

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MATHEUS WÄNGLER WETTSTEIN

Espectroscopia multidimensional de moléculas simples

São Carlos, 2025

MATHEUS WÄNGLER WETTSTEIN

Espectroscopia multidimensional de moléculas simples

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Programa de Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Bacharel em
Física.

Orientadora: Thaís Victa Trevisan - Instituto de
Física de São Carlos

São Carlos, 2025

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

RESUMO

A interação entre luz e matéria é uma ferramenta poderosa para investigar propriedades dos materiais e obter informações sobre seus níveis de energia, estrutura e graus de liberdade. A espectroscopia multidimensional tem recebido grande destaque na literatura pois, nessa técnica, investiga-se o sinal emitido pelo sistema de interesse ao ser irradiado com vários pulsos eletromagnéticos emitidos em tempos distintos. Ela é, em geral, capaz de fornecer mais informações sobre o sistema do que técnicas unidimensionais. Nesse trabalho, investigamos espectros lineares e multidimensionais dos chamados anéis de Hubbard. Eles podem ser interpretados como modelos simplificados para moléculas aromáticas. São necessários, também, desenvolvimentos teóricos sobre sistemas de partículas idênticas, neste caso férmons, e do formalismo de segunda quantização, pois estudamos sistemas de muitos corpos. Observa-se que a resposta não-linear contém as informações da resposta linear e também sobre transições que não aparecem no caso anterior. Além disso, notamos que, nesse estudo, a resposta 2D não está presente para casos de N_S par, sendo necessário ir a ordens maiores.

CONTENTS

Resumo	2
I. Introdução	3
A. Espectroscopia Multidimensional	4
B. Caminhos Quânticos	4
II. Modelagem teórica	7
A. Sistema de Partículas Idênticas	7
B. Formalismo da segunda quantização	8
C. O modelo de Hubbard	10
D. Extensão do modelo de Hubbard	12
III. Resultados	13
A. N_S par	13
B. N_S ímpar	15
1. Anel de 3 sítios e 3 elétrons	15
2. Anel de 5 sítios e 5 elétrons	17
IV. Conclusões	19
V. Referências	20
Referências	20

I. INTRODUÇÃO

A espectroscopia é um conjunto de técnicas que nos permite revelar informações microscópicas de um sistema através da sua interação com a luz [1, 2]. Ao analisar o sinal emitido por um sistema após a interação com um campo eletromagnético incidente, é possível obter informações sobre seus níveis de energia, estrutura interna, graus de liberdade e interações. O sinal emitido pode depender linearmente com a amplitude do campo incidente, o que corresponde à resposta (ou espectro) linear do sistema ou, para campos intensos o suficiente, exibir uma dependência em potências mais elevadas do mesmo, caracterizando respostas não lineares do sistema. Dentre os diversos tipos de respostas não lineares, na espectroscopia multidimensional, discutida em mais detalhes na Seção IA, investiga-se o sinal emitido pelo sistema de interesse ao ser irradiado com um trem de pulsos eletromagnéticos espaçados temporalmente. Essa técnica, em geral, é capaz de fornecer mais informações sobre o sistema do que técnicas espectroscópicas envolvendo a interação com um único pulso eletromagnético, e tem recebido grande destaque em física e em química [1].

Nesse trabalho, investigamos, de maneira teórica, os espectros lineares e multidimensionais dos chamados anéis de Hubbard. Estes consistem em elétrons em uma rede unidimensional de N_s sítios e N_e elétrons com condições periódicas de contorno, como esquematizados na Fig.(1). Os elétrons nos anéis são modelados pelo modelo de Hubbard, ou extensões desse modelo (vide Seção II). Eles podem ser interpretados como modelos simplificados para moléculas aromáticas. Nossa objetivo principal é calcular o espectro linear e multidimensional desses sistemas e identificar, nessas respostas, assinaturas únicas de interações intereletrônicas.

Esse trabalho está organizado da seguinte forma: nas Seções IA e IB, apresentamos uma descrição do que é espectroscopia multidimensional e como calcular as respostas ópticas associadas a ela. Na Seção II apresentamos a modelagem teórica utilizada nesse trabalho. Apresentamos nossos resultados na Seção III. Veremos que a espectroscopia multidimensional aplicada a esses anéis proporciona assinaturas únicas de diferentes tipos de interação intereletrônicas consideradas no modelo, ao passo que evidências espectroscópicas dessas interações são muito mais sutis em resposta linear.

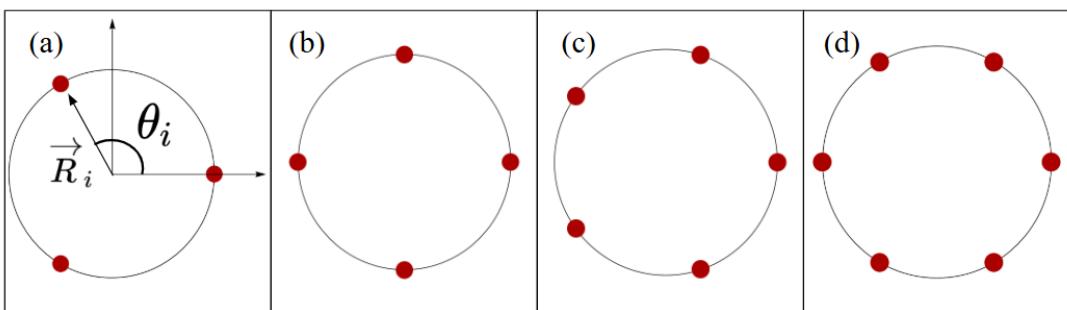


Figura 1. Ilustração de anéis de Hubbard de (a) $N_s = 3$, (b) $N_s = 4$, (c) $N_s = 5$ e (d) $N_s = 6$ sítios. Em (a), \mathbf{R}_i é o vetor posição de um sítio i , e θ_i é o ângulo que ele forma com o eixo x.

Na Seção IV resumimos as nossas conclusões e em V listamos as referências bibliográficas.

A. Espectroscopia Multidimensional

A espectroscopia multidimensional surge como uma extensão da espectroscopia convencional, permitindo explorar interações de ordem superior entre luz e matéria. A sua característica principal é a utilização de pulsos emitidos em tempos distintos que interagem sequencialmente com o sistema de interesse. O caso mais simples está ilustrado na Fig.(2), onde dois pulsos interagem com o sistema nos instantes $t = 0$ e $t = t_1$, e o sinal emitido pelo sistema é medido em um instante posterior $t = t_1 + t_2$. O sinal emitido pelo sistema depende do campo elétrico dos dois pulsos. Portanto, o sistema responde aos pulsos incidentes de forma não linear. Essa resposta não linear depende dos intervalos de tempo t_1 e t_2 , que são independentes e, ao realizar sua transformada de Fourier, encontramos uma função de duas frequências ω_1 e ω_2 associadas aos tempos t_1 e t_2 . Essa resposta define o espectro bidimensional do sistema e será um dos focos desse trabalho. É possível identificar no espectro bidimensional picos localizados em (ω_1, ω_2) , que estão relacionados às diferenças de energias entre estados eletrônicos cujas transições são induzidas pelo luz incidente. Justamente porque temos agora dois valores de frequência para cada pico, essa abordagem permite correlacionar diretamente diferentes características espectrais, permitindo a identificação, por exemplo, de acoplamentos entre estados quânticos que muitas vezes não podem ser identificadas em técnicas espetroscópicas unidimensionais [1].

B. Caminhos Quânticos

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide em um material, ele perturba o sistema, gerando uma polarização dependente do tempo que, pode ser expandida em séries de potência do campo elétrico incidente [3]

$$P(t) = \int_0^{\infty} \chi^{(1)}(s) E(t-s) ds + \int_0^{\infty} ds_1 \int_0^{\infty} ds_2 \chi^{(2)}(s_1, s_2) E(t-s_1) E(t-s_2) + \dots . \quad (1)$$

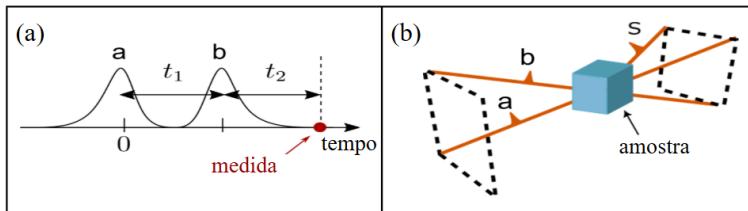


Figura 2. (a) Dois pulsos emitidos em tempos distintos t_1 e t_2 . (b) Representação visual dos dois pulsos interagindo com a amostra, com uma emissão posterior S . Figura(b) retirada da Ref. 1

O primeiro termo da Eq(1). corresponde a uma polarização que oscila com a mesma frequência da radiação incidente e

$$\chi_{ab}^{(1)}(t) = \frac{i}{N} \theta(t) \langle 0 | [\hat{\mu}_a(t), \hat{\mu}_b(0)] | 0 \rangle \quad (2)$$

é a susceptibilidade elétrica linear do sistema. Nessa equação $|0\rangle$ é o estado fundamental do sistema, N é o número de sítios no caso de um sistema cristalino, $\theta(t)$ é a função degrau de Heaviside e $\hat{\mu}_a$ é a componente a ($a = x, y, z$) do operador de momento dipolar de transição [4]. Seu elemento de matrix $\langle m | \hat{\mu} | n \rangle$ nos dá o momento de dipolo elétrico associado à transição de um estado $|m\rangle$ para um estado $|n\rangle$ do sistema. Além disso, $\hat{\mu}_a(t) = e^{iHt} \hat{\mu}_a e^{-iHt}$. O termo $\langle 0 | [\hat{\mu}_a(t), \hat{\mu}_b(0)] | 0 \rangle$ pode ser reescrito como:

$$\langle 0 | [\hat{\mu}_a(t), \hat{\mu}_b(0)] | 0 \rangle = Tr(\mu_a(t) \mu_b \rho_0) - Tr(\mu_b \mu_a(t) \rho_0), \quad (3)$$

onde $\rho_0 = |0\rangle\langle 0|$ é a matriz densidade do sistema e $Tr(A) = \sum_i \langle i | A | i \rangle$ é o traço do operador A . Rearranjando os termos, temos então que :

$$\chi_{ab}^{(1)}(t) = \frac{i}{N} \theta(t) (P_1(t) + P_2(t)), \quad (4)$$

onde

$$P_1(t) = \text{Tr}(\mu_a e^{-iHt} \mu_b \rho_0 e^{iHt}), \quad (5)$$

$$P_2(t) = \text{Tr}(\mu_a e^{-iHt} \rho_0 \mu_b e^{iHt}). \quad (6)$$

Podemos interpretar $P_1(t)$ e $P_2(t)$ como uma sequencia de perturbações à matriz densidade inicial devido às interações com os pulsos seguidas de evoluções temporais. Eles recebem o nome de caminhos quânticos e podem ser representados esquematicamente de acordo com a Figura (3). Esses diagramas são chamados de diagramas de Feynman [2].

Utilizando a relação de completeza nas equações (5) e (6), $\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{I}$, onde $|n\rangle$ são os autoestados do sistema na ausência da luz, encontramos

$$P_1(t) = \sum_n \langle n | \mu_b | 0 \rangle \langle 0 | \mu_a | n \rangle e^{-it(E_n - E_0)}, \quad (7)$$

$$P_2(t) = - \sum_n \langle 0 | \mu_b | n \rangle \langle n | \mu_a | 0 \rangle e^{-it(E_0 - E_n)}. \quad (8)$$

Tomando a transformada de Fourier da Eq.(2), temos o espectro linear do sistema:

$$\chi_{ab}^{(1)}(\omega) = \frac{i}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} (P_1(t) + P_2(t)) \theta(t) = \frac{i}{N} \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t} (P_1(t) + P_2(t)) = \frac{i}{N} [P_1(\omega) + P_2(\omega)]. \quad (9)$$

No cálculo dessa integral, encontramos termos do tipo

$$\int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i\Delta E t} = \lim_{\Gamma \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i\Delta E t} e^{-\Gamma t} = g_{\Gamma}(\omega \pm \Delta E), \quad (10)$$

onde

$$g_\Gamma(\omega \pm \Delta E) = \frac{i}{\omega \pm \Delta E + i\Gamma}. \quad (11)$$

Na Eq.(10), o termo $e^{-\Gamma t}$ é usado para garantir a convergência da integral. Γ é um parâmetro real que dá uma largura finita aos picos da resposta linear [1]. Encontramos, então

$$P_1(\omega) = \sum_i \langle i | \mu_b | 0 \rangle \langle 0 | \mu_a | i \rangle g_\Gamma(\omega - \Delta E), \quad (12)$$

$$P_2(\omega) = \sum_i \langle 0 | \mu_b | i \rangle \langle i | \mu_a | 0 \rangle g_\Gamma(\omega + \Delta E). \quad (13)$$

No segundo termo da Eq.(1)

$$\chi_{abc}^{(2)}(t_1, t_2) = \frac{i^2}{N} \theta(t_1) \theta(t_2) \langle 0 | [[\hat{\mu}_a(t_1 + t_2), \hat{\mu}_b(t_1)], \hat{\mu}_c(0)] | 0 \rangle \quad (14)$$

é o tensor susceptibilidade elétrica que nos dá o espectro bidimensional. Seguindo passos semelhantes ao da resposta linear discutida anteriormente, encontramos

$$\chi_{abc}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = -\frac{1}{N} (P_1(\omega_1, \omega_2) + P_2(\omega_1, \omega_2) + P_3(\omega_1, \omega_2) + P_4(\omega_1, \omega_2)) \quad (15)$$

onde

$$P_1(\omega_1, \omega_2) = \sum_{i,l} \langle i | \mu_c | 0 \rangle \langle l | \mu_b | i \rangle \langle 0 | \mu_a | l \rangle g_\Gamma(\omega_1 - \Delta E_{i0}) g_\Gamma(\omega_2 - \Delta E_{l0}), \quad (16)$$

$$P_2(\omega_1, \omega_2) = -\sum_{i,l} \langle i | \mu_c | 0 \rangle \langle 0 | \mu_b | l \rangle \langle l | \mu_a | i \rangle g_\Gamma(\omega_1 - \Delta E_{i0}) g_\Gamma(\omega_2 - \Delta E_{il}), \quad (17)$$

$$P_3(\omega_1, \omega_2) = -\sum_{i,l} \langle 0 | \mu_c | i \rangle \langle l | \mu_b | 0 \rangle \langle i | \mu_a | l \rangle g_\Gamma(\omega_1 + \Delta E_{i0}) g_\Gamma(\omega_2 + \Delta E_{il}), \quad (18)$$

$$P_4(\omega_1, \omega_2) = \sum_{i,l} \langle 0 | \mu_c | i \rangle \langle i | \mu_b | l \rangle \langle l | \mu_a | 0 \rangle g_\Gamma(\omega_1 + \Delta E_{i0}) g_\Gamma(\omega_2 + \Delta E_{l0}), \quad (19)$$

são os caminhos quânticos para o espectro bidimensional, cujos diagramas de Feynman estão exibidos na Fig.(4).

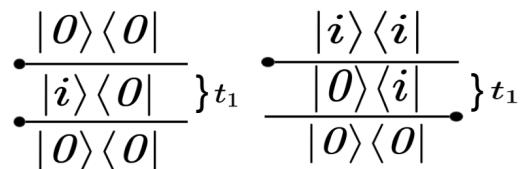


Figura 3. Caminhos quânticos P_1 e P_2 , respectivamente, para $\chi^{(1)}$. Em resposta linear, há duas interações com o campo, representadas pelos círculos pretos, que dão origem aos elementos de matriz do tipo $\langle i | \mu_b | 0 \rangle \langle 0 | \mu_a | i \rangle$ na P_1 . Entre dois degraus consecutivos, temos a evolução temporal, que leva uma fase de $e^{-it_1(E_i - E_0)}$ na P_1 . Um número ímpar de círculos à direita dá um sinal -1 global ao caminho quântico.

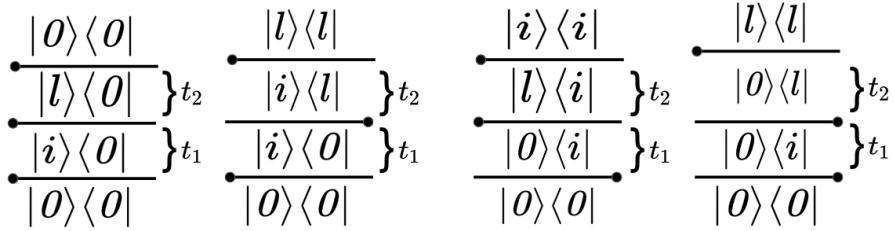


Figura 4. Caminhos quânticos para P_1 , P_2 , P_3 e P_4 , respectivamente, para $\chi^{(2)}$. A leitura dos diagramas é análoga à Fig.(3)

Os termos representados com \dots na Eq.(1) são termos envolvendo potências mais altas nos campos elétricos e vão além do escopo desse trabalho.

II. MODELAGEM TEÓRICA

Nesse trabalho, estudamos respostas ópticas de anéis de Hubbard, os quais correspondem a elétrons em uma rede unidimensional de N_S sítios com condições periódicas de contorno descritas pelo modelo de Hubbard. Nosso foco será em anéis com $3 \leq N_S \leq 6$ sítios. O modelo de Hubbard é o modelo mais simples para descrever a física de um sistema de elétrons interagentes no potencial periódico de uma rede cristalina. Nessa seção apresentamos uma breve introdução a esse modelo (vide Sec.IIC). Apresentamos também os principais conceitos de mecânica quântica necessários para tratar um sistema de mais de uma partícula (Sec. II A)).

A. Sistema de Partículas Idênticas

Em mecânica quântica, partículas idênticas são indistinguíveis umas das outras. Isso significa que se uma partícula A está na posição r_a , e outra partícula idêntica B está na posição r_b , caso elas troquem de posição, não há nenhum experimento que possa detectar isso [4, 5]. Consequentemente, para um sistema de duas partículas idênticas, a função de onda deve satisfazer algumas propriedades de simetria. Para o caso de férmiões, como é o caso de elétrons, que estamos interessados nesse trabalho, a função de onda no espaço de Hilbert deve ser totalmente anti-simétrica por permutação das duas partículas. Para bósons, ela deve ser totalmente simétrica por permutação de duas partículas.

Vamos considerar dois férnioms de spin 1/2, cada um ocupando um orbital atômico centrado em uma posição \mathbf{r} do espaço e com projeção do spin no eixo \hat{z} $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$. Seja $\psi_a(r)$ a componente orbital das funções de onda de um único elétron em orbital a e $\chi_\sigma(s)$, as componentes do seu spinor, o estado de partícula única para o elétron 1 é dada por

$$\phi_{a,\alpha}(r_1, s_1) = \psi_a(r_1) \chi_\alpha(s_1). \quad (20)$$

Analogamente, para o elétron 2 no orbital b , temos

$$\phi_{b,\beta}(r_2, s_2) = \psi_b(r_2) \chi_\beta(s_2). \quad (21)$$

Agora, a função de onda que caracteriza o sistema de dois férmons é:

$$\Psi(r_1, s_1; r_2, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{a,\alpha}(r_1, s_1) \phi_{b,\beta}(r_2, s_2) - \phi_{a,\alpha}(r_2, s_2) \phi_{b,\beta}(r_1, s_1)]. \quad (22)$$

Esse estado satisfaz $\Psi(r_2, s_2; r_1, s_1) = -\Psi(r_1, s_1; r_2, s_2)$. O que corresponde ao princípio da exclusão de Pauli [6]. Como a antissimetria deve ser obedecida pela função de onda total $\phi(r_i, s_i)$, caso o sistema seja antissimétrico sob troca de s_1 e s_2 (estado singuleto), então a parte espacial da função de onda $\psi(r_1, r_2)$ deve ser simétrica sob a troca de r_1 e r_2 . Da mesma forma, caso a parte spinorial da função de onda seja simétrica sob troca de s_1 e s_2 (estado tripleno), então deverá ser antissimétrica sob troca de r_1 e r_2 [5]. Para um sistema de N_e férmons, e sendo x_i coordenadas que englobam spin e posição, a função de onda totalmente anti-simétrica é dada pelo determinante de Slater:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_{N_e}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_{N_e}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_{N_e}) & \phi_2(x_{N_e}) & \cdots & \phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}. \quad (23)$$

B. Formalismo da segunda quantização

Quando se trabalha com sistemas de poucas partículas idênticas, como descrito na Seção II A, não é difícil construir explicitamente funções de ondas simétricas ou antissimétricas. Para sistemas muito numerosos, como, por exemplo, elétrons em metais, esse procedimento pode ser bem trabalhoso. O formalismo de segunda quantização leva em conta a simetria das funções de onda do sistema de maneira mais compacta e oferece, portanto, ferramentas poderosas para tratar de tais sistemas [4–6]. Como o objeto de estudo deste trabalho envolve sistemas de férmons idênticos, são esses sistemas que focaremos nesta parte.

O formalismo da segunda quantização é construído em termos de operadores que removem ou adicionam partículas ao sistema. Considere um nível de energia caracterizado por um número quântico $a = 0$ que pode ser ocupado por férmons. Pelo princípio da exclusão de Pauli, esse nível pode conter nenhuma partícula (estado $|0\rangle$) ou conter, no máximo, um férnion (estado $|1\rangle$). Os operadores de criação e destruição a_0^\dagger e a_0 são tais que

$$a_0|0\rangle = 0, \quad a_0|1\rangle = |0\rangle, \quad (24)$$

$$a_0^\dagger |0\rangle = |1\rangle, \quad a_0^\dagger |1\rangle = 0, \quad (25)$$

e obedecem relações de anti-comutação $\{a_0, a_0^\dagger\} = a_0 a_0^\dagger + a_0^\dagger a_0 = 1$. [5]:

Até agora, entretanto, falamos de um sistema de um nível. Em um sistema de muitos níveis, o estado N_e férmons pode ser representado pelo ket $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$, onde n_k representa o número de férmons no estado k . O número quântico k pode representar graus de liberdade orbitais e de spin e, pelo princípio da exclusão de Pauli, n_k só pode assumir valores $n_k = 0$ ou $n_k = 1$, e $\sum_k n_k = N_e$. O estado $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ é construído criando-se férmons sobre o vácuo de partículas $|0, 0, 0, \dots\rangle := |0\rangle$ pelos operadores de criação e destruição:

$$|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle = \dots (a_2^\dagger)^{n_2} (a_1^\dagger)^{n_1} (a_0^\dagger)^{n_0} |0\rangle. \quad (26)$$

Na representação de posição, $\langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{N_e} | n_0, n_1, n_2 \dots \rangle$ nos dá a função de onda de N_e férmons completamente anti-simetrizada em que n_0 férmons ocupam o nível 0, n_1 ocupam o nível 1, e assim por diante. Os operadores de criação e aniquilação obedecem as seguintes relações de anticomutação:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{a_i, a_j\} = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0 \quad (27)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. O número de férmons num estado i é dado por [5]:

$$\hat{n}_i = a_i^\dagger a_i, \quad (28)$$

Também podemos definir os operador de campo de criação e de destruição [5, 6],

$$\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \varphi_j^*(\mathbf{r}) c_{j\sigma}^\dagger, \quad (29)$$

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \varphi_j(\mathbf{r}) c_{j\sigma}, \quad (30)$$

que denotaam, respectivamente, os operadores que criam e destroem um elétron com spin σ na posição \mathbf{r} . Na Eq.(29), $\varphi_j(\mathbf{r})$ é uma função do problema de um elétron. No contexto de elétrons em uma rede, que é o foco desse trabalho, $\varphi_j(\mathbf{r})$ é uma função de onda centrada no sítio j , ou seja, que decai rapidamente como função de $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$. Além disso, N corresponde ao número de sítios da rede.

Temos, também, um procedimento para escrever operadores que atuam em um sistema de muitas partículas em termos dos operadores de criação e destruição. Um operador de um corpo atua somente sobre uma partícula por vez, $O_1 = \sum_{i=1}^{N_e} \mathcal{O}(\mathbf{r}_i)$, e apresenta a forma geral, em segunda quantização, dada por

$$\hat{O}_1 = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \mathcal{O}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Um exemplo é a energia cinética de um sistema de partículas (vide Seção.IIC). Um operador de dois corpos atua sobre duas partículas por vez $V_2 = \sum_{i,j=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, e em segunda quantização, é escrito como

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (32)$$

C. O modelo de Hubbard

Nessa seção, apresentaremos o modelo de Hubbard, o modelo mais simples para descrever elétrons interagentes em uma rede cristalina. Em primeira quantização, o Hamiltoniano de N_e elétrons interagentes em uma rede cristalina é dado por

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + V_c(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (33)$$

onde \mathbf{P}_i denota o momento do elétron i e \mathbf{r}_i seu vetor posição, e é a carga elementar e $V_c(\mathbf{r}_i)$ é o potencial periódico com a simetria da rede cristalina, gerado pelos íons do cristal e pelos elétrons mais fortemente ligados a ele. O primeiro termo do lado direito de H_0 é o termo cinético do Hamiltoniano e o segundo é o termo de repulsão Coulombiana. O termo cinético é um operador de um corpo, enquanto que o termo de interação é um operador de dois corpos, de forma que em segunda quantização temos

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (34)$$

onde

$$h(\mathbf{r}) \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_c(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}), \quad (35)$$

$$u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (36)$$

Agora, substituindo as equações (29) e (30) na equação (34), encontramos

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,j=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^N \sum_{\sigma, \sigma'=\uparrow,\downarrow} U_{ijkl} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'}^{\dagger} c_{k\sigma'} c_{l\sigma}, \quad (37)$$

onde

$$t_{ij} \equiv \langle i | h | j \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (38)$$

é o parâmetro de hopping e está associado à probabilidade de um elétron tunelar do i -ésimo sítio da

rede para o j -ésimo sítio, e

$$U_{ijkl} \equiv \langle ij|u|lk\rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \varphi_l(\mathbf{r}) \quad (39)$$

é o elemento de matriz da repulsão Coulombiana [7].

O Hamiltoniana na equação (37) é geral. A seguir, faremos duas aproximações importantes para derivar um Hamiltoniano mais simplificado que corresponde ao modelo de Hubbard [8]. Como as funções de onda $\varphi_j(\mathbf{r})$ são espacialmente localizadas em torno do sítio j , conforme discutido na Seção IA, o termo de hopping na equação (38) cai rapidamente à medida que nos afastamos do sítio. Fisicamente, isso significa que um elétron num sítio j possui uma amplitude de probabilidade negligível de "pular" para um sítio i distante, o que nos permite considerar que apenas os termos de hopping entre primeiros vizinhos:

$$t_{ij} \approx \langle i|h|i+1\rangle \delta_{j,i+1} + \langle i|h|i-1\rangle \delta_{j,i-1} = -t(\delta_{j,i+1} + \delta_{j,i-1}). \quad (40)$$

Na equação acima, considera-se um termo de hopping uniforme, ou seja, $\langle i|h|i+1\rangle = \langle i|h|i-1\rangle = -t$ independente do sítio [8]. Além desta aproximação, no modelo de Hubbard aproximamos a repulsão Coulombiana por uma interação local, que só atua entre elétrons ocupando o mesmo sítio da rede, ou seja $U_{ijkl} = U \delta_{ji} \delta_{ki} \delta_{li}$ e independente do sítio. Essa aproximação pode ser feita pois os elementos de matriz na equação (39) são maiores quando considerarmos $\langle ii|u|ii\rangle$. Utilizando as aproximações mencionadas acima e as relações de anticomutação dos operadores de criação e destruição eletrônicos definidos na equação (27), chegamos ao Hamiltoniano do modelo de Hubbard

$$\hat{H}_0 = -t \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma} \left(c_{j\sigma}^\dagger c_{j+1,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_{j=1}^N \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}, \quad (41)$$

onde "h.c" denota o Hermitiano Conjugado e $\hat{n}_{j\sigma}$ é o operador número de elétrons no sítio j com spin σ (vide Eq. (28)). Os termos de hopping e repulsão local estão representados na Fig.(5).

Também podemos escrever operador de momento dipolar de transição introduzido na Seção IB no formalismo da segunda quantização. Ele é um operador de um corpo dado por [4] $\mu = -e \sum_{j=1}^{N_e} \mathbf{r}_i$. Portanto,

$$\hat{\mu} = \sum_{i,j,\sigma} \langle i|\mathbf{r}|j\rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}. \quad (42)$$

Novamente usando que $\varphi_i(\mathbf{r})$ é uma função localizada ao redor do sítio i , podemos utilizar a aproximação $\langle i|\mathbf{r}|j\rangle \approx \mathbf{R}_i \delta_{ij}$, onde $\mathbf{R}_i = R(\cos\theta_i, \sin\theta_i)$ é a posição do sítio i e $R = \frac{Na}{2\pi}$ no anel. Alinhando a posição do sítio 1 com o eixo x, $\theta_i = 2\pi \frac{i-1}{N}$ (vide Fig.1). Portanto,

$$\hat{\mu} = -\frac{eNa}{2\pi} \sum_i (\cos\theta_i, \sin\theta_i) (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}), \quad (43)$$

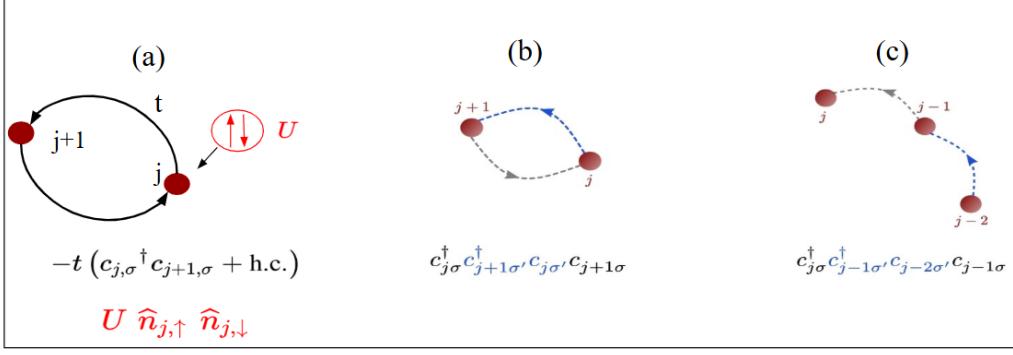


Figura 5. (a) Ilustração dos termo de hopping e repulsão coulombiana intra-sítio do modelo de Hubbard definido na Eq.(41). Ilustrações dos termos proporcionais a λ que aparecem na extensão do modelo de Hubbard na Eq.(44) são apresentados nos painéis (b) e (c). (b) mostra o "termo de bolha" e (c) o termo extendido. (b) e (c) foram retirados da Ref. 11.

D. Extensão do modelo de Hubbard

Também existem extensões do modelo de Hubbard, onde podemos considerar também termos de hopping entre segundos vizinhos e repulsão Coulombiana entre elétrons em sítios vizinhos. Nesse trabalho, consideraremos uma extensão do modelo de Hubbard que foi proposta como um modelo mínimo para descrever propriedades de moléculas aromáticas [9, 10]. Além dos termos de hopping e interação intra-sítio do modelo de Hubbard usual, adiciona-se um termo de interação atrativa entre os elétrons,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma} \left(c_{j\sigma}^\dagger c_{j+1,\sigma} + \text{h.c.} \right) + U \sum_{j=1}^N \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \\ & - \lambda \left(\frac{U}{t} \right)^2 \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma, \sigma'} \left[(c_{j\sigma}^\dagger c_{j+1,\sigma'}^\dagger c_{j,\sigma'} c_{j+1,\sigma} + \text{h.c.}) + (c_{j\sigma}^\dagger c_{j-1,\sigma'}^\dagger c_{j-2,\sigma'} c_{j-1,\sigma} + \text{h.c.}) \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

Esse Hamiltoniano descreve os elétrons que ocupam o anel aromático da molécula, e o termo atrativo proporcional a $\lambda(U/t)^2$ vêm da interação desses elétrons com os elétrons de ligação mais fortemente ligados aos íons que formam o anel, dando origem a uma atração efetiva entre os elétrons no anel [9]. Essa interação extra tem dois termos, o primeiro é um termo do tipo "bolha", conforme ilustrado na Fig.5(b). O segundo termo favorece o movimento dos elétrons ao longo do anel, como ilustrado na Fig.5(c). Um dos objetivos desse trabalho é buscar por assinaturas desse termo de interação em respostas ópticas, algo que ainda não foi explorado na literatura.

III. RESULTADOS

Analisamos agora as respostas lineares e os espectros bidimensionais dos anéis de $3 \leq N_s \leq 6$ sítios e N_e elétrons modelados pelo Hamiltoniano da Eq.(44). Focamos no regime de semipreenchimento, onde $N_e = N_s$, e procuramos assinaturas espectroscópicas das interações intereletrônicas, tanto da repulsão intra-sítio (proporcional à U) quanto da interação atrativa efetiva entre os elétrons (proporcional à λ). Para tal, compararemos, em cada caso, os espectros calculados tomando-se (i) $U = \lambda = 0$, (ii) $U/t = 1$ e $\lambda = 0$ e (iii) $U/t = 1$ e $\lambda/t = 0.2$.

Para o cálculo dos espectros, obtivemos os autovalores e autoestados do Hamiltoniano \hat{H} dado pela Eq. (44) utilizando diagonalização exata. Construímos uma rotina em Python que calcula os elementos de matriz de \hat{H} no espaço de Fock da forma $|n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, n_{2\downarrow}, \dots\rangle$ e calcula os seus autovetores e autovalores para cada escolha de U e λ . Sabendo os autovalores e autoestados, calculamos os espectros lineares e bidimensionais usando a Eq.(1), os quais serão discutidos a seguir. Nesse trabalho, focamos nas componentes xx de $\chi_{ab}^{(1)}(\omega)$ e xxx de $\chi_{abc}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$. Dividimos nossa análise em N_s par e N_s ímpar.

A. N_s par

Começaremos discutindo o caso $N_s = N_e = 4$. O espectro de energia como função de U está mostrado na Fig.(6) com (a) $\lambda = 0$ e (b) $\lambda/t = 0.2$. Quando $U = \lambda = 0$, temos cinco níveis de energia distintos, correspondentes às diferentes maneiras de distribuir quatro elétrons em quatro níveis de energia de um corpo obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli. Todos esses estados são degenerados. Ao considerarmos valores finitos de U , algumas degenerescências são levantadas, como podemos ver em Fig.6(a). Além disso, ao tomarmos, além de $U \neq 0$, $\lambda \neq 0$, o espectro de energia sofre modificações e levantamentos adicionais de degenerescência, como mostrado na Fig.6(b). Como veremos a seguir, as evidências das modificações nos estados eletrônicos causadas por λ são sutis em resposta linear, porém batante evidentes no espectro bidimensional.

Os espectros lineares $\chi_{xx}^{(1)}(\omega)$ do sistema estão mostrados na Fig.(7) para $U = \lambda = 0$ nos painéis (a) e (d), $U/t = 1$ e $\lambda = 0$ em (b) e (e) e $U/t = 1$ e $\lambda/t = 0.2$ em (c) e (f). Na Figura 7(a),

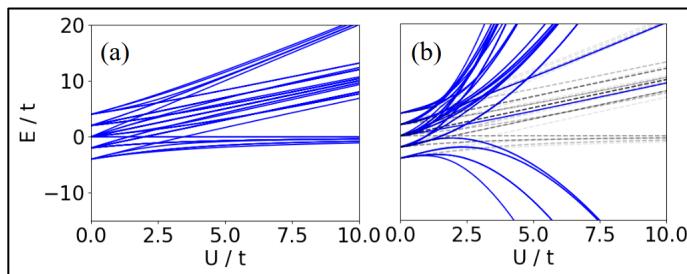


Figura 6. Espectro de energia para 4 sítios e 4 elétrons para: (a) $\lambda/t = 0$ e (b) $\lambda/t = 0.2$

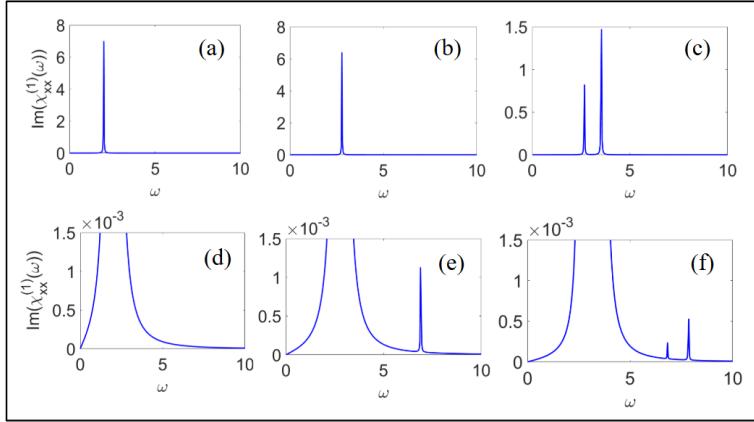


Figura 7. Parte imaginária de $(\chi_{xx}^{(1)}(\omega))$ para $N_s = N_e = 4$ com os seguintes valores dos parâmetros do modelo de Hubbard extendido (Eq.(44)): (a) e (d) $U = 0, \lambda = 0$. Em (b) e (e), $U/t = 1, \lambda/t = 0$ e em (c) e (f) $U/t = 1, \lambda/t = 0.2$. Os painéis (e)-(f) correspondem a uma ampliação dos painéis (a)-(c), respectivamente para melhor visualização dos picos.

percebe-se apenas um pico, o que mostra que apenas autoestados $|i\rangle$ de \hat{H} cuja diferença de energia com respeito ao estado fundamental ($E_i - E_0$) coincidem com a frequência do pico têm valores finitos de momento de dipolo de transição $\langle i|\mu_x|0\rangle$. Para U finito, a quebra de degenerescência dos níveis de energia leva ao aparecimento de novos picos no espectro, como podemos ver na Fig.7(b). A inclusão do termo de interação proporcional a λ também leva ao levantamento de degenerescências, além de alterar a dependência em U dos níveis de energia. Portanto, λ tem dois efeitos no espectro linear: deslocar os picos em frequência, e gerar o aparecimento de picos que não estavam presentes no caso $U/t = 1$. Entretanto, o deslocamento dos picos é pequeno para $U/t = 1$ e os novos picos tem intensidade baixa, como podemos ver nos painéis (d)-(f) da Fig.(7). Dessa forma, as diferenças espectroscópicas entre os casos $\lambda = 0$ e $\lambda \neq 0$ são muito sutis, o que dificulta a distinção entre esses dois casos.

Agora, podemos nos perguntar se poderíamos ter uma melhor distinção entre os casos $\lambda = 0$ e $\lambda \neq 0$ no tensor de mais alta ordem $\chi_{abc}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ (Eq.(14)) que gera o espectro bidimensional do sistema. Entretanto $\chi_{abc}^{(2)}$ é identicamente nulo para esse anel. Isso ocorre de maneira mais geral em anéis com N_s par, independentemente do valor de N_e . Esse resultado, apesar de inesperado num primeiro momento, pode ser explicado considerando a simetria de inversão dos anéis com N_s par. Inversão espacial leva $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ e transforma campo elético e polarização como $\mathbf{E}'(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{E}(-\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{P}'(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{P}(-\mathbf{r}, t)$, onde o apóstrofo denota quantidades transformadas. Aplicando essas transformações à Eq.(1), concluímos que $\chi_{abc}^{(2)}$ é se transforma da seguinte maneira: $\chi_{abc}^{'(2)}(\omega_1, \omega_2) = -\chi_{abc}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$. Porém, se inversão é simetria do sistema, devemos ter $\chi_{abc}^{'(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{abc}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$, o que leva a $\chi_{abc}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = 0$. Ou seja, não existe resposta de segunda ordem óptica em meios com simetria de inversão, chamados maiores centrosimétricos.

A discussão é qualitativamente idêntica para o caso $N_s = N_e = 6$ (não mostrado) e concluímos que para N_s par é necessário ir a ordens mais altas e ímpares, para que assim o $\chi^{(n)}$, com $n > 1$ não seja

nulo. O primeiro tensor não linear de ordem ímpar não-nulo é, portanto, o de terceira ordem. Esse cálculo, entretanto, está além do escopo desse trabalho.

Analisaremos agora o caso de N_s ímpar.

B. N_s ímpar

Anéis com N_s ímpar não possuem simetria de inversão espacial e tanto as respostas lineares quanto o espectro bidimensional são não nulas. Nas próximas seções, estudaremos as respostas ópticas de anéis de $N_s = 3$ e $N_s = 5$ sítios.

1. Anel de 3 sítios e 3 elétrons

Os espectros de energia para $N_s = N_e = 3$ como função de U com $\lambda = 0$ e $\lambda/t = 0.2$ estão mostrados nas Fig.8(a) e Fig. 8(b), respectivamente. A resposta linear $\chi_{xx}^{(1)}(\omega)$ desse sistema pode ser encontrada na Fig.(9). Assim como em $N_s = N_e = 4$, pode-se notar a quebra esperada de degenerescência das energias através do surgimento de novos picos ao compararmos os espectros com $U = 0$ (Fig.9(a)) e $U/t = 1$ (Fig.9(b)). A adição λ finito (Fig.9(c)) nos mostra o surgimento de um novo pico próximo dos dois picos mais intensos do espectro, que são ligeiramente deslocados. A observação desse novo pico, entretanto, depende do valor do parâmetro Γ , que não pode ser facilmente controlado em um experimento. As Figuras 9(d)-(f) mostram os espectros lineares para as mesmas escolhas de parâmetros do modelo de Hubbard utilizados em Fig. 9(a)-(c), respectivamente, mas com Γ cinco vezes maior. Comparando 9(e) e 9(f), vemos, novamente, assinaturas bem parecidas. Ou seja, a distinção entre $\lambda \neq 0$ e $\lambda = 0$ em resposta linear é sutil.

Agora, podemos analisar $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$, mostrados na Fig.(10), para o mesmo conjunto de escolha dos parâmetros do modelo de Hubbard adotadas na Fig.(9). Todas as informações do espectro linear, como esperado, estão presentes na diagonal do espectro não-linear, onde $\omega_1 = \omega_2$. Quando $U/t = 1$, observamos o aparecimento de novos picos não só na diagonal, mas também fora dela. Os picos fora da diagonal envolvem sobreposições entre autoestados de \hat{H} que são impossíveis de aparecer

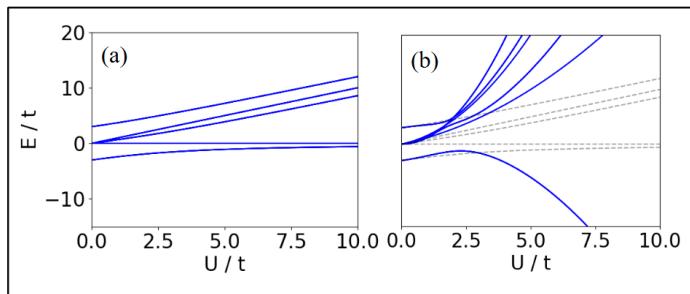


Figura 8. Espectro de energia para 3 sítios e 3 elétrons para: (a) $\lambda/t = 0$ e (b) $\lambda/t = 0.2$

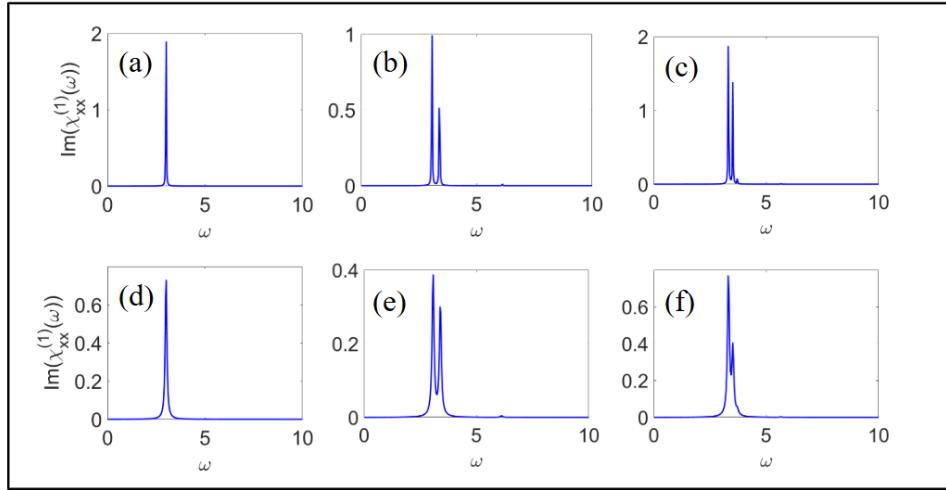


Figura 9. Parte imaginária de $(\chi_{xx}^{(1)}(\omega))$ para $N_s = N_e = 3$ com os seguintes valores dos parâmetros do modelo de Hubbard estendido (Eq.(44)): (a) e (d) $U = 0, \lambda = 0$. Em (b) e (e), $U/t = 1, \lambda/t = 0$ e em (c) e (f) $U/t = 1, \lambda/t = 0.2$. Nos painéis (a)-(c) utilizamos $\Gamma = 0.01$, enquanto que em (e)-(f) utilizamos $\Gamma = 0.05$.

na resposta linear. Mais especificamente, comparando os caminhos quânticos das Figuras (3) e (4), podemos ver que elementos de matriz do tipo $\langle i|\mu_b|0\rangle\langle l|\mu_b|i\rangle\langle 0|\mu_b|l\rangle$ que geram picos com $\omega_1 \neq \omega_2$ não estão presentes em $\chi_{xx}^{(1)}(\omega)$. Com $U/t = 1$ e $\lambda/t = 0.2$ (Fig. 10(c)), novos picos surgem em posições distintas daqueles em (Fig. 10(b)) e que podem ser observados mesmo para valores maiores de Γ . A Figura 11 corresponde a uma ampliação do espectro bidimensional para melhor visualização dos detalhes na região de frequências destacada pelo quadrado vermelho nos painéis (b) e (c) da Fig (10).

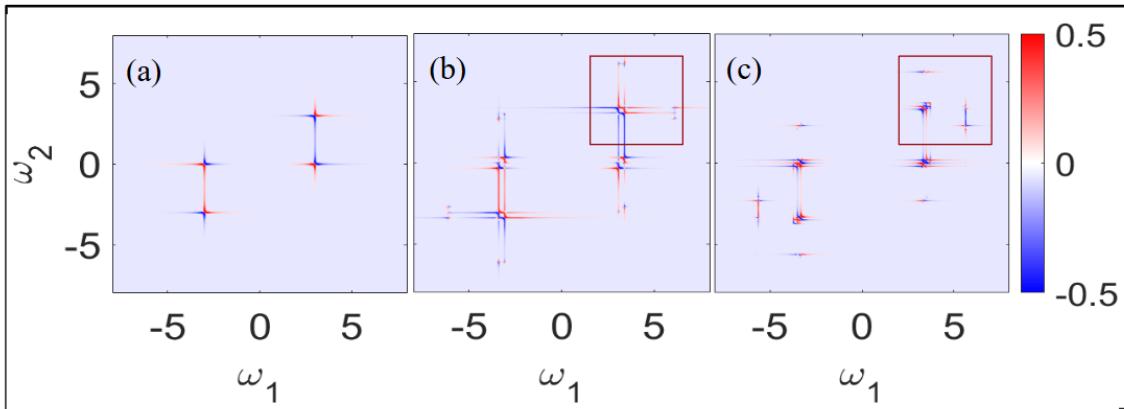


Figura 10. Parte imaginária de $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ para $N_s = N_e = 3$ com as seguintes escolhas de parâmetros: (a) $U = 0, \lambda = 0$, (b) $U/t = 1, \lambda/t = 0$ e (c) $U/t = 1, \lambda/t = 0.2$. Em todos os painéis, usamos $\Gamma = 0.01$. Os quadrados vermelhos delimitam regiões no espectro que serão ampliadas para uma visualização mais detalhada dos picos (vide Fig.11).

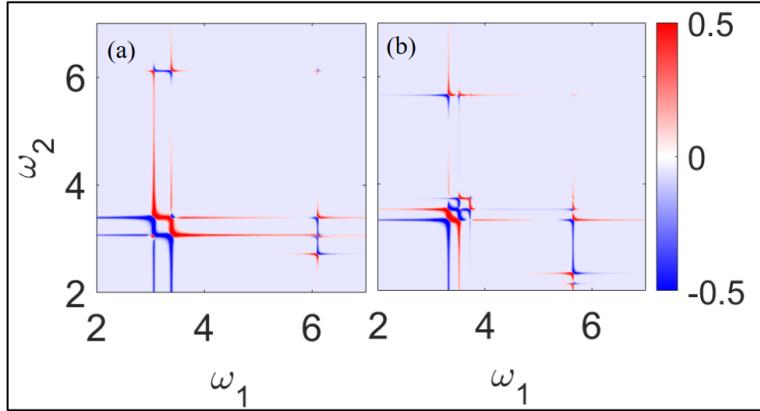


Figura 11. Região destacada da parte imaginária de $\chi_{xx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ para $N_s = N_e = 3$ com as seguintes escolhas de parâmetros: (a) $U/t = 1, \lambda/t = 0$ e (b) $U/t = 1, \lambda/t = 0.2$. Em todos os painéis, usamos $\Gamma = 0.01$.

2. Anel de 5 sítios e 5 elétrons

Consideraremos, agora, o caso em que $N_s = N_e = 5$. Os espectros de energia como função de U/t com $\lambda/t = 0$ e $\lambda/t = 0.2$ estão mostrados nas Figuras 12(a) e 12(b), respectivamente.

O espectro de energia é muito mais denso do que no caso $N_s = N_e = 3$, já que a dimensão do espaço de Fock é consideravelmente maior no caso $N_s = N_e = 5$. Ainda assim, os cálculos exatos das respostas lineares e espectros bidimensionais podem ser feitos. A resposta linear $\chi_{xx}^{(1)}(\omega)$ desse sistema pode ser encontrada na Fig.(13). Assim como na Seção anterior, os termos de interação proporcionais a U e λ promovem a quebra de degenerescência dos níveis de energia obtidos com $U = 0$, o que leva ao surgimento de novos picos no espectro linear. As assinaturas obtidas com $\lambda = 0$ (13(b)) e $\lambda/t \neq 0$ (13(c)), entretanto, são muito parecidas, especialmente quando consideramos valores maiores de Γ , como mostrado nas Figuras 13(d)-(f). Essa dificuldade de identificar os efeitos de U e λ no espectro é muito evidente na 13(f), na qual os picos próximos a $\omega = 3.5$ se sobrepõem e se assemelham muito aos picos observados em Fig.13(e).

Agora, podemos analisar a resposta não-linear do sistema. Fazendo os cálculos necessários, a Fig.(14) é obtida, e informações importantes podem ser tiradas dela. Como no caso anterior, todas as

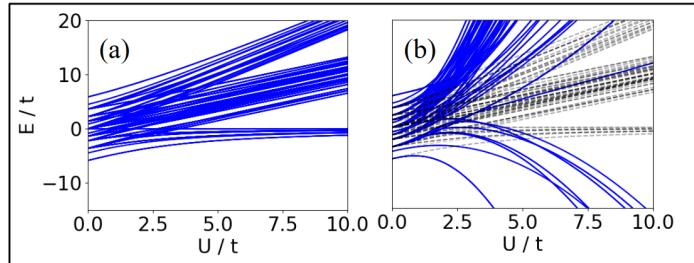


Figura 12. Espectro de energia para 5 sítios e 5 elétrons para: (a) $\lambda = 0$ e (b) $\lambda/t = 0.2$

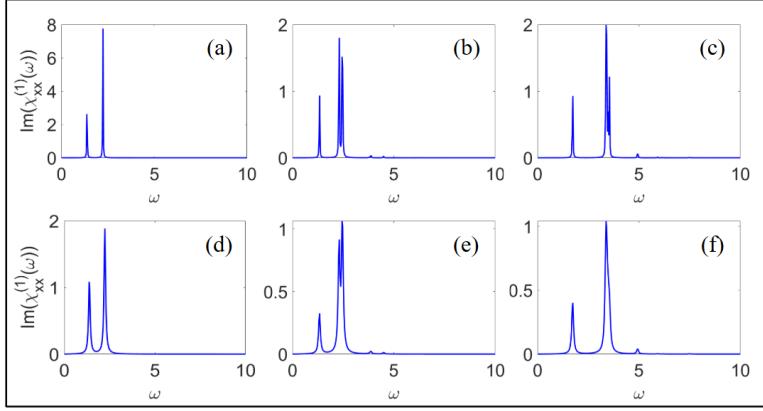


Figura 13. Parte imaginária de $(\chi_{xx}^{(1)}(\omega))$ para $N_s = N_e = 5$ com mesmas escolhas de parâmetros usados na Figura 9.

informações do espectro linear, como esperado, estão presentes no espectro não-linear pela diagonal onde $\omega_1 = \omega_2$. Quando $U = 1$, a degenerescência se quebra e, além disso, surgem picos fora da diagonal, que são transições impossíveis de aparecerem na resposta linear. Com $\lambda = 0.2$, novos picos surgem, que podem ser observados de melhor forma na Fig.(15) ao focar na região destacada na Fig.(14).

No espectro bidimensional, assim como no caso $N_s = N_e = 3$, observamos a presença de picos intensos e únicos ao caso $\lambda \neq 0$, como aqueles destacados na Fig.(15).

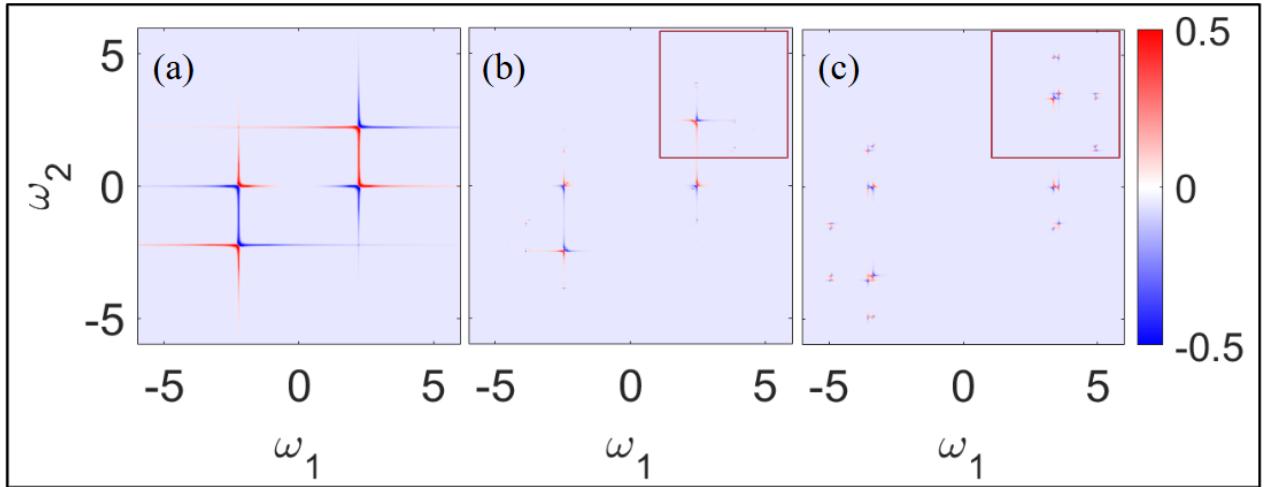


Figura 14. Parte imaginária de $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ para $N_s = N_e = 5$ com as mesmas escolhas de parâmetros da Fig(10). Os quadrados vermelhos delimitam regiões no espectro que serão ampliadas para uma visualização mais detalhada dos picos (vide Fig.15).

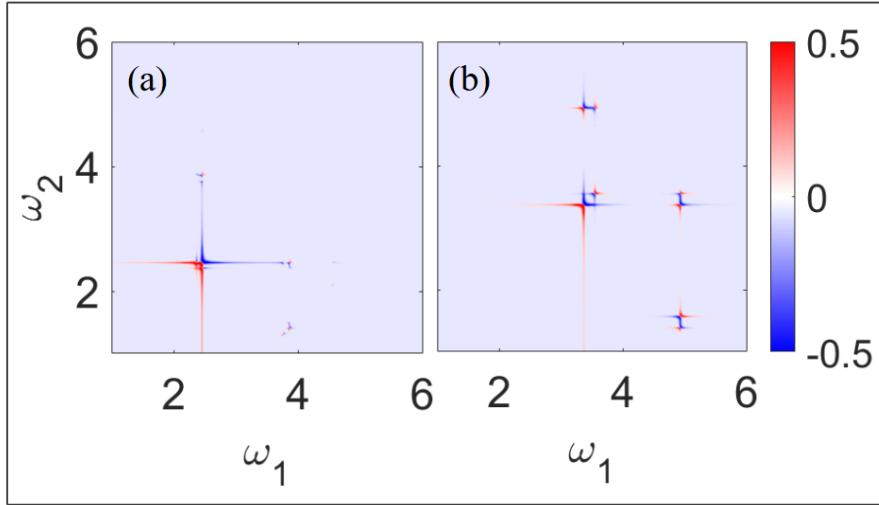


Figura 15. Região destacada da parte imaginária de $\chi_{xxx}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ para $N_s = N_e = 5$ com as mesmas escolhas de parâmetros da Fig.(11).

IV. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, calculamos as respostas lineares e bidimensionais de anéis de Hubbard de $3 \leq N_s \leq 6$ sítios e $N_e = N_s$, que podemos considerar modelos simplificados para moléculas aromáticas. Modelamos esses anéis através de uma extensão do modelo de Hubbard que inclui, além do termo de repulsão Coulombiana intra-sítio, proporcional à U , um termo de interação atrativa entre os elétrons do anel, proporcional à λ proposta nas Referências [9, 10]. A idéia era verificar se os espectros lineares e bidimensionais poderiam distinguir entre os casos (i) $U = \lambda = 0$, (ii) $U = 0, \lambda \neq 0$ e (iii) $U \neq 0, \lambda \neq 0$ fornecendo, assim, assinaturas espectroscópicas únicas desses diferentes tipos de interação. Através da diagonalização exata desses sistemas, calculamos os espectros e verificamos que apesar dos espectros de energia terem vários valores de energia para determinados U e λ , apenas alguns dos picos esperados estão presentes nas respostas.

Os termos de interação levantam a degenerescência dos autovalores de energia levando ao aparecimento de diversos picos no espectro linear. Entretanto, os picos que observamos nas escolhas de parâmetros (ii) e (iii) mencionadas no parágrafo anterior são muito parecidos. Assim, concluimos que a resposta linear não distingue convincentemente os casos (ii) e (iii) e, portanto não oferece assinaturas únicas do termo λ . A situação é diferente do caso do espectro bidimensional. O espectro bidimensional é finito apenas nos anéis com número ímpar de sítios devido à simetria de inversão. Tanto para $N_s = 3$ quanto $N_s = 5$ observamos o aparecimento de picos no espectro bidimensional quando $\lambda \neq 0$ muito distintos daqueles quando $\lambda = 0$ e concluímos que o espectro bidimensional nos dá assinaturas únicas dos diferentes tipos de interação do modelo. Em anéis onde N_s é par, não há resposta bidimensional, o que requer ir à respostas ímpares de ordens maiores, o que está além do escopo desse trabalho.

V. REFERÊNCIAS

- [1] S. T. Cundiff and S. Mukamel, Physics today **66**, 44 (2013).
- [2] S. Mukamel, (No Title) (1995).
- [3] R. W. Boyd, A. L. Gaeta, and E. Giese, in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (Springer, 2008) pp. 1097–1110.
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, Quantum Mechanics **1**, 898 (1986).
- [5] G. Baym, *Lectures on quantum mechanics* (CRC Press, 2018).
- [6] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems* (Courier Corporation, 2012).
- [7] F. H. Essler, H. Frahm, F. Göhmann, A. Klümper, and V. E. Korepin, *The one-dimensional Hubbard model* (Cambridge University Press, 2005).
- [8] J. Hubbard, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **276**, 238 (1963).
- [9] T. V. Trevisan, G. M. Monteiro, and A. O. Caldeira, Physical Review B **103**, L180402 (2021).
- [10] T. Trevisan, G. M. Monteiro, and A. Caldeira, Physical Review B **102**, 125128 (2020).
- [11] T. V. Trevisan, *Exotic phenomena in low-dimensional systems= Fenômenos exóticos em sistemas de baixa dimensionalidade*, Ph.D. thesis, [sn] (2019).