ASSUNTO: Probabilidade e Distribuições

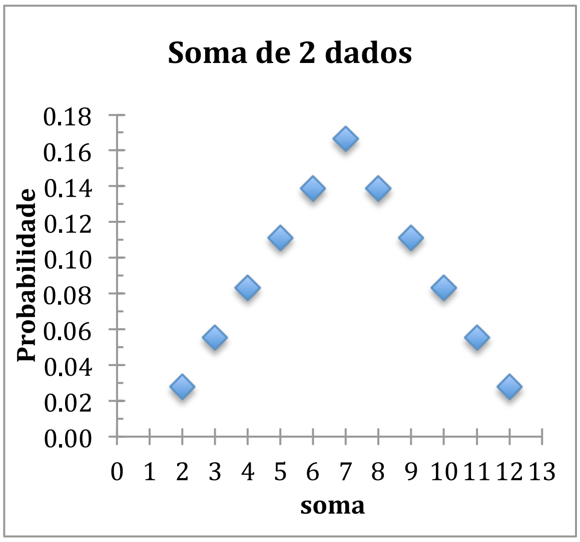
LIVRO: "Equilibrium Statistical Mechanics", E. A. Jackson, Dover Publications, (2000), capítulo 1.

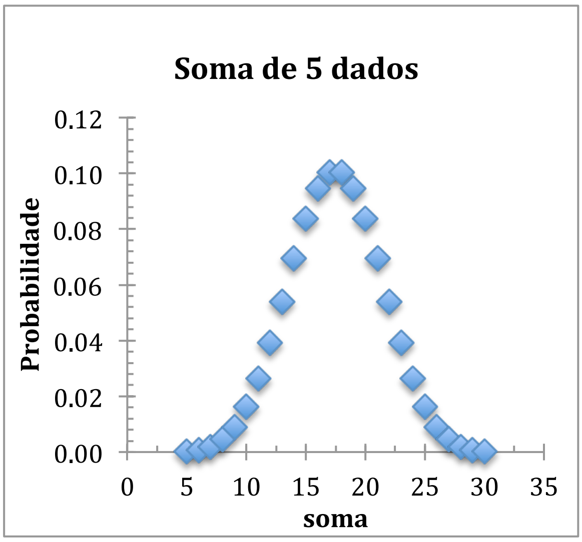
*** Função de distribuição:** $P(x, dx) \equiv dP(x) = f(x)dx$, onde $f(x)$ é a conhecido como densidade de probabilidade.

Exemplo de distribuição discreta (x só assume valores específicos entre um intervalo, em geral, valores inteiros): rolar M dados e escrever a $P(soma) = f(soma) = n(soma)/N$, onde $n(soma)$ é o número de sequências diferentes que dão a $soma$ e N é o número total de sequências. Na tabela abaixo mostramos os valores para M= 2 até M=6.

M=2 N=6^2		M=3 N=6^3		M=4 N=6^4		M=5 N=6^5		M=6 N=6^6	
soma	n(soma)	soma	n(soma)	soma	n(soma)	soma	n(soma)	soma	n(soma)
2	1	3	1	4	1	5	1	6	1
3	2	4	3	5	4	6	5	7	6
4	3	5	6	6	10	7	15	8	21
5	4	6	10	7	20	8	35	9	56
6	5	7	15	8	35	9	70	10	126
7	6	8	21	9	56	10	126	11	252
8	5	9	25	10	80	11	205	12	456
9	4	10	27	11	104	12	305	13	756
10	3	11	27	12	125	13	420	14	1161
11	2	12	25	13	140	14	540	15	1666
12	1	13	21	14	146	15	651	16	2247
		14	15	15	140	16	735	17	2856
		15	10	16	125	17	780	18	3431
		16	6	17	104	18	780	19	3906
		17	3	18	80	19	735	20	4221
		18	1	19	56	20	651	21	4332
				20	35	21	540	22	4221
				21	20	22	420	23	3906
				22	10	23	305	24	3431
				23	4	24	205	25	2856
				24	1	25	126	26	2247
						26	70	27	1666
						27	35	28	1161
						28	15	29	756
						29	5	30	456
						30	1	31	252
								32	126
								33	56
								34	21
								35	6
								36	1

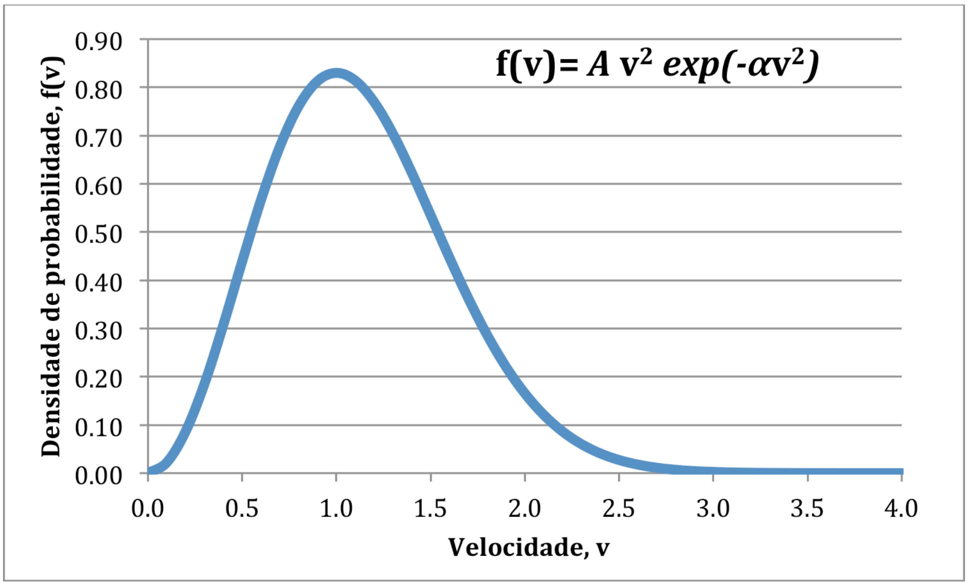
Representação gráfica: O gráfico $f(x)$ versus x discreto deve ser representado por símbolos sem linhas ligando os pontos.



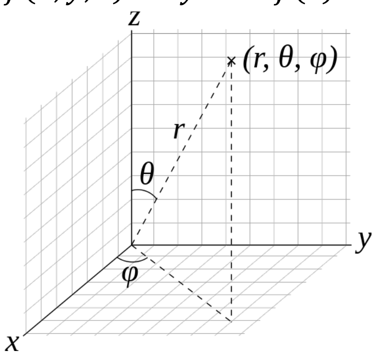


Exemplo de distribuição contínua (x assume valores entre um intervalo, em geral, valores reais): velocidades de partículas de um gás, $P(v) = f(v)dv$, onde $f(v) = Av^2e^{-\alpha v^2}$, sendo A e α duas constantes relacionadas com a temperatura do gás e massa das partículas. Essa distribuição de probabilidades é conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann e será discutida em detalhes posteriormente.

Representação gráfica: O gráfico $f(x)$ versus x contínua deve ser representado por linhas.



Exemplo de distribuição contínua em duas dimensões: posições de partículas de um gás que passa por uma fenda e atinge um aparato, em 2D $P(x,y,dx,dy) = f(x,y)dxdy$, com $-\infty \leq x \leq \infty$ e $-\infty \leq y \leq \infty$, mas é possível mudar as variáveis x e y por outras variáveis como r e θ, então $P(x,y,dx,dy) = P(r,\theta,dr,d\theta)$ onde $x = rcos\theta$, $y = rsen\theta$ e $dxdy = rdrd\theta$, com $0 \leq r \leq \infty$ e $0 \leq \theta \leq 2\pi$. Assim, $f(x,y)dxdy = f(r,\theta)rdrd\theta$. Se a distribuição só depender de r, então é possível integrar em θ ficando com $f(x,y)dxdy = f(r)\,2\pi rdr$. Se o gás passa por um orifício, em 3D, $P(x,y,z,dx,dy,dz) = f(x,y,z)dxdydz$, mas é possível mudar as variáveis x, y e z por outras variáveis como r, θ e φ, então $P(x,y,z,dx,dy,dz) = P(r,\theta,\varphi,dr,d\theta,d\varphi)$ onde $x = rsen\theta cos\varphi$, $y = rsen\theta sen\varphi$, $z = cos\theta$ e $dxdydz = r^2 sen\theta drd\theta d\varphi$, com $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ e $0 \leq \theta \leq \pi$. Assim, $f(x,y,z)dxdydz = f(r,\theta,\varphi)\,r^2 sen\theta drd\theta d\varphi$. Se a distribuição só depender de r, então é possível integrar em θ e φ ficando com $f(x,y,z)dxdydz = f(r)\,4\pi r^2 dr$.



http://en.wikipedia.org/wiki/File:3D_Spherical.svg

*** Valor médio:**

Para distribuições discretas

$\bar{x} = \langle x\rangle = \sum_i x(i)P(i)$, valor médio de x a partir da distribuição de probabilidade $P(x)$

$\overline{x^2} = \langle x^2\rangle = \sum_i x^2(i)P(i)$, valor médio de x^2 e para qualquer função de x:

$\overline{g(x)} = \langle g(x)\rangle = \sum_i g(i)P(i)$, valor médio de $g(x)$.

Para distribuições contínuas

$\bar{x} = \langle x\rangle = \int_{x_i}^{x_f} xf(x)dx$,

$\overline{x^2} = \langle x^2\rangle = \int_{x_i}^{x_f} x^2 f(x)dx$ e para qualquer função de x:

$\overline{g(x)} = \langle g\rangle = \int_{x_i}^{x_f} g(x)f(x)dx$.

<u>Exemplo:</u> média da soma dos dois dados,

$$\langle s\rangle = \frac{\sum_{s=2}^{12} s*n(s)}{N} = \frac{2*1+3*2+4*3+5*4+6*5+7*6+8*5+9*4+10*3+11*2+12*1}{36} = 7{,}0$$

e raiz da média quadrática da soma dos dois dados ou soma quadrática média, $s_{rms} = s_{qm} = \sqrt{\langle s^2\rangle} = 7{,}4$ onde

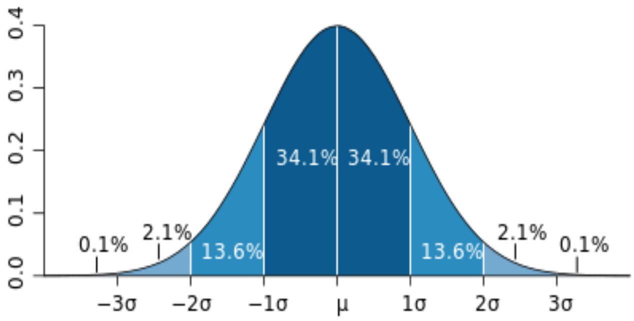
$$\langle s^2\rangle = \frac{\sum_{s=2}^{12} s^2*n(s)}{N} = \frac{2^2*1+3^2*2+4^2*3+5^2*4+6^2*5+7^2*6+8^2*5+9^2*4+10^2*3+11^2*2+12^2*1}{36} = 54{,}76$$

$x_{rqm} = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$, é conhecido como raiz de x quadrático médio. No caso da variável x ser a velocidade, temos $v_{rqm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ = raiz da velocidade quadrática média = rapidez.

* **Distribuição Gaussiana:** é uma distribuição de probabilidade muito comum para valores que diferem devido a aleatoriedade da medida. Essa distribuição é uma função simétrica em torno de $x = \mu$ com largura dada por $\pm\sigma$. Ela é descrita pela seguinte função:

$$\boxed{f(x;\mu,\sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}$$

que varia com x e depende do valor médio dos valores de x, $\mu = \langle x \rangle$, e do desvio padrão dos valores de x, $\sigma = \sqrt{\langle (x-\mu)^2 \rangle}$, ou da variância dos valores de x, σ^2. Note que é simples mostrar que podemos escrever $\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$.



68,2% dos valores estão entre $x \pm \sigma$, 95,4% entre $x \pm 2\sigma$ e 99,6% entre $x \pm 3\sigma$.

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8c/Standard_deviation_diagram.svg

* **Integração analítica de uma distribuição gaussiana básica:** $f(x) = Ae^{-\alpha x^2}$ onde A e α são constantes relacionadas com a largura da distribuição e A é conhecida como constante de normalização. Essa função é simétrica, ou seja, centrada no zero e a integral (área) de -∞ a 0 é igual ao valor de 0 a +∞. Então sua integral de -∞ a +∞ é igual a duas vezes de 0 a +∞. Para essa função representar uma densidade de probabilidade ela deve ser normalizada, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1$$

então vamos achar o valor de A para que essa função seja normalizada.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\alpha x^2}dx = A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = 2A\int_{0}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = 1$$

Como essa integral é definida, vamos obter um número que chamaremos de G_0, então: $2A\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = 2AG_0 = 1$. Daí, a constante de normalização é $A = 1/2G_0$. Para encontrar G_0temos que resolver a integral:

$$G_0 = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{G_0^2} = \sqrt{\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx \int_0^\infty e^{-\alpha y^2} dy} = \sqrt{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx\, dy}$$

para resolver essa integral é mais fácil mudar de variável trocando as coordenadas cartesianas (x, y) por coordenadas polares (r, θ). Daí, usaremos as relações já mostradas acima: $r^2 = x^2 + y^2$ e $dxdy = rdrd\theta$. Note que a integração em coordenadas cartesianas é apenas do primeiro quadrante ($0 \le x \le \infty$ e $0 \le y \le \infty$), então em coordenadas polares os intervalos de r e θ devem ser correspondentes ao primeiro quadrante também ($0 \le r \le \infty$ e $0 \le \theta \le \pi/2$).

$$G_0 = \sqrt{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx\, dy} = \sqrt{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} r dr d\theta} = \sqrt{\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_0^\infty r e^{-\alpha r^2} dr}$$

$$G_0 = \sqrt{\frac{\pi}{2} \int_0^\infty -\frac{1}{2\alpha} \frac{d}{dr}\left(e^{-\alpha r^2}\right) dr} = \sqrt{\frac{\pi}{2}\left[-\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha r^2}\right]_0^\infty} = \sqrt{\frac{\pi}{4\alpha}}$$

$$\boxed{G_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}$$

Sendo assim, a função gaussiana simples que representa uma densidade de probabilidades é:

$$\boxed{f(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}}$$

Um conjunto de integrais que serão muito úteis quando tivermos uma distribuição de probabilidades gaussiana é chamado de G_n, onde n por variar de 0 a qualquer número inteiro:

$$\boxed{G_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx}$$

Vamos resolver essa integral para $n = 1$, 2 e 3, e apresentaremos expressões gerais para n qualquer.

$$G_1 = \int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^\infty -\frac{1}{2\alpha} \frac{d}{dx}\left(e^{-\alpha x^2}\right) dx = -\frac{1}{2\alpha}\left[e^{-\alpha x^2}\right]_0^\infty = \frac{1}{2\alpha}$$

$$G_2 = \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^\infty -\frac{d}{d\alpha}\left(e^{-\alpha x^2}\right) dx = -\frac{d}{d\alpha}\left(\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx\right) = -\frac{d}{d\alpha}(G_0)$$

$$G_2 = -\frac{d}{d\alpha}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{d}{d\alpha}\left(\alpha^{-\frac{1}{2}}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(-\frac{1}{2}\alpha^{-\frac{3}{2}}\right) = \frac{1}{2^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

Note que para qualquer n par podemos obter a integral a partir de derivadas em α, ou seja, com a primeira derivada em α da função $e^{-\alpha x^2}$ obtemos $\frac{d}{d\alpha}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = -x^2 e^{-\alpha x^2}$ com a segunda derivada temos $\frac{d^2}{d\alpha^2}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = x^4 e^{-\alpha x^2}$, com a terceira derivada temos $\frac{d^3}{d\alpha^3}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = -x^6 e^{-\alpha x^2}$, e para uma i-ésima derivada temos $\frac{d^i}{d\alpha^i}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = (-1)^i x^{2i} e^{-\alpha x^2}$. Assim, chegamos a uma expressão generalizada para onde $n \geq 1$:

$$G_{2i} = \int_0^\infty x^{2i}\, e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^\infty (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}\left(e^{-\alpha x^2}\right) dx = (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}\left(\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx\right)$$

$$G_{2i} = (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}(G_0) = (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)$$

$$\boxed{G_{2i} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2i-1)}{2^{i+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2i+1}}}}$$

$$G_3 = \int_0^\infty x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^\infty -x \frac{d}{d\alpha}\left(e^{-\alpha x^2}\right) dx = -\frac{d}{d\alpha}\left(\int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx\right) = -\frac{d}{d\alpha}(G_1)$$

$$G_3 = -\frac{d}{d\alpha}\left(\frac{1}{2\alpha}\right) = -\frac{1}{2}\frac{d}{d\alpha}\left(\alpha^{-1}\right) = \frac{1}{2\alpha^2}$$

Note que para qualquer n ímpar podemos obter a integral a partir do produto de x com derivadas em α, ou seja, com a primeira derivada em α da função $e^{-\alpha x^2}$ obtemos $x\frac{d}{d\alpha}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = -x^3 e^{-\alpha x^2}$ com a segunda derivada temos $x\frac{d^2}{d\alpha^2}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = x^5 e^{-\alpha x^2}$, com a terceira derivada temos $x\frac{d^3}{d\alpha^3}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = -x^7 e^{-\alpha x^2}$, e para uma i-ésima derivada temos $x\frac{d^i}{d\alpha^i}\left(e^{-\alpha x^2}\right) = (-1)^i x^{2i+1} e^{-\alpha x^2}$. Assim, chegamos a uma expressão generalizada para onde $n \geq 1$:

$$G_{2i+1} = \int_0^\infty x^{2i+1}\, e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^\infty (-1)^i x \frac{d^i}{d\alpha^i}\left(e^{-\alpha x^2}\right) dx = (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}\left(\int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx\right)$$

$$G_{2i+1} = (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}(G_1) = (-1)^i \frac{d^i}{d\alpha^i}\left(\frac{1}{2\alpha}\right)$$

$$\boxed{G_{2i+1} = \frac{i!}{2\alpha^{i+1}}}$$

Assim, conhecendo G_0, G_1, G_{2i} e G_{2i+1} poderemos facilmente achar a integral de qualquer função polinomial multiplicada pela função gaussiana simples, $Cx^n e^{-\alpha x^2}$.

Para ter a função não centrada em zero, $f(x) = Ae^{-\alpha(x-x_0)^2}$, é necessário fazer uma mudança de variável $y = x - x_0$ e $dy = dx$. Exemplo:

$$\langle x^2 \rangle = A\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha(x-\mu)^2} dx = A\int_{-\infty}^{\infty} (y+\mu)^2 e^{-\alpha y^2} dy = A\int_{-\infty}^{\infty} (y^2 + 2\mu y + \mu^2) e^{-\alpha y^2} dy$$

$$\langle x^2 \rangle = A\left[\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\alpha y^2} dy + 2\mu\int_{-\infty}^{\infty} y e^{-\alpha y^2} dy + \mu^2\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy\right] = A[2G_2 + 0 + \mu^2 2G_0]$$

$$\langle x^2 \rangle = 2A[G_2 + \mu^2 G_0]$$

Note que o primeiro termo do colchete é uma função par, o segundo é impar e o terceiro é par e sabemos que se $f(y)$ for par

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(y)dy = \int_{-\infty}^{0} f(y)dy + \int_{0}^{\infty} f(y)dy = \int_{0}^{\infty} f(y)dy + \int_{0}^{\infty} f(y)dy = 2\int_{0}^{\infty} f(y)dy$$

e se $f(y)$ for ímpar

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(y)dy = \int_{-\infty}^{0} f(y)dy + \int_{0}^{\infty} f(y)dy = -\int_{0}^{\infty} f(y)dy + \int_{0}^{\infty} f(y)dy = 0$$

Lembrando que $G_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx \implies G_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$; $G_1 = \frac{1}{2\alpha}$; $G_{2i} = \frac{1\cdot 3\cdots(2i-1)}{2^{i+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2i+1}}}$; $G_{2i+1} = \frac{i!}{2\alpha^{i+1}}$ para $i = 1, 2, 3, \ldots$

Temos

$$\langle x^2 \rangle = 2A[G_2 + \mu^2 G_0] = \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}}\left[\frac{1}{2^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} + \frac{\mu^2}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right] = \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}}\left[\frac{1}{2^2}\sqrt{(2\sigma^2)^3\pi} + \frac{\mu^2}{2}\sqrt{2\sigma^2\pi}\right]$$

$$\boxed{\langle x^2 \rangle = \sigma^2 + \mu^2 = \sigma^2 + \langle x \rangle^2}$$

* **Valor mais provável,** x_{mp}: é obtido achando o máximo da distribuição de probabilidade, ou seja, derivando e igualando a zero.

$$\left[\frac{dP(x)}{dx}\right]_{x=x_{mp}} = 0$$

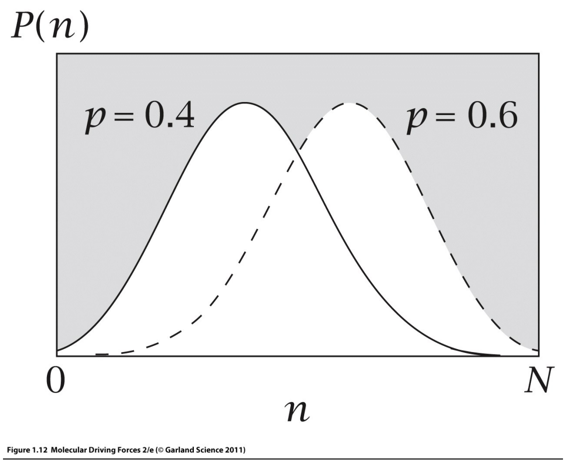
Exemplo para distribuição de probabilidade gaussiana:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \;\Rightarrow\; \frac{dP(x)}{dx} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\left[\frac{-2(x-\mu)}{2\sigma^2} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\right] \;\Rightarrow\; x_{mp} = \mu$$

* **Integração gráfica de uma distribuição qualquer, $f(x)$:** é possível fazer uma discretização da função contínua, escolhendo um valor inicial (x_o) e final (x_f) e um intervalo (Δx). Construir uma tabela com os valores: x_o e $f(x_o)$, $x_1 = x_o + \Delta x$ e $f(x_1)$, $x_2 = x_o + 2\Delta x$ e $f(x_2)$, $x_3 = x_o + 3\Delta x$ e $f(x_3), \cdots, x_f$ e $f(x_f)$. Daí, as propriedades médias podem ser calculadas como: $\langle x\rangle = \sum_i x_i f(x_i)\Delta x$, $\langle x^2\rangle = \sum_i x_i^2 f(x_i)\Delta x$, $\langle g(x)\rangle = \sum_i g(x_i) f(x_i)\Delta x$, etc. Para buscar o valor mais provável de x (x_{mp}), ver onde o $f(x_i)\Delta x$ é máximo. Para buscar o valor de x para g_{mp} ver onde $g(x_i)f(x_i)\Delta x$ é máximo.

Outras distribuições importantes na Física:

* **Distribuição Binomial:** é uma distribuição de probabilidade que descreve a probabilidade de obter n eventos iguais em N tentativas independentes que possuem apenas duas respostas uma com probabilidade p e a outra com probabilidade q= 1–p.
$P(n) = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right) p^n(1-p)^{N-n}$
<u>Exemplo de sistemas:</u> moeda com cara ou coroa, equipamento ligado ou desligado, pergunta com sim ou não, spin de +1/2 ou -1/2, etc.
Esta distribuição apresenta um valor médio $\langle n\rangle$ = Np, desvio padrão $\sigma = \sqrt{np(1-p)}$ e só será uma distribuição simétrica quando p = q = 0,5.



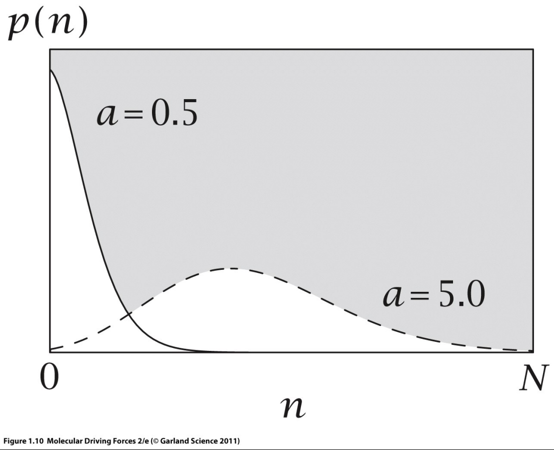
Distribuição Binomial

* **Distribuição de Poisson:** é uma distribuição de probabilidade que descreve a probabilidade de obter n eventos raros iguais em N tentativas independentes ou num intervalo de tempo, t. Neste caso um evento raro significa que p << 1, ou seja, a probabilidade de ocorrer o evento é muito pequena e na maior parte do tempo o evento não ocorre. Assim, define-se uma grandeza λ tal que $\langle n \rangle = Np = \lambda t$.

$P(n) = \left(\frac{a^n e^{-a}}{n!}\right)$, onde $a = \lambda t$ para os fenômenos com dependência temporal, mas pode ser apenas um parâmetro da distribuição em sistemas sem dependência temporal.

Exemplo de sistemas com dependência temporal: decaimento radioativo, meteoros que caem na superfície terrestre, etc.

Exemplo de sistemas sem dependência temporal: quantidades de moléculas de corantes que adsorvem em superfície de nanopartículas, tamanhos de nanopartículas coloidias, etc



Distribuição de Poisson

* **Distribuição Lorentziana:** também conhecida como Cauchy é uma distribuição de probabilidade semelhante a distribuição gaussiana, só que com caimento mais rápido. Esta distribuição é muito usada em espectroscopia para deconvoluir ou convoluir bandas.

$P(x) = \frac{1}{\pi}\frac{a}{(x-\langle x \rangle)^2 + a^2}$, onde a é a largura da distribuição a meia altura.

Exemplo de espectros: espectro vibracional (infravermelho, IR), espectro eletrônico (Ultravioleta-visível, UV-vis), etc.

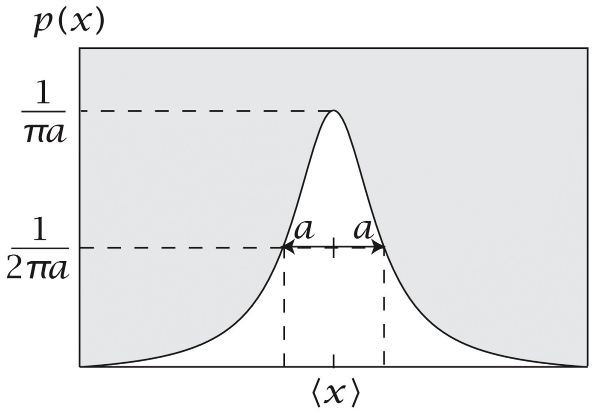


Figure 1.15 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

Distribuição Lorentziana