

En kort innføring i NMR-logging

Jan R. Lien

Innhold

1	Kjernemagnetisk resonans	1
1.1	Grunnleggende begreper	1
1.2	NMR-teknikker	12
1.2.1	Kjemiske skift	12
1.2.2	Pulsete NMR-eksperimenter	16
1.2.3	Roterende koordinatsystem og pulsekvenser	19
1.3	Relaksasjon	26
1.4	Diffusjon	32
1.5	Pulset feltgradient	39
2	NMR-logging (NMRL)	42
2.1	Loggeredskaper	42
2.2	Måling av petrofysiske størrelser ved NMR-logging	44
2.3	NMR egenskapene til hydrokarboner	50
2.4	Differensspektrum-metoden (DSM)	54
2.5	Spektrumskift-metoden (SSM)	56
2.6	Måling av metning ved hjelp av T_2 -spektrumet	56
2.7	Beregning av T_2 -spektrumet ved hjelp av regularisering	58
2.8	Måling av vætning og metning vha. T_1 -fordelingen	61
2.9	NMR-relaksasjonsmekanismer i porøst medium: En oppsummering	64

Kapittel 1

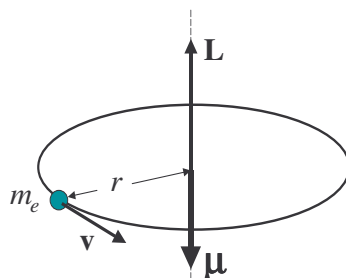
Kjernemagnetisk resonans

1.1 Grunnleggende begreper

Det magnetiske dipolmoment er en egenskap ved en strømsløyfe og defineres ved

$$\mu = I \cdot A$$

hvor I er strømstyrken og A er arealet som strømsløyfen omslutter. Et enkelt bilde av det magnetiske dipolmomentet har vi når en ladet partikkel, f.eks. et elektron går i en sirkelbane, se figur 1.1.



Figur 1.1: Det magnetiske dipolmoment μ for en en ladete partikkel i en sirkulær bane.

Det magnetiske dipolmomentet blir da

$$\mu = \left(\frac{e}{T}\right) \cdot (\pi r^2) = \left(e \frac{\omega}{2\pi}\right) \cdot (\pi r^2) = \frac{e\omega r^2}{2}$$

Der baneangulære momentet forbundet med denne sirkelbevegelsen er

$$L = |m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}| = m_e v r = m_e \omega r^2$$

Det er derfor en sammenheng mellom μ og L

$$\mu = \frac{e}{2m_e} L$$

På samme måte som det angulære moment er en vektor, vil også det magnetiske dipolmoment være en vektor

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (1.1)$$

altså har $\boldsymbol{\mu}$ og \mathbf{L} motsatt retning for et elektron.

For et atomært system vil, iflg. kvantemekanikken, det angulære moment være kvantisert slik at

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

hvor $l=0, 1, 2 \dots$ er kvantetallet for baneangulært moment. For z -komponenten har vi

$$L_z = \hbar m_z \quad (1.2)$$

hvor $m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ som kvantiserer z -komponenten av det angulære moment. Dette kalles gjerne for det magnetiske kvantetallet. Siden det angulære moment er kvantisert, antar vi nå også at det magnetiske dipolmomentet er kvantisert. Derfor skriver vi for z -komponenten av μ i ligning (1.1), idet vi setter inn for L_z fra ligning (1.2)

$$\mu_z = -\left(\frac{e\hbar}{2m_e}\right) m_z$$

Det magnetiske dipolmomentet er altså kvantisert i enheter av

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2740154 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

som kalles *Bohr-magnetonet*. Vi har da

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar} \quad (1.3)$$

hvor både $\boldsymbol{\mu}$ og \mathbf{L} er kvantisert. Elektronet har i tillegg et egenspinn \mathbf{S} hvor

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$$

med $s = \frac{1}{2}$ for et fermion (elektron eller nukleon). For z -komponenten av egenspinnet har vi

$$S_z = \hbar m_s$$

hvor $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Vi antar nå at det også er forbundet et magnetisk dipolmoment med egenspinnet \mathbf{S} , og analogt med ligning (1.3) kan skrive

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g\mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar}$$

Proporsjonalitetsfaktoren g kalles *Landés g -faktor* og skyldes den "indre" strukturen av elektronet. Den kan beregnes i relativistisk kvantemekanikk, og man finner at $g = 2$ for elektronets egenspinn.

Det totale angulære momentet er satt sammen det banenagulære momentet og egenspinnet. Det er

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Det totale magnetiske dipolmomentet kan vi da skrive

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \quad (1.4)$$

Det som her er sagt om elektronet vil også gjelde for andre fermioner, f.eks. for et proton. Forbundet med protonets *egenspinn* \mathbf{s} er det derfor et magnetisk dipolmoment

$$\boldsymbol{\mu} = g_N \mu_N \frac{\mathbf{s}}{\hbar} \quad (1.5)$$

hvor $s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ med $s = \frac{1}{2}$, g_N er en tilsvarende g -faktor for protonet og μ_N kalles *kjernemagnetonet*. Den siste er gitt ved

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0507866 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

hvor m_p er protonmassen. Kjernemagnetonet er følgelig $\frac{1}{1836}$ av Bohr-magnetonet.

Vi antar nå at sammenhengen mellom angulært moment og magnetisk dipolmoment gjelder for alle kjerner som har et totalt angulært moment J forskjellig fra null. Dette er kjerner som har et odde antall protoner og/eller

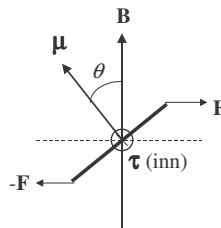
et odde antall nøytroner. Landés g -faktor vil imidlertid variere fra kjerne til kjerne. Konklusjonen er da at vi kan skrive

$$\mu_z = \frac{g\mu_N}{\hbar} J_z = \gamma J_z \quad (1.6)$$

Denne relasjonen kan oppfattes som en definisjon av g , eller av γ som kalles *det gyromagnetiske forhold*. Det vil være forskjellig for forskjellige nukleider fordi det reflekterer den indre kjernestrukturen. For hydrogen (proton) er $\gamma = 26.752 \cdot 10^7$ rad/s·T og for ^{13}C er $\gamma = 6.7283 \cdot 10^7$ rad/s·T.

Når et magnetisk dipolmoment plasseres i et magnetfelt med flukstetthet \mathbf{B} vil det føle en kraft fra feltet, jfr. strømsløyfe eller magnetnål som plasseres i et magnetfelt. Feltet utøver et kraftmoment $\boldsymbol{\tau}$ på det magnetiske dipolmomentet som er gitt ved

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} \quad (1.7)$$



Figur 1.2: Kraftmomentet som virker på et magnetisk dipolmoment som er plassert i et ytre magnetfelt.

Kraftmomentet vil altså være null, og det magnetiske dipolmomentet i likevekt eller i ro når $\boldsymbol{\mu}$ er parallell med feltet \mathbf{B} . Dersom vi anvender en ytre kraft og utfører et arbeid for å rotere $\boldsymbol{\mu}$ ut fra denne likevektsposisjonen, forandrer vi energitilstanden til det magnetiske dipolmomentet, dvs. vi øker dets potensielle energi. Det kan lett vises at denne potensielle energien U er gitt ved

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (1.8)$$

Avhengig av vinkelen θ som $\boldsymbol{\mu}$ er dreiet i forhold til feltet vil energien være

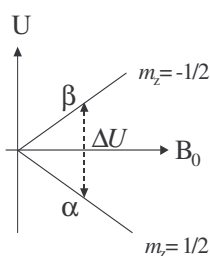
$$\begin{aligned} U &= +\mu B \text{ når } \theta = 180^\circ ; \text{ labil likevekt} \\ &= 0 \quad \text{når } \theta = 90^\circ ; \text{ maksimalt kraftmoment} \\ &= -\mu B \text{ når } \theta = 0^\circ ; \text{ stabil likevekt} \end{aligned}$$

Vi tenker oss nå at vi har et proton i et ytre, *statisk magnetfelt* \mathbf{B}_0 . Protonet som har egenspinn $\frac{1}{2}$, kan bare ha to verdier for det magnetiske kvantetallet: $m_z = \pm \frac{1}{2}$. Vi definerer z -aksen langs \mathbf{B}_0 og har da

$$U = -\mu_z B_0 = -\gamma J_z B_0 = -\gamma \hbar m_z B_0$$

Vi får derfor to forskjellige energitilstander hvor energidifferansen ΔU mellom de to tilstandene øker proporsjonalt med B_0

$$\Delta U = \gamma \hbar B_0 \quad (1.9)$$



Figur 1.3: Energitilstandene til et proton i et ytre magnetisk felt.

For å få en overgang fra den lavere tilstanden, som kalles α -tilstanden, til den høyere tilstanden, β -tilstanden, må protonet tilføres et energikvantum i form av et foton med en energi som i følge Plancks lov er gitt ved

$$hf = \gamma \hbar B_0 \quad (1.10)$$

som gir for fotonets frekvens

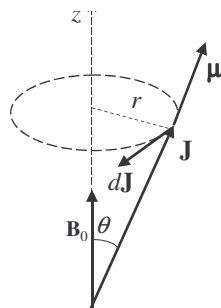
$$f = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 = 4.2577 \times 10^7 \cdot B_0 \quad [\text{Hz}] \quad (1.11)$$

For et felt på 1 Tesla er denne frekvensen da 42.577 MHz.

For en kjerne med et angulært moment \mathbf{J} som befinner seg i et ytre, statisk magnetfelt \mathbf{B}_0 gjelder fortsatt spinnsatsen fra klassisk mekanikk

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0$$

Det innebærer at $d\mathbf{J}$ er vinkelrett på $\boldsymbol{\mu}$ og iflg. ligning (1.6) dermed også på \mathbf{J} selv. Følgelig må spissen av \mathbf{J} -vektoren rotere om \mathbf{B}_0 slik figur 1.4 viser. Denne bevegelsen kalles *Larmor-presesjon*.



Figur 1.4: Angulærmomentvektoren \mathbf{J} preseserer omkring det statiske magnetfeltet \mathbf{B}_0 .

Vi vil finne vinkelhastigheten som vektoren \mathbf{J} roterer med. Farten til \mathbf{J} i sirkelbanen med radius $r = J \sin \theta$ er

$$\frac{dJ}{dt} = \omega_L r = \omega_L J \sin \theta$$

som innsatt i spinnsatsen gir

$$\mu B_0 \sin \theta = \frac{dJ}{dt} = \omega_L J \sin \theta = \omega_L \frac{\mu}{\gamma} \sin \theta$$

hvor vi også har benyttet oss av relasjonen (1.6). Dermed har vi

$$\omega_L = \gamma B_0$$

eller for Larmor-frekvensen

$$f_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (1.12)$$

Sammenligning med ligning (1.11) viser nå at

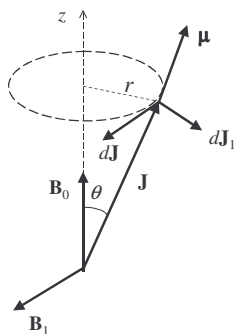
$$f_L = f$$

Frekvensen til det energikvantet som skal til for å eksitere det magnetiske dipolmomentet fra den lavere α -tilstanden til den energetisk høyere β -tilstanden, er altså lik Larmor-frekvensen som protonet har i presesjonen om det statiske feltet.

Hvordan kan vi i praksis få denne overgangen i stand? Vi må altså ha et foton med denne rette frekvensen. Semi-klassisk kan vi tenke oss dette skjer ved at vi innfører et nytt magnetfelt \mathbf{B}_1 som er vinkelrett på både \mathbf{J} og \mathbf{B}_0 . For at dette skal oppfylles må \mathbf{B}_1 rotere om \mathbf{B}_0 med Larmor-frekvensen. Dette feltet vil da påvirke \mathbf{J} 's bevegelse og i følge spinsatsen utsettes dipolmomentet for et nytt kraftmoment

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_1 = \frac{d\mathbf{J}_1}{dt}$$

hvor $d\mathbf{J}_1$ er forandringen i \mathbf{J} som skyldes feltet \mathbf{B}_1 , og $d\mathbf{J}_1$ står vinkelrett på både $\boldsymbol{\mu}$ og \mathbf{B}_1 slik figur 1.5 viser.



Figur 1.5: Effekten av det roterende feltet B_1 er å tippe det angulære moment vekk fra B_0 .

Resultatet er at \mathbf{J} tippes kontinuerlig over i motsatt retning, altså over i β -tilstanden som er kjennetegnet ved at \mathbf{J} er rettet motsatt \mathbf{B}_0 . Det hurtig roterende B_1 -feltet er høyfrekvent og kalles gjerne et *RF-felt* (radio frequency).

I en samling av kjerner som befinner seg i et feltfritt rom, vil være μ være jevnt orientert i alle retninger. Når vi legger på feltet B_0 vil prøven bli magnetisert, og for hydrogen oppstår det altså to mulige energitilstander. Noen av kjernene er i α -tilstanden og noen færre er i β -tilstanden. Forskjellen på populasjonstallene kan vi finne ved hjelp av Boltzmann-statistikk

$$n_\alpha \propto \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right) \quad \text{og} \quad n_\beta \propto \exp\left(-\frac{E_\beta}{kT}\right)$$

som er antallet i de to energitilstandene E_α og E_β . T er temperaturen og k er Boltzmanns konstant. Forholdet mellom populasjonene blir

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp[-(E_\beta - E_\alpha)/kT] = \exp[-\Delta E/kT] \simeq 1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{kT}$$

hvor $\Delta E = \Delta U = \gamma\hbar B_0$. Vi har dessuten $\Delta n_0 = n_\alpha - n_\beta$ og $N = n_\alpha + n_\beta$. Av dette finner vi lett

$$\Delta n_0 \simeq N \frac{\Delta E}{2kT} = N \frac{\gamma\hbar B_0}{2kT} \ll N \quad (1.13)$$

Forskjellen på antall kjerner i den øvre og nedre energitilstand er altså liten ($\Delta n_0/N = 10^{-6}$) ved typiske temperaturer og feltstyrker.

Prøven som helhet får også en *magnetisering*. Dette er en makroskopisk egenskap og er definert som vektorsummen av de individuelle magnetiske dipolmomentene

$$\mathbf{M}_0 = \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \quad (1.14)$$

For hydrogen kan z -komponenten μ_z bare ha 2 verdier i forhold til feltretningen slik at vi ved hjelp av ligning (1.13) får

$$M_z = \mu_{z\alpha} n_\alpha + \mu_{z\beta} n_\beta = (n_\alpha - n_\beta) \mu_{z\alpha} = \frac{1}{2} \Delta n_0 \hbar \gamma = \frac{1}{4} N (\hbar \gamma)^2 \frac{B_0}{kT} \quad (1.15)$$

Magnetiseringen av prøven er altså proporsjonal med det statiske feltet.

Av spinsatsen og ligning (1.6) har vi

$$\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 = \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}$$

Hvis vi summerer på begge sider over alle kjernene, får vi

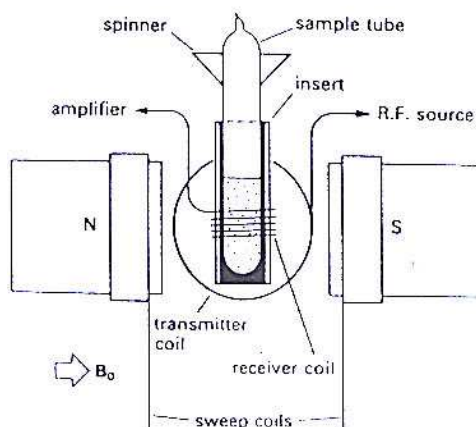
$$\sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{B}_0 = \frac{1}{\gamma} \sum_i^N \frac{d\boldsymbol{\mu}_i}{dt}$$

Ved å benytte ligning (1.14) får vi da

$$\mathbf{M}_0 \times \mathbf{B}_0 = \frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}_0}{dt} \quad (1.16)$$

Det betyr at \mathbf{M}_0 precesserer om det statiske feltet \mathbf{B}_0 på samme måte som de individuelle magnetiske dipolmomentene, slik vi så i figur 1.4. I *tidsmiddel* ligger imidlertid \mathbf{M}_0 langs z -aksen.

Prinsippet for et NMR-instrument er vist i figur 1.6. Det statiske feltet B_0 skapes av en kraftig elektromagnet. I moderne instrumenter er dette laget av en supraleidende magnet som kjøles med flytende helium. På denne måten kan man oppnå felt opp mot 20 Tesla. Prøven vi ønsker å undersøke føres inn i dette feltet (sample tube).



Figur 1.6: Prinsippskisse for et NMR-instrument.

De to andre hovedkomponentene er to spoler hvor spoleaksene er orientert normalt på det statiske feltet. Den ene spolen, (transmitter coil), genererer det høyfrekvente RF-feltet. B_1 må "tunes" slik at det er lik Larmor-frekvensen for et proton i B_0 -feltet. Resonansbetingelsen er da oppfylt og

protoner kan eksiteres fra den lavere til den høyere energitilstanden ved absorpsjon av fotoner fra RF-feltet. Protonene vil imidlertid falle tilbake til den lavere energitilstanden (α -tilstanden) og i denne prosessen sendes det igjen ut et foton. Dette kan detekteres i mottakerspolen (receiver coil) hvor vi får induisert en svak puls som så forsterkes kraftig og behandles av påfølgende elektronikk. På mange instrumenter brukes samme spole både til å generere RF-pulsen og til å detektere signalet.

Vi så foran at RF-feltet må ha en frekvens som er lik Larmour-frekvensen til protonet i det statiske feltet, se ligning (1.12). Resonansbetingelsen er altså

$$f_{RF} = f_{res} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (1.17)$$

Denne kan oppnåes enten ved å variere B_0 eller ved å variere RF-frekvensen. Vanligvis holdes hovedfeltet B_0 konstant, og man sweeper gjennom resonansen med et svakt tilleggsfelt.

Energien per tidsenhet (effekten) R som prøven sender ut og som observeres i NMR-instrumentets mottakerspole, må antas å avhenge av tre faktorer

- Overgangssannsynligheten mellom de to tilstandene $P = \langle \alpha | \hat{T} | \beta \rangle$, hvor \hat{T} er den kvantemekaniske operator for overgangen
- Populasjonsdifferansen Δn_0
- Energidifferansen ΔE mellom de to energitilstandene

Vi vil derfor kunne skrive

$$R \propto P \cdot \Delta E \cdot \Delta n_0 \quad (1.18)$$

En full kvantemekanisk beskrivelse av overgangssannsynligheten viser at

$$P \propto \gamma^2 B_1^2 g(f) \quad (1.19)$$

hvor $g(f)$ er en signalformfaktor (Lorentz-form) som tar hensyn til at spektrallinjene ikke er helt skarpe, men at det er en viss sannsynlighet for overgang for frekvenser som avviker litt fra resonansfrekvensen. Ved å benytte dette sammen med ligningene (1.9) og (1.13) kan vi skrive

$$R = a\gamma^4 N B_0^2 B_1^2 g(f) / T$$

hvor a er en proporsjonalitetsfaktor som bl.a. avhenger av instrumentets utforming, N er igjen antall kjerner i prøven og T er temperaturen. Instrumentet detekterer ikke R direkte, men et signal induseres i mottakerspolen. Med den orientering av mottakerspolen som vi har i figur 1.6, vil signalet være proporsjonalt med dM_y/dt som kan vises å være lik R/B_1 . Derfor vil signalstyrken S være gitt ved

$$S = \frac{R}{B_1} = a\gamma^4 NB_0^2 B_1 g(f)/T \quad (1.20)$$

Vi ser av ligning (1.20) at følgende forhold er viktig for å få et sterkt NMR-signal:

- Siden signalet er proporsjonalt med N er det viktig at prøven er så anrikt i den aktuelle isotop som mulig. Vi ser samtidig at signalstyrken kan benyttes til kvanitative analyser.
- Den sterke avhengigheten av det gyromagnetiske forholdet γ innebærer at nukleider med høy resonansfrekvens gir vesentlig sterkere NMR-signal. De største verdiene for γ og dermed den høyeste resonansfrekvensen for et gitt felt, har isotopene ^1H , ^3H og ^{19}F , se tabell 1.1.
- Signalet er proporsjonalt med B_0^2 , hvilket innebærer at det er ønskelig å arbeide med sterke magnetfelt. Derfor er bruken supraledeende magneter helt avgjørende for NMR-instrumentene.
- Signalet er omvendt proporsjonalt med temperaturen T slik at det er ønskelig å arbeide med så lave temperaturer som mulig. Dette kan imidlertid begrense seg på grunn av løsligheten av prøvene etc.

Tabell 1

En del egenskaper for isotoper som er viktige i NMR spektroskopi

Isotop	Spinn J	Forekomst (%)	$\gamma[10^7 \text{rad/T}\cdot\text{s}]$	$f_{res}[\text{MHz}]^*$
^1H	1/2	99.985	26.7519	100.00
^2H	1	0.015	4.1066	15.351
^3H	1/2	-	28.5350	106.664
^6Li	1	7.42	3.9371	14.716
^{12}C	0	98.9	-	-
^{13}C	1/2	1.108	6.7283	25.144
^{14}N	1	99.63	1.9338	7.224
^{16}O	0	99.96	-	-
^{17}O	5/2	0.037	-3.628	13.557
^{19}F	1/2	100	25.182	94.077
^{29}Si	1/2	4.70	-5.319	19.865
^{31}P	1/2	100	10.839	40.481

* Frekvensen for ^1H er satt til 100.00 MHz svarende til $B_0=2.3488 \text{ T}$

1.2 NMR-teknikker

1.2.1 Kjemiske skift

Når en prøve plasseres i det statiske magnetfeltet i et NMR instrument, vil prøven selv perturbere det ytre feltet. Dette skyldes at prøven blir magnetisert og modifiserer det ytre feltet. Dette skjer for det første gjennom en *makroskopisk* effekt hvor magnetiseringen er proporsjonal med feltet

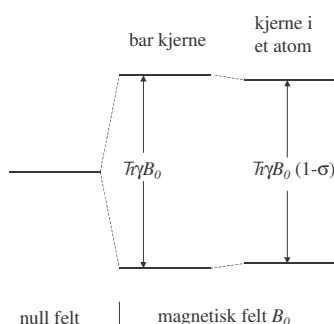
$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{B}_0$$

hvor χ er den magnetiske susceptibiliteten. Denne er negativ for *diamagnetiske* materialer, slik at feltet dermed blir svekket. For *paramagnetiske* materialer derimot er χ positiv og det ytre feltet blir øket. Disse effektene kan forskyve resonansfrekvensen noe, men har liten betydning for NMR som verktøy for kjemisk analyse. Derimot er det også en *mikroskopisk* eller lokal effekt av det ytre feltet. Det skyldes at elektronene i sine baner påvirkes av feltet, og resultatet av dette er at de elektroniske magnetiske dipolmoment som skyldes elektronorbitalene, preseserer rundt feltlinjene på samme måte som vi tidligere har beskrevet for kjernemagnetiske dipolmoment. Dette fører igjen til en påvirkning av feltet som kjernene føler. Dette bidraget til det magnetiske feltet som skyldes de induserte dipolmomenter, vil i overstemmelse med Lenz lov, ha en tendens til å svekke det ytre feltet. Vi får derfor

en nettoeffekt som kalles *elektronisk skjerming*. Den såkalte dimensjonsløse skjermingsfaktoren σ er proporsjonal med det ytre feltet. Dermed blir det feltet kjernene erfarer

$$B = (1 - \sigma)B_0 \quad (1.21)$$

Effekten av den elektroniske skjermingen på energitilstandene for en hydrogenkjerne i et ytre felt er illustrert i figur 1.7. Skjermingsfaktoren er



Figur 1.7: Energinivåene i en spinn 1/2 kjerne som følge av elektronisk skjerming av et ytre felt B_0 .

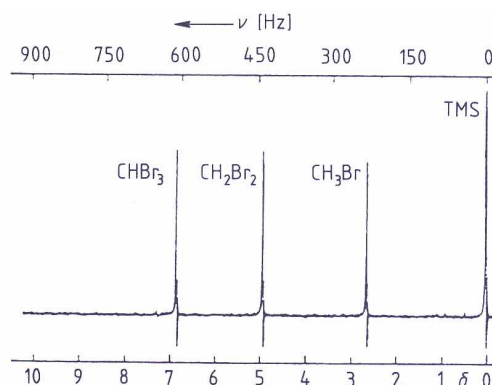
vanligvis meget liten, av størrelsesorden $10^{-5} - 10^{-4}$. Men den er stor nok til å skifte resonansfrekvensen som nå blir

$$f_{res} = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0 \quad (1.22)$$

Skjermingseffekten er svært følsom for de omgivelser kjernen befinner seg i, dvs. hvordan atomet er plassert i molekylet. Skjermingskonstanten vil i prinsippet kunne beregnes ut fra kjennskap til elektronfordelingen i et molekyl, men en slik analyse vil for de fleste molekyler være svært komplisert. Det skift av resonansfrekvens som vi på denne måte får, er grunnlaget for studiet av *kjemiske skift*, som gjør NMR så interessant for kjemikere. Dette er et svært forskningsfelt som vi imidlertid bare såvidt skal berøre her.

De enkleste og tidligste former for NMR-instrumenter benyttet den såkalte "continuous wave"-metoden (CW). I disse ble enten frekvensen f på RF-feltet holdt konstant mens magnetfeltet B_0 ble sveipt gjennom et visst område ved hjelp av såkalte "sweep coils", eller B_0 ble holdt konstant mens

frekvensen f ble variert. Den første metoden kalles *felt sveip* og den andre kalles *frekvens sveip*. Signalet som mottakerspolen i figur 1.6 registrerer, blir plottet eller vist på et oscilloskop som funksjon av feltet eller frekvensen. Når resonansbetingelsen (1.17) er oppfylt for en isotop i prøven, vil dette framstå som en topp i felt- eller frekvensspektrumet. Det hele gjentas kontinuerlig og spektrumet bygges opp. Som nevnt overfor vil like kjerner, f.eks. ^1H , som har forskjellige kjemiske omgivelser, ha forskjellige kjemiske skift, og dermed vil vi kunne se flere topper i spektrumet dersom oppløsningen er god nok. Et eksempel på et enkelt spektrum er vist i figur 1.8. Vi ser her hvordan resonansfrekvensen for ^1H skifter avhengig av hvor mange bromatomer som er tilstede i molekylet. Den høyeste resonansfrekvensen har vi for bromoform (CHBr_3). I følge ligning (1.22) må da dette svare til den minste skjermingsfaktoren σ .



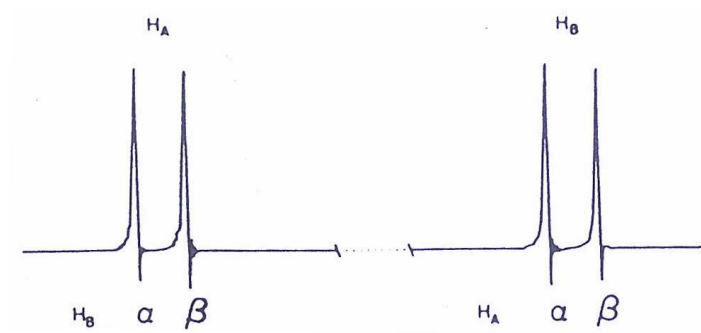
Figur 1.8: 90 MHz NMR spektrum for en blanding av CHBr_3 , CH_2Br_2 og CH_3Br .

Et annet eksempel på kjemisk skift ser vi i figur 1.9 som viser spektrumet fra dicloracetaldehyd, CHCl_2CHO . Dette molekylet forventes da å ha to topper svarende til forskjellig elektronisk skjerming for hvert av de to hydrogenatomene. I virkeligheten ser vi 4 topper fordelt på to grupper. Dette skyldes at feltet som kjerne H_A føler er satt sammen på følgende måte

$$B_A = (1 - \sigma)B_0 + \Delta B_B$$

Det første leddet skyldes det ytre feltet inklusiv den elektroniske skjermingen. Det andre leddet, ΔB_B , er innflytelsen av den andre kjernen, H_B , i molekylet. Siden denne kan ha sitt magnetiske dipolmoment orientert i

to forskjellige retninger i forhold til det ytre feltet, α - og β -tilstanden, vil bidraget ΔB_B ha to forskjellige verdier med like stor sannsynlighet (innen en faktor på ca. $1:10^5$). Helt tilsvarende vil kjerne H_B føle to forskjellige effekter av dipolmomentet fra H_A .



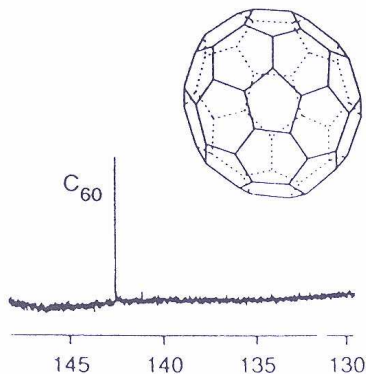
Figur 1.9: 60 MHz hydrogen spektrum fra dicloroacetaldehyd.

Resultatet er resonansen vil skje ved to litt forskjellige frekvenser, og hver av toppene svarende til de to hydrogenatomene i molekylet splittes opp i to like intense topper. Denne effekten kalles *spinn-spinn kopling*. Dersom resonansen skyldes en kjerne med spinn I , vil vi få en oppsplitting i $2I + 1$ topper svarende til antall magnetiske undertilstander med forskjellig m_z . Størrelsen på splittingen defineres gjennom en splittingkonstant J_{AB} , og energiskiftet som skyldes spinn-spinn koplingen er

$$\Delta E = J_{AB}m_A m_B$$

Dette skiftet er ikke avhengig av styrken på det magnetiske feltet B_0 i motsetning til det kjemiske skiftet som splitter de to dublettene i figur 1.9. I NMR-spektroskopi kan man måle splittingkonstanter direkte fra NMR-spektrene.

Et annet interessant spektrum for det meget spesielle C_{60} -molekylet er vist i figur 1.10. Her er det ^{13}C -isotopen som gir NMR-signalet. Den meget sterke enkle toppen i dette spektrumet viser at molekylet har en utpreget symmetrisk fotball-formet struktur, hvor alle de 60 karbonatomene befinner seg i identiske omgivelser med samme skjerming.



Figur 1.10: ^{13}C spektrumet for C_{60} .

1.2.2 Pulsete NMR-eksperimenter

Oppløsningen til moderne supraledeende NMR-instrumenter er meget bra. Vi har sett at det kjemiske skift øker proporsjonalt med feltstyrken. Derimot er NMR-signalet i utgangspunktet svakt. Vi så f.eks. i ligning (1.18) at intensiteten i signalet avhenger av energien i overgangen som er liten sammenlignet med andre spektroskopiske metoder. Spesielt akutt blir problemet om man ønsker å arbeide med isotoper som har lavt gyromagnetisk forhold og lav isotopisk forekomst, f.eks. ^{13}C og ^{15}N . Ved CW-metoden kan man løse dette ved å gjenta sekvensen hvor man sveiper frekvensen (eller feltet) gjennom det aktuelle området mange ganger og adderer spektrene. Signalene vil adderes koherent mens støyen, som er tilfeldig, vil adderes som kvadratroten av antall spektre som akkumuleres. Dermed vil også signal-til-støy forholdet (S/N) forbedres med kvadratroten av antall spektre, dvs. å addere 100 spektre øker S/N med en faktor 10. I prinsippet kan man addere tusenvis av spektre på denne måten. Problemet er imidlertid at det i et konvensjonelt CW-spektrometer tar svært lang tid, gjerne 100-500 s, å sveipe gjennom det aktuelle frekvensområdet én gang. Et eksperiment med liten følsomhet vil derfor ta svært lang tid, og mesteparten av tiden går med til å registrere basislinjestøy. Løsningen ligger i å kunne registrere flere frekvenser samtidig. Det er dette som gjøres ved hjelp av *pulset NMR* teknikk.

Ved denne metoden slår man på RF-feltet med en bestemt frekvens f i et kort tidsintervall τ_p . Dette gir en firkantpuls som ikke bare inneholder én

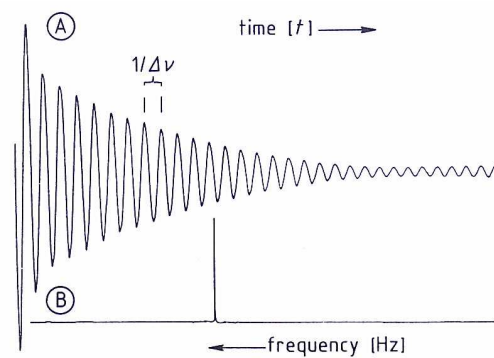
frekvens, men et helt bånd av frekvenser omkring f . Dette frekvensspektrumet finner vi ved Fourier-analyse av firkantpulsens. Bredden på frekvensbåndet blir

$$\Delta f = f \pm \frac{1}{\tau_p}$$

Ved å gjøre τ_p liten nok, vanligvis i størrelsesorden $10 \mu\text{s}$, vil vi kunne eksiterte alle kjernene samtidig i en puls. Pulsene kan også gjentaes og spektrene akkumuleres slik som nevnt over for CW. Det er imidlertid en viktig forskjell i CW-metoden og pulsmetoden i måten dataene hentes ut på. I CW-eksperimentet registrerer vi intensiteten i spektrumet som funksjon av frekvens, mens vi i pulset NMR registrerer intensiteten som funksjon av tid etter at pulsen er slått av. Denne kurven kalles "free induction decay" (FID). Dersom prøven bare inneholder én enkelt resonans, og RF-frekvensen f tilfeldigvis faller nøyaktig på denne frekvensen, vil pulsen plukke opp denne resonansen, og vi får en magnetisering \mathbf{M} i prøven. Denne magnetiseringens komponent i y -planet registreres og forsterkes (mottakerspolen er orientert slik at bare M_y induserer signal). Etter at pulsen er slått av vil denne magnetiseringen henfalle i den termiske fordelingen av spinn-tilstandene etterhvert gjenopprettes. I dette ideelle tilfellet vil decay-kurven for M_y følge en enkel eksponensialkurve. Dette kalles relaksasjon, og vi skal beskrive dette fenomenet mer utførlig senere. I praksis vil RF-generatorens frekvens som oftest ikke være nøyaktig lik resonansfrekvensen selv om spektrumet bare har én linje. I stedet vil FID-kurven bli slik som vist i figur 1.11. Vi får en sinus-kurve som er modulert av en eksponensiell omhylningskurve. Avstanden mellom toppene er $1/\Delta f$ hvor Δf er differansen mellom resonansfrekvensen og RF-generatorens frekvens. Også i dette tilfellet inneholder imidlertid frekvensspektrumet bare én linje, slik som vist i nedre del av figuren, fordi de tre protonene i metylgruppen i CH_3I er ekvivalente.

Dersom prøven inneholder kjerner med forskjellige resonansfrekvenser, og kanskje også inneholder multiplerter som følge av spinn-spinn koplinger, svarende til at frekvensspektrumet inneholder flere linjer, vil FID-kurven bli betydelig mer komplisert. Et slikt eksempel ser vi i figur 1.12. Dette er metanol, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$.

Vi ser her på resonansen til ^{13}C , men i frekvensspektrumet er det 4 topper svarende til at ^{13}C -kjernen kan koples til de tre protonene i metylgruppen. Selvom FID-kurvene altså vanligvis blir svært kompliserte, er det er imidlertid viktig å være klar over at den fremdeles inneholder all informasjon om frekvensspektrumet. Måten denne informasjonen hentes fram på er ved hjelp av en *Fourier-transformasjon*. Dersom $f(t)$ er kurven i tidsdomenet



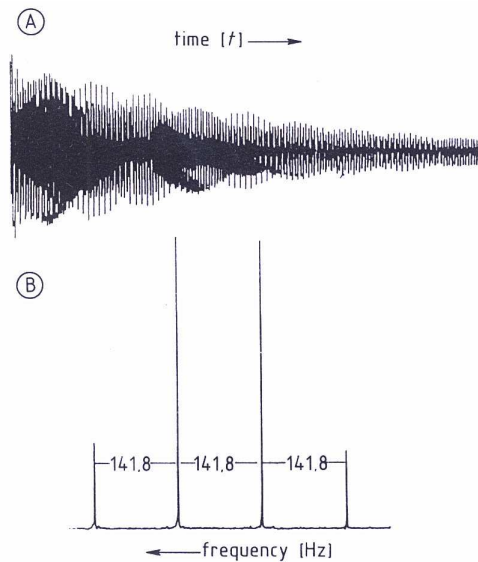
Figur 1.11: Et 90 MHz spektrum fra metyljodid (CH_3I) med en spektralbredde på 1200 Hz. I del A ser vi tidsspektrumet (FID) mens vi i B ser frekvensspektrumet som fåes ved en Fouriertransformasjon av tidsspektrumet.

(FID-kurven), kan vi finne frekvensspektrumet av

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (1.23)$$

hvor $\omega = 2\pi f$. Transformasjonen gir en kompleks funksjon $F(\omega)$. Både den reelle delen og den imaginære delen representerer frekvensspektrumet. De er imidlertid faseforskjøvet 90° i forhold til hverandre. I den reelle delen framstår toppene i såkalt absorpsjonsmodus, mens imaginærdelen gir toppene i dispersjonsmodus, se figur 1.13. Det er vanligst i NMR-spektroskopi og vise frekvensspektrumet i absorpsjonsmodus. På denne måten mister man egentlig halvparten av informasjonen i spektrumet. Det er imidlertid mulig å utføre en matematisk manipulasjon som kalles fasekorreksjon, slik at dispersjonskomponenten fjernes og hele signalet blir av absorpsjonsform.

Som nevnt foran ligger styrken i pulset NMR med påfølgende Fouriertransformasjon i det forhold at en kort puls inneholder et bånd av frekvenser som blir scannet samtidig. Tiden for hver puls er kort, og den tiden som deretter brukes for å samle opp data, dvs. registrering av FID-kurven, er avhengig av bredden på spektrumet og mengden data som skal samles opp i computeren. Likevel vil ett scan bare ta av størrelsesorden 1 s. For å forbedre statistikken og bedre signal-til-støy forholdet (S/N), foretaes vanligvis mange scan, og de individuelle FID-ene adderes sammen i computeren.



Figur 1.12: 22.63 MHz NMR spektrum fra metanol, $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ løst i D_2O . I del A ser vi tidsspektrumet (FID) mens vi i B ser frekvensspektrumet som fåes ved en Fouriertransformasjon av tidsspektrumet.

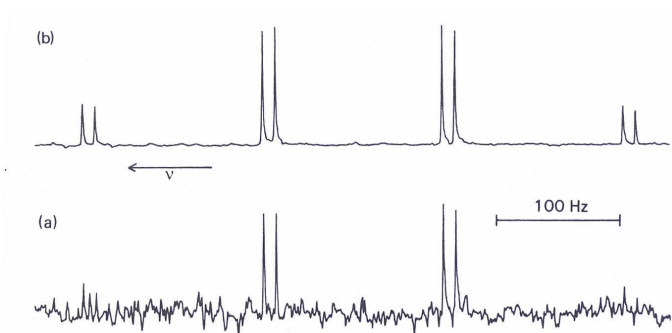
Tilslutt Fouriertransformeres summen for å få frekvensspektrumet. Dersom mange scan benyttes, kan hele eksperimentet ta lang tid, gjerne flere timer, og det er derfor viktig at det statiske feltet er stabilt. En drift i feltet vil føre til at linjene i spektrumet blir bredere og S/N dårligere. NMR-instrumentene har derfor et eget feltstabiliseringssystem. Alle frekvenser som brukes må også være stabile, og det skjer ved at frekvensene er låst mot en spesiell masteroscillator. Effekten på S/N av å foreta mange scan kan ses i figur 1.14 hvor ^{13}C -spektrumet for tri-metylfosfitt ved 25 MHz er vist både for 1 scan og 50 scan. S/N-forholdet forbedres med en faktor $\sqrt{50} \simeq 7$.

1.2.3 Roterende koordinatsystem og pulssekvenser

Bredden på RF-pulsen i pulset NMR er av stor betydning for NMR-eksperimentet og analysen av de påfølgende data. Vi har sett i avsnitt 1.1. at når en prøve plasseres i det statiske feltet B_0 , oppstår det forskjellige magnetiske energitilstander som kjernenes magnetiske dipolmomenter kan innta. Vi har



Figur 1.13: A: Spektrallinje i absorpsjonsform. B: Spektrallinje i dispersjonsform.



Figur 1.14: 25 MHz ^{13}C -spektrum for tri-metylfosfitt ved henholdsvis a) 1 scan og b) 50 scan.

en viss asymmetri i befolkningen av tilstandene slik at prøven totalt får en termisk likevektsmagnetisering \mathbf{M}_0 , se ligning (1.14). I tidsmiddel ligger magnetiseringen langs \mathbf{B}_0 , og vi velger denne retningen som z -aksen i et laboratoriesystem. Vi så videre i avsnitt 1.1 at B_1 -feltet er i stand til å eksitere magnetiske dipolmomenter fra en lavere til en høyere tilstand, med den følge at magnetiseringen \mathbf{M} kan forandres både i størrelse og retning. Vi skal nå se på hvordan B_1 , i form av en kort RF-puls, påvirker \mathbf{M} .

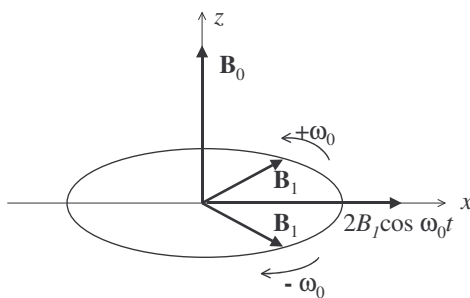
Dersom vi beskriver bevegelsen av \mathbf{M} i et stasjonært system, laboratoriesystemet, kan beskrivelsen av \mathbf{M} bli ganske komplisert under påvirkning av begge feltene \mathbf{B}_0 og \mathbf{B}_1 . Transmitterspolen i NMR instrumentet gir et oscillerende B_1 -felt i x -retningen som vi kan betegne $2B_1 \cos \omega_0 t$, hvor

$\omega_0 = \gamma B_0$ er Larmorfrekvensen, se ligning (1.12). Vi kan da skrive

$$2B_1 \mathbf{i} \cos \omega_0 t = B_1 \mathbf{i} \cos \omega_0 t + B_1 \mathbf{j} \sin \omega_0 t \\ + B_1 \mathbf{i} \cos(-\omega_0 t) + B_1 \mathbf{j} \sin(-\omega_0 t)$$

Dette svarer til en dekomponering av det lineært polariserte feltet i 2 sirkulært polariserte felt som roterer i motsatt retning med vinkelfrekvenser henholdsvis ω_0 og $-\omega_0$, se figur 1.15. De to feltene kan behandles separat, men den vektoren som roterer med vinkelfrekvens $+\omega_0$ kan neglisjeres fordi den roterer *mot* Larmorpresesjonen og er ikke i stand til å forårsake de overgangene mellom de magnetiske kvantetilstandene som vi ønsker. Følgelig kan det effektive RF-feltet beskrives som et roterende felt

$$\mathbf{B}_{rot} = B_1 \mathbf{i} \cos(-\omega_0 t) + B_1 \mathbf{j} \sin(-\omega_0 t) = B_1 \mathbf{i} \cos \omega_0 t - B_1 \mathbf{j} \sin \omega_0 t$$



Figur 1.15: Figuren viser hvordan et lineært polarisert felt kan dekomponeres i to sirkulært polariserte felt som roterer hver sin vei.

Det totale feltet i laboratoriesystemet kan nå skrives

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_{rot} + \mathbf{B}_0 = B_1 \mathbf{i} \cos \omega_0 t - B_1 \mathbf{j} \sin \omega_0 t + B_0 \mathbf{k} \quad (1.24)$$

Bevegelsesligningen for magnetiseringen \mathbf{M} er, jfr. ligning (1.16)

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (1.25)$$

Ved å sette inn feltet fra ligning (1.24) og regne ut vektorproduktet, finner vi straks

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma [M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega_0 t] \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [M_z B_1 \cos \omega_0 t - M_x B_0] \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma [-M_x B_1 \sin \omega_0 t - M_y B_1 \cos \omega_0 t]\end{aligned}$$

Dette er et sett komplette differensialligninger for komponentene til \mathbf{M} . Vi vil imidlertid kunne se ved direkte innsetning at en løsning er

$$M_x = M_0 \sin \omega_1 t \sin \omega_0 t \quad (1.26)$$

$$M_y = M_0 \sin \omega_1 t \cos \omega_0 t \quad (1.27)$$

$$M_z = M_0 \cos \omega_1 t \quad (1.28)$$

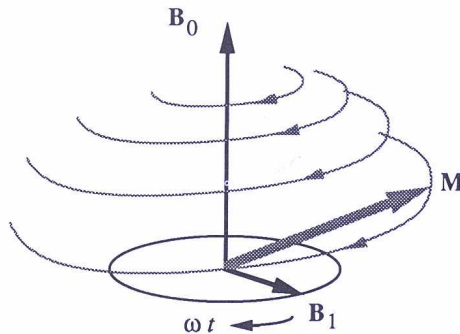
Løsningen forutsetter at

$$\omega_1 = \gamma B_1 \quad (1.29)$$

Det fysiske implikasjonen av ligningene (1.26) - (1.28) er en bevegelse som samtidig er en presesjon av \mathbf{M} om z -aksen med en vinkelfrekvens ω_0 , og en presesjon om \mathbf{B}_1 med vinkelfrekvens ω_1 slik som illustrert i figur 1.16. Lar vi $t = 0$ være tidspunktet da RF-pulsen starter, ser vi at magnetiseringen \mathbf{M} da ligger langs z -aksen og har verdien M_0 , men at den deretter tippes over mot xy -planet med en vinkelhastighet ω_1 . Denne fysiske løsningen er å vente dersom $B_1 \ll B_0$. Vi har nemlig tidligere, i figur 1.5, sett hvordan et magnetfelt får det magnetiske dipolmoment til å presesere omkring feltretningen. I det foreliggende tilfelle har vi altså to uavhengige presesjonsbevegelser samtidig og som står normalt på hverandre.

RF-feltet er altså mye svakere enn B_0 . Typisk er B_1 bare noen få 10^{-4} T. Derfor er $f_1 = \omega_1/2\pi$ i området 10^4 Hz som er mange størrelseordener mindre enn Lamorfrekvensen (og RF-frekvensen) som er i MHz området. Den tippingen av \mathbf{M} som foregår med vinkelfrekvens ω_1 er altså svært langsom sammenlignet med \mathbf{M} 's presesjon om \mathbf{B}_0 .

Bevegelsen av \mathbf{M} blir enklere å beskrive i et roterende koordinatsystem (x', y', z') som roterer med en vinkelhastighet ω_0 - svarende til RF-frekvensen. I dette systemet ligger \mathbf{B}_1 fast langs x' -aksen, se figur 1.17. Siden vi bare ser effekten av \mathbf{B}_1 i det roterende systemet, kan vi oppfatte det som om det statiske feltet ikke er tilstede i dette systemet. Så lenge



Figur 1.16: Bevegelsen av magnetiseringsvektoren \mathbf{M} i laboratoriesystemet under påvirkning av et statisk felt \mathbf{B}_0 og et roterende transversalt felt \mathbf{B}_1 .

RF-frekvensen ω er lik resonansfrekvensen ω_0 foregår det kun en presesjon om \mathbf{B}_1 dvs. x' -aksen. Anderledes bli det dersom $\omega \neq \omega_0$. Da vil \mathbf{M} ikke bare bevege seg i $y'z'$ -planet slik som antydnet på figur 1.17, men i stedet ha en mer generell bevegelse i det roterende systemet. Den roterer i forhold til dette med en vinkelhastighet $\omega_0 - \omega$. Vi kan oppfatte dette som om det skulle være et resterende statisk felt langs z -aksen i det roterende systemet gitt ved

$$B' = B_0 - \frac{\omega}{\gamma} = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma} = \frac{\Delta\omega}{\gamma}$$

$\Delta\omega$ kalles gjerne "offset"-frekvensen. Det effektive feltet i det roterende koordinatsystemet blir

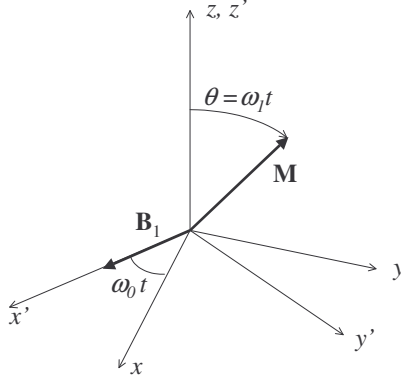
$$\mathbf{B}_{eff} = \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right)\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$$

En annen måte å forstå det effektive feltet på er å ta utgangspunkt i en relasjon fra mekanikken som forbinder den tidsderiverte av en vektor i et fast og et roterende koordinatsystem. I følge denne har vi

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)' + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} \quad (1.30)$$

hvor RF-vinkelfrekvensen er

$$\boldsymbol{\omega} = -\omega\mathbf{k}$$



Figur 1.17: Koordinatsystemet (x', y', z') roterer i forhold til laboratoriesystemet med vinkelhastighet ω_0 . I det roterende systemet ligger B_1 fast og magnetiseringsvektoren M tippes om B_1 .

Ved å benytte ligning (1.25) får vi

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)' + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} = \gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0)$$

Av dette finner vi

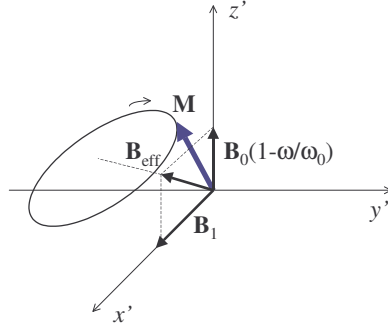
$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)' = \gamma \mathbf{M} \times \left[\mathbf{B}_1 + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} \right]$$

Vi ser at bevegelsen av \mathbf{M} observert i det roterende systemet kan forklares ut fra et effektivt felt gitt ved

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{eff} &= \mathbf{B}_1 + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} = \mathbf{B}_1 + \left(1 - \frac{\omega}{\gamma B_0} \right) B_0 \mathbf{k} \\ &= \mathbf{B}_1 + \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right) \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (1.31)$$

Magnetiseringsvektoren \mathbf{M} vil presesere om dette feltet slik som vist i figur 1.18. Det bør her presiseres at vi ser bort fra eventuell relaksasjon eller ser på en situasjon før relaksasjonen har startet. Relaksasjonsbegrepet blir forøvrig behandlet i avsnitt 1.3.

Vi ser i figur 1.17 at B_1 -feltet tipper magnetiseringsvektoren \mathbf{M} i $y'z'$ -planet, dvs. roterer den om x' -aksen med en vinkelhastighet $\omega_1 = \gamma B_1$.



Figur 1.18: Presesjon av magnetiseringsvektoren \mathbf{M} sett fra det roterende system når RF-frekvensen er utenfor resonans. Presesjonen er omkring det effektive feltet \mathbf{B}_{eff} .

Dersom B_1 har form av en puls, slik som diskutert foran, vil den tiden pulsen varer avgjøre hvor langt \mathbf{M} tippes. Generelt vil vi ha at magnetiseringsvektoren tippes en vinkel

$$\theta = \omega_1 \tau_p = \gamma B_1 \tau_p \quad [\text{rad}] \quad (1.32)$$

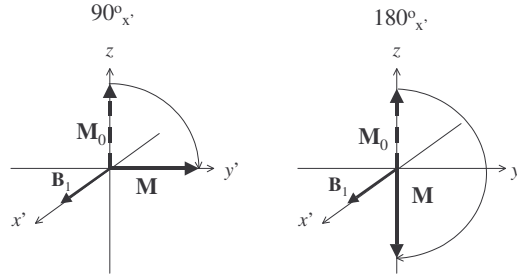
hvor τ_p er tiden som pulsen varer. Vinkelen θ kalles *pulsvinkelen*. De fleste NMR-instrumenter er konstruert slik at de detekterer magnetiseringen langs y -aksen. Vi har

$$M_{y'} = M_0 \sin \theta$$

hvor M_0 er den opprinnelige magnetiseringen langs z -aksen. Denne induserer et sinusformet signal med frekvens $f = \omega/2\pi$ i mottakerspolen i takt med det roterende koordinatsystemet.

De forskjellige pulstyper betegnes etter hvor langt de tipper \mathbf{M}_0 , og hvilken akse de roterer \mathbf{M}_0 om. F.eks. er $90^\circ_{x'}$ betegnelsen på en puls som tipper \mathbf{M}_0 90° om x' -aksen og legger den ned i $x'y'$ -planet. Tilsvarende er $180^\circ_{x'}$ en puls som reverserer retningen på \mathbf{M}_0 og legger den langs den negative z -akse. Disse pulsene er illustrert i figur 1.19.

Vi kan også snakke om $90^\circ_{-x'}$ -pulser. I dette tilfellet roteres \mathbf{M}_0 om negativ x' -akse, altså i motsatt retning av hva som er vist på figur og blir liggende langs negativ y' -akse. Videre kan vi ha $90^\circ_{y'}$ -pulser og $180^\circ_{y'}$. Disse svarer til at \mathbf{B}_1 ligger langs positiv y' -akse slik at rotasjonen av \mathbf{M}_0 er om denne aksene.



Figur 1.19: Figuren viser en $90^\circ_{x'}$ -puls til venstre og en $180^\circ_{x'}$ -puls til høyre. I begge tilfellene ligger M_0 opprinnelig langs positiv z -akse og tippes henholdsvis 90° og 180° om x' -aksen.

Ved mange NMR-eksperimenter kjøres en serie av slike pulser etter hverandre. Dette kalles en *pulssekvens*. Å konstruere slike pulssekvenser for forskjellige formål er nærmest et forskningstema i seg selv. Det er publisert minst hundre slike sekvenser, og nye kommer stadig til. I neste avsnitt, om relaksasjon, skal vi nærmere på noen av de mest brukte pulssekvensene.

1.3 Relaksasjon

Som vist i avsnitt 1.1 vil en prøve som inneholder hydrogen eller et annet stoff med $\mu \neq 0$ bli magnetisert når det plasseres i et statisk magnetfelt. Magnetsieringen M_0 er proporsjonal med feltstyrken (den magnetiske flukstettheten) B_0 , og M_0 presesserer om feltlinjene med Larmor-frekvensen $\omega_0 = \gamma B_0$.

Kjernene kan ha forskjellige energitilstander avhengig av μ 's orientering i forhold til feltet. Systemet kan bringes fra en tilstand til en annen ved å perturbere det med et høyfrekvent felt B_1 som er normalt på B_0 og som roterer med Larmor-frekvensen. Dermed bringes en samling av kjerner (prøven) fra sin termiske likevektstilstand til en energetisk høyere tilstand hvor magnetiseringsvektoren forandrer retning slik som vi har beskrevet i forrige avsnitt.

Hva skjer når pulsen er borte ($B_1 = 0$), og vi overlater systemet til seg selv? En rekke kjerner er da eksitert opp fra α -tilstanden til β -tilstanden. Over en viss tid vil disse så falle tilbake til α -tilstanden, hvilket vil si at

også magnetiseringsvektoren \mathbf{M} går tilbake til sin opprinnelige verdi \mathbf{M}_0 langs z -aksen. Denne prosessen kalles *relaksasjon*. Fenomenet kan på en måte sammenliknes med desintegrasjon av eksiterte atomkjerner. På samme måte som for radioaktivitet, er de vekselvirkninger som forårsaker relaksasjonen ganske kompliserte, og vi går ikke inn på dem her.

Når magnetiseringsvektoren er pertubert ut fra sin likevektstilstand, vil den ha komponenter M_x, M_y og M_z langs de tre koordinataksene. Vi antar nå, i analogi med radioaktiv decay, at antall kjerner som relakserer pr. tidsenhet er proporsjonal med M_z 's avvik fra den opprinnelige likevektsstillingen langs z -aksen, slik at

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.33)$$

Størrelsen T_1 sier noe om hvor fort relaksasjonsprosessen går, tilsvarende radioaktiv halveringstid, og kalles *longitudinell relaksasjonstid* eller *spin-lattice relaksasjonstid*. T_1 er typisk i området 0.1 s til 10 s for hydrogen. Som navnet antyder, innebærer spin-lattice relaksasjonen en utveksling av energi mellom spinsystemet og det omliggende reservoar i form av stoffets gittersystem (lattice) som det er i termisk likevekt med.

Det er lett å løse ligning (1.33). Dersom \mathbf{M}_0 først tippes ned i $x'y'$ -planet ved en $90^\circ_{x'}$ -puls, er initialbetingelsen at $M_z = 0$ ved $t = 0$. Ved integrasjon får vi da

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_z - M_0} = -\int_0^t \frac{dt}{T_1}$$

Dette gir

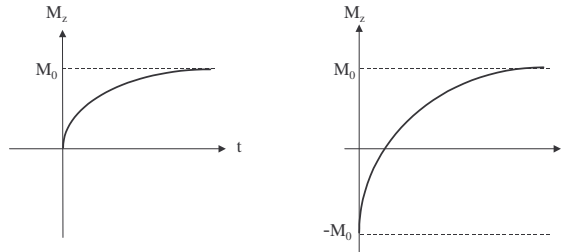
$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (1.34)$$

Tilsvarende dersom vi først starter med en $180^\circ_{x'}$ -puls, svarende til initialbetingelsen $M_z = -M_0$ ved $t = 0$

$$\int_{-M_0}^{M_z} \frac{dM_z}{M_z - M_0} = -\int_0^t \frac{dt}{T_1}$$

Relaksasjonen forløper nå som

$$M_z = M_0 [1 - 2 \exp(-t/T_1)] \quad (1.35)$$



Figur 1.20: Relaksasjonskurvene for M_z etter henholdsvis en $90^\circ_{x'}$ -puls til venstre, og en $180^\circ_{x'}$ -puls til høyre.

I figur 1.20 ser vi de eksponensielle relaksasjonskurvene svarende til de to tilfellene ligning (1.34) og (1.35).

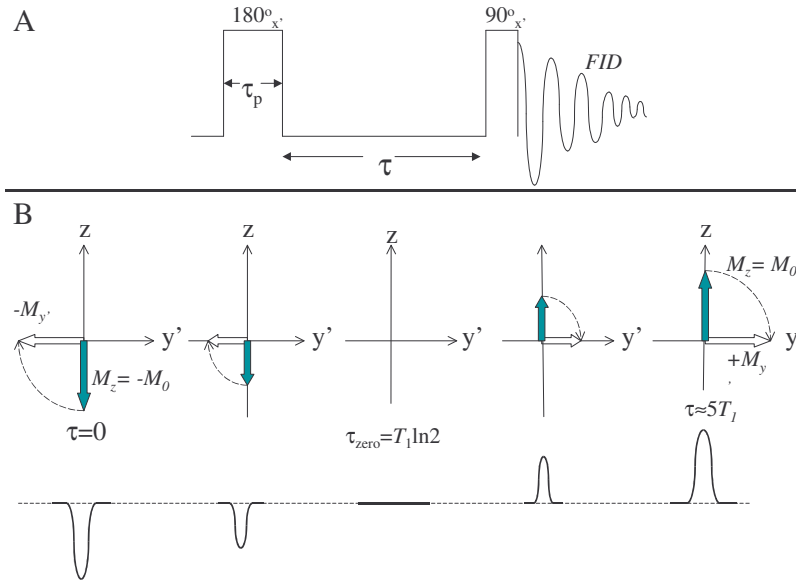
Et viktig poeng i NMR-sammenheng er å måle T_1 fordi denne parameteren gir opplysninger om omgivelsene hvor den relakserende kjernen befinner seg. En metode som brukes mye for å måle T_1 er såkalt *inversion recovery*-metoden, se figur 1.21.

Denne går ut på at vi først anvender en $180^\circ_{x'}$ -puls slik at \mathbf{M} blir tippet over til å ligge langs den negative z -aksen. Deretter venter vi en viss tid τ til \mathbf{M} har trukket seg et stykke tilbake langs z -aksen og anvender så, f.eks. en $90^\circ_{x'}$ -puls slik at \mathbf{M} tippes opp i (x', y') -planet. På grunn av spoleaksens orientering er det nemlig bare når \mathbf{M} roterer i dette planet at den detekteres ved induksjon i mottakerspolen. Ved å gjenta målingen for flere verdier av τ kan vi i realiteten måle punkter på kurven til høyre i figur 1.20. Ved å tilpasse en eksponensialfunksjon til datapunktene finner man så T_1 . Pulssekvensen for inversion recovery er altså

$$[180^\circ_{x'} - \tau - 90^\circ_{x'}]$$

hvor man gjentar målingene med forskjellige verdier for τ fra 0 til ca $5T_1$.

La oss nå igjen anta at systemet er i likevekt slik at $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0$ og ligger langs z -aksen. Vi anvender så en RF-puls, f.eks. $90^\circ_{x'}$ slik at \mathbf{M} tippes ned i (x', y') -planet og følgelig er $M_z = 0$. Det innebærer at populasjonen av de to spinntilstandene er like, dvs. $n_\alpha = n_\beta$. Den enkelte kjernes magnetiske dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ kan bare være parallell eller anti-parallell med z -aksen. Hvordan kan det da ha seg at \mathbf{M} kan ligge i dette planet, slik at $M_{x'}$ og/eller $M_{y'}$ eksisterer? Vi kan forklare dette med at de enkelte kjerners dipolmomenter



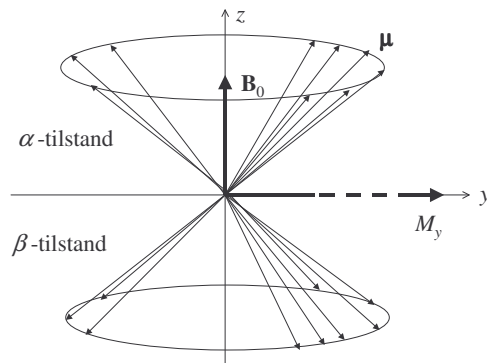
Figur 1.21: Illustrasjon av inversion recovery-metoden. A: Selve pulssekvensen (pulsbredden er overdrevet på tegningen). B: Først tippes M til negativ z -retning ved $180_{x'}$ -puls. Etter en tid τ tippes M til $x'y'$ -planet ved en $90_{x'}$ -puls hvor den detekteres. Det hele gjentaes for forskjellige verdier av τ . Nederst ser vi de resulterende pulsen etter Fourier-transmasjon.

klumper seg sammen i presesjonen om \mathbf{B}_0 slik at vi har en *fasekoherens*, se figur 1.22. Denne vil etterhvert gradvis oppheves selvom n_α og n_β forblir like store. Det er derfor ikke noen utveksling av energi med omgivelsene i denne relaksasjonsprosessen, men en utveksling av energi mellom de enkelte kjernene, slik at $\alpha \rightarrow \beta$ med samme rate som $\beta \rightarrow \alpha$.

Vi antar på samme måte som for z -komponenten av \mathbf{M} at forandringen pr. tidsenhet av $M_{x'}$ og $M_{y'}$ er proporsjonal med den øyeblikkelige verdien, altså

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad \text{og} \quad \frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (1.36)$$

Løsningen av disse, som sammen med ligning (1.33) kalles Bloch-likningene,



Figur 1.22: Figuren illustrerer hvor dan individuelle magnetiske dipolmoment klumper seg sammen slik at en netto M_y -komponent oppstår selv om $n_\alpha = n_\beta$.

er enkel

$$M_{x'} = M_{y'} = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (1.37)$$

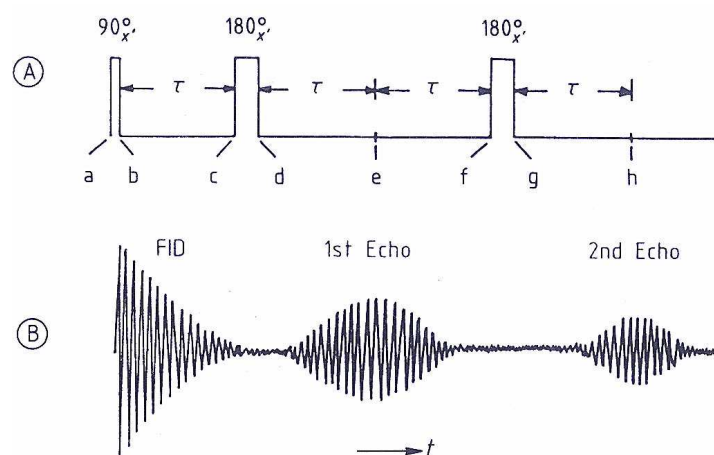
Den karakteristiske tiden T_2 kalles for den *transverselle relaksasjonstiden* eller *spinn-spinn relaksasjonstiden*. Siden M_z ikke kan gå tilbake likevektstillingen M_0 så lenge $M_{x'}$ og $M_{y'}$ er forskjellig fra null må $T_1 \geq T_2$. Den transverselle (spinn-spinn) relaksasjonsprosessen skyldes defasing av den fasekoherensen som er illustrert i figur 1.22 og energiutveksling skjer mellom kjernene selv i motsetning til den longitudinelle relaksasjonsprosessen. Den vil derfor være følsom for vekselvirkninger som fører til defasing, dvs. korrelasjonstiden eller intervallet mellom re-orienteringer eller forflytninger av molekyler som følge av vibrasjoner, rotasjoner eller translasjoner. Hvis denne tiden er lang, blir relaksasjonstiden T_2 kort. Dette gjelder særlig for faste stoffer som har svært korte T_2 -verdier. Generelt varierer T_2 fra ca. $10 \mu\text{s}$ til 10 s .

Der finnes flere metoder til å måle den tranverselle relaksasjonstiden T_2 . En mye brukt teknikk kalles *CPMG-sekvensen* (etter Carr, Purcell, Meiboom og Gill), også kalt *spinn-ekko sekvensen*

$$\left[90_{x'}^\circ - \tau - \left(180_{y'}^\circ - 2\tau \right)_n \right]$$

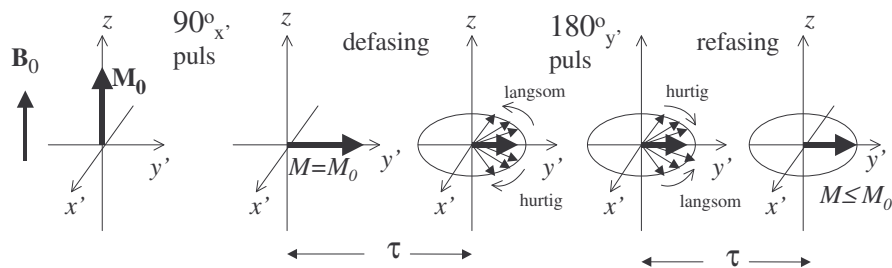
Sekvensen er illustrert i figur 1.23. Vi ser hvordan en serie av $180_{y'}^\circ$ -firkantpulser følger etter hverandre adskilt med 2τ hvor τ kalles *ekkotiden*. Sekvensen,

bestående av n ekkoer, kan gjentas flere ganger for å bedre statistikken. Man må da vente ca. $5T_1$ mellom hver sekvens for å være sikker på at spinsystemet er tilbake til sin termiske likevektstilstand. For å hindre at systematiske feil oppstår foretaes en fasesykling, hvor man kjører vekselvis $90_{x'}$ - og $90_{-x'}$ -pulser. Ved den siste vendes fasen på B_1 -feltet slik at det ligger langs negativ x' -akse.



Figur 1.23: A: Illustrasjon av CPMG-pulssekvensen. Pulsbredden τ_p er sterkt overdrevet i forhold til avstanden τ mellom pulsene. B: Tidsdomene spektrum (FID og 2 ekko).

Ytterligere innsikt i CPMG-metoden til måling av T_2 kan vi få i figur 1.24. Magnetfeltet som de enkelt kjerner føler i en prøve vil aldri være helt homogent. Dette skyldes en rekke forhold i kjernens nære omgivelser, f.eks innflytelsen fra andre atomer i samme molekylet eller andre ytre feltinhomogeniteter. De kjerner som føler eksakt samme felt, kalles *isochromater*. Alle isochromatene bygger tilsammen opp den totale magnetiseringen M . De som føler et felt som er større enn det påtrykte RF-feltet vil imidlertid rotere litt raskere enn Larmor-frekvensen, mens de som representerer et svakere felt vil rotere langsommere og sakker akterut sett fra det roterende koordinatsystemet. De sprer seg ut i en vifteform som vist på figur 1.24. Dette er et instrumentelt problem som fører til at $M_{x'}$ og $M_{y'}$ dør ut uten at det har noe med den egentlige transverselle relaksasjonsprosessen å gjøre. CPMG-metoden er en genial metode til å rette på dette. Først anvendes



Figur 1.24: CPMG eller spinn-ekko metoden til måling av T_2 . En $90^\circ_{x'}$ -puls anvendes først for å tippe M_0 ned i (x', y') -planet. De forskjellige isochromatene vil så spre seg ut i vifteform, men etter en viss tid anvendes en $180^\circ_{y'}$ -puls slik at isochromatene samles igjen ved $t=2\tau$. Dette hele gjentaes n ganger og $M_{y'}$ måles ved 2τ , 4τ , 6τ ... $2n\tau$.

en $90^\circ_{x'}$ -puls slik at magnetsieringsvektoren M_0 legges ned i (x', y') -planet. Etter en tid τ vil de forskjellige isochromatene ha spredt seg ut i vifteform med tap av synkroniteten. Det anvendes da en $180^\circ_{y'}$ -puls som speiler bidraget til M fra de enkelte isochromatene om y' -aksen. De som før lå foran blir nå liggende bak og omvendt. Dette kalles et *ekko*. Alle isochromatene roterer imidlertid hele tiden i samme retning slik at etter et nytt tidsintervall τ vil alle igjen ligge samlet. På dette tidspunkt måler vi pulsen, dvs M s komponenter i (x', y') -planet. Verdien vil være litt mindre enn ved $t = 0$. Hele ekko-sekvensen gjentaes n ganger. Ofte brukes gjerne flere hundre ekkoer adskilt med 2τ , og på denne måten måles punkter på den transverselle relaksasjonskurven. Ved å tilpasse datapunktene til en eksponensialfunksjon av typen (1.37) kan T_2 finnes.

1.4 Diffusjon

Spinn-ekko metoden i CPMG-sekvensen går ut på å bringe de defasete kjernene i fase igjen. Dette forutsetter imidlertid at kjernene har den samme Larmor-frekvensen i de to syklusene i sekvensen, med andre ord at de føler et konstant felt i løpet tiden 2τ . I væsker og spesielt i gasser, kan det være en betydelig *selv-diffusjon*, dvs. at molekylene vandrer uten at det er noen spesiell konsentrasjonsgradient som forårsaker diffusjon i vanlig forstand. I

porøse medier kan det være fysiske barrierer i form av porevegger og porehalsler som begrenser denne selvdiffusjonen, og vi snakker da om *begrenset diffusjon* ("restricted diffusion"). Dersom det i porene samtidig opptrer en intern eller ekstern (instrumentstyrt) *feltgradient*, vil kjernene kunne ha vandret i løpet inter-ekkotiden slik at en isochromat ikke oppleve samme felt i defasing og refasing delene av sekvensen. Dette må da ha innvirkningen på den målte T_2 -tiden. Imidlertid er dette ikke utelukkende et problem, men snarere gir det oss en mulighet til å studere den begrensede selv-diffusjonen, og gjennom dette bidra til karakterisering av det porøse mediet. Vi skal må se på hvordan selv-diffusjonen påvirker den målte relaksasjonskurven i nærvær av en feltgradient.

Vi tenker oss en konstant feltgradient i z -retningen slik at det statiske feltet i denne retningen er en funksjon av posisjonen

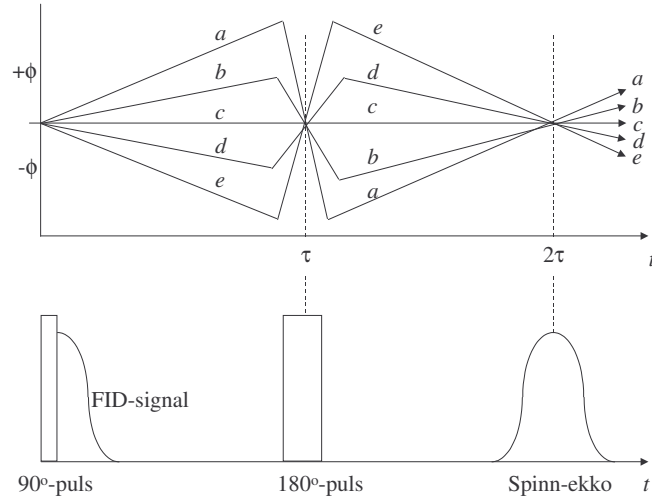
$$B = B_0 + G_0 z$$

hvor G_0 er størrelsen på den konstante feltgradienten. Dersom det ikke var noen diffusjon, ville denne feltgradienten ikke ha noen betydning for refasingen av spinn-ekkoet. Avviket fra resonansfeltet som de forskjellige isochromatene føler, vil gi en ekstra fasevinkel

$$\phi = \gamma G_0 z t$$

i rotasjonen av \mathbf{M} om \mathbf{B}_0 . Utviklingen av fasen til 5 isochromater blir da slik som illustrert i figur 1.25. Ved $t = \tau$ er isochromatene kraftig ut av fase, men ved å anvende en 180_y° -puls blir de samlet igjen ved $t = 2\tau$, og vi får da et sterkt spinn-ekko signal.

Anderledes blir det dersom det også er diffusjon tilstede. Dette er illustrert i figur 1.26. Her tenker vi oss at, på grunn av vandringsen av molekylene, har de to isochromatene som på figuren er betegnet med a og c byttet posisjon ved et tidspunkt t_1 , hvor $\tau < t_1 < 2\tau$. Isochromaten a vil ikke lenger få noen fasekorreksjon fra da av, og den vil altså ikke bringes i fase med de øvrige ved tiden $t = 2\tau$. Tilsvarende vil isochromaten c bare bringes ytterligere ut av fase med de øvrige isochromatene. Nettoeffekten av diffusjonen er altså at færre isochromater kommer i fase igjen ved $t = 2\tau$. Den totale magnetiseringen som er vektorsummen av de enkelte isochromatenes magnetisering, blir nå mindre, og spinn-ekko signalet blir følgelig svakere enn det ville blitt uten diffusjon. Dette vil få innvirkning på den eksponensielle relaksasjonskurven, ligning (1.37), og dermed på den tilsynelatende målte T_2



Figur 1.25: Utviklingen av fasen til 5 isochromater som funksjon av tiden uten diffusjon. Ved tidspunktet $t = \tau$ anvendes en 180_y° -puls slik at isochromatene reverserer sin faseutvikling og samles igjen ved $t = 2\tau$, og vi får et kraftig spinn-ekko signal. Merk at pulsbredden er sterkt overdrevet i forhold til inter-ekko avstanden.

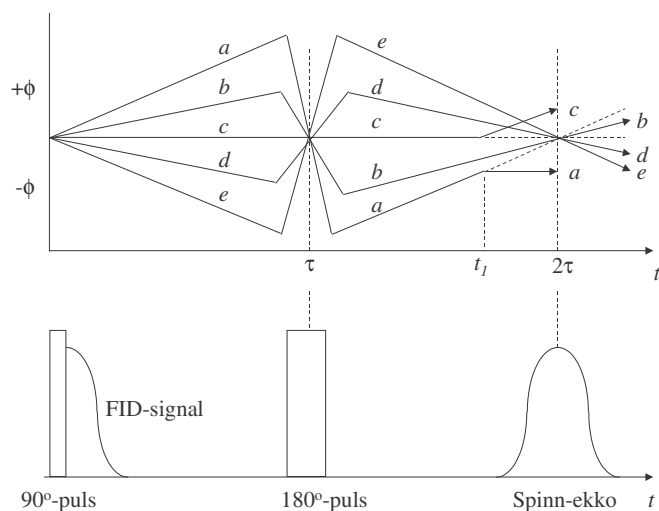
Vi skal i det følgende se på hvordan vi utfra bevegelsesligningen for \mathbf{M} , kan finne et uttrykk for effekten av diffusjon når vi har en feltgradient. Molekylær selv-diffusjon kan beskrives med de samme ligninger som diffusjon i en blanding av to fluider hvor konsentrasjonsgradienter er drivkraften for en fluks \mathbf{J} av den ene molekyltypen inn i den andre fluiden og omvendt. Denne diffusjonen er underlagt Ficks lov

$$\mathbf{J}_A = -D_{AB}\nabla C_A$$

hvor C_A er konsentrasjonen av væske A , og D_{AB} er diffusjonskoeffisienten for diffusjon av fluid A til fluid B . Ved *selv-diffusjon* i én fluid kan vi tenke oss at noen av molekylene er merket, f.eks. radioaktivt eller magnetisk, og da vil diffusjonsmekanismene som gjelder for disse molekylene være den samme som i en blanding av flere væsker. Vi skriver derfor

$$\mathbf{J} = -D\nabla C \tag{1.38}$$

hvor D er selv-diffusjonskoeffisienten. Dersom den totale konsentrasjonen av de ”merkede” molekyler er konstant, og det ikke forekommer konveksjon,



Figur 1.26: Utviklingen av fasen til 5 isochromater som funksjon av tiden under påvirkning av diffusjon. De to isochromatene a og c bytter plass på grunn av diffusjonen og kan ikke komme inn i fase med de øvrige igjen ved $t = 2\tau$.

gjelder også kontinuitetsligningen

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (1.39)$$

Dersom vi setter ligning (1.38) inn i kontinuitetsligningen (1.39) får vi straks

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C$$

som kalles Ficks 2. lov eller diffusjonsligningen. En størrelse som diffunderer rundt i takt med fluidmolekylene er magnetiseringen \mathbf{M} . Vi kan derfor anta at tidsvariasjonen av \mathbf{M} i et gitt punkt som følge av diffusjon alene er gitt ved

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = D\nabla^2 \mathbf{M} \quad (1.40)$$

Den totale variasjonen av \mathbf{M} skyldes nå at vi i tillegg har bidrag fra relaksasjon og presesjon av \mathbf{M} om feltet \mathbf{B} . Vi behandler disse effektene ved et

kildeledd Γ i ligning (1.40)

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = D\nabla^2 \mathbf{M} + \Gamma \quad (1.41)$$

Vi kan gå over fra det faste laboratoriesystemet S til det roterende koordinatssystemet S' ved å anvende ligning (1.30)

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right)_{S'} = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} - \boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{M}$$

hvor $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma B_0 \mathbf{k}$. Vi setter nå inn fra ligning (1.41) med kildeleddene tatt fra ligningene (1.25), (1.33) og (1.36). Totalt kan vi da skrive følgende differensialligning for \mathbf{M} i det roterende systemet, i det $z' = z$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right)_{S'} &= D\nabla^2 \mathbf{M} + \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_{x'} \mathbf{i}' + M_{y'} \mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} - \boldsymbol{\omega}_0 \times \mathbf{M} \\ &= D\nabla^2 \mathbf{M} + \gamma \mathbf{M} \times (B_0 + G_0 z) \mathbf{k} - \frac{M_{x'} \mathbf{i}' + M_{y'} \mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} \\ &\quad + \gamma B_0 \mathbf{k} \times \mathbf{M} \end{aligned} \quad (1.42)$$

$$= D\nabla^2 \mathbf{M} + \gamma G_0 z \mathbf{M} \times \mathbf{k} - \frac{M_{x'} \mathbf{i}' + M_{y'} \mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} \quad (1.43)$$

På komponentform kan vi skrive denne ligningen

$$\left(\frac{\partial M_{x'}}{\partial t}\right)_{S'} = D\nabla^2 M_{x'} + \gamma M_{y'} G_0 z - \frac{M_{x'}}{T_2} \quad (1.44)$$

$$\left(\frac{\partial M_{y'}}{\partial t}\right)_{S'} = D\nabla^2 M_{y'} - \gamma M_{x'} G_0 z - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (1.45)$$

$$\left(\frac{\partial M_{z'}}{\partial t}\right)_{S'} = D\nabla^2 M_{z'} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.46)$$

Dette er et koplet sett av differensialligninger for komponentene av \mathbf{M} i det roterende systemet. Den kan enklest løses ved å innføre en kompleks magnetisering definert ved

$$M = M_{x'} + i M_{y'} \quad (1.47)$$

Vi multipliserer ligning (1.45) med den imaginære enheten i og adderer ligning (1.44). Dette gir

$$\left(\frac{\partial M}{\partial t}\right)_{S'} = D\nabla^2 M - (i\gamma G_0 z + \frac{1}{T_2}) M \quad (1.48)$$

Ligning (1.48) er differensialligningen for M i tiden mellom pulsene i en CPMG-sekvens. For å løse denne ligningen søker vi først løsningen i fravær av diffusjon, dvs. med $D = 0$. Ligning (1.48) reduserer seg da til

$$\left(\frac{\partial M}{\partial t}\right)_{S'} = -(i\gamma G_0 z + \frac{1}{T_2})M \quad (1.49)$$

Vi ser straks at løsningen av denne ligningen er

$$M(z, t) = M(z, 0) \exp(-i\gamma G_0 z t) \exp(-\frac{1}{T_2} t) \quad (1.50)$$

hvor $M(z, 0)$ er initialverdien ved $t = 0$. Den første eksponentialfunksjonen er en fasefaktor, mens den andre faktoren representerer dempningen av M .

Vi ser så på magnetiseringen umiddelbart etter $180_{y'}^\circ$ -pulsene, dvs. ved $t = \tau$. Denne vil snu fasen på magnetiseringen slik at den nå er

$$M(z, \tau) = M(z, 0) \exp(+i\gamma G_0 z \tau) \exp(-\frac{1}{T_2} \tau) \quad (1.51)$$

Denne verdien vil bli som en ny initialverdi for M som for $t > \tau$ vil fortsette å utvikle seg i tråd med uttrykket (1.50), bare nå med $M(z, \tau)$ som initialverdi. Ved innsetning får vi

$$M(z, t') = M(z, 0) \exp\left(+i\gamma G_0 z \tau - \frac{1}{T_2} \tau\right) \exp\left(-i\gamma G_0 z t' - \frac{1}{T_2} t'\right)$$

hvor $t' = t - \tau$ er tiden etter $180_{y'}^\circ$ -pulsene. Målt fra tidspunktet for $90_{x'}^\circ$ -pulsene får vi da

$$M(z, t) = M(z, 0) \exp(-i\gamma(t - 2\tau)G_0 z) \exp\left(-\frac{1}{T_2} t\right) \quad (1.52)$$

Vi ser at ved $t = 2\tau$ er fasefaktoren borte, og som ventet blir løsningen da

$$M(z, 2\tau) = M(z, 0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (1.53)$$

Etter n ekkoer vil magnetiseringen i det roterende systemet være

$$M(z, 2n\tau) = M(z, 0) \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right)$$

Vi finner komponentene $M_{x'}$ og $M_{y'}$ som henholdsvis den reelle og imaginære delen av løsningene over.

Vi ser så på effekten av diffusjon og antar at prøven opprinnelig, før første puls, er i termisk likevekt, slik at $M(z,0) = M_0$. I ligning (1.50) har vi løsningen uten diffusjon, og vi forventer ut fra illustrasjonen i figur 1.26 at diffusjonen vil påskynde den transverselle relaksasjonen. Vi prøver derfor en løsning av ligning (1.48) på formen

$$M(z, t) = Q(t)\psi(z, t)$$

hvor $\psi(z, t)$ er løsningen uten diffusjon

$$\psi(z, t) = M_0 \exp(-i\gamma G_0 z t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1.54)$$

Vi setter inn $M = Q\psi$ i ligning (1.48) og får

$$\begin{aligned} \psi \frac{dQ}{dt} + Q \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -i\gamma G_0 z Q \psi - \frac{1}{T_2} Q \psi + D \nabla^2 Q \psi \\ &= -i\gamma G_0 z Q \psi - \frac{1}{T_2} Q \psi + DQ \frac{d^2 \psi}{dz^2} \end{aligned}$$

Siden ψ er en løsning av ligning (1.49) blir den siste ligningen forenklet til

$$\psi \frac{dQ}{dt} = DQ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = DQ (-i\gamma G_0 t)^2 \psi$$

hvor vi har brukt ligning (1.54). Dette gir følgende ligning for $Q(t)$

$$\frac{dQ}{dt} = -D\gamma^2 G_0^2 t^2 Q$$

med løsning

$$Q = \exp\left(-\frac{1}{3} D\gamma^2 G_0^2 t^3\right) \quad (1.55)$$

Vi ser at diffusjonen medfører en ekstra dempningsfaktor i tillegg til den transverselle relaksasjonen. Vi har ikke en tilsvarende effekt på den longitudinelle relaksasjonen.

Den totale løsningen blir da

$$M(z, t) = M_0 \exp(-i\gamma G_0 z t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{3} D\gamma^2 G_0^2 t^3\right)$$

Den første eksponentialfunksjonen er en fasefaktor, den andre er den transverselle relaksasjonen og den tredje representerer dempningen på grunn av diffusjonen.

For $t = \tau$, dvs. etter den første $180^\circ_{y'}$ -puls, blir fasen snudd slik at vi får

$$M(z, \tau) = M_0 \exp(+i\gamma G_0 z \tau) \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{3} D \gamma^2 G_0^2 \tau^3\right)$$

Dette vil nå være en ny initialverdi for tidsutviklingen av $M(z, t')$ for $t > \tau$. Vi setter $t' = t - \tau$ hvor t er målt fra $90^\circ_{x'}$ -puls, og t' er målt fra $180^\circ_{y'}$ -puls. Vi har da

$$\begin{aligned} M(z, t) &= M_0 \exp(+i\gamma G_0 z \tau) \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{3} D \gamma^2 G_0^2 \tau^3\right) \\ &\quad \times \exp(-i\gamma G_0 z t') \exp\left(-\frac{t'}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{3} D \gamma^2 G_0^2 t'^3\right) \\ &= M_0 \exp[-i\gamma G_0 z (t - 2\tau)] \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \\ &\quad \times \exp\left\{-\frac{1}{3} D \gamma^2 G_0^2 [(t - \tau)^3 + \tau^3]\right\} \end{aligned} \quad (1.56)$$

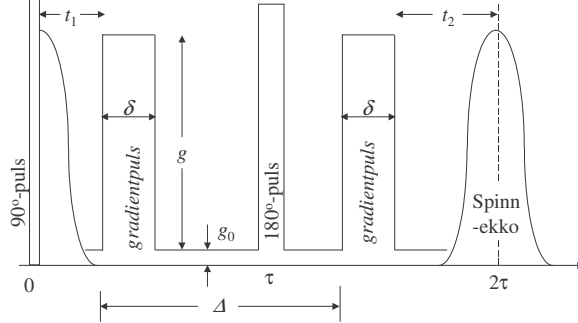
Etter det første ekkoet, dvs. for $t = 2\tau$, reduserer dette seg til

$$M(z, 2\tau) = M_0 \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 G_0^2 D \tau^3\right] \quad (1.57)$$

Dette uttrykket viser hvordan ekko-pulsene blir dempet både av den ekte T_2 -relaksasjonen, første ledd i eksponenten, og av diffusjonen, annet ledd i eksponenten. Attenuasjonen etter n ekko fåes ved å multiplisere eksponenten med en faktor n . Vi kan styre effekten av diffusjonen gjennom de instrumentelle parametrene τ og G_0 , som altså er henholdsvis halve ekkoavstanden og feltgradienten. Dermed kan selv-diffusjonskoeffisienten i prinsippet måles. Et problem vi imidlertid ofte støter på i forbindelse med porøse medier, er at *interne* feltgradienter gjør slike målinger vanskelig. I andre sammenhenger kan det være viktig å gjøre ekkointervallet i en CPMG-sekvens så kort som mulig for å eliminere effekten av selv-diffusjon.

1.5 Pulset feltgradient

Metoden til å måle molekulære selv-diffusjonskoeffisienter ved hjelp av diffusjonsdefasing som er beskrevet i forrige avsnitt, egnert seg ikke så godt ved lave diffusjonshastigheter. Dette er fordi en fast gradient sprer Larmor-frekvensene ut hele tiden, også under RF-pulsene og signaldetekteringsperioden. Dette betyr bl.a. at den maksimale feltgradienten som kan benyttes



Figur 1.27: Illustrasjon av pulset gradient spinn-ekko sekvensen (PGSE). Gradientpulsene har bredde δ og høyde g . De følger foran hver 180°_y -puls. En eventuelle svak konstant intern feltgradient er symbolisert med g_0 .

begrenses av båndbredden på sender- og mottakerspolene. Dette kan løses ved å bruke pulsete feltgradienter, slik som illustrert i figur 1.27. I stedet for en fast feltgradient har vi altså gradienter i form av kraftige pulser med bredde δ og høyde g . Disse slås altså på i defasing og refasing delene av spinn-ekko sekvensen og kalles PGSE ("pulsed gradient spin echo"). Gradienten er altså borte, eller svært svak, under RF-pulsene og mens signalet detekteres.

Det er mulig å regne ut attenueringen av M' etter første spinn-ekko, $t = 2\tau$, på samme måte som for en fast gradient. Resultatet blir

$$M'(\mathbf{r}, 2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma^2 D \tau^3 g_0^2\right) \times \exp\left\{-\gamma^2 D \left[\delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) g^2 - \delta[t_1^2 + t_2^2 + \delta(t_1 + t_2) + \frac{2}{3}\delta^2 - 2\tau^2] g g_0\right]\right\}$$

hvor g_0 er en eventuell intern feltgradient. Dersom den anvendte gradientpulsene er sterke nok sammenlignet med den interne gradienten ($g\delta \gg \tau g_0$), kan vi neglisjere leddene som inneholder g_0 og får

$$M'(\mathbf{r}, 2\tau) = M_0 \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2} - \gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) g^2\right] \quad (1.58)$$

Dette kalles *Stejskal-Tanner* ligningen. Vi ser at i motsetning til diffusjonsdempning med fast feltgradient, ligning (1.57), er dempningen ved PGSE-

sekvensen uavhengig av τ . Vi kan derfor delvis manipulere effekten av T_2 -relaksasjonen ved passelig valg av pulsparametrene g , Δ og δ . Det er imidlertid et problem at den tiden diffusjonen observeres over begrenses av T_2 -relaksasjonen. For porøse medier er ofte T_2 bare noen få millisekunder. En måte å redusere dette problemet er å benytte en pulssekvens som kalles *stimulert spinn-ekko*. Denne består av 3 suksessive $90_{x'}^\circ$ -pulser, med en pulset gradient etter første og tredje $90_{x'}^\circ$ -puls. Vi skal imidlertid ikke komme nærmere inn på denne sekvensen her.

Kapittel 2

NMR-logging (NMRL)

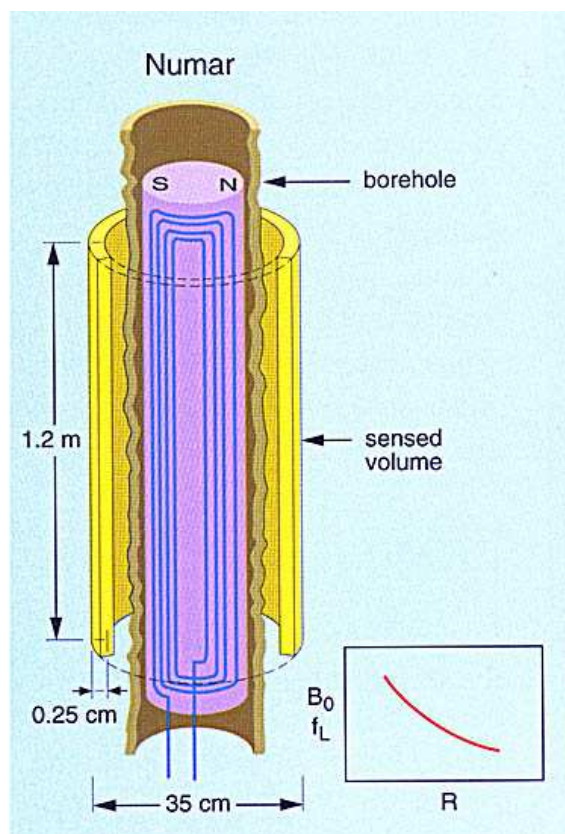
2.1 Loggeredskaper

Måling av petrofysiske størrelser ved hjelp av NMR teknikker *in situ* i et oljereservoar krever klart en helt annen eksperimentell teknikk enn når tilsvarende målinger utføres i et laboratorium. I det siste tilfellet putter man prøven inn i et stasjonært NMR-instrument, mens man ved logging av oljebrønner putter instrumentet inn i prøven, hvilket i realiteten er jorden. I tillegg er også instrumentet, dvs. loggeredskapet også kalt sonden, i kontinuerlig bevegelse. De fysiske forholdene som sonden utsettes for er ganske dramatiske. Borehullene er smale, typisk 20 cm i diameter, og reservoartemperaturen kan langt overstige 100°C og trykket kan være opp mot 1000 atm (100 MPa) eller mer. De skal også senkes opp og ned av borehullet, noe som innebærer en ganske røff behandling. I tillegg må systemet være svært tidseffektivt på grunn av de store omkostningene forbundet med driften av oljeriggene som redskapene opereres fra. Sondene er forbundet med overflaten gjennom en 7-konduktors kabel som både skal transportere den nødvendige effekt for å drive sonden, ca. 1 kW, og overføre ca. 500 kbit/s med data. I tillegg til RF-sender og mottakerspole, sitter en god del elektronikk i selve sonden, og alt dette må tåle de forhold som er beskrevet ovenfor.

De første NMR-loggeredskapene baserte seg på jordens eget magnetfelt som statisk felt. Dette er imidlertid meget svakt, av størrelsesorden 10^{-4} T, og varierer med breddegraden. Disse redskapene brukte ikke magneter eller RF-spoler, men istedet en kraftig magnetpole som polariserte protonene i formasjonen. Etter at feltet ble slått av presesserer de magnetiske dipolmomentene om jordens feltlinjer. Instrumentene var i stand til å måle T_1 ved

å variere polarisasjonstiden.

I dag er det to typer kommersielle NMR redskaper som er mest brukt. Det er Schlumbergers CMR (Combinable Magnetic Resonance Tool) og Numars MRIL (Magnetic Resonance Imaging Log). Vi skal her se litt nærmere på den siste. Den består av en sylindrisk 1.2 m lang ferrit magnet som er magnetisert normalt på lengdeaksen. En enkel skisse er vist i figur 2.1.



Figur 2.1: Skisse av geometrien i MRIL-instrumentet. Magnetfeltet B_0 som skyldes den permanente magneten er vinkelrett på magnetaksen. RF-spolene er også indikert. Denne gir et felt B_1 som står normalt både magnetens lengdeakse og B_0 .

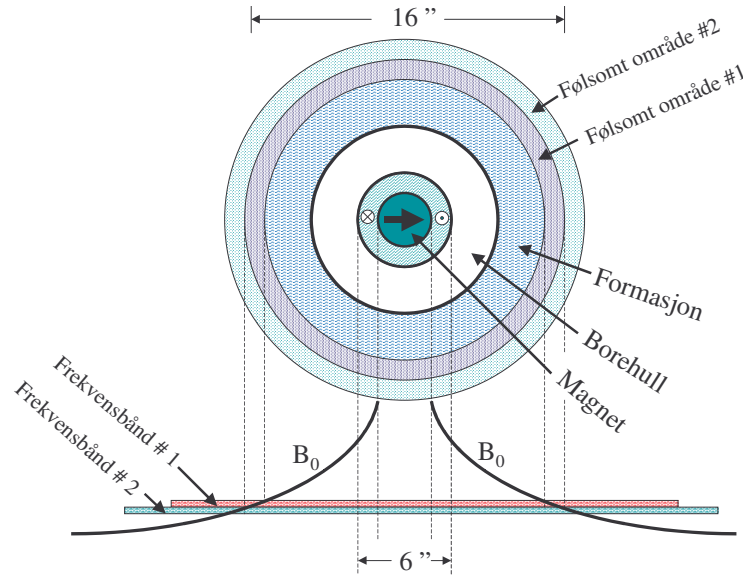
Feltet B_0 fra den permanente magneten er et dipolfelt som står loddrett på magnetens lengdeakse (borehullsaksen). Dette feltet *avtar radielt* ut fra

aksen men har liten asimutal variasjon. RF-feltet lages av en spole som er viklet longitudinelt rundt magneten, slik at dette også lager et dipolfelt, med \mathbf{B}_1 loddrett på lengdeaksen. De to magnetiske dipolene står normalt på hverandre og derfor vil også \mathbf{B}_0 og \mathbf{B}_1 være perpendikulære overalt. Frekvensen ω til RF-systemet kan styres, og avhengig av størrelsen på denne, vil resonansbetingelsen bare være oppfylt i et tynt sylinderskall omkring magnetaksen. Resonansområdet går således et stykke inn i formasjonen. Ved å ha en viss bredde på frekvensbåndet, kan vi også styre tykkelsen på skallet. I figur 2.2 ser vi et tverrsnitt av MRIL-sonden. Instrumentet kjøres vanligvis med to adskilte frekvensbånd med frekvenser mellom 0.5 og 1 MHz. Hensikten med dette er å kunne kjøre CPMG-sekvenser kontinuerlig uten å vente på longitudinell relaksasjon mellom sekvensene. Systemet hopper mellom de to frekvensene og henter på denne måte vekselvis data fra to forskjellige sylinderskall. Radiene er vanligvis 18 og 25 cm, og tykkelsen på skallene 2.5 mm. Mens systemet måler i det ene skallet, skjer T_1 -relaksasjonen i det andre og omvendt. I nedre del av figur 2.2 ser vi skjematisk hvordan de to frekvensbåndene gir opphav til resonansskallene.

2.2 Måling av petrofysiske størrelser ved NMR-logging

Vi skal nå se på hvordan måling av T_1 og T_2 kan brukes til å få informasjon om petrofysiske parametre som f.eks. porøsitet, porestørrelsesfordeling, permeabilitet etc. Vi ser først på et én-fase problem hvor vi har porene fylt med bare én væsketype, vann eller olje. Prøven plasseres i et NMR-instrument, og vi ønsker å måle T_1 og T_2 for væsken i poresystemet ved hjelp av henholdsvis ”inversion recovery” og CPMG-metoden.

En kvantemekanisk beskrivelse av de to relaksasjonsprosessene er ganske komplisert og skyldes forskjellige typer vekselvirkninger med omgivelsene. Vi kan imidlertid få nyttig informasjon ved hjelp av noen enkle betraktninger. Vi ser på en enkel pore og tenker oss porevolumet delt opp i to regioner: overflateområdet som er et tynt lag δ på noen få molekyl-diametre langs poreoverflaten, og bulk-området som er det dominerende del av porevolumet, se figur 2.3. Relaksasjonshastigheten vil vanligvis være vesentlig større for et molekyl som befinner seg i overflatelaget enn for et molekyl i bulk-området. Dette kan f.eks. skyldes paramagnetiske sentre i poreveggen som sterkt påskynder relaksasjonsprosessen. Den inverse av relaksasjonstiden er et mål for relaksasjonshastigheten, og vi tenker oss denne satt sammen av bidrag



Figur 2.2: Tverrsnitt gjennom MRIL-sonden. Den permanente magneten er magnetisert i retning av pilen. Sonden sitter sentralt i borehullet, og B_0 er overalt loddrett på B_1 . Resonansområdet er et sylindrisk skall med radius avhengig av RF-frekvensen. Figuren indikerer to slike skall, svarende til to frekvensbånd.

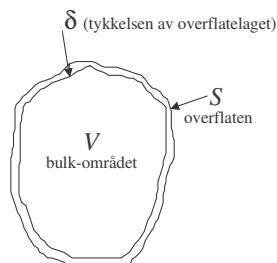
fra de to regionene b (bulk) og s (overflaten)

$$\frac{1}{T_i} = \left(1 - \frac{\delta \cdot S}{V}\right) \frac{1}{T_{ib}} + \frac{\delta \cdot S}{V} \frac{1}{T_{is}} \quad i = 1, 2 \quad (2.1)$$

Her er T_{ib} og T_{is} de to relaksjonstidene som er typisk for de to regionene. I uttrykket har vi veiet bidraget fra de to områdene med den relative tid molekylet tilbringer i de to områdene, dvs. med volumfraksjonene. Siden tykkelsen δ antas å være meget liten, kan vi neglisjere det siste leddet i parentesene og får

$$\frac{1}{T_i} \simeq \frac{1}{T_{ib}} + \frac{\delta \cdot S}{V} \frac{1}{T_{is}} \quad (2.2)$$

Relaksasjonsprosessen for den enkelte kjerne stimuleres av en magnetisk forstyrrelse som har en oscillerende komponent som omfatter Larmorfrekvensen.



Figur 2.3: Skjematisk tegning av en pore som er delt opp i et overflatelag med tykkelse δ og et bulkvolum V .

En slik forstyrrelse er den lokale fluktuasjonen som skyldes den tilfeldige bevegelsen av nabospinn. Det magnetiske feltet fra slike nabokjerner i væske er typisk av størrelse 0.1 mT, og vekselvirkningen skjer vesentlig gjennom såkalt dipol-dipol kopling. Den hurtige molekylære bevegelsen i form av rotasjoner og translasjoner, vil imidlertid i stor grad midle ut effekten. Den får derfor ikke noen særlig spektral vekt omkring Larmor-frekvensen i motsetning til den sterkt koherente effekten som RF-feltet tipper kjernenes magnetiske dipolmoment med. Følgelig er relaksasjonsmekanismen i en bulk væske ganske svak og relaksasjonstiden lang. For vann er $T_1 \simeq T_2 = 3$ s ved romtemperatur.

Brownske bevegelser gir opphav til selv-diffusjon av væskemolekylene og forflytningen kan bli ganske betydelig i løpet av den typiske måletiden i et NMR-eksperiment. Denne er av størrelsesorden 1 s. Den midlere diffusjonsveilengden i løpet av tiden t er i følge Einsteins diffusjonsrelasjon

$$\langle x \rangle = \sqrt{6Dt}$$

hvor D er den molekylære selv-diffusjonskoeffisienten som for vann ved romtemperatur er 2×10^{-9} m²/s. Dette svarer til en diffusjonslengde på 110 μm i løpet av 1 s. Typiske porestørrelser er av denne størrelsesorden eller mindre. Det betyr at molekylet får god tid til å komme i gjentatt kontakt med poreveggene, og med hver slik kollisjon vil det være en mulighet for relaksasjon gjennom vekselvirkning med f.eks. paramagnetiske joner som har et magnetiske dipolmoment som er ca. 10^3 ganger større enn kjernens dipolmoment. Dette vil influere både den energioverføringen som skjer ved T_1 -relaksasjon og defasing som er årsaken til T_2 -relaksasjon. Som resultat

vil overflate-relaksasjonen være vesentlig hurtigere enn den mindre effektive bulk-relaksasjonen. At relaksasjonen skjer på poreoverflaten understøttes også av eksperimenter hvor T_1 og T_2 er målt som funksjon av temperaturen. Disse viser at det er liten eller ingen temperaturavhengighet. Siden D er sterkt temperaturavhengig, ville vi vente at også T_1 og T_2 skulle være det dersom relaksasjonen skjer på vei til poreoverflaten og ikke på den. Denne betingelsen for overflate-relaksasjon, kalles gjerne den hurtige diffusjonsap-proksimasjonen ("fast diffusion approximation"). Siden da altså T_{ib} er mye større enn T_{is} , kan vi se bort fra det første leddet i ligning (2.2) og skrive

$$\frac{1}{T_i} \simeq \frac{\delta \cdot S}{V} \frac{1}{T_{is}} \quad (2.3)$$

Faktoren $\rho = \delta/T_{is}$ kalles *overflaterelaksiviteten* og er et mål for styrken av de relaksasjonsprosesser som foregår på poreoverflaten. Omfattende undersøkelser på kunstige porøse medier har vist at denne faktoren med god tilnærming er uavhengig av porestørrelsen. Dermed vil de relaksasjonstidene vi måler, T_1 eller T_2 , være et mål for forholdet mellom porenes volum V og overflate S , m.a.o. porestørrelsen eller "porediameteren"

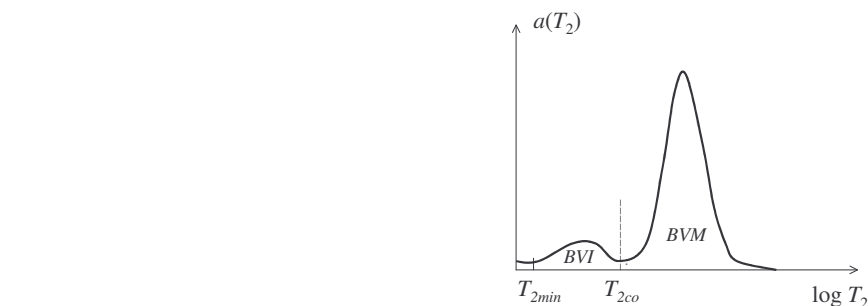
$$d = \frac{V}{S} = \rho T_{1,2}$$

Dette er grunnlaget for bruk av NMR til måling av porestørrelsesfordelinger i den hurtige diffusjonsap-proksimasjonen. Den er oppfylt dersom $\rho d/D \ll 1$.

I et reelt porøst medium, f.eks. sandstein, vil vi ha porer av forskjellig størrelse, som i følge ligning (2.3) gir forskjellige relaksasjonstider. NMRL-instrumentene måler vanligvis T_2 ved hjelp av CPMG-metoden fordi dette er raskere enn å måle T_1 ved hjelp av "inversion recovery" hvor det hele tiden er to ventetider involvert. Dersom det bare var én porestørrelse, ville det i følge ligning (2.3) være én veldefinert verdi for T_2 (eller T_1). Måledataene, det såkalte ekko-spektrumet i CPMG, vil da beskrive en enkel eksponensiell relaksasjonskurve, gitt ved ligning (1.36), under forutsetning at der ikke er diffusjon. Dersom vi imidlertid har porer av varierende størrelse, vil ekko-spektrumet inneholde bidrag fra forskjellige T_2 -verdier, som igjen skyldes bidrag fra porer av varierende størrelse. Vi må derfor tilpasse CPMG-dataene til en multi-eksponensial

$$M(t) = M_0 \sum_j^n a_j(T_{2j}) \exp\left(-\frac{t}{T_{2j}}\right) \quad (2.4)$$

hvor populasjonskoeffisientene $a_j(T_{2j})$ representerer bidraget fra porer med relaksasjonstid T_{2j} , dvs. fra porer med en gitt størrelse. Å løse dette for a_j når $M(t)$ er kjent, er et såkalt inverst problem og løsningen kan være ustabil. Koeffisientfordelingen vil være proporsjonal med porestørrelsesfordelingen. I figur 2.4 ser vi en slik skjematisk porestørrelsesfordeling. Ved å summere



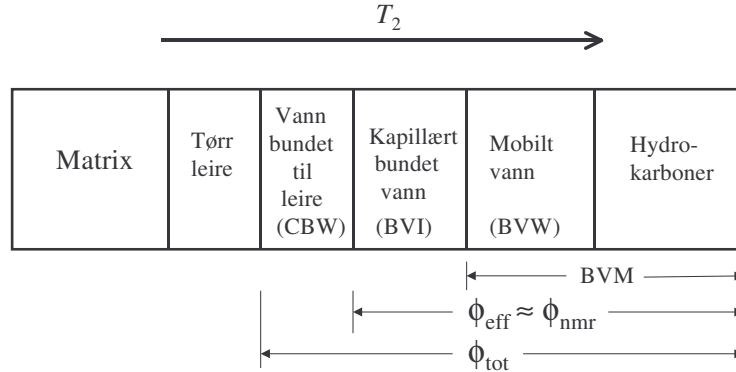
Figur 2.4: Illustrasjon av en T_2 -fordeling. Populasjonskoeffisientene $a(T_2)$ er plottet som funksjon av $\log T_2$. Fordelingen representerer porestørrelsesfordelingen. Forkortelsene er beskrevet i teksten.

hele fordelingen finner vi porøsiteten dersom fordelingen er riktig normalisert

$$\phi_{nmr} = c \sum_{j=T_{2\min}}^n a_j(T_{2j})$$

hvor c er en normaliseringskonstant som må finnes gjennom kalibrering mot en kjent porøsitet. Vi setter en nedre summeringsgrense $T_{2\min}$ fordi de laveste T_2 -verdiene skyldes vann som er fanget av leire pga. Coulombkreftene ("clay-bound water") og derfor ikke skal inngå i porøsitetsberegningen.

Vi kan rangere T_2 -fordelingen skjematisk etter de forskjellige komponentene i et vannfylt porøst medium som bidrar til T_2 relaksasjonen, slik som vist i figur 2.5. De korteste T_2 -verdiene kommer fra matrix dvs. bergarten, og eventuell tørr leire. Disse er så korte at de ikke vil bli registrert i NMR. Deretter følger bidraget fra vann bundet til leire ("Clay Bound Water"). Bidraget fra kapillært bundet vann kalles BVI ("Bound Volume Irreducible") som er den brøkdelen av porøsiteten som er fylt opp av immobil vann eller S_{iw} . Det mobile vannet kalles BVW ("Bulk Volume Water") og er lik $\phi_{eff} S_w$. Sammen med T_2 -bidraget fra hydrokarbonene utgjør dette det



Figur 2.5: Skjematisk oppdeling av T_2 -spektrumet etter de forskjellige bidragene. Forkortelsene er forklart i teksten.

såkalte BVM ("Bulk Volume Movable"), også kalt FFI ("Free Fluid Index"). Det er innenfor dette området at vann kan fortrenge hydrokarboner.

I figur 2.4 deles i loggesammenheng $\log T_2$ -aksen inn i et begrenset antall ekvidistante intervaller eller "bins", dvs. $(T_{2j})^{2j+1}$ ms. Som regel er antallet intervaller $n = 8$ i ligning (2.4). Summen deles gjerne opp i de to områdene BVI og BVM, med de tre første "bins" i BVI. Grensen mellom de to områdene kalles cutoff-verdien, T_{2co} . For sandstein har det vært vanlig å bruke $T_{2co} = 32$ ms, og for karbonater $T_{2co} = 92$ ms. Disse valgene synes imidlertid å være svært tradisjonelle i loggesammenheng, og lite forskning ligger bak valgene. F.eks. er det rimelig at overflate-relaksiviteten avhenger av mineralogien slik at T_2 kan variere fra en bergart til en annen. Et annet relevant spørsmål er om T_{2co} er avhengig av vannmetningen. Når denne tiltar, vil stadig mindre porer fylles med vann og den delen av T_2 -fordelingen som skyldes vann vil skiftes mot lavere verdier, mens den delen som skyldes olje ikke flyttes tilsvarende fordi hydrokarbonene er den ikke-vætedende fasen.

En av de største suksessene for NMR-logging er knyttet til det forhold at oppdelingen av T_2 -spektrumet i de regimene som er vist i figur 2.5, kan brukes til å beregne den absolutte permeabiliteten. Det er rimelig å anta at denne må avhenge av forholdet mellom det bundete (BVI) og det bevegelige vannet (BVM). Der finnes mange empiriske relasjoner - varianter av den såkalte Kozeny-Carman ligningen. Den som er mest vanlig i forbindelse med

NMR-logging er Coates-ligningen

$$k = \left(\frac{\phi_{nmr}}{C}\right)^4 \left(\frac{BVM}{BVI}\right)^2 = \left(\frac{\phi_{nmr}}{C}\right)^4 \left(\frac{\phi_{nmr} - BVI}{BVI}\right)^2 \quad [\text{md}] \quad (2.5)$$

hvor vanligvis konstanten $C = 10$. En annen mye brukt ligning baserer seg på den logaritmiske middelveiden av T_2 -spektrumet

$$k = a\phi_{nmr}^4 \bar{T}_2^2 \quad (2.6)$$

Der finnes også forskjellige varianter av denne hvor eksponentene varierer noe. Disse permeabilitetsanslagene synes å virke bra for sandstein, men særlig for karbonater er det ofte påkrevet med en lokal kalibrering mot kjerneprøver.

2.3 NMR egenskapene til hydrokarboner

Et problem med metoden som er skissert i forrige avsnitt til bestemmelse av porøsitet og permeabilitet, er den korte T_2 relaksasjonstiden for hydrokarbon gass i et porøst medium av oljereservoarertypen. Dette skyldes bl.a. den store diffusjonskoeffisienten for gass som fører til at den observerte T_2 blir vesentlig redusert av selv-diffusjonen slik som er beskrevet i avsnitt 1.4, se ligning (1.52). Diffusjonsattenuasjonen skjer fordi det vanligvis vil være betydelige interne feltgradienter i porene. Derfor vil T_2 -relaksasjonsraten i ligning (2.2) også inneholde et diffusjonsbidrag og få formen

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2b}} + \frac{1}{T_{2s}} + \frac{1}{T_{2d}}$$

hvor T_{2d} for en CPMG-sekvens er gitt ved

$$T_{2d} = \frac{3}{\gamma^2 G_0^2 D \tau^2} \quad (2.7)$$

Her er τ halve inter-ekko avstanden, og G_0 er den interne feltgradienten. Som følge av diffusjonen vil responsen av gass i T_2 -spektrumet falle i det området som svarer til kapillært bundet vann, slik at S_{wi} (BVI) blir overestimert, og målingen av ϕ_{nmr} og permeabiliteten kan bli feil.

Vi skal i det følgende se på noen av NMR-egenskapene til hydrokarbon gass. Naturgass består i det vesentlige av metan (CH_4) med små mengder av

Figur 2.6: T_1 for bulk metan som funksjon av trykket. Temperaturen øker fra øverste til nederste kurve i trinn på 50°F .

lette alkaner og noe edelgass. Gass er alltid den ikke-vættende fasen i et reservoar, slik at T_1 og T_2 ikke reduseres av overflate-relaksasjon, men domineres av bulk-relaksasjon. Figur 2.6 viser hvordan T_1 varierer med trykket for forskjellige temperaturer.

T_1 øker med tettheten, og temperaturavhengigheten kan med god tilnærming skrives

$$\ln T_1 = A - \frac{B}{T}$$

hvor T er den absolutte temperaturen, og A og B er konstanter. Under typiske reservoarbetingelser er T_1 for superkritisk metan ganske kort, 3 - 6 s, sammenlignet med flytende metan som har en T_1 på omkring 20 s. Årsaken til denne forskjellen er at metan i superkritisk tilstand og som tynn gass aktiverer ekstra relaksasjonsmekanismer som spinn-rotasjon relaksasjon, noe som er undertrykket i væsker. I væskeform skyldes relaksasjonen i det vesentlige dipol-dipol vekselvirkninger som gjør T_1 omvendt proporsjonal med viskositeten.

For T_2 relaksasjonen i hydrokarbon gass gjelder det samme forhold som for T_1 , dvs. $T_1 = T_{1b} \simeq T_{2b}$. Overflate-relaksasjonen for T_2 er også her neglisjerbar siden gass er en ikke-vættende fase. Derimot kan diffusjon gi et vesentlig bidrag til attenuasjonen av den observerte T_2 . For uhindret dif-

Figur 2.7: Diffusjonskoeffisienten D for metan som funksjon av trykket. Temperaturen øker fra nederste til øverste kurve i trinn på 50°F .

fusjon kan dette beregnes av ligning (2.7). De vanligste loggeinstrumenter som brukes, Numars MRIL-C og MRIL-B, har typiske feltgradierer fra 17 til 25 gauss/cm (0.17 - 0.25 T/m). Gradientene vil øke med økende temperatur. Ekkotiden τ er henholdsvis 0.6 og 1.0 ms for de to nevnte instrumenter. For nå å se hvordan T_{2d} varierer med trykk og temperatur er det nødvendig å se på hvordan diffusjonskoeffisienten D for gass varierer. Dette er vist i figur 2.7. Til sammenligning kan nevnes at diffusjonskoeffisienten for vann ved romtemperatur er 2.3×10^{-5} cm²/s som er minst en størrelsesorden mindre enn den tilsvarende verdi for metan. På grunnlag av disse diffusjonskurvene og de gitte instrumentelle parametre kan T_{2d} plottes som funksjon av trykk og temperatur. Dette er vist i figur 2.8.

Det kommer klart fram av denne figuren at for typiske reservoarbetingelser vil T_{2d} for metan, som er den dominerende komponenten av naturgass, ligge i området fra noen få millisekunder og oppover til ca. 10 ms for MRIL-B instrumentet. Følgelig vil metan kunne bli tatt for vann bundet til leire (CBW) i den skjematisk figur 2.5. Tilsvarende vil T_{2d} for MRIL-C variere fra 20 til 65 ms og er derfor tildels i samme området som T_2 responsen fra kapillært bundet vann (BVI). Dette illustrerer hvilke problemer det er med måling av den effektive porøsiteten ved hjelp av NMR-logging når det er gass tilstede i reservoaret. Problemet er blitt kalt *gasseffekten*. Denne fører til et

Figur 2.8: T_{2d} som funksjon av trykket i metan gass. De øverste, heltrukne kurvene er for MRIL-C ($G=17$ gauss/cm og $\tau=0.6$ ms), og de nederste, stiplete kurvene er for MRIL-B ($G=25$ gauss/cm og $\tau=1.0$ ms). Det er ikke tatt hensyn til feltgradientens temperaturavhengighet.

for lavt ϕ_{nmr} anslag på grunn av at gassen ikke gir bidrag i den delen av T_2 spektrumet som er basis for ϕ_{nmr} , se figur 2.5. Likeledes blir BVI bli for høy, og av ligning (2.5) ser vi da at dette totalt fører til et alt for lavt permeabilitetsanslag. Det samme vil være tilfelle om permeabiliteteten beregnes av ligning (2.6) fordi gassen vil skifte den logaritmiske middelverdien mot lavere verdier.

Før vi ser på mulige løsninger av problemet kan det være nyttig å lage en oversikt over de typiske NMR-egenskaper for de væskene som er tilstede i reservoaret, dvs. vann (brine), olje og gass. I tabell 2-1 er disse listet for et typisk sandsteinsreservoar hvor temperaturen er 90°C , trykket ca. 4500 psi (3.1×10^7 Pa), saliniteten 120 kppm og oljeviskositeten 0.2 cp (2×10^{-4} Pa s).

Tabel 2-1. NMR-egenskapene til reservoarvæskene

	T_1 (ms)	T_2 (ms)	HI	D ($\times 10^{-5}$ cm ² /s)
Vann	1 - 500	0.67 -200	1	7.7
Olje	5000	460	1	7.9
Gass	4400	40	0.38	100

Vi ser av tabellen at T_1 for olje og gass overlapper, selvom de har store T_2 kontraster på grunn av diffusjonsbidraget til T_2 attenuasjonen. Som ventet har vann og olje omtrent samme diffusjonskoeffisient D og kan også ha nær overlappende T_2 . Derimot er T_1 meget distinkt forskjellig for vann og olje. Den vesentlig kortere T_1 -verdien for vann skyldes overflaterelaksasjonen for denne vætende fasen. Derfor har også vann et spektrum av T_1 og T_2 verdier svarende til at denne fasen gir respons på porestørrelsesfordelingen slik det kom til uttrykk gjennom ligning (2.4). Hydrokarbonene har derimot veldefinerte verdier for relaksasjonstidene fordi disse er styrt av bulkrelaksasjon eller diffusjon (for gass).

Vi skal i de to neste avsnittene se på pulssekvenser som kan utnytte disse NMR kontrastene til å løse problemet med gass som blir feiltolket som leirebundet eller kapillært bundet vann.

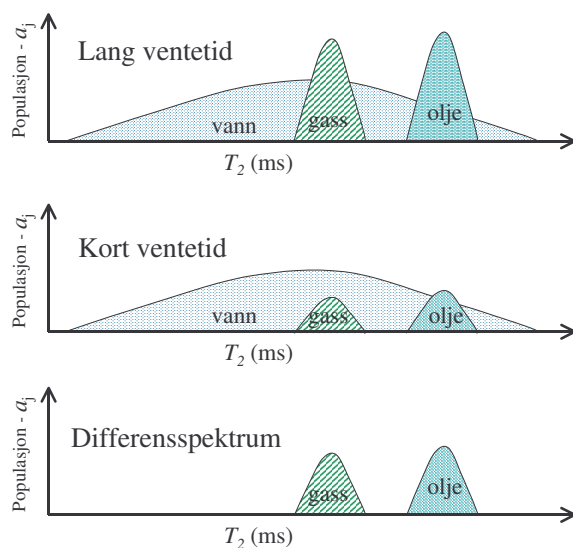
2.4 Differensspektrum-metoden (DSM)

Problemstillingen er å kunne skille de forskjellige fluidene - vann, olje og gass - fra hverandre på grunnlag av deres forskjellige NMR-egenskaper. Vi ser av tabell 2-1 at vann har vesentlig kortere T_1 enn både gass og olje. Dette kan utnyttes til å skille ut bidraget fra vann. Loggeredskapene kjører vanligvis en CPMG-sekvens. For å øke signal-statistikken kjøres gjerne CPMG-sekvensen en rekke ganger og så adderes relaksasjonskurvene $M(t)$ sammen for å bedre signal-til-støy forholdet. Mellom hver sekvens må man vente en viss tid T_r (recovery time) slik at \mathbf{M} går tilbake til sin opprinnelige likevektstilling langs z -aksen. Vanligvis velges denne ventetiden slik $T_r > 3T_1$. Vann har $T_1 < 500$ ms, mens olje og gass har vesentlig høyere T_1 , typisk 4-5 s.

Differensspektrum-metoden (DSM) går ut på å måle T_2 ved hjelp CPMG med to forskjellige ventetider, en lang $T_{r,l}$ og en kort $T_{r,s}$. Ved den korte ventetiden $T_{r,s} \approx 2$ s, vil T_2 -signalene fra olje og gass undertrykkes fordi deres magnetisering ikke får tid til å restaurere seg. Dermed vil stort sett bare bidraget fra vann registeres i T_2 -spektrumet mellom hver CPMG-sekvens. Deretter kjøres en ny måling med vesentlig lengre ventetid, $T_{r,l} \approx 8$ s. Dette

vil være tilstrekkelig til at at signaler fra alle 3 fluider registreres i T_2 -spektrumet. Vannspektrumet er altså tilnærmet det samme ved begge ventetidene, mens hydrokarbonspektrumet blir vesentlig mer framtrødende først ved den lange ventetiden. Ved å subtrahere de to spektrumene fra hverandre kan man eliminere bidraget fra vann, derav navnet differensspektrummetoden. Bidragene fra gass og olje kan tilslutt skilles fra hverandre gjennom den vesentlig kortere T_2 for gass i forhold til olje. Metoden er vist skjematisk i figur 2.9.

Når et NMRL-instrument kjøres i en oljebrønn kan denne metoden brukes kontinuerlig slik at man får oversikt over hydrokarbon-metningen som funksjon av dybden. Det er også utviklet prosedyrer hvor man istedet for å subtrahere T_2 spektrene ved de to forskjellige ventetider subtraherer direkte magnetiseringskurvene $M(t)$.



Figur 2.9: Illustrasjon av differensspektrum-metoden. To CPMG loggepass kjøres med forskjellig ventetid. Med lang ventetid, $T_{r,l}$, ser man alle tre fluiderne. Ved kort ventetid, $T_{r,s}$, dominerer vannet. Ved subtraksjon av spektrene ser man bare hydrokarbonene.

2.5 Spektrumskift-metoden (SSM)

En annen metode til å skille de forskjellige væskene i T_2 -spektrumet er den såkalte Spektrumskift-metoden (SSM). Ved denne metoden brukes to forskjellige ekkotider 2τ . Som beskrevet i avsnitt 1.4, vil diffusjon i nærvær av en feltgradient, føre til en ekstra demping av den observerte T_2 -relaksasjonen i overenstemmelse med ligning (2.7). Den tilsynelatende relaksasjonsraten for gass er således summen av den egentlige transverselle relaksasjonsraten som er bulk relaksasjon, og bidraget fra diffusjonen

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2b}} + \frac{1}{T_{2d}} = \frac{1}{T_{2b}} + \frac{\gamma^2 G^2 D \tau^2}{3} = \frac{1}{T_{2b}} \left(1 + \frac{\gamma^2 G^2 \tau^2 D T_{2b}}{3} \right) \quad (2.8)$$

Den siste faktoren i parantesen er mye mer dominerende for gass en for olje og vann på grunn av den store diffusjonskoeffisienten D for gass. Vi ser at for gass er da den *målte* T_2 avhengig av ekkotiden τ . Dette er i mindre grad tilfellet for olje og vann. Denne kontrasten kan utnyttes ved å kjøre eksperimenter med forskjellig ekkotid τ . Vanligvis brukes en kort ekkotid på $2\tau = 1.2$ ms og en lang ekkotid på 3.6 ms. Gasstoppen forskyver seg betydelig når vi øker ekkotiden, mens vannet har ikke så stor respons på forandringer i ekkotiden fordi diffusjon ikke bidrar så mye til den målte relaksasjonen.

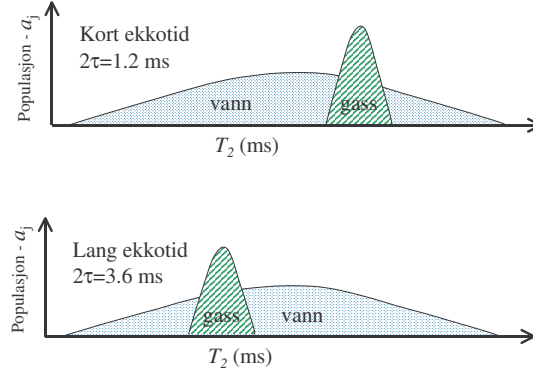
SSM-metoden er vist skjematisk i figur 2.10. Denne metoden er ikke så mye anvendt som DSM, men den har sine fordeler i skifrig sand hvor gass og vann kan ha tilnærmet like T_2 -verdier eller i situasjoner hvor hydrogenindeksen for gass er særlig lav f.eks. nær brønnhodet.

2.6 Måling av metning ved hjelp av T_2 -spektrumet

Når de forskjellige fluidenes bidrag til T_2 spektrumet er identifisert ved hjelp av DSM- eller SSM-metoden, kan i prinsippet de enkelte faser metning beregnes. Siden vann vanligvis er den vætende fasen, vil dette gi bidrag over et bredt intervall av spektrumet, mens olje og gass normalt vil bidra over et mye mer begrenset intervall siden disse fluidene er ikke-vættende og bulk-relaksasjon følgelig er den dominerende prosessen.

Vi kan skrive T_2 -spektrumet fra CPMG sekvensen som en sum av bidragene fra de tre fasene

$$P(T_r, T_2) = \alpha(T_r, T_{1w})P_w(T_2) + \alpha(T_r, T_{1g})P_g(T_2) + \alpha(T_r, T_{1o})P_o(T_2)$$



Figur 2.10: Spektrumskift-metoden går ut på å bruke to forskjellige ekkotider 2τ i CPMG-sekvensen. Når ekkotiden økes fra $2\tau = 1.2$ ms til 3.6 ms, vil gasstoppen flytte seg vesentlig i spektrumet mens den delen som svarer til vann er stort sett uforandret.

hvor koeffisientene $\alpha(T_r, T_1)$ er faktorer som skyldes eventuelle ufullstendig T_1 relaksasjon på grunn av endelig ventetid T_r , dvs.

$$\alpha(T_r, T_1) = 1 - e^{-T_r/T_1}$$

Dette gjelder for et stasjonært eksperiment. Ved logging kan α også avhenge av NMR-sondens utforming og logge-hastigheten.

$P_w(T_2)$, $P_g(T_2)$ og $P_o(T_2)$ er spektrene for henholdsvis vann, gass og olje når ventetiden går mot uendelig

$$P(T_2) = \lim_{T_r \rightarrow \infty} P(T_r, T_2)$$

Porevolumene svarende til de enkelte fasene er

$$\begin{aligned} \phi_w &= \int P_w(T_2) dT_2 \\ \phi_g &= \frac{1}{HI_g} \int P_g(T_2) dT_2 \\ \phi_o &= \int P_o(T_2) dT_2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

hvor HI_g er hydrogen-indeksen for gass. For vann og olje er denne 1, se tabell 2-1. Ved å dividere ligningene (2.9) på den effektive porøsiteten, ϕ_{eff} , finner vi de enkelte fasenes metning.

Differensspektrum-metoden (DSM) går ut på å ta differansen mellom $P(T_r, T_2)$ for en kort og en lang ventetid, $T_{r,s}$ og $T_{r,l}$

$$\Delta P(T_2) = [\alpha(T_{r,l}, T_{1g}) - \alpha(T_{r,s}, T_{1g})] P_g(T_2) + [\alpha(T_{r,l}, T_{1o}) - \alpha(T_{r,s}, T_{1o})] P_o(T_2) \quad (2.10)$$

Vi har her antatt at bidraget fra vann, på grunn av den korte T_{1w} , er det samme ved begge ventetidene og derfor faller bort i differansen. Dersom vi nå integrerer ligning (2.10) over hele T_2 -spektrumet, vil vi kunne dele opp integralet på venstre side i to uavhengige integrasjonsintervaller, svarende til bidraget fra henholdsvis gass og olje. Som vi har sett foran, bl.a. av tabell 2-1, overlapper ikke de to bidragene. Vi kan derfor finne porevolumene for gass og olje

$$\begin{aligned} \phi_g &= \frac{\int_{T_{2D,\min}}^{T_{2D,\max}} \Delta P(T_2) dT_2}{HI_g [\alpha(T_{r,l}, T_{1g}) - \alpha(T_{r,s}, T_{1g})]} \\ \phi_o &= \frac{\int_{T_{1o}-\xi}^{T_{1o}+\xi} \Delta P(T_2) dT_2}{[\alpha(T_{r,l}, T_{1o}) - \alpha(T_{r,s}, T_{1o})]} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Integrasjonsgrensen i differensspektrumet i ligning (2.11) er satt til å dekke gasstoppen og begrenses av den molekylære selv-diffusjonen til gassen. Tilsvarende integreres differensspektrumet i ligning (2.11) over et intervall med bredde 2ξ omkring T_{1o} . På denne måten finner vi porevolumene svarende til gass og olje og kan deretter finne metningen når den effektive porøsiteten er kjent.

2.7 Beregning av T_2 -spektrumet ved hjelp av regularisering

I avsnitt 2.2 ble det beskrevet hvordan T_2 -spektrumet kan hentes ut fra eksperimentelle magnetiseringsdata målt f.eks. gjennom en CPMG-sekvens, se ligning (2.4). Tilsvarende kan gjøres for å finne T_1 -spektrumet ut fra data målt ved "inversion recovery" metoden. I begge tilfeller antar vi at bidragene kommer fra et diskret spektrum av n porestørrelser, hvor man i loggesammenheng ofte bruker så lave verdier som $n=8$. Det lave antall bins

er viktig for raskt å kunne løse det inverse problemet som er av formen

$$M^{obs}(t_i) = \sum_{j=1}^n a_j(\tau_j) k_j(t_i; \tau_j) + \varepsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n_{obs} \quad (2.12)$$

Her er n_{obs} antall observasjoner av magnetiseringen M , og ε_i er den eksperimentelle feil i punkt i . Kernel-funksjonen $k_j(t_i; \tau_j)$ kan enten stå for relaksasjonsfunksjonen gitt i ligning (1.34) for "inversion recovery" eller i ligning (1.36) for CPMG-sekvensen, og τ står for enten T_1 overflate-relaksasjonstiden eller tilsvarende for T_2 . Altså

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2b}} + \frac{1}{\tau}$$

og tilsvarende for T_1 . Ved sammenligning med ligning (2.3) ser vi at τ er proporsjonal med porestørrelsen. Vi ønsker å finne porestørrelsesfordelingen $a_j(\tau)$ av ligning (2.12) ut fra et antall n_{obs} observasjoner av magnetiseringen M .

I beskrivelsen over har vi antatt en diskret basis $a_j(\tau_j)$. Det er imidlertid å vente at porestørrelsesfordelingen er kontinuerlig, slik at vi i stedet for ligning (2.12) kan skrive

$$M^{obs}(t_i) = \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} P(\tau) k_j(t_i; \tau) d\tau + \varepsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n_{obs} \quad (2.13)$$

Dette er en Fredholm integralligning av første type. Vi har følgende føring på fordelingsfunksjonen $P(\tau)$

$$P(\tau) \geq 0$$

og forlanger at den skal være normalisert

$$\int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} P(\tau) d\tau = 1$$

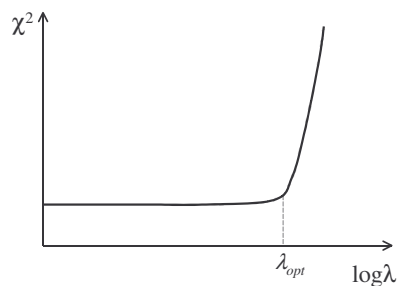
Å løse ligning (2.13) for $P(\tau)$ innebærer å løse et inverst problem. Dette er et dårlig stilt ("ill-posed") problem fordi små variasjoner i dataene kan gi store variasjoner i estimatet av parametrene som beskriver $P(\tau)$. En løsningsmetode er å anvende såkalt Tikhonov regularisering. Vi minimaliserer da funksjonen

$$J = \sum_{i=1}^{n_{obs}} \frac{1}{\varepsilon_i} |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2 + \lambda \int_{\tau_{min}}^{\tau_{max}} |\mathcal{L} P(\tau)|^2 d\tau \quad (2.14)$$

hvor y_i^{calc} er integralet i ligning (2.13), $y_i^{obs} = M_i^{obs}$ er de observerte dataene, λ kalles regulariseringsparameteren og \mathcal{L} er en regulariseringsoperator som kan velges på forskjellig måte. Løsning av ligning (1.39) forutsetter at det velges en basis som funksjonen $P(\tau)$ kan utvikles etter. En metode er å bruke såkalte B -splines. Det innebærer at vi deler opp intervallet $[\tau_{\min}, \tau_{\max}]$ i n knutepunkter og approksimerer $P(\tau)$ stykkevis med polynomer, f.eks. 2. gradsfunksjoner (parabler). Dette gir en kontinuerlig funksjon $P(\tau)$ gitt ved

$$P(\tau) = \sum_{k=1}^n c_k B_k^m(\tau) \quad (2.15)$$

hvor m er orden på B -spline, her $m = 3$, svarende til at hver B_k inneholder 3 koeffisienter. Det er viktig at n velges stor nok i forhold til antall observasjoner, slik at resultatet er uavhengig av antallet og plasseringen av knutepunktene. Ved regulariseringen er det rimelig å velge en regulariseringsoperator som hindrer løsningen i å svinge mellom knutepunktene. Derfor velges den som den andre-deriverte av $P(\tau)$, hvilket er et mål for krumningen av kurven. Ved å introdusere regulariseringsleddet i ligning (2.14) og så minimalisere, tvinger vi løsningen til både å ta hensyn til at resultatet skal tilpasses de observerte verdier i knutepunktene og at funksjonen skal være glatt mellom dem. Der vil imidlertid være en løsning av minimaliseringsproblemet for hver λ . Man kan derfor gjenta løsningsprosedyren og finne $\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_{obs}} |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2$ som en funksjon av λ . Dette gir gjerne en kurve som vist i figur 2.11. Det er da vanlig å velge den største verdien av λ som ikke kompromitterer løsningen, dvs. man velger en verdi omkring knekkpunktet på kurven.



Figur 2.11: Valg av den optimale regulariseringsparameteren λ .

Figur 2.12: T_1 fordelinger for en vannvættende kalkstein fra et dagbrudd. Den prikkede kurven er for 100% vannmetning; den stiplede kurven er for olje (dekan) og vann ved S_{wi} ; og den heltrukne for vann + olje etter vannimbibisjon (Fra J.J.Howard MRI, Vol. 2, No. 2 (1994) s. 197).

2.8 Måling av vætning og metning vha. T_1 -fordelingen

I avsnitt 2.3 så vi at relaksasjonsprosessene er følsom for egenskapene til poreoverflatene ved at den eventuelle tilstedeværelsen av paramagnetiske sentre i poreveggene påskynder relaksasjonen. Tabell 2-1 viser f.eks. at det er stor forskjell i T_1 for vann og for hydrokarboner i et typisk sandsteinsreservoar. Dessuten har hydrokarbonene også mye mer veldefinerte relaksasjonstider enn vann. Det er rimelig å anta at dette har en sammenheng med vætningsegenskapene til reservoaret. Dersom det er vannvættende vil ideelt sett bare vannet komme i kontakt med poreveggene. Vannfasens relaksasjon er da dominert av overflate-relaksasjon, mens de ikke-vættende fasene stort sett er dominert av bulk-relaksasjon.

Det kan derfor være interessant å se på hvordan relaksasjonstidsspektrumet forandrer seg med en kontrollert forandring av vætningsegenskapene. I figur 2.12 ser vi tre T_1 -spektra målt ved hjelp av "inversion recovery" på en *vann-vættende kalkstein*.

Vætningsindeksen (Amott) er mellom 0.7 og 0.8. Fordelen med kalk-

stein framfor sandstein, er at porene er små og svært uniform i størrelse. T_1 -spektrene er framkommet ved en multi-eksponensiell tilpassing slik som beskrevet i ligning (2.4). Forskjellen på de tre kurvene i figur 2.12 er at de representerer tre forskjellige vannmetninger:

1. Den prikkede kurven representerer 100% vannmetning (brine). Den smale fordelingen omkring $T_1 = 50$ ms, gjenspeiler den smale porestørrelsesfordelingen i kalksteinsprøven. Denne verdien er også ca. to størrelsesordener mindre enn i bulk vann, som har $T_1 \simeq 3$ s ved værelsestemperatur. Overflate-relaksasjon er derfor den dominerende prosessen.
2. Vannet blir så fortrent av olje (decan) inntil ikke-reduserbar vannmetning S_{wi} , dvs. til det bare er ca. 10% vann igjen. T_1 -fordelingen for denne situasjonen er vist ved den stiplede kurven i figur 2.12. Vi får nå to topper i fordelingen. Vi ser en liten topp ved $T_1 = 10$ ms. Denne svarer til vann, men vi ser at den er skiftet nedover fra den skarpe toppen ved 50 ms som vi hadde for 100% vann. Dette kan bety en reduksjon i den "effektive" porestørrelsen ved at de tidligere vannfylte porer nå er erstattet med en tynn vannfilm langs poreveggene. Vi ser også en dominerende topp rundt $T_1 = 1400$ ms som svarer til T_1 for bulk decan. Oljen har altså fortrent det meste av vannet i kalksteinsporene uten å komme i vesentlig kontakt med poreveggene. Derfor er bulk-relaksasjon fortsatt den dominerende relaksasjonsprosessen for oljen.
3. Dersom det nå skjer en vannimbibisjon, får vi en T_1 -fordeling slik som vi ser på den heltrukne kurven i figur 2.12. Denne har *to* dominerende topper. Vi ser at toppen med den korte T_1 ligger der hvor toppen for 100% vannmetning ligger, og den andre svarer til decan. Arealet under de to toppene reflekterer henholdsvis vann- og oljemetningen.

En parallell plugg av den samme kalksteinsprøven (dagbrudd) ble gjort oljevættende ved å flømme den med 10 porevolumer med oljebasert boreslam (OBM). Prøven fikk da en vætningsindeks mellom -0.6 og -0.7. I figur 2.13 ser vi T_1 -fordelinger for dette tilfellet. De tre kurvene på figuren representerer igjen tre forskjellige vannmetninger:

4. Den prikkede linjen svare til 100% vannmetning i den oljevættende kalksteinen. Vi ser at toppen faller samme sted, $T_1 \simeq 50$ ms, som for det vannvættende tilfellet. Det er kanskje å vente at vi skulle få

en høyere T_1 for den oljevættende, hydrofobiske poreveggen. Når så ikke skjer i dette tilfellet, kan det forklares med at behandlingen med oljebasert boreslam introduserer paramagnetiske joner som har samme effekt som overflate-relaksasjon.

5. Etter oljeflømming til ikke-reduserbar vannmetning S_{wi} , blir som ventet toppen svarende til vann ved $T_1 = 50$ ms vesentlig redusert. Den flytter seg ikke mot lavere T_1 slik som i det vannvættende tilfellet. Dette kan igjen forklares med at vannrelaksasjonen skjer mot paramagnetiske joner i væsken. Fra oljefasen ser vi en markert topp rundt 650 ms. Denne faller sammen med T_1 for 100% decan-metning i oljevættende kalkstein.
6. Siden vann ikke har tendens til å imbibere i et oljevættende medium, blir den heltrukne kurven i figur 2.13 svært lik den stiplede kurven. Dersom man derimot fortar en tvungen vannflømming, kan man oppnå 40-50% vannmetning. Dette skjer uten noen forskyvning av de to toppene i T_1 -fordelingen.

De T_1 -fordelingene som er vist i figurene 2.12 og 2.13 er for kalkstein fra dagbrudd. Tilsvarende undersøkelser på reservoarkalkstein viser at toppen svarende til den korte T_1 fortsatt ligger ved samme verdi som for 100% vannmetning. Derimot har toppene med høy T_1 , svarende til olje (decan), en tendens til å flytte seg avhengig av vannmetningen. Dette kan gjenspeile at vi i disse tilfellene har blandet vætningstilstand hvor de største porene er blitt oljevættende, mens de mindre porene forblir vannvættende på grunn av at kapillærkreftene her har en tendens til å holde vannet igjen og hindre adsorpsjon av oljevættende agenter på poreoverflatene. En slik situasjon vil vi også kunne ha i nærbrønnsområdet når det brukes et oljebasert boreslam som har evnen til å endre vætningstilstanden nær brønnen. Borevæsker som inneholder komponenter som danner vann-emulsjoner (emulsifiers) i olje er spesielt problematisk i så måte. Siden olje har en noe lengre relaksasjonstid i kontakt med poreveggene enn vann, vil en endring i vættingskarakteristikken skifte NMR responsen mot høyere relaksasjonstider og gi feil BVI ved bruk av en standard cutoff. Resultatet er feil i den NMR baserte permeabilitetsmålingen, se ligning (2.5).

Når relaksasjonsspektrene inneholder veldefinerte topper, slik som for kalkstein med homogen porestørrelse, vil arealet under kurvene direkte gi metningen av de to fasene. Det må imidlertid korrigeres for hydrogenindeksen. I figur ser vi en korrelasjon mellom metning målt ved hjelp av denne

Figur 2.13: T_1 fordelinger for en oljevættende kalkstein fra et dagbrudd. Den prikkede kurven er for 100% vannmetning; den stiplede kurven er for olje (dekan) og vann ved S_{wi} ; og den heltrukne for vann + olje etter forsøk på vannimbibisjon (Fra J.J.Howard MRI, Vol. 2, No. 2 (1994) s. 197).

NMR metoden og tilsvarende målt med konvensjonelle metoder ved kjerneflømming. Dataene omfatter både vann- oljevættende prøver. For sedimentære medier med en bredere porestørrelsesfordeling kan det imidlertid i praksis bli vanskelig å finne metningsfordelingen ved en slik metode. Man må da i stedet gå fram slik som er beskrevet i avsnitt 2.6.

2.9 NMR-relaksasjonsmekanismer i porøst medium: En oppsummering

Vi har sett at det for vann og hydrokarboner i porøse medier er tre relaksasjonsmekanismer: bulk-relaksasjon, overflate-relaksasjon og diffusjon i en magnetisk feltgradient. Loggesondene responderer i prinsippet på alt hydrogen i formasjonen, inklusiv det som er bundet til matrix i form av krystallinsk vann eller i leire. I motsetning til nøytronlogg som reagerer på alt hydrogen, vil NMRL ikke praksis ikke se hydrogen som er i faste stoffer fordi T_1 er svært lang, gjerne flere hundre sekunder, hvilket gjør at de ikke er lett

Figur 2.14: Sammenligning av vannmetning målt ved ut fra arealet under toppene i T_1 -spektrumet og ved konvensjonell kjerneanalyse.

å polarisere. I tillegg kommer at T_2 for disse kjernene er svært kort, bare av størrelsesorden $10 \mu\text{s}$, slik at signalet fra disse forsvinner i dødtiden til signalmottakersystemet. Dermed er NMRL immun mot signaler fra matrixhydrogen.

Bulk-relaksasjon

Bulk-relaksasjon er en egenskap ved væsken selv og uavhengig av omgivelsene hvor væsken befinner seg, dvs. av mineralogien og mikrogeometrien. Relaksasjonsprosessen skyldes fluktuerende magnetiske felt fra nabokjerner. Disse feltene kan være ganske sterke, men på grunn av raske molekylære bevegelser, vesentlig rotasjon og translasjon, vil disse effektene ha en tendens til å bli midlet ut slik at det er liten spektral vekt omkring Larmorfrekvensen. Relaksasjonstiden er derfor relativt lang og $T_1 \simeq T_2$.

Bulk-relaksasjon er viktig når væsken hindres i å komme i kontakt med poreveggene. Dette er situasjonen for olje og gass i et vann-vættende medium. Det samme kan være tilfelle for vann i svært store porer, f.eks. i sprekker og hulrom ("vugs") i karbonater. Også i meget viskøse væsker kan bulkrelaksasjon være dominerende fordi den midlingseffekten som er nevnt ovenfor, blir lite effektiv, og relaksasjonstiden blir derfor kort. I tillegg kommer at diffusjonskonstanten er liten, slik at molekylene har liten evne til å nå poreoverflaten og bli utsatt for overflate-relaksasjon.

For væske vil bulk-relaksasjonstiden avhenge av temperaturen, men bare i liten grad av trykket. For rå-olje vil relaksasjonstiden avhenge av hydrokarbonkomposisjonen slik at T_2 -spektrumet ikke er karakterisert av én relaksasjonstid, men en fordeling av relaksasjonstider.

Dersom paramagnetiske joner er oppløst i reservoarvæsken, kan bulk-relaksasjon være dominerende fordi det lokale magnetfeltet omkring elektronspinnene er så sterkt. En del oljebasert slamtyper har tilsatt krom, noe som vil påskynde bulk-relaksasjonen vesentlig. Det samme kan skje dersom fine paramagnetiske partikler fra formasjonen flytter omkring i reservoarvæsken. Dette vil føre til en øket effektiv overflate som hydrogenkjernene kan relaksere mot.

Overflate-relaksasjon

I motsetning til bulk-relaksasjon vil overflate-relaksasjon avhenge sterkt av mineralogien til mediet hvor væsken befinner seg. Hvis væsken væter poreoverflatene vil, diffusjon gi molekylet anledning til å ha mange kollisjoner med overflaten i løpet av den tid en NMR sekvens pågår. Ved hver kollisjon oppstår muligheten for spinn-flipp, dvs. relaksasjon. Et viktig poeng her er at diffusjonen i seg selv ikke har noen innflytelse på orienteringen av det nukleære spinnene, det fortsetter å presesere omkring det statiske feltet gjennom hele bevegelsen.

Tre situasjoner kan oppstå når molekylet vekselvirker med poreoverflaten. Enten overføres energi til matrix ved at spinnene re-orienteres gjennom "spin-lattice" relaksasjon (T_1), eller det skjer en irreversibel defasing som gir spinn-spinn relaksasjon (T_2). Den tredje, og kanskje mest sannsynlige effekten av kollisjonen, er at ingenting skjer, slik at det må en mengde kollisjoner til før relaksasjonen er fullført. Imidlertid vil prosessen bli sterkt påskyndet dersom det er paramagnetiske joner til stede på poreoverflatene. Det er særlig jern, nikkel, mangan og krom som har denne egenskapen fordi disse har sterke felt forbundet med sine uparrede elektroner. F.eks. inneholder sandstein ca. 1 % jern. Karbonater har en noe lavere overflate-relaksivitet enn sandstein.

Som vi så i avsnitt 2.2 kan relaksasjonstiden knyttes til poredimensjonene ved formelen

$$\frac{1}{T_i} = \rho_i \frac{S}{V} \quad \dots \quad i = 1, 2$$

hvor V er porevolumet og S er poreoverflaten. Relaksiviteten ρ_i er et mål for overflatens effektivitet med hensyn på relaksasjon. Laboratorieforsøk viser at den er tilnærmet uavhengig av trykk og temperatur.

Overflate-relaksasjon er den dominerende relaksasjonsprosessen for vann i vannvættende reservoarer. Unntaket er karbonater med svært store porer ("vugs") hvor S/V blir svært liten.

Diffusjon i en magnetisk feltgradient

For at refasingen etter 180_y° -pulsen i en CPMG-sekvensen for måling av T_2 skal være effektiv, må molekylet forbli i et konstant magnetfelt B_0 , se avsnitt 1.4. Dette er ikke oppfylt dersom molekylet befinner seg i en feltgradient som enten kan skyldes en ytre, instrumentell styrt gradient, eller en intern feltgradient i porene. I begge tilfeller påskyndes T_2 -relaksasjonen som et resultat av diffusjonen. T_1 påvirkes ikke fordi prosessen er en ren defasingsprosess uten energiutveksling. I avsnitt 1.4 viste vi at relaksasjonsraten som skyldes diffusjon i en feltgradient G kan skrives

$$\frac{1}{T_{2d}} = \frac{(\gamma G \tau)^2 D}{3}$$

hvor D er diffusjonskoeffisienten og τ er halve ekkotiden.

Magnetiske susceptibilitetskontraster mellom væsken og poreveggene vil gi interne feltgradienter. Vann og olje er diamagnetisk, dvs. $\chi < 0$. Vi kan skrive

$$\Delta B_0 = (\chi_m - \chi_v) B_0$$

hvor χ_m og χ_v er susceptibiliteten for henholdsvis matrix og porevæsken. Feltgradienten blir da

$$G = \frac{\Delta B_0}{R}$$

hvor R er knyttet til poredimensjonen eller den lengden feltet varierer over. Denne størrelsen har man vanligvis ikke noen oversikt over. Det er derfor vanskelig å beregne diffusjonsbidraget til relaksasjonen, med mindre man sikrer at en ytre kjent feltgradient dominerer over den interne gradienten, eller ved at man bruker så kort ekkotid i CPMG-sekvensen at T_{2d} blir neglisjerbar sammenlignet med bulk- eller overflate-relaksasjonen. For gass eller lette hydrokarboner ved høye temperaturer, som begge har en stor diffusjonskoeffisient, vil dette imidlertid ofte ikke være mulig. For gass vil derfor defasing gjennom diffusjon være den dominerende relaksasjonsprosessen, og vi vil ha $T_2 \ll T_1$. Samtidig vil T_2 for gass avhenge sterkt av trykk og temperatur, i motsetning til væsker.