

Mapas de relajación $T_1 - T_2$ editados por coherencias cuánticas dobles aplicados a yacimientos no convencionales

Zoe Grilli

Presentado ante la facultad de Matemática,
Astronomía, Física y Computación como parte de
los requerimientos para la obtención del grado de

**Licenciada en Física de la Universidad
Nacional de Córdoba**

Directora: Dra. María Belén Franzoni

Diciembre 2023

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons “Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional”.



Resumen

La cuantificación de la materia orgánica y los fluidos contenidos en rocas madre de petróleo en yacimientos de shale es un objetivo fundamental para la evaluación petrofísica y geoquímica del potencial de producción de un pozo. Con rocas shale se hace referencia a rocas sedimentarias, fisibles, de grano fino, que se caracterizan por presentar ultrabaja permeabilidad y baja porosidad, además de contener grandes cantidades de materia orgánica en su composición, lo que aporta un grado de complejidad a la hora de aplicar técnicas de estudio convencionales de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) sobre protones.

La RMN es un método rápido, confiable y no destructivo, ampliamente utilizado. Se encuentra en literatura que la medición de mapas de correlación $T_1 - T_2$ representa un aspecto crucial a la hora de identificar la presencia de materia orgánica sólida, hidrocarburos y otros compuestos de interés en estas formaciones.

En el presente trabajo se propuso la implementación de experimentos de RMN para la caracterización de la materia orgánica en reservorios no convencionales de rocas shale, como los presentes en la formación de Vaca Muerta. En particular, se demostró que es posible combinar secuencias de pulsos de RMN del estado sólido basadas en coherencias cuánticas múltiples con mapas de correlación $T_1 - T_2$ y de esta manera filtrar exclusivamente las señales provenientes de interacciones dipolares fuertes (sistemas sólidos). Esto permite caracterizar y cuantificar la materia orgánica de las rocas shale con posible extensión a la cuantificación del grado de madurez del yacimiento.

Agradecimientos

Si bien los agradecimientos en general son lo último que se escribe, el borrador de este texto fue lo primero que existió, porque esta gente es la razón por la que hago todo esto.

Primero que todo, agradezco a la Universidad Nacional de Córdoba, pública, gratuita y de excelencia. Soy hija de la educación pública desde la primaria, y en un año en el cual se puso en discusión su continuidad, agradezco ser tercera generación de universitarios que no hubieran podido acceder de otra manera.

A mi directora Belén, fue un gusto y un privilegio poder trabajar con vos. Me diste el lugar para aprender no solo sobre como hacer ciencia, sino también, desde el ejemplo, sobre como navegar esta profesión siendo mujer. Me queda mucho por aprender, pero estoy entusiasmada por lo que se viene y es en parte gracias a vos.

Al LaNAIS, que es un grupo con investigadores de altísima calidad, tanto en lo profesional como también en lo humano. Agradezco comenzar este recorrido rodeada de buena gente.

A mis amigos, esos que encontré en este lugar. La carrera demanda mucho de uno, tanto en tiempo como en energía y esfuerzos. Yo no estaría presentando este trabajo si no fuera porque en cada momento estuvo alguno de ustedes ahí para decirme la palabra justa, hacerme reír, darme una mano con algo, o simplemente compartiendo la locura que es hacer lo que hacemos. Los mates, los meets y los viajes me llenaron el corazón cuando fue necesario.

Turri, Ampí, Dioni, Luca, Jua, su futuro es brillante porque ponen todo de ustedes en lo que hacen. Espero poder estar ahí para verlo.

Andrés y Franco, los días en el laboratorio son más lindos con ustedes. Gracias por estar y por hacer esto conmigo.

Vic y Valu, se bancaron mis silencios de radio y las juntadas mono temáticas. Son el constante en mi vida, que me acomoda cuando hace falta y me motiva siempre. Las amo y admiro mucho, espero poder devolverles una fracción del aguante y el amor.

Ana, una vez me dijiste que tu deseo para mí es que viva con intensidad. A veces es la única forma en la que sé vivir, y agota. Gracias por motivarme con el amor incondicional y con ese impulso con el que enfrentas la vida. Me asombro con cada cosa nueva que haces y me siento una privilegiada de poder acompañarte.

A mi familia, abuela, tías y tíos. Gracias por estar pendientes de cada instancia en la que necesite de todas las buenas energías, aconsejando y recordándome que lo importante es dar lo mejor de uno.

Por último, a la razón de mi ser. Mamá, Papá, Lara y Lino. Todo lo que soy y todo lo que hago es por y para ustedes. Me enseñan diariamente sobre esfuerzo, empatía y amor. Me reafirmaron cada vez que dude de mí, y celebraron conmigo cada victoria. Mi lugar en este mundo es con el corazón al lado del suyo, no importa donde sea eso.

Para mis abuelos, Eber y Norma. Aunque nunca lo supieron, la sangre de su sangre se multiplicó y sigue intentando construir el país que ellos soñaron para sus hijos.

Tabla de Contenido

1. Introducción	7
2. Resonancia Magnética Nuclear	11
2.1. Principios Elementales	11
2.1.1. Interacción de acople dipolar	14
2.2. Teoría de Hamiltoniano Promedio	16
2.2.1. Expansión de Magnus	16
2.2.2. Toggling Frame	17
2.2.3. Desacople Homonuclear	19
2.3. Experimentos de RMN	20
2.3.1. FID: Free Induction Decay	21
2.3.2. T_1 : Recuperación por saturación	21
2.3.3. T_2 : Secuencia Eco de Hahn	23
2.3.4. T_2 : Secuencia CPMG	25
2.3.5. Secuencias bidimensionales	26
2.3.6. Secuencia Coherencia Cuántica Doble	29
2.4. Procesamiento de Datos	33
2.4.1. Transformada Inversa de Laplace	33
2.4.2. Regularización de Tikhonov	34
2.4.3. Mapas de Correlación	34
3. Construcción del Experimento	37
3.1. El equipo	37
3.2. Sistema Modelo	37
3.2.1. Adamantano	38
3.2.2. Agua	40
3.2.3. Compuesto	41
3.3. Armado de la Secuencia	41
3.3.1. Filtro DQ	43
3.4. Primeros Resultados	46
4. Roca shale	49
4.1. Las Muestras	49
4.2. Mecanismos de Relajación	50
4.3. Técnicas habituales	52
4.4. Mapas de Correlación $T_1 - T_2^*$ filtrados por coherencias dobles	54
5. Conclusiones	59

Capítulo 1

Introducción

La búsqueda de fuentes energéticas sostenibles y la creciente demanda mundial de petróleo han llevado a una mayor atención hacia los yacimientos de petróleo no convencionales. En 2011, Repsol YPF anunció la existencia de roca “shale” en la cuenca neuquina en Argentina. El yacimiento de Vaca Muerta representa a partir de allí la esperanza de salida de la crisis energética que se comenzaba a gestar en el país, evidenciada principalmente en la disminución de la reserva de hidrocarburos, que presentó su nivel más bajo en el año 2012[1]. Esta roca shale, a diferencia de un yacimiento convencional, presenta un desafío técnico y ambiental a la hora de su extracción.

En un pozo convencional, que está compuesto principalmente por areniscas y carbonatos, la roca presenta una alta porosidad y permeabilidad, lo que significa que tiene la capacidad de permitir la facilidad de circulación del fluido, además de poros interconectados disponibles para almacenar el hidrocarburo. Esto hace que el petróleo y el gas migre hacia la superficie y se almacene debajo de la roca sello, de donde se puede extraer [2].

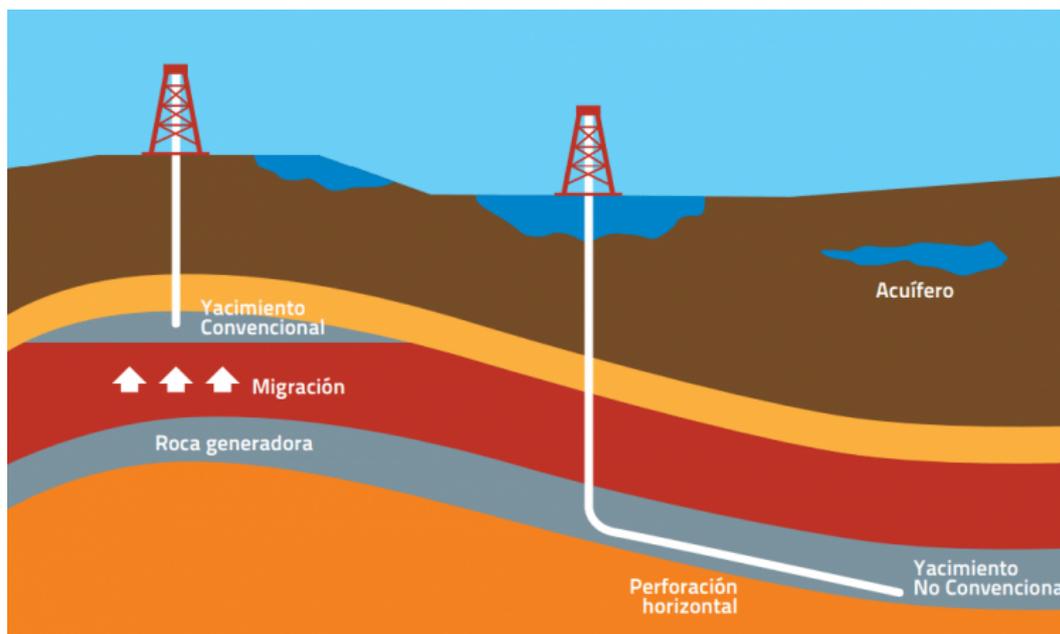


Figura 1.1: Representación de un yacimiento convencional y uno no convencional.

El término shale hace referencia geológicamente a una roca sedimentaria que suele formarse a partir de la descomposición de feldespatos. Contiene principalmente cuarzo, mica, pirita, arcillas y materia orgánica, como querógenos y bitúmenes. Según estudios geológicos, puede representar hasta tres cuartos de toda la roca sedimentaria de la tierra. La formación de este tipo de rocas comienza con la acumulación de sedimentos en el lecho marino que contienen partículas minerales y materia orgánica. Con el paso del tiempo, estos sedimentos se acumulan en capas donde la presión de las capas superiores y la compactación de los sedimentos inferiores provocan la consolidación de los materiales, formando la roca sedimentaria llamada lutita.

La materia orgánica, que proviene principalmente de restos de plantas y microorganismos marinos, se mezcla con los sedimentos. A medida que la presión y temperatura aumentan en las capas, la lutita experimenta un proceso llamado Maduración Térmica, en el cual se descompone, transformándose en querógeno y bitumen, entre otros.

El querógeno es una mezcla compleja de compuestos químicos orgánicos que constituyen la fracción más abundante de la materia orgánica en rocas sedimentarias. Es insoluble en los solventes orgánicos habituales como el diclorometano y el metanol. Dado que el querógeno es una mezcla de materiales orgánicos, no se define por una fórmula química única. Su composición química varía considerablemente entre e incluso dentro de las formaciones sedimentarias, pero en general tiene una estructura macromolecular compleja compuesta en mayor medida por carbonos e hidrógenos.

El bitumen, también conocido como petróleo pesado, es la fracción de materia orgánica de alta viscosidad que sí es soluble con solventes orgánicos, y contiene menos hidrógeno y oxígeno en comparación con los petróleos más ligeros. Es considerado como el estadio intermedio entre el querógeno y el petróleo. Si bien su composición depende de la fuente cruda de la cual proviene, al igual que los querógenos, se caracterizan por una gran cantidad de hidrógenos que van a ser fundamentales en la aplicación de técnicas de resonancia magnética nuclear para su estudio.

Los yacimientos no convencionales se caracterizan entonces por tener baja porosidad (fracción del volumen de huecos sobre el volumen total) y ultrabaja permeabilidad (conexión entre poros). Por acción de la presión y temperatura, principalmente generada por estar tan profundo en la tierra, esta materia orgánica se convierte en petróleo y gas, productos que quedan atrapados en los poros de la matriz mineral inorgánica por sus características de baja permeabilidad, como también en los nano poros de la matriz orgánica. Además, tanto en estos poros como ligados a las estructuras de las arcillas, encontramos en las rocas la presencia de agua[2].

Para determinar la calidad de un reservorio se utilizan ciertas medidas de cantidad y tipo de material orgánico en las rocas, ya que esto es medida de la capacidad de maduración y formación de hidrocarburos. Un ejemplo de esto es el hecho de que el gas natural tienda a alojarse en los poros orgánicos generados por el querógeno, por lo que la presencia de dicha materia orgánica es indicativa de la calidad de reservorio. La posibilidad de producción de hidrocarburos a partir de la descomposición térmica del querógeno, que genera productos de menor peso molecular y a mucha mayor velocidad comparado con la maduración natural, explica la importancia de la caracterización de los querógenos. Es por estas razones que resulta de suma importancia la identificación y cuantificación del material orgánico crudo presente en estas

formaciones rocosas, y la resonancia magnética nuclear (RMN) se presenta como la herramienta óptima para hacer uso del gran porcentaje de hidrógeno presente en las muestras de interés, estudiándolas de manera no invasiva.

La complejidad de las rocas y fluidos en los yacimientos no convencionales presenta un desafío significativo para los enfoques tradicionales en la evaluación de formaciones geológicas debido a la litología compleja y composición fluida, además de la baja porosidad y permeabilidad ya mencionadas. Las técnicas habituales de RMN permiten medir la porosidad, cuantificación de volúmenes de querógeno, la identificación de los fluidos presentes en la muestra, así también como la determinación de los entornos de confinamiento como los poros orgánicos de querógeno o los poros minerales inorgánicos, y de esta manera, la determinación de los volúmenes de fluido ligado frente a fluido móvil.

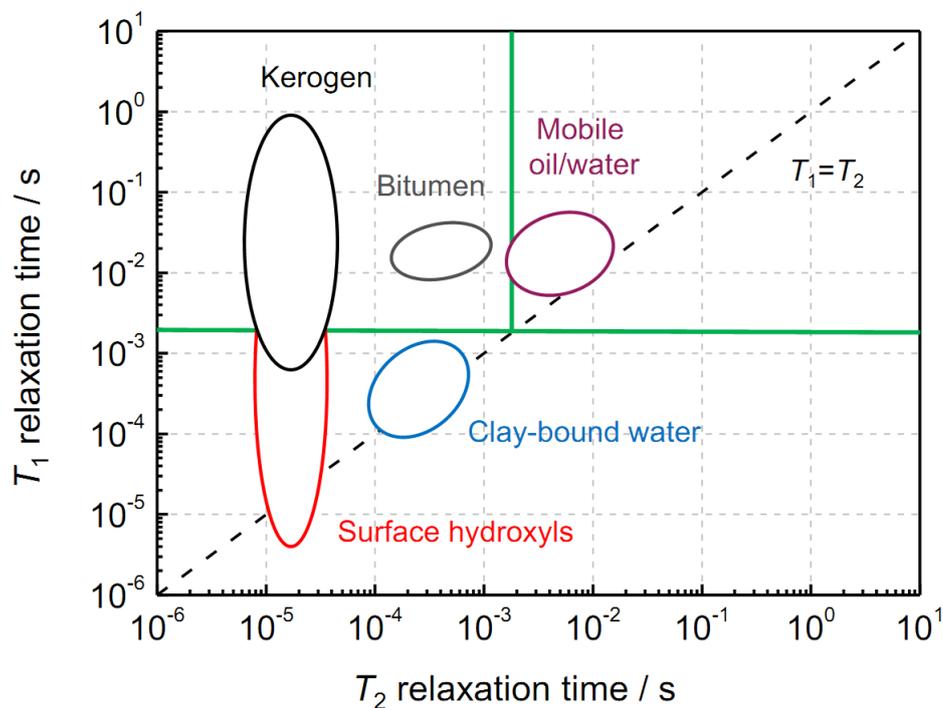


Figura 1.2: Ilustración de un mapa $T_1 - T_2$ en campo medio (13 Mhz) para todos los componentes presentes en roca shale. Reproducido de [3].

Dentro de las posibilidades que da la técnica de RMN para caracterización de muestras, se ha avanzado mucho en lo que se refiere a técnicas que utilizan procesos de relajación, conocidos como T_1 o relajación espín-red y T_2 o relajación espín-espín, que se detallaran en el capítulo siguiente. Por ejemplo, el registro de relajación T_2 por RMN se ha utilizado regularmente en yacimientos no convencionales para medir la porosidad total y el volumen de fluido ligado [4]. Una dificultad surge en muestras que presentan mezcla de fases, las señales provenientes de todas ellas se superponen, dificultando el estudio de la misma a partir de un único proceso de relajación. Experimentos bidimensionales de RMN permiten correlacionar los dos procesos de relajación, lo que da la posibilidad de mejores asignaciones. La medición de la relación T_1/T_2 mediante RMN se ha demostrado crítica para identificar la composición de fluidos como querógeno, bitumen, aceites ligeros/pesados, gases y

agua en estas formaciones. Los mapas de correlación, como el ejemplificado en la Figura 1.2, mejoran la resolución de la señal.

En el mapa modelo se pueden observar las distintas poblaciones más características de una muestra de roca shale, localizadas por las relaciones entre sus tiempos de relajación[5]. La línea punteada indica la región en la que los tiempos de relajación tienen una relación $T_1/T_2 = 1$, esto ocurre por ejemplo en los fluidos libres. Debido a la naturaleza mixta de los poros inorgánicos, los tiempos de relajación T_2 de estos fluidos se reducen y las relaciones T_1/T_2 oscilan entre 1 y 2. La porosidad orgánica resulta en un tiempo T_2 muy corto y la relación entre los tiempos cae en el rango de entre 2 y 6. El agua ligada a la arcilla tiene una relación T_1/T_2 también entre 1 y 2. Por su parte, el bitumen viscoso tiene un T_2 muy corto que podría superponerse con el del agua ligada, presentando la primera dificultad a la hora de adquirir estos mapas en estas muestras mixtas. Por último, el querógeno presenta el tiempo T_2 más corto de todos, principalmente por la gran presencia de interacciones dipolares no promediadas, que aumentan la velocidad de relajación. Los tiempos T_1 de la materia más sólida tienden a ser largos, ya que la falta de fluctuación molecular resulta en una ineficiencia a la hora de transferir energía al entorno, resultando en un mayor tiempo hasta que la magnetización vuelva a su estado de equilibrio.

Además de la superposición de señal, existe una segunda limitación en la secuencia utilizada generalmente para adquirir los mapas de correlación $T_1 - T_2$ relacionada con la imposibilidad de adquirir correctamente señales provenientes de componentes de la muestra con tiempos cortos de relajación. Esto ocurre por la limitación en los tiempos de eco utilizados durante la secuencia utilizada para adquirir las señales. En este trabajo se propone una secuencia de pulso en la cual es posible, haciendo uso de la interacción dipolar presente únicamente en las componentes sólidas de las rocas, adquirir las señales que habitualmente tienen tiempos demasiados cortos y al mismo tiempo eliminar la superposición de señales.

Capítulo 2

Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética es un fenómeno encontrado en sistemas magnéticos que poseen tanto momento magnético como momento angular. La idea de resonancia hace referencia a trabajar sobre el sistema estando en sintonía con su frecuencia magnética natural, que corresponde a la frecuencia de precesión giroscópica del momento magnético ante la existencia de un campo magnético externo. La resonancia magnética permite obtener información sobre procesos de escala atómica, siendo el núcleo un sistema que posee momento angular a partir de su espín y, por lo tanto, uno con el que se puede trabajar.

Los núcleos atómicos se caracterizan por encontrarse en estados cuánticos, lo que significa que las propiedades observadas en un núcleo singular pertenecen a un conjunto discreto de posibilidades. En los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) entonces se trabaja con conjuntos de núcleos que actúan de manera independiente y por ende a nivel macroscópico el conjunto de partículas parece continuo. Si bien se trabaja con espines, una propiedad cuántica de las partículas, estos se utilizan solo en el sentido de que existe una proporcionalidad entre el momento magnético y el momento angular. La cuantización de los momentos magnéticos se emplea para calcular de manera semi-clásica la magnetización de equilibrio de una muestra macroscópica. En el equilibrio termodinámico, la distribución de direcciones de los momentos magnéticos individuales sigue la estadística de Boltzmann. Estudiar ambas formulaciones proporciona una perspectiva adicional sobre el sistema.

2.1. Principios Elementales

El núcleo consiste en múltiples partículas unidas de manera tal que en un dado estado posee un momento magnético total $\vec{\mu}$ y un momento angular total \vec{J} . La razón giromagnética γ , que es característica de cada núcleo, las relaciona según $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$. Se puede definir el momento de espín del núcleo a partir del momento angular total como:

$$\vec{J} = \hbar\vec{I}, \quad (2.1)$$

siendo \hbar la constante de Planck reducida. Por su parte, la proyección \vec{I}_Z , que es el momento de espín nuclear en la dirección del eje Z, tiene $2I+1$ autovalores posibles, siendo estos $I, I-1, \dots, 0, \dots, -I$.

Para un núcleo en presencia de un campo magnético estático, el Hamiltoniano \mathcal{H} que describe la energía del sistema consta de múltiples términos que expresan las

principales interacciones de espín;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q, \quad (2.2)$$

donde \mathcal{H}_z es la interacción Zeeman con el campo externo, \mathcal{H}_{rf} la interacción con el campo de radiofrecuencia, \mathcal{H}_D el acoplamiento dipolo-dipolo entre espines, \mathcal{H}_{CS} la interacción debida al corrimiento químico que describe el apantallamiento electrónico del campo externo sobre los espines, \mathcal{H}_J el acoplamiento indirecto entre espines electrónicos y \mathcal{H}_Q el acoplamiento cuadrupolar.

Cuando el campo magnético externo es nulo, los espines nucleares se encuentran orientados de manera aleatoria, por lo que el momento magnético $\vec{\mu}$ total es cero, y los niveles energéticos son degenerados. Ahora, si lo que tengo es un campo magnético externo estático \vec{B}_0 , elegido sin pérdida de generalidad en la dirección Z, los momentos magnéticos nucleares se alinean, generando un momento magnético total $\vec{\mu}$ distinto de cero. En este caso habrá $2I+1$ estados de espín posibles correspondientes a lo que antes era la proyección de \vec{I} sobre el eje Z. En este caso, el Hamiltoniano de interacción entre el campo y los núcleos es:

$$\mathcal{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.3)$$

$$= -\gamma\hbar H_0 I_z \quad (2.4)$$

Las energías permitidas son entonces $E = -\gamma\hbar H_0 m$ donde $m = I, I-1, \dots, 0, \dots, -I$. De esta manera se levantó la degeneración por la interacción nuclear Zeeman, separando las energías. Como es de esperar, la detección de estos niveles discretos de energía va a depender de poder excitar a partir de alguna interacción la transición entre estos niveles equi-espaciados, y así estudiar el espectro de absorción. Para satisfacer la conservación de energía, esta interacción debe ser dependiente del tiempo y tener una frecuencia angular w tal que:

$$\Delta E = \hbar w = -\gamma\hbar H_0. \quad (2.5)$$

Esta frecuencia $w_0 = -\gamma H_0$ es conocida como la frecuencia de Larmor, que es la frecuencia con la cual el espín precesa en el sistema de laboratorio alrededor de la dirección del campo magnético externo cuando está en presencia de dicho campo. En el equilibrio térmico, los espines pueblan los estados Zeeman por la presencia del campo magnético \vec{B}_0 siguiendo la distribución de Boltzmann. La diferencia entre la población en el sentido del campo y aquella en sentido opuesto es lo que lleva a la magnetización neta \vec{M} alineada con \vec{B}_0 .

Resolviendo las ecuaciones diferenciales correspondientes a los cambios de población, se encuentra que en equilibrio térmico los espines nucleares pueblan los estados según la distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\gamma\hbar H_0/kT}, \quad (2.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin.

Como todos los espines del sistema van a estar rotando alrededor de la dirección del campo, el promedio de la magnetización en el plano X-Y es cero, y la magnetización de equilibrio estará asociada con la componente en la dirección del campo de los vectores de momento angular con diferentes orientaciones.

Si además del campo H_0 estático, los espines son sometidos a un campo magnético de amplitud B_1 que rota con una frecuencia w_r y apunta en una dirección arbitraria del plano X-Y, conocido también como campo de radiofrecuencia (r.f), se puede observar que si la frecuencia de rotación del campo coincide con la frecuencia de Larmor del espín este solo percibirá la presencia del campo B_1 , estático respecto del sistema rotante propio de los espines.

El Hamiltoniano debido a la interacción con este campo es entonces:

$$\mathcal{H}_{r.f} \approx -\gamma\hbar B_1[\cos(wt)I_x + \sin(wt)I_y] \quad (2.7)$$

Como se muestra en [6] en este caso los espines comenzaran un movimiento de rotación alrededor de \vec{B}_1 , como se esquematiza en la Figura 2.1. En el caso en el que el campo de r.f sea aplicado en resonancia, la magnetización \vec{M} se rota en un ángulo θ alrededor del eje Y' , definido como:

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (2.8)$$

donde t_p es la duración del pulso de r.f y B_1 la amplitud del campo. Esta es la definición de un pulso, un campo aplicado por cierto tiempo y con una cierta amplitud que genera una rotación de la magnetización de equilibrio que se encontraba en el eje Z en un ángulo θ . Un pulso de r.f queda definido con el ángulo de volteo θ de la magnetización y la fase ϕ que define el eje de rotación alrededor del cual se dio el pulso. Típicamente, en las secuencias de RMN se definen los pulsos teniendo en cuenta ambos valores y se indica un pulso como θ_ϕ . Por ejemplo, con 90_x indicamos un pulso que voltea la magnetización 90 grados alrededor del eje X.

Gracias a este campo perpendicular a la dirección del campo \vec{B}_0 es que se puede excitar a los espines fuera de su equilibrio para generar la señal de RMN al detectar la respuesta del sistema ante la perturbación. La información del sistema se va a obtener entonces estudiando como este vuelve al equilibrio termodinámico con el campo externo aplicado.

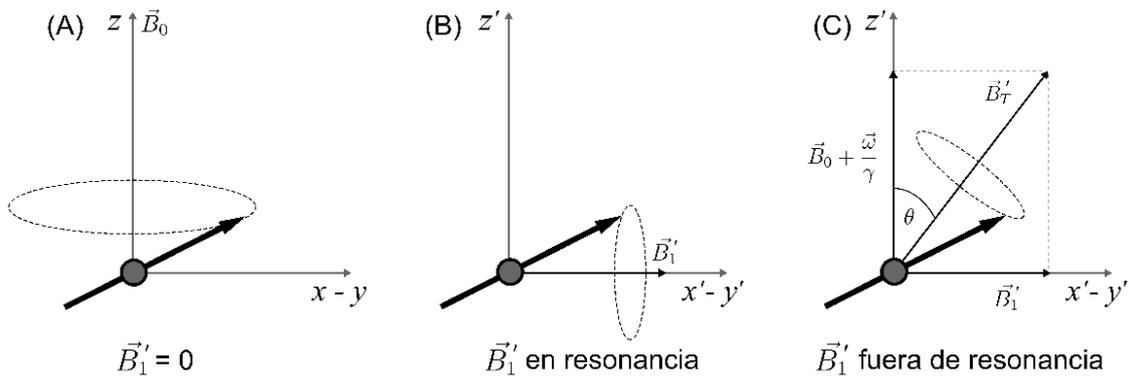


Figura 2.1: Diagramas que muestran el comportamiento de un espín en presencia de (A) un campo estático, (B) un campo estático y un campo rotando a la frecuencia de resonancia representados en el sistema rotante, (C) un campo estático y un campo rotando a una frecuencia cercana a la frecuencia de Larmor del espín representado en el sistema rotante. Reproducido de [6]

Es necesario mantener en mente que los equipos de RMN utilizan la misma bobina con la que generan el campo B_1 en el plano X-Y para detectar la respuesta

del sistema, por lo que la magnetización que se detecta es aquella que se encuentre perpendicular al campo estático \vec{B}_0 .

Para poder trabajar con un Hamiltoniano independiente del tiempo se realiza un cambio de coordenadas, pasando de un sistema de referencia estático a uno rotante con frecuencia w alrededor del campo \vec{B}_0 .

Encontrar los tiempos característicos en los que el sistema recupera el estado de equilibrio luego de una perturbación otorga información esencial sobre el mismo. Gracias a la teoría de Bloch, los tiempos de relajación del sistema se pueden tratar de manera independiente.

2.1.1. Interacción de acople dipolar

En comparación con sus dimensiones, la separación de núcleos atómicos en la materia condensada es enorme. Sin embargo, los momentos magnéticos intrínsecos asociados con cada dipolo de espín nuclear ejercen una influencia muy grande sobre sus vecinos a través del campo magnético producido por el dipolo, actuando sobre los momentos dipolares de espines remotos.

El Hamiltoniano de un ensamble de pares de espines se puede escribir como[7]:

$$\mathcal{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i < j} \gamma_i \gamma_j \hbar r_{ij}^{-3} [\vec{I}_i \cdot \vec{I}_j - 3(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{ij})r_{ij}^{-2}], \quad (2.9)$$

donde \vec{I} es el operador vectorial dado por $I_x \hat{i} + I_y \hat{j} + I_z \hat{k}$. Si la atención se ubica en un solo par de espines I, S separados una distancia r , la interacción representada por el Hamiltoniano anterior se puede escribir como:

$$\mathcal{H}_D = \vec{I} \cdot \underline{D} \cdot \vec{S}, \quad (2.10)$$

donde \underline{D} es el tensor de acople dipolar, con valores principales $-d/2$, $-d/2$ y $+d$, con d la constante de acople dipolar:

$$d = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi r^3}. \quad (2.11)$$

El método de calcular la influencia de las interacciones dipolares en sólidos implica solo utilizar la parte secular del Hamiltoniano \mathcal{H}_D , es decir, el tensor diagonalizado eliminando los términos que no conmutan con el Hamiltoniano Zeeman. Para acoplamiento dipolar homonuclear, como el de interés en este trabajo, el Hamiltoniano truncado es:

$$\hat{H}_D = \hbar w_D (3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2), \quad (2.12)$$

donde w_D es la frecuencia de acoplamiento y representa la fuerza con la que ocurre el acoplamiento dipolar entre dos espines. Su expresión es:

$$w_D = \frac{\mu_0 \hbar \gamma^2}{4\pi r^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1). \quad (2.13)$$

La frecuencia de acoplamiento está inversamente relacionada con el cubo de la distancia entre los núcleos, y depende del ángulo θ entre los vectores internucleares y el campo magnético estático B_0 . La dependencia cúbica en la distancia entre los núcleos causa un rápido decaimiento de w_D para grandes valores de r y es la razón

de la naturaleza localizada de la interacción dipolar. Los movimientos moleculares pueden ocasionar el cambio del ángulo de orientación θ entre los distintos pares de espines y por esta razón, en líquidos con rápidos movimientos moleculares ocurre una completa promediación de la interacción dipolar.

En líquidos isotrópicos, debido al rápido movimiento molecular, cada espín en la muestra evalúa, en la escala temporal de la medición, un Hamiltoniano dipolar promediado en todas las posibles orientaciones a una distancia fija. El promedio se anula para este tipo de muestras. El proceso mediante el cual el espín j -ésimo no detecta las interacciones dipolares con su entorno se puede dividir en dos casos bien distintos. Por un lado, un espín individualizado con el subíndice k , cercano al j , genera una interacción que depende de la orientación del vector internuclear con respecto al campo externo, expresada como $\frac{1}{2}(3\cos^2(\theta_{jk}) - 1)$, sin importar si los núcleos son idénticos o no. En la escala de tiempo de una medición, el espín k recorre físicamente todas las posibles orientaciones a una distancia fija (de hecho, se cumple que $r_{jk} \approx \text{constante}$). Por lo tanto, la interacción promediada en el tiempo del experimento se anula, en virtud de la igualdad:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta_{jk}) - 1) \sin(\theta_{jk}) d\theta_{jk} d\phi_{jk} = 0. \quad (2.14)$$

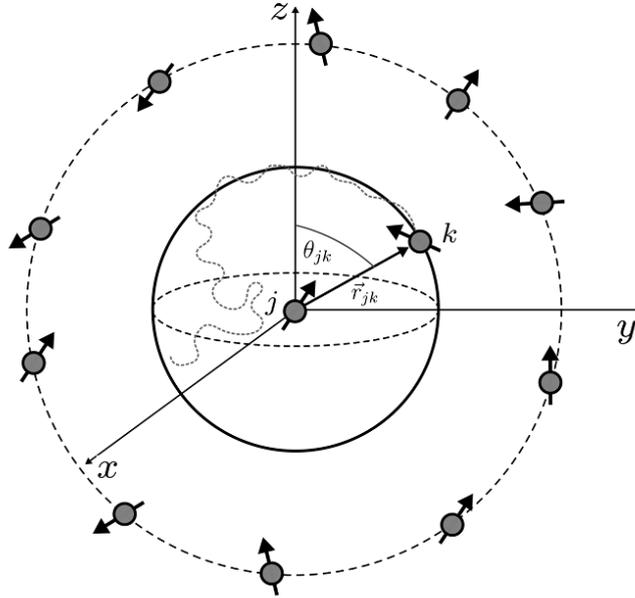


Figura 2.2: Promedio de interacciones dipolares para líquidos isotrópicos. Reproducido de [6]

Por otra parte, los espines más distantes no pueden abarcar todas las posibles orientaciones en la misma escala de tiempo, dado que la distancia que deben recorrer aumenta proporcionalmente con el radio. No obstante, en una esfera de mayor tamaño alrededor del espín j , se espera contar con un espín para cada posición, los cuales experimentan movimientos angulares muy pequeños durante el experimento. El promedio de las interacciones para muchos espines implica una igualdad similar a

la mencionada anteriormente, aunque en este caso no se integra en el tiempo, sino en el número de espines. El resultado es precisamente el mismo. La Figura 2.2 ilustra esquemáticamente la promediación para ambos casos. En resumen, la interacción dipolar entre espines no influye en los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) en líquidos isotrópicos.

2.2. Teoría de Hamiltoniano Promedio

La teoría de Hamiltonianos Promedio, que fue introducida por Haeberlen y Waugh en 1968 [8], es muy usada para el diseño de secuencias de RMN, ya que permite construir Hamiltonianos efectivos particulares a partir de la manipulación de pulsos de r.f y tiempos de evoluciones. Un Hamiltoniano promedio, que representa la dinámica promedio de un sistema de espines, proporciona una descripción de los efectos de una perturbación dependiente del tiempo aplicada al sistema. Dado un Hamiltoniano dependiente del tiempo $\mathcal{H}(t)$, resulta de interés determinar si es posible encontrar en un período de tiempo t_c un Hamiltoniano promedio $\bar{\mathcal{H}}$ independiente del tiempo a partir del cual poder construir el propagador temporal.

Se encuentra que un Hamiltoniano promedio independiente del tiempo $\bar{\mathcal{H}}$ para repetidas observaciones solo es posible si:

1. El Hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ es periódico;
2. La observación de la evolución es estroboscópica y sincronizada con el período del Hamiltoniano.

Todo esto coincide con las características de un experimento de RMN. La aplicación de pulsos a través de campos que se encienden y se apagan hacen a una observación intermitente y a un Hamiltoniano que depende del tiempo.

Bajo estas condiciones es posible encontrar $\bar{\mathcal{H}}$ en forma exacta, mediante la diagonalización del operador evolución, o utilizando la expansión de Baker-Campbell-Hausdorff, o expansión de Magnus. El promedio a realizar se lo conoce como “promedio coherente”, ya que se usa para distinguir esta manipulación controlada de otros promedios como aquellos por movimientos estocásticos o fluctuaciones.

2.2.1. Expansión de Magnus

Suponiendo que el Hamiltoniano del sistema $\mathcal{H}(t)$ es constante a trozos en intervalos sucesivos de tiempo

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_k \tag{2.15}$$

para

$$(\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{k-1}) < t < (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_k),$$

la ecuación del operador densidad se puede integrar obteniendo

$$\rho(t_c) = U(t_c)\rho_0U^{-1}(t_c), \tag{2.16}$$

donde $U(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n)\exp(-i\mathcal{H}_{n-1}\tau_{n-1})\dots\exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1)$ y $t_c = \sum_{k=1}^n \tau_k$.

Como el producto de transformaciones unitarias es una transformación unitaria, se puede escribir toda la secuencia como una sola transformación con un Hamiltoniano promedio $\overline{\mathcal{H}(t_c)}$ como:

$$U(t_c) = \exp\{-i\overline{\mathcal{H}(t_c)}t_c\}. \quad (2.17)$$

Por la periodicidad del Hamiltoniano se puede escribir entonces

$$U(nt_c) = U(t_c)^n = \exp\{-i\overline{\mathcal{H}(t_c)}nt_c\}.$$

Desarrollando el Hamiltoniano promedio en una expansión en cumulantes, se obtiene que este puede ser escrito como una suma de contribuciones de distintos órdenes,

$$\overline{\mathcal{H}(t_c)} = \overline{\mathcal{H}}^{(0)} + \overline{\mathcal{H}}^{(1)} + \overline{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots \quad (2.18)$$

lo que a su vez permite reescribir el propagador utilizando el operador de ordenamiento temporal de Dyson:

$$U(t_c) = \exp\{-i\overline{\mathcal{H}(t_c)}t_c\} = T \exp\left\{-i \sum_{k=1}^n \mathcal{H}_k \tau_k\right\}. \quad (2.19)$$

Es sencillo generalizar esta ecuación a Hamiltonianos que cambian de manera continua, obteniendo el propagador:

$$U(t_c) = T \exp\left\{-i \int_0^{t_c} d\tau \mathcal{H}(\tau)\right\} = \exp\{-i\overline{\mathcal{H}}t_c\}. \quad (2.20)$$

Expandiendo la exponencial e igualando términos del mismo orden, se pueden encontrar las expresiones para cada orden de la expansión del Hamiltoniano promedio. Esta expansión es conocida como la expansión de Magnus. La expresión del primer término es:

$$\overline{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \mathcal{H}(t_1). \quad (2.21)$$

2.2.2. Toggling Frame

Cuando en un experimento de RMN se aplica un pulso, lo que se está haciendo es agregando una perturbación dependiente del tiempo. Es por esto que el Hamiltoniano total del sistema se puede escribir como:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t), \quad (2.22)$$

donde \mathcal{H}_0 es el Hamiltoniano sin la perturbación y $\mathcal{H}_1(t)$ la perturbación que depende del tiempo. El propagador del sistema se puede escribir entonces de manera general como

$$U(t) = T \exp\left\{-i \int_0^t dt_1 (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t_1))\right\}, \quad (2.23)$$

donde T es el operador de ordenamiento temporal de Dyson, y esta expresión para el propagador es posible para Hamiltonianos que tengan una periodicidad en intervalos de tiempo t_c . Dividiendo el propagador en dos factores para separar los efectos de ambos Hamiltonianos se obtiene:

$$U_1(t) = T \exp\left\{-i \int_0^{t_c} d\tau \mathcal{H}_1(\tau)\right\},$$

$$U_0(t) = T \exp\left\{-i \int_0^{t_c} d\tau \overline{\mathcal{H}}_0(\tau)\right\} \quad (2.24)$$

donde $\overline{\mathcal{H}}_0(t)$ es el Hamiltoniano en la representación interacción respecto del Hamiltoniano dependiente del tiempo,

$$\overline{\mathcal{H}}_0(t) = U_1^{-1}(t) \mathcal{H}_0 U_1(t).$$

Lo que ocurre es que, para poder tomar el primer término de la expansión de Magnus como una buena aproximación del Hamiltoniano efectivo, es necesario que la serie converja de manera tal que el hecho de descartar los términos de orden superior no signifique perder contribuciones apreciables al Hamiltoniano. Se puede ver [9] que la convergencia de la expansión se puede mejorar si se transforma al Hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ a un marco de referencia de interacción apropiado.

La situación de interés en el contexto de un experimento de RMN es cuando la perturbación $\mathcal{H}_1(t)$ es periódica con período t_c , y a su vez es cíclico en el sentido de $U_1(t_c) = 1$. Bajo estas condiciones, el Hamiltoniano en la representación interacción o *toggling frame* también se vuelve periódico con un propagador simple para n ciclos: $U(nt_c) = U_0(t_c)^n$.

Entonces es una elección habitual en el contexto de la aplicación de la teoría de Hamiltonianos Promedio a la hora de diseñar secuencias de RMN la de transformar el marco de referencia rotante del Hamiltoniano de espín en el marco de referencia de interacción del campo de r.f.

En estas las ventanas de observación, en las que el Hamiltoniano dependiente del tiempo es periódico y el marco rotante y el de interacción coinciden, es entonces cuando se puede mejorar la convergencia de la serie y es donde se realiza la observación de la magnetización[10].

Para observaciones estroboscópicas de la evolución temporal en sincronía con la perturbación periódica, el propagador $U_0(t_c)$ es suficiente para describir la evolución temporal del operador densidad. Por último, se puede escribir el propagador con un Hamiltoniano promedio y utilizando la expansión de Magnus se puede ver que[11] el término de orden cero del Hamiltoniano promedio no es más que el promedio temporal del Hamiltoniano en el toggling frame:

$$\overline{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \overline{\mathcal{H}}_0(t_1). \quad (2.25)$$

Con esto se ve que el sentido que incorporar la perturbación dependiente del tiempo es para poder generar una transformación al toggling frame de forma tal que los promedios temporales de los términos no deseados en el Hamiltoniano se anulan en este marco de referencia.

Una receta sencilla para obtener el término de primer orden del Hamiltoniano promedio para una perturbación dependiente del tiempo y periódica que consta de n pulsos de r.f separados por periodos de evolución libre es el siguiente: Cada pulso rota el toggling frame en una nueva dirección, en la cual se va a mantener constante durante la evolución libre. El Hamiltoniano promedio es entonces la suma pesada:

$$\overline{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \frac{1}{t_c} \sum_{k=0}^n \tau_k U_1^{-1} \dots U_k^{-1} \mathcal{H}_0 U_k \dots U_1. \quad (2.26)$$

Esta teoría se aplica a secuencias de pulsos en las cuales la intensidad de los pulsos de radiofrecuencia (r.f), promediada durante la duración de la secuencia, supera considerablemente la intensidad de los campos locales “detectados” por los espines nucleares, como el acoplamiento dipolar y el desplazamiento de resonancia. En tales casos, el efecto de los Hamiltonianos de campo local en el sistema de espines puede aproximarse mediante un Hamiltoniano Promedio simple de orden cero.

La teoría del promediado coherente muestra cómo crear un Hamiltoniano interno adecuado en el *toggling frame* y en qué condiciones este Hamiltoniano puede ser reemplazado por una forma más simple que sea independiente del tiempo.

2.2.3. Desacople Homonuclear

Un ejemplo muy usado de la teoría de Hamiltonianos Promedios es para el diseño de secuencias de desacople homonuclear, como las esquematizadas en la Figura 2.3, que implica la cancelación de la interacción dipolar durante un ciclo del Hamiltoniano. Como ya fue expresado en la Ec. 2.12, el Hamiltoniano secular que describe las interacciones dipolares homonucleares posee términos bilineales. Ciertos ciclos repetitivos de pulsos son utilizados para manipular de manera selectiva las interacciones dipolo-dipolo, como se ilustra en la Figura 2.3. La secuencia de cuatro pulsos WHH-4 es en general un componente de secuencias más complejas y sirve para ilustrar cómo se puede realizar el promediado coherente sobre el acople homonuclear.

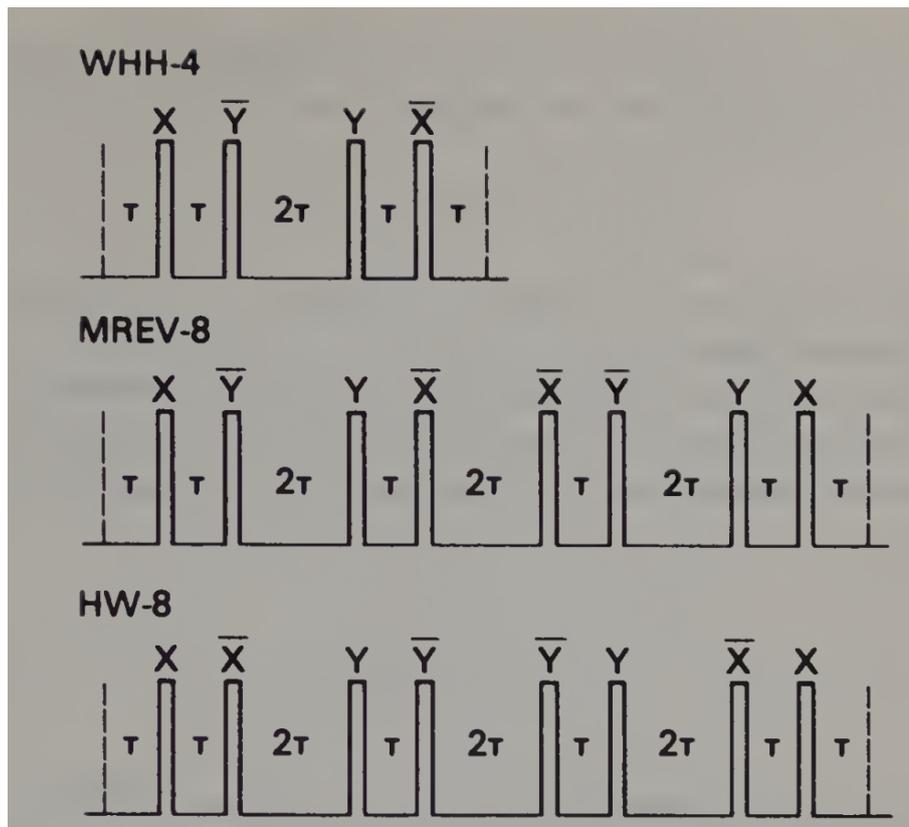


Figura 2.3: Secuencias de pulsos para desacople homonuclear. Los ciclos difieren en el grado en que eliminan términos de corrección en la expansión de Magnus y su efecto en las interacciones lineales. Los pulsos son todos de 90° . Reproducido de [12].

La Figura 2.4 ilustra el proceso de construcción del primer término de la ex-

pansión de Hamiltoniano promedio, a su vez que se elimina la interacción dipolar homonuclear. Los cuatro pulsos de 90° con fases X,-Y, Y,-X tienen intervalos desiguales $\tau_0 = \tau_1 = \tau_3 = \tau_4 = \tau$ y $\tau_2 = 2\tau$. Los pulsos rotan el toggling frame de manera secuencial a partir de las orientaciones indicadas. La interacción Zeeman en este marco de referencia se puede determinar por inspección a partir de la figura, ya que está asociada con el eje que es paralelo al eje Z del marco de laboratorio. El Hamiltoniano promedio Zeeman corresponde a un nuevo eje de cuantización $Z'=(1, 1, 1)$ e involucra una frecuencia de Larmor escalada por un factor $1/\sqrt{3}$. El escaleo de la interacción Zeeman es habitual en todas las secuencias de desacoplamiento dipolar.

El Hamiltoniano dipolar toma las tres formas \mathcal{H}_{xx} , \mathcal{H}_{yy} y \mathcal{H}_{zz} , donde los índices indican los operadores involucrados, es decir:

$$\mathcal{H}_{xx} = \sum_{k<l} b_{kl} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2(\theta_{kl})) [3I_{kx}I_{lx} - \vec{I}_k \vec{I}_l]. \quad (2.27)$$

El Hamiltoniano dipolar promedio resultante es nulo, como se observa en la figura.

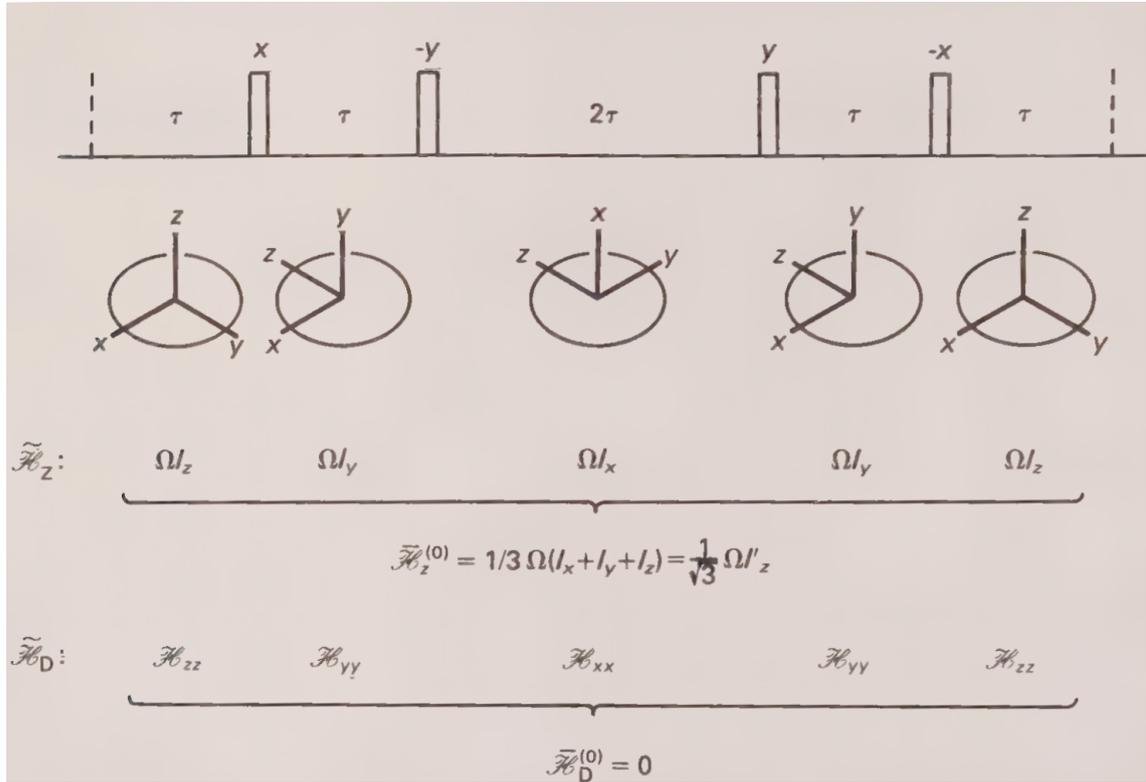


Figura 2.4: WHH-4 secuencia multipulso. En cada ciclo de duración $t_c = 6\tau$, los cuatro pulsos espaciados por τ y 2τ permiten trabajar en el toggling frame. El Hamiltoniano promedio se obtiene de promediar los Hamiltonianos en el toggling frame. Reproducido de [11].

2.3. Experimentos de RMN

En la siguiente sección se explicarán brevemente los experimentos de RMN que luego se utilizarán en el desarrollo de este trabajo.

2.3.1. FID: Free Induction Decay

Es el experimento más simple de RMN, en el cual aplico un pulso de r.f tal que la magnetización que estaba en equilibrio con el campo magnético estático \vec{B}_0 vaya al plano X-Y, y luego se adquiere la señal correspondiente a la evolución libre de dicha magnetización. Al rotar la magnetización al plano esta va a precesar con la frecuencia de Larmor característica, y eso va a generar la corriente en la bobina de RMN que es la señal. Como se sabe por la Ec. 2.8 que el ángulo depende del tiempo y la amplitud del campo oscilante, se eligen esos parámetros para que $\theta = 90^\circ$, que es lo que lleva la magnetización del eje Z al plano X-Y. En la Figura 2.5 se observa entonces la esquematización de un pulso y la evolución libre posterior. La señal detectada se puede expresar como dos componentes[6]:

$$M_x(t) = M_0 \sin(\theta) \cos(\Omega t) \exp(-t/T_2^*) \quad (2.28)$$

$$M_y(t) = M_0 \sin(\theta) \sin(\Omega t) \exp(-t/T_2^*) \quad (2.29)$$

donde $\Omega = \omega - \omega_0$ es la variación de frecuencia y T_2^* es la constante de decaimiento total de la magnetización transversal. La envolvente de la señal entonces tiene un comportamiento de e^{-t/T_2^*} .

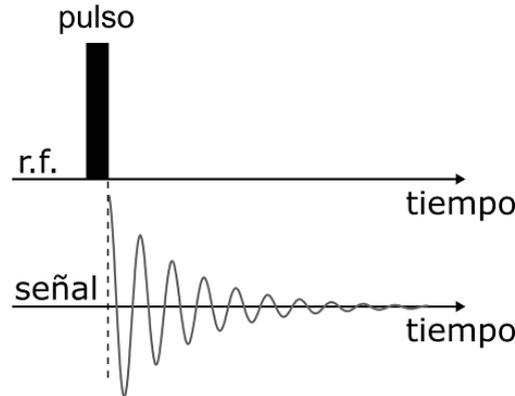


Figura 2.5: Secuencia de pulsos para detectar una FID. La señal detectada después del pulso de r.f decae con una función exponencial donde el tiempo de relajación se denota por T_2^* . Reproducido de [6]

2.3.2. T_1 : Recuperación por saturación

Luego de la perturbación generada por el campo de radiofrecuencia sobre los espines, el tiempo en el que el sistema recupera su estado de equilibrio es conocido como el tiempo de relajación espín-red, T_1 . Como indica el nombre, el proceso involucra un intercambio de energía entre el sistema de espín y el reservorio térmico que lo rodea, que es la red, con el que está en equilibrio. Como fue previamente comentado, el equilibrio del sistema está caracterizado por un estado de polarización con magnetización M_0 en la dirección del campo B_0 . La recuperación de este

equilibrio es entonces también conocido como relajación longitudinal. La descripción fenomenológica de este proceso está dada por la ecuación:

$$\frac{dM_z}{dt} = -(M_z - M_0)/T_1 \quad (2.30)$$

cuya solución es

$$M_z(t) = M_z(0) \exp(-t/T_1) + M_0(1 - \exp(-t/T_1)), \quad (2.31)$$

donde $M_z(0)$ es la amplitud de la magnetización longitudinal inmediatamente después de la perturbación. A temperatura ambiente, la constante T_1 puede tomar valores desde algunos milisegundos hasta varios segundos para 1H . Este tiempo de relajación puede ser medido por dos secuencias mayormente utilizadas: Recuperación por inversión (IR) y recuperación por saturación (SR). Ambas secuencias de pulsos tienen 3 etapas bien diferenciadas, como se explica en [6], y se ilustran en la Figura 2.6:

1. *La preparación*, donde uno o más pulsos de r.f se utilizan para modificar el estado de equilibrio del sistema de espines;
2. *La evolución libre*, donde el sistema se deja evolucionar libremente durante un tiempo τ variable hacia el estado de equilibrio;
3. *La detección*, en la que la magnetización longitudinal remanente después de la evolución libre se convierte en magnetización transversal, y la señal es adquirida.

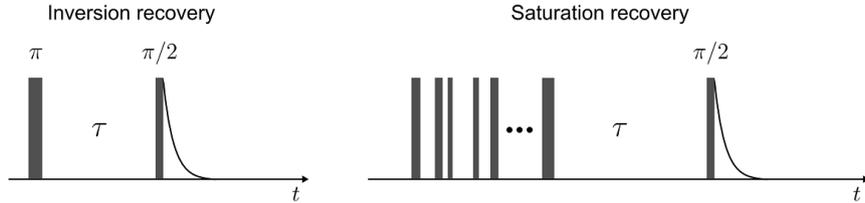


Figura 2.6: Dos de las secuencias de pulso más utilizadas para obtener el tiempo de relajación longitudinal T_1 de un sistema. Reproducido de [6]

En particular, en este trabajo se utilizó la secuencia SR. En la primera etapa de la secuencia la magnetización longitudinal debe ser anulada, y esto se logra a partir de una sucesión de pulsos con diferentes amplitudes, fases y tiempos de separación entre ellos. Se obtiene la condición $M_z(0^+) = 0$. Después de un tiempo de evolución τ , la magnetización longitudinal será entonces:

$$M_z(\tau) = M_0(1 - \exp(-\tau/T_1)). \quad (2.32)$$

Un pulso de $\frac{\pi}{2}$ permite adquirir la señal de RMN, al transformar la magnetización $M_z(\tau)$ en transversal. Se repite el experimento para distintos valores de τ y se extrae T_1 a partir de un ajuste. El beneficio de utilizar esta secuencia en lugar de la IR es que como al comienzo de cada realización la magnetización remanente de una

realización anterior debe ser anulada, no es necesario esperar tiempo extra entre experimentos para restablecer el estado inicial de equilibrio. De esta manera se reduce de manera sustancial el tiempo total del experimento, además de que no es necesario conocer previamente cuanto vale T_1 en el sistema de interés, (para que el sistema restablezca el estado de equilibrio, habría que esperar aproximadamente $5 T_1$ entre realizaciones).

En una primera aproximación se podría pensar que la constante T_1 describe también el tiempo que perdura la magnetización transversal, en el plano X-Y, luego de aplicado un pulso de r.f; pero esto no es exactamente así, ya que la pérdida de magnetización neta en el plano no implica de manera directa la recuperación de la magnetización longitudinal.

2.3.3. T_2 : Secuencia Eco de Hahn

Esta relajación, caracterizada por el tiempo T_2 , es el proceso por el cual los espines nucleares presentan una pérdida de coherencia de fase entre ellos. Aunque el intercambio de energía indirecta con la red puede ser parte del proceso de relajación, existen otros procesos directos que también son responsables del efecto. Es por esto que en general $T_2 \leq T_1$. La magnetización transversal corresponde al estado de coherencia de fase entre los estados de espín nucleares. Esto significa que esta magnetización es sensible a los términos de interacción que pueden llevar a un desfasaje entre los espines. Esto puede llevar a que el tiempo T_2 sea mucho más corto que T_1 cuando las interacciones entre los espines nucleares fluctúan muy lentamente, como en el caso de los sólidos o macromoléculas muy rígidas. En el caso de líquidos isotrópicos se tiene que $T_1 = T_2$.

La descripción fenomenológica del proceso se puede escribir como[7]:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad (2.33)$$

cuya solución es:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp(-t/T_2). \quad (2.34)$$

Esta descripción exponencial aplica en casos en los que los términos de interacción responsables por la relajación transversal son débiles, como ocurre para espines en moléculas en estado líquido. Para sólidos y macromoléculas que experimentan movimientos muy lentos, el decaimiento es más complejo. Otra fuente de desfasaje para T_2 es la inhomogeneidad del campo \vec{B}_0 . Si bien en la teoría el campo externo constante que alinea los espines debe ser el mismo para todo el sistema, en la práctica es complicado obtener campos perfectamente homogéneos, además de que la propia muestra no es completamente homogénea en su composición, por lo que los espines en distintas partes de la muestra van a estar sujetos a distintas frecuencias de Larmor.

Se puede definir una constante de decaimiento T_2' debido a estas inhomogeneidades del campo, por lo que el desfasaje total se define como:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2}, \quad (2.35)$$

donde T_2 es el tiempo de relajación espín-espín determinado por las fluctuaciones de interacciones nucleares debido a procesos de movimientos incoherentes, mientras que T_2' describe el desfasaje de la magnetización transversal causado por las dinámicas

coherentes de espín. Los procesos incoherentes no son reversibles con secuencias de pulsos, mientras que las pérdidas de magnetización coherentes sí son reversibles por secuencias apropiadas que extienden la vida media de la señal en el dominio temporal. En líquidos, T_2' surge por las inhomogeneidades del campo, así también como por la susceptibilidad magnética que puede ser refocalizada usando una secuencia de Eco de Hahn. Para los campos más homogéneos, T_2^* es similar a T_2 .

La secuencia de pulsos del Eco de Hahn consta de un pulso de 90° que excita la magnetización, seguido de un pulso de 180° separado por un tiempo τ , ver figura 2.7. Si se considera la evolución con el Hamiltoniano Zeeman (2.4), durante este intervalo de tiempo el ensamble de espines pierde la coherencia de fases en el plano X-Y, por lo que el pulso de 180° es aplicado para invertir a los espines, revirtiendo la fase de rotación de todas las componentes de la magnetización transversal. Las frecuencias de precesión de cada espín van a ser las mismas que antes de la inversión, pero con fase opuesta, por lo que el desfase provocado por procesos coherentes como la inhomogeneidad de campo es revertido. Se forma un eco de espín en $TE = 2\tau$, y el tiempo de relajación espín-espín se puede medir repitiendo la secuencia de eco de espín con distintos tiempos τ .

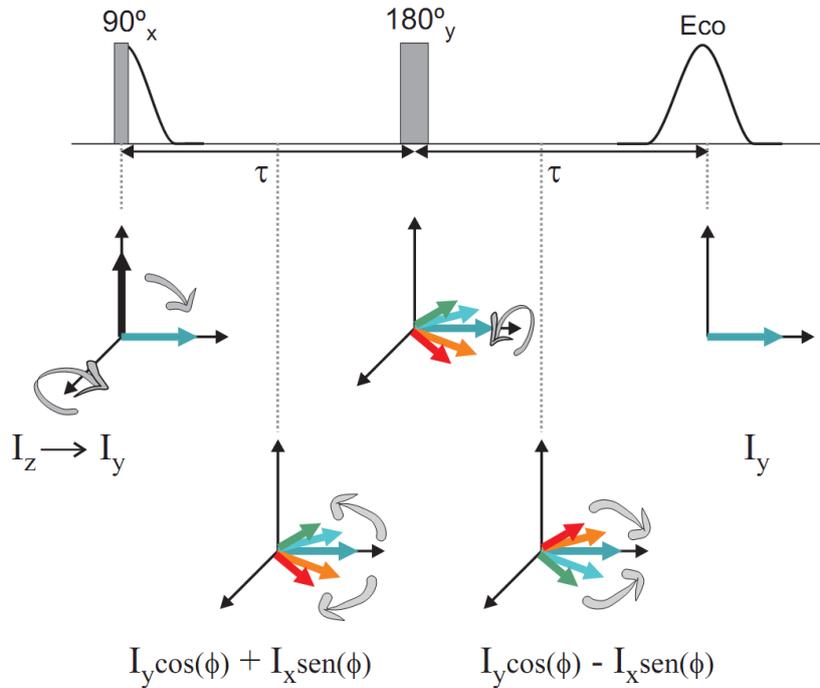


Figura 2.7: Secuencia de pulsos de un eco de espín, con la correspondiente evolución de la magnetización. Reproducido de [13]

Como se puede ver en la ilustración de la Figura 2.7, el primer pulso de r.f., aplicado a lo largo del eje X corresponde al Hamiltoniano $-\gamma B_1 I_x$ que causa una rotación desde el equilibrio en la dirección del campo externo a I_y . Luego, por las diferentes frecuencias de Larmor, la magnetización se comienza a desfasear, como se ilustra con las flechas de colores. Durante el tiempo τ la magnetización tiene componentes tanto en X como en y: $I_y \cos(\phi) + I_x \sin(\phi)$ donde ϕ es la variación de fase debido a la precesión en el tiempo τ , es decir $\Delta\omega_0\tau$. El pulso de 180° , aplicado en este caso en y, invierte los términos de I_x pero no altera los de I_y , logrando así como muestra la Figura 2.7 que una vez transcurrido el mismo tiempo τ se recupere la

señal. Se utilizan esos ángulos de pulso en particular porque son los que maximizan la señal.

En sistemas que solo experimentan Hamiltonianos Zeeman, la secuencia refocaliza los desfases debido a las inhomogeneidades, como también el corrimiento químico y otras interacciones heteronucleares de espines. Hay otras interacciones que no se ven alteradas por el pulso de 180° y son las que modularán el eco, cuya atenuación será debida entonces a la relajación espín-espín T_2 . Si este experimento se realiza variando el tiempo τ entre los pulsos y adquiriendo la señal refocalizada en cada caso, es posible medir el decaimiento de la magnetización causado por la relajación T_2 . Un inconveniente es cada una de estas variaciones del tiempo τ es una nueva realización del experimento, para la cual habrá que esperar que el ensamble vuelva cada vez al estado de equilibrio. De esta manera, una medición del tiempo de relajación T_2 con la secuencia del eco de Hahn es un experimento muy lento de realizar. Ese inconveniente puede ser superado debido a que es posible realizar sucesivas recuperaciones si en lugar de aplicar un solo pulso de 180° , se aplica un tren de pulsos, con fases específicas para evitar acumulación de errores a lo largo del tren. De esta manera, tal como se mostrará en la siguiente sección, es posible adquirir todo el decaimiento en un único experimento, acortando notablemente el tiempo de medición.

2.3.4. T_2 : Secuencia CPMG

En 1958 Carr-Purcell-Meiboom-Gill desarrollaron la secuencia con el tren de pulsos y las fases correctas, y se conoce como **CPMG**. A medida que avanzan los ecos, la intensidad decae y la envolvente de la señal está determinada por el valor de T_2 . De esta manera se puede obtener el valor del tiempo de relajación de la muestra pero realizando un solo experimento. La secuencia estándar para medir T_2 se ilustra en la Figura 4.10, donde se producen los ecos en tiempos $t = 2n\tau$. La señal en este caso es:

$$|S(2n\tau)| = M_0 \exp(-2n\tau/T_2), \quad (2.36)$$

donde el módulo se incluye para poder independizarse momentáneamente de la elección de las fases relativas entre pulsos.

Para asegurarse que el tren de pulsos de la secuencia CPMG sea efectiva, es necesario que el tiempo entre los pulsos sea lo suficientemente corto para asegurarse que la difusión traslacional y rotacional lenta de las moléculas no forme parte en la pérdida de fase de coherencia. Algo importante a tener en cuenta para este trabajo es que la secuencia CPMG no es capaz de refocalizar la señal perdida por la interacción dipolar, ya que los operadores bilineales (por ejemplo $I_{xi}I_{xj}$, $I_{yi}I_{yj}$, $I_{zi}I_{zj}$) no se revierten con pulsos de 180° .

En sólidos, T_2' está principalmente representado por la parte anisotrópica de las interacciones de los espines nucleares. Como los espines interactúan fuertemente en comparación con los líquidos, la secuencia CPMG no es de mucha utilidad. En general, se suele dar que $T_2^* = T_2$, es decir, el decaimiento de la FID está enteramente dominado por las interacciones entre espines y las inhomogeneidades del campo \vec{B}_0 juegan un papel menor.

En sistemas de muchos cuerpos con espín $1/2$ como lo son los protones en sólidos orgánicos, el acople dipolar homonuclear representa el mecanismo dominante de relajación. Estas interacciones generan señales que decaen muy rápido en el dominio

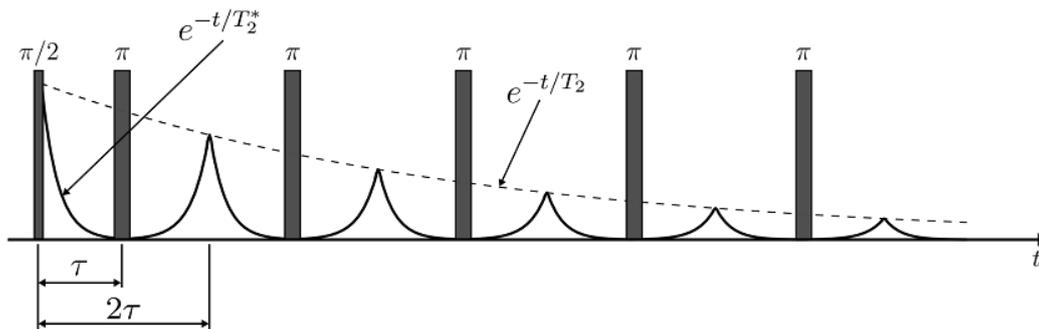


Figura 2.8: Esquema de la secuencia de pulsos CPMG para la medición de T_2 . Luego del primer pulso la señal corresponde a una FID, con tiempo característico T_2^* . Reproducido de [6]

temporal, con tiempos T_2 desde $5\mu s$. El origen de este efecto es la interacción dipolar entre los núcleos de hidrógeno que se encuentran a una distancia r fija y orientados en cierta dirección respecto al campo estático \vec{B}_0 en ausencia de movimientos moleculares.

En redes rígidas con difusión despreciable, el Hamiltoniano dipolar presentado en Ec. 2.10 supera a la contribución del Hamiltoniano Zeeman, y el decaimiento de la magnetización transversal depende en los campos locales de dipolos vecinos. En sólidos, el i -ésimo espín experimenta un campo local definido por su vecino j -ésimo y fluctuaciones temporales en estos campos magnéticos resultan en rápidos desfases de la coherencia de espín y, por lo tanto, cortos tiempos T_2 .

En comparación, para las moléculas presentes en los líquidos que giran rápidamente de manera isotrópica, la frecuencia dipolar dependiente del tiempo se promedia en los tiempos de un experimento de RMN, resultando en nulas contribuciones al decaimiento de la señal.

2.3.5. Secuencias bidimensionales

Existen casos en los que un experimento unidimensional no es suficiente para realizar la caracterización de los compuestos de una muestra. Para obtener información más detallada del sistema se realizan habitualmente experimentos bidimensionales, que permiten correlacionar dos cantidades características. En estos experimentos se utilizan secuencias que combinan dos experimentos unidimensionales, de manera tal que se adquieran datos en función de dos parámetros. Algunas de las ventajas de este tipo de secuencias son: Mejor resolución para evitar el problema de señales superpuestas, correlación entre señales de diferentes componentes, permitiendo una mejor comprensión de las interacciones moleculares y la supresión de ruido en las señales.

Las secuencias constan de dos bloques. El primer bloque, conocido como de preparación, impone una condición inicial al sistema que se va a ir variando en experimentos sucesivos para adquirir uno de los experimentos. Es por esto que se lo conoce como la dimensión indirecta de medición. El segundo bloque es el de adquisición y se conoce como dimensión directa, ya que se adquiere un experimento unidimensional de manera convencional, tomando como magnetización inicial la que

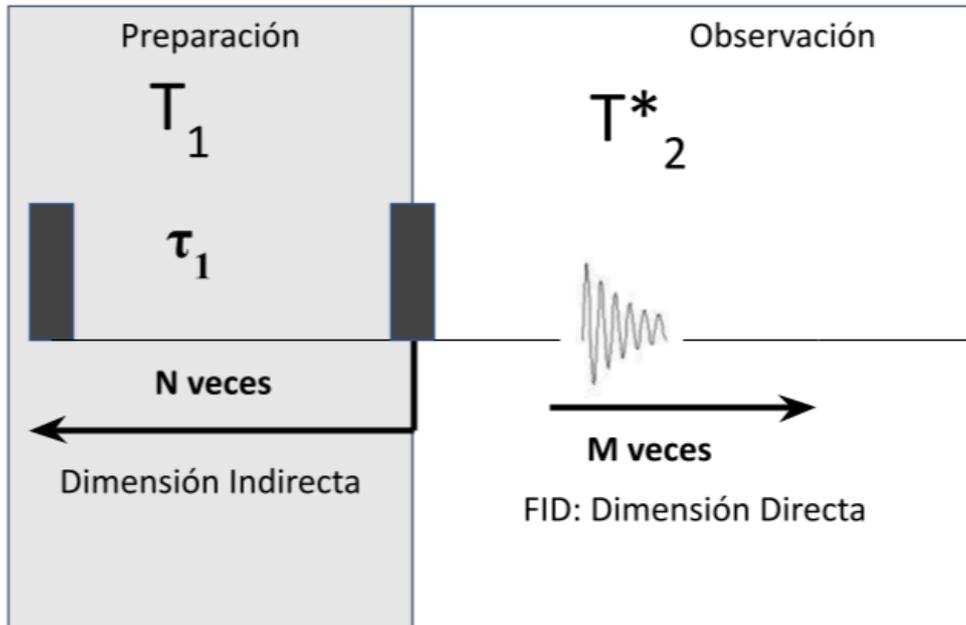


Figura 2.9: Secuencia de pulsos correspondiente a un mapa de correlación $T_1 - T_2$. Se esquematizan los dos bloques del experimento, definiendo las dimensiones de la matriz.

haya sido definida por la condición inicial previamente impuesta. En la Figura 2.9 se utiliza una secuencia muy utilizada para ejemplificar estos bloques.

La matriz de datos $N \times M$ se ilustra en la Figura 2.10. Estos datos no aportan información clara sobre las distintas componentes del sistema, ya que no es fácil discernir que decaimiento o tiempo corresponde a cada fase.

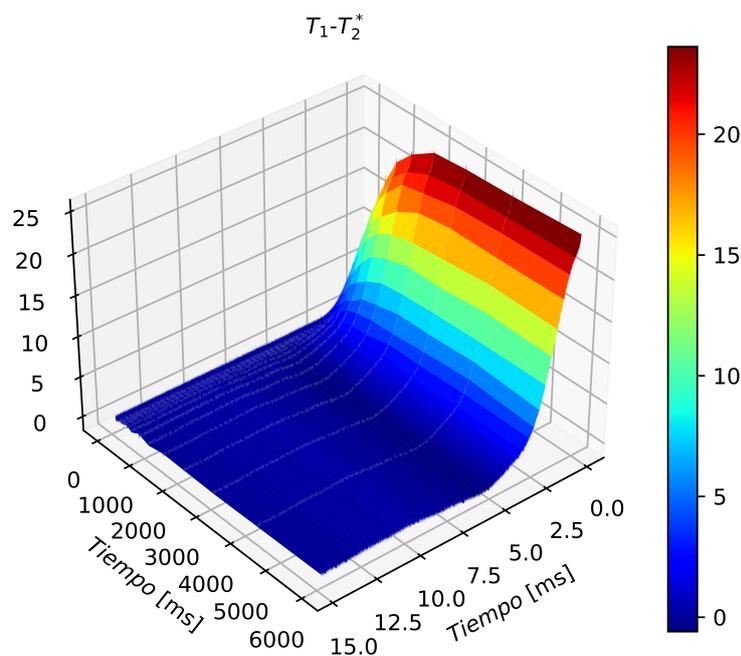


Figura 2.10: Representación gráfica de la matriz de datos $N \times M$ previa a realizar una transformada inversa de Laplace.

SR-CPMG

Esta secuencia se conoce como SR-CPMG y se presenta en la Figura 2.11 (A). Es la secuencia principalmente utilizada para adquirir un mapa de correlación de los tiempos de relajación T_1 y T_2 . El experimento codifica la relajación longitudinal en la dimensión indirecta y detecta la relajación transversal en la directa. Se construye como la unión entre dos secuencias ya discutidas en este trabajo: Primero se utiliza una SR, en la que una serie de pulsos saturan la magnetización y luego se deja recuperar la magnetización un tiempo t que varía de experimento en experimento. Aquí finaliza el bloque de preparación y se puede pasar al de adquisición. Con un pulso de 90° se lleva la magnetización al plano y se realiza una CPMG para adquirir los máximos de los ecos. Así se obtiene un decaimiento correspondiente a cada valor de τ_1 obteniendo como resultado una matriz de datos 2D. Variando el tiempo de recuperación de la magnetización N veces, y adquiriendo M ecos en cada experimento, se obtiene una matriz de datos $N \times M$.

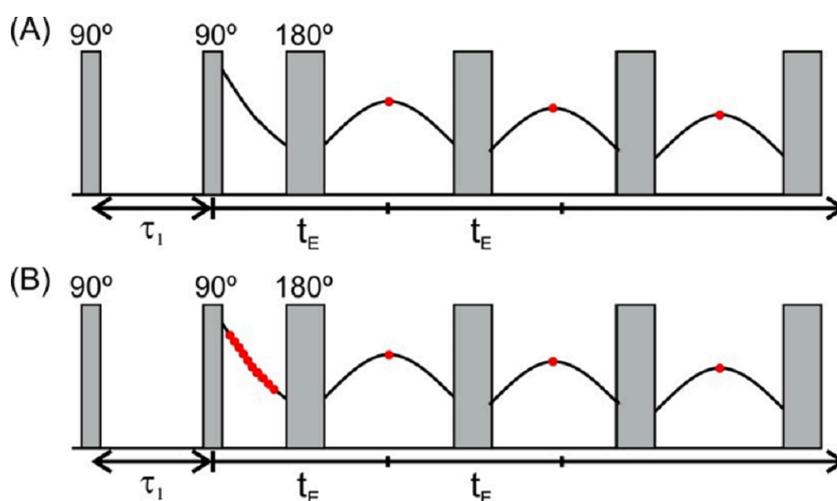


Figura 2.11: (A) Esquematización de una secuencia para adquirir un mapa $T_1 - T_2$ utilizando saturation recovery (SR) para codificar T_1 y CPMG para T_2 . (B) SR-FID-CPMG es la secuencia en la que se adquiere el decaimiento FID además de los ecos para obtener las contribuciones de las componentes que más rápido decaen. Reproducido de [14].

SR-FID

En los sistemas donde existen componentes con tiempos de relajación muy cortos, como es el caso del sistema de interés en este trabajo, la forma de llegar a adquirir el decaimiento a partir de la refocalización es utilizando tiempos de eco lo suficientemente cortos en la secuencia CPMG tales que no llegue a relajar por completo la magnetización en el plano. El problema radica en que existen limitaciones electrónicas en los equipos, que definen un tiempo de eco mínimo en el que la bobina es capaz de emitir los pulsos. Lo que ocurre es que este tiempo en varios casos sigue siendo muy largo para registrar los tiempos de relajación más cortos. Por ejemplo, en muestras como las de roca shale que tienen presencia de materia orgánica en estado sólido como el querógeno y también el material más viscoso como el bitumen, los

tiempos de relajación del orden de la decena de μs no pueden ser detectados con la secuencia CPMG. En estos casos en los que la interacción dipolar es fuerte y domina, de manera tal que $T_2^* \approx T_2$, es conveniente utilizar para la dimensión directa un único pulso de 90° y adquirir la señal FID, generando una secuencia bidimensional SR-FID.

SR-FID-CPMG

Cuando se estudian sistemas mixtos es posible combinar ambas secuencias para medir de manera óptima cada una de las componentes. En estos casos, la herramienta que se utiliza generalmente es la secuencia esquematizada en la Figura 2.11 (B), en la que se adquiere en la dimensión directa la señal FID después del pulso de 90° , seguida de un tren de pulsos y adquisiciones CPMG, ya que esta proporciona una mejor representación del comportamiento de la muestra a tiempos cortos. Como este decaimiento de señal depende de la inhomogeneidad del campo magnético y el tiempo es tal que $T_2^* \ll T_2$, esto no representa de manera correcta la dinámica del sistema. Es por esto que, según reportado por Silletta et al. [14], se utiliza en conjunto la adquisición de la FID y la posterior adquisición de los máximos de eco, de manera tal que la FID es utilizada como restricción sobre la magnetización inicial que es utilizada para realizar la refocalización. La secuencia, presentada originalmente por Silletta et al. [14] se conoce entonces como SR-FID-CPMG.

2.3.6. Secuencia Coherencia Cuántica Doble

Iniciando con un estado $|\psi\rangle$ del sistema de espines, tal que la matriz densidad es $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, se puede considerar a dicho estado como una superposición de estados $|\psi\rangle = C_r|r\rangle + C_s|s\rangle + \dots$ donde cada uno implica un nivel de energía del sistema en el que la interacción Zeeman es la contribución dominante sobre la energía. De esta manera, siendo H_Z el Zeeman del sistema, se puede caracterizar a cada autoestado por el número magnético total M_i . Recordando que la magnetización en el plano es proporcional a los operadores I_\pm , y que esta es la magnetización posible de medir en un experimento de RMN, la señal medida es el valor de expectación de estos observables en los autoestados del Hamiltoniano Zeeman del sistema completo. En esta base ocurre que:

$$\langle r|I_\pm|s\rangle \neq 0 \iff n = M_r - M_s = \pm 1. \quad (2.37)$$

Esto significa que solo las transiciones del sistema a estados con separación ± 1 son transiciones detectables en el plano. En particular, trabajando con las evoluciones de la matriz densidad por operadores de espín bilineales, como lo son los relacionados con el acoplamiento dipolar, las evoluciones corresponden a coherencias de orden $n = \pm 2$, entendiéndose por coherencia a la relación de fase entre estados de superposición cuántica. Esto significa que al trabajar con el Hamiltoniano dipolar las evoluciones no son directamente observables en un experimento habitual de RMN. La presencia de múltiples espines interactuantes genera transiciones a coherencias múltiples, que no pueden ser detectadas de manera directa, sino a través de la manipulación de la coherencia que sí es observable.

Un experimento double quantum (DQ) entonces permite medir el acoplamiento dipolar entre espines, ya que la eficiencia de excitación de las coherencias dobles

está directamente relacionada con el acoplamiento dipolar. Como las coherencias DQ no pueden ser excitadas en el límite del rápido movimiento isotrópico, donde la interacción dipolar está totalmente promediada, estos experimentos permiten medir de manera directa el acoplamiento dipolar residual de protones, que son parcialmente promediados por el movimiento molecular.

La forma de medir dicho acoplamiento dipolar residual generalmente se basa en experimentos de eco de espín, pero los decaimientos de relajación transversal tienden a estar contaminadas por efectos de relajación incoherente. Los experimentos DQ proporcionan entonces una separación confiable entre la acumulación coherente de coherencias DQ y la pérdida incoherente de la magnetización transversal.

El experimento consta de dos bloques, uno de excitación y otro de reconversión, como se ilustra en la Figura 2.12. Como resultado de estos bloques, el Hamiltoniano promedio efectivo desarrolla coherencias solo de orden par y conecta solo coherencias dobles. Ese primer término de la expansión del Hamiltoniano no presenta términos lineales, que se logran anular en el segundo bloque que actúa de reversión del primero, y solo sobreviven los términos bilineales.

Durante el bloque de excitación, la polarización longitudinal es transformada en coherencias DQ, que se generan por protones acoplados, para los cuales los efectos dipolares coherentes son más fuertes que los procesos de relajación decoherentes. Como las coherencias DQ no se pueden detectar de manera directa, la señal double quantum se reconvierte en coherencias simples durante el bloque de reconversión. Ambos bloques tienen igual duración τ , como se muestra en la Figura 2.12, para poder refocalizar todas las evoluciones de los términos bilineales.

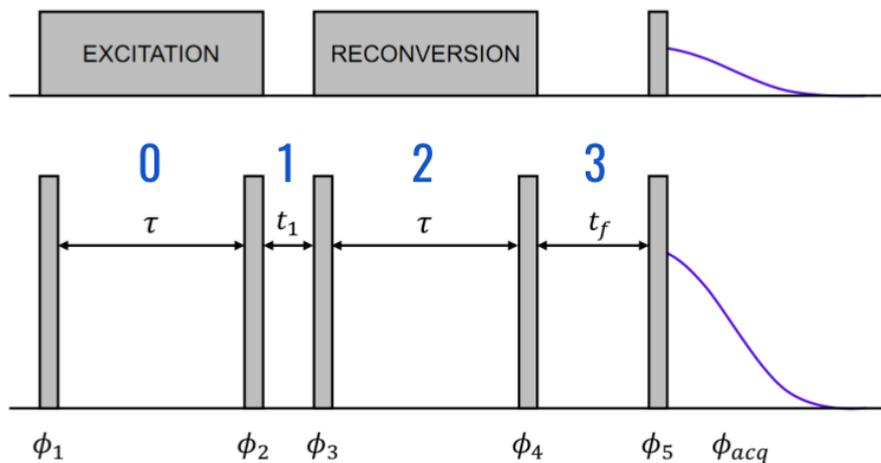


Figura 2.12: Esquema general de una secuencia Double Quantum de 2 pulsos. Las barras representan pulsos de 90° . Reproducido de [3].

En este trabajo se utilizó la secuencia de 2 pulsos esquematizada en la Figura 2.12 con el ciclado de fase utilizado en literatura [15]. Los dos pulsos de 90° de cada bloque están separados por el mismo tiempo τ . Este tiempo es el que define la acumulación de coherencias en el sistema. Si ese tiempo es muy corto no se está permitiendo que todos los espines de la muestra se vean y la magnetización no es el valor máximo posible porque no se generaron las coherencias cuánticas dobles,

pero si es muy largo ocurre que comienza la pérdida de coherencia y el decaimiento de la señal. Utilizando la teoría de Hamiltonianos Promedio es posible calcular el Hamiltoniano efectivo para esta secuencia de 2 pulsos

Los primeros dos pulsos mantienen su fase alrededor de X fijas, y los dos pulsos del bloque de reversión tienen el ciclado de fase presentado en la tabla 2.1 en ϕ . El receptor también va cambiando la fase, de manera tal que al momento de realizar la suma pesada algunos términos se sumen y otros se resten. Comenzando con el Hamiltoniano dipolar \mathcal{H}_{zz} , se va rotando según el pulso aplicado, siguiendo la teoría del toggling frame. Como el Hamiltoniano es bilineal en el espín, estas rotaciones no afectan al signo del mismo, ya que si alguna rotación modifica el signo de un operador de espín lo va a hacer en el otro y al realizar el producto se cancelan los signos. En la siguiente tabla se presentan entonces como queda el Hamiltoniano dipolar después de cada uno de los 4 pulsos, en los 4 pasos del ciclado de fase utilizado, presentando también las fases del receptor: Ahora se puede realizar la suma pesada, considerando

Tabla 2.1: Etapas del Hamiltoniano Dipolar al aplicarle la secuencia de 2 pulsos.

ϕ	Rec	0	1	2	3
Y	X	\mathcal{H}_{yy}	\mathcal{H}_{zz}	\mathcal{H}_{xx}	\mathcal{H}_{zz}
-X	-X	\mathcal{H}_{yy}	\mathcal{H}_{zz}	\mathcal{H}_{yy}	\mathcal{H}_{zz}
-Y	X	\mathcal{H}_{yy}	\mathcal{H}_{zz}	\mathcal{H}_{xx}	\mathcal{H}_{zz}
X	-X	\mathcal{H}_{yy}	\mathcal{H}_{zz}	\mathcal{H}_{yy}	\mathcal{H}_{zz}

que el tiempo de evolución entre los pulsos es τ , y teniendo en cuenta la fase del receptor. La evolución durante el bloque 1 corresponde a un tiempo $t_1 \ll \tau$ que únicamente tiene fines experimentales para poder aplicar los dos pulsos contiguos y no se tiene en cuenta en el desarrollo del Hamiltoniano promedio, por lo tanto, sumando la evolución en los bloques 0 y 2 se obtiene:

$$\overline{\mathcal{H}}_{2\tau} = (\mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{yy} + \mathcal{H}_{yy} - \mathcal{H}_{yy})\tau + (\mathcal{H}_{xx} - \mathcal{H}_{yy} + \mathcal{H}_{xx} - \mathcal{H}_{yy})\tau \quad (2.38)$$

Dividiendo luego por la duración de la secuencia se obtiene finalmente:

$$\overline{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_{xx} - \mathcal{H}_{yy}. \quad (2.39)$$

Este es un operador DQ puro. Si el sistema originalmente se encontraba con coherencias cuánticas n -ésimas, bajo este Hamiltoniano va a desarrollar coherencias de orden n , $n \pm 2$, $n \pm 4$, etc.

Se puede realizar el mismo análisis sobre el Hamiltoniano Zeeman, recordando en este caso que como son operadores lineales si cambian de signo en ciertas rotaciones. En la siguiente tabla se presenta entonces el Hamiltoniano en cada etapa de la secuencia. Al realizar la suma pesada se puede ver que toda la contribución del Hamiltoniano Zeeman se anula.

Ese tiempo τ que se varía en experimentos consecutivos permite construir la curva de crecimiento de las coherencias dobles (o build-up). Al repetir el experimento DQ, pero cambiando el tiempo de evolución τ , se puede ver como esta coherencia se acumula o desarrolla a lo largo del tiempo.

Una ventaja de esta técnica es que se pueden adquirir dos señales realizando un simple cambio de ciclado de fase en el receptor. Además de la curva de crecimiento

Tabla 2.2: Etapas del Hamiltoniano Zeeman al aplicarle la secuencia de 2 pulsos.

ϕ	Rec	0	1	2	3
Y	X	$-\mathcal{H}_y$	\mathcal{H}_z	$-\mathcal{H}_x$	\mathcal{H}_z
-X	-X	$-\mathcal{H}_y$	\mathcal{H}_z	$-\mathcal{H}_y$	\mathcal{H}_z
-Y	X	$-\mathcal{H}_y$	\mathcal{H}_z	\mathcal{H}_x	\mathcal{H}_z
X	-X	$-\mathcal{H}_y$	\mathcal{H}_z	\mathcal{H}_y	\mathcal{H}_z

DQ, que tiene la información del acople dipolar residual, se puede medir una señal de referencia que representa todo el resto de la magnetización que no evolucionó a coherencias dobles y que está sujeto a los mismos efectos de relajación. Estas dos curvas se pueden ver en la Figura 2.13, que corresponde a la build-up y a la referencia de una muestra de Adamantano.

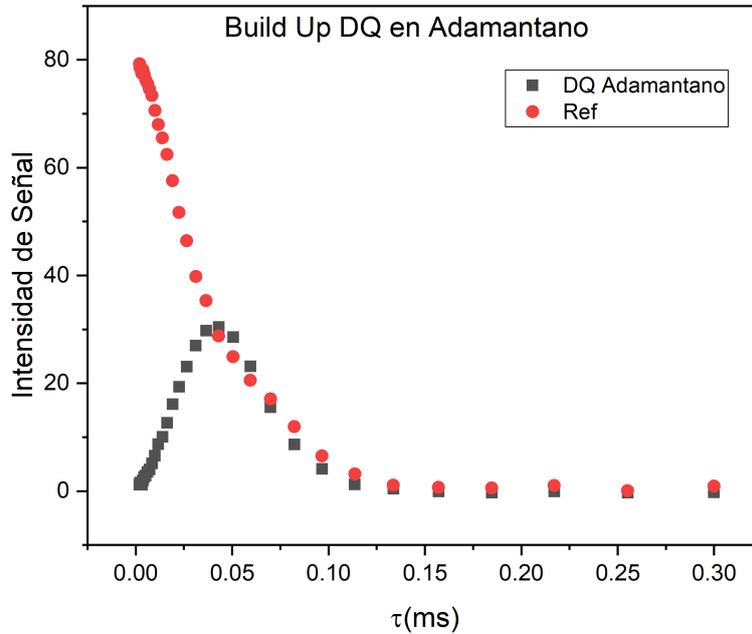


Figura 2.13: Build-up double quantum de una muestra de Adamantano (negro) y su señal de referencia (rojo).

La suma de las dos señales representa la magnetización total de la muestra, incluyendo la señal de las fases con interacción dipolar más fuerte, así como los protones desacoplados dipolarmente. La señal de referencia puede contener también contribuciones correspondientes a fases móviles de la muestra, caracterizadas por tiempos efectivos de relajación T_2 más largos. Esto se refleja en el hecho de que la acumulación de coherencias DQ es más lenta que la pérdida total de fase coherente. Estas componentes dan origen a “colas” en tiempos largos en la señal de referencia, que pueden ser eliminadas.

Si bien no es posible obtener una expresión analítica exacta para la curva de crecimiento de las coherencias en un sistema de muchos espines para todos los tiempos

de excitación/reconversión, se encuentra en la bibliografía [15] la siguiente expresión empírica:

$$S_{DQ}(2\tau) \propto \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{M_2}{2} \tau^2 \right] \right\} \exp \left[-\frac{2\tau}{T_2^*} \right] \quad (2.40)$$

donde M_2 es el momento de van Vleck[16] y la relajación transversal en el período de evolución libre se mide a partir del tiempo de relajación efectivo T_2^* .

2.4. Procesamiento de Datos

2.4.1. Transformada Inversa de Laplace

Cuando el resultado de un experimento corresponde a un decaimiento multi-exponencial es necesario encontrar la forma de discriminar las distribuciones de tiempos característicos. Un ejemplo es en este trabajo son los distintos tipos de materia orgánica que presentan tiempos de decaimiento diferentes. La herramienta matemática que permite hacer esa discriminación es la Transformada Inversa de Laplace (TIL). Si bien otorga la habilidad de convertir los decaimientos medidos en distribuciones de tiempos, la TIL es un problema mal condicionado, sin solución única y muy sensible al ruido de los datos medidos.

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo [17]:

$$f(R) = \mathcal{L}^{-1}\{S(t)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} S(t) \exp(RT) dt, \quad (2.41)$$

donde γ es un contorno posicionado fuera de las singularidades. La definición de problema mal condicionado surge del hecho de que al tener una exponencial creciente, la integral puede tener soluciones numéricas divergentes. Esta transformada pertenece a la primera clase de Integrales de Fredholm [18] de la forma:

$$S(t) = \int_a^b K(t, R) f(R) dR, \quad (2.42)$$

donde $K(t, R)$ es conocido como Kernel y tiene la información de las funciones que van a ser utilizadas para realizar la inversión. Como en un experimento de RMN la señal que se mide es la $S(t)$, el interés es el de encontrar la distribución de constantes de relajación $f(R)$, en la Figura 2.14 se ejemplifica una posible TIL. Como es un problema mal condicionado es necesario realizar una aproximación. Como la señal que se mide es un vector que surge de los tiempos discretos de adquisición, la función $f(R)$ también será discreta y $K(t, R)$ será una matriz $N \times M$ con elementos $K_{i,j} = K(t_i, R_j)$ con lo que la señal se puede escribir como:

$$S(t_i) = \sum_{j=1}^M K(t_i, R_j) f(R_j) \quad (2.43)$$

o lo que es lo mismo más compacto, $\underline{S} = \underline{K}f$. Uno podría suponer que el vector f se obtiene calculando \underline{K}^{-1} , pero esto no se puede resolver, ya que la matriz \underline{K} es mal condicionada.

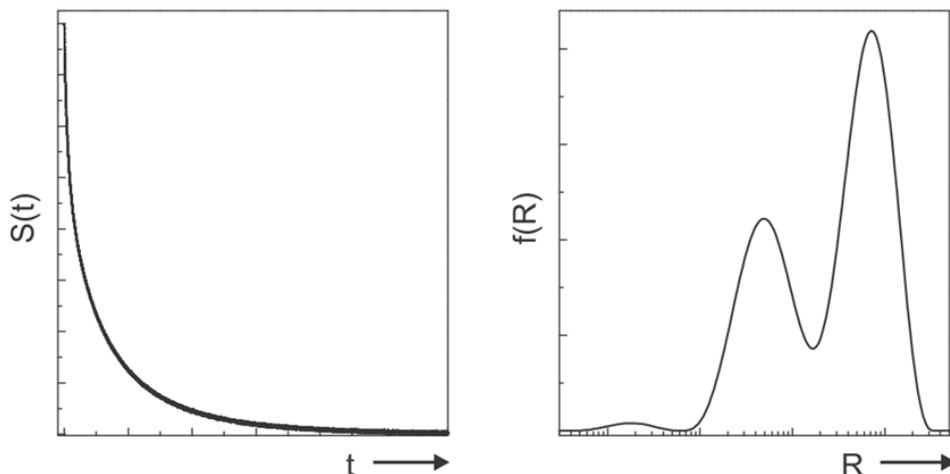


Figura 2.14: A la izquierda, la esquematización de una posible señal adquirida en la dimensión temporal. A la derecha, la distribución obtenida luego de realizar una TIL.

2.4.2. Regularización de Tikhonov

Como se debe encontrar la solución f , se puede buscar utilizar el método de cuadrados mínimos. En ese caso la cantidad que se busca minimizar es $\|\underline{K}f - \underline{S}\|^2$. La regularización de Tikhonov [19] agrega el término $\underline{\Gamma}f$ de manera tal que el término a minimizar es $\|\underline{K}f - \underline{S}\|^2 + \alpha^2\|\underline{\Gamma}f\|^2$, donde α^2 es la constante de regularización de Tikhonov. El operador Γ es elegido para favorecer la suavidad, pero no es un parámetro modificable, como si lo es α a la hora de hacer la TIL.

Una de las inversiones numéricas más utilizadas es la compresión de datos propuesta por Venkataramanan et al. [20] usando descomposición de valor único de las matrices kernel involucradas, que usa una adaptación del método Butler-Reeds-Dawson para resolver en 2 dimensiones las integrales de primera clase de Fredholm. Sin embargo, la factorización de las matrices puede ser una complicación a la hora de realizar la inversión, por lo que en este trabajo se utilizó el algoritmo propuesto por Teal y Eccles [21] que no requiere dicha factorización. La idea del algoritmo está basado en el “fast iterative shrinkage-thresholding algorithm” (FISTA) y en bibliografía se encuentra que el algoritmo FISTA es la mejor herramienta para discriminar tiempos de relajación en experimentos de RMN dos dimensionales por su estabilidad, bajo requerimiento en la relación señal-ruido y la posibilidad de reconstruir una mayor cantidad de puntos por el bajo costo computacional [22].

2.4.3. Mapas de Correlación

Como ya fue comentado, la clasificación de compuestos a partir de sus tiempos de relajación para los sistemas de interés de este trabajo se divide en dos grandes grupos: Fluidos y materia orgánica. Las distribuciones unidimensionales de T_2 son generalmente utilizadas para la caracterización de los reservorios shale, pero ocurre que existe una gran superposición de señales con tiempos similares. Esto dificulta en gran medida la diferenciación de las poblaciones. Con el avance de los métodos de

inversión numérica multidimensional es que aparece como posibilidad la obtención de mapas de correlación de dos dimensiones. En lugar de trabajar con la señal unidimensional en el dominio temporal, los mapas $T_1 - T_2$ permiten utilizar el dominio de los tiempos de relajación para separar la información proporcionada por los distintos mecanismos moleculares, siendo así muy útil para el análisis de roca shale.

En la Figura 2.15 se grafica la matriz adquirida por esta secuencia, que no logra otorgar información clara sobre las poblaciones de interés presentes en la muestra. Realizando una TIL en dos dimensiones sobre estos datos es que se obtiene el mapa $T_1 - T_2$ en el cual las contribuciones corresponden a los distintos tiempos de relajación registrados en el sistema.

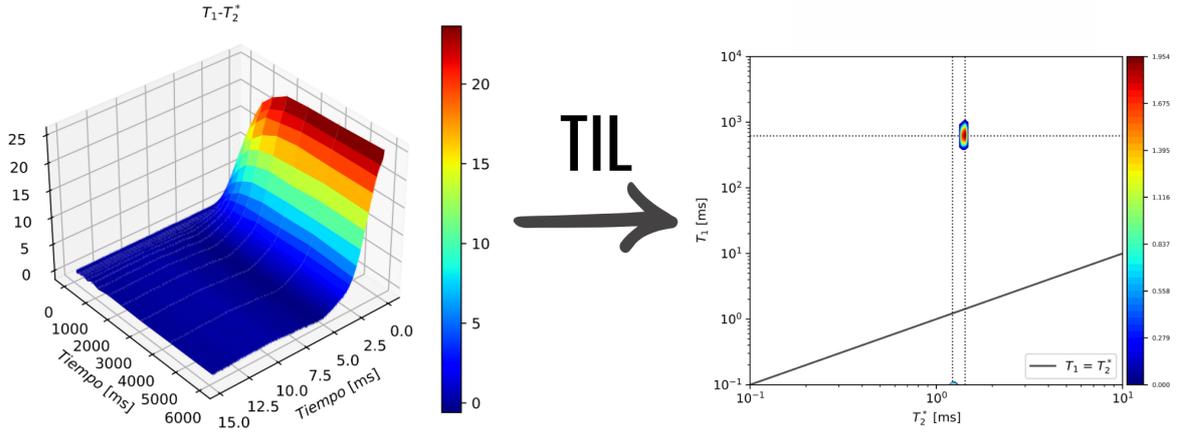


Figura 2.15: Matriz de datos obtenida con una secuencia SR-CPMG. Luego de aplicar una TIL se obtiene el mapa de correlación de tiempos de relajación.

En el caso de los mapas dos dimensionales, la función modelo que describe a la señal es el producto de los dos tipos de decaimiento que están siendo adquiridos en el experimento. La forma integral bidimensional con la que se obtiene la función de distribución es:

$$S(\tau_1, t) = \int \int K_1(\tau_1, R)K_2(t, P)f(R, P)dRdP, \quad (2.44)$$

donde al igual que antes, K_1 y K_2 son los kernels correspondiente a las 2 funciones a utilizar para realizar la inversión bidimensional. Las expresiones de los kernels son en realidad la forma que adopta la magnetización en cada experimento, que ya fueron previamente explicados en sus versiones unidimensionales. Para el caso de la SR, utilizado para medir T_1 , se tiene:

$$K_1 = 1 - \exp(-\tau_1/T_1), \quad (2.45)$$

donde τ es el tiempo de recuperación luego de la saturación, y la constante de la distribución es $R = T_1$

Para el caso de la secuencia CPMG, la función es:

$$K_2 = \exp(-t/T_2), \quad (2.46)$$

con $P = T_2$ la constante. De esta manera, la matriz del kernel proporciona la forma esperada de los datos correspondientes a los parámetros del experimento, y a partir

de la comparación de estos valores esperados con las amplitudes de señal, medidas es que se define las distribuciones más probables y se obtienen las poblaciones del mapa.

En este trabajo se utilizó Python 3 para todo el procesamiento de datos.

Capítulo 3

Construcción del Experimento

La propuesta del trabajo es entonces la siguiente: Haciendo uso de la interacción dipolar, que no se llega a promediar en la materia orgánica sólida de la roca shale, escribir una secuencia de pulso que permita ver en un mapa de correlación $T_1 - T_2$ la población con los tiempos de relajación más cortos, que de otra manera son invisibles para el experimento por la rápida pérdida de señal. Para eso la idea es, a partir de una secuencia Double Quantum, extender en el tiempo esa señal dipolar para luego lograr adquirir su decaimiento, habiendo permitido la relajación del resto de la muestra con tiempos T_1 y T_2 más largos, filtrando de esta manera su señal.

3.1. El equipo

Todas las mediciones fueron realizadas en un equipo Bruker Minispec MQ-20, que se muestra en la Figura 3.1. Cuenta con un campo magnético permanente de 0,5 T que permite alcanzar una frecuencia de operación de 20 Mhz para protones de hidrógeno. La señal se detecta en cuadratura, es decir, se guarda en dos canales la señal real e imaginaria (a lo largo del eje “x” e “y” del sistema rotante respectivamente). La duración de un pulso de 90° es de $2,32\mu s$ y tiene un tiempo muerto, que es el tiempo que tarda el equipo en pasar de emitir los pulsos a adquirir la señal, de $13\mu s$. Las muestras deben estar dentro de un tubo de ensayo de 10 mm para poder introducirlos de manera centrada y estable dentro del equipo a través del orificio que se observa en la parte superior.

3.2. Sistema Modelo

Si bien el objetivo detrás del armado de la secuencia es poder aplicarla sobre roca de un yacimiento no convencional, a la hora de desarrollar un nuevo experimento es conveniente utilizar como sistema de prueba uno con un comportamiento lo más ideal posible. Las rocas presentan señales muy ruidosas por la presencia de múltiples fases en distintos estados, algunos sólidos, otros más viscosos, lo que dificulta un poco ver por ejemplo la acumulación de coherencias al realizar la curva de crecimiento DQ. Se busca entonces armar un sistema que tenga, por un lado, una fase sólida que aporte la interacción dipolar a ser utilizada en la secuencia DQ, pero también un fluido con tiempos de relajación más largos, para así poder probar si efectivamente la serie de pulsos es capaz de extender en el tiempo la señal del sólido y registrarla



Figura 3.1: El minispec MQ-20.

por encima de la del fluido.

3.2.1. Adamantano

El adamantano es un hidrocarburo tricíclico con fórmula química $C_{10}H_{16}$. Es un cristal plástico en el que las moléculas casi esféricas se mueven de manera isotrópica y rápida en la fase sólida. Este movimiento promedia todos los acoplamientos dipolares intramoleculares y las anisotropías por corrimiento químico, pero no elimina los acoplamientos dipolo-dipolo intermoleculares. Ocurre porque al tener una estructura tricíclica y simétrica, la distancia entre los 16 protones es grande, y como $H_D \propto \frac{1}{r^3}$ la interacción dipolar es muy débil y los movimientos isotrópicos los promedian. El movimiento genera solo un acoplamiento entre cada par de moléculas, reduciendo a la molécula de adamantano a una fuente puntual dipolar con 16 espines empaquetados en cada punta de una red cúbica centrada en sus caras.

Esto significa que los 16 espines en una misma molécula no interactúan directamente sino con los 16 espines en moléculas en otros puntos de la red[23]. Todo esto hace que sea un sistema estándar en el estudio de sólidos, porque genera una señal nítida y bien definida.

En particular, respecto a la curva de crecimiento de las coherencias DQ, el hecho de que solo quede la interacción intermolecular hace que la interacción dipolar residual no sea tan fuerte como en otras muestras [3] y esto genera una curva de acumulación más lenta.

Para poder realizar las mediciones de los tiempos de relajación se prepara la muestra como se ve en la Figura 3.2. El adamantano se muele de manera que la muestra sea lo más homogénea posible y se coloca en un tubo de ensayo de 10 mm. Esto se coloca en el equipo y se configura de manera tal que la señal obtenida sea la máxima posible, sin saturarla. Poniendo al sistema en resonancia y en fase, esto es, ubicando la frecuencia del campo magnético en la frecuencia de Larmor del sistema y obteniendo la señal de manera que solo tome la parte real de la magnetización una vez que está en el plano, se realiza un experimento de SR. Además de registrar



Figura 3.2: Adamantano molido introducido en un tubo de ensayo de 10 mm de diámetro.

el crecimiento de la magnetización longitudinal a medida que evoluciona libremente el sistema distintos tiempos τ_1 , para obtener la constante T_1 a partir de utilizar la función de la ecuación (2.32), se adquiere la última FID, de forma que se pueda ajustar la curva con la función exponencial e^{-t/T_2^*} y encontrar un valor para T_2^* . Esto se presenta en la Figura 3.3.

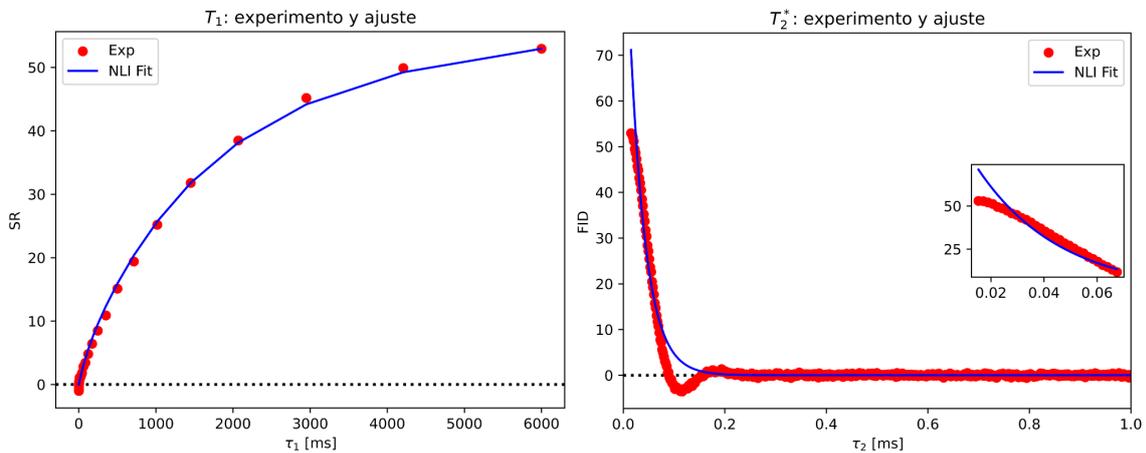


Figura 3.3: Ajustes correspondientes a los tiempos de relajación del adamantano. A la izquierda, la curva de crecimiento de magnetización longitudinal en función del tiempo de evolución, de donde se obtiene T_1 . A la derecha, la FID correspondiente al decaimiento de la magnetización transversal, de donde se obtiene T_2^* .

Realizando los ajustes se encuentran los siguientes valores:

La primera observación a realizar es sobre lo rápido que decae la señal correspondiente a la magnetización transversal. Como se esperaba por la teoría sobre

Tabla 3.1: Tiempos de Relajación de una muestra de Adamantano

Muestra	T_1 [ms]	T_2^* [ms]
Adamantano	1614	0,03

interacciones dipolares, en el sólido no se promedian y por ende el decaimiento es casi instantáneo. El otro aspecto a resaltar es la presencia de una oscilación en el decaimiento de la FID. Estas oscilaciones amortiguadas son una muestra de la dinámica dipolar no secular y surgen de las dinámicas unitarias[23]. Este también es un comportamiento esperable en este tipo de sistemas. El inset muestra que el ajuste realizado no es preciso, ya que el kernel utilizado para realizar el ajuste es exponencial, pero la interacción dipolar del adamantano hace que el decaimiento realmente sea gaussiano, presentando una oscilación hacia valores negativos.

3.2.2. Agua

Para aportar la señal correspondiente al fluido se utilizó agua destilada con impurezas paramagnéticas agregadas. El agua destilada es agua purificada mediante un proceso de destilación, en el que se eliminan impurezas y contaminantes, que en este caso aportarían ruido a la señal y esta dejaría ser una medida de la estructura y dinámica del sistema. Las impurezas agregadas posteriores al proceso de destilación permite acortar los tiempos de relajación a partir de la perturbación del entorno magnético de los núcleos del agua, lo que aumenta la eficiencia en la vuelta de la magnetización al estado de equilibrio. El agua se coloca en un tubo de ensayo de 5 mm de diámetro y se ubica a su vez dentro de un tubo de 10 mm para poder introducirlo en el equipo de manera más estable. Modificando la configuración a la que sea óptima para medir esta muestra, que a diferencia del adamantano va a tener un tiempo T_2^* más largo por lo lento del decaimiento, se realiza un experimento de SR adquiriendo también la última FID. Los ajustes se pueden observar en la Figura 3.4, y en la Tabla 3.2 se presentan los valores de las constantes.

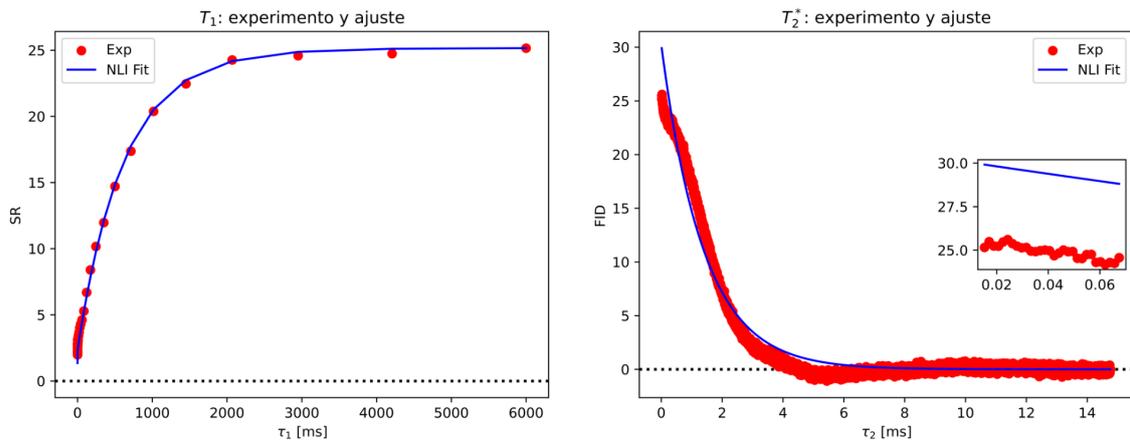


Figura 3.4: Ajustes correspondientes a los tiempos de relajación del agua. A la izquierda, la curva de crecimiento de magnetización longitudinal en función del tiempo de evolución, de donde se obtiene T_1 . A la derecha, la FID correspondiente al decaimiento de la magnetización transversal, de donde se obtiene T_2^* .

Tabla 3.2: Tiempos de Relajación de una muestra de Agua

Muestra	T_1 [ms]	T_2^* [ms]
Agua	619	1,33

Como se puede ver, en este caso el decaimiento es más lento, teniendo señal hasta casi los 4 ms. Estos tiempos característicos permiten tener una aproximación al lugar del mapa de correlación $T_1 - T_2^*$ en el que se van a encontrar cada parte del sistema.

3.2.3. Compuesto

Para obtener finalmente el sistema modelo, se introduce el tubo con agua dentro del tubo con adamantano, asegurando que el tubo con agua alcanza el fondo del tubo de ensayo que lo va a contener, y que el adamantano rodea toda la muestra. Esto se ilustra en la Figura 3.5, donde se puede ver también que hubo un particular cuidado en que las alturas de ambas fases estén lo más similares posible, cosa de que dentro del equipo no haya posibilidad de que una sección de la muestra tenga el grado de inhomogeneidad que otorgaría la falta de alguna de las fases.

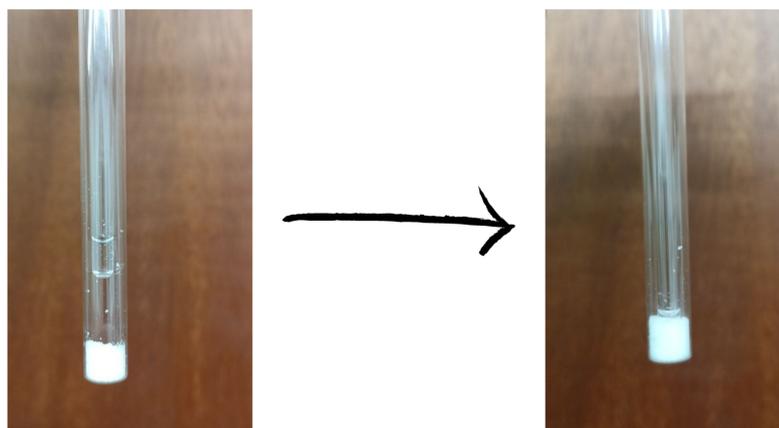


Figura 3.5: Sistema modelo a utilizar, compuesto por agua destilada y adamantano molido.

A la hora de realizar los experimentos sobre esta muestra se acomodaron las configuraciones del equipo de manera que la señal del sistema completo no sature, aunque esto signifique que ante un posible filtrado la señal del sólido sea pequeña.

3.3. Armado de la Secuencia

Como ya fue presentado anteriormente, el trabajo consiste en utilizar una secuencia double quantum en forma de filtro para generar un mapa de correlación en el que la señal proveniente del fluido no este presente y solo sea visible la señal del sólido. Para lograr esto primero se debe poner a punto la secuencia DQ a utilizar, definiendo los parámetros correctos para el sistema a estudiar. En este trabajo,

la secuencia DQ utilizada es la de 2 pulsos, ya que se trabaja con señales con un decaimiento muy rápido.

Al hacer variar τ en experimentos sucesivos es que se obtiene la curva de acumulación de coherencias DQ o build-up. El tiempo de evolución t_1 entre los bloques se mantiene constante en un valor de $10\mu s$ para evitar el decaimiento de la señal. La espera entre el último pulso del bloque y el pulso para la adquisición es de $t_f = 100\mu s$. Este tiempo se agrega a la secuencia para permitir que toda la magnetización residual que haya quedado en el plano de experimentos previos o coherencias que surjan por imperfecciones de los pulsos logren recuperarse y volver al equilibrio fuera del plano.

Entonces, se realizaron las curvas build-up para los 3 sistemas previamente presentados, con el fin de encontrar para qué valor de τ las coherencias dobles de todo el sistema alcanzan el máximo valor posible. En los tres sistemas se tomaron 32 puntos con tiempos $1\mu s < \tau < 300\mu s$.

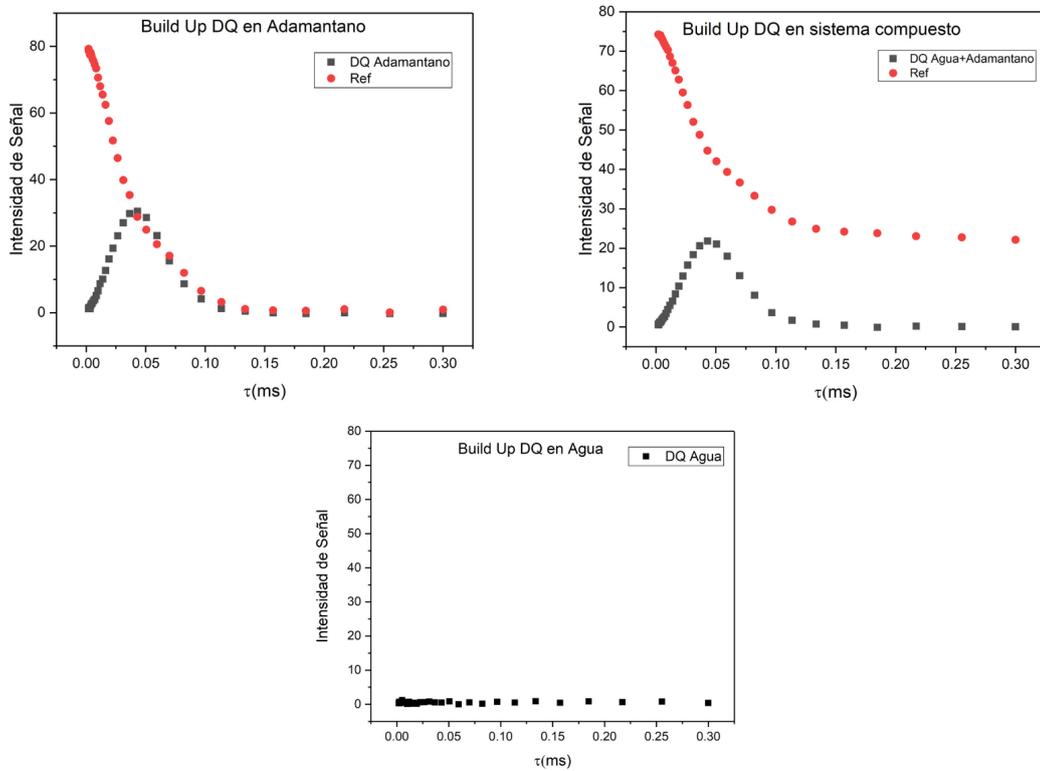


Figura 3.6: Curvas Build-up para las tres muestras.

Como se puede observar en la Figura 3.6, el máximo en la muestra de Adamantano ocurrió en $40\mu s$, tal como es reportado en la literatura [3]. También en concordancia con el desarrollo teórico previamente realizado, la muestra de agua no presenta ningún tipo de interacción dipolar detectable. Como se promedia por el rápido movimiento de las moléculas, la secuencia no es capaz de registrar las coherencias dobles y toda la señal es cero. Por último, al estudiar la muestra modelo que incluye ambas fases, el máximo se encuentra en el mismo lugar que en la muestra de adamantano que es el único componente que aporta a la señal. Lo que ocurre a tiempos largos es que la señal de referencia, que incluye toda la señal que no corresponde a las coherencias dobles, decae según los tiempos de relajación del fluido, que son más largos que los del adamantano. Esto se puede ver en la Figura 3.6, en

el gráfico correspondiente al sistema compuesto por las dos fases, donde la curva de referencia no coincide con el decaimiento de la señal de acumulación de coherencias, porque toda la señal del agua se encuentra allí incluida y su tiempo de decaimiento T_2^* está más cerca de 1 ms, como ya fue presentado.

3.3.1. Filtro DQ

Una vez encontrado el valor óptimo para permitir que las interacciones dipolares sean máximas, se utilizó la secuencia DQ para probar el funcionamiento del filtro. Se armó la secuencia esquematizada en la Figura 3.7, en donde se tiene una primera sección en la cual el tiempo de acumulación de coherencia se mantiene fijo en $40\mu s$ para permitir que la magnetización crezca, para luego pasar por la secuencia DQ normal que genera la curva build-up ya mencionada. De esta manera, el primer bloque de tiempos fijos está seleccionando solo las coherencias dobles para que estas sean la magnetización inicial de la acumulación del segundo bloque.

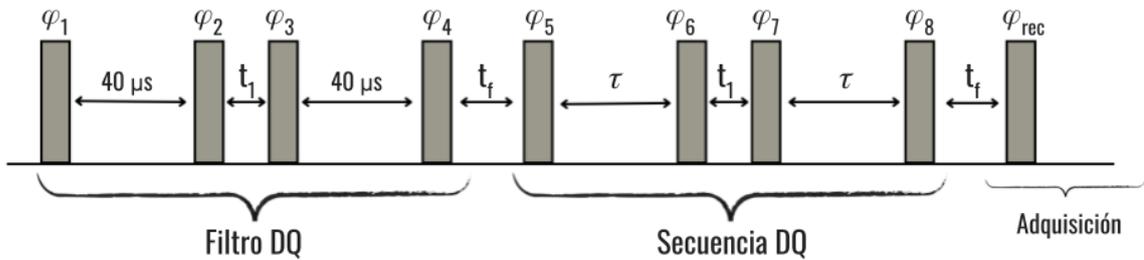


Figura 3.7: Secuencia de acumulación de coherencias dobles con un filtrado inicial. Todos los pulsos son de 90° .

Nuevamente acomodando la configuración de manera tal que la señal de referencia no sature, se adquiere la curva de acumulación de coherencias con el filtro aplicado al inicio, como se ve en la secuencia ilustrada. La secuencia de medición consta de 4 iteraciones de la secuencia de pulsos para obtener cada punto de la curva build-up. Se utiliza un ciclado de fase, en el que manteniendo τ constante se modifica la fase del receptor de manera tal que al sumar las 4 iteraciones se logre filtrar las contribuciones no deseadas. De esta manera también se logra mejorar la relación señal-ruido de la medición obtenida. Al igual que en el experimento previo, se adquirieron 32 puntos tales que $1\mu s < \tau < 300\mu s$. En la Figura 3.8 se grafica la curva de acumulación para la muestra de adamantano con y sin el filtro previo.

Esto se evidencia observando la intensidad de señal con la que inicia la curva de referencia en el caso filtrado, ya que tiene como valor inicial el valor máximo de la curva en el caso que el filtro no fue aplicado. Esto significa que para el tiempo más corto de evolución, cuando toda la magnetización está siendo captada por la configuración de la curva de referencia, porque todavía no hubo tiempo para el desarrollo de las interacciones dipolares en el sistema, la magnetización total es el máximo de la curva del filtro porque es la condición inicial generada por esa secuencia previa.

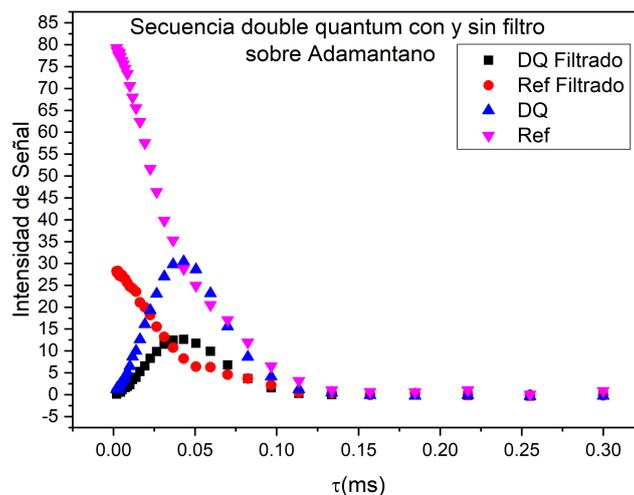


Figura 3.8: Curvas build-up de la muestra de adamantano sin filtro (azul) con su curva de referencia(rosa) y la misma curva con el filtro previo (negro) con su referencia (rojo).

Filtro DQ-FID

Una vez que se comprobó que la secuencia de filtrado está efectivamente restringiendo la magnetización inicial cuando se coloca delante de otra secuencia, se realiza como segunda prueba la adquisición de la FID completa luego del filtro. La idea es que, por un lado, la comparación de las señales de los sistemas agua y adamantano por separado y sin filtrado coincide con la señal del sistema compuesto, dado que ahora ambas fases aportan información en la FID total. Por otro lado, aplicando el filtro sobre el sistema modelo, la señal debería ser comparable con la correspondiente a la muestra de adamantano solo, ya que de funcionar correctamente el filtro, se eliminó toda señal proveniente del fluido. Este estudio se observa en la Figura 3.9, en donde se presentan de manera superpuesta las señales de los 3 sistemas sin aplicar el filtro, además de la FID correspondiente al sistema modelo filtrado.

Se adquirieron todas las señales con la misma configuración del equipo, elegida de manera tal que el sistema de mayor señal no sature. Se puede observar entonces que la máxima señal del agua y la máxima señal del adamantano sumadas coinciden con la máxima señal del sistema compuesto. La curva del adamantano tiene un decaimiento muy rápido, con la oscilación amortiguada correspondiente a las dinámicas unitarias. Por su parte, el agua presenta la curva con el decaimiento más lento, por la promediación de las interacciones entre los espines, que evita que relaje el sistema por ese mecanismo. La señal del sistema compuesto presenta entonces ambos comportamientos. En tiempos cortos, alrededor de 0,1 ms, se puede observar la oscilación que proviene de la contribución del adamantano, pero a su vez la señal del sistema se extiende en el tiempo, logrando alcanzar más de 3 ms de señal gracias al fluido del sistema. El decaimiento extra que presenta la cola de la señal comparada con la FID del agua se puede deber a la interacción con la doble pared de vidrio, ya que este sistema fue armado utilizando dos tubos de ensayo, uno dentro del otro, y esto puede modificar la distribución de susceptibilidades magnéticas que afectan a

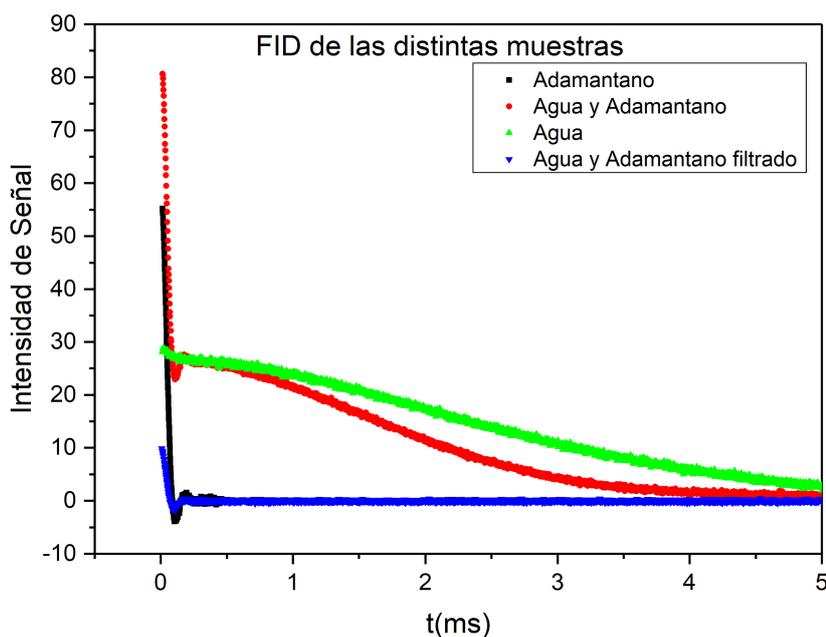


Figura 3.9: FID correspondiente a la muestra de adamantano (negro), agua (verde), adamantano con agua (rojo) y adamantano con agua posterior al filtrado DQ (azul).

la muestra.

Mirando la curva azul, que corresponde al filtrado del sistema compuesto, existen varios aspectos a remarcar. En primer lugar, el éxito del filtrado es evidente en la pérdida de todo tipo de señal en tiempos largos. Al superponer esta curva con la correspondiente a la muestra de adamantano solo, es sencillo de ver que tienen una forma muy similar. Ambas pierden la señal rápidamente y presentan oscilaciones. En segundo lugar, se evidencia una pérdida de señal inicial respecto a todos los otros sistemas y esto es debido tanto al filtrado del fluido como a la selección solo de las coherencias pares a la hora de filtrar con las interacciones dipolares. Lo que ocurre al utilizar tiempos cortos de excitación y reconversión como los necesarios en sistemas sólidos es que se detecta principalmente el orden de coherencia 2, por ser el primero en excitarse. Esto significa que al filtrar no solo se pierde la señal de los órdenes impares, sino que en gran medida se está perdiendo todo orden superior a 2. Esto también explicaría por qué parece presentar menos oscilaciones que en el adamantano sin filtrar, que tiene todos los órdenes de coherencia incluidos.

Al hacer este primer estudio se puede concluir que el filtro funciona correctamente seleccionando las coherencias y permitiendo extender su señal de manera prolongada en el tiempo, de forma tal que el resto de la señal del sistema relaje y no sea adquirida en el último bloque de la secuencia.

Mapa de correlación con filtro DQ

Habiendo realizado todos los estudios previos sobre la mejor configuración para aplicar el filtro y unas mediciones preliminares de adquisición de FID para comprobar el filtrado, se puede continuar con el armado de la secuencia de aplicación de estos

filtros sobre los mapas de correlación $T_1 - T_2^*$. Por lo corto que son los tiempos T_2 de estas muestras, y como ya se comprobó que es posible adquirir los decaimientos con una FID, los mapas de correlación sobre los cuales se aplicaran los filtros son los mapas $T_1 - T_2^*$. Esto es así por las limitaciones del equipo en cuanto a los cortos tiempos de eco necesarios para adquirir el decaimiento de la señal de las muestras a analizar con una secuencia CPMG. Recordando que los tiempos T_1 se adquieren con la secuencia de recuperación por saturación, es importante analizar por qué no es posible colocar el filtro previo a la secuencia SR-FID. En cada repetición del experimento, que se realiza para poder armar la matriz de datos que correlacione los tiempos de relajación, la magnetización se satura para luego permitir su recuperación hacia la posición de equilibrio. Esto significa que al iniciar el nuevo experimento la magnetización se anula, y no se va a poder retener la condición inicial que le imponga el filtro que es aplicado previo a esa saturación.

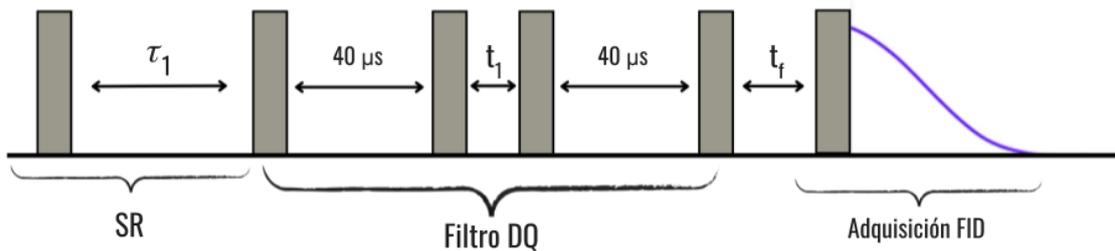


Figura 3.10: Secuencia para un mapa de correlación $T_1 - T_2^*$ con un filtro de coherencias cuánticas dobles. Los pulsos son de 90° .

La forma de filtrar solo las coherencias dobles provenientes de la parte sólida de la muestra es entonces aplicando el filtro luego de haber permitido que la magnetización crezca hacia su estado de equilibrio en el eje Z. La secuencia que se utilizó en este trabajo es la esquematizada en la Figura 3.10. Como se puede observar, el primer bloque de la secuencia es el habitual en un experimento SR. La magnetización se satura para luego permitir su recuperación durante un tiempo de evolución libre, dejando que el tiempo τ_1 varíe en los distintos experimentos. Esa magnetización seleccionada a partir de ese primer tiempo, que ahora se encuentra recuperada en el eje Z, es la que será sometida al filtro DQ que selecciona sobre esa señal la proveniente de las coherencias cuánticas dobles, como fue explicado previamente. Una vez que se define esta condición sobre la magnetización, se deja transcurrir el tiempo t_f para limpiar el plano en el que se va a adquirir de alguna señal residual o ruido y se aplica el pulso que rota la magnetización al plano, permitiendo adquirir la FID.

La dificultad de utilizar secuencias que adquieran una CPMG es que al aplicar el filtro se está disminuyendo mucho la señal con la que se inicia la refocalización, por lo que solo se alcanzarían a adquirir un par de puntos antes de que la magnetización sea cero. Además, existe el problema electrónico de no poder aplicar los pulsos de 180° lo suficientemente cerca para que la señal no relaje antes de lograr la refocalización.

3.4. Primeros Resultados

Con la secuencia ya construida se realizaron las mediciones necesarias para adquirir los mapas de correlación $T_1 - T_2^*$ sobre las muestras. Los experimentos se

completaron en adamantano y en la muestra compuesta, por el hecho de que el mapa filtrado sobre la muestra de agua sería un mapa vacío. Se realizaron los mapas SR-FID sobre las mismas muestras y con las mismas configuraciones con el fin de realizar una comparación directa.

En la Figura 3.11 se puede realizar una comparación de intensidades entre los dos gráficos. El mapa de la izquierda corresponde a un mapa tradicional $T_1 - T_2^*$, que sirve para adquirir señales de una muestra sólida como la de adamantano gracias a que la adquisición de la FID alcanza a registrar los decaimientos más rápidos por las interacciones no promediadas. El mapa de la derecha ilustra el mapa de correlación de tiempos de relajación $T_1 - T_2^*$ pero habiendo sido filtrado por la secuencia de selección de coherencias cuánticas dobles.

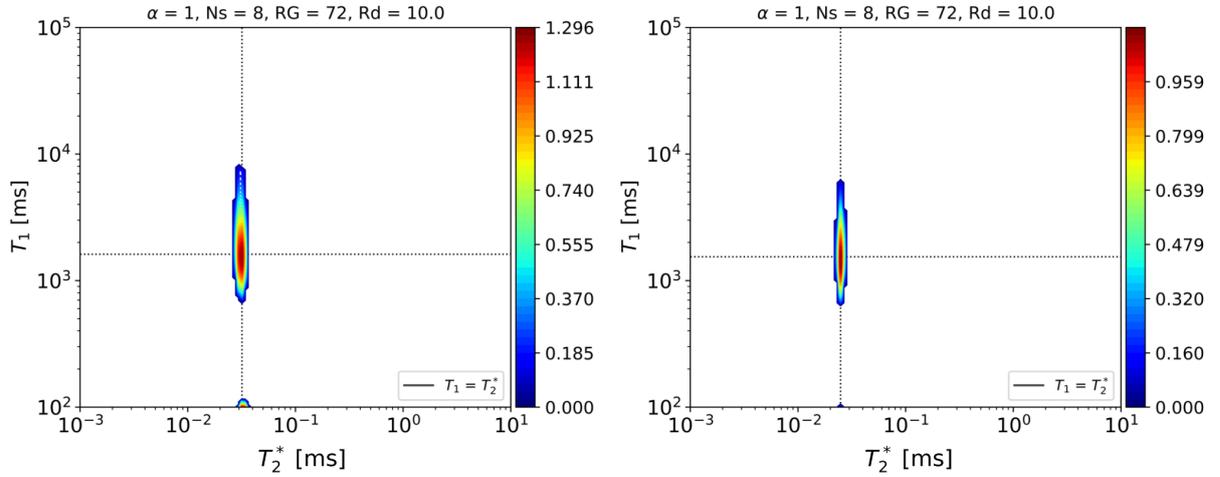


Figura 3.11: Mapas de correlación $T_1 - T_2^*$ de una muestra de adamantano. A la izquierda el mapa sin filtrado y a la derecha el mapa resultante luego de aplicar un filtro DQ.

Si bien ambos mapas presentan la misma población única por el hecho de que la muestra estaba compuesta por una sola fase, comparando las intensidades de señal se puede observar que el mapa sin filtrado alcanza un máximo de valor 1,296, mientras que el mapa filtrado tiene un valor máximo alrededor de 1. Esto se puede deber al hecho de que la secuencia de filtrado está permitiendo que relajen todas las otras coherencias que no son de orden 2. Esta magnetización que no está siendo refocalizada se expresa en la baja del máximo de señal. De todas maneras, la disminución no es muy grande porque los órdenes de coherencia tienen una distribución gaussiana de intensidades, lo que significa que el orden 2 tiene más señal que el orden 4 y así sucesivamente. Al retener solo la coherencia de orden 2 se está refocalizando la mayor parte de la magnetización correspondiente a las interacciones dipolares entre los espines.

La Figura 3.12 presenta, al igual que la anterior, los dos mapas de correlación correspondientes a la muestra del sistema modelo. Esta es la comparación que mejor evidencia el éxito de filtrado de la secuencia propuesta en el trabajo. Ambos mapas se adquirieron con la misma configuración, siendo el mapa de la derecha el resultado de la secuencia de la Figura 3.10, pero es evidente que en el caso del filtro la población de tiempo T_2^* más largo no está presente.

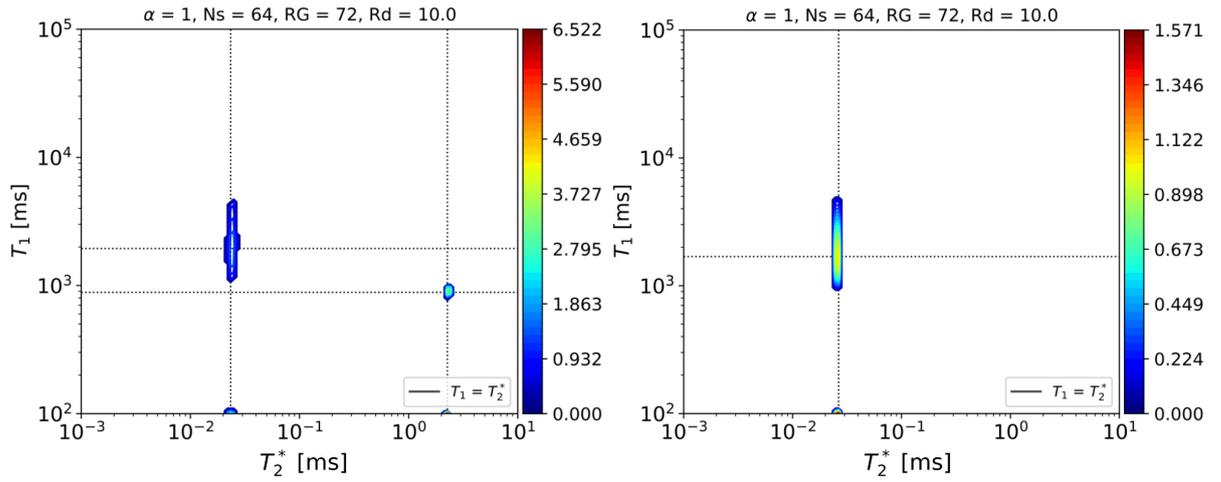


Figura 3.12: Mapas de correlación $T_1 - T_2^*$ de una muestra de adamantano con agua. A la izquierda el mapa sin filtrado y a la derecha el mapa resultante luego de aplicar un filtro DQ.

Las poblaciones del mapa sin filtro son identificables a partir de los tiempos característicos obtenidos en la sección de estudio del sistema. El adamantano presentaba un valor de T_1 cerca de los 2000 ms, mientras que el tiempo T_2^* era de 0,03 ms. Esto coincide en órdenes de magnitud con el pico ubicado más a la izquierda, mientras que el agua tenía un tiempo de relajación espín-red un poco más chico y un tiempo T_2^* de más de 1 ms. Si ahora se observa el mapa de la derecha, se puede afirmar que el pico que se mantiene luego del filtro es el correspondiente al adamantano, habiendo borrado efectivamente la señal proveniente del agua. Al igual que en la Figura anterior, la caída en la intensidad del pico de adamantano se debe al filtrado del resto de los órdenes de coherencia que no fueron revertidos por los pulsos utilizados.

De esta manera se consiguió, sin modificar los parámetros ni alterar la muestra, borrar toda la señal proveniente del fluido a partir de usar las interacciones exclusivas del sólido, pudiendo adquirir esa señal con mejor precisión.

Capítulo 4

Roca shale

En un intento por realizar una aproximación a los sistemas reales sobre los cuales sería útil aplicar la secuencia desarrollada, se estudió una muestra de roca shale. Es una muestra de afloramiento del yacimiento de Vaca Muerta, con un índice de contenido orgánico COT=9,96 % calculado a partir de un experimento de pirólisis Rock-Eval 6 utilizando procedimientos estándar [14] y su nombre es una referencia a la región del yacimiento del cual fue extraído. Este sistema contiene la materia orgánica sólida y viscosa sobre la cual se aplicaría la secuencia de coherencias dobles, porque es la materia que tiene interacción dipolar no promediada.

4.1. Las Muestras

El armado de la muestra se realizó de la misma manera que en el sistema modelo. La roca shale fue sometida a un proceso de molienda para obtener de esta manera una muestra más homogénea con una distribución espacial más uniforme de núcleos que sean excitados por los pulsos de r.f.



Figura 4.1: Roca shale molida y contenida en un tubo de ensayo de 10 mm de diámetro.

Esto genera una mayor sensibilidad y resolución en la técnica por la mejor interacción entre los núcleos atómicos y con el campo magnético externo. Se colocó 0,5455 g en un tubo de ensayo de 10 mm de diámetro, como se presenta en la Figura 4.1, para poder estudiar el sistema en el equipo Minispec MQ-20 ya presentado.

La secuencia que habitualmente se utiliza en el estudio de yacimientos no convencionales tiene como objetivo adquirir tanto las señales a tiempos cortos provenientes de querógenos o bitumen, así como poder detectar la señal de los componentes fluidos a tiempos más largos. Como la secuencia propuesta en este trabajo intenta mejorar la forma de estudiar esa materia orgánica sólida, aunque esta esté en un sistema compuesto con partes más móviles, se tiene que poder aplicar sobre sistemas con componentes fluidas y ser igual de exitosa en el filtrado de toda señal que no provenga de la materia orgánica sólida.



Figura 4.2: Roca shale molida y contenida en un tubo de ensayo de 10 mm de diámetro, con el agregado de agua destilada. Se puede observar la separación de las fases.

Para estudiar esto se utilizó una segunda muestra, constituida por la misma roca shale pero saturada con agua destilada. Para la preparación de la muestra se tomó la roca previamente utilizada, 0,5455 g de roca shale, para de esta manera poder realizar una comparación directa entre los sistemas y se le agregó 0,2710 g de agua destilada, como se ve en la Figura 4.2. Se llevó el tubo de ensayo a una cámara de vacío durante una hora, con el objetivo de permitir que el agua ingrese a los poros de la matriz orgánica por acción del vacío aplicado. Una vez que se extrajo la muestra del recipiente evacuado, se utilizó un papel absorbente para retirar la capa de agua que no ingresó a la matriz, de manera que se vea una muestra homogénea con el agua incluida dentro de las partículas.

4.2. Mecanismos de Relajación

Para poder interpretar de manera correcta las mediciones de tiempos de relajación de una muestra shale se debe tener en cuenta que contiene una gran cantidad

de núcleos de hidrógeno en la materia orgánica sólida y viscosa, además de en las arcillas, de manera tal que la señal resultante no se puede considerar independiente de la litología. La interpretación de las señales obtenidas se ve dificultada por bajas relaciones señal-ruido, pérdida de la señal o la superposición de aquellas provenientes de distintos componentes.

Se vuelve importante entonces tener un entendimiento de las interacciones que surgen en el sistema, principalmente en la interfaz sólido/líquido, que lleva a la aparición de distintos picos en los mapas de correlación de tiempos característicos. En un poro de tamaño pequeño, la mayoría de las interacciones que surgen en la interfaz se agrupan bajo la idea de relajación superficial, que es la relajación por las interacciones de los espines con los electrones de los centros paramagnéticos en las paredes del poro. Pero este modelo no es el que mejor se ajusta en los casos de las rocas shale, principalmente por la presencia de querógeno y bitumen en la matriz, además de hidroxilos (grupo OH) adsorbidos en la superficie. Como se observa en la esquematización de la Figura 4.3, estos componentes muestran fuertes interacciones dipolares $^1H - ^1H$ que no se promedian por los movimientos moleculares, lo que resulta en una señal en el dominio temporal de decaimiento rápido (T_2 muy cortos).

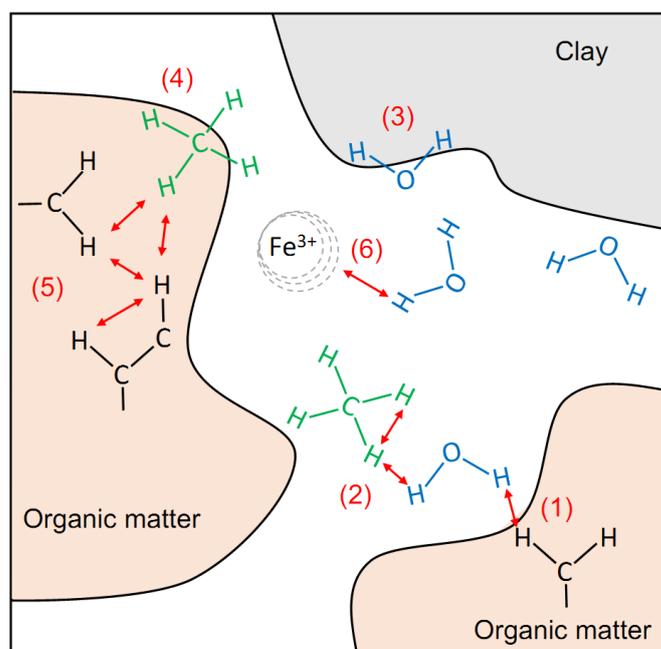


Figura 4.3: Ilustración de los mecanismos principales de relajación en shale. (1) Acoplamiento dipolar entre hidrógenos del núcleo del fluido y la superficie del poro. (2) Acoplamientos dipolares intra e intermoleculares entre protones del fluido. (3) Acoplamiento dipolar residual de protones en las moléculas de agua ligadas a la superficie de la arcilla y a (4) las moléculas de gas adsorbidas. (5) Acoplamiento dipolar homonuclear en la fracción orgánica sólida y (6) interacciones entre las moléculas del fluido y los iones paramagnéticos en la fase de agua o en la pared del poro. Reproducido de [3].

Los equipos de campo medio, como el utilizado en este trabajo, tienen un límite inferior en los tiempos de eco de espín, que suele estar en el orden de unos pocos

cientos de microsegundos, demasiado largo para poder observar decaimientos rápidos de T_2 además de que la presencia de componentes sólidos en la muestra puede dificultar la interpretación de la señal porque un experimento clásico de CPMG produce decaimientos T_2 rápidos no exponenciales.

Las interacciones esquematizadas en la Figura 4.3 no se presentan necesariamente en todas las muestras de rocas shale, pero explican los picos que se pueden observar en los mapas de correlación que se estudiarán a continuación. Lo importante es que se tenga en cuenta que en estos sistemas con gran porcentaje de protones en la matriz, la relajación se desvía significativamente del comportamiento convencional de fluidos de baja viscosidad en materiales porosos y no es controlada solo por la interacción superficial, sino que está fuertemente influenciada por el acoplamiento dipolar intramolecular dentro del sólido, así como el acoplamiento difusional entre poros y la transferencia de magnetización entre fases móviles e inmóviles[3].

4.3. Técnicas habituales

Como se comentó previamente, el estudio de yacimientos no convencionales ha tenido un gran avance en los últimos años, desarrollando técnicas que superen las dificultades encontradas a la hora de aplicar las herramientas de RMN utilizadas en los yacimientos convencionales. La primera sugerencia encontrada en la bibliografía es la de utilizar campos magnéticos correspondientes a una frecuencia de oscilación de protones en el rango de los 20 Mhz. Según Khatibi et al. [24] la RMN a campo alto tiene la ventaja de proporcionar entre 30 y 50 veces mayor sensibilidad, así como la capacidad de utilizar espaciamentos entre los ecos mucho menores. Esto es una gran ayuda a la hora de estudiar las rocas shale, ya que como fue anteriormente explicado, la disminución del tiempo entre los ecos permite refocalizar las señales con tiempos de decaimiento más cortos provenientes del sólido y así adquirir su señal. Esto hace entonces que los equipos de campo alto sean herramientas ideales para la caracterización de rocas shale por su capacidad de detectar las señales de todos los componentes de la misma.

La segunda herramienta utilizada en estos sistemas es, como reporta Silletta et al. [14], la secuencia SR-FID-CPMG esquematizada en la Figura 2.11. Se obtuvieron con esta secuencia los mapas de correlación $T_1 - T_2$, variando el tiempo de recuperación de la secuencia SR tal que $0,01 \text{ ms} < \tau_1 < 2000 \text{ ms}$ y adquiriendo la CPMG con la configuración presentada en la Tabla 4.1

Tabla 4.1: Configuración de la secuencia CPMG en los experimentos SR-FID-CPMG

	Roca	Roca + H_2O
Número de Ecos	500	4000
Tiempo de Eco [μs]	100	200

Para la muestra sin agua se adquirieron pocos ecos porque la falta de fluido en la muestra hace que la señal no se extienda tanto en el tiempo, por lo que no es necesario extender la adquisición.

En el caso de la muestra saturada no se tomaron tiempos de eco tan cortos porque con este bloque se busca adquirir la señal del fluido, entonces como tienen

tiempos de relajación más largos y la señal perdura en el tiempo, se busca extender en el tiempo la adquisición con más ecos y tiempos largos entre ellos.

De esta manera se adquirieron los mapas presentados en la Figura 4.4. Se puede observar que en el mapa de la izquierda, correspondiente a la muestra sólida sin agua agregada, la secuencia permite adquirir la señal de las distintas componentes orgánicas presentes en la muestra, como el querógeno y el bitumen. Comparando con el mapa esquemático de las poblaciones presentes en este tipo de rocas, se distinguen dos grupos de poblaciones en T_2 , el primer grupo en valores de T_2 del orden de las decenas de microsegundos. Es notable como el mapa de correlación nos permite distinguir dentro de ese grupo 3 grupos que se diferencian por su valor de T_1 , encontrando a medida que disminuye T_1 primero los picos que en la literatura son asignados al querógeno, luego los hidroxilos adsorbidos en la superficie y el bitumen. El otro grupo se observa para T_2 del orden de la centena de microsegundos y puede ser asignada a la población de agua ligada en arcilla.

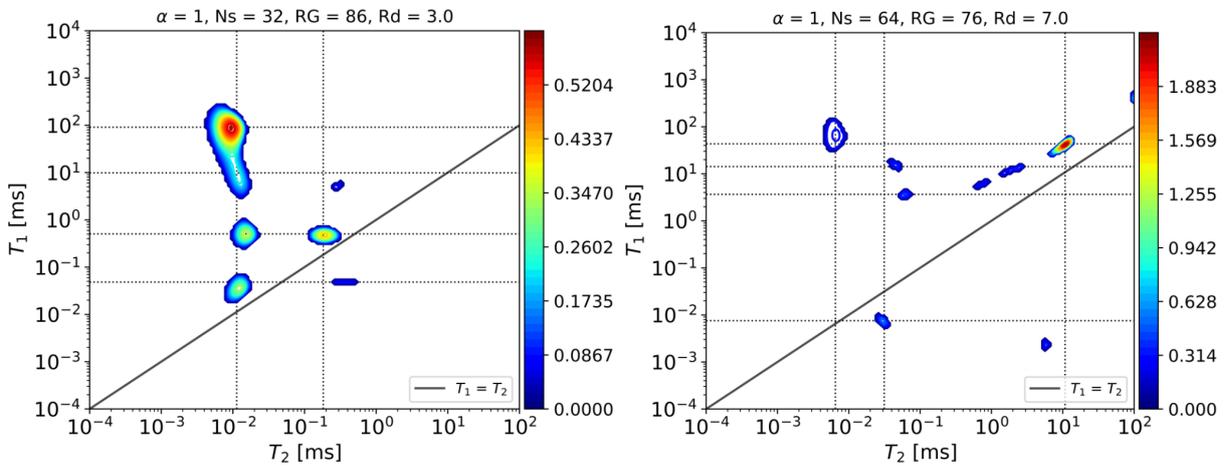


Figura 4.4: Mapas de correlación $T_1 - T_2$ obtenidos a partir de la secuencia SR-FID-CPMG. A la izquierda el mapa correspondiente a la muestra de roca shale. A la derecha el mapa de la muestra de roca saturada con agua destilada.

En el mapa de la derecha, la primera observación de importancia es el pico de mayor intensidad ubicado en un tiempo T_2 del orden de las decenas de milisegundos. Esta población no está presente en el mapa de la izquierda y por los tiempos de relajación que exhibe se puede concluir que corresponde a la señal del agua presente en este sistema. Mirando en tiempos más cortos de relajación espín-espín se observan otros picos de señal, siendo el más amplio el pico ubicado en el mismo lugar en el que el primer mapa tiene la señal que fue reconocida como proveniente del querógeno. Esto significa que la secuencia fue exitosa en adquirir tanto señal proveniente del sólido como aquella que representa la existencia de una parte móvil.

Sin embargo, no se puede dejar de analizar el hecho de que la señal del agua libre es tan intensa que eclipsa las otras señales, en consecuencia los otros picos presentes en el primer mapa ya no son visibles en el segundo. El segundo mapa evidencia zonas de señal cerca de la línea $T_1 = T_2$ pero por debajo de la señal de mayor intensidad que podrían estar evidenciando distintos grados de confinamiento del agua en los poros de la matriz o señal del agua ligada a las arcillas de la roca shale, pero no es capaz de captar las señales con los tiempos de relajación más cortos que se ven en el primer mapa.

Es evidente entonces que si bien la secuencia es capaz de captar señales en un espectro más amplio de tiempos de relajación, alcanzando a registrar los tiempos más cortos sin dejar de distinguir las poblaciones de tiempos más largos, no es la mejor herramienta a la hora de realizar una caracterización y posible cuantificación de la materia orgánica presente en una muestra compuesta por fases en distintos estados, ya que no lograr adquirir con precisión todas las señales correspondientes a la materia en estado sólido.

Es de utilidad entonces aplicar la secuencia propuesta y desarrollada en este trabajo sobre las mismas muestras e intentar obtener más información sobre el sistema.

4.4. Mapas de Correlación $T_1 - T_2^*$ filtrados por coherencias dobles

Para construir el filtro de coherencias cuánticas dobles que mejor funcione sobre las muestras de roca shale se debe repetir el procedimiento realizado y explicado en el capítulo anterior. Se comienza aplicando la secuencia que permita obtener la curva de acumulación de coherencias, para encontrar el valor del tiempo de evolución de cada bloque en el cual la magnetización acumulada es máxima. Esta curva build-up se presenta en la Figura 4.5. Se tomaron en total 32 puntos con tiempos $1\mu s < \tau < 100\mu s$. Al igual que antes, el tiempo t_f se configuró en $100\mu s$ para evitar contaminar la señal con ruido proveniente de experimentos previos, pero en este caso se adquirió con un tiempo t_1 entre los bloques de excitación y reconversión de $0,5\mu s$. Esto se realizó para evitar al máximo la pérdida de señal por relajación entre los bloques que generan la refocalización, ya que esta muestra al contener materia orgánica tiene otras interacciones que aportan a la relajación y que antes no estaban presentes en el adamantano. De esta manera se evita al máximo descartar señal innecesariamente.

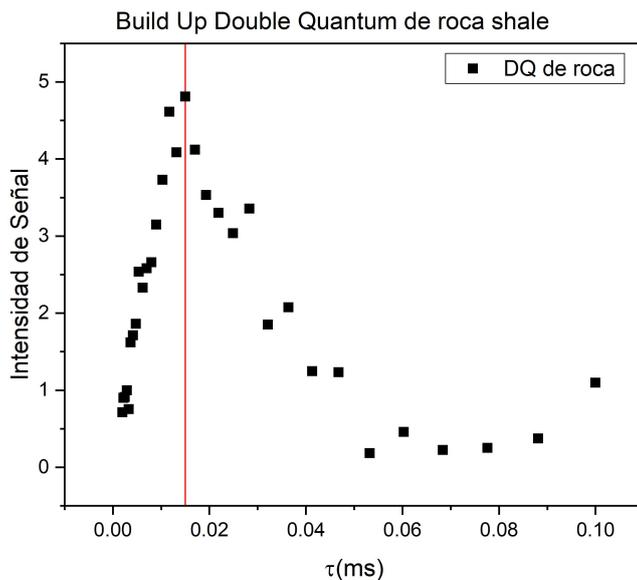


Figura 4.5: Curva build-up de la muestra roca shale.

Observando la Figura 4.5 se puede notar que esta curva es menos estable que la obtenida en adamantano. Esto se debe principalmente al hecho de que por ser una roca obtenida del yacimiento, la cantidad de protones por unidad de masa es mucho menor que en adamantano y, por lo tanto, la relación señal ruido para estas muestras es muy baja. De todas maneras es posible asignar el valor máximo en $\tau = 15\mu s$. Con ese valor entonces se puede configurar la secuencia esquematizada en la Figura 4.6. Esta secuencia se aplicó sobre ambas muestras, y se obtuvieron mapas de correlación $T_1 - T_2^*$ editados por coherencias cuánticas dobles. Para poder realizar una comparación directa se adquirieron también los mapas de correlación de los mismos tiempos de relajación, pero sin aplicar el filtro, de manera tal que se adquieran las señales que la secuencia SR-FID habitual es capaz de registrar.

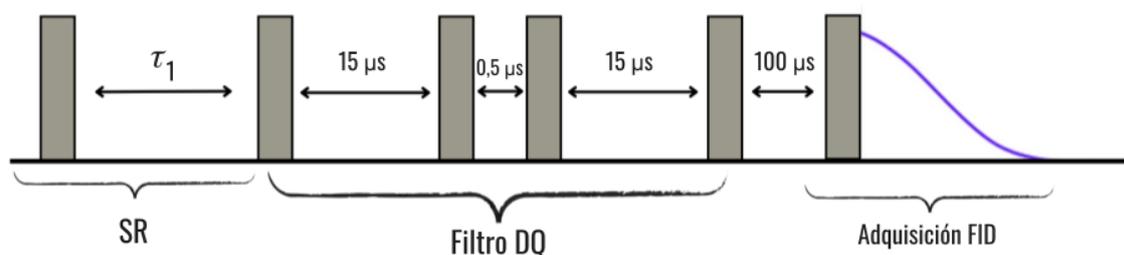


Figura 4.6: Secuencia para obtener un mapa de correlación de tiempos de relajación $T_1 - T_2^*$ para una muestra de roca shale.

En la Figura 4.7 se observan los mapas correspondientes a la muestra de roca sin agua destilada agregada. Por las zonas en las que se encuentran los picos es fácil reconocer que esta muestra no presentaba agua móvil, cuya señal estaría en tiempos más cercanos a las décimas de milisegundos. La población con la señal más intensa en el mapa de la izquierda corresponde a las moléculas de agua ligadas a la superficie de la arcilla presente en la matriz inorgánica de la muestra. Esto corresponde al mapa modelo presentado en la Figura 1.2, que ubica estas señales cerca de la línea de $T_1 = T_2$, pero ubicada a tiempos más cortos que los del agua móvil, porque la restricción espacial y la interacción con las paredes del poro son mecanismos de relajación que reducen los tiempos característicos. Esta señal no está presente en el mapa una vez aplicado el filtro, lo que confirma aún más la hipótesis de que corresponde a una fase móvil pero confinada de la muestra.

La señal identificada como proveniente del querógeno es la que sobrevive en el mapa de la derecha, una vez que se aplicó el filtro de las coherencias de orden par. Esto significa que el filtro fue exitoso, filtrando también la señal de la parte viscosa de la materia orgánica. La viscosidad agrega un grado de movilidad que puede ser el causante de cierta promediación de la interacción dipolar, lo que explicaría la razón por la cual la secuencia double quantum no es capaz de extender su señal en el tiempo y luego la adquisición de la FID no registra su señal. Nuevamente, al realizar un análisis de la intensidad de las señales, se puede ver que en el mapa filtrado la señal máxima es 4 veces más débil que el máximo del mapa sin filtrar, y la población identificada como querógeno perdió intensidad de señal entre los mapas. Esto es el resultado de los dos mecanismos previamente explicados. Por un lado, el filtro está permitiendo que relaje toda la señal del agua, que en este caso eran simplemente moléculas adheridas a la arcilla, que siempre aporta la parte principal

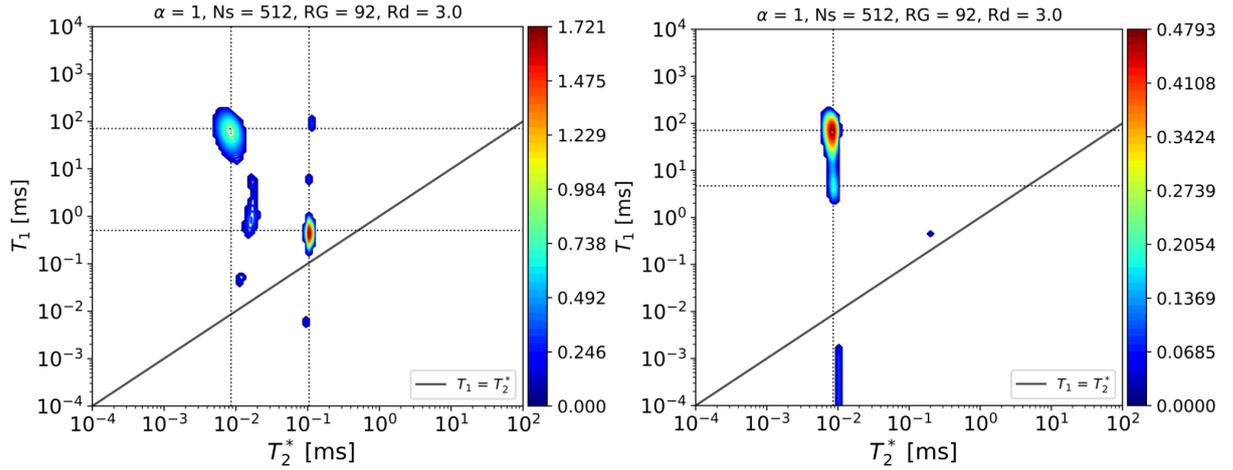


Figura 4.7: Mapas de correlación $T_1 - T_2^*$ de la muestra de roca shale. A la izquierda el mapa correspondiente a la secuencia SR-FID. A la derecha el mapa obtenido a partir de la secuencia SR-DQ-FID.

de la magnetización, y por el otro, al utilizar un filtro de coherencias de orden par se está perdiendo toda la señal correspondiente a órdenes de coherencia impares.

Los mismos dos mapas se adquirieron en la muestra de roca saturada con agua destilada, con el fin de estudiar la capacidad de la secuencia con el filtro de, en presencia de una señal tan intensa y prolongada como lo es la del agua, adquirir la señal del querógeno. En la Figura 4.8 se presentan ambos mapas correspondientes al sistema saturado.

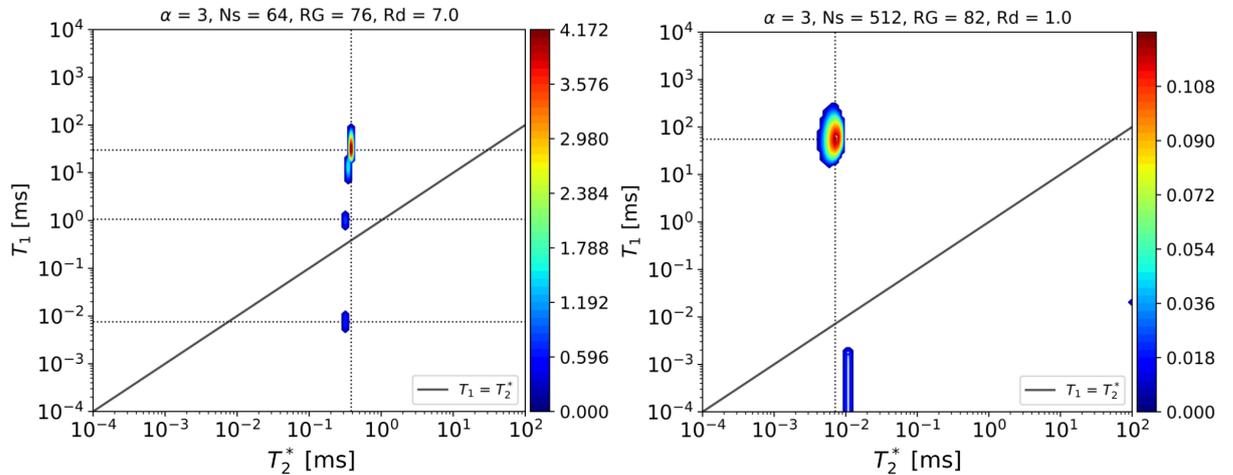


Figura 4.8: Mapas de correlación $T_1 - T_2^*$ de la muestra de roca shale saturada con agua destilada. A la izquierda el mapa correspondiente a la secuencia SR-FID. A la derecha el mapa obtenido a partir de la secuencia SR-DQ-FID.

Es evidente que en este caso el mapa de correlación correspondiente a la secuencia sin el filtro no presenta señal proveniente de la parte sólida de la muestra. Las poblaciones presentes corresponden al agua más móvil encontrada en los poros de la matriz inorgánica y, en menor medida, al agua que relaja por otras interacciones que se generan al encontrarse en los nano-poros de la matriz orgánica. Esta señal es tan intensa que no permite visibilizar aquella procedente de las fracciones del sistema

que tienen tiempos muchos más cortos.

Por otro lado, el mapa de la derecha presenta un único pico, identificado como proveniente del querógeno presente en el sistema. Este mapa se puede entender como la confirmación del funcionamiento del filtro aplicado. Al aplicar la secuencia que utiliza las interacciones dipolares como mecanismo de edición de un mapa de correlación de tiempos de relajación en una muestra compuesta, se obtiene un mapa que solo presenta la señal correspondiente a la materia orgánica presente en la muestra con mayor interacción dipolar no promediada. Los tiempos utilizados en la secuencia esquematizada en la Figura 4.6 imposibilitan la supervivencia en el tiempo de las señales que no tengan una componente puramente dipolar, como es el caso del bitumen. Al observar la intensidad de la señal del mapa filtrado se puede ver como, al limpiar las señales más intensas, la secuencia fue capaz de adquirir las contribuciones más débiles de la magnetización de la muestra.

De esta manera, es posible confirmar que la secuencia planteada en este trabajo es más exitosa en adquirir las señales de tiempos más cortos cuando se encuentran en una muestra conformada por fases en distintos estados de movilidad que la secuencia actualmente utilizada para el estudio de este tipo de sistemas.

Por completitud, se desarrolló la secuencia que junta el filtro de coherencias cuánticas dobles con la adquisición de una señal FID-CPMG, para estudiar si esta secuencia permite adquirir más información sobre el sistema que las secuencias previamente exploradas en este trabajo. La secuencia en cuestión se presenta en la Figura 4.9.

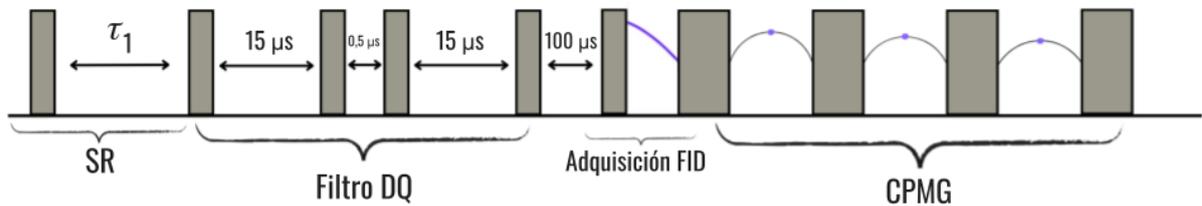


Figura 4.9: Secuencia para obtener un mapa de correlación de tiempos de relajación $T_1 - T_2$ para una muestra de roca shale, utilizando un filtro de coherencias cuánticas dobles. Los pulsos más angostos corresponden a 90° , mientras que los más largos, presentes en el bloque CPMG, corresponden a 180°

En principio, se espera que el resultado de la señal adquirida en el bloque CPMG sea indistinguible del ruido propio del experimento, ya que los pulsos de 180° no invierten los términos del Hamiltoniano dipolar por ser términos bilineales de espín. Esto significa que la relajación por interacción dipolar no es refocalizada por la secuencia CPMG y por ende, como luego del bloque de filtro DQ la única magnetización que no relajó es la proveniente de las coherencias de orden 2, esta decae rápidamente como ocurre por la interacción entre espines. Como en la secuencia CPMG la adquisición solo guarda los máximos de cada eco, el tiempo que transcurre entre ellos es demasiado largo en comparación con esa relajación generada por las interacciones dipolares y la señal que se había extendido durante el bloque DQ se pierde en los primeros puntos registrados. Como se puede observar en la Figura 4.10 la señal obtenida en esta secuencia es, como fue concluido en el estudio teórico, nula. Es decir, al aplicar el filtro la señal refocalizada decae luego en el período de

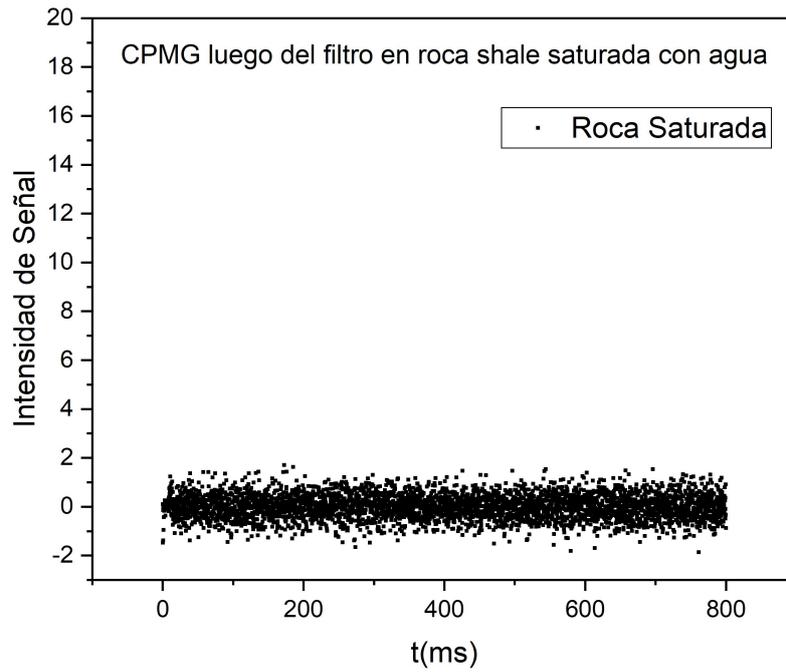


Figura 4.10: Señal obtenida por la adquisición FID-CPMG luego de aplicado un filtro de coherencias cuánticas dobles.

evolución libre más rápido de lo que se puede refocalizar los desfases provenientes de procesos coherentes y no se logra adquirir la señal. Es innecesario adquirir entonces el bloque CPMG y evitarlo reduce el tiempo del experimento y el esfuerzo electrónico al que se somete el equipo.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo especial se propuso una nueva herramienta en el campo de la RMN para el estudio de sistemas compuestos por una fase de materia orgánica con alta concentración protónica y otra fase de fluido, como son los sistemas encontrados en los yacimientos no convencionales.

La motivación del trabajo surgió de la necesidad existente en el campo del estudio de yacimientos no convencionales de encontrar una técnica que permita realizar una caracterización y cuantificación de la materia orgánica de manera no invasiva, como forma de explorar la madurez y esperanza de producción de la roca madre. La idea propuesta fue la de utilizar la interacción dipolar no promediada en la materia en estados sólidos para identificar la señal que se quiere adquirir y, haciendo uso de una secuencia de pulsos que filtra toda señal que no corresponda a esa interacción dipolar de pares, así obtener información directa solo de la fracción de la muestra que era de interés caracterizar.

La primera parte del trabajo consistió en la construcción de la secuencia deseada, haciendo uso de un sistema modelo ya estudiado compuesto por adamantano y agua destilada. Para configurar el bloque de filtrado haciendo uso de las coherencias cuánticas dobles presentes en la muestra, primero se realizó un estudio de la curva de acumulación de dichas coherencias, para de esta manera obtener los parámetros óptimos para que al realizar el filtrado este permita tener la mayor señal posible.

Se encontró para el adamantano que un tiempo de evolución de $40\mu s$ en cada bloque de la secuencia double quantum (DQ) permitió tener la mayor acumulación de coherencias. Utilizando un equipo Bruker Minispec MQ-20 se aplicó la secuencia para adquirir un mapa de correlación de los tiempos de relajación T_1 y T_2^* con el filtro DQ sobre las muestras de adamantano, agua y el sistema compuesto. La secuencia resultó exitosa en el filtrado de la señal proveniente del agua, devolviendo un mapa de correlación con una sola población correspondiente al adamantano. En el mapa de la muestra de adamantano sola se demostró la capacidad del filtro para seleccionar solo las coherencias de orden 2, disminuyendo la señal obtenida de la muestra.

Con respecto a la muestra de roca shale proveniente del yacimiento no convencional Vaca Muerta, ubicado en la cuenca Neuquina, en Argentina, primero se estudió la herramienta utilizada hasta el momento para su estudio. Esta secuencia adquiere tanto el decaimiento de la FID como los ecos obtenidos al aplicar el bloque CPMG, de manera tal que señales en todo el rango de tiempos de relajación sean debidamente registradas. Se registró que la secuencia aplicada sobre la roca shale es capaz de adquirir la señal del querógeno y de separar las contribuciones de las distintas

componentes orgánicas de la matriz, así como el agua ligada a la matriz inorgánica. Pero cuando se tenía la roca saturada con agua móvil, la secuencia no lograba distinguir de manera detallada todas las fracciones orgánicas que generaban señal a tiempos cortos. Luego, con el fin de aplicar la secuencia propuesta en el trabajo sobre las muestras shale y así poder comparar con los mapas obtenidos a partir de SR-FID-CPMG, se estudió la curva build-up de la roca shale. Se obtuvo un tiempo de evolución libre en la secuencia DQ de $15\mu s$, con el cual se configuró la secuencia SR-DQ-FID y así se obtuvieron los mapas de correlación deseados. Estos mapas resultaron ser más efectivos de lo que originalmente se había anticipado, filtrando toda la señal proveniente de las fases que no están en el estado sólido de la materia. Materia orgánica como el bitumen, que si posee una interacción dipolar no promediada, resultó ser demasiado viscosa y móvil para la refocalización de la interacción dipolar y su señal fue filtrada.

Se puede concluir que la secuencia propuesta es capaz de refocalizar solo las coherencias cuánticas de orden 2, de manera tal que extienda en el tiempo la señal adquirida de las fases de la muestra que presentan mayor interacción dipolar. Por ese bloque de filtrado es que es posible, teniendo una muestra con matriz orgánica altamente protónica y fluido confinado en distinta medida, adquirir en un solo experimento la parte sólida exclusivamente y así poder caracterizar la materia orgánica presente en la muestra.

Como perspectiva futura del trabajo se planea el estudio detallado de la secuencia de filtrado, con la intención de calibrarla para adquirir esa fase viscosa que presenta una interacción dipolar más promediada que el querógeno, pero que aun así es de importancia caracterizar para el estudio del yacimiento. También se proyecta avanzar en las técnicas de caracterización de este tipo de yacimientos, intentando combinar esta secuencia con otra que permita separar de manera más precisa las distintas componentes dentro de lo que se considera materia orgánica en estado sólido. Aplicando secuencias que manipulen los órdenes de coherencia es posible separar la señal proveniente de la matriz, y utilizando esta secuencia de manera combinada sería posible eliminar toda señal proveniente del fluido y poder estudiar en detalle las distintas fases de la roca. Esto permitiría avanzar en caracterizar los distintos grados de maduración de un yacimiento en particular, estudiando como responden todas las fases orgánicas ante las perturbaciones aplicadas durante los experimentos de RMN.

Bibliografía

- [1] Gobierno Argentino. *Fuerte crecimiento de las reservas de petróleo y gas natural — Argentina.gob.ar*. 2019.
- [2] J.G. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition - CRC Press Book*. CRC Press, 2011, pág. 934. ISBN: 1439873895.
- [3] Francesco Panattoni. “Applying Solid-state NMR Methods to the Study of Organic Shale Rocks”. Tesis doct.
- [4] C. Cao Minh et al. “2D-NMR applications in unconventional reservoirs”. En: vol. 1. 2012, págs. 87-103. ISBN: 9781622764884.
- [5] Yi Qiao Song y Ravinath Kausik. “NMR application in unconventional shale reservoirs – A new porous media research frontier”. En: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 112-113 (2019), págs. 17-33. ISSN: 00796565.
- [6] Lisandro Buljubasich Gentiletti. *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*. 2022.
- [7] Paul T. Callaghan. *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Clarendon Press, 1993, pág. 492. ISBN: 9780198539971.
- [8] J. S. Waugh, L. M. Huber y U. Haeberlen. “Approach to High-Resolution nmr in Solids”. En: *Physical Review Letters* 20 (5 1968), pág. 180.
- [9] Andreas Brinkmann. “Introduction to average Hamiltonian theory. I. Basics”. En: *Concepts in Magnetic Resonance Part A: Bridging Education and Research* 45A (6 2016). ISSN: 15525023.
- [10] Ulrich Haeberlen. *Advances in MAGNETIC RESONANCE: Selective Averaging*. 1976.
- [11] R. R. Ernst, G. Bodenhausen y A. Wokaun. *The International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 14: Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. 1987.
- [12] M. (Michael) Munowitz. *Coherence and NMR*. Wiley, 1988, pág. 289. ISBN: 0471615234.
- [13] Emilia Victoria Silletta. “Dinamica de fluidos en sistemas complejos mediante estudios de Resonancia Magnética”. Tesis doct. 2020.
- [14] Emilia V. Silletta et al. “Organic matter detection in shale reservoirs using a novel pulse sequence for T1-T2 relaxation maps at 2 MHz”. En: *Fuel* 312 (2022), pág. 122863. ISSN: 00162361.
- [15] M. A. Voda et al. “Multispin moments edited by multiple-quantum NMR: application to elastomers”. En: *Journal of Magnetic Resonance* 172 (1 2005), págs. 98-109. ISSN: 1090-7807.

- [16] Maurice Goldman. *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids (Monographs on Physics)*. Oxford University Press, 1970. ISBN: 0198512511.
- [17] Brian Davies. *Integral Transforms and Their Applications*. Vol. 41. Springer New York, 2002. ISBN: 978-1-4419-2950-1.
- [18] Ivar Fredholm. “Sur une classe d’équations fonctionnelles”. En: *Acta Mathematica* 27 (1 1903), págs. 365-390. ISSN: 00015962.
- [19] John B. Bell, A. N. Tikhonov y V. Y. Arsenin. “Solutions of ill-posed problems”. En: *Mathematics of Computation* 32 (144 1977), pág. 1320. ISSN: 00255718.
- [20] Lalitha Venkataramanan et al. “Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions”. En: *IEEE Transactions on Signal Processing* 50 (5 2002). ISSN: 1053587X.
- [21] Paul D. Teal y Craig Eccles. “Adaptive truncation of matrix decompositions and efficient estimation of NMR relaxation distributions”. En: *Inverse Problems* 31 (4 2015). ISSN: 13616420.
- [22] Emilia V. Silletta et al. “Probing numerical Laplace inversion methods for two and three-site molecular exchange between interconnected pore structures”. En: *Journal of Magnetic Resonance* 286 (2018), págs. 82-90. ISSN: 10960856.
- [23] C. M. Sánchez et al. “Perturbation Independent Decay of the Loschmidt Echo in a Many-Body System”. En: *Physical Review Letters* 124 (3 2020), pág. 030601. ISSN: 10797114.
- [24] Seyedalireza Khatibi et al. “NMR relaxometry a new approach to detect geochemical properties of organic matter in tight shales”. En: *Fuel* 235 (2019), págs. 167-177. ISSN: 0016-2361.

Los abajo firmantes, miembros del Tribunal de evaluación de tesis, damos fe que el presente ejemplar impreso se corresponde con el aprobado por este Tribunal.