UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE MATEMÁTICA
BACHARELADO EM MATEMÁTICA

JEFFERSON DA ROCHA SILVA

Adsorção sequencial e aleatória para a deposição de dímeros em uma cadeia linear

Maceió

2024

JEFFERSON DA ROCHA SILVA

Adsorção sequencial e aleatória para a deposição de dímeros em uma cadeia linear

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Instituto de Matemática da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em matemática.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Carlos dos Santos

Maceió

2024

Catalogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586a Silva, Jefferson da Rocha.
Adsorção sequencial e aleatória para a deposição de dímeros em uma cadeia linear / Jefferson da Rocha Silva. - 2024.
63 f. : il.

Orientador: Diogo Carlos dos Santos.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Matemática : Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Matemática. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 57-58.
Apêndices: f. 59-63.

1. Adsorção sequencial aleatória. 2. Dímeros - Densidade. 3. Equações diferenciais estocásticas. I. Título.

CDU: 514.7

JEFFERSON DA ROCHA SILVA

Adsorção sequencial e aleatória para a deposição de dímeros em uma cadeia linear.

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de Bacharel em matemática, pela Universidade Federal de Alagoas.

Orientador: Diogo Carlos dos Santos

Data de aprovação: 26 / 07 / 24

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Diogo Carlos dos Santos - UFAL

_____

Prof. Dr. Davi dos Santos Lima - UFAL

_____

Prof. Dr. Alan Anderson da Silva Pereira - UFAL

_____

Prof. Dr. Madras Viswanathan Gandhi Mohan - UFRN

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor acima de tudo. "Nele o meu coração confia, e dele recebo ajuda."

Dedico minha graduação em matemática ao meu pai, José Florêncio da Silva. Foi com o suor e o sangue dele que cheguei até aqui, em cada tijolo que ele ergueu e cada saco de cimento que abriu. Agradeço por todas as vezes que ele passou fome para que eu pudesse sonhar.

Agradeço ao trabalho do professor José Lucyan pela grande ajuda durante a minha entrada na UFAL. Como professor substituto e durante uma greve, ele ajudou alunos de vários cursos por meses sem obrigação oficial, resolvendo provas passadas de Cálculo 1. O seu esforço permitiu o nosso crescimento.

Agradeço a toda a minha família, especialmente à minha querida esposa e aos meus pais, por todo o carinho e apoio. Agradeço também aos meus irmãos, tanto os de sangue quanto os de coração. Aos meus irmãos de luta, destaco: Jennifer Na. da Si Rotandaro de O., Gleydson S. da Si., Victor Fe. de Ar. S., Helton Fe. Al. Md., Isadora (Isa), o Soldado Airton, Célio V., Wallace Baker, seu Miguel, Messias o escolhido, Carlos Antunis, Eduardo Na. da Si., Wagner, Ivan Aarão, José Grimário, Gabriel Au. Lyra Po., Maxmilian Ba. de Si e Monique Pa. (Casal MM), Mariana Bi e Ísaias, Leonardo Cl., Rogério, Alan Fr., José Neto, Diogo Ca. dos S., Hegel Marinho, e Lucas=$\{$Lu. Mateus Fe., Lu. Hiroshi Na.,$\cdot\}$. Há ainda uma quantidade enumerável de apóstolos nos conjuntos de Mateus's e Pedros's e, além destes, há muitos mais, mas "acho que vou parar por aqui".

Agradeço aos professores que tiveram um papel fundamental na minha formação: Márcio (MC), Elaine C., Davi L., Alan A., Juliana T., Rafael L., Amauri B., Adriano A., L. Guilhermon, Renan M., J. Carlos, Marcos R., C. Tiarlos, Isnaldo I., Viviane O., Chico Potiguar, Abraão M. e, claro, Diogo C. dos Santos, meu orientador. Agradeço a todos por suas aulas incríveis, pelo apoio em minha entrada no curso, nos processos de dispensa e, principalmente, por serem amigos quando uma boa conversa era tudo o que eu precisava.

Agradeço profundamente ao meu grande orientador e amigo, Diogo Carlos dos Santos. Entre todas as qualidades que eu poderia desejar em um orientador, Diogo se destaca por maximizá-las todas. obrigado por adsorver a sua presença à minha vida.

Acima de todos os meus agradecimentos, dedico este trabalho ao meu amigo Helton Ferreira Albuquerque Medeiros. Ele era o melhor em tudo o que amava. Adorava falar sobre mecânica, boa comida preparada pela sua co-pilota, hábitos alimentares, sobre o ósseo produtivo, suas viagens e a cultura local que adquiria em cada uma delas. E sempre tinha uma justificativa para seus famosos "depende". O mais impressionante não era só quando um de nós dizia "vamos ali"e começávamos nossas conversas aleatórias, mas também o fato do outro sempre aceitar. Ao nosso irmão Helton, com H, o amigo que faz falta.

RESUMO

Este trabalho tem como interesse o estudo da adsorção de dímeros em uma rede linear. Nossa análise tem como principal objetivo mapear a densidade de dímeros na cadeia em função do tempo sob deposição aleatória dos mesmos. Em especial, quando o número de sítios passa a ser infinito, nossa percepção natural do que constitui densidade precisa ser atualizada, e a teoria ergódica passa a ser requisitada. Uma metodologia tradicional é tratar o problema fazendo uso da equação mestra, uma vez que o sistema é markoviano, mas propomos uma solução alternativa. Em certo aspecto, este problema da adsorção na rede linear é um problema antigo, que possui solução bem estabelecida na literatura, mas nos últimos anos têm surgido soluções para o problema sem o uso de equações diferenciais, uma das quais abordaremos, que podem ser úteis para sistemas mais complexos e para melhor compreensão de processos de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção Sequencial Aleatória, Densidade de dímeros, Processos estocásticos.

ABSTRACT

This work focuses on the study of dimer adsorption on a linear lattice. Our main objective is to map the dimer density along the chain over time under random deposition. Notably, when the number of sites becomes infinite, our natural perception of density needs to be updated, and ergodic theory becomes necessary. A more orthodox approach is to tackle the problem using the master equation, given that the system is Markovian; however, we propose an alternative solution. In certain aspects, this problem of adsorption on a linear lattice is a longstanding one, with well-established solutions in the literature. Nonetheless, recent years have seen the emergence of solutions that do not rely on differential equations. We will explore one of these solutions, which can be useful for more complex systems and provide a better understanding of adsorption processes.

Keywords: Random Sequential Adsorption, Dimers density, Stochastic processes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 13
2.1 Paul J. Flory em 1939 13
2.2 Espaço de probabilidade 16
2.2.1 Axiomas de Kolmogorov 17
2.2.2 Probabilidade condicional 19
2.3 Variáveis aleatórias 21
2.3.1 distribuição de probabilidade 21
2.3.2 Esperança de variáveis aleatórias 26
2.4 Cadeias de Markov 30
2.4.1 matriz estocástica 31
2.4.2 Equação mestra 32

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 33
3.1 Solução 1 - Ocupação de dímeros em cadeias finitas 35
3.2 Solução 2 - Ocupação de dímeros com variáveis uniformes independentes 42
3.3 Solução numérica 47
3.3.1 Simulação 47
3.4 Solução 3 - Ocupação de k-meros 51

4 CONCLUSÕES 55

REFERÊNCIAS 57

APÊNDICE A – ERGODICIDADE 59

1 INTRODUÇÃO

A probabilidade emerge principalmente de sistemas fora do nosso controle ou, pelo menos, de sistemas com informações incompletas. Embora o lançamento de um dado seja geralmente considerado um fenômeno aleatório, compreendemos que, em princípio, as leis de Newton aplicadas à balística do dado poderiam determinar seu estado a cada segundo de seu movimento. A análise da frequência relativa de possíveis resultados deste dado oferece alguma indicação do seu estado final sem a necessidade de conhecer a disposição de um conjunto enorme de condições de contorno para buscar a exatidão na mecânica.

Em particular, estamos interessados em descobrir a densidade de dímeros em uma cadeia linear quando estes são depositadas aleatoriamente, esse processo é conhecido na literatura como adsorção sequencial aleatória ou RSA da sigla inglesa de Random Sequential Adsorption. Esse é um processo estocástico onde partículas são fixadas aleatoriamente e sequencialmente sem sobreposição em uma superfície até que não haja mais espaço suficiente para acomodar novas partículas.

O primeiro trabalho analítico significativo sobre RSA é geralmente atribuído a Paul J. Flory. Em 1939, Flory publicou um artigo intitulado *"Intramolecular Reaction Between Neighboring Substituents of Vinyl Polymers"* [1], onde ele introduziu a análise de processos de adsorção sequencial no contexto da polimerização. Embora o foco principal do trabalho de Flory fosse a química de polímeros, suas ideias sobre a adsorção e ocupação sequencial de sítios levaram ao desenvolvimento posterior de modelos de RSA.

Apesar de nossa escolha por uma cadeia linear e por "partículas pequenas", como dímeros, compreendemos que já existe o estudo de cadeias em dimensão mais altas [2–6], ou com geometrias mais complexas [7, 8], ou ainda com polímeros sendo o tipo de partículas depositadas [9–11], mas decidimos listar as formas de solucionar o problema base por meios formais para possíveis extensões.

Inicialmente, na fundamentação teórica, abordamos as bases matemáticas associadas à probabilidade, as quais são essenciais para a segunda parte do trabalho, que é o foco principal do nosso estudo. Nessa, apresentamos duas soluções para o problema central, seguido de uma discussão da segunda solução do ponto de vista numérico. Em seguida, exploramos uma extensão do modelo que considera partículas de tamanho maior, embora com considerações mais informais, visando novos estudos. Após a análise e discussão, o último capítulo será dedicado às conclusões e perspectivas deste trabalho.

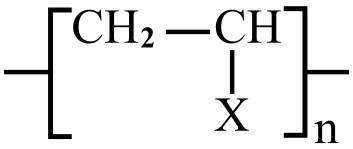
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo é destinado a construir a base para o estudo de modelos de deposição aleatória. Iniciamos apresentando os estudos precursores do tema desse trabalho e definimos conceitos básicos de probabilidade e de distribuições de probabilidade. Em seguida, analisamos o que vem a ser uma cadeia de Markov, visto que o problema central é mapeado em uma cadeia deste tipo.

2.1 PAUL J. FLORY EM 1939

Em 1939, o químico estadunidense Paul J. Flory (1910-1985) publicou um trabalho onde realizou uma contagem de unidades de um polímero[1] que não reagiam com as unidades vizinhas da mesma molécula. Em termos práticos, Flory trabalhou com cadeias vinílicas, isto é, polímeros da forma $CH_2 - CHX$, como podemos ver na figura 1, onde X é um radical chamado de substituinte, que modifica a nomenclatura do composto. Exemplos de polímeros vinílicos são o polietileno, quando X é o próprio hidrogênio, ou o policloreto de vinila também conhecido como PVC, quando X é o cloro.

Figura 1 – Polímeros vinílicos.

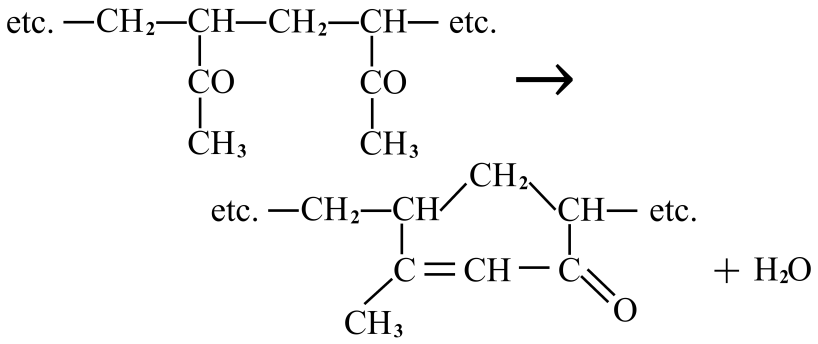


Fonte: Autor

Os substituintes podem ser estruturas moleculares grandes, o que contribui com a probabilidade de interação de substituíntes vizinhos, ocasionando ciclos na cadeia maior. um exemplo que ilustra bem esse fato está apresentado na figura a seguir.

[1] as unidades de um polímero são chamadas monômeros

Figura 2 – Interação entre substituíntes vizinhos.



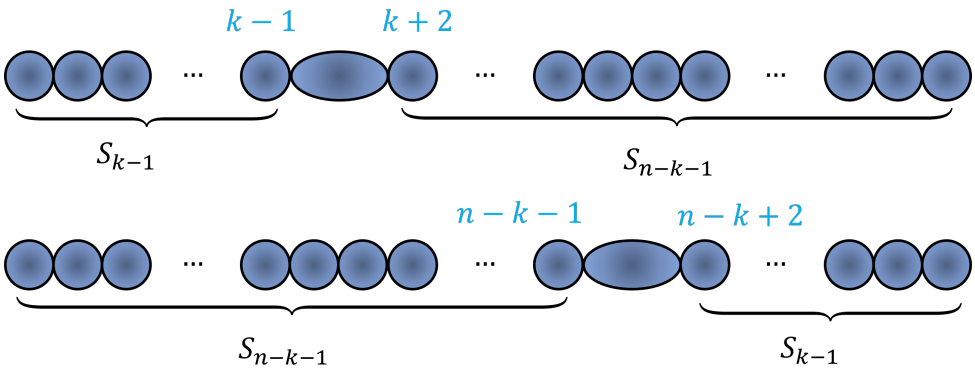
Fonte: Autor

Em seu artigo, Flory disse:

> "... Se for assumido que a probabilidade de reação de cada par adjacente de substituintes não reagidos é a mesma e independente do status dos substituintes vizinhos, a fração dos X's que se tornam isolados e, portanto, permanecem não reagidos no término da reação, pode ser calculada da seguinte maneira...".

Para contar o número de substituíntes que não reagem, considere um grupo de moléculas de um dado polímero, cada um contendo n unidades estruturais e n substituíntes. O número médio de X's não reagidos por molécula no final da reação será denominado S_n. Claramente, $S_1 = 1$ e $S_2 = 0$. Para o cálculo de um S_n com n arbitrário, construímos uma recorrência somando o número médio de substituíntes de cada configuração possível assumindo como eventos equiprováveis a ocorrência de cada par de vizinhos de substituíntes formar um cíclo. Note que existem $n-1$ pares de monômeros vizinhos possíveis na cadeia e, portanto cada configuração ocorre com probabilidade de $1/(n-1)$. Além disso, o possível ciclo formado com os monômeros k e $k+1$ computa a contribuição $S_{k-1} + S_{n-k-1}$ e, simetricamente, o possível ciclo $n-k$, $n-k+1$ contribui com a mesma soma, para simplificar podemos observar a figura 3.

Figura 3 – Configurações simétricas de formação de ciclos.



Fonte: Autor

Nesta descrição, k varia de 2 a $n-1$ e, considerando a simetria mencionada, a quantidade S_n pode ser escrita por uma média aritmética

$$\begin{aligned} S_n &= \frac{1}{n-1}\sum_{k=2}^{n-1}[S_{k-1}+S_{n-k-1}] \\ &= \frac{2}{n-1}\sum_{k=1}^{n-2} S_k \end{aligned} \tag{2.1}$$

Por puro deleite intelectual, apresentaremos os passos algébricos originais presentes no artigo do Flory para explicitar S_n. Inicialmente definimos uma quantidade Δ_n pela diferença de S_n's de índices consecutivos,

$$\Delta_n = S_n - S_{n-1}. \tag{2.2}$$

Observe que é natural o surgimento da relação a seguir

$$(n-1)S_n - (n-2)S_{n-1} = 2S_{n-2}. \tag{2.3}$$

Podemos reagrupar os termos da equação inserindo a definição de Δ_n

$$\begin{aligned} (n-1)\Delta_n &= 2S_{n-2} - S_{n-1} \\ &= -\Delta_{n-1} + S_{n-2}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Obtemos uma segunda expressão tomando $n \to n-1$

$$(n-2)\Delta_{n-1} = -\Delta_{n-2} + S_{n-3}. \tag{2.5}$$

Subtraímos as duas últimas equações e obtemos uma relação que não envolve mais S_n's

$$\begin{aligned} (n-1)\Delta_n - (n-2)\Delta_{n-1} &= -(\Delta_{n-1} - \Delta_{n-2}) + \Delta_{n-2} \\ (n-1)(\Delta_n - \Delta_{n-1}) &= -2(\Delta_{n-1} - \Delta_{n-2}) \\ \Delta_n - \Delta_{n-1} &= -\frac{2}{n-1}(\Delta_{n-1} - \Delta_{n-2}). \end{aligned} \tag{2.6}$$

Podemos induzir a escrita de $\Delta_n - \Delta_{n-1}$ em termo de $\Delta_3 - \Delta_2 = S_3 - 2S_2 + S_1 = 2$, basta tomar $n-3$ etapas da recorrência que obtemos.

$$\Delta_n - \Delta_{n-1} = -\frac{(-2)^{n-1}}{(n-1)!} \tag{2.7}$$

Assim, a quantidade auxiliar Δ_n pode ser explicitada

$$\Delta_n = 1 - \frac{2}{1!} + \frac{4}{2!} - \frac{8}{3!} + \cdots + \frac{(-2)^{n-1}}{(n-1)!}. \tag{2.8}$$

Por fim, recuperamos o valor de $S_n = S_{n-1} + \Delta_n$

$$S_n = n - 2(n-1) + 4\frac{n-2}{2!} - 8\frac{n-3}{3!} + \cdots + (-2)^{n-1}\frac{1}{(n-1)!}. \tag{2.9}$$

A expressão final para S_n não parece retornar um dado palpável. No entanto, como as cadeias poliméricas são suficientemente grandes para fins práticos, podemos descobrir a porção média de monômeros sem ciclos tomando o limite da razão S_n/n. Podemos verificar também que Δ_n/n retorna o mesmo limite

$$\frac{S_n}{n} \to \frac{1}{e^2} \approx 0.1353. \tag{2.10}$$

Logo, apenas cerca de 13.53% dos monômeros não formam ciclos.

Apesar de possuir resultados iguais ao trabalho do Flory, estamos interessados em outro problema. No qual partículas são depositadas em uma superfície e se alojam em posições permitidas a qual chamamos de sítios. Quando uma partícula é aderida ao sistema dizemos que a mesma foi adsorvida. Em especial as partículas alvo de nosso estudo são chamadas de dímeros, pois ocupam dois sítios vizinhos, se estas ocupassem k posições vizinhas, seriam nomeadas de $k-meros$, onde $k=1$ são monômeros. Fica claro com essa definição que k discrimina o tamanho da partícula.

Observe que S_n/n para os ciclos dos polímeros vinílicos, coincide com o número de sítios vazios da rede com deposição de dímeros. Este trabalho dedica-se, exclusivamente, em análise a densidade de uma cadeia linear quando esta sofre deposição sequencial e aleatória de dímeros. Iniciamos a discussão das bases teóricas da probabilidade para analisar formalmente o problema proposto.

2.2 ESPAÇO DE PROBABILIDADE

A probabilidade é a "doutrina das chances", na qual determinamos as prováveis frequências relativas para a ocorrência de um fenômeno em meio a um universo de eventos possíveis. Esses eventos são construídos a partir de subconjuntos de um conjunto nomeado de espaço amostral, comumente representado pela letra grega Ω, e os eventos são escalados para compor um novo conjunto nomeado $\sigma-$álgebra,

Definição 2.2.1 *$\mathscr{F}$ é dita uma $\sigma-$álgebra de um conjunto Ω, se $\mathscr{F} \subset 2^{\Omega}$ cumpre:*

I. $\emptyset \in \mathscr{F}$,

II. $A \in \mathscr{F} \Rightarrow A^c \in \mathscr{F}$,

III. $\{A_n\}_{n=1}^{\infty} \in \mathscr{F} \Rightarrow \cup_{n=1}^{\infty} A_n \in \mathscr{F}$.

A segunda condição presente na definição de uma σ-álgebra é necessária para permitir a medida da probabilidade de eventos complementares, combinada com a primeira condição, essa exige a presença simultânea dos eventos certo (Ω) e impossível ($\emptyset$). A última condição permite

a construção de novos eventos usando uma quantidade enumerável de passos, combinada com a segunda garantem que, pela lei de De Morgan, $\cap_n A_n = (\cup_n A^c)^c \Rightarrow \cap_n A_n \in \mathscr{F}$, isto é, $\mathscr{F}$ é fechada tanto para uniões quanto para intersecções enumeráveis[2].

Uma opção de $\sigma-$álgebra é o próprio conjunto das partes[3] ($2^{\mathbb{R}}$), onde não há restrições para a construção de eventos, porém, podemos gerar inconsistências na teoria devido construção de conjuntos patológicos como o conjunto de Vitali [12, 13] ou paradoxos como o paradoxo de Banach–Tarski [14, 15].

O tratamento formal da probabilidade é estruturado em torno de uma tríade de objetos: um conjunto ao qual podemos derivar os eventos, o conjunto Ω já mencionado, uma σ-álgebra $\mathscr{F}$ sobre Ω, ao qual destacamos os possíveis eventos coletados de 2^{Ω}, e uma função $(\mathbb{P})$ que atribui o peso relativo de um evento em relação à Ω. Desta forma, $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$ é dito um espaço de probabilidade, onde são satisfeitos um conjunto de axiomas, os axiomas de Kolmogorov.

2.2.1 AXIOMAS DE KOLMOGOROV

Andrey Kolmogorov (1903-1987) foi um matemático russo/soviético que publicou em 1933 um livro entitulado *"Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung"* (Fundamentos da Teoria da Probabilidade), no qual apresentou um conjunto de axiomas que compõe exigências para que uma função possa ser considerada uma medida de probabilidade.

Definição 2.2.2 *Seja $\mathscr{F}$ uma σ-álgebra do conjunto Ω, uma função $\mathbb{P} : \mathscr{F} \to \mathbb{R}$ é dita uma probabilidade se cumprir as seguintes condições:*

I. $\mathbb{P}(A) \geq 0 \; \forall \, A \in \mathscr{F}$,

II. $\mathbb{P}(\Omega) = 1$,

III. $\mathbb{P}\left(\cup_{n=1}^{\infty} A_n\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbb{P}(A_n)$ *se* $A_j \cap A_k = \emptyset$ *quando* $j \neq k$.

Em especial, sua obra construiu os axiomas por meio de uma escrita ligeiramente diferente desta [16]. Através dos axiomas podemos construir um conjunto de propriedades para a medida de probabilidade, tais como os resultados presentes no teorema seguinte,

Teorema 2.2.1 *No espaço de probabilidade $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$, sejam A, B e $\{A_n\}_n$ eventos de $\mathscr{F}$. Então:*

1. $\mathbb{P}(\emptyset) = 0$,

2. $\mathbb{P}(A^c) = 1 - \mathbb{P}(A)$,

[2] Note que $A \setminus B = A \cap B^c$ o que verifica que as propriedades básicas da teoria dos conjuntos são fechadas em $\mathscr{F}$.
[3] Quando Ω é enumerável podemos tomar $\mathscr{F} = 2^{\Omega}$.

3. $A \subset B \Rightarrow \mathbb{P}(B \setminus A) = \mathbb{P}(B) - \mathbb{P}(A) \Rightarrow \mathbb{P}(A) \leq \mathbb{P}(B)$,

4. $0 \leq \mathbb{P}(A) \leq 1$,

5. $\mathbb{P}(A \cup B) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(B) - \mathbb{P}(A \cap B)$,

6. $\mathbb{P}\left(\cup_{n=1}^{\infty} A_n\right) \leq \sum_{n=1}^{\infty} \mathbb{P}(A_n)$.

Prova 2.2.1 *Usando os axiomas I, II e III de Kolmogorov,*

(1) pode ser verificado tomando $A_n = \emptyset \; \forall n \in \mathbb{N}$ *no axioma III, temos* $\mathbb{P}(\emptyset) = \mathbb{P}(\cup_{n>0}\emptyset) = \sum_{n>0}\mathbb{P}(\emptyset) \Rightarrow \sum_{n>1}\mathbb{P}(\emptyset) = 0 \Rightarrow \mathbb{P}(\cup_{n>1}\emptyset) = 0$ *e, portanto,* $\mathbb{P}(\emptyset) = 0$.

(2) Sendo $A_1 = A$, $A_2 = C$ *e* $A_n = \emptyset \; \forall n \geq 2$, *sendo* $A \cap C = \emptyset$, *no axioma III, obtemos* $\mathbb{P}(A \cup C) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(C)$. *Tomando* $C = A^c$ *temos* $A \cup A^c = \Omega \Rightarrow \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(A^c) = \mathbb{P}(\Omega)$, *usando o axioma II, concluímos* $\mathbb{P}(A^c) = 1 - \mathbb{P}(A)$.

(3) verificando o axioma III para um número finito de eventos[4] *e sendo* $A \subset B$, *temos* $(B \setminus A) \cap A = \emptyset$ *e* $(B \setminus A) \cup A = B$ *resultando em* $\mathbb{P}(B) = \mathbb{P}(B \setminus A) + \mathbb{P}(A)$, *o que verifica* $\mathbb{P}(B \setminus A) = \mathbb{P}(B) - \mathbb{P}(A)$ *e, consequentemente, pelo axioma I,* $\mathbb{P}(B) \geq \mathbb{P}(A)$.

(4) $\emptyset \subset A \subset \Omega$ *e a monotonicidade de* $\mathbb{P}$, *verificada na propriedade (3), combinadas garantem* $\mathbb{P}(A) \in [\mathbb{P}(\emptyset), \mathbb{P}(\Omega)] = [0,1]$.

(5) Dada a decomposição $A \cup B = (A \setminus (A \cap B)) \cup (B \setminus (A \cap B)) \cup (A \cap B)$, *onde os três conjuntos são claramente disjuntos e pela propriedade (3),* $\mathbb{P}(A \setminus (A \cap B)) = \mathbb{P}(A) - \mathbb{P}(A \cap B)$ *e* $\mathbb{P}(B \setminus (A \cap B)) = \mathbb{P}(B) - \mathbb{P}(A \cap B)$, *agrupando as informações coletadas obtemos* $\mathbb{P}(A \cup B) = \mathbb{P}(A \setminus (A \cap B)) + \mathbb{P}(B \setminus (A \cap B)) + \mathbb{P}(A \cap B) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(B) - \mathbb{P}(A \cap B)$.

(6) Sejam $B_1 = A_1$ *e* $B_n = A_n \setminus \cup_{k=1}^{n-1} B_k \; \forall n > 1$, *por construção,* $\cup_{n=1}^{\infty} A_n = \cup_{n=1}^{\infty} B_n$ *e* $B_m \cap B_n = \emptyset$ *se* $m \neq n$ *e observamos que* $B_m \subset A_m \; \forall m > 0$, *então* $\mathbb{P}(B_m) \leq \mathbb{P}(A_m)$. *Logo* $\mathbb{P}\left(\cup_{n=1}^{\infty} A_n\right) = \mathbb{P}\left(\cup_{n=1}^{\infty} B_n\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbb{P}(B_n) \leq \sum_{n=1}^{\infty} \mathbb{P}(A_n)$.

Uma propriedade extra da probabilidade que será usada no capítulo 3 surge a partir de três conjuntos, X, Y e Z,

$$\mathbb{P}(X \cap Y \cap Z) = \mathbb{P}(Y) + \mathbb{P}(X^c \cap Y \cap Z^c) - \mathbb{P}(Y \cap Z^c) - \mathbb{P}(X^c \cap Y), \tag{2.11}$$

e a demonstração pode ser derivada facilmente da teoria dos conjuntos, onde consideramos a relação $X \cap Y \cap Z = Y \setminus [[(Y \cap Z^c) \cup (X^c \cap Y)] \setminus (X^c \cap Y \cap Z^c)]$ e a propriedade 3 do teorema 2.2.1.

Vale a pena enfatizar que, a probabilidade para a qual o evento A ou o evento B possam ocorrer coincide com $\mathbb{P}(A \cup B)$, já a probabilidade com a qual o evento A e o evento B possam ocorrer é dado por $\mathbb{P}(A \cap B)$. Como simplificação da notação, vamos denotar a probabilidade conjunta de ocorrência de A e B por $\mathbb{P}(A, B)$.

[4] $\mathbb{P}(\cup_{n=1}^{m} A_n) = \sum_{n=1}^{m} \mathbb{P}(A_n)$ sendo todos os $A_n's$ disjuntos dois a dois, basta tomar a mesma ideia com qual demonstramos $\mathbb{P}(A \cup C) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(C)$ na demonstração da propriedade 2.

2.2.2 PROBABILIDADE CONDICIONAL

Suponha que seja estabelecida uma medida de probabilidade, com o passar do tempo um dos eventos ocorre, possivelmente afetando a probabilidade de ocorrência dos demais eventos. Precisamos estabelecer um novo espaço de probabilidade. Para tal surge a definição de probabilidade condicional,

Definição 2.2.3 *Seja $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$ um espaço de probabilidade e $A, B \in \mathscr{F}$ eventos, definimos a probabilidade condicional de A dado B por,*

$$\mathbb{P}(A|B) = \begin{cases} \frac{\mathbb{P}(A \cap B)}{\mathbb{P}(B)} & , \mathbb{P}(B) \neq 0 \\ \mathbb{P}(A) & , \mathbb{P}(B) = 0 \end{cases} \tag{2.12}$$

A relação para $\mathbb{P}(B) \neq 0$ renormaliza a probabilidade, visto que os novos eventos só ocorrem mediante a ocorrência do evento B. Enquanto a parte em que $\mathbb{P}(B) = 0$ ignora o evento B, já que o mesmo ocorre com probabilidade nula.

Facilmente pode ser verificado que, a probabilidade condicional é uma medida de probabilidade, isto é, satisfaz os axiomas de Kolmogorov: Os axiomas I e II são observados automaticamente pela definição, $\mathbb{P}(A|B) \geq 0$ e $\mathbb{P}(\Omega|B) = 1$. O terceiro axioma pode ser verificado ao fazer uso da teoria dos conjuntos,

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(\cup_n A_n|B) &= \mathbb{P}((\cup_n A_n) \cap B)/\mathbb{P}(B) = \mathbb{P}(\cup_n (A_n \cap B))/\mathbb{P}(B) = \sum_n \mathbb{P}(A_n \cap B)/\mathbb{P}(B) \\ &= \sum_n \mathbb{P}(A_n|B), \end{aligned}$$

onde $\{A_n\}$ foram assumidos disjuntos em conformidade com a nossa finalidade.

Até o final desta seção enunciaremos e demonstraremos três resultados importantes relacionados a probabilidade condicional: a Regra do Produto que fatora a probabilidade conjunta de uma sequência finita de conjuntos usando a probabilidade condicional, a Lei da Probabilidade Total que parcela a medida de um evento usando uma partição do mesmo, e a Fórmula de Bayes que vincula as probabilidade individuais de dois eventos considerando que o segundo acorreu.

Teorema 2.2.2 *(Regra do Produto) Para um conjunto de eventos $A_1, \ldots, A_n$ vale que*

$$\mathbb{P}(\{A_i\}_{i=1}^n) = \mathbb{P}(A_1) \prod_{i=2}^n \mathbb{P}\left(A_i | \{A_j\}_{j=1}^{i-1}\right).$$

Prova 2.2.2 *Basta usar indução sobre n. O caso $n = 2$ é a definição de probabilidade condicional. Assim, por hipótese de indução $\exists k \leq n$ onde se cumpre*

$$\mathbb{P}(A_1 \cap \cdots \cap A_k) = \mathbb{P}(A_1)\mathbb{P}(A_2|A_1) \ldots \mathbb{P}(A_k|A_1 \cap \cdots \cap A_{k-1})$$

Para $k+1$

$$\mathbb{P}(A_1 \cap \cdots \cap A_k \cap A_{k+1}) = \mathbb{P}(A_1 \cap \cdots \cap A_k)\mathbb{P}(A_{k+1}|A_1 \cap \cdots \cap A_k).$$

Usando a hipótese de indução

$$\mathbb{P}(A_1 \cap \cdots \cap A_k \cap A_{k+1}) = \mathbb{P}(A_1)\mathbb{P}(A_2|A_1)\ldots\mathbb{P}(A_k|A_1 \cap \cdots \cap A_{k-1})\mathbb{P}(A_{k+1}|A_1 \cap \cdots \cap A_k).$$

O que verifica o teorema.

Teorema 2.2.3 *(Lei da Probabilidade Total) Dado A um evento do espaço de probabilidade $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$ e sendo $\{A_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ uma partição de Ω, temos que*

$$\mathbb{P}(A) = \sum_{i=1}^{\infty} \mathbb{P}(A_i)\mathbb{P}(A|A_i).$$

Prova 2.2.3 *Como $\{A_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ é uma partição de Ω, segue que*

$$A = A \cap (\cup_{i=1}^{\infty} A_i) = \cup_{i=1}^{\infty}(A \cap A_i).$$

Os eventos de $\{A \cup A_n\}_{n\in\mathbb{N}}$ formam uma partição de A. Calculando a probabilidade de A

$$\mathbb{P}(A) = \mathbb{P}(\cup_{i=1}^{\infty}(A \cap A_i)) = \sum_{i=1}^{\infty} \mathbb{P}(A \cap A_i) = \sum_{i=1}^{\infty} \mathbb{P}(A|A_i)\mathbb{P}(A_i).$$

O que conclui a demonstração.

Um último resultado dessa seção é a chamada fórmula de Bayes.

Teorema 2.2.4 *Dados dois eventos A e B de um determinado espaço de probabilidade é verdade que*

$$\mathbb{P}(A|B) = \frac{\mathbb{P}(B|A)}{\mathbb{P}(B)}\mathbb{P}(A), \tag{2.13}$$

A fórmula de Bayes nos permite relacionar a probabilidade a priori com a posteriori. Para a verificação, basta observar que $\mathbb{P}(A \mid B)\mathbb{P}(B) = \mathbb{P}(A \cap B) = \mathbb{P}(B \mid A)\mathbb{P}(A)$.

A ideia de independência de dois eventos pode ser observada nesta última equação, se A e B são independentes, então $\mathbb{P}(A \mid B) = \mathbb{P}(A)$ e, analogamente, $\mathbb{P}(B \mid A) = \mathbb{P}(B)$. Nessas condições, temos $\mathbb{P}(A \cap B) = \mathbb{P}(A)\mathbb{P}(B)$. Assim, a probabilidade condicional, além de permitir o recálculo da probabilidade assumindo a ocorrência de um evento, também serve para verificar a independência entre eventos. Como encerramento desta seção apresentamos a definição para a independência de uma quantidade enumerável de eventos

Definição 2.2.4 *Os eventos $A_1, \ldots, A_n$ são ditos independentes quando, para qualquer $2 \leq k \leq n$, podemos escolher índices $i_1, \ldots, i_k \in \{1, 2, \ldots n\}$ onde se cumpre*

$$\mathbb{P}(\{A_{i_n}\}_{n=1}^{k}) = \prod_{n=1}^{k} \mathbb{P}(A_{i_n}) \tag{2.14}$$

2.3 VARIÁVEIS ALEATÓRIAS

Grosseiramente, uma variável aleatória (V.A.) é uma função que apresenta o elo entre a experiência e a teoria, onde formalizamos a apresentação dos eventos a serem medidos por uma probabilidade,

Definição 2.3.1 *Em um espaço de probabilidade* $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$*, uma* ***variável aleatória*** *é uma função* $X : \Omega \to \mathbb{R}$ *que tem a seguinte propriedade:*

$$\{\omega \in \Omega : X(\omega) \leq x\} \in \mathscr{F}, \text{ para todo } x \in \mathbb{R}.$$

Por simplicidade denotamos os eventos $\{\omega \in \Omega : X(\omega) \leq x\}$ *por* $\{X \leq x\}$.

A notação simplificada acima fica mais clara do ponto de vista da pré-imagem de um conjunto,

$$\{X = a\} = X^{-1}(\{a\}) \tag{2.15}$$
$$\{X \geq a\} = X^{-1}([a, +\infty)) \tag{2.16}$$
$$\{X < a\} = X^{-1}((-\infty, a)) \tag{2.17}$$
$$\{X \in A\} = X^{-1}(A). \tag{2.18}$$

Em particular, o evento 2.18 têm uma probabilidade denotada por $\mathbb{P}_X(A)$ e é chamada de distribuição da variável aleatória X, a qual será estudada na sub-seção seguinte. A qual serve meramente de exemplo para o texto geral. Apesar de haver exemplos importantes como a distribuição uniforme e exponencial, a seção a seguir só está comprometida a trazer familiaridade com o tema geral.

2.3.1 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE

Algumas experiências envolvendo probabilidade são tão comumente estudadas que existem construções algébricas para a forma de suas probabilidades, as quais nomeamos de distribuições de probabilidade.

Definição 2.3.2 *Sendo* $X : \Omega \to \mathbb{R}$ *uma variável aleatória de um determinado espaço de probabilidade* $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$*, a probabilidade* $\mathbb{P}_X(A) = \mathbb{P}(X \in A)$*, para cada* $A \subset \mathbb{R}$*, é chamada de* ***distribuição de probabilidade*** *de* X.

Iniciamos a discussão com as variáveis aleatória discretas, isto é, variáveis que apresentam a imagem sendo um conjunto discreto, as quais destacaremos a variável uniforme discreta, a de Bernoulli, a binomial, a geométrica e a de Poisson.

A primeira dessa lista é a variável de uniforme discreta. Exemplos clássicos de seu uso são: lançamentos de dados honestos com um número n qualquer de faces, ou a seleção de uma das 52 cartas de baralho, ou retiradas de bolas de uma urna as quais são enumeradas de 1 a n, entre outros exemplos.

Definição 2.3.3 *Uma variável aleatória $X : \Omega \to \{a_1, \ldots, a_n\}$ é dita **uniforme discreta**, e denotamos por $X \sim Unif\{a_1, \ldots, a_n\}$, se*

$$\mathbb{P}(X = a_i) = \frac{1}{n} \quad i = 1, \ldots, n. \tag{2.19}$$

Como o conjunto $\{a_1, \ldots, a_n\}$ sugere, usamos essa variável quando as imagens da mesma geram eventos equiprováveis.

Um segundo tipo de variável aleatória é a variável aleatória de Bernoulli, onde há apenas dois eventos possíveis.

Definição 2.3.4 *Uma variável aleatória $X : \Omega \to \{0, 1\}$ é dita ser de **Bernoulli** de parâmetro $p > 0$, denotado por $X \sim Be(p)$, se*

$$\mathbb{P}(X = 1) = p \quad e \quad \mathbb{P}(X = 0) = 1 - p \tag{2.20}$$

Essa variável aleatória é aplicada em processos de resultados binários, como "cara ou coroa"[5], "fracasso ou sucesso", "defeituoso ou sem defeito", "esquerda ou direita"[6], "igual ou diferente", entre outros. Uma função curiosa que assume exatamente esses valores binários é a chamada função indicadora de um determinado evento $A \subset \Omega$, $\mathbf{1}_A : \Omega \to \{0, 1\}$, esta função retorna 1 quando avaliada em um elemento de A e 0 em caso contrário,

$$\mathbf{1}_A(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \in A \\ 0 & \text{se } x \notin A \end{cases}. \tag{2.21}$$

Para o contexto da variável de Bernoulli, a função indicadora polariza Ω em dois grupos, os que estão presentes em A e os demais.

Na sequência, usaremos uma moeda em n lançamentos, não necessariamente honesta, para definir duas distribuições. Assim, teremos eventos binários sucessivos e independentes dentre os quais estaremos interessados em um particular. Para o primeiro uso da nossa moeda, construímos uma variável aleatória que sintetize a probabilidade de se obter exatamente k caras em n lançamentos de um moeda. Cada lançamento é independente e possui probabilidade p de ocorrer o resultado "cara"(K) e $1 - p$ o resultado "coroa"(C) e os n lançamentos são como n passos para um variável aleatória de Bernoulli, ou explicitamente $p^k(1-p)^{n-k}$. Essa expressão

[5] No caso do lançamento de uma moeda as probabilidades de retornar cara ou coroa podem ser diferentes, no caso da moeda ser honesta temos $X \sim \text{Be}(\frac{1}{2})$.

[6] Neste caso não nos referimos a opinião política e sim direções.

exprime apenas a probabilidade da configuração $K\ldots KC\ldots C$, com k letras K e $n-k$ letras C. Assim precisamos multiplicar pelo "número de anagramas dessa palavra com n letras".

Definição 2.3.5 *Uma variável aleatória $X:\Omega\to\mathbb{N}_0$ é **binomial** de parâmetros $p>0$ e $n\in\mathbb{N}$, e escrevemos $X\sim Bin(n,p)$, se para cada $k\in\mathbb{N}_0$, com $k\leq n$ é válido que*

$$\mathbb{P}(X=k)=\binom{n}{k}p^k(1-p)^{n-k}. \tag{2.22}$$

É curioso que essa variável aleatória mapeia a posição do $k-$ésimo passo do famoso problema do passeio aleatório em uma dimensão, visto que, neste caso, o caminhante só pode ir para a direita ou para a esquerda [17].

Para a próxima variável aleatória que usa a moeda como parâmetro, construímos-a através do objetivo de se obter cara apenas após algumas tentativas falhas, mais especificamente, a probabilidade de $k-1$ coroas nos primeiros lançamentos com a cara sendo o $k-$ésimo resultado da moeda. Assim, estamos exigindo $k-1$ fracassos antes do necessário primeiro sucesso.

Definição 2.3.6 *Uma variável aleatória $X:\Omega\to\mathbb{N}$ têm distribuição **Geométrica** de parâmetro $p>0$, e escrevemos $X\sim Geo(p)$, se para cada $k\in\mathbb{N}$, é válido que*

$$\mathbb{P}(X=k)=(1-p)^{k-1}p. \tag{2.23}$$

Construída através da variável binomial, a variável de Poisson[7] retorna a probabilidade de k ocorrências de um dado evento em um tempo ou região fixados, sendo conhecido o valor esperado de ocorrências desse evento, λ.

Definição 2.3.7 *Uma variável aleatória $X:\Omega\to\mathbb{N}_0$ têm distribuição de **Poisson** de parâmetro $\lambda>0$, e escrevemos $X\sim Poi(\lambda)$, se para cada $k\in\mathbb{N}_0$, é válido que*

$$\mathbb{P}(X=k)=e^{-\lambda}\frac{\lambda^k}{k!}. \tag{2.24}$$

Na teoria das probabilidades e na estatística, lidamos frequentemente com fenômenos que não podem ser descritos adequadamente por variáveis aleatórias discretas. Em muitas situações práticas, as quantidades que medimos ou observamos podem assumir qualquer valor dentro de um intervalo contínuo. Este tipo de variáveis são denominadas variáveis aleatórias contínuas. Para estas, definimos uma quantidade que nos permite avaliar a probabilidade em intervalos, uma vez que pontualmente ou até sob conjuntos enumeráveis formamos eventos de medida de probabilidade nula.

[7] $\mathrm{Poi}(\lambda)=\lim_n \mathrm{Bin}(n,\frac{\lambda}{n})$

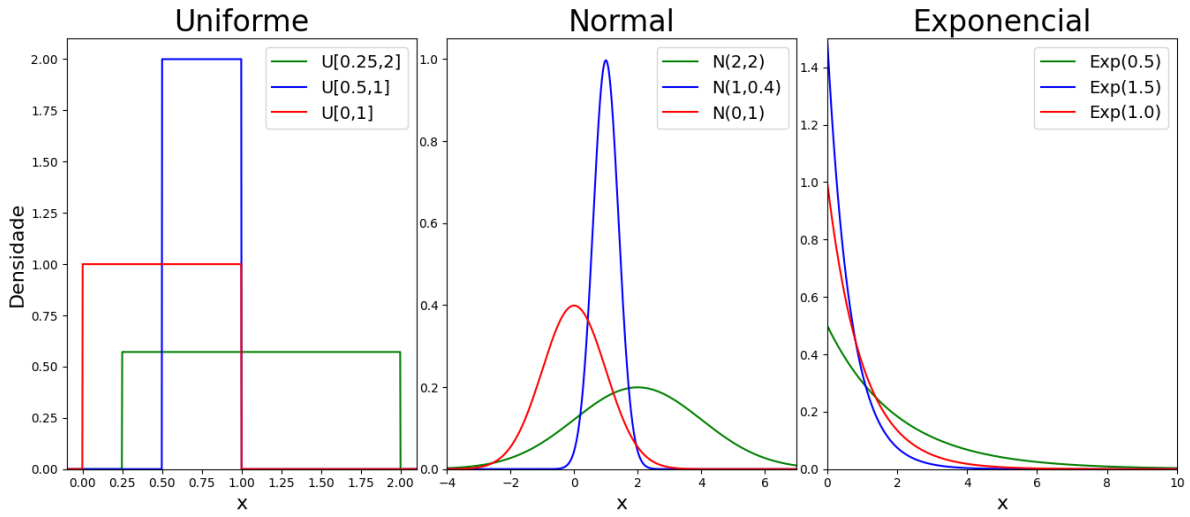
Definição 2.3.8 *Seja $f_X : \mathbb{R} \to [0,\infty)$ uma função contínua por partes. Dizemos que f_X é uma* ***função de densidade de probabilidade*** *de X se, para todo intervalo real B, é válido que*

$$\mathbb{P}(X \in B) = \int_B f_X(x)dx. \tag{2.25}$$

Onde $B = \mathbb{R} = \Omega$ retorna $\mathbb{P}(X \in B) = 1$.

Destacaremos as densidades[8] da variáveis uniforme contínua, normal, e exponencial com suas definições e observamos suas formas na figura 4. A primeira dessa lista será a variável uniforme contínua.

Figura 4 – Curvas comparativas das densidades de distribuição uniforme, normal e exponencial para diversos parâmetros.



Fonte: Autor

Definição 2.3.9 *Dizemos que a variável aleatória X tem* ***distribuição uniforme*** *no intervalo $[a,b]$, e denotamos $X \sim \mathscr{U}[a,b]$, se:*

$$f_X(x) = \frac{1}{b-a}\mathbb{1}_{[a,b]}(x), \quad x \in \mathbb{R} \tag{2.26}$$

Note que essa distribuição é constante dentro do intervalo de interesse e, portanto, qualquer intervalo contido em $[a,b]$ "pesa" diretamente proporcional ao tamanho do intervalo segundo a medida de probabilidade.

A próxima distribuição é dita normal, por vezes também chamada de distribuição gaussiana, a qual é mais densa em um dado valor μ e passa a ser menos densa a medida que nos afastamos de da redondeza de μ.

[8] Nem todas as distribuições possuem uma função densidade, mas trataremos do grupo seleto que possui.

Definição 2.3.10 *Dizemos que a variável aleatória X tem* ***distribuição normal*** *com parâmetros* $\mu \in \mathbb{R}$ *e* $\sigma^2 > 0$*, e denotamos* $X \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$*, se:*

$$f_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad x \in \mathbb{R} \tag{2.27}$$

Para conhecer características dessa v.a., precisamos entender o que são v.a. independentes. É natural pensar em variáveis aleatórias independentes, visto que apresentamos eventos aleatórios independentes, para tal considere os eventos $\{X \in A\}$ e $\{Y \in B\}$ com $A, B \subset \mathbb{R}$, se estes eventos são independentes, então X e Y são ditas independentes, ou formalmente

Definição 2.3.11 *Diz-se que duas variáveis aleatórias X e Y são independentes se, para cada dois conjuntos A e B de números reais os eventos* $\{X \in A\}$ *e* $\{Y \in B\}$ *satisfazem*

$$\mathbb{P}(X \in A, Y \in B) = \mathbb{P}(X \in A)\mathbb{P}(Y \in B) \tag{2.28}$$

O paralelo entre variáveis independentes e eventos independentes nos permite estender essa definição a um conjunto maior de variáveis, conforme descrito na definição 2.2.4, o que é fundamental para a compreensão do papel da distribuição normal. Na teoria da probabilidade, essa distribuição desempenha um papel central devido ao Teorema Central do Limite [18], o qual assegura que a média de várias amostras de uma mesma variável aleatória, ou de amostras de várias variáveis idênticas, converge para uma distribuição normal sob certas circunstâncias. Esse teorema é fundamental em diversos campos da ciência, como na descrição da distribuição das velocidades das partículas de um gás ideal em equilíbrio térmico, conhecida como distribuição de velocidades de Maxwell [17, 19]. No movimento browniano [17, 19], onde a distribuição das posições de uma partícula ao longo do tempo também segue uma distribuição normal quando consideramos a média das posições após muitos passos aleatórios. Na teoria das filas [20], o tempo de espera para o próximo evento pode ser modelado usando outro tipo de distribuição, porém, quando somamos muitos desses tempos de espera, a distribuição da soma se aproxima de uma distribuição normal. Além de numerosos exemplos na economia, na biologia e diversos outros campos de estudo, o Teorema Cental do Limite revela o protagonismo da distribuição normal e reforça a escolha para o nome da mesma.

Uma última variável que mencionaremos é a variável exponencial, a qual retorna uma densidade nula para $x < 0$, podemos dizer que não há "massa" de probabilidade para $x < 0$, e, a medida que nos distanciamos de $x = 0$ pela direita, observamos um decaimento do tipo exponencial na densidade dessa variável.

Definição 2.3.12 *Dizemos que a variável aleatória X tem* ***distribuição exponencial*** *com parâmetro* $\lambda > 0$*, e denotamos* $X \sim Exp(\lambda)$*, se:*

$$f_X(x) = \lambda e^{-\lambda x} \mathbb{1}_{\{x \geq 0\}}, \quad x \in \mathbb{R} \tag{2.29}$$

O papel da distribuição exponencial surge devido ao fato de satisfazer a relação peculiar

$$\mathbb{P}(X > t+s|X > s) = \mathbb{P}(X > t+s)/\mathbb{P}(X > s) = \mathbb{P}(X > t), \tag{2.30}$$

onde apenas a última igualdade é particular da distribuição exponencial, essa relação está associada com a ideia da perda de memória de uma v.a. e passa a ser de grande relevância na teoria das cadeias de Markov que abordaremos adiante.

Nesta subseção, focamos na definição de algumas variáveis aleatórias, embora existam muitas outras que preferimos não especificar, como a variável aleatória hipergeométrica ou as variáveis que geram as distribuições gama e beta, entre outras [18]. Na próxima subseção, abordaremos a seguinte pergunta: Qual é o centro de massa de probabilidade das imagens de uma variável aleatória? Reconhecemos que algumas imagens podem ser mais prováveis do que outras, então, onde se encontra o centro de probabilidade dessas imagens?

2.3.2 ESPERANÇA DE VARIÁVEIS ALEATÓRIAS

A discussão quanto a ideia de valor médio, expectativa ou valor esperado incia nesta seção com o conceito de Esperança, o qual estende a ideia da média ponderada.

Definição 2.3.13 *A **esperança** de uma variável aleatória X é definida com base em seu espectro, discreto ou contínuo, e, respectivamente:*

$$\mathbb{E}[X] = \sum_{a \in Im(X)} a \cdot \mathbb{P}(X = a) \tag{2.31}$$

$$\mathbb{E}[X] = \int_{\mathbb{R}} t \cdot f_X(t)dt \tag{2.32}$$

onde f_X é a densidade da variável X contínua

Para ilustrar, na tabela a seguir, listamos as variáveis aleatórias apresentadas na subseção passada bem como as suas respectivas esperanças.

Tabela 1 – Esperanças das Distribuições Clássicas de Probabilidade

Distribuição	**Esperança**
Unif$\{a_1, \ldots, a_n\}$	$\frac{a_1+\cdots+a_n}{n}$
Be(p)	p
Bin(n,p)	np
Geo(p)	$1/p$
Poi(λ)	λ
$\mathscr{U}(a,b)$	$\frac{a+b}{2}$
$\mathscr{N}(\mu,\sigma^2)$	μ
Exp(λ)	$1/\lambda$

Note que a distribuição uniforme discreta resgata a noção da média aritmética simples, a qual têm pesos probabilísticos iguais para as imagens da sua v.a.. A variável Binomial têm esperança np, visto que a mesma pode ser construída com n passos de uma v.a. de Bernoulli [18]. Uma última observação, podemos obter a esperança das v.a. contínuas listadas encontrando o valor x para o qual a sua função densidade têm sua área divida em duas partes iguais.

É interessante conhecer as técnicas algébricas usadas para se obter as esperanças listadas. Sendo assim, segue a demonstração das mesmas:

Prova 2.3.1 *Para demonstrar os resultados presentes na tabela, seguem os passos para cada distribuição:*

Distribuição Uniforme Discreta

As imagens possuem o mesmo peso, o que permite explicitar a soma das imagens de X

$$\mathbb{E}[X] = \sum_{i=1}^{n} a_i \mathbb{P}(X = a_i) = \sum_{i=1}^{n} a_i \frac{1}{n} = \frac{a_1 + \cdots + a_n}{n}$$

Distribuição de Bernoulli

Como há apenas duas imagens possíveis, temos

$$\mathbb{E}[X] = 1 \cdot \mathbb{P}(X = 1) + 0 \cdot \mathbb{P}(X = 0) = p$$

Distribuição Binomial

Para $k \geq 1$, podemos usar: $k \cdot \binom{n}{k} = \frac{n!}{(k-1)!(n-k)!} = n \cdot \binom{n-1}{k-1}$ e deslocar o índice do somatório para reescrever a soma como binômio de Newton.

$$\begin{aligned}
\mathbb{E}[X] &= \sum_{k=0}^{n} k\mathbb{P}(X = k) = \sum_{k=1}^{n} k \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \\
&= np \sum_{k=1}^{n} \binom{n-1}{k-1} p^{k-1} (1-p)^{n-k} \\
&= np \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} p^k (1-p)^{(n-1)-k} = np(p + (1-p))^{n-1} \\
&= np
\end{aligned}$$

Distribuição Geométrica

A parte do termo geral da soma que varia com seu índice pode ser escrito como uma

derivada, extraída da soma e, então, observamos uma série geométrica, cuja soma é conhecida.

$$\begin{aligned}\mathbb{E}[X] &= \sum_{k=1}^{\infty} k\mathbb{P}(X=k) = \sum_{k=0}^{\infty} k(1-p)^{k-1}p \\ &= -p\sum_{k=0}^{\infty}\frac{d}{dp}(1-p)^k = -p\frac{d}{dp}\sum_{k=0}^{\infty}(1-p)^k \\ &= -p\frac{d}{dp}\left[\frac{1}{1-(1-p)}\right] = -p\left[-\frac{1}{p^2}\right] \\ &= 1/p\end{aligned}$$

Distribuição de Poisson

A parte do termo geral da soma que varia com seu índice, com alguma álgebra básica, pode assumir a forma da expansão em série de potências da função exponencial.

$$\mathbb{E}[X] = \sum_{k=0}^{\infty} k\mathbb{P}(X=k) = \sum_{k=1}^{\infty} ke^{-\lambda}\frac{\lambda^k}{k!} = \lambda e^{-\lambda}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} = \lambda e^{-\lambda}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\lambda^k}{k!} = \lambda$$

Distribuição Uniforme contínua

Basta usar manipulações algébricas simples

$$\begin{aligned}\mathbb{E}[X] &= \int_{-\infty}^{\infty} xf_X(x)dx = \frac{1}{b-a}\int_a^b xdx = \frac{1}{b-a}\frac{b^2-a^2}{2} = \frac{(b+a)(b-a)}{2(b-a)} \\ &= \frac{b+a}{2}\end{aligned}$$

Distribuição Normal

Decompomos o integrando em duas parcelas, onde uma delas sob a mudança $y = (x-\mu)/\sqrt{2\pi\sigma^2}$ *passa a ser uma função ímpar avaliada em* $\mathbb{R}$ *e a outra é* $\mu\mathbb{P}(X \in \mathbb{R})$.

$$\begin{aligned}\mathbb{E}[X] &= \int_{-\infty}^{\infty} xf_X(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\int_{-\infty}^{\infty}[(x-\mu)+\mu]e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\int_{-\infty}^{\infty}(x-\mu)e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}dx + \mu\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}dx \\ &= \frac{2\sigma^2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}ye^{-y^2}dx + \mu\int_{-\infty}^{\infty}f_X(x)dx \\ &= \mu\end{aligned}$$

Distribuição Exponencial

Se faz necessário realizar uma integração por partes, na qual o termo de integração é nulo quando aplicado nos limites.

$$\begin{aligned}\mathbb{E}[X] &= \int_{-\infty}^{\infty} xf_X(x)dx = \int_0^{\infty} x\lambda e^{-\lambda x}dx = \left[-xe^{-\lambda x}\right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\lambda x}dx = \frac{1}{\lambda}\int_{-\infty}^{\infty} f_X(x)dx \\ &= 1/\lambda\end{aligned}$$

O que conclui nossa lista de demonstrações.

Após o cálculo das esperanças de alguma v.a., podemos nos perguntar como podemos criar novas variáveis usando algumas já conhecidas. Para tal, seja g uma função real de uma variável real, $g : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$, sendo X uma v.a. discreta, então $g(X)$ também é, e segue o resultado

$$\mathbb{E}[g(X)] = \sum_{a \in \mathrm{Im}(X)} g(a) \cdot \mathbb{P}(X = a). \tag{2.33}$$

Para verificar esse resultado basta fazer uma resoma, ao decompor a probabilidade dos eventos em $\{g(X) = b : b \in \mathrm{Im}(g(X))\}$ como soma das probabilidades de eventos em $\{X = a : a \in \mathrm{Im}(X)\}$

$$\mathbb{E}[g(X)] = \sum_b b \cdot \mathbb{P}(g(X) = b) = \sum_b \sum_{a \in g^{-1}(\{b\})} b \cdot \mathbb{P}(X = a) = \sum_a g(a) \cdot \mathbb{P}(X = a).$$

A discussão sobre a esperança de variáveis aleatórias é vasta e repleta de resultados importantes para a teoria. Para evitar nos alongarmos demais e desviar o foco deste trabalho, encerraremos aqui a discussão sobre variáveis aleatórias. Vale ressaltar que existem várias notações usuais para a esperança de X, como $\bar{X}$ e $\langle X \rangle$. Utilizaremos esta última no próximo capítulo, em conformidade com a notação adotada na referência [21].

2.4 CADEIAS DE MARKOV

Uma variável aleatória que varia com o tempo é nomeada de variável estocástica. Inicialmente consideramos que os estados dessa variável possam sofrer mudanças apenas em intervalos de tempos iguais de forma que o tempo possa ser discretizado. Naturalmente, a probabilidade de uma variável x_t assumir seus ℓ's primeiros valores é dada pela probabilidade conjunta $p_\ell(n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell)$, isto é, a probabilidade de x_t em $t = 0$ retornar n_0, em $t = 1$ retornar n_1, em $t = 2$ retornar n_2, e assim sucessivamente até o instante ℓ.

Em especial, desejamos obter a probabilidade de x_t assumir o valor $n_{\ell+1}$ no tempo $t = \ell + 1$ dada a sequência de passos anteriores ou, algebricamente, $p_{\ell+1}(n_{\ell+1}|n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell)$. Para o caso particular de uma variável aleatória em que o passo seguinte depende apenas do passo atual temos o chamado processo markoviano,

$$p_{\ell+1}(n_{\ell+1}|n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell) = p_{\ell+1}(n_{\ell+1}|n_\ell). \tag{2.34}$$

Comumente é dito que um processo markoviano é um processo sem memória ou até que têm memória de uma etapa, o que enfatiza sua fraca dependência com passos anteriores. Esse conceito é fundamental em diversas áreas, como em sistemas de filas, previsão meteorológica, finanças, entre outros. Por exemplo, na previsão do tempo, um modelo Markoviano pode prever o clima de amanhã com base nas condições atuais, sem depender do histórico climático anterior. Em finanças, o movimento dos preços das ações pode ser modelado como um processo Markoviano, onde o próximo preço depende apenas do preço atual. No entanto, é essencial avaliar cuidadosamente a adequação do modelo às características específicas dos dados e dos fenômenos em estudo. Em situações onde há forte dependência do histórico, modelos mais complexos que capturam essa dependência podem ser necessários para obter previsões mais precisas.

Usando a regra do produto podemos expressar a probabilidade conjunta de uma variável x_t assumir a sequência de passos $n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell$ até o tempo $t = \ell$,

$$p_\ell(n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell) = p_0(n_0)p_1(n_1|n_0)p_2(n_2|n_1)\ldots p_\ell(n_\ell|n_{\ell-1}), \tag{2.35}$$

Para avaliar a probabilidade da variável x_t retornar n_ℓ no tempo $t = \ell$, precisamos somar as probabilidades conjuntas $p_\ell(n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell)$ sobre todas as combinações possíveis de $n_0, n_1, n_2, \ldots, n_{\ell-1}$,

$$\begin{aligned}
\mathbb{P}_\ell(n_\ell) &= \sum_{n_{\ell-1}} \cdots \sum_{n_2}\sum_{n_1}\sum_{n_0} p_\ell(n_0, n_1, n_2, \ldots, n_\ell) \\
&= \sum_{n_{\ell-1}} \cdots \sum_{n_2}\sum_{n_1}\sum_{n_0} p_0(n_0)p_1(n_1|n_0)p_2(n_2|n_1)\ldots p_\ell(n_\ell|n_{\ell-1}) \\
&= \sum_{n_{\ell-1}} \mathbb{P}_{\ell-1}(n_{\ell-1})p_\ell(n_\ell|n_{\ell-1}).
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Os elementos $p_\ell(n_\ell|n_{\ell-1})$ são interpretados como sendo as probabilidades de transição dos estados da forma $n_{\ell-1}$ para os estados n_ℓ, mudaremos a notação desses elementos para $T(n_\ell, n_{\ell-1})$,

$$\mathbb{P}_\ell(n_\ell) = \sum_{n_{\ell-1}} T(n_\ell, n_{\ell-1})\mathbb{P}_{\ell-1}(n_{\ell-1}). \tag{2.37}$$

Esses elementos $T(n,m)$ formam uma matriz quadrada, a qual estudaremos a seguir.

2.4.1 MATRIZ ESTOCÁSTICA

Reescrevemos a equação (2.37) de modo que simplifiquemos a notação, onde na combinação de probabilidades da forma $\mathbb{P}_j(m)$, com $j = 1, \ldots, \ell-1$, geram a probabilidade $\mathbb{P}_\ell(n)$

$$\mathbb{P}_\ell(n) = \sum_m T(n,m)\mathbb{P}_{\ell-1}(m). \tag{2.38}$$

As primeiras propriedades básicas da matriz cujos elementos são $T(n,m)$ são assistidas na concepção desses elementos serem probabilidades condicionais, assim

$$T(n,m) \geq 0 \tag{2.39}$$

e

$$\sum_n T(n,m) = 1. \tag{2.40}$$

Definição 2.4.1 *Um matriz quadrada T em que seus elementos satisfazem* (2.39) *e* (2.40) *é chamada de* ***matriz estocástica****. Ou seja, cada uma de suas entradas é não negativa e a soma das entradas de cada coluna é igual a 1.*

Definimos a matriz $\mathbb{P}_\ell$ pela matriz coluna cujos elementos são $\mathbb{P}_\ell(n)$, o que permite reescrever o conjunto de equações em (2.38) em forma matricial

$$\mathbb{P}_\ell = T\mathbb{P}_{\ell-1}. \tag{2.41}$$

Seguindo a recorrência de ℓ até 0, podemos expressar $\mathbb{P}_\ell$ em termos de $\mathbb{P}_0$ pela aplicação sucessiva da matriz T,

$$\mathbb{P}_\ell = T^\ell \mathbb{P}_0, \tag{2.42}$$

ou explicitamente

$$\mathbb{P}_\ell(n) = \sum_m T^\ell(n,m)\mathbb{P}_0(m). \tag{2.43}$$

Os elementos da matriz T^ℓ podem ser interpretados como probabilidades de transição entre estados após ℓ passos. Em suma, o elemento $T^\ell(n,m)$ é a probabilidade da variável x_t assumir o valor n no instante t dado que $x_t = m$ em um instante anterior.

2.4.2 EQUAÇÃO MESTRA

A "equação mestra" é um conceito fundamental na teoria de processos estocásticos, usado para descrever como as probabilidades dos diferentes estados de um sistema markoviano evoluem ao longo do tempo, em um contexto de evolução contínua.

Inicialmente escrevemos a Equação (2.38) substituindo o índice ℓ que indica o instante de tempo por uma variável t, agora, presente no argumento de $\mathbb{P}$, e nomeamos o intervalo de tempo entre transições de Δt, então

$$\mathbb{P}(n,t+\Delta t) = \sum_m T(n,m)\mathbb{P}(m,t). \tag{2.44}$$

Ao separar o termo em que $m = n$, podemos escrever $T(n,n) = 1 - \sum_{n\neq m} T(n,m)$ devido a Equação (2.40). Disso e da Equação (2.44) segue-se que

$$\begin{aligned}
\mathbb{P}(n,t+\Delta t) - \mathbb{P}(n,t) &= \sum_{m\neq n} T(n,m)\mathbb{P}(m,t) + T(n,n)\mathbb{P}(n,t) - \mathbb{P}(n,t) \\
&= \sum_{m\neq n} T(n,m)\mathbb{P}(m,t) - \sum_{m\neq n} T(m,n)\mathbb{P}(n,t) \\
&= \sum_{m\neq n} [T(n,m)\mathbb{P}(m,t) - T(m,n)\mathbb{P}(n,t)].
\end{aligned}$$

Uma hipótese necessária é que os elementos não diagonais da matriz estocástica possam ser escritos como $T(n,m) = \Delta t W(n,m)$, onde a matriz auxiliar W possui como elementos $W(n,m)$, associados a taxa de transição do estado n para o estado m e, portanto, essa matriz recebe a nomenclatura de matriz de transição. Essa hipótese nos permite escrever a razão incremental de Newton para a probabilidade em função de elementos que não dependem do intervalo de tempo Δt

$$\frac{\mathbb{P}(n,t+\Delta t) - \mathbb{P}(n,t)}{\Delta t} = \sum_{m\neq n} [W(n,m)\mathbb{P}(m,t) - W(m,n)\mathbb{P}(n,t)]. \tag{2.45}$$

Tomando o limite em que $\Delta t \to 0$ e obtemos a equação diferencial nomeada de equação mestra:

$$\frac{\partial \mathbb{P}(n,t)}{\partial t} = \sum_{m\neq n} [W(n,m)\mathbb{P}(m,t) - W(m,n)\mathbb{P}(n,t)]. \tag{2.46}$$

com o devido cuidado podemos apagar a restrição $m \neq n$, visto que o elemento onde ocorre a igualdade é nulo.

Em resumo, a equação mestra é essencial para modelar e analisar a dinâmica de sistemas markovianos. Tal equação diferencial fornece uma base matemática sólida para entender a evolução probabilística dos estados ao longo do tempo, como o modelo de adsorção de dímeros o qual esse trabalho tratará no próximo capítulo.

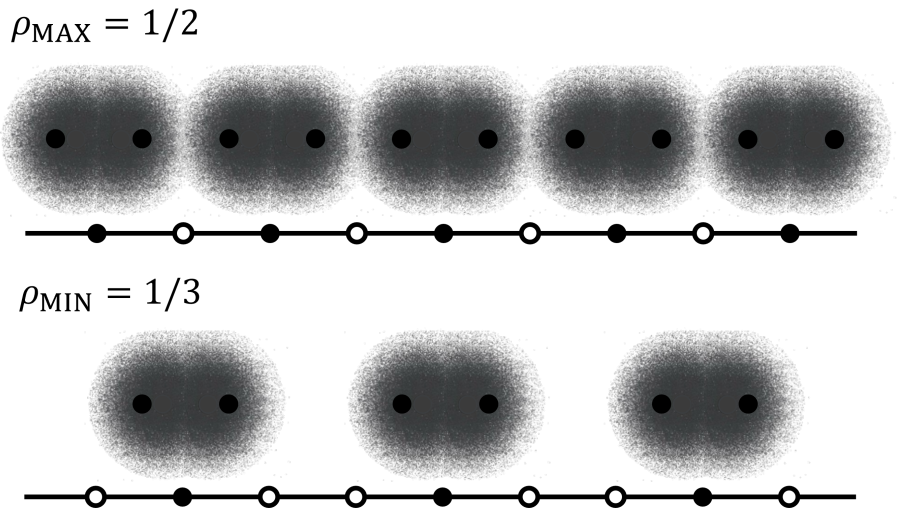
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudaremos neste trabalho o chamado RSA, Random Sequential Adsorpition, que descreve um processo em que partículas são inseridas aleatoriamente em um determinado ambiente, acoplando-se à superfície do mesmo. As partículas adsorvidas no sistema permanecem fixas durante todo o processo, não sendo permitidas sobreposições sobre partículas já adsorvidas.

No nosso estudo, essas partículas depositadas serão dímeros e estes serão depositados em uma cadeia unidimensional com infinitos sítios. Para nossos fins, basta saber que um dímero é uma molécula composta por duas unidades iguais, como o próprio termo sugere[1], tornando-o geometricamente um objeto que ocupa dois sítios vizinhos.

A densidade de ocupação desses dímeros em uma cadeia unidimensional infinita [1,2,21, 22] em situação de preenchimento determinístico máximo ocorre com densidade $1/2$, enquanto a situação de mínima adsorção ocorre com densidade $1/3$, como ilustramos na Figura 5.

Figura 5 – Deposição aleatória de dímeros nas situações determinísticas de máxima e miníma densidades.



Fonte: Autor

Observe que podemos pensar nesse problema considerando que, quando há a ocupação de um sítio por um dímero, os sítios vizinhos a um adsorvido devem ser tomados como não alocáveis. No regime estocástico, desejamos observar a densidade de dímeros adsorvidos ao longo do tempo até haver a saturação dessa deposição e notar que a densidade limite reside entre os limitantes mencionados.

[1] $\delta\acute{\iota}\varsigma$ (dis), do grego, é um prefixo que significa "dois"e $\mu\acute{\varepsilon}\rho o\varsigma$ (meros) é uma palavra que significa "parte"ou "porção".

Inicialmente calculamos a densidade de distribuição de dímeros na rede $\rho(t)$ usando a equação mestra [21]. Na sequência, modelamos a deposição aleatória de dímeros mapeando-a em um problema diferente cuja solução deve ser a mesma tendo como foco a solução presente na referência [22],

Teorema 3.0.1 *Considere o problema de RSA com exclusão do vizinho mais próximo na rede unidimensional. Para todo $t \geq 0$, temos que*

$$\rho(t) = \frac{1 - e^{-2(e^{-t}-1)}}{2} \tag{3.1}$$

Onde o parâmetro $t \geq 0$ pode ser reescalado por $\tilde{t} \in [0,1]$ com $\tilde{t} = e^{-t} - 1$ e, portanto,

$$\rho(\tilde{t}) = \frac{1 - e^{-2\tilde{t}}}{2}. \tag{3.2}$$

Após essa segunda solução, analisamos numericamente e discutimos a consistência dos resultados. Por fim, apresentamos uma solução obtida por modelagem de tal forma que a mesma abre o leque de possibilidades para estudos futuros.

3.1 SOLUÇÃO 1 - OCUPAÇÃO DE DÍMEROS EM CADEIAS FINITAS

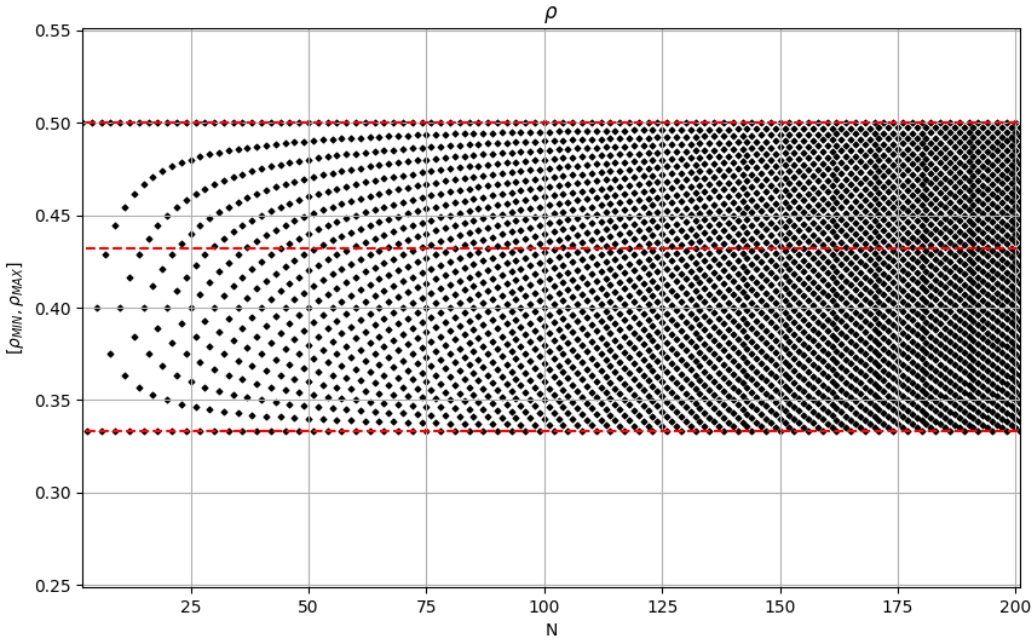
Tratar da finitude da cadeia é no mínimo interessante, visto que cadeias relativamente pequenas podem se comportar absurdamente diferentes em relação a situação com infinitos sítios. Para ilustrar, o número mínimo e máximo, respectivamente, de dímeros adsorvidos numa cadeia com $N > 1$ sítios[2] em $t \to \infty$ é

$$N\rho_{MIN} = \lceil N/3 \rceil, \tag{3.3}$$

$$N\rho_{MAX} = \lfloor N/2 \rfloor. \tag{3.4}$$

Entre $N\rho_{MIN}$ e $N\rho_{MAX}$, inclusive, temos a quantidade de configurações de saturação para a adsorção em uma rede com N sítios, a densidade de cada configuração dessas pode ser observada na figura a seguir.

Figura 6 – Lista de todas as densidades de saturação possíveis para um dado número de sítios.



Fonte: Autor

Fica claro que as densidades das configurações possíveis do sistema flutuam em torno de 0.43, esperamos resgatar esse resultado limite ao final desta seção.

[2] Nestes limitantes de número de dímeros adsorvidos usamos a simetria na qual o caso do primeiro e o último sítios são vizinhos, caso essa condição não fosse levada em conta teríamos $N\rho_{MIN} = \lfloor N/3 \rceil$.

Inicialmente definimos uma listagem de variáveis aleatórias $(\omega_s)_{s\in I_N}$[3], onde cada uma indica a situação de ocupação de cada sítio, no instante de tempo t, as mesmas retornam 0 se o sítio está desocupado e 1 caso contrário. No instante t, a probabilidade da configuração $\omega = (\omega_1, \omega_2, \omega_3, \ldots, \omega_N)$ representada por $\mathbb{P}(\omega, t)$ e é governada pela equação mestra,

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbb{P}(\omega,t) = \sum_{s\in I_N} \{w_s(\omega^s)\,\mathbb{P}(\omega^s,t) - w_s(\omega)\mathbb{P}(\omega,t)\}, \tag{3.5}$$

onde $\omega^s = (\omega_1 \ldots, \omega_{s-1}, \tilde{\omega}_s, \omega_{s+1}, \cdots, \omega_N)$ com $\tilde{\omega}_s = 1 - \omega_s$ e $w_s(\omega)$ é a taxa de transição do sítio s da configuração ω para a configuração ω^s,

$$w_s(\omega) = \tilde{\omega}_{s-1}\tilde{\omega}_s\tilde{\omega}_{s+1}. \tag{3.6}$$

A expressão para w_s verifica que somente na mudança do estado de ocupação do sítio s ou de um de seus primeiros vizinhos o mesmo deixa de ser 1 e passa a ser 0, sem que haja uma segunda alteração. Outro ponto relevante a se observar é a escolha da constante de proporcionalidade que vincula $w_s(\omega)$ com $\mathbb{P}(\omega_{s-1} = \omega_s = \omega_{s+1} = 0, t|\omega, t) = \tilde{\omega}_{s-1}\tilde{\omega}_s\tilde{\omega}_{s+1}$, em nosso caso tomamos com sendo 1.

Para determinarmos a densidade de partículas adsorvidas recorremos a um resultado da Teoria Ergódica presente no apêndice A,

$$\rho_N(t) = \langle \omega_\ell \rangle = 1 - \langle \tilde{\omega}_\ell \rangle := 1 - c_1(t), \tag{3.7}$$

usaremos a equação mestra para encontrar a evolução temporal da correlação entre sítios de um intervalo contendo $m \leq N$ sítios vizinhos,

$$\left\langle \prod_{j=1+\ell}^{\ell+m} \tilde{\omega}_j \right\rangle := c_m(t). \tag{3.8}$$

Pela simetria translacional do problema, observamos ℓ como um índice mudo na definição de c_m, de modo que em geral iniciaremos com $\ell = 0$ ou $\ell = 1$ a depender do momento que desejarmos transladar os índices do produto e por conveniência usaremos I_m para denotar m índices de sítios vizinhos. Além disso, os sítios estão desocupados em $t = 0$, obtemos uma condição de contorno para c_m desse fato,

$$c_m(0) = 1. \tag{3.9}$$

Usamos a definição de esperança, para escrever a correlação em termos da probabilidade de uma determinada configuração,

$$\left\langle \prod_{j\in I_m} \tilde{\omega}_j \right\rangle = \sum_{\omega} \left(\prod_{j\in I_m} \tilde{\omega}_j \right) \mathbb{P}(\omega,t). \tag{3.10}$$

[3] Podemos pensar em uma rede periódica infinita com período de N sítios, para tal teríamos que assumir que quaisquer dois índices i e j que satisfazem $i - j = Nn$ com $n \in \mathbb{Z}$, também satisfazem $\omega_i = \omega_j$, o que garante uma simetria entre todos os sítios já que ω_N passa a ser vizinho de ω_1.

Ao tomar a derivada temporal da última equação, substituímos a equação mestra no segundo membro,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j \right\rangle &= \sum_{\omega}\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)\sum_{s\in I_N}\{w_s(\omega^s)\,\mathbb{P}(\omega^s,t)-w_s(\omega)\mathbb{P}(\omega,t)\}\\ &= \sum_{s\in I_N}\sum_{\omega}\left[\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega^s)\mathbb{P}(\omega^s,t)-\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega)\mathbb{P}(\omega,t)\right], \qquad (3.11)\end{aligned}$$

avaliamos as somas da última igualdade observando os casos onde a soma mais externa é decomposta nas situações em que $s \in I_m$ e $s \notin I_m$.

Quando $s \in I_m$ a primeira parcela do termo geral sempre é nula, a prova disso é vista no fato de que $w_s(\omega^s)$ possui um fator ω_s e o produtório $\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j$ possui o fator $\tilde{\omega}_s$, $\omega_s\tilde{\omega}_s = 0$ o que garante a demonstração do fato

$$\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega^s)\mathbb{P}(\omega^s,t) = 0.$$

Quando $s \notin I_m$, a soma geral é nula, basta permutar a soma sobre as configurações ω,

$$\begin{aligned}\sum_{s\notin I_N}\sum_{\omega}\left[\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega^s)\mathbb{P}(\omega^s,t)\right] &= \sum_{s\notin I_N}\sum_{\omega^s}\left[\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega)\mathbb{P}(\omega,t)\right]\\ &= \sum_{s\notin I_N}\sum_{\omega}\left[\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega)\mathbb{P}(\omega,t)\right].\end{aligned}$$

Com as duas considerações acima a equação (3.11) pode ser reescrita,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j \right\rangle &= -\sum_{s\in I_m}\sum_{\omega}\left(\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right)w_s(\omega)\mathbb{P}(\omega,t)\\ &= -\sum_{s\in I_m}\left\langle w_s(\omega)\prod_{j\in I_m}\tilde{\omega}_j\right\rangle, \qquad (3.12)\end{aligned}$$

para os casos $m = 1$ e $m = 2$

$$-\frac{\partial}{\partial t}\langle\tilde{\omega}_\ell\rangle = \langle\tilde{\omega}_{\ell-1}\tilde{\omega}_\ell\tilde{\omega}_{\ell+1}\rangle = \langle\tilde{\omega}_\ell\tilde{\omega}_{\ell+1}\tilde{\omega}_{\ell+2}\rangle \qquad (3.13)$$

$$\begin{aligned}-\frac{\partial}{\partial t}\langle\tilde{\omega}_\ell\tilde{\omega}_{\ell+1}\rangle &= \langle\tilde{\omega}_{\ell-1}\tilde{\omega}_\ell\tilde{\omega}_{\ell+1}\rangle + \langle\tilde{\omega}_\ell\tilde{\omega}_{\ell+1}\tilde{\omega}_{\ell+2}\rangle\\ &= 2\langle\tilde{\omega}_\ell\tilde{\omega}_{\ell+1}\tilde{\omega}_{\ell+2}\rangle, \qquad (3.14)\end{aligned}$$

para o restante do casos, $2 < m < N$ e $m = N$, observamos que ao decorrer da soma sobre $s \in I_m$, somente os termos com $s = \ell$ e $s = \ell + m - 1$ diferem dos termos restantes

$$-\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \prod_{j\in I_m} \tilde{\omega}_j \right\rangle = \left\langle \prod_{j=\ell}^{\ell+m} \tilde{\omega}_j \right\rangle + (m-2)\left\langle \prod_{j=1+\ell}^{\ell+m} \tilde{\omega}_j \right\rangle + \left\langle \prod_{j=1+\ell}^{\ell+m+1} \tilde{\omega}_j \right\rangle$$
$$= (m-2)\left\langle \prod_{j\in I_m} \tilde{\omega}_j \right\rangle + 2\left\langle \prod_{j\in I_{m+1}} \tilde{\omega}_j \right\rangle. \tag{3.15}$$

$$-\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \tilde{\omega}_1\tilde{\omega}_2\ldots\tilde{\omega}_N \right\rangle = \left\langle \tilde{\omega}_1\tilde{\omega}_2\ldots\tilde{\omega}_N^2 \right\rangle + (N-2)\left\langle \tilde{\omega}_1\tilde{\omega}_2\ldots\tilde{\omega}_N \right\rangle + \left\langle \tilde{\omega}_1^2\tilde{\omega}_2\ldots\tilde{\omega}_N \right\rangle$$
$$= N\left\langle \tilde{\omega}_1\tilde{\omega}_2\ldots\tilde{\omega}_N \right\rangle. \tag{3.16}$$

Retomando a notação para a correlação de m sítios vizinhos, podemos reescrever (3.13) e (3.14),

$$-\frac{d}{dt}c_1 = c_3 \tag{3.17}$$
$$-\frac{d}{dt}c_2 = 2c_3. \tag{3.18}$$

Observamos que c_1 e $c_2/2$ diferem apenas por uma constante, usando a condição de contorno em (3.9) temos $c_2(t) = 2c_1(t) - 1$. Por fim, vinculamos c_2 à densidade da rede $\rho_N = 1 - c_1$ presente em (3.7),

$$\rho_N(t) = \frac{1 - c_2(t)}{2}. \tag{3.19}$$

A mudança na escrita da densidade se deve ao fato, de podermos escrever a correlação para $N > m > 1$, equação (3.15), de uma forma diferente se comparada a equação (3.17), para $m = 1$,

$$\begin{cases} -\frac{d}{dt}c_m & = \begin{cases} (m-2)c_m + 2c_{m+1} & ,1 < m < N \\ Nc_N & ,m = N \end{cases} \\ c_m(0) & = 1. \end{cases} \tag{3.20}$$

A equação acima possui dois casos, onde o segundo trata-se diretamente da equação (3.16). Para a solução, considere uma transformação de c_m para $u_m(t) = c_m(t)e^{(m-2)t}$,

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}u_m(t) & = \begin{cases} -2u_{m+1}(t)e^{-t} & ,1 < m < N \\ -2u_N(t) & ,m = N \end{cases} \\ u_m(0) & = 1. \end{cases} \tag{3.21}$$

Em seguida, tomamos uma mudança de variável $y = e^{-t}$ retornando uma nova equação diferencial[4] tomando $v_m(y) = u_m(t)$,

$$\begin{cases} \frac{d}{dy}v_m & = \begin{cases} 2v_{m+1}(y) & ,1 < m < N \\ 2v_N(y)/y & ,m = N \end{cases} \\ v_m(1) & = 1. \end{cases} \tag{3.22}$$

Observe que podemos solucionar esta última equação por recorrência, visto que o caso $m = N$ é separável e a solução independe de m. Neste caso, temos uma solução do tipo polinomial: $v_N(y) = y^2 = 1 + 2(y-1) + (y-1)^2$. Para os demais índices

$$v_m(y) = 1 + 2\int_1^y v_{m+1}(y')dy', \tag{3.23}$$

e tal relação retorna o polinômio

$$v_2(y) = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{[2(y-1)]^n}{n!} + 2^{N-1}\frac{(y-1)^N}{N!}, \tag{3.24}$$

onde retornamos a representação original, em termos de $c_2(t)$, $c_2(t) = u_2(t) = v_2(e^{-t})$, que nos permite calcular a densidade da rede devido a relação (3.27),

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\left\{1 - \sum_{n=0}^{N-1} \frac{[2(e^{-t}-1)]^n}{n!} - 2^{N-1}\frac{(e^{-t}-1)^N}{N!}\right\}. \tag{3.25}$$

Este resultado pode ser demonstrado de outras formas como pode ser encontrado nas referências [10, 23]. No entanto, o resultado para a rede infinita não pode ser aceito diretamente tomando o limite $N \to \infty$, visto que a validade da equação mestra foi garantida apenas para cadeias finitas. Note que a equação $\frac{d}{dt}c_N = -Nc_N$ em (3.20) atua como equação de corte para o sistema de equações, aliviaremos essa condição de truncamento bem como a sua descendência nas equações posteriores, para observar o papel da rede infinita na hipótese de sua validade. Neste caso, a solução da equação (3.22) por recorrência será descartada e adotaremos uma solução em série sob a metodologia da equação mestra. Nessa consideração, a equação diferencial para v_m, em (3.22), passa ser mais facilmente solucionada, basta observar que a $n-$ésima derivada de v_m,

$$v_m^{(n)}(y) = 2^n v_{m+n}(y),$$

considere agora a seguinte série[5]:

$$\sum_{n\geq 0} \frac{v_m^{(n)}(1)}{n!}(y-1)^n = \sum_{n\geq 0} \frac{(2y-2)^n}{n!} = e^{2y-2}, \tag{3.26}$$

[4] Observe que $\frac{d}{dt} = \frac{dy}{dt}\frac{d}{dy} = -e^{-t}\frac{d}{dy}$.

[5] a série apresentada converge absolutamente para e^{2y-2}.

concluímos que $v_m(y) = e^{2y-2}$. Logo:

$$c_m(t) = e^{-(m-2)t} e^{2(e^{-t}-1)} \tag{3.27}$$

Assim, tomando $m = 2$ e substituindo em (3.19),

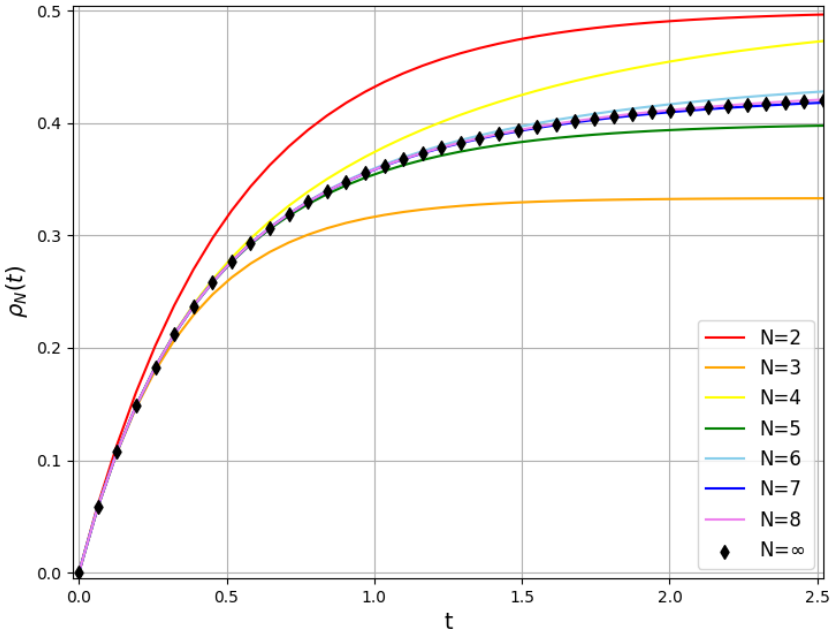
$$\rho(t) = \frac{1 - e^{2(e^{-t}-1)}}{2} \tag{3.28}$$

Tomando $t \to \infty$ obtemos o resultado obtido por Flory [1],

$$\rho(\infty) = \frac{1 - e^{-2}}{2} = 0.432332358381693... \tag{3.29}$$

Nosso estudo requer N suficientemente grande para aplicação, no entanto, é interessante observar cadeias menores para entender a construção e a validade da teoria para cadeias infinitas. Neste caso analisemos a figura 7.

Figura 7 – Densidade da deposição sequencial e aleatória de dímeros observada no tempo contendo os casos finitos com $N = 2,3,4,5,6,7,8$ e a situação limite $N \to \infty$.



Fonte: Autor

Com a própria noção do que vem a ser um dímero, iniciamos a análise com dois sítios em diante. As situações mínimas $N = 2$ e $N = 3$ refletem as densidades máxima e mínima determinísticas para a cadeia infinita e, em suma, cadeias com um número par sítio são mais densas que cadeias com um número ímpar de sítios, mas ambas com tendência monótona tendem

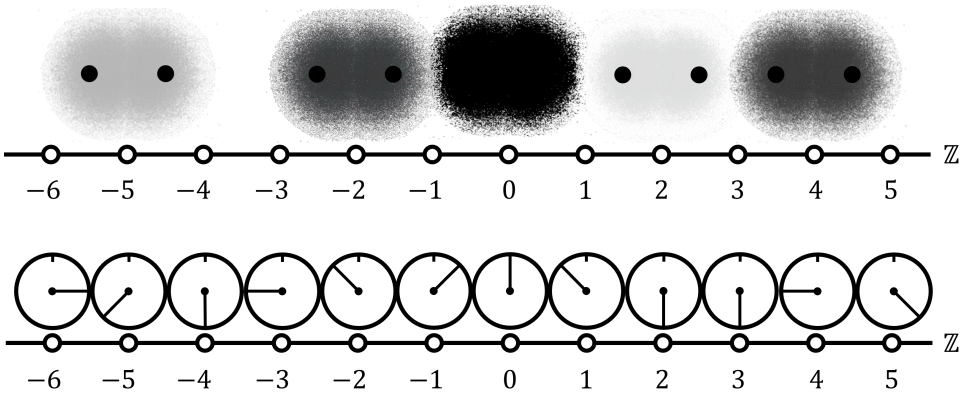
a curva limite. Quanto a curva limite, possui uma forma esperada, a mesma é monótona visto que o número de partículas adsorvidas só pode aumentar e a mesma é côncava para baixo já que a rede têm um regime de saturação, em outras palavras, a curva é limitada e crescente com algumas cotas estabelecidas no início do capítulo.

3.2 SOLUÇÃO 2 - OCUPAÇÃO DE DÍMEROS COM VARIÁVEIS UNIFORMES INDEPENDENTES

Inicialmente, cada sítio possui um relógio com um ponteiro posicionado aleatoriamente e de forma independente dos demais relógios. Todos os relógios são acionados simultaneamente em $t = 0$, quando todos os sítios estão vazios. A unidade de tempo é graduada de forma que um ciclo completo dos ponteiros ocorra no intervalo $[0,1]$. Denotamos por $t_s \in (0,1)$ o intervalo de tempo desde o acionamento do relógio do sítio s até o momento em que o ponteiro deste relógio alcança à "posição de 12 horas" e, por simplicidade, batizamos t_s de tempo de ocupação do sítio s. Por fim, em $t = t_s$ temos a tentativa de ocupação do sítio s por um dímero, caso os sítios vizinhos à s estejam desocupados em t_s um dímero é depositado, caso contrário, ele é rejeitado.

Na figura 8, observamos uma comparação visual do problema de deposição aleatória com a sequência de relógios. Observe que a deposição ocorre nos sítios $0, -2, 4, -5, 2$ e exatamente nessa ordem, seguindo o padrão de cores das mais intensas às mais claras.

Figura 8 – Deposição aleatória de dímeros comparada a sequência de relógios com o tempo de ocupação sendo uma variável aleatória.



Fonte: Autor

Em nosso modelo, seja $T = (t_s)_{s\in\mathbb{Z}}$ uma sequência de variáveis aleatórias i.i.d. com distribuição uniforme no intervalo $(0,1)$. Para observar a ocupação de um determinado sítio s construímos 3 conjuntos,

$$\begin{aligned} A(t) &= \{T \in (0,1)^{\mathbb{Z}} : t_s \leq t\} \\ B &= \{T \in (0,1)^{\mathbb{Z}} : \omega_{s-1}(T,t_s) = 0\} \\ C &= \{T \in (0,1)^{\mathbb{Z}} : \omega_{s+1}(T,t_s) = 0\}. \end{aligned} \tag{3.30}$$

Note que o conjunto $A(t)$ é não vazio quando o tempo de ocupação do sítio s passou desde o acionamento, já os conjuntos B e C só possuem elementos quando os sítios vizinhos ao

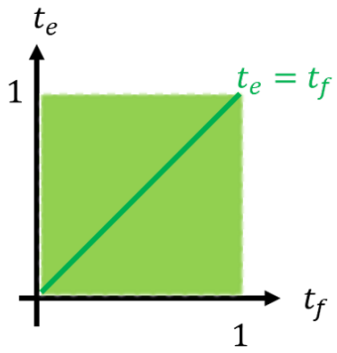
sítio s estão desocupados no tempo t_s. Dado $t \in [0,1]$, seja $\omega_s(t) : (0,1)^{\mathbb{Z}} \to \{0,1\}$ uma função que retorne 0 enquanto o sítio s está desocupado e 1 caso contrário[6].

Tal função será chamada de número de ocupação do sítio s e, portanto, escrevemos:

$$\omega_s(T,t) = \mathbb{1}_{A(t)}\mathbb{1}_B\mathbb{1}_C \tag{3.31}$$

A modelagem do problema original apresenta um problema notável: dois relógio possuírem o mesmo tempo de ocupação, porém, esse evento pode ser ignorado um vez que tal ocorrência possui probabilidade nula. Basta observar na figura 9 que o produto cartesiano dos pares de possíveis tempos de ocupação de dois relógios, t_e e t_f, tem probabilidade nula para o caso em que $t_e = t_f$.

Figura 9 – Produtos cartesianos de possíveis eventos de dois relógios distintos em dois tons de verde, o tom mais escuro apresenta uma situação de probabilidade nula de ocorrência, o qual ignoramos em nosso estudo.



Fonte: Autor

Analisamos a média sobre todas as configurações possíveis do sistema que garantem a ocupação de um sítio, através da esperança de um número de ocupação, para obter a densidade espacial da rede, devido a um resultados da teoria Ergódica presente no apêndice A. Assim, a densidade espacial da rede ou, equivalentemente, a esperança do número de ocupação s pode ser escrito diretamente como a probabilidade de ocupação desse sítio s,

$$\rho(t) = \mathbb{E}(\omega_s(t)) = \mathbb{P}(\omega_s(T,t) = 1) \tag{3.32}$$

Por simplicidade omitiremos $T \in (0,1)^{\mathbb{Z}}$ quando estabelecermos eventos através de v.a. que deixem claro a forma do espaço amostral, como eventos do tipo $\{T \in (0,1)^{\mathbb{Z}} : t_e > t_f\}$ ou $\{T \in (0,1)^{\mathbb{Z}} : \omega_s(T,t) = 1\}$. Note, ainda, que a construção do problema pressupõe a ausência de sítios privilegiados, de tal maneira que podemos garantir invariância translacional, $\mathbb{E}(\omega_s(t)) = \mathbb{E}(\omega_0(t))$.

[6] Podemos entender ω_s como uma função do tempo e da coleção de tempos de ocupação de cada relógio da rede, $\omega_s : (0,1)^{\mathbb{Z}} \times [0,1] \to \{0,1\}$.

Para construir os eventos que verificam a ocupação do sítio 0 observamos as possibilidades de desigualdades entre os tempos de ocupação do sítio 0 com os seus sítios vizinhos, estabelecendo uma "tetracotomia":

I. $\{t_0 > t_1\} \cap \{t_0 < t_{-1}\}$

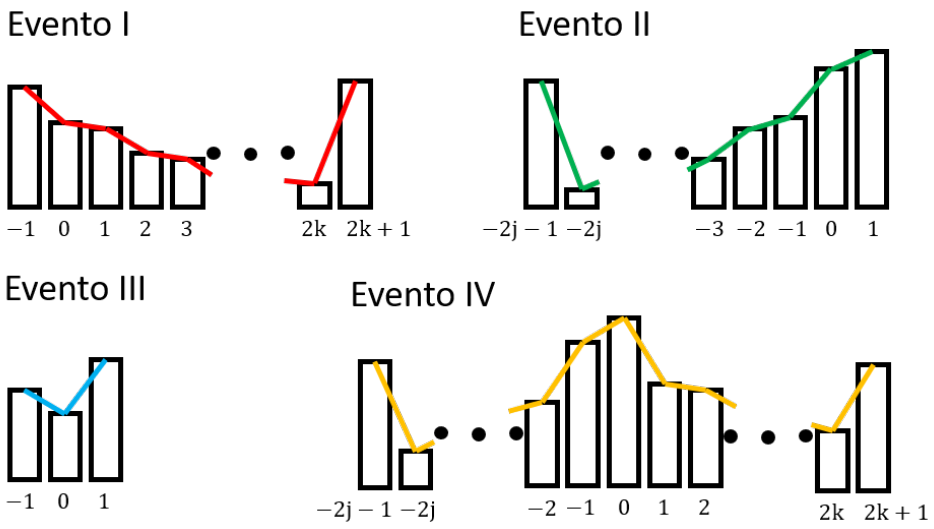
II. $\{t_0 < t_1\} \cap \{t_0 > t_{-1}\}$

III. $\{t_0 < t_1\} \cap \{t_0 < t_{-1}\}$

IV. $\{t_0 > t_1\} \cap \{t_0 > t_{-1}\}$

Claramente, nessas quatro situações, a função ρ só aprecia aquelas em que $\omega_{-1}(T,t_0) = \omega_1(T,t_0) = 0$. Neste caso, observamos os histogramas de tempos de ocupação na figura 10 que estão associados aos nossos quatro eventos. O evento IV, visto pelo histograma pode generalizar as situações que ocorrem nos demais eventos.

Figura 10 – histograma que apresenta os casos de interesse associados aos quatro eventos destacados cuja probabailidade é positiva.



Fonte: Autor

Se o for declive monotônico a partir do sítio 0 nos dois sentidos e é cessado após um sítio localizado em uma posição par, então a ocupação deste sítio par é garantida e, por consequência, todos os sítios pares no intervalo $[-2j, 2k]$ são ocupados.

Os eventos associados a monotonicidade a partir do sítio zero serão descritos por eventos da forma:

$$\mathscr{H}_l(t) = \begin{cases} \{t > t_0,\ t_i > t_{i+1} : 0 \leq i < l\} & \text{se } l > 0 \\ \{t > t_0\} & \text{se } l = 0 \\ \{t > t_0,\ t_i > t_{i-1},\ : l < i \leq 0\} & \text{se } l < 0. \end{cases} \tag{3.33}$$

Já os eventos da forma IV apresentada na figura 10 podem ser descrito através dos eventos:

$$\mathscr{G}_{jk}(t) = \left\{t_{-2j-1} > t_{-2j}\right\} \cap \mathscr{H}_{-2j}(t) \cap \mathscr{H}_{2k}(t) \cap \left\{t_{2k} < t_{2k+1}\right\}, \tag{3.34}$$

onde $j,k \geq 0$[7]. Para calcular a probabilidade de $\mathscr{G}_{jk}(t)$ usamos algumas propriedades da probabilidade como a equação (2.11),

$$\mathbb{P}(X \cap Y \cap Z) = \mathbb{P}(Y) + \mathbb{P}(X^c \cap Y \cap Z^c) - \mathbb{P}(Y \cap Z^c) - \mathbb{P}(X^c \cap Y), \tag{3.35}$$

sendo $X = \{t_{-2j} < t_{-2j-1}\}$, $Y = \mathscr{H}_{-2j}(t) \cap \mathscr{H}_{2k}(t)$ e $Z = \{t_{2k} < t_{2k+1}\}$, temos que $X \cap Y \cap Z = \mathscr{G}_{jk}(t)$ e, portanto[8],

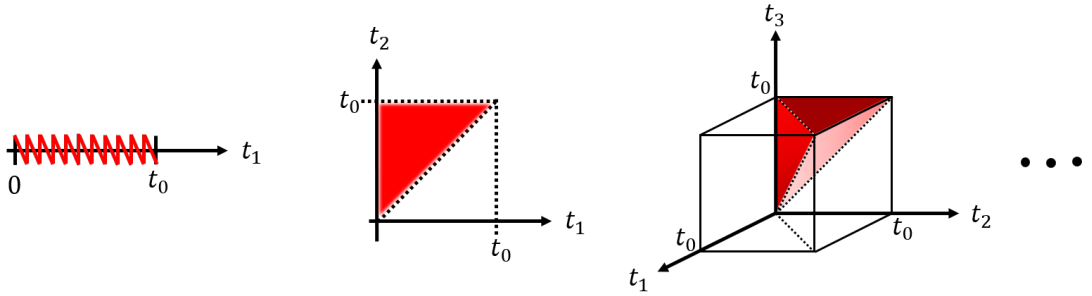
$$\begin{aligned}
\mathbb{P}\left(\mathscr{G}_{jk}(t)\right) =& \mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-2j}(t), \mathscr{H}_{2k}(t)\right) + \mathbb{P}\left(t_{-2j-1} < t_{-2j}, \mathscr{H}_{-2j}(t), \mathscr{H}_{2k}(t), t_{2k} > t_{2k+1}\right) \\
& - \mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-2j}(t), \mathscr{H}_{2k}(t), t_{2k} > t_{2k+1}\right) + \mathbb{P}\left(t_{-2j-1} < t_{-2j}, \mathscr{H}_{-2j}(t), \mathscr{H}_{2k}(t)\right) \\
=& \mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-2j}(t), \mathscr{H}_{2k}(t)\right) + \mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-2j-1}(t), \mathscr{H}_{2k+1}(t)\right) \\
& - \mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-2j}(t), \mathscr{H}_{2k+1}(t)\right) - \mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-2j-1}(t), \mathscr{H}_{2k}(t)\right).
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Separadamente observamos o valor de $\mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-m}(t), \mathscr{H}_n(t)\right)$,

$$\begin{aligned}
\mathbb{P}\left(\mathscr{H}_{-m}(t), \mathscr{H}_n(t)\right) &= \int_0^t \mathbb{P}(t_0 > t_{-1} > t_{-2} > \ldots > t_{-m},\ t_0 > t_1 > t_2 > \ldots > t_n) dt_0 \\
&= \int_0^t \mathbb{P}(t_0 > t_{-1} > t_{-2} > \ldots > t_{-m}) \mathbb{P}(t_0 > t_1 > t_2 > \ldots > t_n) dt_0 \\
&= \int_0^t \frac{t_0^m}{m!} \frac{t_0^n}{n!} dt_0.
\end{aligned} \tag{3.37}$$

Dado que os tempos de ocupação são variáveis aleatórias com distribuição de probabilidade uniforme, a última igualdade pode ser calculada observando que o hiper-volume descrito pelas inequações $t_0 > t_1 > t_2 > \ldots > t_n$ é uma fração de um hipercubo de aresta t_0, como observamos na figura 11.

Figura 11 – sequência de hiper-sólidos descritos por $t_0 > t_1 > \ldots > t_n$.



Fonte: Autor

[7] É pertinente observar que $\mathscr{G}_{jk}(t) \cap \mathscr{G}_{j'k'}(t) = \emptyset$ se $j \neq j'$ ou $k \neq k'$.

[8] $\mathbb{P}(\{t_i < t_j\}^c) = \mathbb{P}(\{t_i > t_j\})$ já que excluímos uma coleção de elementos de medida nula da forma $\{t_e = t_f\}$ para quaisquer e e f distintos.

Seja $T_n = \{\{t_0 > t_{\sigma(1)} > t_{\sigma(2)} > \ldots > t_{\sigma(n)}\} : \sigma \in S_n\}$, onde $(S_n, \circ)$ é o grupo de permutação de I_n, esse conjunto é formado por elementos disjuntos e a união dos elementos deste conjunto formam um hipercubo[9] com exceção de um subconjunto do cubo disjunto aos anteriores cuja medida de probabilidade é nula.

$$t_0^n = \mathbb{P}(t_k < t_0 : k \in [1,n]) = \mathbb{P}\left(\bigcup_{a\in T_n} a\right) = \sum_{a\in T_n} \mathbb{P}(a) = n!\mathbb{P}(t_0 > t_1 > t_2 > \ldots > t_n),$$

por fim,

$$\mathbb{P}(t_0 > t_1 > t_2 > \ldots > t_n) = \frac{t_0^n}{n!}. \tag{3.38}$$

Retomando o cálculo de $\mathbb{P}(\mathscr{G}_{jk}(t))$, substituímos (3.37) em (3.36),

$$\begin{aligned}\mathbb{P}\left(\mathscr{G}_{jk}(t)\right) = &\int_0^t \frac{t_0^{2j}}{(2j)!}\frac{t_0^{2k}}{(2k)!}dt_0 + \int_0^t \frac{t_0^{2j+1}}{(2j+1)!}\frac{t_0^{2k+1}}{(2k+1)!}dt_0 \\ &- \int_0^t \frac{t_0^{2j}}{(2j)!}\frac{t_0^{2k+1}}{(2k+1)!}dt_0 - \int_0^t \frac{t_0^{2j+1}}{(2j+1)!}\frac{t_0^{2k}}{(2k)!}dt_0\end{aligned} \tag{3.39}$$

Agora somos capazes de calcular (3.32) observando que o evento $\{\omega_0(T,t) = 1\}$ é uma união disjunta dos eventos $\mathscr{G}_{jk}(t)$,

$$\begin{aligned}\rho(t) =&\mathbb{P}\left(\bigcup_{j,k\geq 0} \mathscr{G}_{jk}(t)\right) = \sum_{j,k\geq 0} \mathbb{P}\left(\mathscr{G}_{jk}(t)\right) \\ =&\int_0^t \sum_{j\geq 0}\frac{t_0^{2j}}{(2j)!}\sum_{k\geq 0}\frac{t_0^{2k}}{(2k)!}dt_0 + \int_0^t \sum_{j\geq 0}\frac{t_0^{2j+1}}{(2j+1)!}\sum_{k\geq 0}\frac{t_0^{2k+1}}{(2k+1)!}dt_0 \\ &-\int_0^t \sum_{j\geq 0}\frac{t_0^{2j}}{(2j)!}\sum_{k\geq 0}\frac{t_0^{2k+1}}{(2k+1)!}dt_0 - \int_0^t \sum_{j\geq 0}\frac{t_0^{2j+1}}{(2j+1)!}\sum_{k\geq 0}\frac{t_0^{2k}}{(2k)!}dt_0 \\ =&\int_0^t [\cosh^2(t_0) + \sinh^2(t_0) - 2\cosh(t_0)\sinh(t_0)]dt_0 \\ =&\int_0^t e^{-2t_0}dt_0 \\ =&\frac{1-e^{-2t}}{2},\end{aligned}$$

em $t = 1$, na ocupação máxima da cadeia,

$$\rho(1) = \frac{1-e^{-2}}{2} = 0.432332358381693... \tag{3.40}$$

Observamos que neste modelo o intervalo de tempo é reescalado em relação ao modelo da solução 1, onde $t^{(1)} \in [0,\infty)\cup\{\infty\}$, já nessa segunda solução $1 - e^{-t^{(1)}} = t^{(2)} \in [0,1]$.Nesta segunda solução o tempo é compacto, visto que em laboratório esperamos um tempo finito para a experiência.

[9] O volume de um hipercubo de aresta t_0 é t_0^n.

3.3 SOLUÇÃO NUMÉRICA

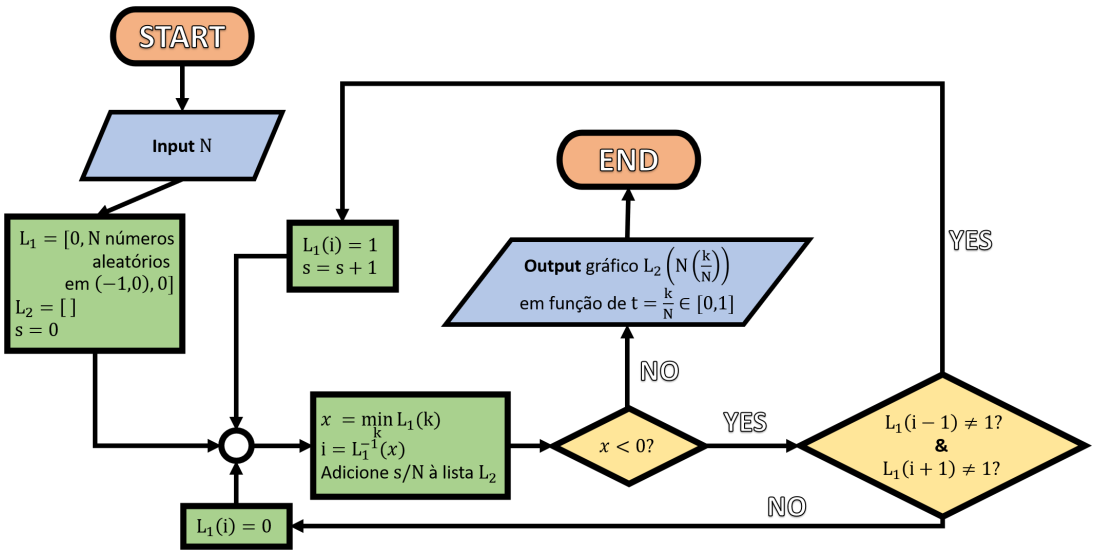
A solução numérica apresentada nesta seção se baseia no modelo da solução 2, visto que escalamos o tempo de maneira finita, o que facilita a construção da lógica do código. O problema de deposição aleatória de dímeros do ponto de vista numérico apresenta algumas divergência em relação ao problema original, pois nossa cadeia é finita e cada tempo de ocupação possui uma representação com finitas casas decimais. Observe que, se os pontos flutuantes possuem n casas decimais em sua representação numérica, temos $10^n - 1$ possíveis valores para t_s. Diante dessas limitações, esperamos ainda observar a tendência dos resultados numéricos convergindo para os resultados observados nas seções anteriores.

3.3.1 SIMULAÇÃO

Inicialmente selecionamos uma cadeia com uma quantidade de sítios igual a alguma potência de 10, cem mil, por exemplo. Em seguida, adicionamos dois sítios sempre desocupados aos extremos da cadeia, desta forma esses dois sítios não participam do processo, mas permitem a possibilidade de ocupação dos sítios extremos que participam. Assim, permitimos que cada sítio tenha a mesma probabilidade de ocupação e, com isso, adicionamos uma simetria observada na rede infinita.

Na figura 12, observamos um fluxograma indicando os passos que tomamos para produzir a simulação proposta.

Figura 12 – fluxograma indicando as etapas necessárias para a simulação do RSA para dímeros.



Fonte: Autor

Em suma, sorteamos uma sequência de N números aleatórios no intervalo $(-1,0)$ intercalados em uma lista L_1 que possui $N+2$ elementos, sendo esses dois elementos extras os extremos

da lista, ambos iguais a 0. Definimos uma segunda lista inicialmente vazia, onde retornaremos a densidade da rede em N tempos, e um contador s do número de dímeros adsorvidos.

A etapa seguinte consiste em determinar os números x e i que são o menor valor de L_1 e o seu índice, além de adicionar à lista 2 a razão s/N que corresponde a densidade da rede.

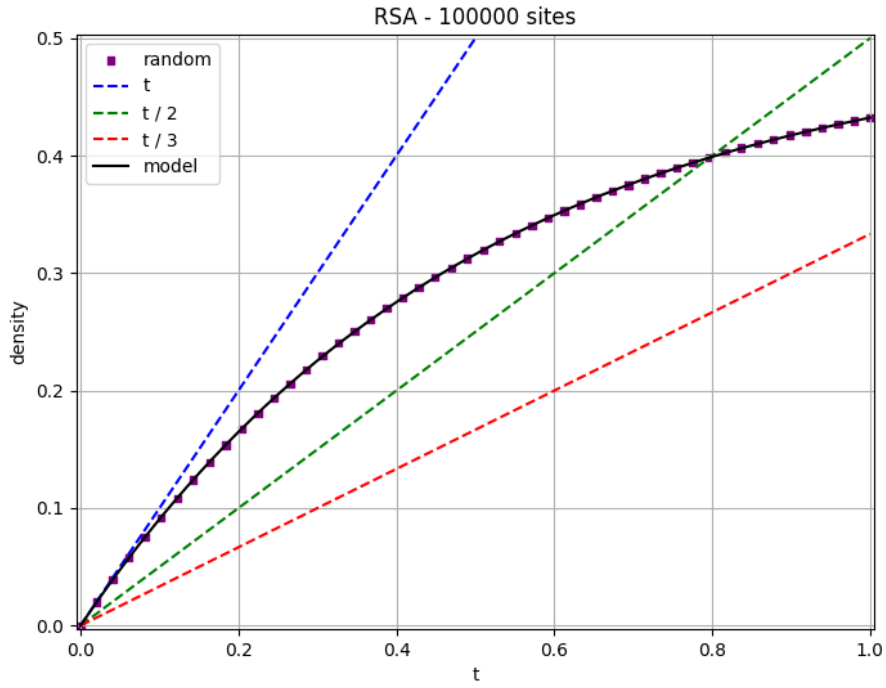
Iniciamos o loop com a condição de encerramento, se $x < 0$ o código segue em loop, quando a lista L_1 não possuir mais números negativos, mediante de N visitas à lista L_1 seguidas da alteração de um elemento por vez da mesma, o programa encerra retornando o gráfico de $L_2(k) = L_2(Nt)$ em função de $t = k/N \in (0,1)$.

A cada visita à lista L_1, há a pergunta se $L_1(i-1)$ e $L_1(i+1)$ são diferentes de 1, em caso afirmativo substituímos $L_1(i)$ por 1 e s conta mais um dímero na cadeia, em caso negativo $L_1(i)$ é substituído por 0 e, portanto, o próximo loop não terá i como índice do menor valor de L_1. Note que, após as N visitas à lista L_1, essa possuirá apenas elementos $1's$ e $0's$ apresentando a ocupação e desocupação de cada sítio.

Neste processo os loops são retomados nos instantes em que buscamos x e i em L_1 como observamos na figura 12 onde há um conector circular.

Em nosso código, escrito em Python 3 e utilizando o gerador de números aleatórios baseado no Mersenne Twister, simulamos um sistema com $N = 100.000$ sítios. Após aproximadamente 6 minutos de execução, obtivemos o gráfico mostrado na Figura 13. Nesse gráfico, estão incluídas as retas t, $t/2$ e $t/3$, cujos significados serão discutidos posteriormente.

Figura 13 – Resultado da simulação do RSA para uma cadeia com 100.000 sítios, além da curva esperada temos três modelos de crescimento linear.



Fonte: Autor

Na figura 13, as retas nas cores vermelha, verde e azul representam deposições que ocorrem com velocidade de adsorção constante, isto é, em iguais intervalos de tempo, quantidades iguais de partículas são adicionadas a rede. A reta em vermelho alcança a adsorção mínima de dímeros, a verde, em contrapartida, a adsorção máxima e a azul é o número médio de partículas depositadas normalizado sem a necessidade de serem adsorvidas.

Em vermelho, a adsorção é lenta se comparada ao modelo, mas passa a ter uma velocidade de adsorção mais alta a partir de $t = \ln\sqrt{3} \approx 0.54931$, onde $1/3$ das partículas já são adsorvidas, algo curioso se pensarmos que a densidade mínima possível é atingida no momento em que a velocidade de adsorção se iguala a velocidade de deposição mínima.

Já a curva em verde, a velocidade do crescimento linear ultrapassa o crescimento real em $t = \ln\sqrt{2} \approx 0.34657$, onde $1/4$ das partículas já foram adsorvidas, um fato particularmente interessante é que há um instante de tempo em que esse modelo linear de deposição máxima se iguala a densidade de partícula adsorvidas observadas no modelo aleatório, o qual ocorre em $t = 1 + \frac{1}{2}W(-2e^{-2}) \approx 0.79681$ e a metade desse valor numérico corresponde a densidade média de dímeros por sítios nesse instante.

O último caso ocorre na reta azul, tangente a curva "model" em $t = 0$, tal reta apresenta o número de tentativas de deposição normalizado pelo número de sítios. A princípio a velocidade de adsorção e de deposição coincidem, mas quando há a tentativa de ocupar sítios vizinhos a

sítios já ocupados começam a surgir dímeros rejeitados e, portanto, observamos a supressão da curva "model"em relação a reta azul.

3.4 SOLUÇÃO 3 - OCUPAÇÃO DE K-MEROS

Nesta seção esteremos interessados na solução para $k-$meros via modelagem, como perspectiva de estudos futuros. Esta seção será baseada no texto presente nas referências [9, 24]. Um primeiro estágio será avaliar a cinética de deposição de monômeros, para tal observamos que a densidade terminal para monômetros é 1, uma vez que, em um tempo suficientemente grande a ocupação de todas as vagas[10] da cadeia é possível. Observamos que a adsorção de novos monômeros aumenta o valor da densidade dos mesmos na cadeia e, portanto, a taxa da densidade deve ser proporcional a densidade de vagas desocupadas $1-\rho_1(t)$, isto é,

$$\frac{d\rho_1}{dt} = 1-\rho_1, \tag{3.41}$$

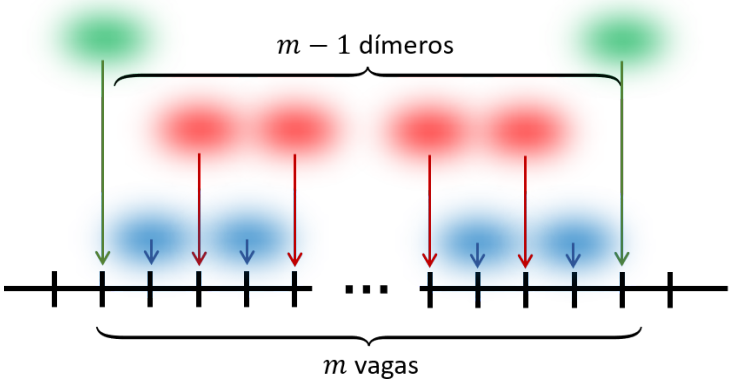
cuja solução pode ser obtida por separação de variáveis, sujeita a condição de contorno $\rho_1(0)=1$,

$$\rho_1(t) = 1-e^{-t}. \tag{3.42}$$

Para dímeros, a construção se dá em termos de uma quantidade secundária, essa quantidade está associada a possibilidade de uma vaga estar desocupada $E_1(t)$. Essa vaga pode ser ocupada de duas formas, quando a parte direita ou esquerda do dímero tenta ocupar essa vaga, para tal precisamos de duas vagas desocupadas. Assim a cinética de adsorção gera uma taxa de E_1 involuindo com a probabilidade de duas vagas vizinhas estarem desocupadas $2E_2$ e, desta forma, $\frac{dE_1}{dt} = -2E_2$.

Devido a dependência de $\frac{dE_1}{dt}$, suponha m vagas desocupadas, a taxa com a qual estas podem ser ocupadas depende da quantidade de formas que um dímero pode ser adsorvido nessas vagas. A figura 14 apresenta $m-1$ formas de adsorver um dímero havendo m vagas vazias, duas adsorções extras possíveis são observadas nos extremos dessa sub-cadeia, para tal precisamos de $m+1$ vagas disponíveis.

Figura 14 – Ideia de construção da modelagem.



Fonte: Autor

[10] Nas seções passadas um dímero era um sítio ocupado que impedia seus primeiros vizinhos de serem ocupados, nesta seção um dímero na cadeia é um par de vagas ocupadas e, portanto, um $k-$mero passa a ser um conjunto com k vagas desocupadas.

Portanto, a evolução temporal de E_m para dímeros é dada por

$$\frac{dE_m}{dt} = -(m-1)E_m - 2E_{m+1}\ , m \geq 1. \tag{3.43}$$

Apresentamos a solução dessa equação e enviamos a demonstração para a situação com $k-$meros em (3.48),

$$E_m(t) = e^{-(m-1)t-2(1-e^{-t})}. \tag{3.44}$$

Assim, $E_1(t) = \exp\{-2(1-e^{-t})\}$. Para a densidade de dímeros na rede precisamos considerar que um dímero ocupa duas vagas e, portanto, $2\rho_2(t) + E_1 = 1$. Em suma a rede é composta por vagas preenchidas e abertas, o que permite o cálculo da densidade,

$$\rho_2(t) = \frac{1-e^{-2(1-e^{-t})}}{2} \tag{3.45}$$

Com a mesma metodologia podemos calcular a densidade de ocupação para $k-$meros, o cálculo para E_m, com $m \geq k$, neste caso, soma a contribuição das $m-k+1$ possibilidade de $k-$meros completamente inseridos em uma sub-cadeia com m vagas e os pares de configurações que exigem mais vagas desocupadas para $k-$meros ocupando parcialmente a sub-cadeia. Em suma.

$$\frac{dE_m}{dt} = -(m-k+1)E_m - 2\sum_{1\leq j<k} E_{m+j} \quad , m \geq k \tag{3.46}$$

Para solucionar tal equação diferencial, observamos que só o coeficiente de E_m no segundo membro depende explicitamente de m. Considere que $\frac{dE_m e^{-\ell t}}{dt} = [\frac{dE_m}{dt} - \ell E_m]e^{-\ell t}$ e, desta forma

$$\frac{dE_m e^{-\ell t}}{dt} = -(m+\ell-k+1)E_m e^{-\ell t} - 2\sum_{1\leq j<k} E_{m+j}e^{-\ell t} \quad , m \geq k. \tag{3.47}$$

Assim, $E_{m+\ell}$ e $E_m e^{-\ell t}$ satisfazem a mesma equação diferencial, o que indica que estas são múltiplas, com a condição de contorno obrigando a igualdade. Tomamos, então, a razão da equação (3.46) por E_m nos dá

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\ln E_m = \frac{1}{E_m}\frac{dE_m}{dt} &= -(m-k+1) - 2\sum_{1\leq j<k}\frac{E_{m+j}}{E_m} \\ &= -(m-k+1) - 2\sum_{1\leq j<k} e^{-jt},\end{aligned}$$

integrando temos

$$\ln E_m = -(m-k+1)t - 2\sum_{1\leq j<k}\frac{1-e^{-jt}}{j}.$$

Logo

$$E_m(t) = \exp\left\{-(m-k+1)t - 2\sum_{1\leq j<k}\frac{1-e^{-jt}}{j}\right\}. \tag{3.48}$$

A solução para a equação em E_m não é suficiente para determinar E_1, visto que temos a restrição $m \geq k$ em (3.46), mas observe que, com uma vaga disponível, um $k-$mero pode ocupar a mesma de k formas distintas, necessitando em todos os caso de k vagas disponíveis em torno dessa que fixamos. Assim, E_1 decresce com uma taxa proporcional a kE_k,

$$\frac{dE_1}{dt} = -kE_k. \tag{3.49}$$

Para determinar a densidade de ocupação tomamos $m = k$ em (3.48) e usamos o fato que $k\rho_k + E_1 = 1$. Nesse último ponto $k\frac{d}{dt}\rho_k = -\frac{d}{dt}E_1$, temos então

$$\rho_k(t) = \int_0^t \exp\left\{ -t' - 2\sum_{1\leq j<k} \frac{1-e^{-jt'}}{j} \right\} dt'. \tag{3.50}$$

Desta forma, para $k = 2$ recuperamos a solução para dímeros e podemos avaliar quão cheia a rede está de $k-$meros após um longo período, bem como a porção de sítios ocupados, como é possível observar na tabela 2.

Tabela 2 – Tabela das densidades calculadas para diferentes $k-$meros.

k	$k\rho_k(\infty)$	$\rho_k(\infty)$
2	0.8646647...	0.4323325...
3	0.8236529...	0.2745509...
4	0.8038934...	0.2009733...
10	0.7695774...	0.0769577...
100	0.7497633...	0.0074976...
1000	0.7478141...	0.0007478...

Observe que, a medida que k cresce, somos levados a acreditar que o número de sítios ocupados estabiliza. Tomando o limite em que $k \to \infty$ no somatório[11] presente no integrando da equação (3.50) sob a mudança $t' = x/k$

$$\begin{aligned}
\lim_{k\to\infty} \sum_{1\leq j<k} \frac{1-e^{-jx/k}}{j} &= \lim_{k\to\infty} \sum_{j=1}^{k} \frac{1-e^{-jx/k}}{j} \\
&= \lim_{k\to\infty} \frac{x}{k} \sum_{j=1}^{k} \frac{1-e^{-jx/k}}{jx/k} \\
&= \int_0^x \frac{1-e^{-y}}{y} dy,
\end{aligned}$$

tomando o limite de $k\rho_k$, onde $dt' = dx/k$,

[11] Adicionamos a essa soma a parcela correspondente a $j = k$, visto que a mesma têm limite nulo.

$$\lim_{k\to\infty} k\rho_k(t/k) = \int_0^t \exp\left\{-2\int_0^x \frac{1-e^{-y}}{y}dy\right\}dx, \tag{3.51}$$

combinando o limite sobre sobre t

$$\lim_{k\to\infty} k\rho_k(\infty) = \int_0^\infty \exp\left\{-2\int_0^x \frac{1-e^{-y}}{y}dy\right\}dx = 0.74759792\ldots. \tag{3.52}$$

Esse resultado é observado no problema unidimensional do estacionamento de Renyi [25]. O modelo de Renyi é uma abordagem que considera a distribuição de carros ao longo de uma única linha, em que os carros são posicionados aleatoriamente. Esse modelo pode ser usado para analisar várias propriedades do estacionamento, como a densidade média de carros ao longo de uma linha, a probabilidade de encontrar um espaço vazio de um determinado tamanho, ou a distribuição do número de carros em uma determinada região da linha de estacionamento.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudamos o problema da adsorção sequencial e aleatória de dímeros através do formalismo da teoria da probabilidade. Observamos a solução do problema sob vários aspectos, destacando especialmente a abordagem que utiliza variáveis aleatórias uniformes. Esta abordagem, presente na literatura mais recente, permite derivar a solução sem a necessidade de equações diferenciais.

No âmbito numérico, mesmo considerando as aproximações decorrentes da substituição de números reais por pontos flutuantes, obtivemos uma boa concordância entre os resultados. O uso de variáveis uniformes contribuiu para a construção de um código mais intuitivo, uma vez que a geração de números aleatórios em um intervalo fechado facilitou a implementação e análise.

Por fim, este trabalho abre perspectivas para extensão ao estudo do adsorção de polímeros com cadeias em dimensões maiores e geometrias mais complexas. Esperamos que nosso estudo inspire jovens pesquisadores a descobrir o prazer profundo de resolver problemas nas ciências naturais por meio da matemática.

REFERÊNCIAS

1 FLORY, P. J. Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 61, n. 6, p. 1518–1521, 1939. Citado 3 vezes nas páginas 11, 33 e 40.

2 EVANS, J. W. Random and cooperative sequential adsorption. *Reviews of modern physics*, APS, v. 65, n. 4, p. 1281, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 33.

3 PARIDA, P.; DHILLON, H. S. Multilayer random sequential adsorption. *Journal of Statistical Physics*, Springer, v. 187, n. 1, p. 1, 2022. Citado na página 11.

4 FEDER, J. Random sequential adsorption. *Journal of Theoretical Biology*, Elsevier, v. 87, n. 2, p. 237–254, 1980. Citado na página 11.

5 WANG, J.-S. Series expansion and computer simulation studies of random sequential adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 165, n. 1-3, p. 325–343, 2000. Citado na página 11.

6 DICKMAN, R.; WANG, J.-S.; JENSEN, I. Random sequential adsorption: Series and virial expansions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 94, n. 12, p. 8252–8257, 1991. Citado na página 11.

7 CIEŚLA, M.; KUBALA, P.; ZHANG, G. Saturated random packing built of arbitrary polygons under random sequential adsorption protocol. *Physical Review E*, APS, v. 100, n. 6, p. 062901, 2019. Citado na página 11.

8 MEMET, E. et al. Random sequential adsorption of spheres on a cylinder. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 127, n. 3, p. 38004, 2019. Citado na página 11.

9 LEE, J. W. Effects of impurities in random sequential adsorption on a one-dimensional substrate. *Physical Review E*, APS, v. 55, n. 3, p. 3731, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 51.

10 BARTELT, M. Random sequential filling of a finite line. *Physical Review A*, APS, v. 43, n. 6, p. 3149, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 39.

11 CIEŚLA, M.; BARBASZ, J. Random sequential adsorption of trimers and hexamers. *Journal of Molecular Modeling*, Springer, v. 19, p. 5423–5427, 2013. Citado na página 11.

12 VITALI, G. *Sobre o problema de medir grupos de pontos em uma linha: Nota*. [S.l.: s.n.], 1905. Citado na página 17.

13 OXTOBY, J. C. *Measure and category: A survey of the analogies between topological and measure spaces*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 2. Citado na página 17.

14 BANACH STEFAN E TARSKI, A. Na decomposição de conjuntos de pontos em partes respectivamente congruentes. v. 6, 1924. Citado na página 17.

15 WAHLBERG, M. K. A. *The Banach-Tarski Paradox: How I Learned to Stop Worrying and Love the Axiom of Choice*. 2022. Citado na página 17.

16 KOLMOGOROFF, A. Grundbegriffe der wahrscheinlichkeitsrechnung. Springer, 1933. Citado na página 17.

17 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. [S.l.]: Waveland Press, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.

18 MORRIS, H. *DeGroot: Probability and Statistics*. [S.l.]: Addison-Wesley Boston, 1986. Citado 3 vezes nas páginas 25, 26 e 27.

19 GREINER, W.; NEISE, L.; STÖCKER, H. *Thermodynamics and statistical mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 25.

20 ZUKERMAN, M. Introduction to queueing theory and stochastic teletraffic models. *arXiv preprint arXiv:1307.2968*, 2013. Citado na página 25.

21 TOMÉ, T. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade Vol. 35*. [S.l.]: Edusp, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 29, 33 e 34.

22 AMARAL, C. S. D.; SANTOS, D. C. D. Density and correlation in a random sequential adsorption model. *Markov Processes And Related Fields*, Individual entrepreneur Bayakhunova Leyla Bakirovna, n. 2023 №5 (29), p. 695–707, mar. 2024. ISSN 1024-2953. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.61102/1024-2953-mprf.2023.29.5.005>. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.

23 PEDERSEN, F.; HEMMER, P. Time evolution of correlations in a random sequential adsorption process. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 98, n. 3, p. 2279–2282, 1993. Citado na página 39.

24 KRAPIVSKY, P. L.; REDNER, S.; BEN-NAIM, E. *A kinetic view of statistical physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. Citado na página 51.

25 RÉNYI, A. On a one-dimensional problem concerning space-filling. *Publ. Math. Inst. Hungar. Acad. Sci.*, v. 3, p. 109–127, 1958. Citado na página 54.

APÊNDICE A – ERGODICIDADE

Nesta seção, apresentaremos a justificativa para a denominação de $\rho(t) = \mathbb{E}(\omega_s(t))$ como densidade de partículas adsorvidas até o tempo t. A princípio, uma quantidade mais adequada para essa denominação seria

$$\lim_{n\longrightarrow\infty} \frac{\sum_{s=-n}^{n} \omega_s(t)}{2n+1}, \tag{A.1}$$

a razão da quantidade de partículas adsorvidas pela quantidade de sítios.

Ficamos tentados a aplicar diretamente a Lei Forte dos Grandes Números para garantir que o limite na linha (A.1) coincide com $\rho(t)$, embora as variáveis de estados não sejam independentes (de fato, uma vez que $\omega_0(t) = 1$ necessariamente devemos ter $\omega_{-1}(t) = \omega_1(t) = 0$). Vamos fazer uso da Hipótese Ergódica de Boltzmann para garantir que aquelas médias coincidem, mas antes precisamos de algumas definições.

Definição A.0.1 (Eventos Invariantes) *Seja $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$ um espaço de probabilidade e seja dada uma transformação $\sigma : \Omega \to \Omega$, um evento $A \in \mathscr{F}$ é dito ser **invariante** para ela se é válido que $\sigma^{-1}(A) = A$. Note que, nesse caso, para cada $n \in \mathbb{N}$, é válido que $\sigma^{-n}(A) = A$.*

Dois exemplos de eventos invariantes construímos dentro da ideia de ocupação de dímeros e relógios aleatórios, isto é, um sobre as configurações do sistema $\omega \in \{0,1\}^{\mathbb{Z}}$ e o outro no conjunto relógios $T \in (0,1)^{\mathbb{Z}}$.

Exemplo A.0.1 *Considere o espaço amostral $\Omega_1 = \{0,1\}^{\mathbb{Z}}$, e denote $\tau_1 : \Omega_1 \to \Omega_1$ o shift a direita: dado $\omega = (\omega_s)_{s\in\mathbb{Z}} \in \Omega_1$, temos que $\tau_1(\omega) = (\omega_{s-1})_{s\in\mathbb{Z}}$. Note que*

$$A = \{\omega \in \Omega_1 : \omega_s = 1 \text{ para algum } s \in \mathbb{Z}\}$$

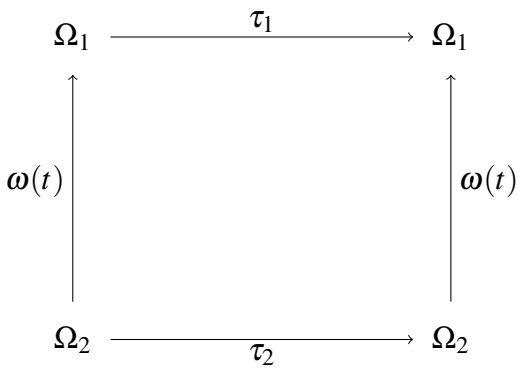
é um evento invariante para τ_1.

Exemplo A.0.2 *Considere o espaço amostral $\Omega_2 = [0,1]^{\mathbb{Z}}$, que pode ser pensado como o conjunto dos relógios para os sítios de $\mathbb{Z}$, e considere $\tau_2 : \Omega_2 \to \Omega_2$ o shift a direita: dado $T = (T_s)_{s\in\mathbb{Z}} \in \Omega_2$, temos que $\tau_2(T) = (T_{s-1})_{s\in\mathbb{Z}}$. Note que, para qualquer coleção de relógios $T \in \Omega_2$ e qualquer tempo $t \in [0,1]$, é válido que*

$$\tau_1\left(\omega(T,t)\right) = \omega(\tau_2(T),t),$$

onde $\omega(T,t)$ está denotando a configuração de sítios ocupados ou vazios no tempo t para a coleção de relógios T. Ou seja, denotando por $\omega(t) : \Omega_2 \to \Omega_1$ a função que toma uma coleção de relógios e leva na respectiva configuração de sítios ocupados ou vazios no tempo t, é válido que

$$\tau_1 \circ \omega(t) = \omega(t) \circ \tau_2. \tag{A.2}$$

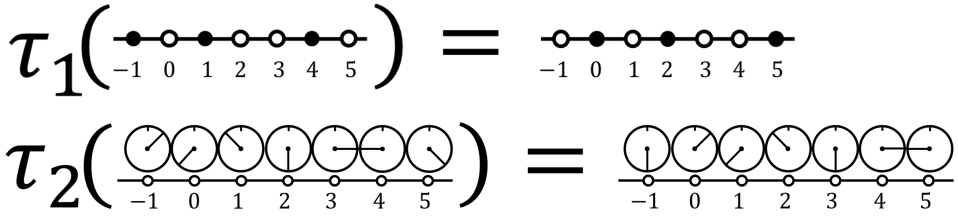


Portanto, se A é invariante para τ_1, então $\omega(t)^{-1}(A)$ é invariante para τ_2:

$$\tau_2^{-1}\left(\omega(t)^{-1}(A)\right) = \omega(t)^{-1}\left(\tau_1^{-1}(A)\right) = \omega(t)^{-1}(A).$$

Note que o papel de τ_1 e τ_2 é deslocar o sistema sítio a sítio para a direita e, assim, $\tau_1 \circ \omega(t) = \omega(t) \circ \tau_2(t)$ realiza uma reetiquetagem do sítios como apresentamos na figura 15.

Figura 15 – Atuação ilustrativa de τ_1 e τ_2.



Fonte: Autor

Na sequência, definimos uma nova transformação, na verdade, uma classe de transformações que possuem uma certa invariância. De certa forma, relativa a medida de probabilidade, os eventos são invariantes para transformação linear mencionada.

Definição A.0.2 (Transformações que preservam a probabilidade) *Seja $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$ um espaço de probabilidade. Uma transformação σ é dita **preservar a probabilidade** $\mathbb{P}$ se, para qualquer evento $A \in \mathscr{F}$, é válido que $\mathbb{P}(\sigma^{-1}(A)) = \mathbb{P}(A)$.*

Caso não seja familiar ao leitor o que vem a ser a medida de Lebesgue ou a pushforward de uma determinada probabilidade, exemplificaremos a parte da definição específica destas que atende as nossas necessidades.

Exemplo A.0.3 *Denote por $\mathscr{L}$ a medida de Lebesgue sobre o intervalo $[0,1]$. Ou seja, para qualquer intervalo $[a,b] \subset [0,1]$ é válido que $\mathscr{L}([a,b]) = b-a$. Por sua vez, para cada $s \in \mathbb{Z}$,*

considere $\mathbb{P}_s := \mathscr{L}$. *Por fim, sobre o espaço amostral* $\Omega_2 = [0,1]^{\mathbb{Z}}$, *considere a probabilidade produto:*

$$\mathbb{P} = \Pi_{s\in\mathbb{Z}}\mathbb{P}_s.$$

De maneira canônica, verifica-se que a transformação τ_2 *definida no Exemplo A.0.2 preserva essa probabilidade.*

Exemplo A.0.4 *Dado* $t \in [0,1]$, *considere* $\mathbb{P}_t$ *a distribuição do processo de RSA no tempo t, estudado nesse trabalho. Ou seja, dado um evento* $A \subset \Omega_1$, *é válido que*

$$\mathbb{P}_t(A) = \mathbb{P}\left(T \in \Omega_2 : \omega(T,t) \in A\right),$$

onde $\omega(T,t)$ *está denotando a configuração de sítios ocupados ou vazios no tempo t para a coleção de relógios T. Ou ainda,* $\mathbb{P}_t$ *é a pushforward da probabilidade* $\mathbb{P}$ *pela função* $\omega(t)$ *definida no Exemplo A.0.2:*

$$\mathbb{P}_t(A) = \mathbb{P}\left(\omega(t)^{-1}(A)\right).$$

Segue-se da Equação (A.2) e do fato que τ_2 preserva a probabilidade $\mathbb{P}$ que, τ_1 preserva a probabilidade $\mathbb{P}_t$. De fato, para qualquer evento $B \subset \Omega_1$, é válido que

$$\begin{aligned}
\mathbb{P}_t\left(\tau_1^{-1}(B)\right) = \mathbb{P}\left(\omega(t)^{-1}\left(\tau_1^{-1}(B)\right)\right) &= \mathbb{P}\left(\left(\tau_1 \circ \omega(t)\right)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\left(\omega(t) \circ \tau_2\right)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\tau_2^{-1}\left(\omega(t)^{-1}(B)\right)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\omega(t)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}_t(B).
\end{aligned}$$

O tema deste apêndice é Ergodicidade, como o uso das definições passadas apresentamos o que vem a ser uma transformação ergódica.

Definição A.0.3 *Uma transformação é dita ser* ***ergódica*** *para uma probabilidade* $\mathbb{P}$ *quando ela preserva* $\mathbb{P}$ *e, adicionalmente, vale que, se A é um evento* σ*-invariante então* $\mathbb{P}(A) \in \{0,1\}$.

Existe uma propriedade mais fácil de ser verificada em transformações e que implica em ergodicidade, a propriedade de mistura.

Definição A.0.4 *Uma transformação* $\sigma : \Omega \to \Omega$ *é dita ser* ***misturadora*** *com respeito a uma probabilidade* $\mathbb{P}$ *se ela preserva* $\mathbb{P}$ *e, para qualquer dois eventos A e B, é válido que*

$$\lim_{n\to\infty} \mathbb{P}\left(\sigma^{-n}(A) \cap B\right) = \mathbb{P}(A)\mathbb{P}(B). \tag{A.3}$$

Afirmamos a existência de um vínculo entre as duas últimas definições, segue, então, o resultado.

Teorema A.0.1 *Se σ é uma transformação misturadora com respeito a uma probabilidade $\mathbb{P}$, então σ é uma transformação ergódica com respeito a mesma probabilidade.*

Prova A.0.1 *Seja C um conjunto σ-invariante (imediatamente da definição, segue-se que $\sigma^{-n}(C) = C$ para qualquer $n \in \mathbb{Z}$). Tomando $A = B = C$, na Equação* (A.3)*, obtemos que*

$$\mathbb{P}(C) = (\mathbb{P}(C))^2.$$

Logo, $\mathbb{P}(C) \in \{0,1\}$.

Exemplo A.0.5 *De maneira canônica pode-se verificar que τ_2 é misturadora com respeito a probabilidade $\mathbb{P}$ definida no Exemplo A.0.3. No que segue, vamos verificar que τ_1 é misturadora com respeito a $\mathbb{P}_t$. Pela definição de $\mathbb{P}_t$, propriedades básicas de teoria dos conjuntos e pela Equação* (A.2)*, segue-se que: dados $A, B \subset \Omega_1$, é válido que*

$$\begin{aligned}
\mathbb{P}_t\left(\tau_1^{-n}(A) \cap B\right) &= \mathbb{P}\left(\omega(t)^{-1}\left(\tau_1^{-n}(A) \cap B\right)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\omega(t)^{-1}\left(\tau_1^{-n}(A)\right) \cap \omega(t)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\left(\tau_1^{n} \circ \omega(t)\right)^{-1}(A) \cap \omega(t)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\left(\omega(t) \circ \tau_2^{n}\right)^{-1}(A) \cap \omega(t)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\tau_2^{-n}\left(\omega(t)^{-1}(A)\right) \cap \omega(t)^{-1}(B)\right).
\end{aligned}$$

Portanto, da equação acima e do fato que a transformação τ_2 é misturadora com respeito a probabilidade $\mathbb{P}$, segue-se que

$$\begin{aligned}
\lim_{n\to\infty} \mathbb{P}\left(\tau_1^{-n}(A) \cap B\right) &= \lim_{n\to\infty} \mathbb{P}\left(\tau_2^{-n}\left(\omega(t)^{-1}(A)\right) \cap \omega(t)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}\left(\omega(t)^{-1}(A) \cap \omega(t)^{-1}(B)\right) \\
&= \mathbb{P}_t\left(A \cap B\right).
\end{aligned}$$

A Hipótese Ergódica de Boltzmann inicialmente foi uma conjectura fundamental na física estatística, formulada pelo físico austríaco Ludwig Boltzmann no final do século XIX. Ela tenta justificar a aplicação da mecânica estatística à termodinâmica, fornecendo uma base teórica para o comportamento macroscópico dos sistemas físicos a partir de suas propriedades microscópicas. Atualmente, a Hipótese de Boltzmann está relacionada a um teorema matemático rigoroso que formaliza as condições sob as quais certas propriedades ergódicas se mantêm.

Teorema A.0.2 (Hipótese Ergódica de Boltzmann) *Seja* $(\Omega, \mathscr{F}, \mathbb{P})$ *um espaço de probabilidade e* $\sigma : \Omega \to \Omega$ *uma transformação ergódica com respeito a* $\mathbb{P}$*. Para qualquer evento* $A \in \mathscr{F}$*, é válido que o conjunto das amostras* $\omega \in \Omega$ *para as quais*

$$\lim_{n\to\infty} \frac{|\{0 \leq k \leq n-1 : \sigma^k(\omega) \in A\}|}{n} = \mathbb{P}(A),$$

constitui um evento de probabilidade igual a 1, onde σ^k *é a composição de* σ *com ela mesma k vezes.*

Enfim, vamos enunciar o principal resultado dessa seção.

Teorema A.0.3 *Para qualquer* $t \in [0,1]$*, o conjunto dos relógios* $T \in [0,1]^{\mathbb{Z}}$ *que satisfaz*

$$\lim_{n\longrightarrow\infty} \frac{\sum_{s=-n}^{n} \omega_s(T,t)}{2n+1} = \rho(t).$$

tem probabilidade igual a 1.

Prova A.0.2 *Seja* $A \subset \Omega_1$ *o evento "a origem está ocupada". Isto é,*

$$A = \{\omega \in \Omega_1 : \omega_0 = 1\},$$

Seja τ_1 como no Exemplo A.0.1. Note que, para qualquer inteiro $k \in [-n,n]$, é válido que $\tau_1^k(\omega) \in A$ se, e somente se, $\omega_k = 1$. Logo, em qualquer tempo $t \in [0,1]$ e para qualquer coleção de relógios $T \in [0,1]^{\mathbb{Z}}$, é válido que

$$\sum_{s=-n}^{n} \omega_s(T,t) = |\{-n \leq k \leq n : \tau_1^k(\omega_0(T,t)) \in A\}|.$$

O resultado segue da Hipótese Ergódica de Boltzmann, já que τ_1 é ergódica com respeito a probabilidade $\mathbb{P}_t$ e

$$\mathbb{P}_t(A) = \rho(t).$$