

Diss. ETH Nr. 8027

**ZWEIDIMENSIONALE UND SELEKTIVE PULSMETHODEN  
IN DER HOCHAUFLÖSENDEN FESTKÖRPER  
KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE**

**ABHANDLUNG**  
zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
**PABLO CARAVATTI**  
dipl. Phys. ETH  
geboren am 2. November 1957  
von Biasca (TI)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. R.R. Ernst, Referent  
PD Dr. R. Kind, Korreferent

Zürich 1986

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit enthält einen Beitrag zur Methodik der hochauflösenden Festkörper Kernresonanzspektroskopie. Aufbauend auf bewährten Methoden, wie zum Beispiel der Multipulsenkopplung, Magisch-Winkel-Rotation und der zwei-dimensionalen (2D-) Spektroskopie, werden neuartige, für die praktische Anwendung gedachte, Pulsexperimente vorgestellt und auf Modellsysteme angewendet. Das gesetzte Ziel zu Beginn der Arbeit war, einige erfolgreiche Prinzipien der Lösungsspektroskopie auf die besonderen Verhältnisse im Festkörper zu übertragen. Fast zwangsläufig ergaben sich daraus aber auch Anwendungen, welche für den Festkörper spezifisch sind.

Zunächst wird die Technik der heteronuklearen 2D-Korrelation besprochen. Die NMR-Spektren zweier verschiedener Kernspinspezies werden dabei via die heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplungen korreliert. Die Methode liefert ein Mittel für die Resonanzzuordnung und erlaubt den Nachweis von räumlichen Nachbarschaftsbeziehungen verschiedener Atome im Kristall und gibt somit Einblick in die molekulare Struktur. Besonders interessant erscheint die Anwendung auf Protonen/ $^{13}\text{C}$ -Spinsysteme, bilden doch diese beiden Elemente die Grundbausteine organischer Festkörper. Stark überlappende Protonen-Spektren können dank der guten Auflösung in der  $^{13}\text{C}$ -Dimension separiert werden. Der selektive Kohärenztransfer zwischen räumlich benachbarten  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  Kernspins bildet das Herzstück des Experimentes. Eigens dafür entwickelte Multipulssequenzen werden vorgestellt und verschiedene Möglichkeiten verglichen. Einige weitere experimentelle Aspekte werden diskutiert: Heteronukleare Entkopplung während einer homonuklearen Entkopplungssequenz, Interferenzen zwischen der Magisch-Winkel-Rotation und den Multipulssequenzen, welche zu Artefakten im Spektrum führen und die Quadraturdetektion in beiden Dimensionen des 2D-Spektrums.

Ein weiterer Schwerpunkt bilden die Methoden zur Untersuchung langsamer dynamischer Prozesse im Festkörper, besonderes Augenmerk gilt der Anwendung zur Messung von Spindiffusion. Zwei Szenarien werden

unterschieden: Dichte, stark gekoppelte Spinsysteme (z.B.  $^1\text{H}$ ) und verdünnte Spinsysteme, welche an ein dichtes System angekoppelt sind (z.B.  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ ). Für beide Fälle werden Pulssequenzen zur selektiven Anregung einzelner Linien im hochaufgelösten Spektrum vorgeschlagen und analysiert. Sie erlauben die Erzeugung einer anfänglich heterogenen Magnetisierungsverteilung, deren Kinetik Information über den zu untersuchenden dynamischen Prozess enthält. Selektive Einstrahlung, Entkopplung und Magisch-Winkel-Rotation müssen dazu kombiniert werden.

Ebenfalls werden die Methoden der 2D-Austauschspektroskopie für die Messung dynamischer Prozesse und die Charakterisierung heterogener Festkörper erläutert.

Die Anwendung der Protonen-Spindiffusion auf die Charakterisierung heterogener Festkörper wird am Beispiel von Polymergemischen aus Polystyrol und Polyvinylmethylether diskutiert. Dazu kommen die beschriebenen 1D- und 2D-Spindiffusionsexperimente zum Einsatz. Es wird gezeigt, dass im Rahmen eines Drei-Phasen-Modells binäre Mischungen vollständig beschrieben werden können.

A B S T R A C T

The present work contains a contribution to the methodology of the high-resolution solid state NMR spectroscopy. Based on well known techniques, like multipulse line-narrowing, magic angle sample spinning (MAS) and two-dimensional (2D) spectroscopy, new methods for the practical analytical work are designed and for demonstration applied to simple model systems. The initial goal was to transfer some of the successful experimental tools known from solution NMR to the field of in solid state spectroscopy. Quite naturally the work led also to applications which are specific for solids.

First the technique of heteronuclear correlation is discussed. The NMR spectra of two kinds of nuclear species are thereby correlated through the heteronuclear dipolar couplings. The method delivers a means for spectral assignment and allows to detect spacial proximity of different atoms in the crystal and therefore insight in the molecular structure can be obtained. Especially promising appears its application to proton/carbon-13 spinsystems. Strongly overlapping proton resonances can be separated through the usually sufficient resolution in the  $^{13}\text{C}$  spectrum. The possibility of a selective coherence-transfer between neighboring nuclear spins is a prerequisite for the correlation experiment. Special multipulse sequences designed for this purpose are presented and different possibilities are compared. Furthermore some experimental aspects are discussed, like heteronuclear decoupling in the presence of a line-narrowing sequence, interference between mutipuls sequences and MAS which can lead to artificial lines in the spectra and quadrature detection in both dimensions of the 2D spectrum.

The applications of selective pulse experiments in high-resolution solid state NMR are explored. It is demonstrated that selective experiments are useful for setting initial conditions for exchange-type experiments and for the simplification of spectra by selective excitation or saturation. Two cases are distinguished: Stongly coupled abundant spinsystems ( $^1\text{H}$ ) and rare spin species coupled to an abundant spinsystem ( $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ ). For both cases pulse sequences were designed which allow the selective excitation of a single line in the high-resolution spectra. Selective irradiation has to be combined with decoupling and MAS.

## VIII

The application of 2D-exchange spectroscopy to solids for the investigation of slow dynamic processes and the characterization of heterogeneous samples is also discussed.

The described 1D and 2D methods are finally applied to the characterization of polymer blends consisting of polystyrene and poly(vinyl methyl ether) cast from different solvents. It is shown that within the limits of a simple three-phase model a full description is possible.