

Problema simplificado

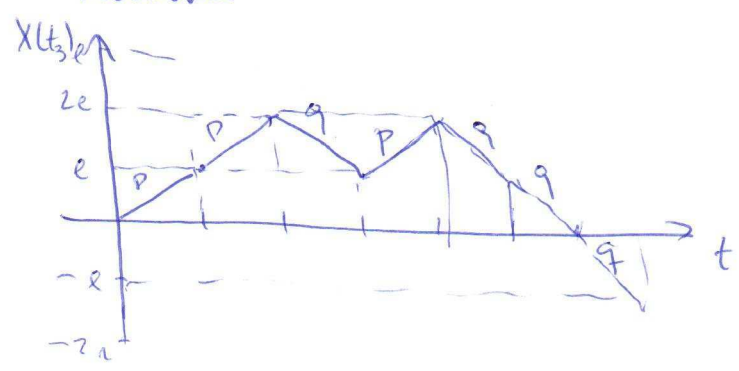
Bêbedo de passos de tamanho l fixo com probabilidade de passo ser à direita p e de passo ser à esquerda q ($p+q=1$). Se o bêbedo inicia seu passeio na origem $x=0$, qual a probabilidade de encontrarmos o bêbedo na posição $x=ml$? ($m=0, 1, 2, \dots$, ou $\dots, -2, -1$). Isto é

$$P_N(x), x=ml \quad -N \leq m \leq N.$$

Devotemos por: $n_1 = \# \text{ passos à direita}$
 $n_2 = \# \text{ passos à esquerda}$ $\left\{ \begin{array}{l} n_1 + n_2 = N \end{array} \right.$

$$N = n_1 + n_2, \quad x = (n_1 - n_2)l = (2n_1 - N)l$$

Assim basta termos duas informações (por ex. N, n_1) que temos a outra variável.



Uma dada configuração $e_1 e_2 \dots e_N$ com n_1 passos à direita e $n_2 = N - n_1$ passos à esquerda ocorrerá com probabilidade $p \cdot p \dots p \cdot q \cdot q \dots q = p^{n_1} q^{n_2}$

Quantas configurações existem p/ dado n_1 com N ? (n_1, N)?

$n_1=0 \rightarrow 1 \text{ configuração } p^0 q^N = q^N$

$n_1=1 \rightarrow \left. \begin{array}{l} p q q \dots q \\ q p q \dots q \\ \vdots \\ p \dots p q \end{array} \right\} N \text{ config. em prob. } p^1 q^{N-1} = N p q^{N-1}$

$n_1=2 \rightarrow \left. \begin{array}{l} p p q \dots q \\ p q p q \dots q \\ \vdots \\ q q \dots p p \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1^\circ \text{ passo } N \text{ possibilidades} \\ 2^\circ \text{ passo } (N-1) \text{ possibilidades} \\ \text{(mesmo repetido)} \end{array} \rightarrow \frac{N(N-1)}{2} = \frac{N!}{(N-2)! 2!}$

$n_1=3 \rightarrow \left. \begin{array}{l} 1^\circ \text{ passo } N \text{ possib.} \\ 2^\circ \text{ passo } (N-1) \\ 3^\circ \text{ " } (N-2) \end{array} \right\} \text{repet.} \rightarrow \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} = \frac{N!}{3!(N-3)!}$

$n_1, N \rightarrow \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} = \frac{N!}{n_1! n_2!} = \binom{N}{n_1}$

Probabilidade de ter-se n_1 paros à direita em N paros e'

$$W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1! n_2!} p^{n_1} q^{n_2}$$

A probabilidade de estar na posição x será ento.

$$m = n_1 - n_2 \quad n_1 = \frac{N+m}{2}, \quad n_2 = \frac{N-m}{2}$$

$$N = n_1 + n_2$$

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}},$$

é claro que

$$\sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) = 1 = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! n_2!} p^{n_1} q^{n_2} = \underbrace{(p+q)^N}_{\text{distr. binomial.}}$$

$$= \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

repare que

$$\underbrace{(p+q)(p+q)\dots(p+q)}_{N \text{ paros}} = (p+q)^N = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! n_2!} p^{n_1} q^{n_2} \Big|_{n_2=N-n_1}$$



Outra forma de se deduzir o resultado é:

$$(p+q)^N = \underbrace{(p+q)(p+q)\dots(p+q)}_{N \text{ fatores}} = \sum_{n_1=0}^N W_N(n_1)$$

$$= \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

Fazemos a expansão de $(p+q)^N$ em termos de $p=0, q=1$

$$\frac{\partial^{n_1}}{\partial p^{n_1}} (p+q)^N \Big|_{p=0, q=1} = n_1! \cdot C_N(n_1) = N(N-1)\dots(N-(n_1-1)) (p+q)^{N-n_1} \Big|_{p=0, q=1} = \frac{N!}{(N-n_1)!}$$

logo $C_N(n_1) = \frac{N!}{(N-n_1)! n_1!} \Rightarrow \boxed{W_N(n_1) = \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!}}$

Cálculo de valores médios

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1=0}^N n_1 W_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N n_1 \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

$$\langle n_1 \rangle = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \Big|_{p+q=1} = p N (p+q)^{N-1} = Np \Rightarrow \boxed{\langle n_1 \rangle = Np}$$

$$\langle n_2 \rangle = \langle N - n_1 \rangle = N - Np = N(1-p) = Nq \Rightarrow \boxed{\langle n_2 \rangle = Nq}$$

$$\langle m \rangle = \langle n_1 - n_2 \rangle = \boxed{N(p-q) = \langle m \rangle}$$

$$p/q = 1/2 \Rightarrow \langle m \rangle = 0$$

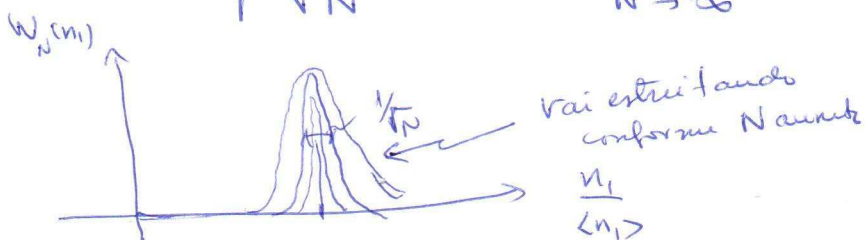
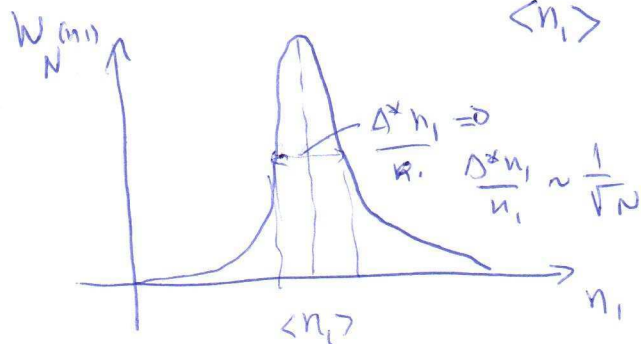
$$\langle n_1^2 \rangle = \sum_{n_1=0}^N n_1^2 \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1! (N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}$$

$$\begin{aligned} \langle n_1^2 \rangle &= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p N (p+q)^{N-1} \right] \Big|_{p+q=1} \\ &= p N (p+q)^{N-1} + p^2 N (N-1) (p+q)^{N-2} \Big|_{p+q=1} = Np + p^2 N(N-1) \end{aligned}$$

$$\text{mas } \langle n_1 \rangle^2 = N^2 p^2 \Rightarrow \langle \Delta n_1^2 \rangle = \langle n_1^2 \rangle - \langle n_1 \rangle^2 = Np + N^2 p^2 - N^2 p^2 = Np$$

$$\langle \Delta n_1^2 \rangle = Npq \Rightarrow \Delta^* n_1 = \sqrt{\langle \Delta n_1^2 \rangle} = \sqrt{Npq} = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{Np}$$

largura relativa $\frac{\Delta^* n_1}{\langle n_1 \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}$ distribuição estreitada de $N \rightarrow \infty$



Podemos expandir $W_N(n_1)$ em torno do ponto de máximo \tilde{n}_1 . Para isto

fazemos $n_1 = \tilde{n}_1 + \eta$ e expandimos $\ln W_N(n_1)$ em série de Taylor

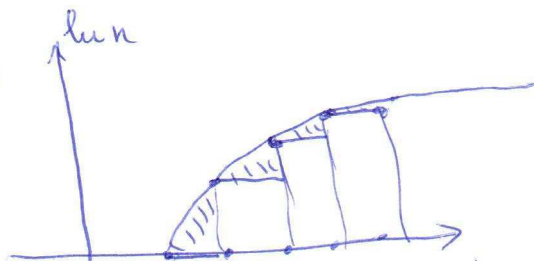
$$\ln W_N(n_1) = \ln W_N(\tilde{n}_1) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \ln W_N(n_1) \Big|_{n_1=\tilde{n}_1} \eta^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3}{\partial \eta^3} \ln W_N(n_1) \Big|_{n_1=\tilde{n}_1} \eta^3 + \dots$$

Calculemos as derivadas dos logaritmos acima. Para isto temos que saber como derivar-se fatoriais.

Parêntesis: Fórmula de Stirling

$$\ln n! = \ln n + \ln(n-1) + \ln(n-2) + \dots + \ln(1) = \sum_{n=1}^n \ln n$$

mas veja a figura



se n for grande, a menos de pequenos erros (área achucada) temos

$$\sum_{n=1}^n \ln n \approx \int_1^n \ln x dx = [n \ln n - n]_1^n = n \ln n - n - \ln 1 + 1 \approx n \ln n - n$$

Então $\ln n! = n \ln n - n$ p/ n grande \equiv Fórmula de Stirling

então $\frac{d \ln n!}{dn} = \ln n + 1 - 1 = \ln n$

ou ainda $\frac{d \ln n!}{dn} = \frac{\ln(n+1)! - \ln(n!)}{1} = \frac{\ln(n+1) + \ln n! - \ln n!}{1} \approx \ln n$

ou ainda $\frac{d \ln n!}{dn} = \frac{\ln(n+1)! - \ln n!}{1} = \frac{(n+1) \ln(n+1) - (n+1) - n \ln n + n}{1} = \frac{(n+1) \ln(n+1) - n \ln n - 1}{1} \approx \ln n$

Cálculo do máximo \tilde{n}_1 : $\left. \frac{d \ln W_N(n_1)}{dn_1} \right|_{n_1=\tilde{n}_1} = 0$

$$\frac{d}{dn_1} \left[\ln N! - \ln n_1! - \ln(N-n_1)! + n_1 \ln p + (N-n_1) \ln q \right] = 0$$

$$\left. \frac{d}{dn_1} \left[-\ln n_1 - \ln(N-n_1) + \ln p - \ln q \right] \right|_{n_1=\tilde{n}_1} = \ln \left[\frac{N-\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1} \frac{p}{q} \right] = 0$$

$$(N-\tilde{n}_1)p = \tilde{n}_1 q \Rightarrow Np = \tilde{n}_1(p+q) = \tilde{n}_1 \Rightarrow \boxed{\tilde{n}_1 = Np = \langle n_1 \rangle}$$

$$\frac{d^2}{dn_1^2} \ln W_N(n_1) = -\frac{1}{n_1} - \frac{1}{N-n_1} \Big|_{\tilde{n}_1} = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{Nq} = -\frac{1}{Npq}$$

e temos então a expressão:

$$\ln W_N(n_1) = \ln W_N(\tilde{n}_1) - \frac{1}{2Npq} \underbrace{(n_1 - \tilde{n}_1)^2}_{\text{ou}}$$

$$W_N(n_1) = W_N(\tilde{n}_1) \exp \left\{ - \frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2 \langle \Delta n_1^2 \rangle} \right\}$$

Podemos calcular $W_N(\tilde{n}_1)$ por normalização:

$$\sum_{n_1=0}^N W_N(n_1) = 1 = \int_0^N W_N(n_1) dn_1 \approx \int_{-\infty}^{\infty} W(\tilde{n}_1 + \eta) d\eta$$

expandir a integral p/ $-\infty$

assim $\tilde{W} = W_N(\tilde{n}_1)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-\eta^2}{2 \langle \Delta n_1^2 \rangle} \right\} d\eta = 1 \Rightarrow$$

Parêntesis: $I(a) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \Rightarrow I^2(a) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy$

coord polares $dx dy = \rho d\rho d\theta \Rightarrow I^2(a) = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} \rho e^{-a\rho^2} d\rho = \frac{\pi}{a}$

$$\left. \begin{array}{l} \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi \\ \int_0^{\infty} \rho e^{-a\rho^2} d\rho = \left. \frac{e^{-a\rho^2}}{-2a} \right|_0^{\infty} \end{array} \right\}$$

logo $I(a) = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

logo $\tilde{W} \int \exp \frac{-\eta^2}{2 \langle \Delta n_1^2 \rangle} = \tilde{W} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{1/2 \langle \Delta n_1^2 \rangle}} = \tilde{W} \sqrt{2\pi \langle \Delta n_1^2 \rangle}$

e $\tilde{W} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \Delta n_1^2 \rangle}}$ e assim

$$W(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \Delta n_1^2 \rangle}} \exp \left\{ - \frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2 \langle \Delta n_1^2 \rangle} \right\}$$

$$n_1 - n_2 = m = 2n_1 - N$$

$$n_1 = \frac{N+m}{2}$$

$$n_2 = \frac{N-m}{2}$$

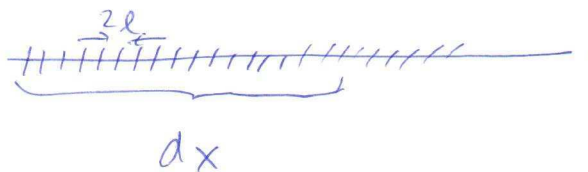
Distribuição Gaussiana de Probabilidades

(8)

$x = m\ell$ $\Delta x = \Delta m \ell \leftarrow$ menor espaçamento é 2ℓ

Na escala macroscópica comprimento típico é $\xi \gg \ell \leftarrow$ (completo microscópico)

Por exemplo $\ell = 10^{-8} \text{ m}$ e $\xi = 10^{-6} \text{ m}$. Não queremos saber exatamente em que m estará mas o intervalo $\Delta x = \Delta m \ell$ que é da ordem de ξ .

 Todos os P_m tais que os m

pertencem ao intervalo em que x está entre x e $x+dx$ serão as e dizem nada. Com as praticamente iguais temos n_1

$$P(x)dx = P_m \cdot \frac{dx}{(2\ell)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2\sqrt{Npq}} \ell e^{-\frac{\left[\frac{N-m}{2} - \left\langle \frac{N-m}{2} \right\rangle\right]^2}{2Npq}}$$

#m no intervalo

Como $x = (n_1 - n_2)\ell = (2n_1 - N)\ell \Rightarrow \frac{x - \langle x \rangle}{2} = (n_1 - \langle n_1 \rangle)\ell$

e temos

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2\sqrt{Npq}\ell^2} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{8Npq\ell^2}} \rightarrow 2\sigma^2$$

Assim

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\sigma = 2\sqrt{Npq}\ell^2 \quad \langle x \rangle = N(p-q)\ell$$

Normalização: $\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = 1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy$

$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \sqrt{\pi} \sqrt{2\sigma^2} = 1$! \leftarrow Como deveria ser!

Calcule de $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} dx$$

$$x - \langle x \rangle = y \Rightarrow x = y + \langle x \rangle, \quad dx = dy$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (y + \langle x \rangle) e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy = \langle x \rangle ! \leftarrow \text{como deveria ser!}$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy$$

mas $F(a) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = -\frac{d}{da} \left(\sqrt{\pi} a^{-1/2} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2}$

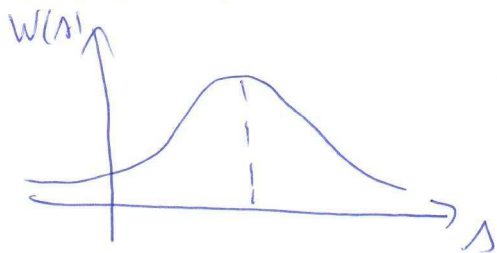
Amin

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\sigma^2)^{3/2} = \sigma^2 = 4 N p q \ell^2 \leftarrow \text{como deveria ser}$$

* Pode-se generalizar o problema do caminho aleatório para dimensões d arbitrárias, e em cada passo os mesmos têm uma distribuição individual também arbitrária.

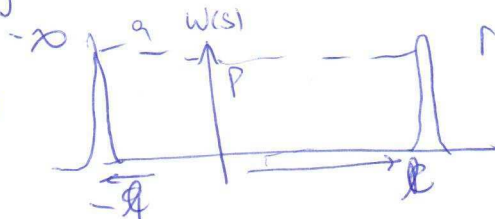
Calcule geral de valores médios no caminho aleatório

Podemos generalizar o exemplo anterior para a situação mais geral que o deslocament de um passo qualquer tenha a distribuição $W(s)$



sendo $\int_{-\infty}^{\infty} W(s) ds = 1$

o caso



$$W(s) = p \delta(s-l) + q \delta(s+l)$$

↓
reproduz o anterior

1) Caminhos aleatórios e' solução da equação de difusão

A eq. de difusão e' $\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$, $D = \text{coef. de difusão}$

No caso das caminhadas temos:

$t = N\tau$ [τ escala de tempo], $x = m\ell$ ↖ escala de espaço

Assim

$$P_{N+1}(m) = p P_N(m-1) + q P_N(m+1) \quad \text{se } p=q=1/2$$

$$2 P_{N+1}(m) = P_N(m-1) + P_N(m+1)$$

$\frac{\partial P(t, x-1)}{\partial x}$

$\frac{\partial P(t, x)}{\partial x}$

$$2 \frac{P_{N+1}(m) - P_N(m)}{\tau} = \frac{\ell^2}{\tau} \left[\frac{P_N(m-1) - P_N(m)}{\ell} + \frac{P_N(m+1) - P_N(m)}{\ell} \right]$$

ou seja

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \underbrace{\frac{\ell^2}{2\tau}}_D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}} \quad \text{com } D = \frac{\ell^2}{2\tau}$$

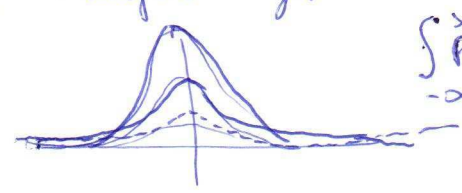
$D = \text{cte de difusão}$:

Temos visto que: $P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}}$, $\langle x \rangle = 0$, $p=q=1/2$

$\langle x \rangle = 0$ $\sigma^2 = \left(2 \sqrt{N p q} \ell \right)^2 = \frac{t}{\tau} \ell^2 = 2 \frac{\ell^2}{2\tau} t = 2Dt$

Assim podemos que a solução da eq. de difusão seja

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{2Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx = 1 \quad \forall t$$

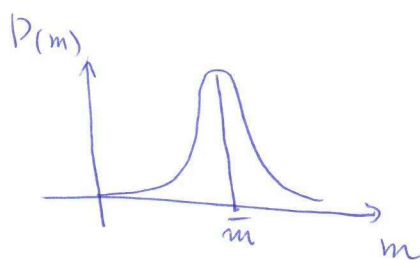
De fato $D \frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{x}{2Dt} D P$, $D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = -\frac{D P}{2Dt} + \frac{D x^2 P}{4Dt^2}$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{1}{2t} \frac{P}{t} + \frac{x^2}{4Dt^2} P$$

Erro e Medidas

Se temos N_0 medidas independentes

$$\bar{m} = \frac{\sum m_i}{N_0}$$

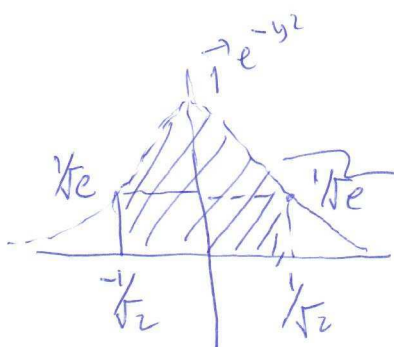


A medida é representada por

$$m = \bar{m} \pm \sigma = \bar{m} \left(1 \pm \left(\frac{\sigma}{\bar{m}} \right) \right) \frac{1}{\sqrt{N_0}}$$

O desvio padrão é tal que

$$\text{area} = \frac{\int_{-\sigma}^{\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} dx} = \frac{\int_{-1/\sqrt{2}}^{1/\sqrt{2}} e^{-y^2} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy} =$$

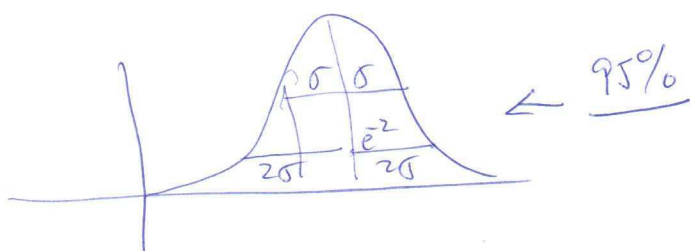


$$\frac{\text{area}}{\sqrt{\pi}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1 + 1/e}{2} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1 + 1/e}{\sqrt{2}\sqrt{\pi}} = 0.64$$

Cálculo melhor

$$1 - \frac{1}{\pi} = 0.68 \sim 70\%$$

Se temos 2 desvios padrões

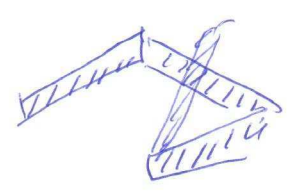


Polímeros como Caminhos aleatórios

Suponhamos o polímero como formado por N monômeros de massa S_m e comprimento Se

A massa do polímero é

$$M = N S_m$$



O tamanho do polímero \equiv raio de giro $R_g = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{N(Se)^2}$

$R_g \approx Se \sqrt{N} \rightarrow$ logo a densidade do polímero seria

$$\frac{M}{V} \sim \frac{N S_m}{\frac{4}{3} \pi (\sqrt{N} Se)^3} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{S_m}{S_v}$$

Na realidade os polímeros possuem maior raio de giro (casos repulsivos) ou seja $\frac{1}{2} < \nu$ caso do aleatório.

$R_g \sim N^\nu$ e ν deve ser maior que $\frac{1}{2}$ pois os monômeros não permitem cruzamentos (efeitos de exclusão) diferentemente das configurações aleatórias, o que leva a

$R_g \sim N^\nu$

- $\nearrow \nu = 3/5 > 1/2$ bom solvente
- $\rightarrow \nu = 1/2$ solvente aleatório
- $\searrow \nu = 1/3 < 1/2$ solvente ruim (quase esfera sólida)