utilizado em simulação de larga escala quando combinado com métodos multi-escala.

Por fim, na seção 4.4 são discutidos resultados de tempos computacionais obtidos nas simulações realizadas neste trabalho, dando ênfase para as simulações mais longas de  $10^6$  passos e Monte Carlo Reverso que quando comparadas a simulação da dinâmica molecular apresentam ganhos significativos em termos de tempo computacional.

### 4.1. Reprodução de Configurações Espaciais

O objetivo inicial é provar que o algoritmo proposto é capaz de reproduzir a distribuição espacial das partículas de acordo com a RDF obtida de uma simulação de equilíbrio da dinâmica molecular (MD). Esta RDF obtida da simulação MD será referenciada pelo termo “RDF Alvo”. De acordo com o objetivo, o algoritmo aqui proposto realizará movimentos nas partículas da caixa de Monte Carlo Reverso com o objetivo de arranjá-las espacialmente em posições que estejam de acordo com a RDF que usaremos de entrada para o algoritmo, como já comentado, a RDF Alvo. Na figura A é apresentada a caixa de Monte Carlo Reverso após a aplicação da técnica de coarse-graining, onde cada partícula representada por esferas vermelhas correspondem à posição de um átomo de nitrogênio doador da molécula de imidazol na caixa de simulação da dinâmica molecular.

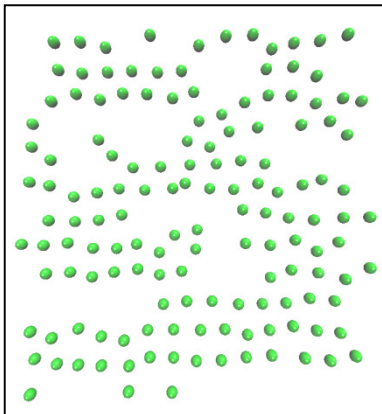


Figura 23 – Configuração espacial da caixa inicial onde as partículas verde apresentam as coordenadas dos nitrogênios receptores da molécula de imidazol da simulação de minimização de energia da dinâmica molecular. Caixa de  $7,2 \times 7,2 \times 7,2 \text{ nm}^3$ .

A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados para a simulação de 1.000.000 passos de Monte Carlo ( $10^6$ ) com a posição das partículas na caixa inicial obtidas das posições dos nitrogênios receptores das moléculas de imidazol da caixa de simulação de minimização de energia da dinâmica molecular.

Parâmetros para a simulação com caixa inicial de configuração espacial obtida da MD		
Número de Passos de Monte Carlo:	1.000.000	
Distância de Corte (nm):	0,4	
Distância de restrição (nm):	0,6	
Fator de Erro*:	0	1

Tabela 2 – Parâmetros para a simulação com caixa inicial de configuração espacial das partículas obtida da MD

As RDFs obtidas através das duas simulações com diferentes fatores de erro são mostradas na Figura 24 onde é possível observar a boa aderência das RDF obtidas computacionalmente com o algoritmo proposto quando em comparação com a RDF alvo obtida da dinâmica molecular.

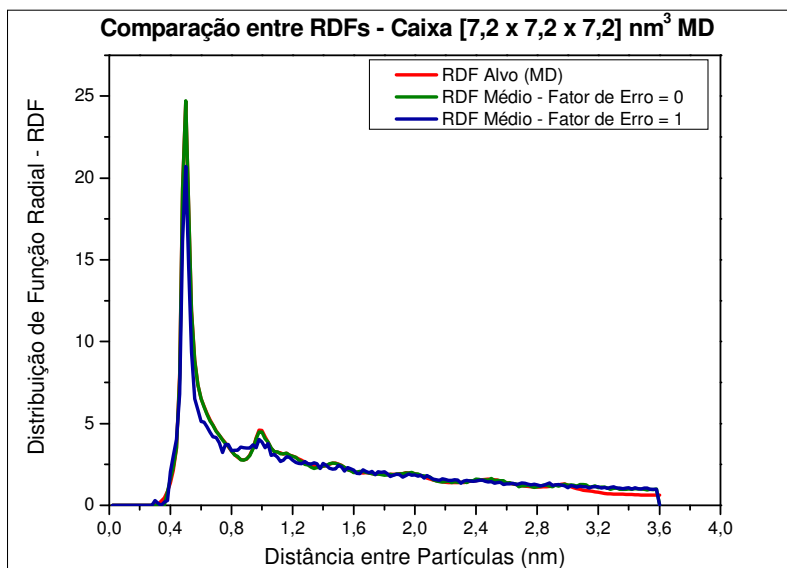


Figura 24 – Comparação entre as RDFs obtidas após  $10^6$  passos de Monte Carlo para a caixa inicial da MD com fator de erro igual a 0 (cor verde) e fator de erro igual a um (cor azul) e a RDF Alvo da simulação de MD (cor vermelha). A RDF com fator de erro igual a zero (curva verde) praticamente sobrepõe a curva alvo (cor vermelha).

A RDF obtida adotando o fator de erro ( $\sigma$ ) igual a zero (cor verde) apresenta uma maior similaridade com a curva da RDF Alvo (na cor vermelha). Esse detalhe mostra como o algoritmo de Monte Carlo consegue extrair da estrutura apresentada pela caixa inicial a função de distribuição radial. Quando utilizamos o fator de erro igual a um (cor azul) a resposta apresenta uma pequena oscilação em torno dos valores da curva dada como alvo. Isso é consequência da maior probabilidade do algoritmo aceitar configurações em que o parâmetro estrutural “chi-quadrado” esteja em valores um pouco acima do valor anterior, conforme já explicado na seção anterior deste trabalho. Essa oscilação em torno de um valor médio ocorre pois o sistema já se encontra em um nível de minimização bastante grande principalmente porque as posições da caixa inicial são obtidas de uma simulação de equilíbrio da dinâmica molecular. Assim, o sistema do qual foram extraídas as

posições das partículas da caixa inicial da simulação de RMC está em um estado que corresponde a um estado de energia mínima da MD.

Isso pode ser mais facilmente observado através da variação do parâmetro chi-quadrado ( $\chi^2$ ). Na Figura 25 e na Figura 26 é mostrado essa variação ao longo do número de passos de Monte Carlo aceitos na simulação para 1.000.000 de passos de Monte Carlo com fator de erro 0 e 1 respectivamente.

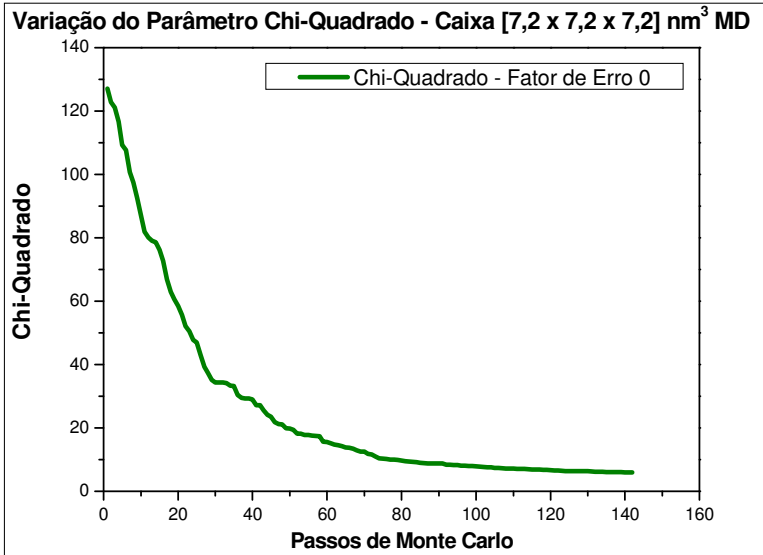


Figura 25 – Minimização do parâmetro chi-quadrado corresponde à curva de RDF com fator de erro igual a zero (curva verde) da Figura 24. A quantidade baixa de passos aceitos é devida a minimização que a caixa inicial já apresenta por derivar de uma simulação da dinâmica molecular.

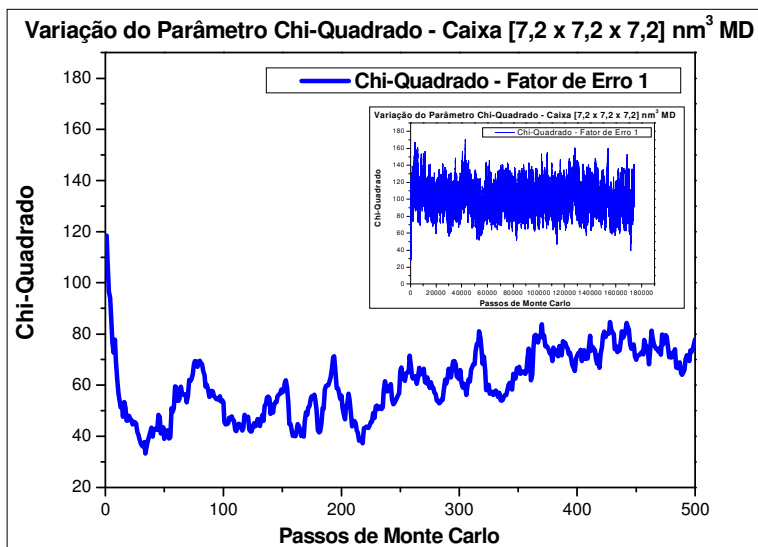


Figura 26 – Minimização do parâmetro chi-quadrado corresponde à curva de RDF com fator de erro igual a um (curva azul) da Figura 24. A grande variação após atingir um mínimo refere-se à natureza aleatória do método de Monte Carlo associado a uma maior probabilidade dada pelo fator de erro.

A Figura 25 mostra como o parâmetro  $\sigma^2$  decresce constantemente até atingir um valor mínimo no último passo aceito ao final da simulação. Como fator de erro igualado a zero praticamente eliminamos a natureza aleatória do algoritmo, uma vez que ao comparar um configuração com parâmetro chi-quadrado levemente maior à sua anterior, esta é descartada. De acordo com a teoria do algoritmo de RMC, configurações com parâmetro chi-quadrado levemente superior à sua configuração prévia na simulação tem uma probabilidade maior de serem aceitas pelo algoritmo. Já para a simulação com fator de erro igual a 1 o problema é a grande variação em torno do mínimo atingido pela configuração dado que está provém de uma simulação de minimização de energia na dinâmica molecular. No inseto da Figura 26 é mostrada a variação do parâmetro chi-quadrado ao longo de todos os passos aceitos durante a simulação. Reduz-se então a escala de passos para mostrar o comportamento inicial de redução do parâmetro chi-quadrado (assim como o experimentado na simulação com fator de erro

zero) decorrente da organização das partículas conforme a RDF alvo. Posterior a essa fase inicial, como configurações que acarretam pequenas variações no parâmetro chi-quadrado tem grande probabilidade de serem aceitas, o algoritmo passa então a aceitar muitas configurações com pequenas variações devido justamente à natureza aleatória introduzida pelo algoritmo de RMC, como explicada para a Figura 25.

Esse comportamento é confirmado através dos dados do número de passos aceitos para as duas simulações expostas na Tabela 3, onde o parâmetro  $\sigma$  é o fator de erro.

TOTAL DE PASSOS ACEITOS				
	$\sigma = 0$		$\sigma = 1$	
Aceitos	142	0,01%	88.949	8,89%
Aceitos Probabilidade	0	0,00%	87.115	8,71%
Total Aceitos	142	0,01%	176.064	17,61%

Tabela 3 – Quantidade de Passos de Monte Carlo Reverso aceitos na simulação para diferentes fatores de erro para a caixa inicial da dinâmica molecular.

Na Tabela 3 pode ser observada a grande diferença de aceitação de configurações diferentes para a mesma caixa inicial de partículas, neste caso a caixa inicial com as posições obtidas da caixa da dinâmica molecular. Enquanto que quando usa-se o fator de erro igual a zero apenas 0,01% do total de passos é aceito, o que corresponde a 142 passos, para a simulação com fator de erro igual a um esse número sobe para pouco mais de 176 mil passos, representando 17,61% do total de passos do programa.

Embora o fator de erro ( $\sigma$ ) proposto pelo método precise ser ainda melhor refinado, pode-se observar que os RDFs gerados pelo algoritmo proposto está de acordo com a RDF de entrada à qual introduz no sistema RMC a informação estrutural do sistema experimental. Assim sendo, o algoritmo proposto pode ser também útil para o estudo de sistemas onde experimentalmente obtém-se informações estruturais através de análise de raios-x, entre outras, e utiliza-se então essas informações como entrada para a geração de configurações aleatórias de acordo com a configuração experimental.



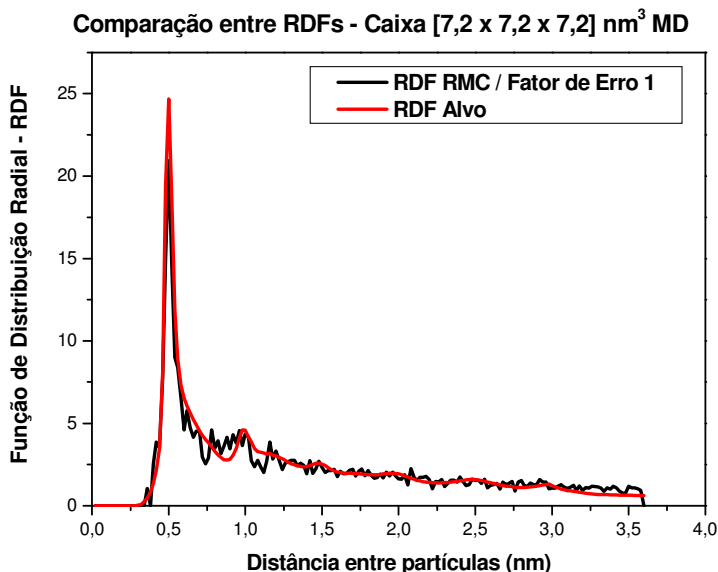


Figura 27 – Comparação entre a RDF obtidas após  $10^6$  passos de Monte Carlo para a caixa inicial da MD com fator de erro igual a 1 (cor vermelha) e a RDF Alvo da simulação de MD (cor vermelha). O algoritmo proposto reproduz as características estruturais do sistema dadas pela RDF alvo.

#### 4.2. Geração de Configurações Espaciais

O algoritmo apresentado neste trabalho também foi utilizado para gerar configurações espaciais de partículas a partir de uma caixa inicial em que estas partículas são arranjadas de uma forma organizada, caixa a qual chamaremos de “regular” devido ao fato das partículas estarem regularmente espaçadas na caixa inicial da simulação.

Assim, com a informação da RDF Alvo obtida da dinâmica molecular, aplica-se a simulação de Monte Carlo Reverso para a caixa inicial mostrada na figura F. A caixa da simulação também possui as dimensões de 7,2 x 7,2 x 7,2 nm e as posições iniciais das partículas não são determinadas experimentalmente, apenas foram organizadas desta forma para testar o algoritmo com o objetivo de gerar uma caixa final com partículas dispostas de acordo com a RDF obtida da MD.

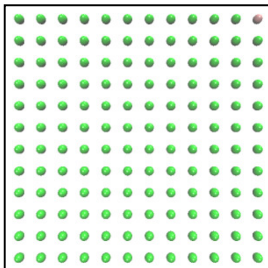


Figura 28 – Caixa inicial Regular de tamanho  $7,2 \times 7,2 \times 7,2$  nm<sup>3</sup> utilizada nas simulações de  $10^6$  passos e monte Carlo Reverso. Os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação onde foram posicionados de forma organizada e regularmente distribuídos.

Para a simulação da caixa regular, foram utilizados os mesmos parâmetros que para a simulação da caixa inicial da MD mostrada no capítulo anterior com a adição de mais uma simulação onde foi utilizado o valor de 0,1 para o fator de erro ( $\sigma$ ). A Tabela 4 mostra um resumo dos parâmetros utilizados para a simulação com caixa inicial regular.

Parâmetros para a simulação - Caixa Inicial regular			
Número de Passos de Monte Carlo:	1.000.000		
Distância de Corte (nm):	0,4		
Distância de restrição (nm):	0,6		
Fator de Erro:	0	0,1	1

Tabela 4 – Parâmetros para a simulação com caixa inicial regular

A grande diferença entre a caixa inicial regular e a caixa inicial com as posições das partículas obtidas da caixa da MD reside no fato de que para a caixa regular não foi realizado nenhum tipo de minimização, seja energética ou estrutural, no sistema em questão. A consequência imediata disso reflete-se no gráfico de variação do parâmetro chi-quadrado e consequentemente no número de aceitação de passos. A escolha do parâmetro 0,1 foi feita com o objetivo de avaliar inicialmente um fator de erro que pudesse ser baixo para permitir que fossem extraídos resultados em condições extremas da variação do parâmetro e não nula ao ponto de, como já comentado, excluir o fator aleatoriedade intrínseco aos algoritmos de RMC.

Após  $10^6$  passos de Monte Carlo Reverso, a configuração final da caixa inicialmente regular é mostrada na Figura 29 representada pelos pontos vermelhos. Na Figura 29 é mostrado um comparativo entre a caixa inicial e a caixa final, sendo as partículas na cor vermelha representando a posição final das partículas e as partículas na cor verde representando as mesmas partículas na posição inicial, antes da simulação, na posição organizada conforme já mostrado na Figura 28. A caixa mostrada na Figura 29 foi obtida na simulação com fator de erro igual a 1

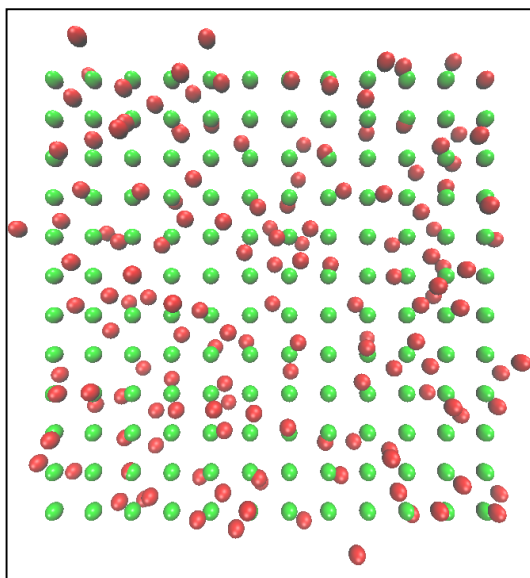


Figura 29 – Comparação entre as caixas inicial (partículas verdes) e final (partículas vermelhas) para a simulação de  $10^6$  passos de Monte Carlo Reverso para caixa inicial regular com fator de erro igual a um. Os pontos vermelhos representam as partículas após a simulação e os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação.

As RDFs correspondentes às caixas finais estão mostradas na Figura 30 comparando também com a RDF alvo. Os padrões de cores foram mantidos em todas as figuras, onde a cor vermelha representa a RDF alvo, a cor azul será usada para simulações com fator de erro igual a um, a cor verde será usada para as simulações com fator de erro igual a zero e especialmente para a simulação da caixa inicial regular com fator de erro igual a 0,1 foi usada a cor amarela.

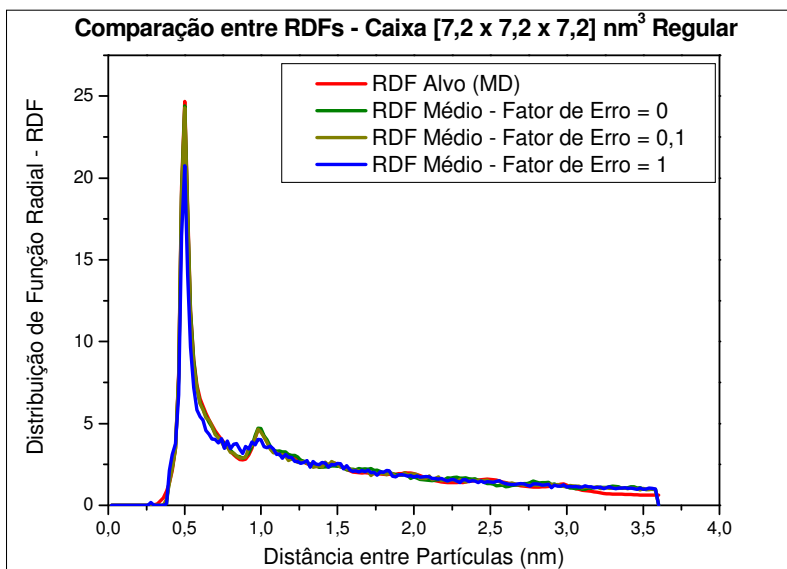


Figura 30 – Comparação entre as RDFs obtidas após  $10^6$  passos de Monte Carlo para a caixa inicial regular com fator de erro igual a 0 (cor verde), fator de erro igual a 0,1 (cor amarela), fator de erro igual a um (cor azul) e a RDF Alvo da simulação de MD (cor vermelha). As RDFs com fator de erro pequeno (0 e 0,1) praticamente sobrepõe a curva alvo enquanto que a curva para a simulação com fator de erro maior repte o comportamento oscilatório já observado.

Na Figura 30 fica evidente a grande aderência das curvas finais da RDF com a curva da RDF alvo. Ou seja, o algoritmo de RMC é capaz de, a partir de uma caixa com partículas organizadas, sem informação estrutural nenhuma de algum sistema experimental, gerar configurações que estejam de acordo com a RDF usada como entrada para o algoritmo. Assim, pode-se afirmar que qualquer uma das três configurações finais da caixa RMC geradas apresenta configuração espacial das partículas como a mesma função de distribuição radial da caixa de simulação da dinâmica molecular. A única ressalva fica por conta do fato de que quando usamos o valor de zero para o fator de erro, novamente, não teremos nenhuma configuração aceita em que o parâmetro chi-quadrado é superior à configuração anterior. Em outras palavras, o parâmetro chi-quadrado só experimenta redução em seu

valor, como é mostrado na figura I, correspondente à simulação com fator de erro ( $\sigma$ ) igual a zero.

#### Varição do Parâmetro Chi-Quadrado - Caixa [7,2 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup> Regular

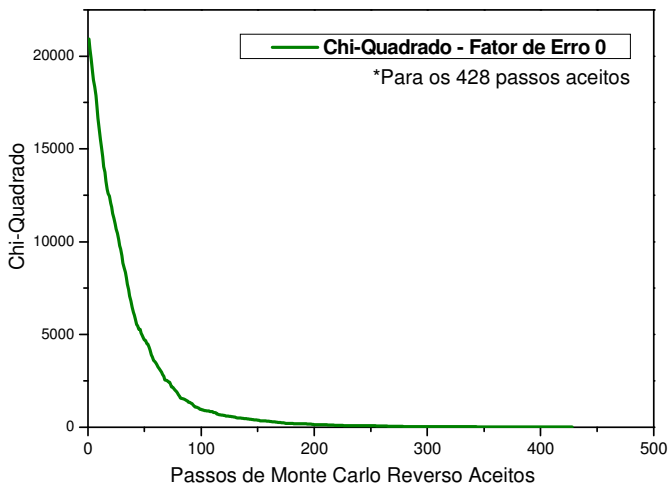


Figura 31 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a zero (curva verde) da Figura 30 para caixa regular de 7,2 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup>.

Percebemos também a quantidade baixa de passos aceitos para essa simulação, uma vez que os valores de chi-quadrados aceitos só tendem a diminuir. A variação dos parâmetros mostrados na Tabela 4 que não foram variados nestas simulações também tem influência na quantidade de passos de Monte Carlo Reverso aceitos.

Quando o fator de erro utilizado é maior que zero, tanto 0,1 quanto 1, o mesmo comportamento de redução do parâmetro chi-quadrado pode ser observado. Na Figura 32 e Figura 33 é mostrada respectivamente a curva de variação do parâmetro chi-quadrado para as simulações com fator de erro ( $\sigma$ ) igual a 0,1 e 1.

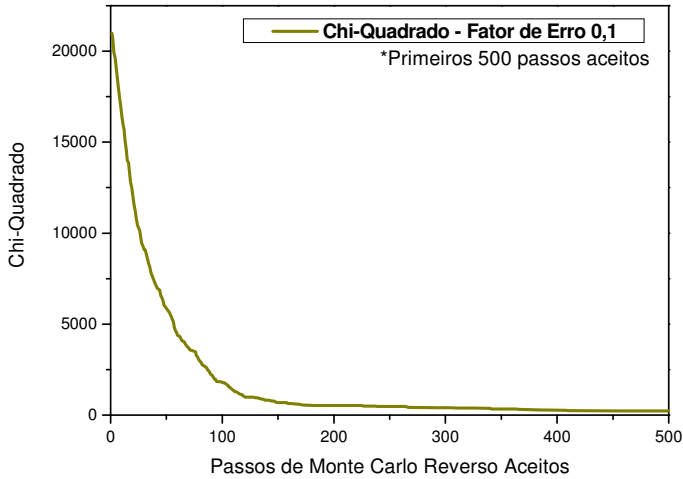
**Variação do Parâmetro Chi-Quadrado - Caixa [7,2 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup> Regular**

Figura 32 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a 0,1 (curva amarela) da Figura 30 para caixa regular de 7,2 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup>.

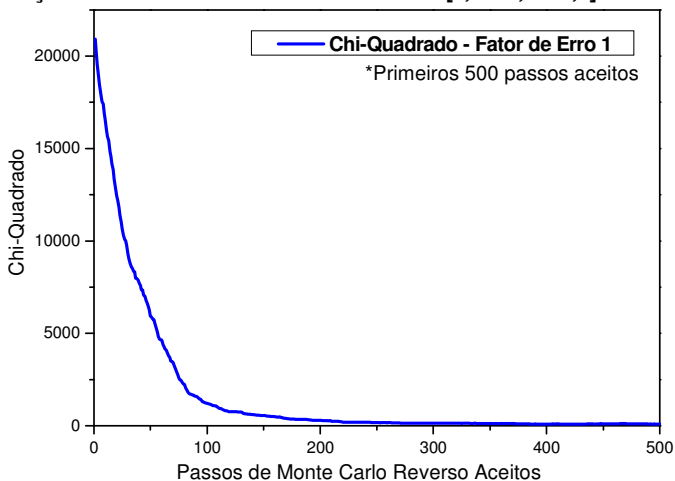
**Varição do Parâmetro Chi-Quadrado - Caixa [7,2 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup> Regular**

Figura 33 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a um (curva azul) da Figura 30 para caixa regular de 7,2 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup>. Neste caso, a escala do eixo das ordenadas foi reduzida para mostrar o comportamento inicial de redução do parâmetro chi-quadrado.

Em ambas foi limitada a escala do eixo de número de passos de Monte Carlo Reverso aceitos para poder mostrar com mais clareza o comportamento da curva. Se aproximarmos a escala do gráfico em qualquer região acima dos 500 passos aceitos para o gráfico da simulação com fator de erro igual a um (Figura 33) veremos uma grande oscilação em torno de um valor médio, assim como já observado na simulação para a caixa inicial da dinâmica molecular. A Figura 34 mostra um detalhe do gráfico da Figura 33 onde a escala foi reduzida para observação do comportamento mais oscilatório das simulações com fator de erro 1.

### Variação do Parâmetro Chi-Quadrado - Caixa [7,2 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup> Regular

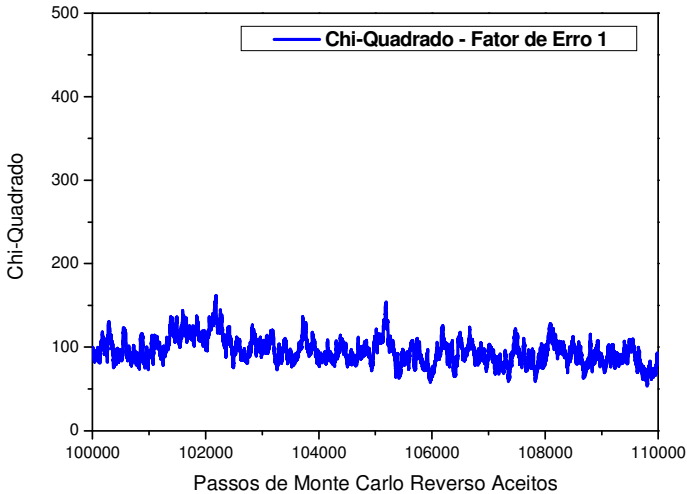


Figura 34 – Aproximação de escala da curva de minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva da Figura 33 evidenciando o comportamento oscilatório do parâmetro quando utilizado um fator de erro máximo.

O fator de erro igual a 1 permite que seja aceita qualquer configuração espacial onde a variação do parâmetro chi-quadrado seja pequena em torno de um mínimo local. Não há garantias que este estado é o estado de menor valor do parâmetro chi-quadrado, ou seja, o mínimo global. No entanto, este é um estudo que deve ser posteriormente desenvolvido.

Essa aceitação maior quando utiliza-se o fator de erro maior é claramente evidenciada quando comparamos as três simulações com diferentes fatores de erro, na Tabela 5.



TOTAL DE PASSOS ACEITOS						
	$\sigma = 0$		$\sigma = 0,1$		$\sigma = 1$	
Aceitos	424	0,04%	3.114	0,31%	80.686	8,07%
Aceitos Prob	0	0,00%	2.771	0,28%	78.731	7,87%
Total Aceitos	424	0,04%	5.885	0,59%	159.417	15,94%

Tabela 5 – Quantidade de Passos de Monte Carlo Reverso aceitos na simulação para diferentes fatores de erro para a caixa inicial regular.

Enquanto que para a simulação com fator de erro igual a zero apenas 424 passos foram aceitos sendo nenhum deles pela probabilidade de aceitação do algoritmo, para a simulação com fator de erro igual a quantidade de passos aceitos pela probabilidade é praticamente a mesma da quantidade de passos aceitos diretamente apenas pela redução do parâmetro chi-quadrado. Esse comportamento repete-se quando usamos um fator de erro igual a 0,1, ou seja, aumentamos a chance do algoritmo aceitar configurações com o parâmetro chi-quadrado levemente maior que a configuração anterior na sequência dos passos. Novamente, quando comparamos a RDF extraída da caixa após a simulação de  $10^6$  passos de monte Carlo reverso com àquela extraída da caixa de minimização de energia da dinâmica molecular é perfeitamente visível a aderência entre as duas curvas, o que nos leva a concluir que, dada uma informação estrutural de um sistema experimental, por exemplo extraída de uma análise de raios-x ou outra qualquer, é possível utilizar o algoritmo proposto para gerar configurações espaciais mesmo o pesquisador não tendo as informações iniciais do seu sistema, e este é o grande ganho deste algoritmo. Pode-se apenas com uma informação estrutural, nesse caso uma RDF, gerar configurações espaciais sem necessariamente conhecer o sistema com maiores detalhes. Um reflexo imediato disso é a grande possibilidade deste algoritmo fazer parte de outras simulações, não como uma ferramenta única, como um fim, mas como uma ferramenta intermediária, gerando configurações para o estudo seguinte das propriedades em interesse.

### 4.3. Geração de Configurações Espaciais em Escalas Maiores

Uma vez que o algoritmo proposto atende os objetivos iniciais de reproduzir sistemas na mesma escala, é possível avaliar se o modelo proposto é capaz de gerar configurações equilibradas em escalas maiores. Para isso é necessário que se aumentem as caixas de simulação

e que se verifique, novamente através da comparação entre a RDF da simulação de RMC e a RDF alvo, se o arranjo estrutural das partículas está em equilíbrio.

Para o teste em escalas maiores foram escolhidas duas caixas com as dimensões de 14,4nm x 7,2nm x 7,2nm (a qual refere-se como “caixa média”) e 21,6nm x 7,2nm x 7,2nm (“caixa grande”). As duas simulações partem de caixas iniciais onde as partículas estão organizadas. A Figura 35 e a Figura 36 mostram as duas caixas respectivamente.

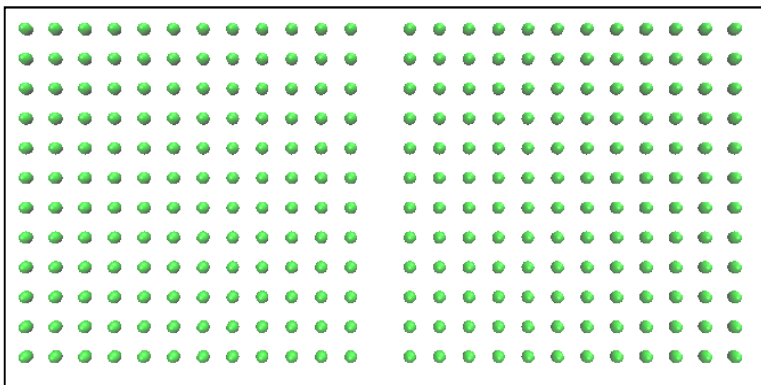


Figura 35 – Caixa inicial Regular de tamanho 14,4 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup> utilizada nas simulações de 10<sup>6</sup> passos e monte Carlo Reverso, também chamada de caixa média. Os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação onde foram posicionados de forma organizada e regularmente distribuídos.

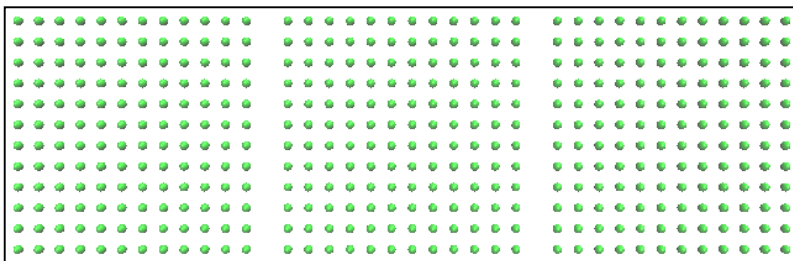


Figura 36 – Caixa inicial Regular de tamanho 14,4 x 7,2 x 7,2 nm<sup>3</sup> utilizada nas simulações de 10<sup>6</sup> passos e monte Carlo Reverso, também chamada de caixa grande. Os pontos verdes representam as posições iniciais das partículas no princípio da simulação onde foram posicionados de forma organizada e regularmente distribuídos.

Os parâmetros usados nas simulações permaneceram os mesmos, sendo que para cada caixa inicial, média e grande, foram testados dois fatores de erro,  $\sigma=0$  e  $\sigma=1$ .

Parâmetros para as simulações de caixas regulares média e grande				
Tamanho da Caixa Inicial regular (nm):	Média		Grande	
	[14,4 x 7,2 x 7,2]		[21,6 x 7,2 x 7,2]	
Número de Passos de Monte Carlo:	1.000.000		1.000.000	
Distância de Corte (nm):	0,4		0,4	
Distância de restrição (nm):	0,6		0,6	
Fator de Erro:	0	1	0	1

Tabela 6 – Parâmetros utilizados nas simulações com caixa inicial regular de tamanho médio e grande.

Realizadas as simulações para os parâmetros dados acima, as RDFs finais para ambos fatores de erro demonstraram um comportamento de acordo com a curva da RDF alvo, neste caso também foi utilizada a curva da simulação da dinâmica molecular. Assim sendo, provado que o algoritmo consegue replicar configurações espaciais de acordo com a RDF de entrada, expandindo o sistema para números maiores de partículas significa que as configurações geradas para as caixas maiores estão de acordo com a RDF da caixa da simulação da dinâmica molecular. Esse fato é exemplificado na figura O onde é apresentado as RDFs finais para as caixas pequena, média e grande juntamente com a RDF alvo para a simulação com fator de erro igual a zero.

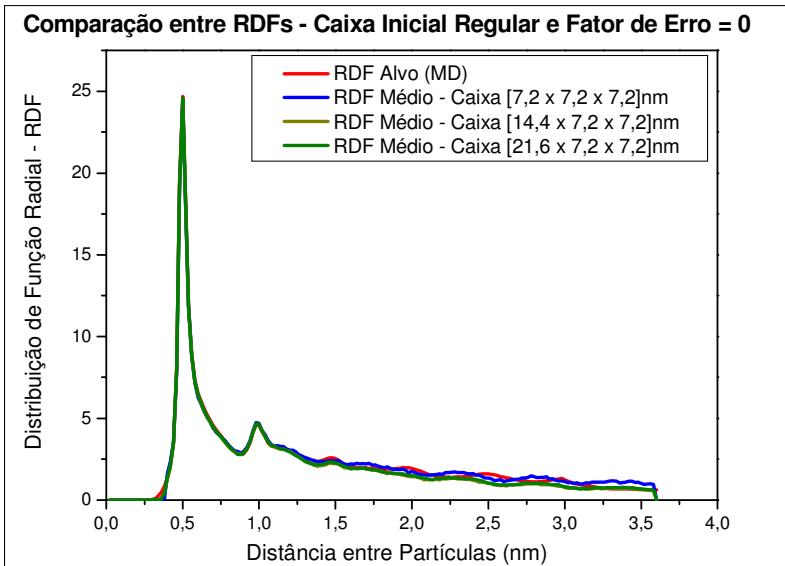


Figura 37 – Comparação entre as RDFs obtidas após  $10^6$  passos de Monte Carlo Reverso para diferentes tamanhos da caixa inicial regular com fator de erro igual a 0. Tanto a RDF para a caixa média (cor amarela) quanto a curva para a caixa grande (cor verde) praticamente sobrepõe a curva da RDF alvo obtida da simulação de MD (cor vermelha).

Percebe-se no gráfico a grande aderência à curva da RDF alvo (em vermelho) para qualquer tamanho de caixa após a simulação de RMC. Através deste gráfico fica evidenciada a habilidade do algoritmo de expandir para um sistema maior através da informação estrutural (nesse caso a RDF) a configuração espacial das partículas obtida de um sistema menor.

Para as simulações com o fator de erro igual a um, os resultados são expostos na figura 38.

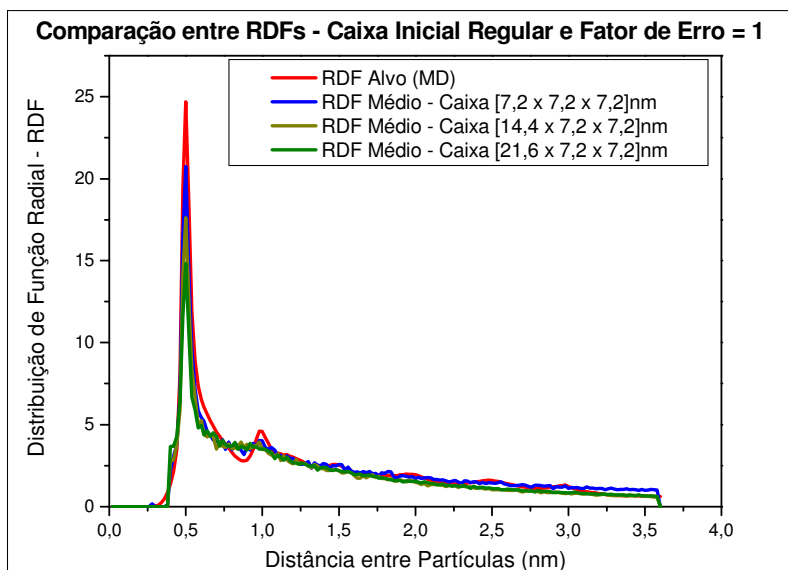


Figura 38 – Comparação entre as RDFs obtidas após  $10^6$  passos de Monte Carlo Reverso para diferentes tamanhos da caixa inicial regular com fator de erro igual a 1. Nota-se que todas as RDF apresentam as características estruturais contidas na RDF alvo, como a posição do pico maior e a tendência de organização ao longo das distâncias. A curva mais ajustada á RDF alvo é a RDF da caixa menor (cor azul) e a curva com maior variação é a curva para a caixa maior (cor verde).

Para as RDFs obtidas para as caixas média e grande percebe-se o mesmo comportamento de uma pequena variação relativa ao parâmetro chi-quadrado já comentado anteriormente. Entretanto, percebe-se que o pico característico da RDF alvo em distâncias curtas ainda permanece na mesma posição. Essa característica também pode ser mais bem estudada posteriormente uma vez que para as distâncias curtas, as distâncias de maior interesse no projeto de estudo de transferência de prótons para membranas e células à combustível, o algoritmo possui a habilidade de organizar o sistema de acordo com a característica inicial. Em particular, a distância em que se apresenta o pico maior é a distância de interesse onde ocorre a troca do próton entre dois átomos de nitrogênio dos anéis de imidazol. E portanto, é possível perceber que para as duas simulações nas caixas média e grande essa característica é

mantida. Fato corroborado pelo número de passos aceitos onde se verifica o mesmo comportamento da simulação para a caixa pequena.

TOTAL DE PASSOS ACEITOS / Caixa REGULAR MÉDIA [14,4 x 7,2 x 7,2] nm <sup>3</sup>				
	$\sigma = 0$		$\sigma = 1$	
Aceitos	822	0,08%	139.655	13,97%
Aceitos Prob	0	0,00%	135.111	13,51%
<b>Total Aceitos</b>	<b>822</b>	<b>0,08%</b>	<b>274.766</b>	<b>27,48%</b>

TOTAL DE PASSOS ACEITOS / Caixa REGULAR GRANDE [21,6 x 7,2 x 7,2] nm <sup>3</sup>				
	$\sigma = 0$		$\sigma = 1$	
Aceitos	1255	0,13%	183.589	18,36%
Aceitos Prob	0	0,00%	176.919	17,69%
<b>Total Aceitos</b>	<b>1255</b>	<b>0,13%</b>	<b>360.508</b>	<b>36,05%</b>

Tabela 7 – Quantidade de Passos de Monte Carlo Reverso aceitos para diferentes fatores de erro nas simulações com a caixa inicial regular média e grande.

Quando se utiliza o fator de erro igual a zero, não são aceitos passos de Monte Carlo Reverso via probabilidade e o número total de passos aceitos é baixo. Já para as simulações com fator de erro igual a 1 percebe-se um equilíbrio entre o número de passos aceitos diretamente e o número de passos aceitos via probabilidade indicando uma certa oscilação em torno de um mínimo, conforme também já demonstrado anteriormente. Para complementar essa análise, a curva da variação do parâmetro chi-quadrado para a simulação na caixa maior (21,6 x 7,2 x 7,2 nm) é mostrada na Figura 39.

**Varição do Parâmetro Chi-Quadrado - Caixa [21,6 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup> Regular**

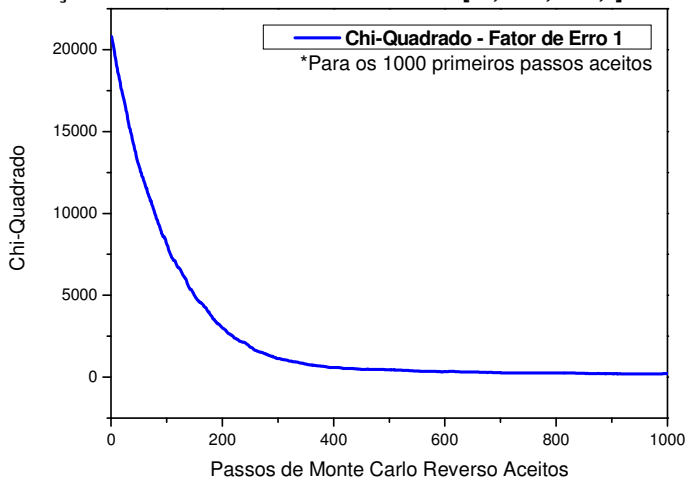


Figura 39 – Minimização do parâmetro chi-quadrado correspondente à curva de RDF com fator de erro igual a um (curva azul) da Figura 38 para caixa regular grande [21,6 x 7,2 x 7,2] nm<sup>3</sup>. São mostrados os 1000 primeiros passos aceitos pois o mesmo comportamento das outras simulações é reproduzido, onde a curva atinge um mínimo e passa a oscilar em torno deste.

#### 4.4. Redução de Tempo Computacional

Um dos fatores de maior importância do algoritmo em questão é o tempo computacional que o mesmo desenvolve para finalizar as simulações. Os tempos médios para as simulações de dinâmica molecular conforme a quantidade de átomos envolvida são apresentados na Tabela 8.

Caixas de simulação MD	Tempo aproximado
Caixa com aproximadamente 4000 átomos	24 horas
Caixa com aproximadamente 8000 átomos	48 horas
Caixa com aproximadamente 12000 átomos	72 horas

Tabela 8 - Tempo aproximado da simulação MD para caixa de simulação pequena e projeções para caixas médias e grandes[61].

Comparativamente, os tempos obtidos para o algoritmo desenvolvido são mostrados na Tabela 9. Os tempos para as simulações com total de 100, 1000, 10000 e 100000 foram obtidos por simulações realizadas nos clusters do Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials em Bremen na Alemanha.

	Passos do Monte Carlo Reverso				
	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$
Caixa do MD	0.062s	0.568s	5.632s	44.690s	11.797min
Caixa regular pequena	0.066s	0.553s	5.416s	49.238s	11.690min
Caixa regular média	0.212s	1.239s	28.105s	3.318min	38.832min
Caixa regular grande	0.408s	2.807s	40.209s	4.512min	81.371min

Tabela 9 - Tempos computacionais obtidos para as simulações de Monte Carlo Reverso.

De acordo com os dados obtidos, quando utilizado o algoritmo proposto à uma simulação de minimização de energia via dinâmica molecular para obter configurações espaciais para o próximo estado do sistema em um simulação contínua, pode-se reduzir o tempo de rearranjo do sistema da ordem de 72 horas para aproximadamente 50 minutos. Outra grande vantagem do algoritmo proposto é a de propiciar em um tempo consideravelmente inferior, configurações espaciais de acordo com informações estruturais disponíveis previamente. Assim sendo, numa simulação de transferência de prótons ao longo das moléculas de imidazol pode-se utilizar o algoritmo proposto após cada troca protônica, permitindo que seja possível avaliar a condutividade protônica de determinado material em tempos computacionais factíveis atualmente. Obviamente o algoritmo de RMC proposto não executa todos esses passos sozinho, sendo necessário outros métodos computacionais para executar a transferência do próton ao longo da membrana.



## 5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi apresentada uma modelagem de Monte Carlo Reverso para sistemas de grupos imidazol imobilizados com o objetivo de criar configurações de partículas de acordo com os sistemas atomisticamente modelados por meio de simulações de Dinâmica Molecular. O objetivo do trabalho é mostrar a confiabilidade de um método RMC para modelar uma complexa configuração molecular em uma configuração de partículas.

A modelagem é desenvolvida para ser uma parte de um trabalho futuro de um sistema multi escala para determinação de condutividade prótonica de membranas de células a combustível. Esta modelagem permitirá mais rapidamente o re-arranjo das partículas quando incorporada aos demais métodos.

O RMC proposto demonstra bons resultados para a modelagem de configurações de partículas simples apresentando RDFs de acordo com dados de referência obtidos da MD. Os sistemas modelados são para simulações de MD para cadeias com 3 átomos de carbono de imidazol imobilizado e com as distâncias de restrição entre os carbonos terminais de 6, 7 e 10Å. As RDFs são analisadas para as distâncias entre os nitrogênios receptores, que correspondem a 143 das 144 partículas da caixa de RMC.

Algumas limitações devem ser impostas de acordo com o sistema a ser descrito. Para os sistemas de imidazol imobilizados, o algoritmo RMC precisa contemplar: distâncias de corte adequadas para distâncias de aproximação entre as partículas, restrição a mobilidade da partícula em torno da sua posição inicial devido às restrições de movimento nos sistemas originais da MD e também um ajuste adequado da densidade do sistema.

As RDFs obtidas pela modelagem RMC estão de acordo com as RDFs de referência da MD, uma vez que como mostrado as posições de pico encontradas através da RMC estão em muito boa concordância com a posição dos picos nas RDFs de entrada da MD.



## 6 REFERÊNCIAS

1. Disponível em: <http://americanhistory.si.edu>. 2014.
2. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2013/april/hygears-hydrogen-station-fuels-netherlands%E2%80%99-first-commercial-fuel-cell-vehicle>. 2013.
3. Disponível em: <http://green.autoblog.com/2013/06/07/hyundai-delivers-first-hydrogen-fuel-cell-ix35-in-copenhagen/>. 2013.
4. Disponível em: <http://www.leftlanenews.com/toyotas-first-fuel-cell-vehicle-to-retail-between-50000-100000.html>. 2013.
5. Disponível em: <http://www.fuelcells.org>. 2014.
6. Vieira, D.S., *Simulação de Dinâmica Molecular – Fundamentos e Aplicações em Proteínas*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.
7. Verlet, L., Phys. Rev., 1967. **159**(98).
8. Feynman, R.P., Leighton, R.B. e Sands, M., *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley, 1963. **1**(Chapter 9): p. "Newton's Laws of Dynamics".
9. Rahman, A., *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*. Phys. Rev., 1964. **136**(A405).
10. Thomas, L.H., *The Calculation of Atomic Fields*. Proc. Camp. Philos. Soc. , 1927(23): p. 542-548.
11. Fermi, E., *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927. **6**: p. 602-607.
12. Hohenberg, P.e.K., W., *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review 136 (3B): B864–B871, 1964. **136**((3B)): p. B864–B871.
13. Kohn, W.S., L. J., *Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**((4A)): p. A1133-A1138.
14. Cuevas, J.C., Heurich, J., Pauly, F., Wenzel. W., Schön, G., *Theoretical description of the electrical conduction in atomic and molecular junctions*. Nanotechnology, 2003. **14**: p. R29–R38.
15. Scott, A.P., Radom, L., *Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors*. J. Phys. Chem., 1996. **100**(41): p. 16502–16513.
16. Johnson, B.G., Gill, P. M. W., Pople, J. A., *The performance of a family of density functional methods*. J. Chem. Phys., 1993. **98**(7): p. 5612-5626.

17. MacDonald, A.H., Vosko, S. H., *Variational-Principle Density-Functional Evaluation of the Spin Susceptibility for the Alkali Metals*. Journal of Low Temperature Physics, 1976. **25**(1/2).
18. Marques, M.A.L., Botti, S., *O que é e para que serve a teoria dos funcionais de densidade*. – Disponível em: [http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29\\_4/vol29\\_4\\_Art02.pdf](http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29_4/vol29_4_Art02.pdf). Disponível em: [http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29\\_4/vol29\\_4\\_Art02.pdf](http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29_4/vol29_4_Art02.pdf).
19. Oliveira, A.F., Seifert, G., Heine, T., Duarte, H.A., *Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method*. J. Braz. Chem. Soc.[online], 2009. **20**(7): p. 1193-1205.
20. Finkelstein, B.N., Horowitz, G.E., *Molecules in Strong Laser Fields*. Z. Phys., 1928. **48**(118).
21. Seifert, G., Joswig, J.-O., *Densityfunctional tight binding—an approximate density functional theory method* Advanced Review, 2012.
22. Slater, J.C., Koster, G. F., *Simplified LCAO method for the Periodic Potential Problem*. Physical Review, 1954. **94**(6): p. 1498–1524.
23. Disponível em: <http://beam.acclab.helsinki.fi/~akrashen/esctmp.html>. Acessado em: 24.01.2014.
24. Oliveira, a.f., *Investigação da Adsorção de Arsênio e Ácidos Organofosfônicos em Minerais de Alumínio Através de Uma Nova Abordagem Baseada na Teoria do Funcional de Densidade*. 2008.
25. Frauenheim, T., Seifert, G., Elstner, M., Hajnal, Z., Jungnickel, G., Porezag, D., Suhai, S., Scholz., R., *A Self-Consistent Charge Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology*. 2000.
26. Frauenheim, T., Seifert, G., Elstner, M., Niehaus, T., Kohler, C., Armkrecht, M., Sternberg, M., Hajnal, Z., di Carlo, A., and Suhai, S., *Atomistic Simulations of complex materials: ground and excited state properties*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**: p. 3015.
27. Cavalcanti, W.L., Portaluppi, D. F., Joswig, J.-O., *Preconditioning Immobilized Imidazole Arrays for Optimal Proton-Transfer Feasibility*. The Journal of Chemical Physics, 2010.
28. Disponível em [http://www.dftb.org/about\\_dftb/](http://www.dftb.org/about_dftb/).
29. H.M. Senn. H. M. e W. Thiel, W., *QM/MM methods for biomolecular systems*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(7): p. 1198-1229.

30. Groenhof, G., *Hybrid quantum chemistry/molecular mechanics (QM/MM) simulations of biological systems.*, 2014. **Disponível em:** [http://www.mpibpc.mpg.de/265946/Lecture\\_7.pdf](http://www.mpibpc.mpg.de/265946/Lecture_7.pdf)(Acesso em 31 Jan. 2014.).
31. Tölle, P., *Proton Transport in Additives to the Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application.* Universität Bremen, 2011.
32. Sherwood, P., *ChemShell for QM/MM Calculations.* J. Mol. Struct. Theochem, 2003. **623**: p. 1-28.
33. Groenhof, G., *Introduction to QM/MM Simulations.* Disponível em: [http://www.mpibpc.mpg.de/9638776/Groenhof\\_2013\\_Meth\\_Mol\\_Biol.pdf](http://www.mpibpc.mpg.de/9638776/Groenhof_2013_Meth_Mol_Biol.pdf), 2014.
34. Disponível em: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/CG/>. Acessado em: Jan 2014.
35. Metropolis, N., Stanislaw, U., *The Monte Carlo method.* Journal of the American Statistical Association, 1949. **44**(247): p. 335-341.
36. Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. and Teller, E., *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.* J. Chem. Phys., 1953. **21**: p. 1087-1092.
37. Eckhardt, R., *Ulam, John von Neumann, and the Monte Carlo method.* Los Alamos Science, 1987(Special Issue(15)): p. 131-137.
38. Mc Greevy, R.L., Howe, M. A., Keen, D. A. and Clausen, K. N., in: *Neutron Scattering Data Analysis.* IOP Conference Series, 1990. **107**.
39. Kaplow, R., Rowe, T. A. and Averbach, B. L., *Atomic Arrangement in Vitreous Selenium.* Physics Review, 1968. **168**.
40. Renninger, A.L., Reichtin, M. D. and Averbach, D. L., *Monte Carlo models of atomic arrangements in arsenic-selenium glasses.* J. Non-Cryst. Solids, 1974. **16**(1): p. 1-14.
41. Mc Greevy, R.L., Pusztai, L., *Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered Structures.* Molecular Simulation, 1998. **1**(6): p. 359-367.
42. da Silva, F.L.B., Svensson, B., Åkesson, T. and Jönsson, B., *A new algorithm for Reverse Monte Carlo simulations.* J. Chem. Phys., 1998. **109**.
43. Tóth, G.a.B., A., *Concept and technical improvement of the reverse Monte Carlo algorithm.* J. Chem. Phys., 1997. 109(18).

44. Tóth, G., Baranyai, A., *Comparison of reverse Monte Carlo variants via the accuracy of their three-particle correlation functions.* Mol. Phys., 1999. **97**: p. 339-346.
45. Evrard, G., Pusztai, L., *Reverse Monte carlo modeling of the structure o disordered material with RMC++: a new implementation of the algorithm in C++.* J. Phys.: Condens. Matter, 2005. **17**: p. S1.
46. Mc Greevy, R.L., *Reverse Monte Carlo modelling.* J. Phys.: Condens. Matter, 2001. **13**: p. 877-913.
47. E. Lindahl, B.H.a.D.v.d.S., *GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis.* Journal of Molecular Modeling, 2001. **7**.
48. Damm, W., Tirado-Rives, J., Jorgensen, W.L., *OPLS All-Atom Force Field for Carbohydrates.* J. Comput. Chem., 1997. **18**.
49. M. J. Frisch, G.W.T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
50. Cavalcanti, W.L., Marschall, R., Tölle, P., Köhler, C., Frauenheim, T., *Insight into proton conduction of immobilized imidazole systems via simulations and impedance spectroscopy.* Fuel Cells, 2008. **8**: p. 244-253.
51. Berendsen, H.J.C., Postma, J. P. M., Van-Gunsteren, W. F. DiNola, A., Haak, J. R., *Molecular dynamics with coupling to an external bath.* J. Chem. Phys. , 1984. **81**.
52. Wilhelm, M., Jeske, M., Marschall, R., Cavalcanti, W. L., Tölle, P., Köhler, C., Koch, D., Frauenheim, T., Grathwohl, G., Caro, J., Wark, M., *New proton conducting hybrid membranes for HT-PEMFC*

- system based on polysiloxanes and functionalized inorganic particles*. J. Mem. Sci., 2007. **316**.
53. Tölle, P., Cavalcanti, W.L., Hoffmann, M., Köhler, C., Frauenheim, T., *Modelling of Proton Diffusion in Immobilised Imidazole Systems for Application in Fuel Cells*. Fuel Cells, 2008. **08**(3-4).
54. Hohenberg, P., Kohn, W., *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 1964. **136**.
55. Kohn, W., Sham, L.J., *Quantum density oscillations in an Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., 1965. **137**.
56. D. Marx, M.E.T., J. Hutter, M. Parrinello, *The nature of the hydrated excess proton in water*. Nature, 1999. **397**: p. 601.
57. W. Münch, K.D.K., W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, , *The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study*. Solid State Ionics, 2001. **145**.
58. Hill, T.H., *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*. McGraw-Hill. 1956. 432.
59. I.S.A.A.C.S. *The radial distribution functions: definitions*. 2014 [cited 2014 January]; Available from: <http://isaacs.sourceforge.net/phys/rdfs.html>.
60. Allen, M.P., Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*. 2006: Oxford Science Publications. 408.
61. Semensati. E. R., M., V. F., *Modelagem computacional de sistemas de imidazole imobilizado utilizando uma abordagem de Monte Carlo Reverso*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Computação), 2012. **Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)**.
62. Portaluppi, D.F., *Configurations for Imidazole as proton conductors for fuel cell applications: A Reverse Monte Carlo approach development*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais). 2009. **Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**.