



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI  
Facultatea de Fizică  
Şcoala Doctorală de Fizică



## REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Ingineria dinamicii de spin prin modulații periodice:  
Formalism Teoretic Floquet cu aplicații în RMN cu rotație  
rapidă la unghiul magic și în spintronică

Andrea SIMION

Conducător științific:  
Prof. Dr. Coriolan Viorel TIUȘAN

Cluj-Napoca  
2026

# Contents

<b>1</b>	<b>Introducere și motivație</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Context științific și obiective</b>	<b>4</b>
2.1	Decuplare heteronucleară în condiții de rotație rapidă la unghiul magic . . . . .	4
2.2	Hamiltonieni periodici și teoria Floquet . . . . .	4
2.3	Sisteme spintronice și dinamica spinilor excitați . . . . .	5
2.4	Obiectivele tezei . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Formalism teoretic</b>	<b>6</b>
3.1	Structura Hamiltonianului sistemului de spini . . . . .	6
3.2	Formalismul Floquet bazat pe operatori . . . . .	6
3.3	Hamiltonieni efectivi și suprafețe de control . . . . .	7
<b>Partea I: Dezvoltarea secvențelor de decuplare heteronucleară pentru RMN la MAS rapid</b>		<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Secvența de decuplare heteronucleară ROSPAC</b>	<b>9</b>
4.1	Principii fizice de proiectare . . . . .	9
4.2	Analiza Hamiltonianului efectiv . . . . .	10
4.3	Validare experimentală . . . . .	10
4.4	Evaluarea performanței . . . . .	10
<b>5</b>	<b>SDPACs: desincronizare controlată</b>	<b>11</b>
5.1	Motivație . . . . .	11
5.2	Structura secvenței . . . . .	11
5.3	Interpretare Floquet . . . . .	11
5.4	Regula de optimizare experimentală . . . . .	11
5.5	Comparație cu secvența ROSPAC . . . . .	12
<b>Partea II: Dezvoltarea metodelor teoretice bazate pe RMN pentru manipularea coerentă a spinului electronic în aplicații spintronice</b>		<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Coerența spinului indusă de câmp magnetic în prezența interacțiunii Dzyaloshinskii–Moriya într-un model de lanț Ising cu doi spini</b>	<b>14</b>
6.1	Hamiltonianul . . . . .	14
6.2	Analiza convergenței Floquet . . . . .	14
6.3	Rolul interacțiunilor de schimb și DMI . . . . .	15

<b>7 Lanț de trei spini cu condiții de margine deschisă (OBC)</b>	<b>15</b>
7.1 Asimetrie indusă de margini . . . . .	15
7.2 Dinamică neliniară . . . . .	16
7.3 Suprafețe de control Floquet . . . . .	16
<b>8 Lanț de trei spini cu condiții de margine periodice (PBC)</b>	<b>16</b>
8.1 Simetrie restaurată . . . . .	16
8.2 Moduri colective . . . . .	16
8.3 Comparație: OBC și PBC . . . . .	17
<b>9 Concluzii generale</b>	<b>17</b>
9.1 Perspectivă unificată . . . . .	17
9.2 Contribuții originale . . . . .	18
<b>10 Perspective si direcții viitoare de cercetare</b>	<b>19</b>
<b>Referințe</b>	<b>21</b>
<b>Lista publicațiilor</b>	<b>23</b>
<b>Lista altor publicații</b>	<b>26</b>

# 1 Introducere și motivație

Fizica, atunci când este întâlnită pentru prima dată, pare adesea un amestec ciudat de poezie și contabilitate. Simbolurile defilează pe pagină, ecuațiile se întind ca niște linii de cale ferată, iar undeva între o literă grecească și un semn de integrală, cititorul începe să bănuiască faptul că natura s-ar putea ascunde în spatele matematicii doar pentru amuzament.

Și totuși, adevăratul farmec al fizicii se află în altă parte. El constă în realizarea faptului că un comportament fizic complex ia naștere adesea din principii fundamentale foarte simple. Spinii precesează. Câmpurile oscilează. Interacțiunile concurează între ele. Iar din aceste ingrediente aparent modeste se naște totul: spectroscopia, rezonanța magnetică, coerența cuantică, spintronica și întregul univers tehnologic al științei moderne bazate pe spini.

Această teză se află exact la această intersecție. Pe de o parte se află rezonanța magnetică nucleară în stare solidă (RMN), o tehnică născută din mișcarea ușor oscilatorie a spinilor nucleari în câmpuri magnetice, dar capabilă să dezvăluie cu o precizie remarcabilă structuri moleculare, dinamici și interacțiuni. Pe de altă parte se află spintronica, un domeniu în care spinul electronului, nu doar sarcina electrică, este purtător de informație, deschizând calea către noi forme de calcul, stocare și control coerent.

Înainte de a intra în peisajul tehnic, este necesară o mică mărturisire. Intenția acestei teze nu a fost doar de a prezenta rezultate, ecuații și simulări, ci de a spune o poveste fizică coerentă. Ori de câte ori a fost posibil, discuția favorizează intuiția în locul intimidării algebrice, explicația în locul formalismului, și claritatea conceptuală în locul unei complexități decorative. În scrierea acestor pagini am încercat, poate cu o anumită doză de imprudență, să construiesc un document care să poată fi citit cu o curiozitate autentică de orice cititor obișnuit care posedă cunoștințe de bază din fizică. Ecuațiile rămân, desigur, esențiale. Natura insistă cu încăpățănare asupra matematicii. Dar matematica este tratată aici ca un limbaj al explicației, nu ca un traseu cu obstacole. Până la urmă, fizica ar trebui să lumineze, nu să întunece.

Prima parte a acestei teze este dedicată dezvoltării unor noi secvențe de decuplare heteronucleară pentru RMN cu rotație la unghi magic, la frecvențe mari de rotație. Formulată în termeni mai fizici, obiectivul este de a dezvolta metode prin care efectul interacțiunilor dintre spinii nucleari să fie slăbit, astfel încât spectrele RMN să aibă rezoluție înaltă; altfel, semnalele RMN ar apărea ca o pădure de linii largite. În esență, această direcție reflectă unul dintre cele mai interesante paradoxuri ale rezonanței magnetice. Spinii nucleari, prin însăși natura lor, insistă să interacționeze. Cuplajele dipolare, anizotropia deplasării chimice și o mulțime de forțe microscopice le încurcă permanent mișcarea. Lărgirea liniilor spectrale nu este, așadar, un inconvenient experimental, ci o manifestare directă a fizicii fundamentale. Și totuși, apare o posibilitate curioasă, care reprezintă una

dintre cele două motivații centrale ale acestei teze:

*Dacă interacțiunile sunt fundamentale, pot ele totuși să fie convinse, cu delicatețe, în mod coerent și fără brutalitate, să se medieze singure până când dispar?*

Secvențele de pulsuri de decuplare reprezintă exact astfel de strategii de persuasiune. În loc să elimine interacțiunile, ele orchestrează mișcarea spinilor astfel încât cuplajele nedorite să se anuleze prin simetrie, modulație și interferență. Spinii nu sunt reduși la tăcere. Ei sunt coregrafiați. În acest sens, decuplarea heteronucleară devine mai puțin o tehnică experimentală și mai mult un exercițiu de inginerie dinamică. Prin proiectarea unor scheme adecvate de iradiere RF sincronizate cu mișcarea rotorului, se modifică Hamiltonianul efectiv resimțit de spini. Liniile spectrale se îngustează nu pentru că interacțiunile dispar, ci pentru că efectele lor observabile sunt reorganizate cu grijă.

A doua parte a tezei reprezintă o combinație între RMN și spintronică, sau, mai exact, o aplicație exotica a RMN-ului în spintronică. La prima vedere, aceste domenii par fără legătură între ele. Unul studiază molecule aflate în rotoare care se rotesc rapid, iar celălalt studiază electronii din materiale. Dar fizica respectă rareori astfel de granițe. Spinii rămân spini. Hamiltonienii rămân Hamiltonieni. Iar coerența, oriunde apare, urmează aceleași principii fundamentale. Prin urmare, o a doua motivație centrală a acestei lucrări este una simplă:

*Poate limbajul teoretic și intuiția fizică dezvoltate în rezonanța magnetică nucleară să fie folosite pentru a înțelege și a proiecta dinamica coerentă în sisteme de spini electronici aflați în interacțiune? Sau, spus mai puțin formal: Dacă spinii se comportă atât de elegant în RMN, de ce nu ar dansa la fel și în spintronică?*

Ca orice călătorie prin dinamica spinilor, această teză începe cu o introducere, urmată de șase capitole, concluzii și perspective, și avansează pas cu pas, pornind de la fundamente înainte de a pătrunde în regimuri dinamice din ce în ce mai complexe.

Orice poveste are nevoie de un început, iar fizica insistă ca acest început să fie unul onest. Primul capitol stabilește cadrul conceptual și teoretic care stă la baza întregii teze. Sunt introduse principiile fundamentale ale rezonanței magnetice nucleare, urmate de mecanismele esențiale ale rotației la unghi magic (MAS), interacțiunile dintre spini, formalismul operatorului de densitate și teoria Floquet. În loc să fie tratată ca o construcție matematică abstractă, teoria Floquet este prezentată ca un limbaj natural pentru sistemele cuantice supuse unor perturbații periodice, perspectivă care devine ulterior centrală pentru descrierea manipulării coerente a spinilor dincolo de cadrul tradițional al RMN. Capitolul se încheie prin extinderea acestor idei către dinamica spinilor electronici în spintronică, realizând astfel puntea conceptuală dintre fizica spectroscopică și sistemele de spini supuse unor excitații periodice.

După această scurtă introducere, povestea intră în laboratorul spinilor reali și al echipamentelor imperfecte. Capitolul 2 introduce secvența de decuplare heteronucleară ROSPAC, dezvoltată pentru RMN de stare solidă la rotație rapidă la unghi magic.

Investigațiile experimentale sunt îmbinate cu analiza teoretică pentru a explora modul în care simetria, sincronizarea cu rotorul și alternanța de fază pot suprima efectele nedorite ale interacțiunilor de spini. Accentul nu este pus doar pe performanță, ci și pe mecanisme: de ce funcționează secvența, în ce condiții funcționează cel mai bine și cum condițiile de rezonanță influențează eficiența decuplării.

Simetria exactă este elegantă. Dar o mică asimetrie este adesea mai utilă. Capitolul 3 introduce secvența Slightly Desynchronized Phase-Alternated Cycles (SDPACs), care reprezintă o relaxare controlată a sincronizării stricte cu rotorul. Experimentele arată că decuplarea optimă nu este întotdeauna obținută în condiții de sincronizare perfectă, iar analiza teoretică explică modul în care o detunare controlată modifică Hamiltonianul efectiv. Rezultatul este o lecție subtilă, dar puternică: abaterile de la condițiile idealizate pot deveni principii de proiectare, nu imperfecțiuni.

Odată ce intuiția dezvoltată în RMN este bine stabilită, teza se îndreaptă către spinii electronici. Folosind un model simplificat de tip lanț Ising cu doi spini, Capitolul 4 investighează dinamica coerentă indusă de câmpuri magnetice în prezența cuplajului de schimb și a interacțiunii Dzyaloshinskii–Moriya (DMI). Teoria Floquet devine instrumentul analitic central, arătând cum interacțiunile simetrice și antisimetrice remodelează traiectoriile spinilor. Chiar și cel mai simplu sistem interactiv se dovedește capabil de o bogăție dinamică remarcabilă.

Adăugarea unui singur spin schimbă totul. Introducerea celui de-al treilea spin, împreună cu condițiile de margine deschisă, rupe echivalența și introduce o asimetrie intrinsecă. Efectele localizate la margini, dinamica neliniară și complexitatea indusă de interacții apar în mod natural. Capitolul 5 evidențiază modul în care topologia, adesea tratată ca un simplu detaliu tehnic, devine un parametru dinamic activ.

Ce se întâmplă dacă marginile se unesc? Aceasta este întrebarea centrală a ultimului capitol. Prin impunerea condițiilor de margine periodică, sistemul se transformă într-o rețea ciclică, care păstrează simetria. Dinamica se reorganizează, apar moduri colective, iar interacțiunile chirale devin distribuite global. Suprafețele de control Floquet arată că complexitatea nu împiedică controlul. Îl îmbogățește.

Cititorul va întâlni ecuații, simulări, sfere Bloch, componente Fourier și Hamiltonieni de diferite temperamente. Unii se vor comporta politicios. Alții vor manifesta o încăpățânată excentricitate. Dar dincolo de fiecare calcul se află aceeași idee unificatoare: dinamica cuantică coerentă este modelată de simetrie, interacțiuni și excitație periodică. Mai mult, chiar și sistemele simpliste pot dezvălui un comportament fizic surprinzător de profund. Dacă, pe parcurs, matematica pare uneori intimidantă, ne putem consola cu un adevăr simplu: spinii nu își fac griji din cauza ecuațiilor. Ei doar le respectă. Să le

urmărim, aşadar, mişcarea!

*“Aş prefera să am întrebări la care nu se poate răspunde decât răspunsuri care nu pot fi puse sub semnul întrebării.”* - Richard P. Feynman

## 2 Context ştiinţific şi obiective

### 2.1 Decuplare heteronucleară în condiţii de rotaţie rapidă la unghiul magic

Rotaţia la unghi magic (MAS) mediează eficient anizotropiile spaţiale, precum anizotropia deplasării chimice şi cuplajele dipolare. Cu toate acestea, chiar şi la frecvenţe de rotaţie apropiate de 100–200 kHz, interacţiunile dipolare heteronucleare reziduale persistă. Aceşti termeni reziduali apar din cauza medierii incomplete şi a contribuţiilor de ordin superior, conducând la lărgirea liniilor şi la reducerea rezoluţiei spectrale în RMN pe solide.

Secvenţele clasice de decuplare heteronucleară, precum TPPM, SPINAL şi alte scheme modulate în fază, îmbunătăţesc calitatea spectrelor, dar prezintă limitări la MAS ultra rapid. Performanţa lor devine din ce în ce mai sensibilă la neomogenitatea câmpului RF, la modificările deplasărilor chimice şi la condiţiile de rezonanţă care nu sunt complet suprimate printr-un design intuitiv al pulsurilor. Pe măsură ce frecvenţa de rotaţie creşte, interacţiunea dintre modulaţia rotorului şi iradierea RF devine mai subtilă, iar optimizarea empirică nu mai este suficientă.

Aceste limitări motivează o abordare bazată pe ingineria simetriei. În loc să se bazeze exclusiv pe modularea pulsurilor, decuplarea poate fi tratată ca o problemă de design al Hamiltonianului efectiv, în care alternanţa de fază, sincronizarea şi detunarea controlată sunt folosite pentru a suprima componentele Floquet specifice responsabile de cuplajele dipolare reziduale.

### 2.2 Hamiltonieni periodici şi teoria Floquet

Atât rotaţia la unghiul magic (MAS), cât şi iradierea RF introduc o dependenţă explicită de timp în Hamiltonian. Sistemul poate fi astfel descris ca un sistem cuantic, periodic, care satisface

$$\hat{H}(t) = \hat{H}(t + T)$$

Teoria Floquet oferă un cadru natural pentru analiza unor astfel de sisteme. În loc să fie urmărită direct evoluţia complet dependentă de timp, dinamica poate fi reformulată în termeni ai unui Hamiltonian efectiv independent de timp, care descrie evoluţia stroboscopică pe durata unei perioade de modulaţie. Acest Hamiltonian efectiv conţine influenţa globală a excitaţiei periodice, incluzând condiţiile de rezonanţă, efectele de interferenţă

și corecțiile de ordin superior [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

În acest cadru, eficiența decuplării și controlul coerent pot fi înțelese ca rezultate ale interferenței constructive sau distructive dintre componentele Fourier ale modulației. Aceeași structură matematică se aplică nu doar în RMN, ci și în sistemele spintronice excitate de câmpuri magnetice.

### 2.3 Sisteme spintronice și dinamica spinilor excitați

Spintronica extinde conceptul de electronică prin exploatarea nu doar a sarcinii electronului, ci și a gradului de libertate al spinilor. Anizotropia magnetică, cuplajul de schimb și interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya (DMI) guvernează comportamentul sistemelor magnetice la scară nanometrică, inclusiv joncțiunile tunel magnetice și texturile magnetice chirale [8].

La nivel microscopic, dinamica spinilor localizați în astfel de sisteme este adesea descrisă prin Hamiltonieni efectivi similari ca structură cu cei întâlniți în rezonanța magnetică. Atunci când sunt aplicate câmpuri magnetice externe sau excitații de tip RF, dinamica rezultată devine explicit periodică în timp. În consecință, manipularea coerentă a stărilor de spin în dispozitive spintronice poate fi interpretată în același cadru Floquet utilizat în mod tradițional în RMN.

Această analogie structurală oferă o punte conceptuală puternică. În timp ce RMN pe solide urmărește suprimarea interacțiunilor nedorite pentru a obține spectre de înaltă rezoluție, spintronica urmărește adesea exploatarea interacțiunilor, precum cuplajul de schimb și DMI, pentru a genera stări magnetice netriviiale. În ambele cazuri, însă, problema centrală este aceeași: cum poate fi proiectat și controlat Hamiltonianul efectiv care guvernează mișcarea spinilor.

### 2.4 Obiectivele tezei

Obiectivul central al acestei teze este de a demonstra că modulația periodică poate fi proiectată în mod sistematic pentru a controla interacțiunile de spin atât în contexte spectroscopice, cât și în sisteme spintronice. Obiectivele specifice sunt:

- Proiectarea și validarea experimentală a unor secvențe îmbunătățite de decuplare heteronucleară pentru RMN pe probe în stare solidă la MAS rapid.
- Realizarea unei analize Floquet riguroase, bazate pe formalismul operatorial, a acestor secvențe, identificând principiile de simetrie care guvernează performanța lor.
- Transferul aparatului teoretic dezvoltat în RMN către modele de spini electronici aflați în interacțiune, stabilind o punte conceptuală între spectroscopia de înaltă rezoluție și manipularea coerentă a spinilor în sisteme spintronice.

### 3 Formalism teoretic

#### 3.1 Structura Hamiltonianului sistemului de spini

Sistemele investigate în această teză aparțin clasei mai generale a Hamiltonienilor de spin excitați periodic, deși originea lor microscopică diferă între RMN pe probe în stare solidă și sistemele model din spintronică.

În contextul RMN-ului cu rotație la unghiul magic, Hamiltonianul conține termeni Zeeman statici împreună cu interacții anizotrope modulate de rotația probei și de iradierea RF:

$$\hat{H}_{\text{NMR}}(t) = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{CSA}} + \hat{H}_{\text{dip}} + \hat{H}_{\text{RF}}$$

unde  $\hat{H}_Z$  reprezintă interacțiunea Zeeman,  $\hat{H}_{\text{CSA}}$  și  $\hat{H}_{\text{dip}}$  reprezintă interacțiunile anizotrope modulate de rotația la unghiul magic, iar  $\hat{H}_{\text{RF}}$  descrie interacțiunea sistemului de spini cu câmpul magnetic oscilant [9, 10].

În contrast, modelele spintronice considerate aici sunt bazate pe lanțuri de spini aflate în interacțiune și excitate de câmpuri magnetice. Hamiltonianul lor are forma

$$\hat{H}_{\text{spin}}(t) = \hat{H}_Z + \hat{H}_J + \hat{H}_{\text{DMI}} + \hat{H}_{\text{RF}}$$

unde  $\hat{H}_J$  reprezintă cuplajul de schimb izotrop,  $\hat{H}_{\text{DMI}}$  interacțiunea antisimetrică Dzyaloshinskii–Moriya, iar  $\hat{H}_{\text{RF}}$  descrie interacțiunea dintre sistemul de spini și câmpul magnetic oscilant extern aplicat.

În ciuda originilor lor fizice diferite, ambele clase de sisteme au o trăsătură structurală comună: Hamiltonianul este explicit periodic în timp. Fie că modulația este generată mecanic (MAS), electronic (secvențe de pulsuri RF) sau magnetic (lanțuri de spini excitate), dinamica rezultată poate fi tratată într-un cadru Floquet unificat.

#### 3.2 Formalismul Floquet bazat pe operatori

Pentru sistemele excitate periodic, teoria Floquet oferă un cadru riguros pentru analiza dinamicii rezultate. Ecuația lui Schrödinger dependentă de timp poate fi reformulată într-un spațiu Hilbert extins, conducând la operatorul Floquet

$$\hat{H}_F = \hat{H}(t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

În cadrul acestui formalism, Hamiltonianul este dezvoltat în componente Fourier, iar dinamica este reprezentată într-un spațiu compus spin–Fourier. Fiecare indice Fourier corespunde unei modulații, permițând identificarea sistematică a condițiilor de rezonanță și a căilor de interacțiune.

În loc să fie urmărită explicit evoluția complet dependentă de timp, dinamica poate fi

descrișă printr-un Hamiltonian efectiv independent de timp, care guvernează evoluția pe durata unei perioade de modulație. Acest Hamiltonian efectiv include corecții de ordin superior rezultate din interferența dintre componentele Fourier și oferă acces direct la mecanismele responsabile de mediere, amplificare sau reintroducere a interacțiunilor de spin.

### 3.3 Hamiltonieni efectivi și suprafețe de control

Structura Hamiltonianului efectiv este determinată de condiții de rezonanță de forma

$$n\omega_r + k\omega_m + l\omega_{\text{eff}} = 0,$$

unde  $\omega_r$  reprezintă frecvența rotorului,  $\omega_m$  frecvența modulației, iar  $\omega_{\text{eff}}$  câmpul efectiv.

Termenii încrucișați rezultați din combinații ale modulațiilor spațiale și RF generează interacțiuni reziduale care limitează eficiența decuplării. Mărimea acestora poate fi cuantificată prin hărți logaritmice ale coeficienților Fourier corespunzători. Aceste hărți definesc suprafețe de control în spațiul parametrilor (amplitudine RF, offset, intervale între pulsuri), identificând regiunile în care interferența distructivă suprimă termenii nedorți.

Simetria joacă un rol central în această suprimare. Sincronizarea cu rotorul, alternanța de fază și detunarea controlată modifică regulile de selecție care guvernează căile Fourier permise. Prin proiectarea acestor proprietăți de simetrie, anumite termeni încrucișați pot fi minimizați sau eliminați, îmbunătățind astfel performanța decuplării sau permițând manipularea coerentă controlată a spinilor.

Aceeași strategie bazată pe formalismul Floquet se aplică și dincolo de spectroscopia RMN. În modelele de spini aflate în interacțiune, excitația periodică modifică Hamiltonianul efectiv într-un mod analog, demonstrând că rotația MAS, secvențele de pulsuri și spintronica sunt unite într-un cadru teoretic comun al sistemelor cuantice excitate periodic.

### Partea I: Dezvoltarea secvențelor de decuplare heteronucleară pentru RMN la MAS rapid

O parte semnificativă a activității mele din timpul doctoratului a fost dedicată investigațiilor experimentale asupra materialelor complexe folosind rezonanța magnetică nucleară pe probe în stare solidă (ss-RMN), înțelegerii limitărilor acestei tehnici și găsirii unor modalități de a depăși o parte dintre aceste limitări. Pe parcursul doctoratului, am aplicat ss-RMN pentru caracterizarea unei varietăți de sisteme complexe, de la ceramici arheologice și compuși farmaceutici până la complecși polimer–biomoleculă și materiale anorganice nanostructurate. Aceste studii au evidențiat capacitatea unică a ss-RMN de a investiga mediile atomice locale în sisteme în care metodele cristalografice convenționale

sunt adesea limitate, în special în prezența dezordinii structurale sau a fazelor amorfe.

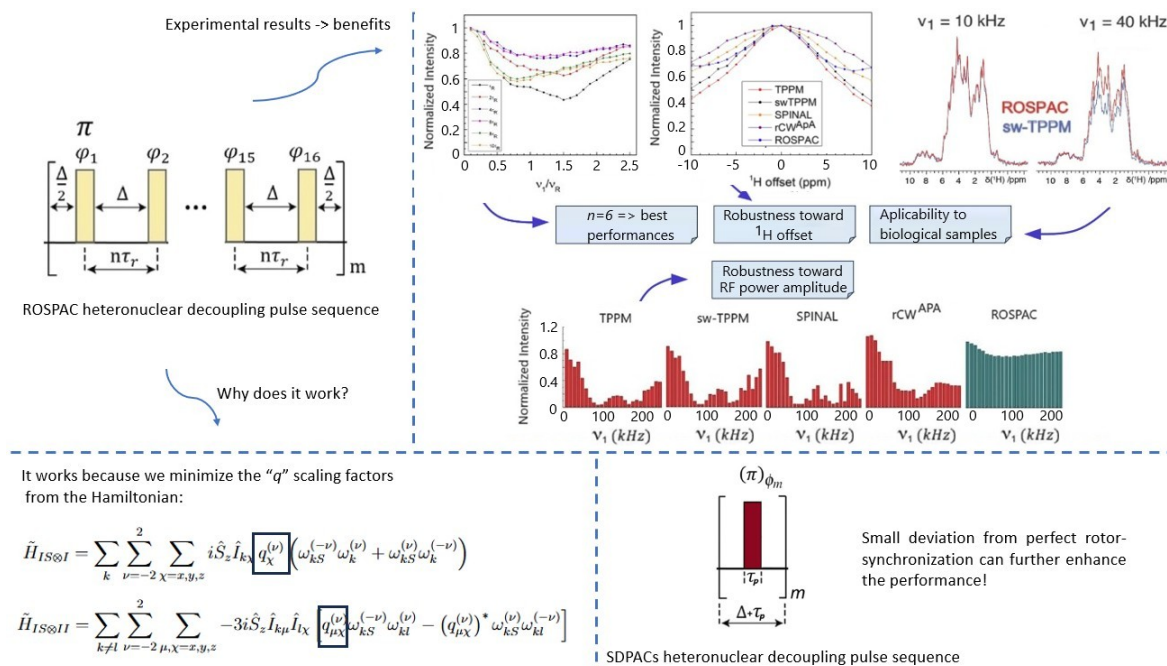
De exemplu, metodele ss-RMN au fost utilizate pentru investigarea caracteristicilor structurale ale ceramicilor arheologice provenite din mai multe situri din România, evidențiind variații ale coordonării aluminiului și ale gradului de polimerizare al rețelei de silicați, care reflectă diferențe în tehnologiile antice de fabricație și în condițiile de ardere [11]. În paralel, spectroscopia ss-RMN a contribuit la elucidarea structurii unor derivați aminonaftochinonici cu activitate antitumorală și antibacteriană promițătoare, oferind informații despre modul de împachetare moleculară și despre heterogenitatea în stare solidă [12]. Abordări similare au fost aplicate și în caracterizarea unor noi complexe moleculare pe bază de chitosan și clorhidrat de tiamină, unde ss-RMN a confirmat formarea unor structuri supramoleculare noi în urma procesării mecanochemice [13]. Alte studii experimentale au vizat materiale funcționale, precum conjugați ai silibininei cu acizi grași, propuși ca potențiale promedicamente [14], precum și sisteme nanostructurate de tip siliciu–alumină cu structură miez–coață conținând ioni paramagnetici de gadoliniu. În aceste sisteme, ss-RMN s-a dovedit deosebit de sensibil la modificările structurale locale și la interacțiile magnetice generate de incorporarea ionilor și de procesele de difuzie la interfață [15]. Studii suplimentare au fost dedicate structurii la scară atomică a filmelor și precipitatelor de polidopamină, unde tehnici avansate de ss-RMN au permis identificarea diferențelor structurale dintre materialul *bulk* și straturile subțiri până la grosimi de ordinul nanometrilor [16].

Deși aceste aplicații experimentale ilustrează versatilitatea rezonanței magnetice nucleare în stare solidă ca metodă de investigare structurală în domenii foarte diverse, ele evidențiază și una dintre dificultățile fundamentale ale tehnicii: prezența interacțiunilor anizotrope puternice care conduc la lărgirea liniilor spectrale în solide. Dintre acestea, cuplajele dipolare heteronucleare reprezintă adesea o limitare majoră în obținerea unei rezoluții spectrale ridicate. Rotația la unghiul magic (MAS) reduce o mare parte din această anizotropie, însă în condiții de MAS rapid sunt necesare, în general, secvențe noi de pulsuri radio-frecvență pentru a suprima eficient interacțiile dipolare reziduale.

Motivată de această problemă, o parte importantă a lucrării de față a fost dedicată proiectării teoretice și analizei unor secvențe îmbunătățite de decuplare heteronucleară pentru RMN la MAS rapid. În particular, au fost dezvoltate și investigate două scheme noi de pulsuri, combinând teoria Floquet cu analiza termenilor Hamiltonianului efectiv. Prima secvență, denumită Rotor-Synchronized Phase-Alternated Cycles (ROSPAC), exploatează sincronizarea cu rotorul și alternanța de fază pentru a obține o anulare mai eficientă a termenilor dipolari încrucișați. A doua secvență, Slightly Desynchronized Phase-Alternated Cycles (SDPACs), introduce o detunare controlată față de sincronizarea strictă cu rotorul, permițând apariția unor căi suplimentare de suprimare a interacțiunilor reziduale (Figura 1).

Principiile teoretice care stau la baza acestor secvențe, împreună cu performanța și

limitările lor în condiții de MAS rapid, constituie tema centrală a primei părți a acestei teze. Principiile de proiectare fizică, analiza în spațiul Floquet și validarea experimentală a schemelor de decuplare heteronucleară ROSPAC și SDPACs sunt prezentate în detaliu.



**Figura 1.** Reprezentarea schematică a secvențelor de decuplare heteronucleară ROSPAC și SDPACs, împreună cu o parte din rezultatele obținute pentru secvența ROSPAC

## 4 Secvența de decuplare heteronucleară ROSPAC

### 4.1 Principii fizice de proiectare

Secvența Rotor-Synchronized Phase-Alternated Cycles (ROSPAC) [17] a fost dezvoltată pentru a reduce cuplajele dipolare heteronucleare reziduale în condiții de MAS rapid. Proiectarea acestei secvențe se bazează pe trei principii fundamentale: sincronizarea cu rotorul, alternanța controlată de fază și anularea termenilor nedorți ai Hamiltonianului efectiv prin impunerea unor condiții de simetrie.

Sincronizarea cu rotorul asigură ca intervalul dintre pulsuri să coincidă cu un multiplu întreg al perioadei de rotație, impunând o periodicitate bine definită asupra modulației combinate MAS–RF. Alternanța de fază introduce schimbări controlate de semn între pulsurile succesive de tip  $\pi$ , modificând regulile de selecție ale componentelor Fourier în spațiul Floquet. Împreună, aceste elemente impun constrângeri de simetrie care suprimă termenii încrucișați responsabili de medierea incompletă a interacțiilor dipolare.

În loc să se bazeze exclusiv pe optimizare empirică, secvența ROSPAC a fost concepută ca o problemă de inginerie a Hamiltonianului efectiv, în care simetria modulației este utilizată în mod deliberat pentru a anula interacțiunile reziduale.

## 4.2 Analiza Hamiltonianului efectiv

În cadrul formalismului Floquet bazat pe operatori, eficiența decuplării poate fi cuantificată prin analiza termenilor încrucișați de ordinul al doilea de tipul  $q^{(\nu)}IS \otimes I$  și  $q^{(\nu)}IS \otimes II$ , care apar din combinația modulațiilor spațială și RF. Acești termeni contribuie direct la lărgirea reziduală dipolară heteronucleară. Dezvoltarea Floquet arată că amplitudinea lor este guvernată de condiții de rezonanță de forma  $n\omega_r + k\omega_m = 0$ , unde  $\omega_r$  reprezintă frecvența rotorului, iar  $\omega_m$  frecvența de modulație asociată secvenței de pulsuri. Prin impunerea unei sincronizări stricte cu rotorul și prin aplicarea alternanței de fază, coeficienții Fourier corespunzători termenilor încrucișați dominanți sunt puternic atenuați. Reprezentarea logaritmică a acestor termeni în funcție de frecvența de nutație RF și de offsetul deplasării chimice permite identificarea regiunilor de funcționare în care interferența distructivă minimizează contribuția lor la Hamiltonianul efectiv. Această analiză oferă o explicație cantitativă pentru îmbunătățirea observată a performanței decuplării [18].

## 4.3 Validare experimentală

Predicțiile teoretice au fost validate experimental pentru frecvențe MAS de până la 100 kHz. Măsurătorile intensității normalizate a semnalului în funcție de offsetul deplasării chimice pentru  $^1\text{H}$  au evidențiat o sensibilitate redusă la offset comparativ cu secvențele clasice modulate în fază, precum TPPM și SPINAL.

Dependența eficienței decuplării de frecvența MAS și de amplitudinea nutației RF a confirmat comportamentul de rezonanță prezis teoretic. Pe un interval larg de parametri, secvența ROSPAC a menținut o intensitate mai mare a semnalului și o robustețe îmbunătățită față de neomogenitatea câmpului RF. Aceste observații sunt în concordanță cu suprimarea, descrisă în formalismul Floquet, a termenilor încrucișați dominanți.

## 4.4 Evaluarea performanței

ROSPAC oferă performanțe îmbunătățite în regimul de MAS rapid, unde secvențele clasice devin din ce în ce mai sensibile la offset și la erori de calibrare a puterii RF. Secvența prezintă o stabilitate mai bună față de neomogenitatea câmpului RF și își menține eficiența pe intervale mai largi de offset.

Limitările apar în regimuri în care condițiile de rezonanță de ordin superior devin dominante sau atunci când amplitudinile RF se abat semnificativ de la valorile nominale. Cu toate acestea, rezultatele stabilesc secvența ROSPAC ca o alternativă bazată pe principii de simetrie la schemele clasice de decuplare modulate în fază și oferă un cadru clar pentru optimizarea ulterioară a secvențelor pe baza analizei Hamiltonianului efectiv.

## 5 SDPACs: desincronizare controlată

### 5.1 Motivație

Deși sincronizarea cu perioada de rotație oferă o constrângere de simetrie puternică, analiza spectrelor Floquet a arătat că sincronizarea strictă nu minimizează întotdeauna termenii încrucișați de ordin superior. În anumite regimuri, potrivirea exactă dintre intervalul dintre pulsuri și perioada rotorului poate plasa sistemul în apropierea unor condiții de rezonanță reziduală. Această observație a motivat explorarea desincronizării controlate ca parametru de proiectare deliberat, și nu ca o imperfecțiune experimentală.

### 5.2 Structura secvenței

Secvența Slightly Desynchronized Phase-Alternated Cycles (SDPACs) [19] păstrează schema de alternanță de fază a secvenței ROSPAC, dar introduce o detunare controlată între intervalul dintre pulsurile de tip  $\pi$  și perioada rotorului. Intervalul dintre pulsuri este scris sub forma

$$\Delta + \tau_p \neq n\tau_r,$$

unde  $\Delta$  este ajustat în funcție de frecvența MAS și de amplitudinea nutației RF. Această mică detunare modifică simetria temporală a modulației combinate MAS-RF, fără a distruge periodicitatea.

### 5.3 Interpretare Floquet

În cadrul formalismului Floquet, desincronizarea deplasează poziția componentelor Fourier dominante în spațiul frecvențelor. Acest lucru modifică condițiile efective de rezonanță și reduce amplitudinea termenilor încrucișați de ordinul al doilea care contribuie la cuplajele dipolare reziduale. Spre deosebire de sincronizarea strictă, unde anumite căi de modulație pot interfera constructiv, detunarea controlată redistribuie ponderea spectrală și suprimă contribuțiile aproape rezonante. Astfel, secvența SDPACs arată că decuplarea optimă poate rezulta dintr-o asimetrie atent proiectată.

### 5.4 Regula de optimizare experimentală

Investigațiile experimentale realizate la 100 kHz MAS au identificat o relație empirică simplă care leagă intervalul optim dintre pulsuri de frecvența de nutație RF:

$$\Delta = 8 \times \text{round} \left( \frac{2\nu_r}{\nu_1} \right),$$

unde  $\nu_r$  este frecvența MAS, iar  $\nu_1$  amplitudinea câmpului RF. Această relație oferă o regulă practică pentru ajustarea secvenței în condiții de MAS ultrarapid.

## 5.5 Comparație cu secvența ROSPAC

Comparativ cu ROSPAC, secvențele SDPACs prezintă performanțe îmbunătățite în regiunile de parametri în care sincronizarea strictă cu rotorul se apropie de condiții de rezonanță reziduală. Pentru anumite valori ale amplitudinii RF s-au observat o toleranță mai mare la offset și o robustețe crescută față de neomogenitatea câmpului RF.

Împreună, ROSPAC și SDPACs evidențiază un principiu mai general de proiectare: atât simetria, cât și ruperea controlată a simetriei pot fi utilizate pentru a modela Hamiltonianul efectiv în schemele de decuplare la MAS rapid.

## Partea II: Dezvoltarea metodelor teoretice bazate pe RMN pentru manipulara coerentă a spinului electronic în aplicații spintronice

Instrumentele teoretice dezvoltate în cadrul rezonanței magnetice nucleare nu sunt limitate doar la spectroscopie. De-a lungul decadelor, RMN a oferit și un cadru extrem de bogat pentru înțelegerea dinamicii sistemelor de spini aflați în interacțiune sub acțiunea unor excitații periodice. Multe dintre conceptele utilizate în mod curent în rezonanța magnetică — precum Hamiltonieni efectivi, sisteme de referință rotitoare sau reprezentări Floquet — sunt, de fapt, instrumente generale pentru descrierea sistemelor cuantice dependente de timp. Această observație ridică în mod natural o întrebare interesantă: poate aparatul teoretic dezvoltat în RMN să fie transferat și către alte domenii în care dinamica spinului joacă un rol central?

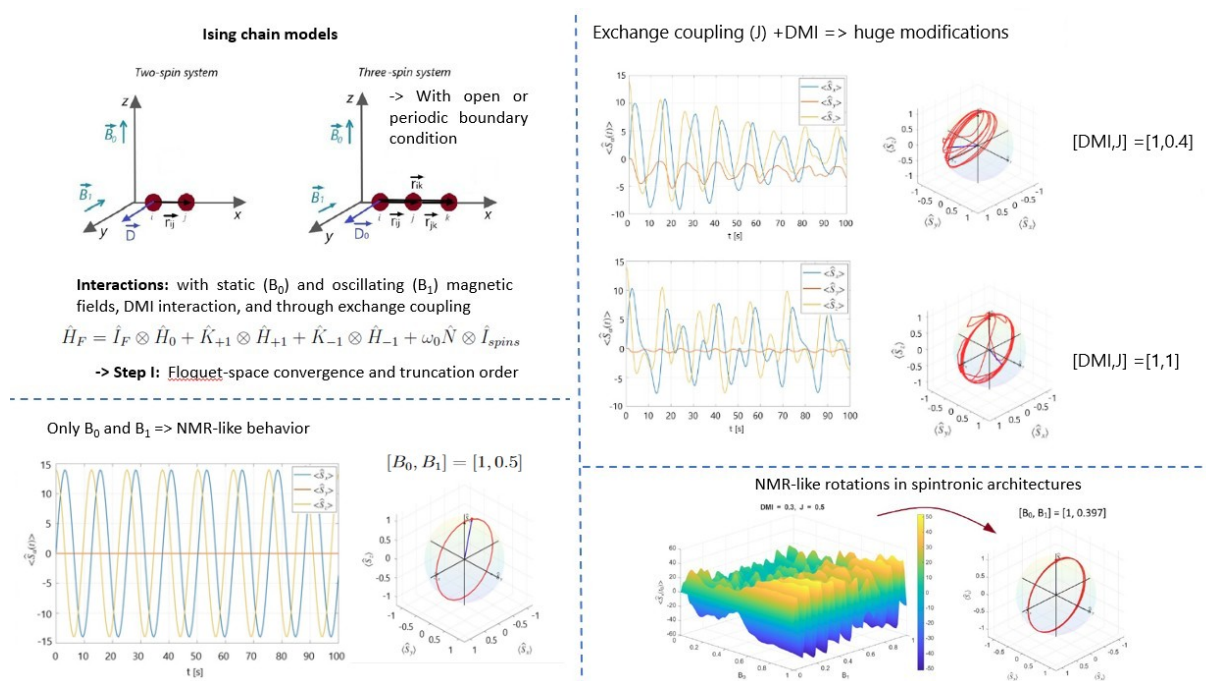
Un astfel de domeniu este spintronica, unde controlul și manipularea gradelor de libertate de spin stau la baza unor tehnologii emergente. Spre deosebire de electronica convențională, care se bazează pe sarcina electronului, spintronica exploatează spinul electronului și momentul său magnetic pentru a codifica și procesa informație. În consecință, înțelegerea modului în care spinii interacționează, evoluează sub acțiunea câmpurilor externe și răspund la excitații periodice este esențială pentru descrierea unei clase largi de sisteme spintronice.

Din punct de vedere teoretic, multe modele spintronice prezintă similitudini structurale cu Hamiltonienii de spin întâlniți în rezonanța magnetică. Interacțiunile de schimb, cuplajele anizotrope și câmpurile magnetice externe contribuie toate la dinamica colectivă a spinilor. Atunci când aceste sisteme sunt supuse unor câmpuri dependente de timp, comportamentul lor poate fi descris prin Hamiltonieni modulați periodic. În astfel de situații, teoria Floquet oferă un cadru natural pentru analiza dinamicii, transformând problema dependentă explicit de timp într-o reprezentare echivalentă independentă de timp, definită într-un spațiu Hilbert–Floquet extins.

Motivată de aceste analogii, a doua parte a tezei explorează modul în care formalismul teoretic utilizat în mod obișnuit în RMN poate fi aplicat sistemelor de spini relevante pentru spintronică. Obiectivul principal este investigarea modului în care excitația pe-

riodică și interacțiile spin–spin determină împreună dinamica unor rețele de spini de dimensiuni mici. O atenție deosebită este acordată modelelor minimale, care surprind mecanismele fizice esențiale, dar rămân suficient de simple pentru a permite o analiză teoretică detaliată.

Studiul începe cu investigarea unui sistem de tip Ising cu doi spini, supus unei excitații magnetice periodice. În cadrul acestui model simplist, influența cuplajului de schimb izotrop și a interacțiunii Dzyaloshinskii–Moriya asupra evoluției coerente a spinilor este analizată folosind formalismul Floquet bazat pe operatori. Analiza este apoi extinsă la lanțuri de trei spini, unde rolul topologiei sistemului devine deosebit de important. Prin compararea sistemelor cu condiții de margine deschise și cu condiții de margine periodice, pot fi separate efectele asimetriei induse de margini de cele asociate restaurării simetriei asupra dinamicii spinilor.



**Figure 2.** Reprezentarea schematică a modelelor de tip lanț Ising și a rezultatelor obținute pentru sistemul cu doi spini atunci când sunt considerate doar câmpurile magnetice, respectiv câmpurile magnetice împreună cu interacțiunea de schimb și interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya, precum și demonstrarea unei rotații de tip RMN pentru un caz particular obținut într-un sistem cu trei spini cu condiții de margine deschisă (OBC).

Dincolo de analiza dinamicii intrinseci, formalismul Floquet permite și construirea unor suprafețe de control care arată cum parametrii excitației externe pot fi ajustați pentru a realiza transformări specifice ale spinilor. Aceste rezultate demonstrează că modulația periodică poate fi folosită nu doar pentru a înțelege comportamentul sistemelor

de spini aflați în interacțiune, ci și pentru a manipula în mod controlat dinamica lor colectivă (Figura 2).

Capitolele care urmează au, prin urmare, scopul de a demonstra că limbajul teoretic al rezonanței magnetice — dezvoltat inițial pentru a descrie spinii nucleari în experimente spectroscopice — poate oferi, de asemenea, perspective valoroase asupra dinamicii sistemelor de spini excitați întâlnite în spintronică. În acest sens, a doua parte a tezei reprezintă o punte conceptuală între două domenii ale fizicii spinilor: metodologia RMN și peisajul emergent al tehnologiilor bazate pe spin.

## 6 Coerența spinului indusă de câmp magnetic în prezența interacțiunii Dzyaloshinskii–Moriya într-un model de lanț Ising cu doi spini

### 6.1 Hamiltonianul

Pentru a transfera aparatul teoretic al RMN către sistemele spintronice, a fost considerat un model simplist de tip lanț Ising, cu doi spini, supus unei excitații prin câmp magnetic. Hamiltonianul este scris sub forma

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_Z + \hat{H}_J + \hat{H}_{DMI} + \hat{H}_{RF},$$

unde  $\hat{H}_Z$  reprezintă termenul Zeeman static,  $\hat{H}_J$  cuplajul de schimb izotrop,  $\hat{H}_{DMI}$  interacțiunea antisimetrică Dzyaloshinskii–Moriya, iar  $\hat{H}_{RF}$  descrie interacțiunea sistemului de spini cu câmpul magnetic oscilant. Sistemul constituie astfel un model cuantic interactiv excitat periodic, care poate fi analizat direct în cadrul formalismului Floquet.

### 6.2 Analiza convergenței Floquet

Hamiltonianul Floquet este, în mod formal, infinit dimensional, reflectând faptul că un sistem periodic în timp conține, în principiu, un număr infinit de armonici Fourier. În calculele practice, acest spațiu trebuie trunchiat, iar convergența numerică trebuie verificată pentru a asigura caracterul fizic al rezultatelor.

Convergența a fost testată prin creșterea ordinului de trunchiere Floquet  $m$  pentru un sistem cu doi spini aflați în regim de interacție puternică ( $B_0 = 1$ ,  $B_1 = 0.5$ ,  $J = 1$  și  $DMI = 1$ ). Pentru ordine mici de trunchiere ( $m = 1$ ), dinamica prezintă distorsiuni, indicând o reprezentare incompletă a componentelor de frecvență relevante. Pe măsură ce  $m$  crește, valorile așteptate ale componentelor spinilor și traiectoriile pe sfera Bloch se stabilizează, iar pentru  $m \geq 3$  rezultatele ajung practic la saturație.

Acest lucru confirmă că un subset finit de moduri Fourier guvernează dinamica fizic relevantă. În regimul de parametri considerat, un ordin de trunchiere  $m = 3$  este suficient pentru simulările ulterioare.

### 6.3 Rolul interacțiunilor de schimb și DMI

În absența interacțiunilor, sistemul cu doi spini supus unei excitații periodice prezintă o dinamică de precesie regulată, cu o geometrie simplă. După introducerea cuplajului de schimb, evoluția în sistemul de referință rotitor pentru  $J = 0$  și  $J = 1$ , la parametri de excitație fixați  $[B_0, B_1] = [1, 0.5]$  și  $\text{DMI} = 0$ , a fost comparată. În mod surprinzător, nu se observă diferențe calitative. Amplitudinile oscilațiilor, frecvențele și fazele rămân neschimbate, iar traiectoriile pe sfera Bloch coincid în ambele cazuri. Această aparentă insensibilitate este explicată prin simetrie. Hamiltonianul de schimb izotrop păstrează invarianta rotațională și comută cu operatorii de spin colectivi în configurația de excitație aleasă. În consecință, deși interacția de schimb modifică structura energetică microscopică, ea nu generează componente dinamice noi în valorile așteptate colective măsurate.

În contrast, interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya introduce chiralitate în sistem. Structura sa antisimetrică produce traiectorii de spin asimetrice și componente multifrecvență în spectrul Floquet. Mișcarea rezultată devine mai complexă și mai structurată, reflectând interferența dintre modurile de interacțiune simetrică (schimb) și antisimetrică (DMI).

În ciuda acestei complexități crescute, dinamica rămâne limitată și deterministă într-un interval larg de parametri. Modelul cu doi spini oferă astfel o bază teoretică controlată pentru înțelegerea modului în care interacțiunile concurente remodelează mișcarea spinilor excitați periodic, înainte de extinderea analizei la sisteme mai mari și la topologii diferite [20].

## 7 Lanț de trei spini cu condiții de margine deschisă (OBC)

### 7.1 Asimetrie indusă de margini

Extinderea modelului la trei spini cu condiții de margine deschisă introduce o schimbare fundamentală de simetrie. Spre deosebire de sistemul cu doi spini, spinii nu mai sunt echivalenți: spinii de la margine interacționează cu un singur vecin, în timp ce spinul central este cuplat cu ambii. Această pierdere a invarianței de translație generează o asimetrie intrinsecă în peisajul energetic și modifică răspunsul colectiv la excitația externă.

Topologia lanțului devine astfel un parametru dinamic. Chiar și în absența unor interacțiuni suplimentare, neechivalența dintre spinii de la margine și cel central modifică redistribuirea polarizării și rupe structura geometrică simplă observată în sistemele mai mici.

## 7.2 Dinamică neliniară

Atunci când cuplajul de schimb și interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya sunt prezente simultan, competiția dintre ele produce un comportament colectiv neliniar. Interacțiunea de schimb favorizează distribuția simetrică a polarizării, în timp ce DMI introduce chiralitate și moduri de cuplaj antisimetrice.

Dinamica rezultată prezintă mișcare multifrecvență, în care interferența dintre diferitele moduri de interacțiune generează modulații structurate, dependente de timp, ale valorilor așteptate ale spinilor. Spre deosebire de cazul cu doi spini, interacțiunile devin acum vizibile din punct de vedere dinamic. Magnetizarea colectivă nu mai urmează o traiectorie circulară simplă, ci dezvoltă deformări și amestec de frecvențe caracteristice dinamicii neliniare a spinilor.

## 7.3 Suprafețe de control Floquet

În ciuda complexității crescute, controlul coerent rămâne posibil. Prin reprezentarea componentei transversale a spinului în funcție de parametrii de excitație ( $B_0, B_1$ ), au fost construite suprafețe de control Floquet. Aceste hărți evidențiază regiuni structurate în care se obține o magnetizare transversală mare după un timp de evoluție fixat.

Punctele selectate din aceste suprafețe corespund unor rotații din plan longitudinal în plan transversal, analoge rotațiilor de tip  $\pi/2$  din RMN. Astfel, chiar și în prezența asimetriei induse de margini și a interacțiunilor concurente, excitația periodică permite controlul direcționat al polarizării colective a spinilor [20].

# 8 Lanț de trei spini cu condiții de margine periodice (PBC)

## 8.1 Simetrie restaurată

Impunerea condițiilor de margine periodică reconectează capetele lanțului, transformând sistemul liniar cu trei spini într-un inel închis. În această topologie ciclică, fiecare spin interacționează identic cu doi vecini, restaurând simetria de translație și eliminând neechivalența indusă de margini.

Spre deosebire de lanțul deschis, niciun spin nu mai ocupă un mediu de interacțiune privilegiat sau redus. Hamiltonianul devine invariant la permutări ciclice ale indicilor de spin, iar topologia nu mai generează asimetrie intrinsecă. Sistemul trece astfel de la o structură dominată de efectele de margine la o rețea guvernată de simetrie.

## 8.2 Moduri colective

În această topologie simetrică, dinamica indusă de excitația periodică se reorganizează în moduri colective. Valorile așteptate ale spinilor evoluează într-un mod coerent global, reflectând o mișcare sincronizată a întregii rețele de spini.

Chiar și în prezența cuplajului de schimb și a interacțiunii Dzyaloshinskii–Moriya, simetria ciclică constrânge modul în care polarizarea este redistribuită. Efectele de chiralitate și componentele multifrecvență persistă, dar sunt distribuite uniform în întregul sistem, în loc să fie localizate la margini. Traietoriile pe sfera Bloch rămân structurate și organizate global, ilustrând o dinamică neliniară disciplinată de simetrie.

### 8.3 Comparatie: OBC și PBC

Contrastul dintre condițiile de margine deschisă și cele periodice evidențiază rolul decisiv al topologiei în sistemele de spini aflați în interacțiune.

În cazul OBC, asimetria indusă de margini amplifică efectele neliniare, produce răspunsuri neechivalente ale spinilor și accentuează deformarea traiectoriilor. În cazul PBC, restaurarea simetriei redistribuie complexitatea în moduri colective și suprimă localizarea neregularităților dinamice.

Astfel, deși interacțiunile microscopice rămân formal similare, dinamica macroscopică depinde în mod fundamental de topologie. Lanțurile deschise generează o dinamică dominată de asimetrie, în timp ce lanțurile ciclice produc o coerență guvernată de simetrie. Această comparație arată că topologia acționează ca un parametru de control activ în sistemele *many-body* excitate periodic și descrise în cadrul formalismului Floquet [20].

## 9 Concluzii generale

### 9.1 Perspectivă unificată

Deși sistemele fizice investigate în această teză aparțin unor domenii diferite — spectroscopia RMN în stare solidă și modele de spini excitați periodic din spintronică — apare în mod natural un cadru conceptual unificator: toate problemele studiate pot fi privite ca exemple de inginerie a Hamiltonianului periodic.

Rotirea la unghi magic (MAS) introduce o modulație mecanică a interacțiunilor anizotrope prin rotația probei. Iradierea cu radiofrecvență (RF) generează câmpuri transversale controlate, dependente periodic de timp. Excitarea prin câmp magnetic în lanțuri de spini produce o evoluție coerentă sub acțiunea unei modulații externe. În toate aceste situații, dinamica nu este determinată doar de scările energetice statice, ci de interferența structurată a componentelor Fourier în spațiul Floquet.

Din această perspectivă, MAS nu mai este doar o metodă tehnică pentru îngustarea liniilor, pulsurile RF nu sunt doar operații experimentale, iar excitarea magnetică nu este doar o simplă perturbare. Toate acestea devin mecanisme prin care Hamiltonianul efectiv poate fi remodelat. Diversitatea aparentă a fenomenelor se reduce astfel la un singur principiu teoretic: dinamica coerentă poate fi modelată prin ingineria periodicității în timp.

Acest punct de vedere unificator permite transferul direct de concepte între metodologia RMN de înaltă rezoluție și modelele de spini electronici aflați în interacțiune. Același formalism Floquet care explică suprimarea cuplajelor dipolare heteronucleare în condiții de MAS rapid descrie și apariția mișcării neliniare induse de interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya în lanțuri Ising cu trei spini. Limbajul matematic rămâne același; se schimbă doar interpretarea fizică.

## 9.2 Contribuții originale

Principalele contribuții originale ale acestei teze pot fi rezumate după cum urmează:

1. **Dezvoltarea secvenței de decuplare heteronucleară ROSPAC.** A fost proiectată o schemă sincronizată cu rotația rotorului, bazată pe alternanță de fază și pe principii de simetrie, analizată utilizând formalismul Floquet operatorial. Condițiile de rezonanță responsabile pentru termenii de ordinul doi au fost identificate explicit și suprimate. Validarea experimentală a demonstrat o robustețe îmbunătățită în condiții de MAS rapid.
2. **Introducerea secvenței SDPACs (Slightly Desynchronized Phase-Alternated Cycles).** A fost propusă o strategie de detunare controlată, demonstrând că sincronizarea strictă cu rotația rotorului nu este întotdeauna optimă. A fost stabilită o relație sistematică între distanța dintre pulsuri  $\Delta$  și frecvența de nutație RF, permițând o eficiență crescută a decuplării în regimuri de MAS la frecvențe înalte.
3. **Analiză riguroasă a convergenței în spațiul Floquet.** A fost implementată și validată o strategie structurată de trunchiere, demonstrând că dinamica relevantă fizic este guvernată de un subset finit de componente Fourier. Această analiză stabilește fiabilitatea metodologică atât pentru simulările RMN, cât și pentru modelele de lanțuri de spini electronici.
4. **Ingineria Floquet a modelelor Ising cu doi și trei spini aflați în interacțiune.** Cuplajul de schimb și interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya au fost analizate într-un cadru periodic, în care spinii au fost excitați de un câmp magnetic extern. S-a arătat că interacțiunea de schimb izotropă rămâne dinamic „tăcută” în condiții protejate de simetrie, în timp ce DMI introduce chiralitate și mișcare multifrecvență.
5. **Dinamică neliniară dependentă de topologie.** Compararea directă între condiții de margine deschisă și periodică a demonstrat că topologia acționează ca un parametru dinamic activ. Lanțurile deschise prezintă asimetrie indusă de

margini și efecte neliniare accentuate, în timp ce lanțurile periodice redistribuie complexitatea în moduri colective guvernate de simetrie.

6. **Construirea suprafețelor de control Floquet.** Au fost generate hărți globale în spațiul parametrilor pentru identificarea condițiilor de excitare care produc rotații transversale deterministe ale spinilor. Rezultatele stabilesc o legătură conceptuală între proiectarea pulsurilor în RMN și ingineria Floquet a sistemelor de spini electronici aflați în interacțiune.
7. **Transfer conceptual între teoria RMN și spintronică.** Teza demonstrează că instrumentele teoretice dezvoltate pentru RMN în stare solidă de înaltă rezoluție pot fi extinse cu succes pentru modelarea și controlul dinamicii coerente a spinilor în sisteme cuantice aflate în interacțiune, relevante pentru spintronică.

Privite în ansamblu, aceste contribuții arată că, controlul periodic în timp nu este o caracteristică auxiliară a fizicii spinilor, ci un principiu organizator central. De la rotația MAS la alternanța de fază RF, de la secvențe de decuplare la lanțuri de spini chirale, dinamica coerentă poate fi înțeleasă, precisă și controlată în cadrul unui singur formalism unificat, bazat pe teoria Floquet.

## 10 Perspective și direcții viitoare de cercetare

Rezultatele prezentate în această teză deschid mai multe direcții promițătoare de cercetare, atât la nivel experimental, cât și teoretic.

- **MAS peste 200 kHz.** Tehnologia MAS de ultimă generație permite în prezent frecvențe de rotație apropiate de 200 kHz, utilizând rotoare foarte mici (aproximativ 0.4 mm diametru). Creșterea suplimentară a frecvenței de rotație ar conduce la o suprimare și mai eficientă a anizotropiei deplasării chimice și a interacțiilor dipolare, apropiind rezoluția RMN în stare solidă de cea specifică lichidelor. Totuși, stabilitatea mecanică, volumul redus de probă și limitele fundamentale impuse de dimensiunea rotorului și de constrângerile acustice reprezintă provocări majore. Progrese viitoare în domeniul materialelor, al ingineriei rotoarelor și al proiectării secvențelor RF pot redefini limitele practice ale MAS ultrarapid.
- **Extinderea la rețele de spini electronici mai mari.** Modelele cu trei spini analizate în această teză reprezintă sisteme simplificate aflate în interacțiune. O direcție naturală este extinderea către lanțuri mai lungi și rețele bidimensionale, unde topologia, frustrarea și modurile colective devin mult mai complexe. Aplicarea metodelor bazate pe formalismul Floquet la spații Hilbert de dimensiuni mari va necesita strategii numerice avansate, dar va oferi acces direct la fenomene autentice de tip *many-body*.

- **Aplicații la sisteme chirale și structuri de tip skyrmion.** Interacțiunea dintre cuplajul de schimb și interacțiunea Dzyaloshinskii–Moriya studiată în lanțuri scurte de spini oferă un cadru conceptual pentru investigarea texturilor magnetice chirale, cum sunt skyrmionii. Ingineria Floquet poate oferi noi posibilități de stabilizare dinamică, manipulare sau control al configurațiilor topologice netriviiale în sisteme magnetice nanoscopice.
- **Strategii de control cuantic în sisteme aflate în interacțiune.** Construirea mapelor de control Floquet arată că dinamica neliniară a sistemelor cuplate rămâne controlabilă. Cercetări viitoare pot combina teoria controlului optim, metode asistate de învățare automată și ingineria Hamiltonianului bazată pe simetrie pentru a realiza transformări țintite în rețele de spini puternic cuplați.

În ansamblu, mesajul central pentru direcțiile viitoare este clar: modulația periodică în timp nu reprezintă doar o perturbație, ci un principiu puternic de proiectare. Prin combinarea rotației mecanice, a ingineriei RF și a controlului interacțiunilor, dinamica complexă a spinilor poate fi explorată într-un mod structurat și predictibil.

Frontiera cercetării nu constă doar în împingerea limitelor experimentale, ci și în aprofundarea cadrului teoretic care permite ca mișcarea coerentă a sistemelor *many-body* să fie proiectată și controlată, nu doar observată.

## References

- [1] M. Leskes, P. Madhu, and S. Vega, “Floquet theory in solid-state nuclear magnetic resonance”, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 57(4), 345–380 (2010). doi: [10.1016/j.pnmrs.2010.06.002](https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2010.06.002).
- [2] I. Scholz, J. D. van Beek, and M. Ernst, “Operator-based Floquet theory in solid-state NMR”, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 37(3-4), 39–59 (2010). doi: [10.1016/j.ssnmr.2010.04.003](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2010.04.003).
- [3] E. S. Mananga, A. S. Jalil Moghaddasi, A. Akinmoladun, and M. Sadoqi, “Advances in theory of solid-state nuclear magnetic resonance”, *Nat. Sci.* 1(6), e109 (2015). doi: [26878063](https://doi.org/26878063).
- [4] O. Weintraub and S. Vega, “Floquet density matrices and effective Hamiltonians in magic-angle-spinning NMR spectroscopy”, *J. Magn. Reson., Series A*, 105, 245–267 (1993). doi: [10.1006/jmra.1993.1279](https://doi.org/10.1006/jmra.1993.1279).
- [5] K. Takegoshi, N. Miyazawa, K. Sharma, and P. Madhu, “Comparison among Magnus/floquet/Fer expansion schemes in solid-state NMR”, *J. Chem. Phys.* 142(13), 134201 (2015). doi: [10.1063/1.4916324](https://doi.org/10.1063/1.4916324).
- [6] E. S. Mananga, “Theoretical approaches to control spin dynamics in solid-state nuclear magnetic resonance”, *J. Chem. Sci.* 127(12), 2081–2109 (2015). doi: [10.1007/s12039-015-0977-9](https://doi.org/10.1007/s12039-015-0977-9).
- [7] E. S. Mananga, J. Moghaddasi, A. Sana, and M. Sadoqi, “Theories in Spin Dynamics of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, *World J. Nucl. Sci. Technol.* 5(1), 27–42 (2015). doi: [10.4236/wjnst.2015.51004](https://doi.org/10.4236/wjnst.2015.51004).
- [8] D. Sticlet, R. Teteau, and C. Tiusan, “Skyrmionic qubits stabilized by Dzyaloshinskii-Moriya interaction as platforms for qubits and quantum gates”, *Phys. Rev. B*, 112(19), 195435 (2025). doi: [10.1103/wq2b-b9fq](https://doi.org/10.1103/wq2b-b9fq).
- [9] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, et al. *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Vol. 14. Clarendon press Oxford, 1987.
- [10] M. H. Levitt. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. John Wiley & Sons, 2013.
- [11] R. G. Stroia, M. Vasilescu, S. M. C. Herlea, A. M. R. Gherman, L. Barbu-Tudoran, T. Tamas, R. Hirian, C. Filip, and A. Simion, “Structural characterization of ceramic artifacts from three archaeological sites in Romania – an original approach by using various Nuclear Magnetic Resonance techniques”, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, submitted manuscript (2026).
- [12] D. Feldman, M. Suciuc, A. Simion, R. M. A. Stan, I. A. Brezestean, S. H. Toth, D. Bilan, E. Gorincioi, N. Sucman, N. E. Dina, and F. Z. Macaev, “Integrated

- Approach to Structure-based Characterization of Novel Lawsone-Derived Aminonaphthoquinone Mannich Bases as Promising Antitumor and Antibacterial Agents: Spectroscopy”, *J. Mol. Struct.*, submitted manuscript (2026).
- [13] I. C. Poplacean, M. Muresan-Pop, M. Vasilescu, A. Simion, and S. Simon, “Synthesis and structural characterization of new chitosan-thiamine hydrochloride molecular complexes”, *J. Mol. Struct.* 1321(4), 140094 (2025). doi: [10.1016/j.molstruc.2024.140094](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140094).
- [14] C. Dehelean, E. Alexa, I. Marcovici, A. Iftode, G. Lazar, A. Simion, V. Chis, A. Pirnau, S. C. Pinzaru, and E. Boeriu, “Synthesis, characterization, and in vitro-in ovo toxicological screening of silibinin fatty acids conjugates as prodrugs with potential biomedical applications”, *Biomol. Biomed.* 24(6), 735–1750 (2024). doi: [10.17305/bb.2024.10600](https://doi.org/10.17305/bb.2024.10600).
- [15] A. Simion, S. Simon, C. Filip, M. Muresan-Pop, A. Vulpoi, D. M. Petrisor, G. Damian, M. Vasilescu, and M. Todea, “Local structural effects of  $Gd^{3+}$  ions incorporation in shell of nanostructured silica core – alumina rich shell microspheres”, *J. Mol. Struct.* 1284, 135381 (2023). doi: [10.1016/j.molstruc.2023.135381](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135381).
- [16] X. Filip, A. Simion, I. G. Grosu, A. M. R. Gherman, C. Lar, and C. Filip, “Structural comparison between polydopamine precipitate and thin coating layers, down to nanometer film thicknesses”, *Appl. Surf. Sci.* 649, 159190 (2024). doi: [10.1016/j.apsusc.2023.159190](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159190).
- [17] A. Simion, T. Schubeis, T. L. Marchand, M. Vasilescu, G. Pintacuda, A. Lesage, and C. Filip, “Heteronuclear decoupling with rotor-synchronized phase-alternated cycles”, *J. Chem. Phys.* 157(1), 014202 (2022). doi: [10.1063/5.0098135](https://doi.org/10.1063/5.0098135).
- [18] A. Simion, M. Ernst, and C. Filip, “The effect of  $1H$  offset and flip-angle on heteronuclear decoupling efficiency in ROSPAC pulsed sequence: A Floquet description”, *J. Chem. Phys.* 158(15), 154113 (2023). doi: [10.1063/5.0148400](https://doi.org/10.1063/5.0148400).
- [19] A. Simion, M. Ernst, and C. Filip, “Improved heteronuclear decoupling performance under fast MAS by Slightly Desynchronized Phase Alternated Cycles (SDPACs)”, *J. Chem. Phys.* 162(16), 164106 (2025). doi: [10.1063/5.0259593](https://doi.org/10.1063/5.0259593).
- [20] A. Simion, C. Filip, and C. Tiusan, “From Approximate Floquet Engineering to Full Floquet Theory: Coherent Control of Chiral Spin Systems in Spintronics”, *Quantum Sci. Technol.*, submitted manuscript (2026).

## Lista publicațiilor

### Articole științifice

1. A. Simion, C. Filip, and C. Tiusan, "From Approximate Floquet Engineering to Full Floquet Theory: Coherent Control of Chiral Spin Systems in Spintronics", *Phys. Rev. B*, submitted manuscript, 2026. (IF=3.7, AIS=0.878)
2. A. Simion, M. Ernst, and C. Filip, "Improved heteronuclear decoupling performance under fast MAS by Slightly Desynchronized Phase Alternated Cycles (SDPACs)", *J. Chem. Phys.*, 162, 164106 (2025), <https://doi.org/10.1063/5.0259593>. (IF=3.1, AIS=0.908)
3. A. Simion, M. Ernst, and C. Filip, "The effect of 1H offset and flip-angle on heteronuclear decoupling efficiency in ROSPAC pulsed sequence: A Floquet description", *J. Chem. Phys.*, 158, 154113 (2023), <https://doi.org/10.1063/5.0148400>. (IF=3.1, AIS=0.908)
4. R. G. Stroia, M. Vasilescu, S. M. Cursaru Herlea, A. M. R. Gherman, L. Barbu-Tudoran, T. Tămaș, R. Hirian, C. Filip, and A. Simion, "Structural characterization of ceramic artifacts from three archaeological sites in Romania – an original approach by using various Nuclear Magnetic Resonance techniques", *J. Cult. Herit.*, submitted manuscript, 2026. (IF=3.3, AIS=0.597)
5. D. Feldman, M. Suci, A. Simion, R. M.A. Stan, I. A. Brezeștean, S. H. Toth, D. Bilan, E. Gorincioi, N. Sucman, N. E. Dina, and F. Z. Macaev, "Integrated Approach to Structure-based Characterization of Novel Lawsone-Derived Aminonaphthoquinone Mannich Bases as Promising Antitumor and Antibacterial Agents: Spectroscopy, Experimental Bioactivity and Computational Studies", *J. Mol. Struct.*, submitted manuscript, 2026. (IF=4.7, AIS=0.423)
6. I. C. Poplăcean, M. Mureșan-Pop, M. Vasilescu, A. Simion, and S. Simon, "Synthesis and structural characterization of new chitosan-thiamine hydrochloride molecular complexes", *J. Mol. Struct.*, 1321(4), 140094, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140094>. (IF=4.7, AIS=0.423)
7. C. Dehelean, E. Alexa, I. Marcovici, A. Iftode, G. Lazar, A. Simion, V. Chis, A. Pirnau, S. Cinta Pinzaru, and E. Boeriu, "Synthesis, characterization, and in vitro-in ovo toxicological screening of silibinin fatty acids conjugates as prodrugs with potential biomedical applications", *Biomol. Biomed.*, 24(6), 1735-1750, 2024, <https://doi.org/10.17305/bb.2024.10600>. (IF=2.2, AIS=0.483)

8. X. Filip, A. Simion, I. G. Grosu, A. M. R. Gherman, C. Lar, and C. Filip, "Structural comparison between polydopamine precipitate and thin coating layers, down to nanometer film thicknesses", *Appl. Surf. Sci.*, 649, 159190, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159190>. (IF=6.9, AIS=0.918)
9. A. Simion, S. Simon, C. Filip, M. Mureșan-Pop, A. Vulpoi, D. M. Petrișor, G. Damian, M. Vasilescu, and M. Todea, "Local structural effects of Gd<sup>3+</sup> ions incorporation in shell of nanostructured silica core – alumina rich shell microspheres", *J. Mol. Struct.*, 1284, 135381, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135381>. (IF=4.0, AIS=0.385)

#### **Conferințe: contribuții orale**

1. Invited speaker, The Central European NMR Symposium & Bruker Users Meeting, Solid-State NMR Workshop (CEUM), 13-15 September 2023, Prague, Czech Republic. Presentation title: "Heteronuclear decoupling sequences for fast MAS NMR – from theory to applications"

#### **Conferințe: contribuții cu postere**

1. The 19th European Magnetic Resonance Congress 09 - 13 July 2023, Glasgow, Scotland, "Heteronuclear decoupling for fast MAS NMR: robustness toward <sup>1</sup>H offset, RF field irradiation and RF field inhomogeneity", A. Simion, M. Ernst, and C. Filip.
2. The 21th European Magnetic Resonance Congress 6-10 July 2025, Oulu, Finland, "Polarization transfer efficiency under spinning frequencies up to 150 kHz – an experimental approach", A. Simion, T. Franks, S. P. Brown, and C. Filip.
3. The 21th European Magnetic Resonance Congress 6-10 July 2025, Oulu, Finland, "New insights into Romanian archeological ceramics investigated by solid-state NMR spectroscopy", R. G. Stroia, M. Vasilescu, S. M. Cursaru Herlea, A. M. R. Gherman, L. Barbu, C. Filip, and A. Simion.
4. PIM 2025 International Conference, 16-19 September 2025, Cluj-Napoca, Romania, "Polarization transfer efficiency in solid state NMR at spinning frequencies up to 150 kHz", A. Simion, T. Franks, S. P. Brown, and C. Filip.
5. PIM 2025 International Conference, 16-19 September 2025, Cluj-Napoca, Romania, "Exploring Romanian Archaeological Ceramics via Solid-State NMR Spectroscopy", R. G. Stroia, M. Vasilescu, S. M. Cursaru Herlea, A. M. R. Gherman, L. Barbu, C. Filip, and A. Simion.

6. The 20th European Magnetic Resonance Congress 30 June - 4 July 2024, Bilbao, Spain, "From polydopamine precipitate to nanometer coating layers – a structural comparison using solid-state NMR spectroscopy", A. Simion, X. Filip, I. G. Grosu, A. M. R. Gherman, C. Lar, C. Filip.
7. PIM 2023 International Conference, 19-22 September 2023, Cluj-Napoca, Romania, "Cross-polarization under fast MAS NMR: from spin dynamics to experimental methods", A. Simion and C. Filip.

## Lista altor publicații

### Articole științifice

1. A.S. Farcasanu, M. Todea, M. Muresan-Pop, D.M. Petrisor, A. Simion, A. Vulpoi, and S. Simon, "Synthesis and structural characterization of silica particles doped with Dy and Gd paramagnetic ions as MRI contrast agents", *Result Chem.* 4, 100520, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100520>. (IF=2.3, AIS=0.283)
2. A. Simion, T. Schubeis, T. Le Marchand, M. Vasilescu, G. Pintacuda, A. Lesage, and C. Filip, "Heteronuclear decoupling with rotor-synchronized phase-alternated cycles", *J. Chem. Phys.* 157, 014202 (2022), <https://doi.org/10.1063/5.0098135>. (IF=4.4, AIS=0.912)
3. A. Simion, M. Vasilescu, C. Filip, M. Todea, M. Mureșan-Pop, and S. Simon, "Structural characterization of interfaces in silica core-alumina shell microspheres by solid-state NMR spectroscopy", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 117, 101773, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2022.101773>. (IF=3.2, AIS=0.626)
4. M. Muresan-Pop, A. Vulpoi, V. Simon, M. Todea, K. Magyari, Z. Pap, A. Simion, C. Filip, and S. Simon, "Co-Crystals of Etravirine by Mechanochemical Activation", *J. Pharm. Sci.* 111(4), 1178-1186, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2021.09.023>. (IF=3.8, AIS=0.589)
5. A. Simion, A. Pîrnău, F. R.V. Turcu, A. Vulpoi, M. Todea, M. Potara, and M. Vasilescu, "Stratified diffusion of HOD-D<sub>2</sub>O inside COOH- and NH<sub>2</sub>-functionalized multi-walled carbon nanotubes studied by NMR spectroscopy", *J. Mol. Struct.* 1249, 131653, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131653>. (IF=3.8, AIS=0.331)
6. M. Todea, V. Simon, M. Muresan-Pop, A. Vulpoi, M.M. Rusu, A. Simion, M. Vasilescu, G. Damian, D.M. Petrisor, and S. Simon, "Silica-based microspheres with aluminum-iron oxide shell for diagnosis and cancer treatment", *J. Mol. Struct.* 1246, 131149, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131149>. (IF=3.841, AIS=0.315)

### Conferințe: contribuții cu postere

1. Zakopane Ampere NMR School, 19-25 June 2022, Zakopane, Poland, "Heteronuclear decoupling for ultra-fast MAS: Robustness toward <sup>1</sup>H offset and radio-frequency power", A. Simion, M. Ernst, and C. Filip.

2. PIM 2021 International Conference, 22-24 September 2021, Cluj-Napoca, Romania, "Structural changes in nanostructured silica core-alumina shell microspheres doped with iron and gadolinium investigated by Solid- State NMR Spectroscopy ", A. Simion, M. Vasilescu, M. Todea, M. Mureşan- Pop, A. Vulpoi, and S. Simon.