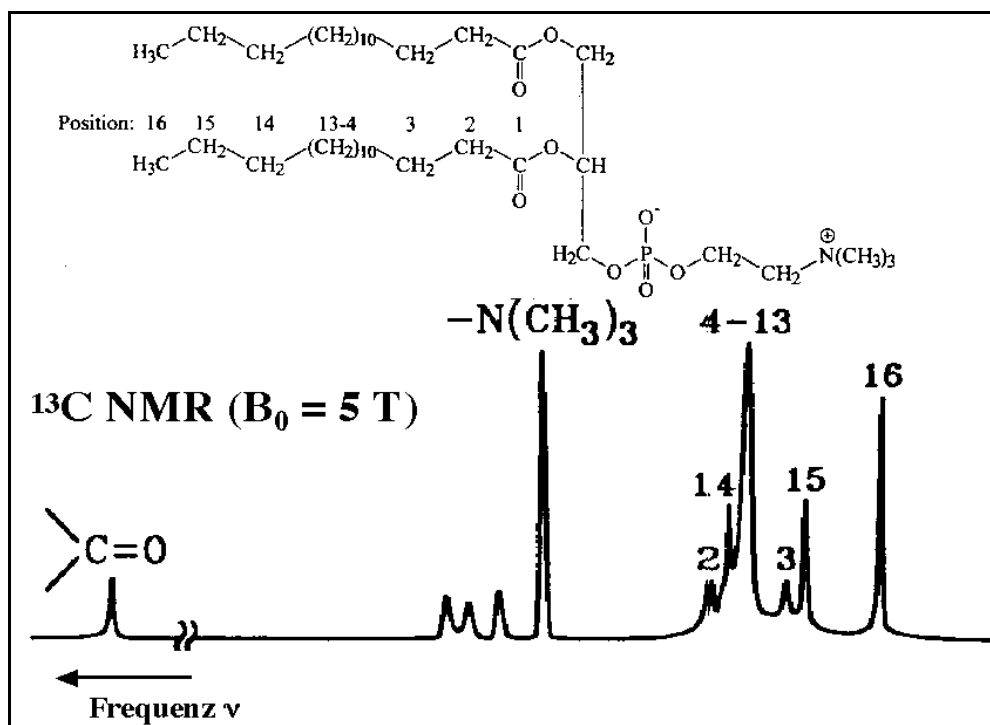


## 2.2 Chemische Verschiebung

### 2.2.1 Phänomenologie der chemischen Verschiebung

Misst man den spektralen Bereich eines Isotops (z. B.  $^{13}\text{C}$ ) mit hoher Auflösung, so findet man meist nicht nur eine Resonanzlinie, sondern praktisch so viele wie unterscheidbare Kerne in der Probe vorhanden sind.

In der Figur ist ein typisches  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum eines organischen Moleküls dargestellt, welches in einem Feld von 5 T aufgenommen wurde. Die beobachteten Resonanzfrequenzen liegen in der Nähe von 50 MHz und die Breite des Spektrums beträgt etwa 10 kHz. Das Isotop  $^{13}\text{C}$  kommt in natürlichem Kohlenstoff mit etwas mehr als 1% Häufigkeit vor.  $^{13}\text{C}$  Kerne werden nach Protonen am häufigsten untersucht.

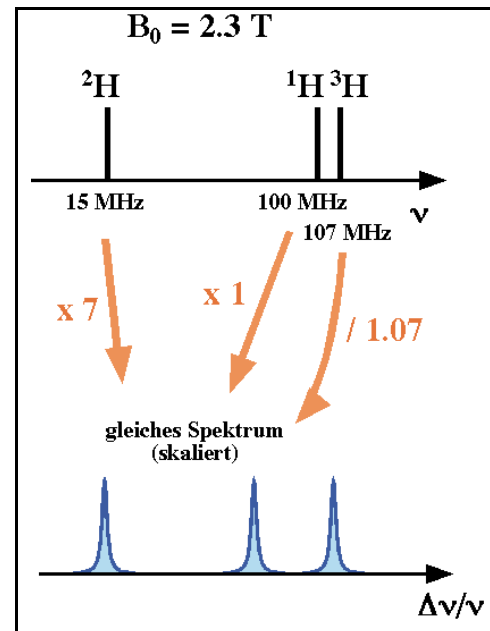


Die Zahl der Resonanzlinien in einem Spektrum wird bestimmt durch die Zahl der unterscheidbaren Kohlenstoffatome im Molekül: Jeder Kern liefert eine Resonanzlinie. Dies ist eine der wichtigsten Aspekte der NMR: sie erlaubt eine Unterscheidung von Atomen aufgrund ihrer Position in einem Molekül.

Offenbar ist die Energieaufspaltung doch nicht für jeden  $^{13}\text{C}$  Kern die gleiche. Bei dieser Art der Verschiebung der Resonanzfrequenz findet man experimentell folgende Fakten:

- Die Verschiebung ist proportional zur Feldstärke: misst man die gleiche Probe in unterschiedlichen Feldern so nimmt die Aufspaltung mit der Feldstärke zu, das Verhältnis der Aufspaltung zur Larmorfrequenz bleibt konstant. Es wird in ppm (Parts per Million) angegeben.

- Vergleicht man unterschiedliche Isotope der gleichen Atomsorte (z.B.  $^1\text{H}$  /  $^2\text{H}$  /  $^3\text{H}$ ), welche an die gleiche Position eines Moleküls oder Festkörpers substituiert werden, so findet man dass die Verschiebung den gleichen Bruchteil der Resonanzfrequenz ausmacht.
- Die Verschiebung ist für unterschiedliche Atomsorten unterschiedlich und nimmt generell mit steigender Ordnungszahl zu; für  $^{13}\text{C}$  liegen sie in der Größenordnung von  $< 2 \cdot 10^{-4}$  (200 ppm). Damit sind die Unterschiede in den Resonanzfrequenzen von Kernen des gleichen Isotops aber an verschiedenen Positionen im Molekül klein im Vergleich mit den Unterschieden zwischen unterschiedlichen Isotopen.



## 2.2.2 Interpretation

Die übliche Interpretation dieses experimentellen Befundes ist die folgende: In die Formel für die Energieaufspaltung geht das Feld am Ort des Korns als

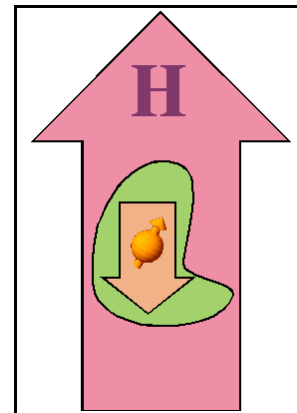
$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}')$$

ein.

Dieses lokale Feld ist nicht identisch mit dem äußeren Feld  $\mu_0 \vec{H}$ , sondern es wird modifiziert um die Magnetisierung  $M$ , welche durch die Elektronen erzeugt wird, welche die Kerne umgeben. Diese Modifikation ist in den hier untersuchten Materialien proportional zur Stärke des äußeren Feldes. Sie wird formal beschrieben durch die Abschirmkonstante  $\sigma$ :

$$\vec{B}_{\text{lok}} = (1 - \sigma) \vec{B}_0.$$

Im Allgemeinen ist  $\sigma$  ein Tensor, d.h. jede Komponente des lokalen Feldes hängt von jeder Komponente des äußeren Feldes ab. Der Tensor ist symmetrisch, d.h. von den neuen Elementen der  $3 \times 3$  Matrix sind sechs unabhängig voneinander. In isotropen Flüssigkeiten wird jedoch nur der isotrope Mittelwert  $\sigma$  beobachtet: Das lokale Feld ist parallel zum äußeren Feld, und die Verschiebung ist unabhängig von der Richtung des Feldes, und man benötigt nur einen Parameter.



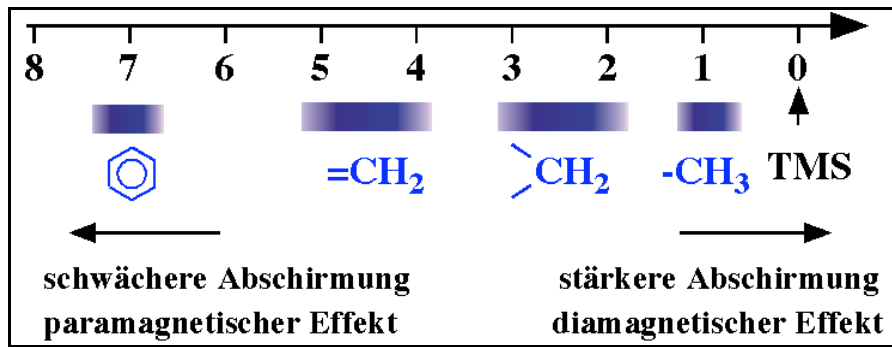
Da man nie nackte Kerne beobachtet findet man immer einen Effekt der Hüllenelektronen. Man definiert deshalb die chemische Verschiebung als Differenz zwischen der Abschirmkonstante des betreffenden Korns und derjenigen einer Standardverbindung. Für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  wird als Standardverbindung allgemein Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

$$\sigma_x = (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_x) \cdot 10^6 \text{ (gemessen in ppm).}$$

Diese Verschiebungen bieten die Möglichkeit, chemische Gruppen in Molekülen zu identifizieren. Während eine formelle Theorie der chemischen Verschiebung sehr aufwendig ist kann man aufgrund von Erfahrungswerten recht einfach die chemische Verschiebung nach Bereichen zuordnen: ähnliche chemische Umgebungen erzeugen ähnliche Verschiebungen.

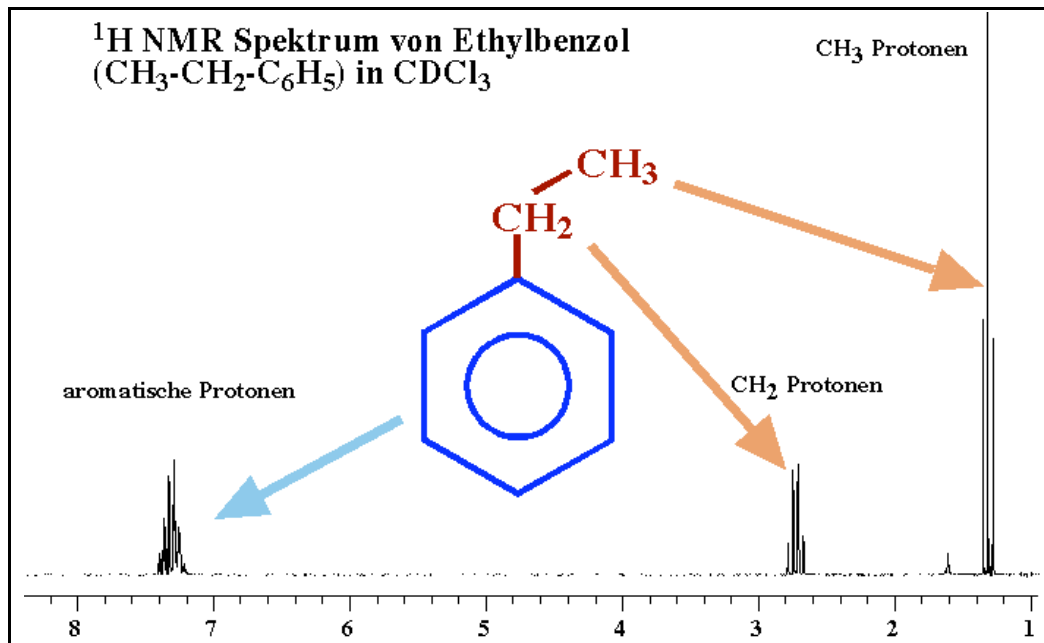
Als Beispiel betrachten wir die wichtigsten Bereiche für Wasserstoff. Man findet

- $\text{CH}_3$  :  $\sim 1$  ppm Entschirmung gegenüber TMS
- $\text{CH}_2$  :  $\sim 2-3$  ppm
- $=\text{CH}$  :  $\sim 4-5$  ppm
- aromatische CH :  $\sim 7$  ppm



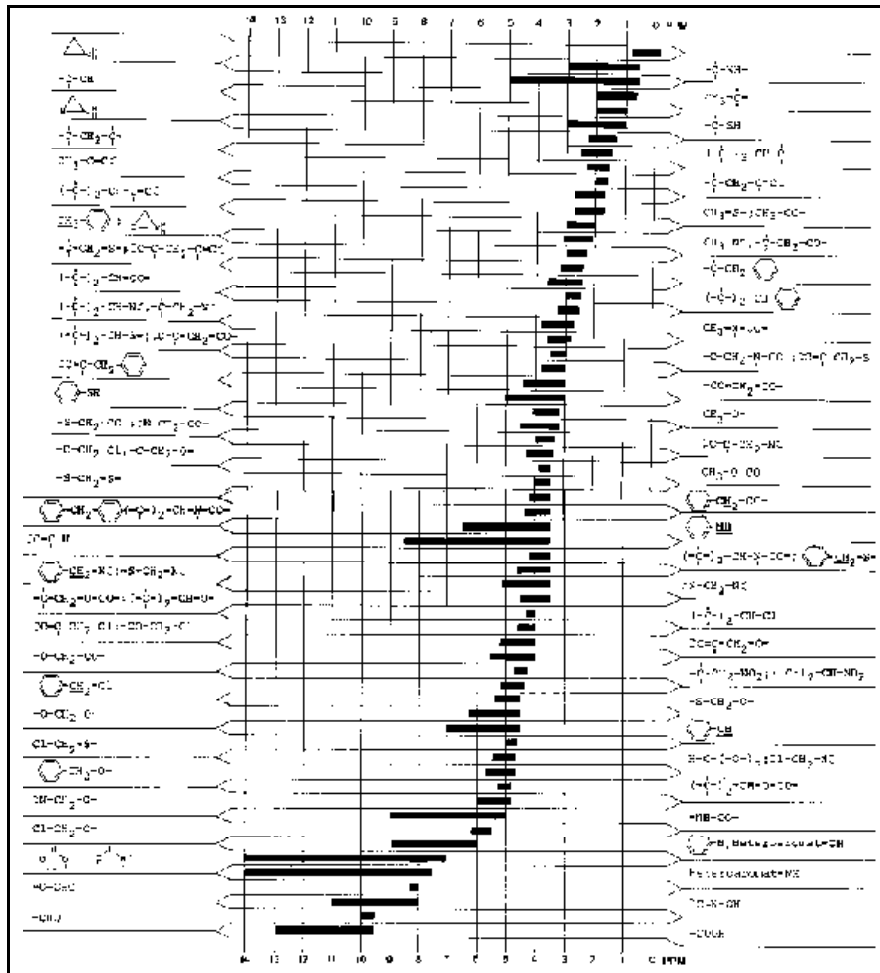
Da man NMR Spektren ursprünglich aufgenommen hat, indem man die Absorption eines RF Feldes mit konstanter Frequenz als Funktion des Magnetfelds maß, ist die x-Achse in einem Spektrum häufig eine Magnetfeldachse. Dies bedeutet, dass die Magnetfeldstärke von links nach rechts wächst. Das gleiche Spektrum erhält man bei konstantem Magnetfeld, wenn die Frequenz von rechts nach links zunimmt. Deshalb ist in einem solchen Spektrum die chemische Verschiebung links maximal. Es sei auch gleich bemerkt, dass verschiedene Gruppen in den letzten Jahren umgestellt haben und die Frequenz von links nach rechts zunehmen lassen.

Als typisches Beispiel eines <sup>1</sup>H NMR Spektrums ist hier dasjenige von Ethylbenzol dargestellt. Die niedrigste chemische Verschiebung besitzen immer die Methylgruppen; bei ca. 2.8 ppm findet man die Methylengruppe, während die aromatischen Protonen bei > 7 ppm erscheinen.



Natürlich kann man noch sehr viel detailliertere Regeln aufstellen, wie in dieser Liste gezeigt. In der Tabelle sind die wichtigsten Regeln für die chemische Verschiebung von Protonen in organischen Molekülen zusammengestellt.

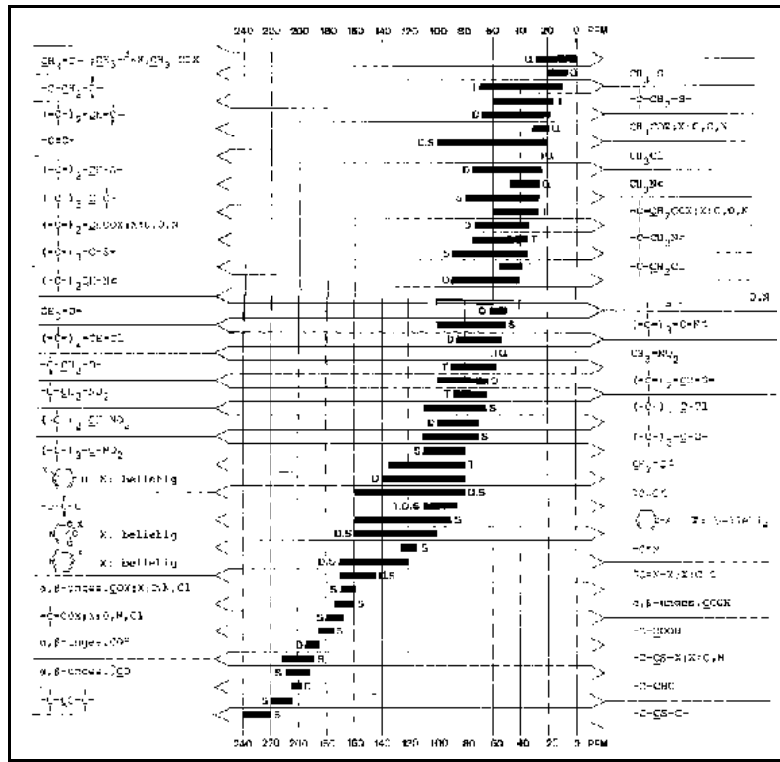
Ähnliches gilt für <sup>13</sup>C. Da dieser Kern eine größere Kernladung und damit eine größere Anzahl von Elektronen besitzt, sind hier die Abschirmeffekte stärker als bei den Protonen. Auch hier erscheinen die Methylgruppen bei kleinen Verschiebungen, Kerne in aromatischer Umgebung bei großen Verschiebungen. (Die Tabellen stammen aus Pretsch, Clerc, Seibl, Simon: Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer, 1976.).



**2.2.3 Qualitative Theorie der chemischen Verschiebung**

Eine quantitative Theorie der chemischen Verschiebung ist sehr aufwendig. Die grundlegende Arbeit dazu stammt von Ramsey (Phys. Rev. 80, 476 (1950).). Betrachtet werden dabei nur Systeme die aus gepaarten Elektronen bestehen, so dass der Elektronenspin verschwindet.

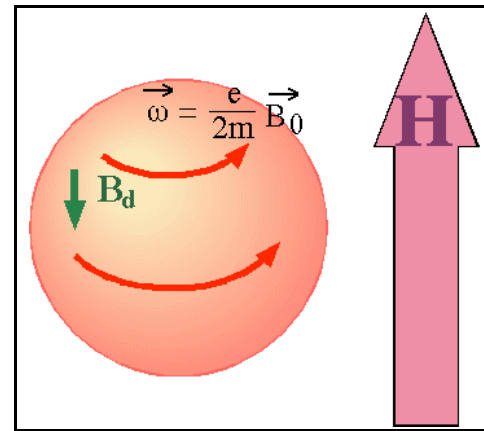
Man kann vier Beiträge unterscheiden:



1. Diamagnetische Abschirmung durch kugelsymmetrische Elektronendichte. Die Grundlage dafür wird meist bei der Theorie des Diamagnetismus diskutiert. Der Einfluss des Magnetfeldes auf gepaarte Elektronen kann in erster Näherung so beschrieben werden, dass diese eine zusätzliche Präzessionsbewegung um das äußere Feld ausführen, wobei die Präzessionsgeschwindigkeit gegeben ist durch das Bohr'sche Magneton,

$$\hbar \omega = e/2m_e \hbar B_0,$$

in einem Feld  $B_0 = 1 \text{ T}$  also  $14 \text{ GHz}$ .



Der resultierende Kreisstrom der Elektronen mit Ladungsdichte  $\rho(r)$  erzeugt ein zusätzliches Magnetfeld

$$B_d = -\mu_0 \frac{e}{3m_e} B_0 \int_0^{\infty} r \rho(r) dr.$$

Das von den Elektronen erzeugte Zusatzfeld ist somit dem äußeren Feld entgegengerichtet, d.h. die Elektronen schirmen das Feld ab. Setzt man Zahlen ein, findet man für Wasserstoff eine relative Änderung von etwa  $10^{-6}$ . Entsprechend der Lenzschen Regel ist dieser Beitrag zur chemischen Verschiebung diamagnetisch, d.h.  $\delta > 0$ .

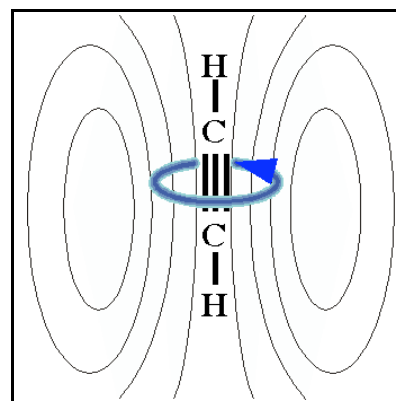
Es ist aber zu beachten, dass im Integral die Ladungsdichte mit dem Abstand vom Atomkern multipliziert wird. Dies bedeutet, dass die chemische Verschiebung einerseits mit der Anzahl der Elektronen zunehmen sollte, andererseits mit deren Abstand vom Kern. Experimentell findet man für die Bereiche der chemischen Verschiebung für einige Kerne folgende Wertebereiche:

$^1_1\text{H}$	$18 \cdot 10^{-6}$ .
$^3_2\text{He}$	$60 \cdot 10^{-6}$ .
$^7_3\text{Li}$	$101 \cdot 10^{-6}$ .
$^{235}_{92}\text{U} (I=7/2)$	$11600 \cdot 10^{-6}$ . $\sim 1\%$ .

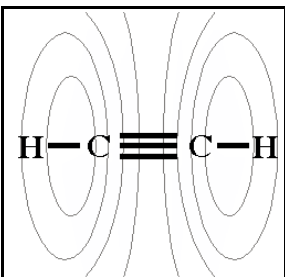
2. Paramagnetische Abschirmung: Ist die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, so kann die Elektronenhülle auch eine Verstärkung des äußeren Feldes bewirken. Man spricht dann von paramagnetischer Abschirmung. Dieser Effekt kann als eine Mischung zwischen Grund- und angeregten Zuständen erklärt werden, welche durch Spin-Bahn Wechselwirkung zustande kommt.

3. Anisotrope Nachbareffekte: Elektronendichte an benachbarten Atomen ergibt einen Beitrag zur chemischen Verschiebung.

Eintypisches Beispiel ist das Molekül Acetylen. Die Dreifachbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen enthält relativ leicht bewegliche  $\pi$ -Elektronen. Unter dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes entsteht darin ein Ringstrom. Der Beitrag dieser Magnetisierung zur magnetischen Induktion hat die Form eines magnetischen Dipols. Ist das Molekül parallel zum Feld orientiert spüren die Kerne eine starke diamagnetische Abschirmung.

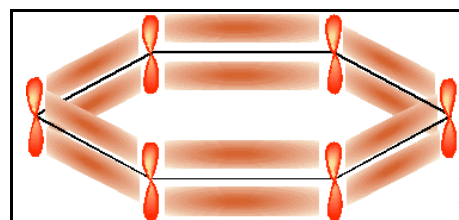


Ist die molekulare Achse senkrecht zum äußeren Feld orientiert, so wird ebenfalls eine Magnetisierung erzeugt, welche aufgrund der unterschiedlichen Orientierung für die Kerne eine Verstärkung des Feldes ergibt, also einen paramagnetischen Beitrag liefert. Allerdings ist die Magnetisierung in dieser Orientierung erheblich geringer, da die Suszeptibilität kleiner ist.



In Flüssigkeiten beobachtet man nur den isotropen Mittelwert dieses Beitrages; er verschwindet dann nicht wenn die Suszeptibilität des entsprechenden molekularen Bruchstücks anisotrop ist, also z.B. bei Acetylen.

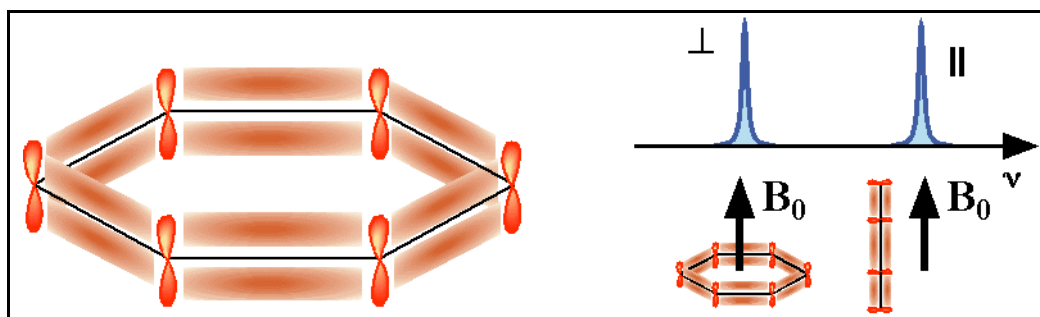
**4. Ringstromeffekte:** In einem zyklischen  $\pi$ -Elektronensystem sind die Elektronen besonders beweglich. Ein äußeres Magnetfeld kann deshalb Ringströme induzieren, welche einen relativ starken Beitrag zur Abschirmung liefern.



### 2.2.4 Anisotropie

In Festkörpern hängt die chemische Verschiebung (d.h. die Lage der Resonanzfrequenz) im Allgemeinen von der Orientierung des Moleküls ab.

Dieser Befund lässt sich im Rahmen des oben skizzierten Modells relativ leicht verstehen. Die Kreisströme, welche das externe Magnetfeld in den Elektronen induziert, fließen je nach



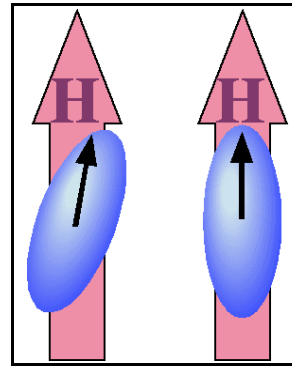
Orientierung des Moleküls leichter. Eine Voraussage über die Art der Orientierungsabhängigkeit zu machen bleibt aber schwierig, da ja alle Elektronen dazu beitragen.

Die Orientierungsabhängigkeit kann mit Hilfe eines Tensors zweiter Stufe beschrieben werden.

$$\Delta \mathcal{E} = - \mu \Delta B_0$$

Der Tensor  $\Delta$  ist somit im Allgemeinen eine 3x3 Matrix, jede Komponente des magnetischen Moments kann dadurch an jede Komponente des Magnetfeldes gekoppelt werden. Der Tensor ist symmetrisch, d.h.  $\Delta_{xy} = \Delta_{yx}$ .

Wie bei jedem symmetrischen Tensor zweiter Stufe gibt es aber ein Koordinatensystem, in dem der Tensor diagonal wird. Dieses Koordinatensystem wird als Hauptachsensystem bezeichnet. In diesem System koppelt also die z-Komponente des Magnetfeldes nur an die z-Komponente des magnetischen Moments. Häufig kann man die Lage der Hauptachsen aufgrund der molekularen Symmetrie voraussagen.



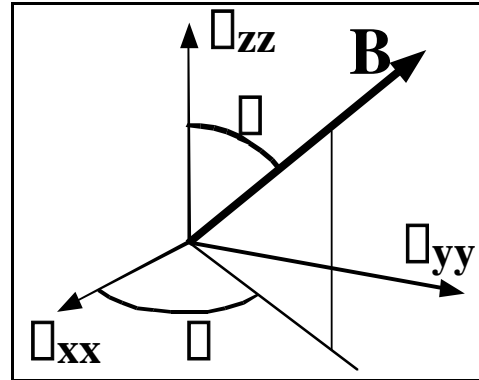
Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für Protonen ist die C-H Bindung. Hier ist eine Hauptachse meist entlang der Bindung orientiert.



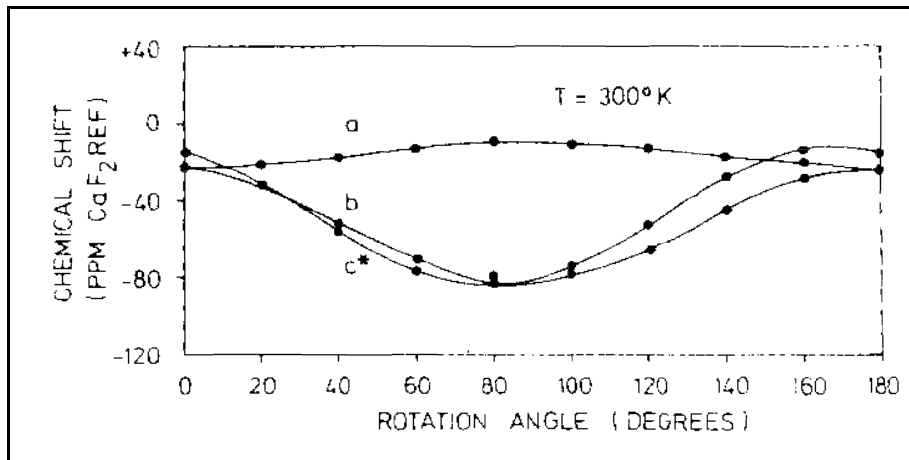
Mit der üblichen Definition der Polarwinkel lautet die Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung

$$\sigma(\theta) = \sigma_{xx} \sin^2\theta \cos^2\phi + \sigma_{yy} \sin^2\theta \sin^2\phi + \sigma_{zz} \cos^2\theta,$$

wobei  $\sigma_{xx}$  die Hauptachsenelemente des Tensors bezeichnen und  $\theta, \phi$  die Polarwinkel der Magnetfeldrichtung im Hauptachsensystem.



Eine Drehung des Kristalls um eine beliebige Achse ergibt somit eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Rotationswinkel. In diesem Beispiel wurde die chemische Verschiebung von  $^{19}\text{F}$  in  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  als Funktion des Drehwinkels gemessen [Mehring S. 21]. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist von der gleichen Größenordnung wie der isotrope Mittelwert. Die Messung von solchen Rotationsplots dient u. a. der Zuordnung der Resonanzlinien und der Bestimmung der Hauptwerte und Hauptachsen des Tensors.



### 2.2.5 Knight Shift

In Metallen und Halbleitern findet man ebenfalls lokale Felder, welche die Resonanzfrequenz der Kerne sehr stark verschieben können und über weite Parameterbereiche proportional zur Stärke des externen Feldes sind. Hier handelt es sich jedoch nicht um die bisher diskutierte diamagnetische Abschirmung, sondern hier spielt die Hyperfeinwechselwirkung mit ungepaarten Elektronen die dominante Rolle.

Wie in diesem Beispiel gezeigt steigt dadurch die Resonanzfrequenz in einem Metall gegenüber einem Dielektrikum stark an.

Diese Verschiebung der Resonanzfrequenzen wird nach dem Entdecker Knight-Shift genannt (W.D. Knight, Phys. Rev. **76**, 1259 (1949)). Sie entspricht der gemittelten Wechselwirkung der Kernspins mit einem polarisierten aber rasch relaxierenden Bad von Elektronenspins. Die Figur zeigt die Originalmessung von Knight, in der er die Kupfer-Resonanz in Metall mit der entsprechenden Linie in CuCl (einem Dielektrikum) vergleicht.

Auch in Halbleitern treten Knight-Shifts auf, allerdings wesentlich kleinere als in Metallen, da die Elektronendichte geringer ist.

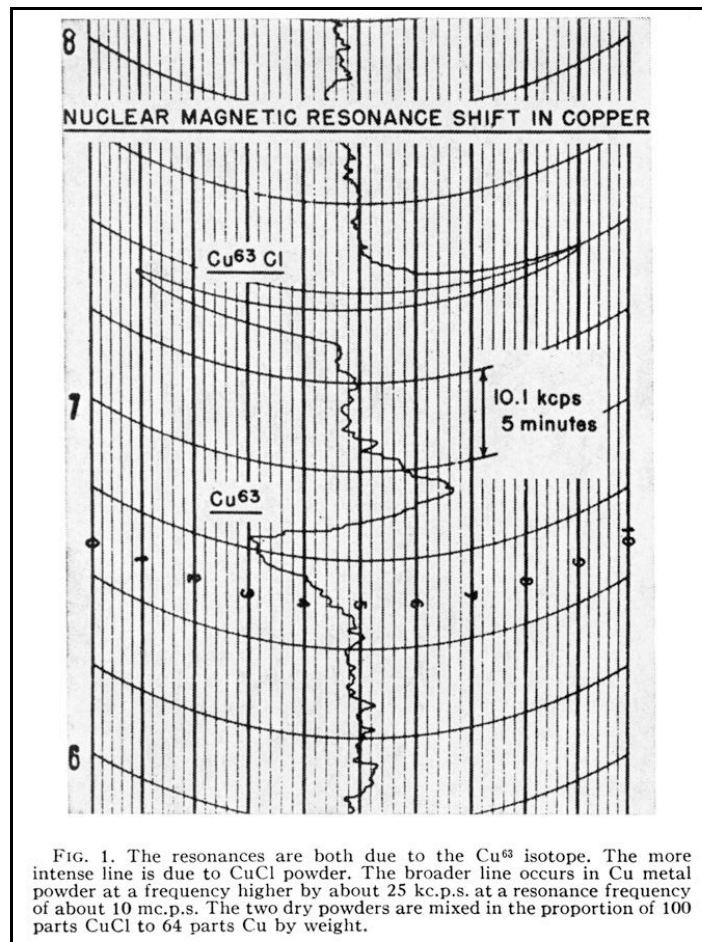
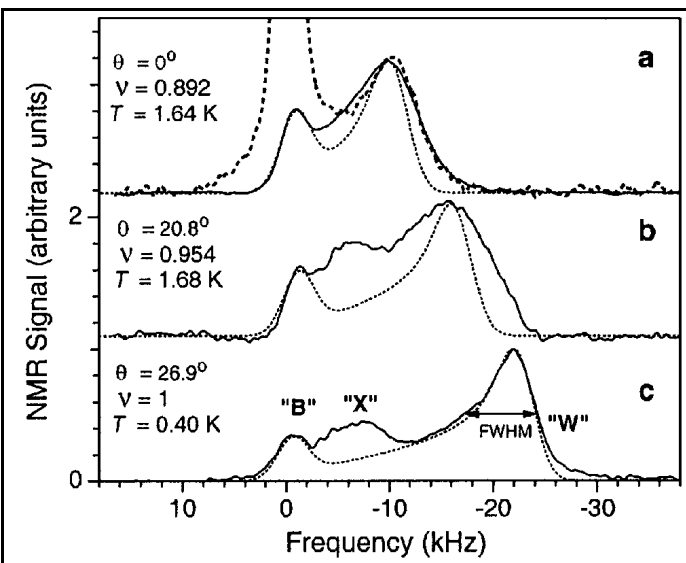


FIG. 1. The resonances are both due to the  $\text{Cu}^{63}$  isotope. The more intense line is due to  $\text{CuCl}$  powder. The broader line occurs in  $\text{Cu}$  metal powder at a frequency higher by about 25 kc.p.s. at a resonance frequency of about 10 mc.p.s. The two dry powders are mixed in the proportion of 100 parts  $\text{CuCl}$  to 64 parts  $\text{Cu}$  by weight.

In diesem Beispiel wurde der Knight-Shift in GaAs gemessen, welcher durch unterschiedliche Dichten von Ladungsträgern und unterschiedliche g-Faktoren zustande kommt. Der Knight-shift is proportional zur Dichte und Polarisation von ungepaarten Elektronen.

In diesem Fall wurde er gemessen um daraus Informationen über die Polarisation von Elektronenspins im Bereich des Quanten-Hall Effekts zu erhalten.