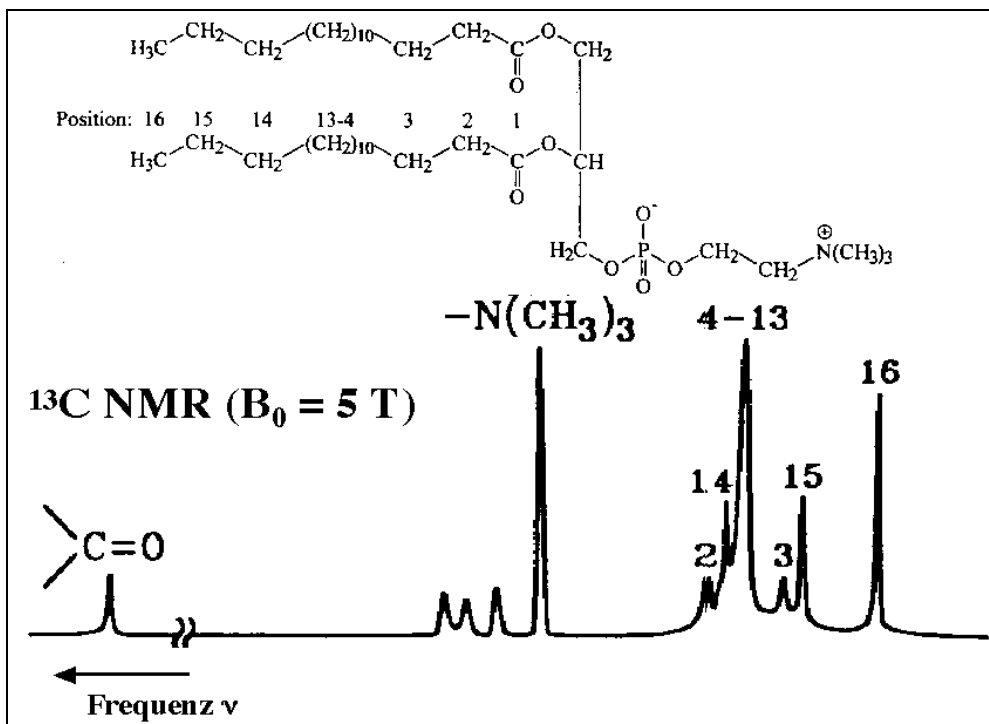


## 2.2 Chemische Verschiebung

### 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.

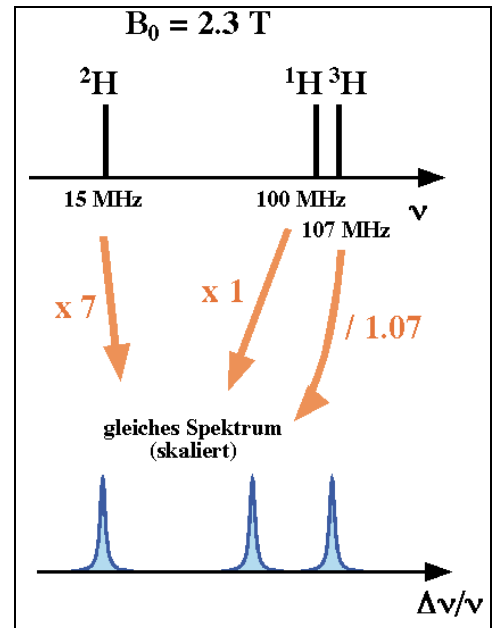


Die Zahl der Resonanzlinien in einem Spektrum wird bestimmt durch die Zahl der unterscheidbaren Kohlenstoffatome im Molekül: Jeder Kern liefert eine Resonanzlinie. Dies ist eine der wichtigsten Aspekte der NMR: sie erlaubt eine Unterscheidung von Atomen aufgrund ihrer Position in einem Molekül.

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 Kerns als

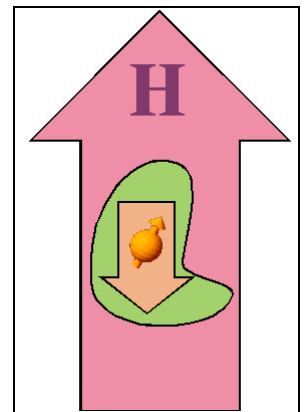
$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}')$$

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  $\sigma$ :

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

Im Allgemeinen ist  $\underline{\underline{\sigma}}$  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 3x3 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 Kerns und derjenigen einer Standardverbindung. Für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  wird als Standardverbindung allgemein Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

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

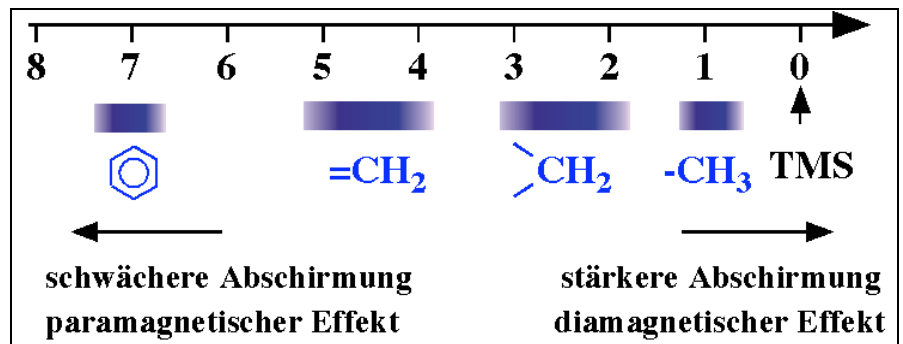
Eine äquivalente Definition ist

$$\delta_x = \frac{\omega_x - \omega_{\text{TMS}}}{\omega_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 = \frac{1 - \sigma_x - (1 - \sigma_{\text{TMS}})}{1 - \sigma_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 \approx \frac{-\sigma_x + \sigma_{\text{TMS}}}{1} \cdot 10^6$$

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.

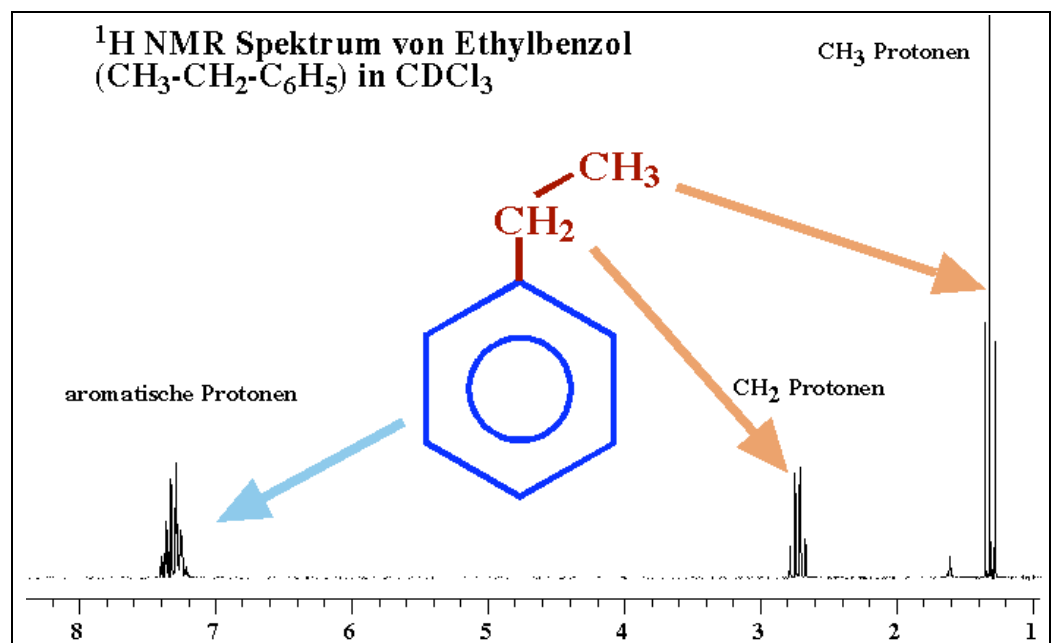
Als Beispiel betrachten wir die wichtigsten Bereiche für Wasserstoff. Man findet

- CH<sub>3</sub> : ~1 ppm Entschirmung gegenüber TMS
- CH<sub>2</sub> - : ~2-3 ppm
- =CH - : ~4-5 ppm
- aromatische CH : ~7 ppm



Da man NMR Spektren ursprünglich aufgenommen hat, indem man die Absorption eines RF Feldes mit konstanter Frequenz als Funktion des Magnetfeldes 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.

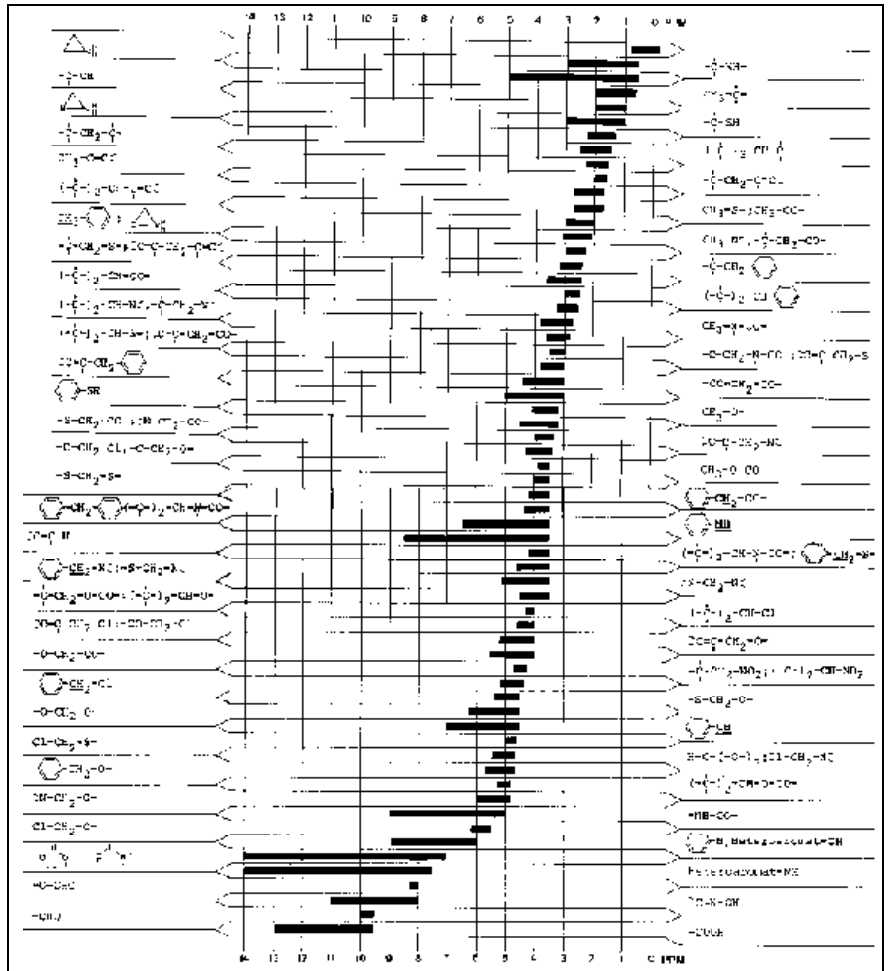
Als typisches Beispiel eines <sup>1</sup>H NMR Spektrums ist hier dasjenige von Ethylbenzol dargestellt. Die niedrigste chemische Verschiebung besitzen immer die Methylgruppen; bei ca. 2.8 ppm findet man die Methylengruppe, während die aromatischen



Protonen bei > 7 ppm erscheinen.

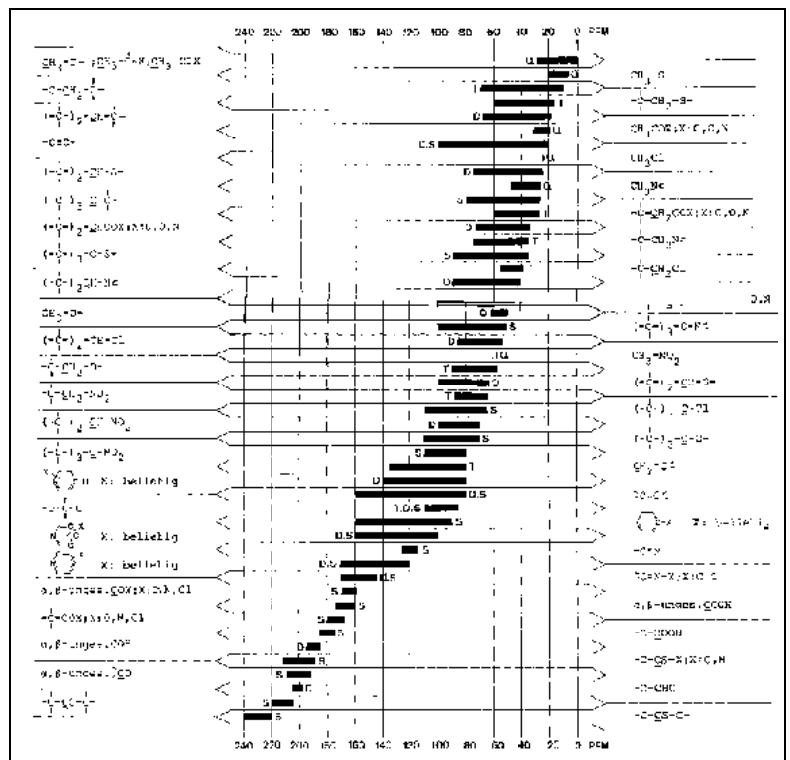
Natürlich kann man noch sehr viel detailliertere Regeln aufstellen, wie in dieser Liste gezeigt. In der Tabelle sind die wichtigsten Regeln für die chemische Verschiebung von Protonen in organischen Molekülen zusammengestellt.

Ähnliches gilt für  $^{13}\text{C}$ . 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 Elekt-

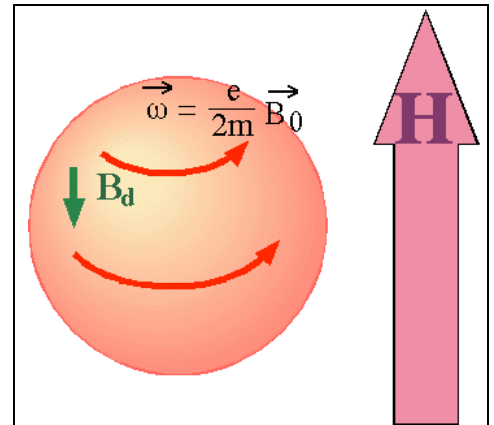


ronen bestehen, so dass der Elektronenspin verschwindet.

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,

$$\vec{\omega} = \frac{e}{2m_e} \vec{B}_0,$$



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

$$\vec{B}_d = -\mu_0 \frac{e}{3m_e} \vec{B}_0 \int_0^\infty r \rho(r) dr.$$

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.  $\sigma > 0$ .

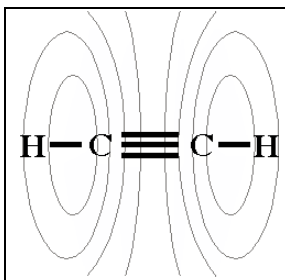
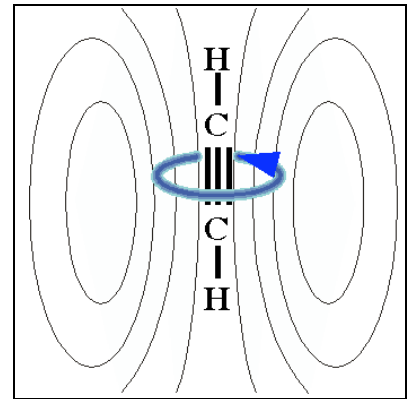
Es ist aber zu beachten, dass im Integral die Ladungsdichte mit dem Abstand vom Atomkern multipliziert wird. Dies bedeutet, dass die chemische Verschiebung einerseits mit der Anzahl der Elektronen zunehmen sollte, andererseits mit deren Abstand vom Kern. Experimentell findet man für die Bereiche der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

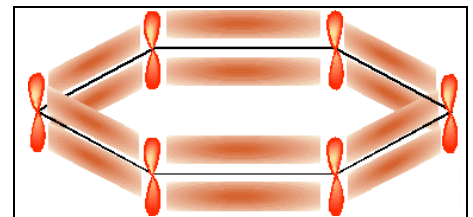
Ein typisches Beispiel ist das Molekül Acetylen. Die Dreifachbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen enthält relativ leicht bewegliche  $\pi$ -Elektronen. Unter dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes entsteht darin ein Ringstrom. Der Beitrag dieser Magnetisierung zur magnetischen Induktion hat die Form 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.

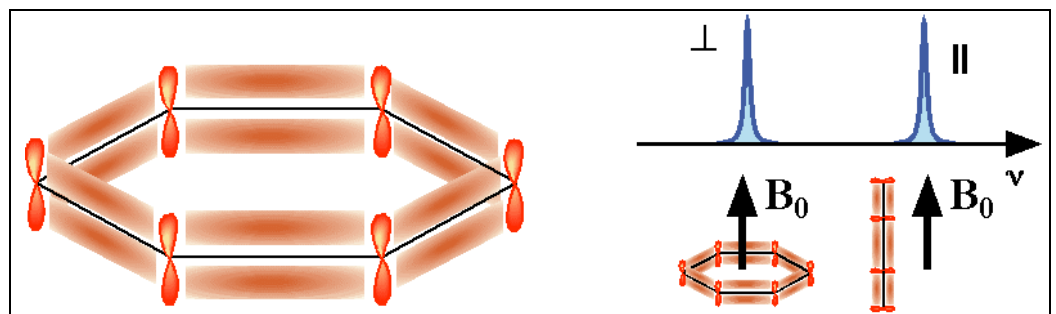
4. Ringstromeffekte: In einem zyklischen  $\pi$ -Elektronensystem sind die Elektronen besonders beweglich. Ein äußeres Magnetfeld kann deshalb Ringströme induzieren, welche einen relativ starken Beitrag zur Abschirmung liefern.



### 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



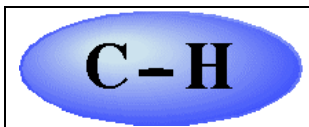
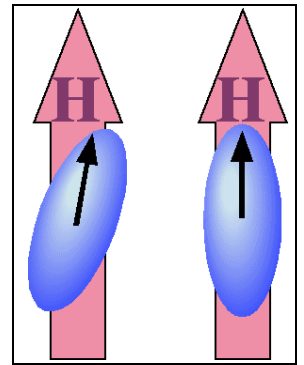
induziert, fließen je nach Orientierung des Moleküls leichter. Eine Voraussage über die Art der Orientierungsabhängigkeit zu machen bleibt aber schwierig, da ja alle Elektronen dazu beitragen.

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

$$\Delta E = - \vec{\mu} \underline{\underline{\sigma}} \vec{B}_0 .$$

Der Tensor  $\underline{\underline{\sigma}}$  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.  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ .

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.

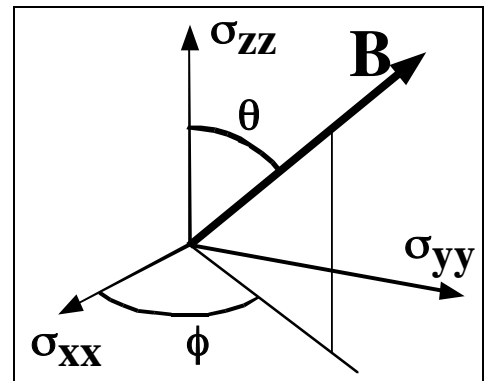


Wahrscheinlich das wichtigste Beispiel für Protonen ist die C-H Bindung. Hier ist eine Hauptachse meist entlang der Bindung orientiert.

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

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

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



Um die angegebene Winkelabhängigkeit herzuleiten, machen wir von der Tatsache Gebrauch, dass die durch den Tensor  $\underline{\underline{\sigma}}$  und den Vektor  $\vec{v}$  definierte Bilinearform  $\vec{v} \underline{\underline{\sigma}} \vec{v}$  unabhängig vom gewählten Koordinatensystem ist. Wir können also z.B. schreiben  $\vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}} = \vec{v}^{\text{HAS}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} \vec{v}^{\text{HAS}}$ .

Im Laborsystem (LAB) können wir den Tensor der chemischen Verschiebung schreiben als

$$\underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^{\text{LAB}} & \sigma_{xy}^{\text{LAB}} & \sigma_{xz}^{\text{LAB}} \\ \sigma_{yx}^{\text{LAB}} & \sigma_{yy}^{\text{LAB}} & \sigma_{yz}^{\text{LAB}} \\ \sigma_{zx}^{\text{LAB}} & \sigma_{zy}^{\text{LAB}} & \sigma_{zz}^{\text{LAB}} \end{pmatrix}$$

wobei der Einheitsvektor

$$\vec{v}^{\text{LAB}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

die Orientierung des externen Magnetfelds

$$\vec{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

charakterisiert. Aus der Zeichnung liest man ab, dass im Hauptachsensystem (HAS) des Tensors, die Orientierung des B-Feld entsprechend durch

$$\vec{v}^{\text{HAS}} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

beschrieben werden kann. Die linke Seite von  $\vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}} = \vec{v}^{\text{HAS}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} \vec{v}^{\text{HAS}}$  liefert die  $\sigma_{zz}$ -Komponente des Tensors

$$\sigma_{zz}^{\text{LAB}} = (0 \quad 0 \quad 1) \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}}$$

Die wir mit  $\sigma(\theta, \phi)$  bezeichnen wollen. Unter Benutzung des Tensors im Hauptachsensystem

$$\underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

liefert die rechte Seite von  $\vec{v}^{\text{LAB}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{LAB}} \vec{v}^{\text{LAB}} = \vec{v}^{\text{HAS}} \underline{\underline{\sigma}}^{\text{HAS}} \vec{v}^{\text{HAS}}$  das gesuchte Ergebnis

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

für die allgemeine Situation. Wir wollen nun noch den wichtigen Spezialfall eines axial-symmetrischen Tensors,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ , betrachten. Bei verschwindendem Asymmetrieparameter, den wir wie folgt definieren

$$\eta = \left| \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz}} \right|$$

reduziert sich der Ausdruck für die chemische Verschiebung auf

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) &= \sigma_{xx} \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \sigma_{zz} \cos^2 \theta \\ &= \sigma_{xx} (1 - \cos^2 \theta) + \sigma_{zz} \cos^2 \theta \end{aligned}$$

d.h. die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\phi$  entfällt. Durch Subtraktion des isotropen (d.h. winkelunabhängigen) Anteils der chemischen Verschiebung, d.h. der Spur



$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{xx}} + \sigma_{\text{yy}} + \sigma_{\text{zz}})$$

des Verschiebungstensors, können wir erreichen, dass der verbleibende Tensor

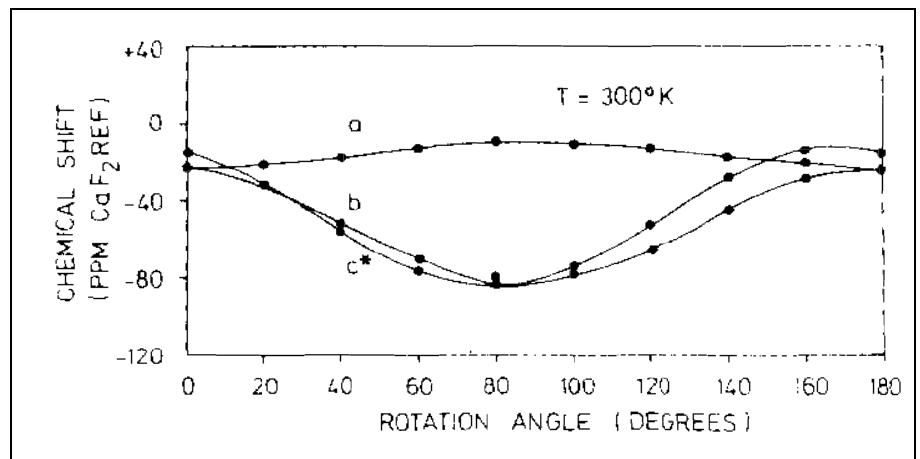
$$\underline{\underline{\Delta\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{\text{xx}} - \sigma_{\text{iso}} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{yy}} - \sigma_{\text{iso}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{zz}} - \sigma_{\text{iso}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix}$$

spurlos wird. Zusammen mit  $\eta = 0$  ergibt das  $\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 0 \rightarrow \sigma_x = -\sigma_z/2$ . Insgesamt liefert das

$$\Delta\sigma(\theta) = \sigma_z \left[ -\frac{1}{2}(1 - \cos^2 \theta) + \cos^2 \theta \right] = \sigma_z \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) = \sigma_z P_2(\cos \theta)$$

wobei  $P_2$  das Legendrepolynom vom Rang 2 bezeichnet.

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



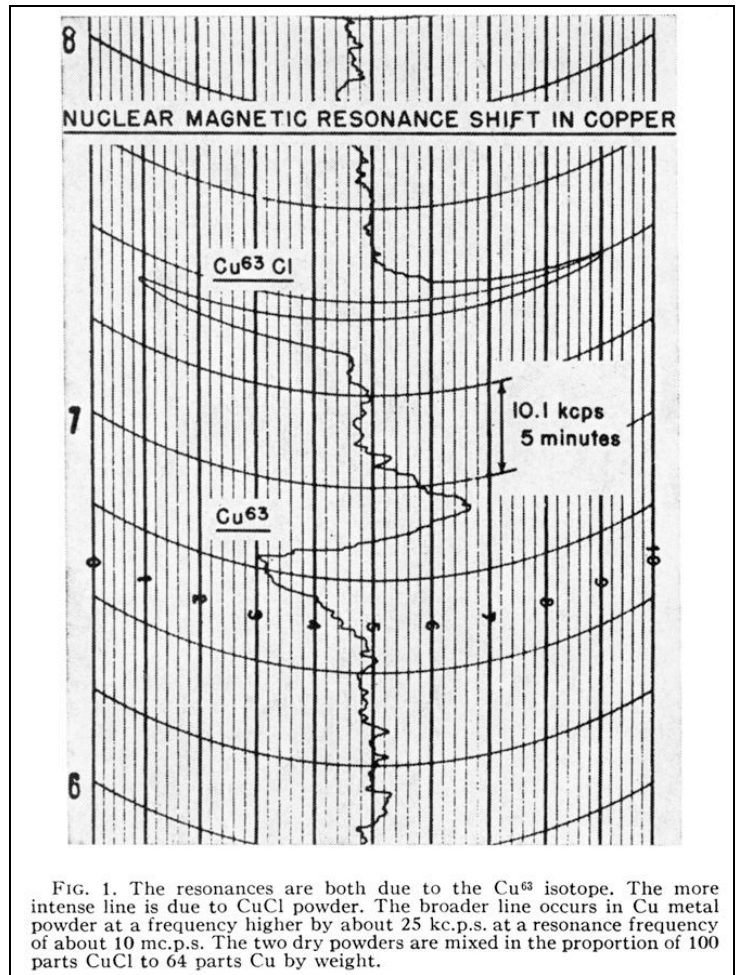
ist von der gleichen Größenordnung wie der isotrope Mittelwert. Die Messung von solchen Rotationsplots dient u. a. der Zuordnung der Resonanzlinien und der Bestimmung der Hauptwerte und Hauptachsen des Tensors.

### 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 oder mit den s-Wellen-Anteilen von Leitungselektronen 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 Original-Messung von Knight, in der er die Kupfer-Resonanz in Metall mit der entsprechenden Linie in CuCl (einem Dielektrikum) vergleicht.

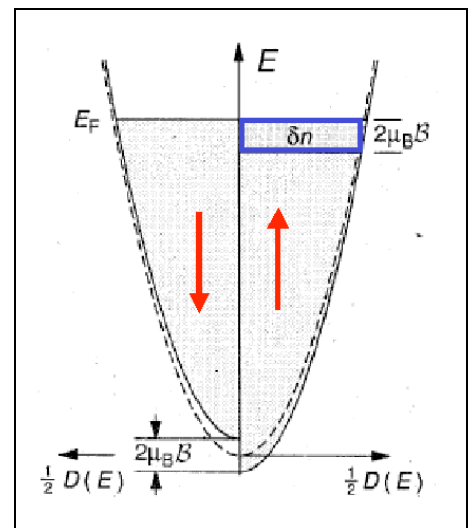


Die Knight-Shift  $K = (\nu_x - \nu_{ref})/\nu_{ref}$  ist nicht nur proportional zum Feld, sondern auch weitgehend temperaturunabhängig. Außerdem steigt sie normalerweise mit der Ordnungszahl stark an.

<sup>7</sup> Li	<sup>63</sup> Cu	<sup>105</sup> Pd	<sup>199</sup> Hg
K = 0.025%	0.25%	-3%	2.5%

und ist bis einige wenige Ausnahmen positiv. Diese Befunde lassen sich verstehen, wenn man den Pauli'schen Paramagnetismus der Leitungselektronen zu Grunde legt. Das magnetische Moment eines Leitungselektrons ist  $\mu = \mu_B g S = 2,0023 \cdot \frac{1}{2} \cdot \mu_B \approx \mu_B$

Allerdings können sich nicht alle, sondern nur diejenigen Spins der Elektronen nahe der Fermi-Kante parallel zum äußeren Feld einstellen. Die hier zur Illustration gezeigte



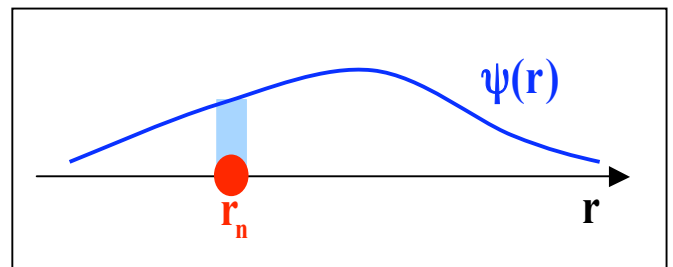
Relativverschiebung des spin-up- gegenüber dem spin-down-Teilbandes ist jedoch maßlos übertrieben. Bei einem Feld von 5 T beträgt  $\mu_B$  lediglich  $3 \cdot 10^4$  eV, d.h.  $\sim 10^{-4}$  mal der Fermi-Energie. Für das freie Elektronengas (der Dichte  $n$ ) erhalten wir eine temperaturunabhängige Magnetisierung

$$M_e = \delta n \cdot \mu_B = \frac{1}{2} D(E_F) \cdot 2\mu_B B \cdot \mu_B$$

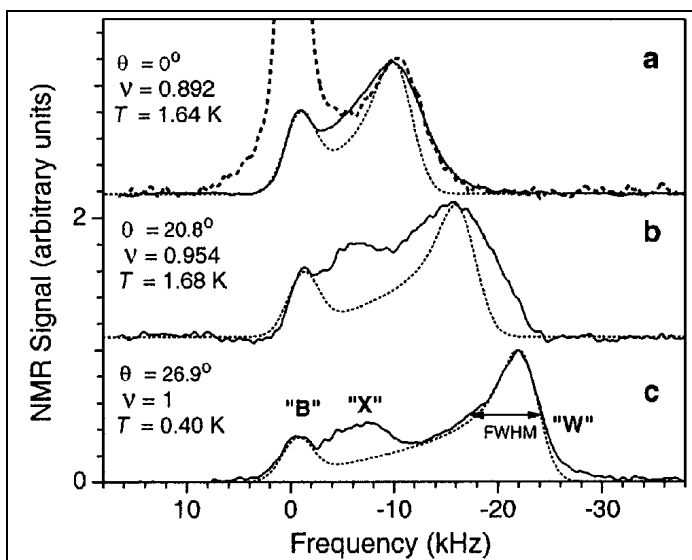
bzw. die Pauli'sche Spinsuszeptibilität

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{\mu_0 M_e}{B} = \mu_0 \mu_B^2 \cdot D(E_F)$$

Die elektronische Magnetisierung kann mit dem Kernmoment wechselwirken, da sie am Kernort ein Feld erzeugt. Dabei muss zwischen der Elektronendichte innerhalb und außerhalb des Kernvolumens unterschieden werden. Die Wechselwirkung mit der äußeren Elektronendichte lässt sich als Dipol-Dipol-Wechselwirkung (zwischen elektronischem und nuklearem Moment) beschreiben. Die (meist dominante) direkte Kontaktwechselwirkung der s-Elektronen, die auch im Kernvolumen  $V_n$  eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen, ist nach Fermi benannt. Die Knight-Shift ist daher nicht nur proportional zu  $\chi_{\text{Pauli}}$ , sondern auch zum Bruchteil der polarisierten Elektronendichte am Kernort  $|\psi(r_n)|^2 / n$ . Das macht auch die Zunahme von  $K$  mit der Ordnungszahl plausibel. Aus der unabhängigen Messung von  $\chi_{\text{Pauli}}$  und der Knight-Verschiebung kann man daher auf die relative Erhöhung oder Abschwächung der Elektronendichte  $|\psi(r_n)|^2 / n$  schließen.



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



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 ist 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.