Kapitel 1 Einleitung

Im Jahre 2003 erhielten Prof. Paul C. Lauterbur und Sir Peter Mansfield für ihre bahnbrechenden Arbeiten, in denen sie 1973 unabhängig voneinander vorschlugen, Kernspinresonanz für ein bildgebendes Verfahren zu nutzen [1] [2], den Nobelpreis. Inzwischen ist die NMR-Bildgebung nicht nur auf medizinische Anwendungen beschränkt, sondern mit einer hohen Ortsauflösung in Chemie, Biochemie und Materialwissenschaften etabliert.

Um elektronische Eigenschaften ortsaufgelöst abbilden zu können, kann die konzeptionell identische Elektronenspinresonanz eingesetzt werden. Während jedoch die in der NMR-Bildgebung detektierten Protonen Relaxationszeiten im Sekundenbereich aufweisen, liegen die Relaxationszeiten der Elektronen im Mikrosekundenbereich. Dies ist der Grund, warum ESR-Bildgebung technisch anspruchsvoll und deshalb viel weniger weit entwickelt ist.

Nur wenige Gruppen betreiben ESR-Bildgebung, dennoch steigt die Anzahl der Anwendungen ständig. Dazu zählen beispielsweise funktionales Imaging biologischer Objekte oder ortsaufgelöster Nachweis chemischer Reaktionen [3] [4] [5] [6] [7]. Auch die *in vivo* Untersuchung von Mäusen mit Hilfe eines Kontrastmittels gelang [8]. Dabei kommen vor allem continuos-wave (CW)-Experimente zum Einsatz.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit berichtet diese Arbeit ausschließlich über die Bildgebung an Radikalkationensalzen, die sich aufgrund ihrer relativ langen Spin-Spin-Relaxation besonders für gepulste ESR-Bildgebung eignen. Sogar gepulste ESR an Leitungselektronen ist bei ihnen möglich.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten über ESR-Bildgebung im Radiofrequenzbereich [9] oder mittels continuos-wave (cw) ESR[5][10] behandelt vorliegende Arbeit Bildgebung mit gepulster ESR im X-Band. Damit steht einerseits ein aufgrund des Boltzmann-Faktors besseres Signal-Rausch-Verhältnis zur Verfügung, darüber hinaus eröffnet die gepulste ESR-Bildgebung die Möglichkeit zu dynamischem Imaging, indem sie es gestattet, über Variation der Abstände in den Pulssequenzen zeitabhängige Effekte zu beobachten. Die Kombination von zeit- und temperaturabhängigem ESR-Imaging erlaubt den Zugang zur funktionalen Bildgebung, mit deren Hilfe physikalische Eigenschaften ortsaufgelöst dargestellt werden können [11].

Radikalkationensalze wie (Fluoranthen)₂ PF_6 und (Pyren)₁₂(SbF₆)₇ sind quasi-eindimensio-



Abbildung 1.1: Dreidimensionale ESR-Bildgebung im X-Band an Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff ermöglicht die zerstörungsfreie Analyse von Anomalien in der Textur dieses High-Tech-Werkstoffs. (Siehe Anhang A)

nale, organische Leiter, die nicht nur hervorragende Testkandidaten für Bildgebungsexperimente sind, sie bieten außerdem interessante elektronische Eigenschaften, die mittels ESR-Bildgebung besonders effektiv untersucht werden können. Ein Beispiel dafür ist der Einfluß paramagnetischer Defekte auf Elektronenspindiffusion oder Peierlsübergang (Kapitel 7). Dennoch ist ESR-Bildgebung im X-Band keineswegs auf diese Modellsysteme beschränkt, auch anwendungsorientiertere Experimente wie die Bildgebung an Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff, wurden durchgeführt. Solche Schichten können über Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) hergestellt werden. Da ESR hervorragend zur Charakterisierung der Mikrostruktur von pyrolytischem Kohlenstoff eingesetzt werden kann, wurde ESR-Bildgebung genutzt, um die Homogenität der Gasphase über die abgeschiedenen pyrolytischen Kohlenstoff-Schichten abzubilden. Dabei entstanden dreidimensionale Bilder der ESR-Signalintensität mit einer Voxelgröße von $(60\mu m)^3$ (Abb. 1.1), mit deren Hilfe lokale Anomalien in der Mikrostruktur zerstörungsfrei analysiert werden konnten. Der an Details zu diesen Experimenten interessierte Leser sei auf den Anhang verwiesen.

Um die Analogie zur NMR-Bildgebung weiterzutreiben, könnten mit ESR-Bildgebung auch Strömungen abgebildet werden. Eine besonders faszinierende Vision ist dabei die Magnetresonanzabbildung von *elektrischem* Strom in einem organischen Leiter. Die Möglichkeit, ESR-Bildgebung auf Leitungselektronen anwenden zu können, stützt diese Vorstellung, allerdings war das dafür notwendige, grundlegende Experiment, der experimentell diffizile Nachweis einer Elektronenspinbewegung, bisher nicht gelungen. Der Nachweis der elektronischen Driftgeschwindigkeit mittels ESR konnte im Rahmen dieser Arbeit erbracht werden und wird in Kapitel 8 präsentiert.

Kapitel 2

ESR-Bildgebung

2.1 Grundlegendes Konzept der ESR-Bildgebung

Das Konzept der ESR-Bildgebung ist eng mit dem der hauptsächlich aus den medizinischen Anwendungen bekannten NMR-Bildgebung [12] verwandt. Beide Verfahren detektieren Spins in einem magnetischen Feld, wobei die Ortsinformation über magnetische Feldgradienten aufgeprägt wird. Dennoch ist die ESR-Bildgebung aufgrund der deutlich schnelleren Relaxation der Elektronen technisch wesentlich anspruchsvoller. Typische Relaxationszeiten der Protonen in der NMR-Bildgebung liegen in der Größenordnung Sekunde, während es für die Elektronen wenige Mikrosekunden oder weniger sind. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ist die technische Entwicklung der ESR-Bildgebung bei weitem nicht so fortgeschritten.

In der vorliegenden Arbeit werden Bildgebungsexperimente mit gepulster X-Band-ESR vorgestellt (einen Überblick über die Frequenzbereiche gibt Abb. 2.1). Durch Verwenden des Mikrowellenfrequenzbereichs (X-Band: $\nu \approx 9,5 \text{GHz}^1$) konnte im Vergleich zu früheren Arbeiten mit Radiofrequenz-ESR ($\nu = 300 \text{MHz}$) [9] das Signal-Rausch-Verhältnis, das direkt mit der Auflösung verknüpft ist, deutlich erhöht werden.

| Bezeichnung des Bandes | Typische ESR-Frequenz [GHz] | Typisches ESR-Feld B ₀ [G] für g=2 |
|------------------------|--------------------------------|--|
| L | 1,5 | 540 |
| S | 3,0 | 1100 |
| x | 9,5 | 3400 |
| Q | 36 | 13000 |
| W | 95 | 34000 |

Abbildung 2.1: Mikrowellenfrequenzbänder und zugehörige Magnetfelder für g = 2

¹Spektrometer für gepulste ESR im X-Band sind seit 1982 erhältlich [13]

Auch wird nicht von cw-ESR-Bildgebungsexperimenten [5] [10] berichtet, vielmehr sollen die Vorteile dynamischer Bildgebung aufgezeigt werden. Es ist damit möglich, zeitabhängige Effekte zu beobachten, da bei gepulster ESR der Pulsabstand τ in den Pulssequenzen variiert werden kann, beispielsweise in der Standardpulssequenz $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$ -Echo zum Erzeugen des Hahnschen Spinechos [14], die in Abb. 2.2 skizziert ist.



Abbildung 2.2: Standardpulssequenz $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - Echo$ zum Erzeugen des Hahnschen Spinechos. Durch Variieren des Pulsabstands τ ist die Beobachtung zeitabhängiger Phänomene wie Relaxation oder Diffusion möglich.

Einen Überblick über gepulste ESR gibt [15].

Die Ortskodierung, die essentiell für die ESR-Bildgebung ist, wird mittels Magnetfeldgradienten erzielt. Diese führen zu einem ortsabhängigen Magnetfeld

$$B(\vec{r}) = B_0 + \vec{G}\vec{r} \tag{2.1}$$

und damit zu einer ortsabhängigen Larmorfrequenz für die Präzisionsbewegung der Magnetisierung

$$\omega_L(\vec{r}) = \gamma B_0 + \gamma \vec{G} \vec{r}. \tag{2.2}$$

Unter Vernachlässigung von Relaxations- und Diffusionseffekten und bei der Annahme, daß die Spindichte $\rho(\vec{r})$ im Volumenelement dV einen Beitrag zum ESR-Signal liefert, der proportional zur Größe des Volumenelements und zur Spindichte ist, erhält man unter Berücksichtigung der nach Gl. 2.2 ortsabhängigen Larmorfrequenz folgenden Ausdruck für Zeitabhängigkeit dieses Beitrags:

$$dS(\vec{G},t) \sim \rho(\vec{r}) dV e^{i\omega_{\rm L}(\vec{r})t}.$$
(2.3)