

Entropia de cadeias dispostas numa rede unidimensional

(Entropy of chains placed on a one-dimensional lattice)

Jürgen F. Stilck¹ e Wellington G. Dantas

Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

Recebido em 05/10/2004; Aceito em 25/11/2004

Com frequência, cálculos das propriedades termodinâmicas em modelos mecânico-estatísticos envolvem problemas de contagem bastante complexos. Um caso deste tipo, que tem sido estudado há bastante tempo, é o do cálculo do número de maneiras de inscrever cadeias numa rede regular, respeitando o vínculo de volume excluído, isto é, cada sítio da rede pode ser ocupado por apenas um monômero. Em redes de dimensão finita e maior que um, o único caso deste problema que foi exatamente resolvido é o de dímeros (cadeias de dois monômeros que ocupam sítios contíguos) em uma rede bidimensional e no limite em que esta é completamente preenchida. Neste artigo, apresentamos a solução deste problema na rede unidimensional de duas maneiras diferentes. Em particular, resolvemos o problema utilizando a matriz de transferência, que pode ser aplicada também para tratar do caso bidimensional, levando a resultados bastante precisos. No final, obtemos e discutimos as equações de estado do gás de rede de cadeias.

Palavras-chave: polímeros, entropia, matriz de transferência.

Often calculations in statistical mechanics lead to rather complex counting problems. A problem of this type, which has been studied for a long time, is the determination of the number of ways to place chains on a regular lattice, respecting the excluded volume constraint, which states that each site of the lattice may be occupied by at most one monomer. In particular, one is interested in calculating this number in the thermodynamic limit, in which the lattice becomes infinite with the fraction of sites which are occupied by monomers kept constant. In lattices of dimension larger than one, the only particular case of this problem which was exactly solved is for dimers (chains with two monomers on first neighbor sites) in the limit of full lattice and for two-dimensional lattices. In this paper we present the solution of the problem on a one-dimensional lattice in two different ways. In particular, we solve the problem using a transfer matrix, which may also be applied in the two-dimensional case, leading to quite precise results. Finally, we obtain and discuss the state equations of the lattice gas formed by chains.

Keywords: polymers, entropy, transfer matrix.

1. Introdução e definição do modelo

A Mecânica Estatística de polímeros é um dos ramos da física da Matéria Condensada que apresenta grande interesse e atividade de pesquisa desde meados do século passado até hoje. Poderíamos citar os trabalhos pioneiros de Flory neste tema [1], aos quais se seguiram muitos outros. Uma das motivações principais desta área reside na enorme importância que os polímeros têm para a tecnologia e ciência modernas,

indo desde materiais com propriedades mecânicas e de transporte interessantes até o DNA, macromolécula na qual está codificada a herança genética dos seres vivos. Por outro lado, a física de polímeros apresenta também desafios fascinantes de um ponto de vista mais fundamental. Frequentemente, o comportamento termodinâmico de polímeros é estudado a partir de modelos de caminhadas auto- e mutuamente excludentes, numa rede regular. Nesse contexto, um dos proble-

¹Enviar correspondência para Jürgen F. Stilck. E-mail: jstilck@if.uff.br.

mas mais básicos consiste na determinação do número de configurações das cadeias quando colocadas na rede. Para sermos mais específicos, consideremos N_p cadeias de M monômeros cada (vamos chamá-las de M -meros), colocadas numa rede de N sítios. Fixando as condições de contorno, queremos calcular o número de maneiras $\Gamma(N_p, M; N)$ de colocar estas cadeias na rede. Vamos ilustrar isto com um exemplo concreto: consideremos um tabuleiro de xadrez e um conjunto de 32 dominós, tais que cada dominó ocupe duas casas contíguas do tabuleiro. Quantas maneiras, se desconsiderarmos a numeração dos dominós (ou, em outras palavras, se considerarmos as peças idênticas), existem de se dispor estas 32 peças nas $8 \times 8 = 64$ casas do tabuleiro com condições de contorno fechadas? Na Fig. (1) mostramos uma dessas configurações.

A resposta a esta pergunta é representada por $\Gamma(32, 2; 64)$, ou seja, o número de maneiras de se colocar 32 dímeros numa rede quadrada de 64 casas e este número corresponde a $\Gamma(32, 2; 64) = 12.988.816$. Esta resposta está relacionada aos trabalhos pioneiros de Kasteleyn [2] e de Temperley e Fisher [3, 4], apesar do problema de dímeros já ser tema de pesquisa desde a década de 30, com as investigações de adsorção de moléculas diatômicas em superfícies, feitas por Fowler e Rushbrooke [5].

Como esperado, o número de configurações de dímeros numa rede quadrada totalmente preenchida cresce exponencialmente com o número N de sítios da rede. No limite termodinâmico, correspondente a $N \rightarrow \infty$, definimos a fração de sítios ocupados por monômeros das cadeias por $\rho = N_p M / N$ e a entropia adimensional *por sítio* como

$$s_M(\rho) = \lim_{N \rightarrow \infty, \rho = \text{const}} \frac{\ln \Gamma(N_p, M; N)}{N}. \quad (1)$$

Nos trabalhos de Fisher, Temperley e Kasteleyn, a entropia de dímeros na rede quadrada totalmente preenchida ($\rho = 1$) foi obtida exatamente, sendo igual a $s_2(1) = \frac{G}{\pi} \approx 0,29156\dots$, onde $G = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \frac{1}{(2l+1)^2} \approx 0,915965\dots$ é a constante de Catalan. É interessante observar que poderíamos estimar o valor dessa entropia a partir do número de configurações do tabuleiro de xadrez, $N = 64$, completamente preenchido por dominós, usando a Eq. (1), e isso resultaria em $s_2(1) \approx \ln 12.988.816 / 64 \approx 0.2559\dots$. À medida que fazemos estimativas a partir de redes com números de sítios N cada vez maiores, os valores se aproximam do resultado assintótico exato, como se vê na Fig. 2, cujos pontos são extraídos da

expressão (43) do trabalho de Fisher [4].

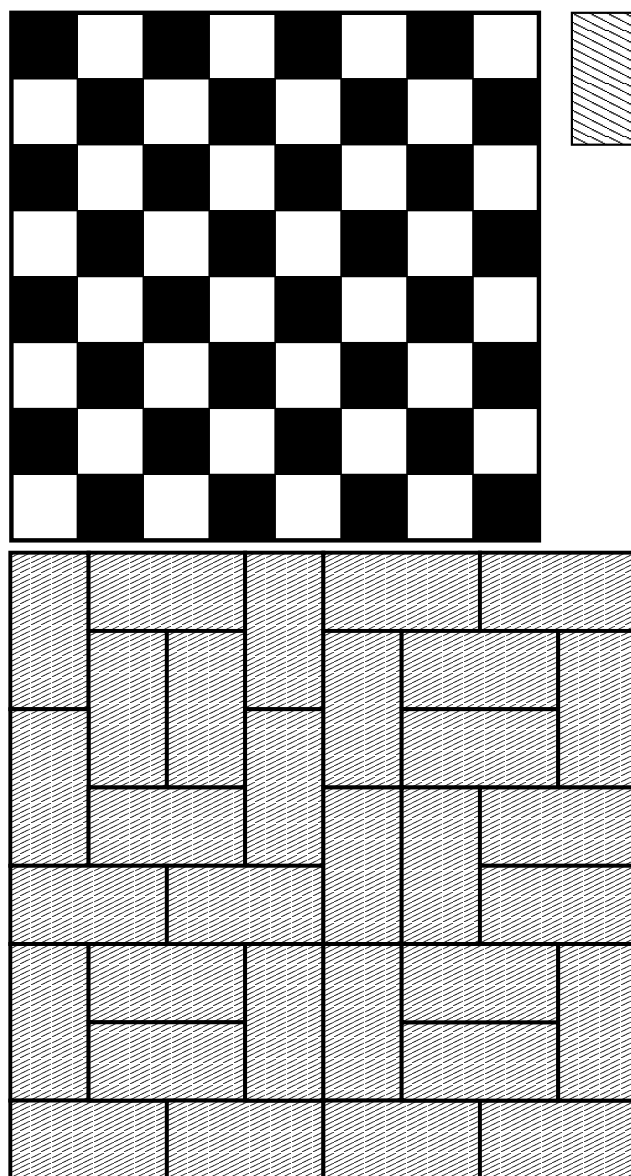


Figura 1 - Existem muitas maneiras de se preencher um tabuleiro de xadrez com peças de dominós indistinguíveis. Acima vê-se uma delas.

Estimar valores no limite termodinâmico de grandezas das quais dispomos apenas de valores em sistemas finitos constitui um dos desafios da Mecânica Estatística. Existe todo um ferramental que nos permite tratar desse problema. Tal técnica recebe o nome de *Teoria de Escala para Tamanhos Finitos (Finite-Size Scaling)*, e está fartamente discutida no trabalho de revisão de Barber [6]. Esta técnica prevê uma correção do valor de tamanho finito para cada condição de contorno usada na definição do modelo. Em nosso exemplo dos dímeros, em que usamos condições de contorno fechadas, esta correção da entropia será inversa-

mente proporcional ao perímetro da rede, ou seja,

$$s_{\infty} = s_N + \frac{C}{\sqrt{N}}, \quad (2)$$

onde s_{∞} e s_N são, respectivamente, as entropias para a rede infinita e finita e C uma constante. Podemos ver na janela da Fig. 2 que a diferença entre as entropias é proporcional a $N^{-1/2}$, como antecipa a equação acima.

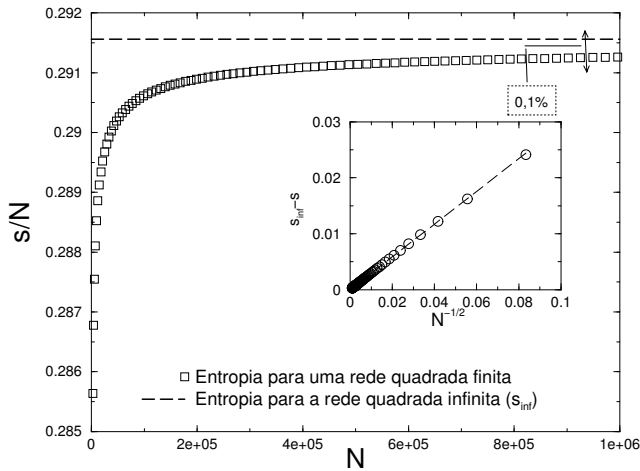


Figura 2 - Aumento da entropia de dímeros com o número de sítios da rede quadrada, comparado com o valor no limite termodinâmico. Observe que para 10^6 sítios, ainda existe uma diferença de cerca de 0,1%. Na janela mostramos que a correção de escala é proporcional a $N^{-1/2}$.

O valor da entropia para uma rede quadrada parcialmente preenchida ($\rho < 1$) ainda não é conhecido exatamente para $M > 1$, apesar de existirem estimativas bastante precisas que citaremos mais abaixo. Notamos que $s_M(\rho)$ é uma equação fundamental do problema de um gás de M -meros numa rede e portanto todas as propriedades termodinâmicas deste modelo podem ser obtidas a partir dela. Trata-se, também, de um problema um tanto peculiar, pois não há nenhuma energia associada a cada configuração, ou seja, todas as configurações permitidas (que obedecem ao vínculo de volume excluído) têm a mesma energia, que podemos convencionar como nula.

No final deste trabalho, voltaremos a comentar o problema formulado na rede quadrada, mas agora nos concentraremos no caso unidimensional, em que é possível obter uma solução exata sem grandes dificuldades. Na seção 2. mostramos duas maneiras diferentes de calcular a entropia de um gás de M -meros na rede unidimensional e discutimos os resultados obtidos. A primeira maneira é o cálculo combinatório direto do número de configurações e a segunda é reali-

zada no ensemble grande canônico e utiliza o conceito de matriz de transferência [7]. Na seção 3, obtemos as equações de estado do gás de M -meros a partir da entropia e discutimos o comportamento do potencial químico e da pressão como funções da densidade. Finalmente, na seção 4, apresentamos as conclusões e mostramos brevemente como estes cálculos podem ser generalizados para se obter resultados aproximados para o caso bidimensional.

2. Cálculo da entropia em uma dimensão

Vamos calcular a entropia adimensional por sítio $s_M(\rho)$ de cadeias com M monômeros (M -meros) colocadas sobre a rede unidimensional, de maneira que uma fração ρ de sítios da rede esteja ocupada por monômeros. Na Fig. 3 mostramos uma possível configuração de um trecho da rede.



Figura 3 - Um trecho da rede linear com trimeros ($M = 3$).

Adotando condições de contorno periódicas, observamos que se tivermos N_p cadeias de M monômeros cada uma colocadas numa rede unidimensional com N sítios o número de configurações será o número de maneiras de formar seqüências de N_p M -meros e $N - MN_p$ sítios vazios, ou seja,

$$\Gamma(N_p, M; N) = \frac{(N_p + N - MN_p)!}{N_p!(N - MN_p)!}. \quad (3)$$

A entropia por sítio será dada por $s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Gamma}{N}$. Vamos utilizar a forma assintótica de Stirling [7] para os fatoriais

$$\ln \Gamma \approx (N_p + N - MN_p) \ln(N_p + N - MN_p) - (N_p + N - MN_p) - N_p \ln N_p + N_p - (N - MN_p) \ln(N - MN_p) + N - MN_p. \quad (4)$$

Tomando o limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, com a fração de sítios ocupados $\rho = \frac{MN_p}{N}$ mantida fixa teremos, após algumas manipulações algébricas,

$$s_M(\rho) = \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) \ln\left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{\rho}{M} - (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (5)$$

Na Fig. 4 podemos ver o comportamento de $s(\rho)$ para valores de M variando entre 1 e 10. Observa-se

que a entropia se anula em ambos os valores extremos da densidade ρ , correspondentes à rede vazia ($\rho = 0$) e cheia ($\rho = 1$). Ao contrário do que ocorre em redes de dimensionalidade maior, na rede unidimensional existe um número pequeno de configurações de rede cheia, o que faz com que a entropia se anule para $\rho = 1$. Nota-se, também, que para valores fixos de ρ diferentes de 0 e de 1, a entropia é função monótona decrescente de M , sendo identicamente nula no limite $M \rightarrow \infty$ de uma cadeia infinitamente longa, como pode ser visto na Fig. 5, onde fica claro que nos regimes intermediários de densidades, existe uma diferença cada vez menor de configurações possíveis para acomodar as cadeias de tamanhos crescentes. A entropia apresenta um máximo em $\rho = 1/2$ para $M = 1$, quando temos uma simetria partícula-buraco que implica $s_1(\rho) = s_1(1 - \rho)$. Já para $M > 1$ deixamos de ter esta simetria e o máximo de $s(\rho)$ se desloca para valores da densidade superiores a $1/2$. A densidade ρ_m de máxima entropia pode ser obtida derivando a entropia em relação a ρ e igualando a zero, sendo solução da equação

$$1 - \rho_m = \left(1 - \rho_m + \frac{\rho_m}{M}\right)^{1-1/M} \left(\frac{\rho_m}{M}\right)^{1/M}. \quad (6)$$

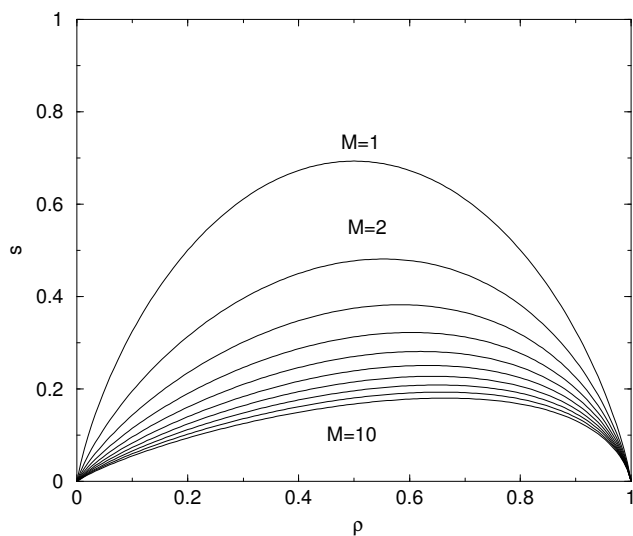


Figura 4 - Entropia como função da densidade de sítios ocupados para valores de M entre 1 e 10.

Nota-se que ρ_m é uma função monótona crescente de M , atingindo o valor 1 quando $M \rightarrow \infty$. Este resultado deve ser visto com cuidado, pois como já afirmamos anteriormente, no limite $M \rightarrow \infty$, a entropia é identicamente nula, de maneira que o fato do máximo se deslocar para o valor unitário neste limite significa que para cadeias com valores de M crescentes, o máximo de sua entropia se localiza em va-

lores de ρ cada vez mais próximos da unidade, enquanto o valor máximo da entropia se aproxima de zero. Na Fig. 6 podemos observar este comportamento.

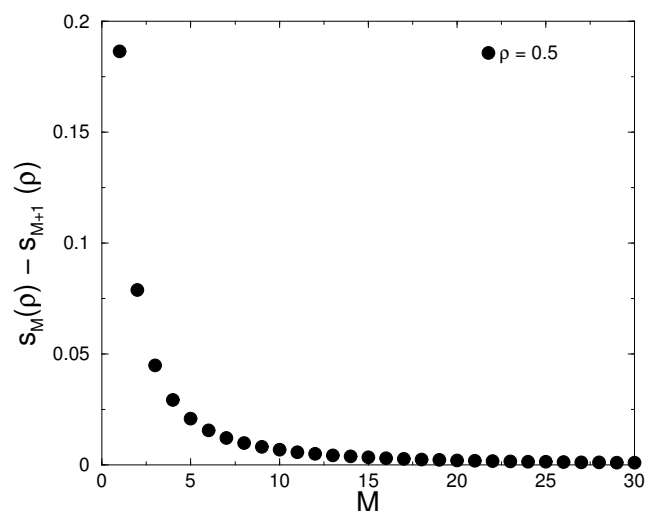


Figura 5 - Diferença de valores da entropia para duas cadeias de tamanhos consecutivos com uma densidade fixa.

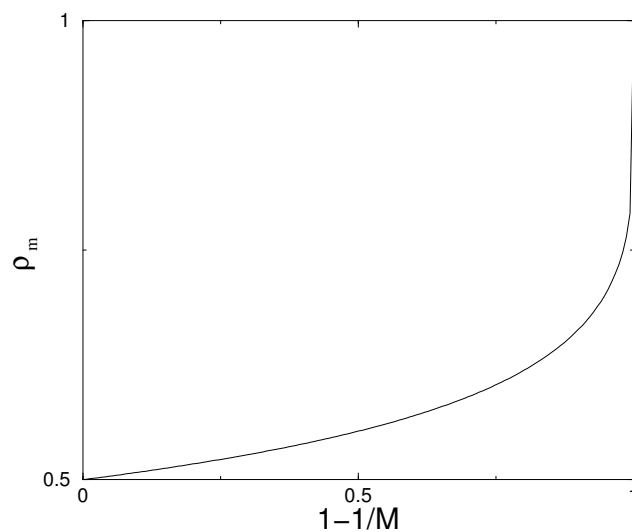


Figura 6 - Densidade de máxima entropia como função de $1-1/M$.

Apesar da solução combinatória para o problema da determinação da entropia de cadeias na rede ser bastante simples, ela não pode ser generalizada facilmente para outras redes. Isto nos motiva a apresentar outra maneira de resolver o problema, utilizando o conceito de matriz de transferência. É oportuno observar que um dos modelos mais estudados da Mecânica Estatística, o modelo de Ising, também foi inicialmente resolvido em uma dimensão utilizando uma técnica combinatória, mas foi a formulação do problema em

termos de matriz de transferência que abriu o caminho para sua resolução em redes bidimensionais. Vamos inicialmente formular o problema no ensemble grande canônico, permitindo que o número de cadeias N_p flutue. A função de partição neste ensemble é

$$\Xi(z, M; N) = \sum_{N_p} z^{N_p M} \Gamma(N_p, M; N), \quad (7)$$

onde $z = \exp(\mu/k_B T)$ é a fugacidade de um monômero, sendo μ seu potencial químico e k_B a constante de Boltzmann. O número médio de monômeros será

$$N_m = \frac{z}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z}. \quad (8)$$

Podemos definir o comprimento da rede $L = Na$, onde a é o parâmetro da rede, distância entre dois sítios sucessivos. O potencial grande canônico é dado por

$$\Phi_M(T, L, \mu) = -k_B T \ln \Xi(z, M; N), \quad (9)$$

no limite termodinâmico $L \rightarrow \infty$. Podemos definir o potencial (adimensional) grande canônico como

$$\phi_M(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Phi_M}{k_B T N}, \quad (10)$$

de maneira que a fração de sítios da rede ocupados por monômeros será dada por

$$\rho(z, M) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_m}{N} = -z \frac{\partial \phi_M(z)}{\partial z}. \quad (11)$$

A entropia de gás unidimensional $S_M(U, L, N_m)$ é uma relação fundamental e suas derivadas parciais definem as grandezas intensivas

$$dS_M = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dL - \frac{\mu}{T} dN_m. \quad (12)$$

Notamos que a pressão p neste caso tem dimensão de força. Para sistemas atérmicos como o que estamos considerando aqui, temos que a energia interna U é identicamente nula, de maneira que a entropia é função apenas de L e N_m . Assim, para esses sistemas a temperatura não está bem definida, uma vez que o seu inverso é a derivada parcial da entropia em relação à energia interna. Teremos então que

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S_M}{\partial L} \right)_{N_m}, \quad (13)$$

e

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S_M}{\partial N_m} \right)_L. \quad (14)$$

É conveniente observar que, considerando a observação acima sobre a definição da temperatura em sistemas atérmicos, a pressão e o potencial químico também não estão bem definidos nesses sistemas. Entretanto, as razões dessas variáveis com a temperatura são grandezas intensivas entrópicas bem definidas (Eqs. (13) e (14)). Definimos a entropia adimensional por sítio no limite termodinâmico por

$$s_M(\rho) = \lim_{N \rightarrow \infty, \rho = N_m/N = \text{cte}} \frac{S_M(L, N_m)}{k_B N}. \quad (15)$$

Então, vemos que da equação de estado (14) vem,

$$\frac{\partial s_M(\rho)}{\partial \rho} = - \frac{\mu}{k_B T} = - \ln(z), \quad (16)$$

e, portanto,

$$s_M(\rho) = - \int_0^\rho \ln z(\rho') d\rho'. \quad (17)$$

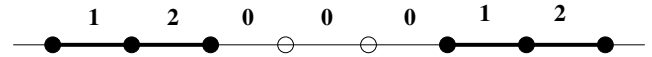


Figura 7 - O mesmo trecho da rede linear com trimeros ($M = 3$) mostrado anteriormente. Os índices atribuídos às ligações representam os estados que definem a matriz de transferência.

A expressão (17) nos permite obter a entropia a partir do potencial grande canônico (10) calculando a densidade como função da fugacidade z (expressão (11)) e invertendo esta função. Para determinar o potencial grande canônico recorreremos à técnica da matriz de transferência. Para isso, associamos a uma configuração da rede um conjunto de índices, de maneira que atribuímos um índice $i = 0, 1, 2, \dots, M-1$ a cada *ligação* da rede de acordo com as seguintes regras: caso os dois sítios que limitam a ligação não estejam ocupados por monômeros da mesma cadeia, teremos $i = 0$. Caso contrário, o valor do índice é igual ao número de monômeros da cadeia em questão situados à esquerda da ligação. Como ilustração, na Fig. 7 mostramos os índices associados ao trecho da configuração de trimeros na rede, onde o índice i pode assumir valores entre 0 e 2. A soma sobre configurações corresponde a uma soma sobre os índices, havendo regras sobre as seqüências de índices permitidas. A contribuição de cada sítio da rede à função de partição corresponde a um fator z se nele houver um monômero e um fator 1 caso contrário. Vamos explicitar esta contribuição em termos dos índices

das ligações à esquerda e à direita do sítio. Teremos $T_M(0,0) = 1$, $T_M(0,1) = T_M(1,2) = \dots = T_M(M-2, M-1) = T(M-1,0) = z$, sendo nulas as contribuições de todos os demais pares de índices por não serem configurações permitidas. Essas contribuições podem ser colocadas na forma de uma matriz de dimensão $M \times M$. Para o caso específico de

trímeros, esta matriz de transferência será dada por

$$T_3 = \begin{pmatrix} 1 & z & 0 \\ 0 & 0 & z \\ z & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Considerando condições de contorno periódicas e chamando o índice da ligação k de i_k , podemos então escrever

$$\Xi(z, M; N) = \sum_{i_1} \sum_{i_2, i_3, \dots, i_N} T_M(i_1, i_2) T_M(i_2, i_3) \dots T_M(i_N, i_1) = \text{Tr}(\mathbf{T}_M)^N. \quad (19)$$

Na base em que \mathbf{T}_M é diagonal, teremos:

$$\Xi(z, M; N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N + \dots + \lambda_M^N, \quad (20)$$

onde os λ_j são os autovalores da matriz de transferência \mathbf{T}_M , em ordem decrescente de seu módulo. O potencial grande canônico será

$$\phi_M(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N + \dots + \left(\frac{\lambda_M}{\lambda_1} \right)^N \right]}{N}. \quad (21)$$

Admitindo que o maior autovalor λ_1 da matriz de transferência não seja degenerado, concluímos então que

$$\phi_M(z) = \ln \lambda_1. \quad (22)$$

A partir da forma geral da matriz de transferência descrita acima, podemos obter a equação secular

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & z & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\lambda & z & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & z & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\lambda & z \\ z & 0 & 0 & \dots & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (23)$$

Desenvolvendo o determinante na sua primeira coluna, obtemos a equação secular no caso geral

$$\lambda^M - \lambda^{M-1} - z^M = 0. \quad (24)$$

Derivando a equação secular em relação a z , vem

$$\rho = \frac{z}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{z^M}{\lambda^M - \alpha \lambda^{M-1}}, \quad (25)$$

com $\alpha = (M-1)/M$. Da equação secular $z^M = \lambda^M - \lambda^{M-1}$, logo:

$$\rho = \frac{\lambda^M - \lambda^{M-1}}{\lambda^M - \alpha \lambda^{M-1}} = \frac{\lambda - 1}{\lambda - \alpha}. \quad (26)$$

Invertendo, temos

$$\lambda = \frac{1 - \alpha \rho}{1 - \rho}. \quad (27)$$

Finalmente, lembrando a expressão (17) para a entropia e mudando a variável de integração de ρ' para λ'

$$\begin{aligned} s_M(\rho) &= -\frac{1}{M} \int_1^\lambda \ln[(\lambda')^M - (\lambda')^{M-1}] \frac{\partial \rho'}{\partial \lambda'} d\lambda' = \\ &= -\alpha(1 - \alpha) \int_1^\lambda \frac{\ln \lambda'}{(\lambda' - \alpha)^2} d\lambda' - \\ &= (1 - \alpha)^2 \int_1^\lambda \frac{\ln(\lambda' - 1)}{(\lambda' - \alpha)^2} d\lambda'. \end{aligned} \quad (28)$$

Efetuada as integrações e substituindo λ como função de ρ e α , obtemos a expressão da entropia como função de M e ρ ,

$$s_M(\rho) = (1 - \alpha \rho) \ln(1 - \alpha \rho) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho) - \rho(1 - \alpha) \ln[\rho(1 - \alpha)], \quad (29)$$

que é equivalente à expressão (5) acima.

3. Equações de estado

Vamos agora obter explicitamente as equações de estado na representação da entropia para o gás de rede unidimensional de M -meros. Inicialmente, consideremos a equação para o potencial químico (16). Substituindo nela a expressão (5) para a entropia, encontra-se

$$\frac{\mu}{k_B T} = \left(1 - \frac{1}{M}\right) \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho\right] + \frac{1}{M} \ln \left(\frac{\rho}{M}\right) - \ln(1 - \rho). \quad (30)$$

Na Fig. 8 abaixo apresentamos curvas para o potencial químico como função da densidade de monômeros. Nota-se que ele diverge nos valores extremos da densidade, sendo nulo no ponto em que a entropia é máxima, já discutido acima. No limite de densidades baixas $\rho \ll 1$ teremos

$$\frac{\mu}{k_B T} \approx \frac{1}{M} \ln \frac{\rho}{M}, \quad (31)$$

que é o valor esperado para um gás ideal de M -meros, onde devemos notar que desconsideramos os graus de liberdade cinéticos.

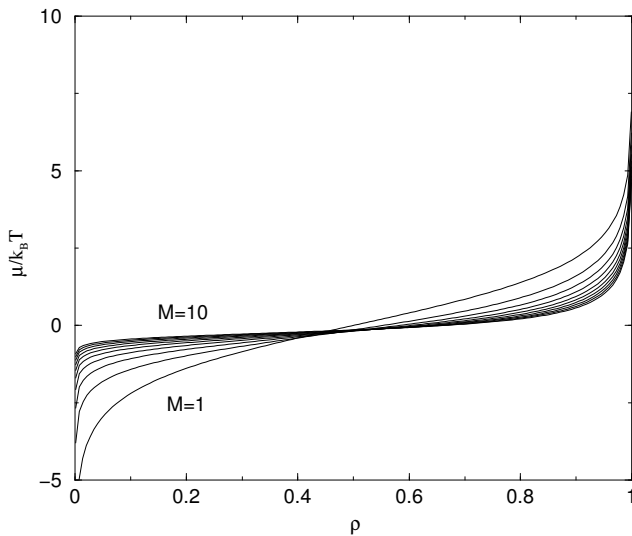


Figura 8 - Potencial químico como função da densidade para cadeias de $M = 1, 2, \dots, 10$ monômeros.

A outra equação de estado nos dá a pressão como função da densidade e da temperatura. Substituindo a entropia (5) na equação de estado (13) obtemos

$$\frac{pa}{k_B T} = \ln \left(1 + \frac{\rho}{M} - \rho\right) - \ln(1 - \rho). \quad (32)$$

Observa-se que a pressão diverge quando $\rho \rightarrow 1$, o que é esperado dada a interação de volume excluído.

É também interessante verificar o limite de baixas densidades, quando temos $\frac{pa}{k_B T} \approx \frac{\rho}{M}$, que é a conhecida equação de estado de Clapeyron para gases ideais. Na Fig. 9 apresentamos as curvas da pressão como função da densidade, onde se pode verificar o comportamento linear de gás ideal a baixas densidades e a divergência no limite de rede cheia.

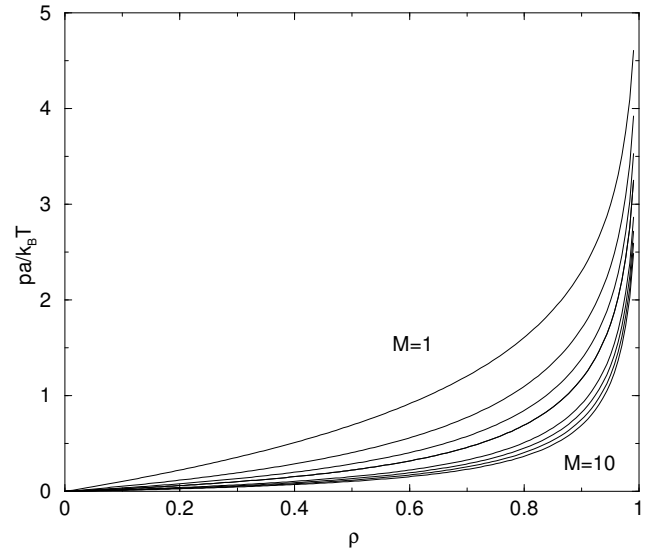


Figura 9 - Pressão como função da densidade para cadeias de $M = 1, 2, \dots, 10$ monômeros.

4. Conclusão

Apresentamos aqui uma maneira de obter as propriedades termodinâmicas de gases unidimensionais de M -meros com interação de volume excluído. Dada a simplicidade do modelo, foi possível realizar todos os cálculos analiticamente. Os modelos de M -meros na rede constituem uma versão discreta de um gás unidimensional contínuo de varetas com interação de volume excluído conhecido como gás de Tonks [8].

Como observamos acima, os cálculos no ensemble grande canônico utilizando a matriz de transferência podem ser ainda realizados em modelos mais gerais. Por exemplo, podemos estudar o modelo em redes definidas como tiras de largura finita ℓ , definindo a matriz de transferência de maneira análoga ao que foi feito acima (caso $\ell = 1$). O preço que se paga é que a matriz de transferência cresce rapidamente com a largura da tira, mas ainda com a vantagem de ser muito esparsa, o que permite utilizar técnicas numéricas específicas e muito eficientes na determinação do seu maior autovalor. A rede quadrada corresponde ao limite $\ell \rightarrow \infty$ dessas tiras, e estudando uma sequência de

tiras de larguras crescentes é possível se obter estimativas bastante precisas da entropia dos M -meros na rede quadrada [9]. Apresentamos na Fig. 10 alguns resultados obtidos desta maneira.

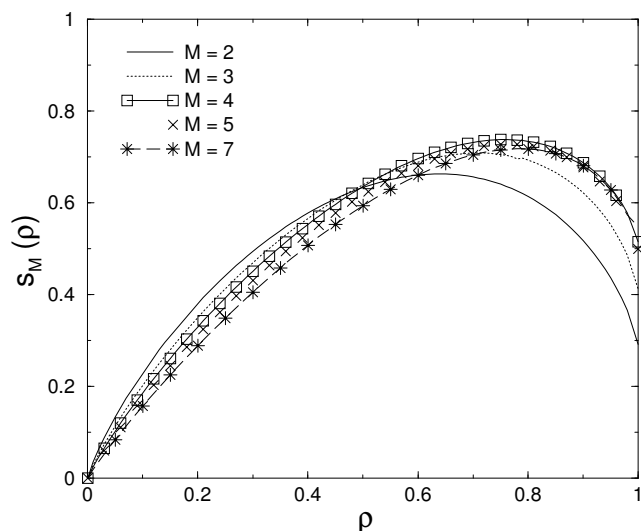


Figura 10 - Entropia como função da densidade para M -meros na rede quadrada

Notam-se aqui que temos alguma diferenças qualitativas em relação ao caso unidimensional. A entropia não mais se anula no limite de rede cheia, como havíamos já verificado em relação ao caso dos dímeros. Além disso, no limite de cadeias infinitas ($M \rightarrow \infty$), temos no caso bidimensional que a entropia é não nula para qualquer densidade diferente de zero. De fato, é simples se constatar que, ao contrário do que acontece na rede unidimensional, uma caminhada autoexcludente na rede quadrada pode assumir um número muito grande de configurações. Finalizamos observando que este problema, a contagem do número de maneiras de inscrever uma caminhada autoexcludente em redes regulares, constitui um desafio ao qual a co-

munidade científica dedicou e continua dedicando bastante esforço ao longo de várias décadas, e apresentamos a referência [10] como um exemplo de estudos deste tipo.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro recebido da CAPES, da FAPERJ e do CNPq, particularmente através do projeto PRONEX-CNPq-FAPERJ/171.168-2003, bem como leituras críticas do manuscrito por parte de Scheilla M. R. da Silva e do Prof. Nivaldo A. Lemos.

Referências

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953).
- [2] P.W. Kasteleyn, *Physica* **27**, 1209 (1961).
- [3] H.N.V. Temperley and M.E. Fisher, *Philos. Mag.* **6**, 1061 (1961).
- [4] M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **124**, 1664 (1961).
- [5] R.H. Fowler e G.S. Rushbrooke, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1272 (1937).
- [6] M.N. Barber, *Phase Transitions and Critical Phenomena* **8**, 146 (1983).
- [7] S.R.A. Salinas, *Introdução à Mecânica Estatística* (EDUSP, São Paulo, 1997).
- [8] C.J. Thompson, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. por C. Domb e M.S. Green (Academic Press, 1972), v. 1.
- [9] W.G. Dantas and J.F. Stilck, *Phys. Rev. E* **67**, 31803 (2003).
- [10] A.R. Conway and A.J. Guttmann, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5284 (1996).