

Diss. ETH No. 15523

# **Developments in Rotary- and Rotational-Resonance Solid-State NMR**

DISSERTATION  
submitted to the  
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE  
ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by

**Aswin Verhoeven**

Doctorandus in de Chemie  
born November 3, 1973  
citizen of The Netherlands

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Beat H. Meier, examiner  
Prof. Dr. Arthur Schweiger, co-examiner

Zürich, 2004

## Abstract

In this thesis, several solid-state NMR recoupling methods are explored, both in static and spinning samples. The term 'recoupling' is used here in a very broad sense and describes the reintroduction of NMR interactions which would otherwise not affect the experiment. In some cases, interactions are not observable because of an external averaging mechanism, for example magic-angle spinning. In other cases, interactions are quenched by the presence of a non-commuting larger interaction, rendering the interaction into a small, often negligible, perturbation.

In the **first chapter** the theoretical background for the rest of the thesis is given. Several different contributions to the spin Hamiltonian are described in various frames of reference. An attempt is made to describe a range of related experiments in the same formalism. The experiments described can all be considered to be members of this class of experiments.

The polarization-transfer process in the rotational-resonance (RR) experiment can be used to measure distances in homonuclear spin pairs. Introducing labelled spins at specific positions in the sample is often difficult and labour intensive. It is much more efficient to use uniformly labelled samples, and to use the selective nature of the RR experiment to measure the distance in the spin pair of interest. In the **second chapter**, the polarization-transfer process between two 'active' spins is described in the presence of one or more 'passive' spins; spins for which the rotational resonance condition is not fulfilled. Our study includes an analytical description of a three-spin system, extensive numerical simulations and experimental RR distance measurements in samples with various degrees of spin labelling. We conclude that the polarization transfer under RR in a sample with more than two labels can often still be described as a simple two-spin process, and that the effect of the other spins is very similar to a simple mismatch of the RR condition, and can be fitted as such.

Although in the recent years most methodological development has gone into magic-angle spinning experiments, static solid-state NMR is still important, for example in the

field of material science. In the **third chapter**, we describe a new method to perform broad-banded homonuclear polarization transfer in static solids. In contrast with existing methods, this new method is adiabatic, as a static analogue of the DREAM or APRR experiments, which are adiabatic polarization-transfer methods for spinning samples. The method employs an adiabatic inversion by a frequency sweep, during which at a certain point the effective fields of spins with different chemical shifts match. When the passage through this match is sufficiently slow, and the coupling between the spins is sufficiently large, the sweep leads to adiabatic polarization transfer. We performed a careful analysis of the dependence of the adiabaticity factor  $Q$ , the indicator for adiabatic behaviour, on various experimental parameters. Using a frequency sweep which was optimized this way, we are able to achieve a polarization transfer efficiency of 64%. Although we could not achieve full adiabatic behaviour, the efficiency is still at least as good as for other polarization transfer methods, and the simplicity of the experiment makes this method an interesting alternative.

In the **fourth chapter** we investigate the polarization inversion by adiabatic amplitude sweeps through the rotary-resonance condition, and possible applications of this previously unknown phenomenon. A theoretical analysis is given, and it is shown that the chemical-shift anisotropy and the heteronuclear dipolar coupling are responsible for the inversion. We demonstrate that one can use this to selectively invert the polarization of spins with a large chemical-shift anisotropy. We put emphasis on the formation of an 'umbrella' of polarization vectors while applying such a sweep on a powder sample. The umbrella contains potentially useful information about the tensor orientations.

## Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit unterschiedlichen Methoden der 'Wiedereinführung' von Wechselwirkungen in Festkörper-NMR Experimenten sowohl an statischen, wie auch an rotierenden Proben. Ohne diese Wiedereinführung würden diese Wechselwirkungen in den Experimenten kaum in Erscheinung treten. In einigen Fällen sind solche Wechselwirkungen nicht beobachtbar, da sie durch externe Einflüsse, wie beispielsweise das Rotieren am magischen Winkel (magic-angle spinning, MAS), ausgemittelt werden. In anderen Fällen werden Wechselwirkungen durch die Anwesenheit einer anderen, grösseren, nicht kommutativen Wechselwirkung unterdrückt, wobei die erstgenannten Wechselwirkungen nur als kleinere und oft vernachlässigbare Störungen auftreten.

Das **erste Kapitel** beschreibt den theoretischen Hintergrund der Dissertation. Die unterschiedlichen Beiträge zu den Spinhamiltonians werden in unterschiedlichen Achsensystemen beschrieben. Weiter wird versucht diesen Formalismus zur Beschreibung ähnlicher Experimente zu verwenden.

Der Prozess der Polarisationsübertragung im 'rotational resonance' (RR) Experiment, kann zur Messung der Abstände homonuklearer Spinpaare verwendet werden. Das Einführen markierter Spins an bestimmten Stellen in einem Molekül ist oft schwierig und mit sehr viel Laborarbeit verbunden. Deshalb ist es viel effizienter einheitlich markierte Proben zu verwenden und den selektiven Charakter des RR-Experiments dazu zu verwenden, um den Abstand eines bestimmten Spinpaares zu messen. Im **zweiten Kapitel** wird der Prozess der Polarisationsübertragung zwischen zwei 'aktiven' Spins in Anwesenheit eines oder mehrerer 'passiver' Spins beschrieben. Als passive Spins werden solche Spins bezeichnet, für welche die RR-Bedingung nicht erfüllt ist. Die hier beschriebene Arbeit umfasst eine analytische Beschreibung eines drei-Spin Systems, umfangreiche numerische Simulationen und experimentelle RR-Distanzmessungen an Proben unterschiedlichen Markierungsgrades. Die Schlussfolgerung ist, dass die Polarisationsübertragung meist als einfacher zwei-spin Prozess beschrieben werden kann, obwohl mehr als zwei spins miteinander

gekoppelt sind. Der Einfluss der passiven Spins ist ähnlich einer nicht erfüllten RR-Bedingung und kann bei der Analyse auch als solche behandelt werden.

Obwohl sich der grösste Teil der Methodenentwicklung in der letzten Zeit auf MAS-Experimente gerichtet hat, wird statische Festkörper-NMR noch regelmässig angewendet, zum Beispiel auf materialwissenschaftliche Probleme. In **Kapitel drei** wird eine neue Methode vorgestellt, um homonukleare breitbandige Polarisationsübertragung in statischen Festkörpern zu realisieren. Im Gegensatz zu älteren Methoden ist diese neue Methode adiabatisch und kann als die statische Version der DREAM- und APRR-Experimente für Proben unter MAS gesehen werden. Diese neue Methode sieht eine adiabatische Inversion der Polarisation mittels einer Frequenzrampe vor, wobei während der Frequenzrampe zu einem gewissen Zeitpunkt die effektiven Felder der gekoppelten Spins mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung übereinstimmen. Wenn die Rampe genügend flach (langsam durchfahren wird) und die Kopplung zwischen den Spins genügend gross ist, findet eine adiabatische Polarisationsübertragung statt. Mittels sorgfältiger Analyse wurde die Abhängigkeit des Adiabatizitätsparameters  $Q$ , dem Indikator für adiabatisches Verhalten, von diversen experimentellen Faktoren untersucht. Mit einer auf diese Weise optimierten Frequenzrampe konnte eine Übertragungseffizienz von 64% erreicht werden. Obwohl völlig adiabatisches Verhalten leider nicht erreicht werden konnte, ist diese neue Methode mindestens so gut ist wie älteren Methoden und auf grund der Einfachheit des Experimentes eine interessante Alternative.

Im **vierten Kapitel** wird die Inversion der Polarisation mittels einer Amplitudenrampe durch die 'rotary resonance'-Bedingung untersucht und möglichen Anwendungen dieses bis anhin unbekanntes Phänomens besprochen. Die theoretische Analyse dieses Phänomens zeigt, dass die Inversion entweder durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung, durch heteronukleare dipolare Kopplung oder durch beide Wechselwirkungen zusammen verursacht wird. Es wird gezeigt, dass Spins mit einer grossen chemischen Verschiebungsanisotropie auf diese Weise selektiv invertiert werden können. Interessant ist die Bildung eines 'Regenschirmes' aus Polarisationsvektoren wenn dieses Experiment an einem Pulver durchgeführt wird. Aus diesem 'Regenschirm' können wertvolle Informationen über die Tensororientierung gewonnen werden.