



**HAL**  
open science

## Introduction à la RPE impulsionnelle : les expériences ESEEM, HYSCORE et PELDOR

Pierre Dorlet, Patrick Bertrand

► **To cite this version:**

Pierre Dorlet, Patrick Bertrand. Introduction à la RPE impulsionnelle : les expériences ESEEM, HYSCORE et PELDOR. Patrick Bertrand. La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique - Applications, EDP Sciences, pp.365-374, 2014, 978-2-7598-1191-5. hal-03556824

**HAL Id: hal-03556824**

**<https://hal.science/hal-03556824>**

Submitted on 4 Feb 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **Annexe 2**

### ***Introduction à la RPE impulsionnelle : Les expériences ESEEM, HYSCORE et PELDOR.***

Pierre Dorlet<sup>†</sup> et Patrick Bertrand<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>*Laboratoire Stress Oxydant et Détoxication  
CNRS, UMR 8221 et CEA/iBiTec-S/SB<sup>2</sup>SM, Bât 532 CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette*

<sup>‡</sup>*Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines  
CNRS et Aix-Marseille Université UMR7281, Institut de Microbiologie de la Méditerranée, F-13009 Marseille*

La RPE impulsionnelle est principalement utilisée pour mesurer les faibles interactions, que ce soit les interactions hyperfines entre un centre paramagnétique et des noyaux éloignés (expériences ESEEM et HYSCORE) ou les interactions dipolaires entre deux centres paramagnétiques séparés par une grande distance (expérience PELDOR). Le principe général est le suivant : lorsque deux systèmes de spin A et B sont faiblement couplés, une très brève excitation de A induit des transitions dans B qui, dans certaines conditions, modulent l'amplitude d'un signal temporel donné par A. L'interprétation rigoureuse de ces expériences repose sur le formalisme de l'*opérateur densité*. On la trouve dans des monographies [SCHWEIGER et JESCHKE, 2001], mais aussi dans des chapitres de thèse bien rédigés [JUNK, 2012]. Dans cette annexe, nous nous contentons d'une présentation simplifiée basée sur un modèle classique.

L'enregistrement d'un spectre en onde continue a lieu en régime stationnaire [livre 1, section 5.3.1], où les moments magnétiques de l'échantillon interagissent en permanence avec la composante magnétique  $\mathbf{B}_1(t)$  du rayonnement micro-onde. En RPE impulsionnelle, les moments magnétiques sont soumis à des séquences d'impulsions micro-ondes très brèves (quelques nanosecondes à quelques dizaines de nanosecondes) qui permettent de les « manipuler ». Entre deux impulsions, ils effectuent un mouvement de précession dans le champ statique  $\mathbf{B}_0$ . Nous décrivons dans cette annexe les séquences des expériences ESEEM, HYSCORE et PELDOR qui sont utilisées dans certains chapitres de ce livre. Nous supposons que le spectre RPE en onde continue de l'échantillon enregistré à la fréquence  $\nu$  se réduit à une unique *raie inhomogène symétrique* centrée en  $B_0 = 2\pi\nu/\gamma_0$ . Cette raie résulte de la superposition de *raies homogènes* dues à des « paquets de spins » [livre 1, complément 3 du chapitre 5], chaque paquet  $p$  étant caractérisé par son rapport gyromagnétique  $\gamma_p$ . Dans une expérience de RPE impulsionnelle, l'échantillon est placé dans le champ statique  $\mathbf{B}_0$  et on s'intéresse au mouvement des moments créés par les paquets de spin et à celui de l'aimantation totale  $\mathbf{M}$  de l'échantillon. Nous utilisons les notations de l'annexe 1 : les mouvements sont décrits soit dans le *référentiel du laboratoire*  $(x, y, z)$ , où  $z$  est la direction de  $\mathbf{B}_0$ , soit dans le *référentiel tournant*  $(x', y', z' = z)$ , où  $x'$  est la direction du champ  $\mathbf{B}_1(t)$  perpendiculaire à  $\mathbf{B}_0$ , qui tourne autour de  $\mathbf{B}_0$  à la vitesse angulaire  $\omega = 2\pi\nu$ . Nous nous plaçons à la résonance où  $\omega = \omega_0 = \gamma_0 B_0$ .

## ***1- L'écho de spin et l'expérience ESEEM***

### ***1.1- L'écho de spin***

La séquence la plus simple pour générer un écho de spin est la séquence à deux impulsions proposée pour la première fois par HAHN pour les spins nucléaires [HAHN, 1950] (figure A.2.1).

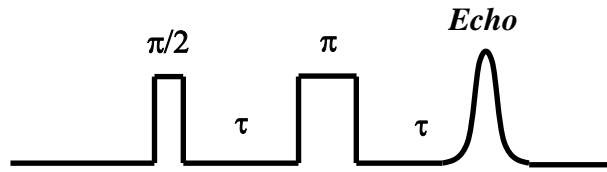


Figure A2.1- Génération d'un écho de spin par une séquence à 2 impulsions

Nous supposons que les moments des paquets de spins sont initialement alignés dans leur direction d'équilibre  $z$ , créant une aimantation résultante  $\mathbf{M}$  parallèle à  $z$ .

- Une impulsion  $\pi/2$  (voir la section 2 de l'annexe 1) fait pivoter tous les moments de  $90^\circ$  autour de  $x'$ . Ils se retrouvent tous alignés dans la direction  $-y'$  et il en est de même de leur résultante  $\mathbf{M}$  (figure A2.2a). Après suppression de  $\mathbf{B}_1$ , les moments effectuent un mouvement de précession autour de  $z$  dans le plan  $(x', y')$ . Si tous les paquets avaient le même facteur gyromagnétique  $\gamma_0$ , leurs moments tourneraient en phase à la vitesse  $\omega_0$ , l'aimantation  $\mathbf{M}$  serait maximale et son mouvement génèrerait un *signal de précession libre* dans le détecteur (voir la section 3 de l'annexe 1). Dans le cas présent, le moment d'un paquet  $p$  tourne à la vitesse  $\omega_p = \gamma_p B_0$  qui est plus grande ou plus petite que  $\omega_0$ . Dans le référentiel tournant, ce mouvement est une précession à la vitesse positive ou négative  $\omega_p - \omega_0$  : la précession a lieu dans un sens ou dans un autre et l'aimantation  $\mathbf{M}$  diminue rapidement (figure A2.2b).

- Au temps  $\tau$ , on applique une impulsion  $\pi$  (figure A2.1) qui fait pivoter tous les moments de  $180^\circ$  autour de  $x'$ . Les moments continuent leur mouvement de précession à la même vitesse et dans le même sens (figure A2.2c). Il en résulte qu'au bout du temps  $\tau$ , ils se retrouvent alignés dans la direction  $y'$ . A cet instant, l'aimantation  $\mathbf{M}$  redevient importante et génère dans le détecteur un signal appelé « écho de spin » (figure A2.2d).

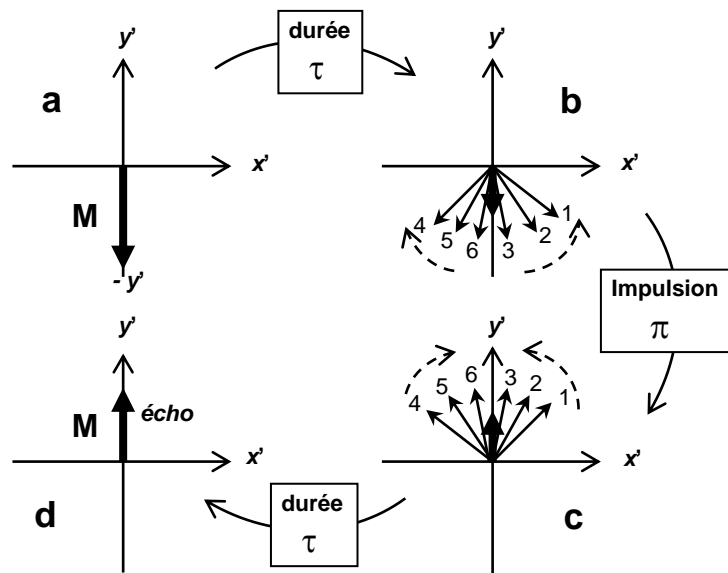


Figure A2.2- Mouvement des moments magnétique soumis à la séquence de la figure A2.1  
a) Les moments initialement dirigés selon  $z$  sont tous alignés selon  $-y'$  après l'impulsion  $\pi/2$ .  
b) Durant la durée  $\tau$ , les moments se déphasent et  $\mathbf{M}$  diminue.  
c) Les moments qui ont tourné de  $180^\circ$  autour de  $x'$  sous l'effet de l'impulsion  $\pi$ , continuent leur précession dans le même sens.  
d) Après la durée  $\tau$ , tous les moments sont alignés selon  $y'$ . On observe un écho.

A ces phénomènes se superpose la décroissance de l'aimantation produite par la relaxation transversale, caractérisée par le « temps de mémoire de phase » électronique  $T_m^e$ . Elle est due à la relaxation spin-spin (temps caractéristique  $T_2^e$ , voir la section 3 de l'annexe 1) et à d'autres processus comme la diffusion spectrale et la diffusion instantanée. La génération d'un écho de spin résout le problème du « temps mort » qui retarde l'acquisition du signal après la fin de l'impulsion  $\pi/2$ , et permet d'obtenir le spectre RPE en enregistrant l'amplitude de l'écho au cours d'un balayage de  $B_0$ .

## 1.2- L'expérience ESEEM à 2 impulsions

Si on incrémente la durée  $\tau$  entre les deux impulsions (figure A.2.1) et on enregistre l'amplitude de l'écho en fonction de  $\tau$ , on obtient un signal qui décroît de façon exponentielle à cause de la relaxation. Quand l'inhomogénéité de la raie RPE est due à des interactions hyperfines non résolues, les composantes anisotropes de ces interactions créent une modulation qui se superpose à cette décroissance. En prenant la transformée de Fourier du signal modulé, on obtient le spectre ESEEM (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) où des pics apparaissent aux fréquences de résonance des noyaux couplés [ROWAN *et al.*, 1965].

Pour préciser la nature de ce spectre, considérons un noyau de spin  $I$  couplé à un centre paramagnétique de spin  $S$ . Au premier ordre du calcul des perturbations, son hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_I = -\nu_N \hat{I}_z + (a_{iso} + T_{ZZ}) \hat{S}_Z \hat{I}_Z + T_{ZX} \hat{S}_Z \hat{I}_X + T_{ZY} \hat{S}_Z \hat{I}_Y + \kappa \left( 3\hat{I}_Z^2 + \eta(\hat{I}_X^2 - \hat{I}_Y^2) \right)$$

Les énergies sont exprimées en unités de fréquence.  $\nu_N = g_N \beta_N B_0 / h$  est la fréquence de Larmor du noyau,  $a_{iso}$  est la constante hyperfine isotrope et les  $T_{IJ}$  sont des composantes anisotropes dues aux interactions dipolaires [livre 1, annexe 3].  $\kappa$  est la constante quadripolaire du noyau et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie. L'axe  $z$  est la direction de  $\mathbf{B}_0$ ,  $(X, Y, Z)$  sont les axes principaux de la matrice hyperfine et  $(X', Y', Z')$  ceux de la matrice quadripolaire. Considérons le cas où  $S = 1/2$  et  $I = 1/2$ . Les termes quadripolaires de l'hamiltonien disparaissent. Lorsque  $\mathbf{B}_0$  est parallèle à l'axe  $Z$  de la matrice hyperfine, l'amplitude du signal est modulée par l'expression suivante :

$$V_{2p}(\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 2\cos(2\pi\nu_\alpha\tau) - 2\cos(2\pi\nu_\beta\tau) + \cos(2\pi(\nu_\alpha + \nu_\beta)\tau) + \cos(2\pi(\nu_\alpha - \nu_\beta)\tau)] \quad [1]$$

Les fréquences  $\nu_\alpha$  et  $\nu_\beta$  sont celles des transitions notées  $\nu_{NMR\ 1}$  et  $\nu_{NMR\ 2}$  sur la figure A3.1 de l'annexe 3. Elles sont données par :

$$\nu_{\alpha,\beta} = \sqrt{\left( \nu_N \pm \frac{a_{iso} + T_{ZZ}}{2} \right)^2 + \frac{T_{ZX}^2 + T_{ZY}^2}{4}} \quad [2]$$

La quantité  $k$ , qui détermine l'amplitude de la modulation, est appelée « profondeur de modulation ». Elle est donnée par :

$$k = \frac{\nu_N^2 (T_{ZX}^2 + T_{ZY}^2)}{\nu_\alpha^2 \nu_\beta^2} \quad [3]$$

La transformée de Fourier de l'amplitude du signal modulé comporte des pics aux fréquences  $\nu_\alpha$ ,  $\nu_\beta$  et aux fréquences de combinaison  $\nu_\alpha + \nu_\beta$ ,  $\nu_\alpha - \nu_\beta$ , qui permettent de déterminer  $\nu_N$  et d'évaluer les  $T_{IJ}$ . Lorsque les couplages hyperfins sont très inférieurs à  $\nu_N$ , les équations [1] et [2] montrent que les pics se forment à la fréquence de Larmor  $\nu_N$  et à  $2\nu_N$ , qui sont faciles à repérer sur le spectre. Dans ce cas,

la position des pics n'apporte pas d'information sur les couplages, mais l'amplitude de la modulation en dépend (équation [3]).

Il existe des expressions semblables aux équations [1] et [2] pour des valeurs quelconques de  $S$  et de  $I$ , et pour les cas où plusieurs noyaux sont couplés [Mims, 1972 a et 1972b]. L'analyse de la modulation permet généralement de déterminer la nature et le nombre des noyaux couplés au centre paramagnétique [Dikanov et Tsvetkov, 1992].

### 1.3- L'expérience ESEEM à 3 impulsions

La principale limitation de l'ESEEM à 2 impulsions est la décroissance rapide de l'amplitude de l'écho (temps caractéristique  $T_m^e$ ) qui conduit à un *élargissement* des pics du spectre. Pour y remédier, on utilise la séquence ESEEM à 3 impulsions qui génère un *écho stimulé*.

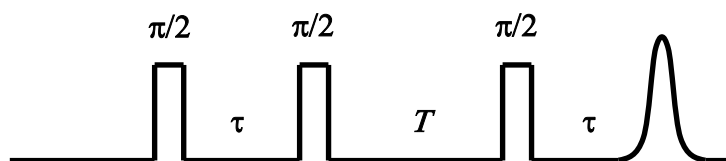


Figure A2.3- Génération d'un écho de spin par une séquence à trois impulsions

Dans cette expérience,  $\tau$  est fixé et on incrémente la durée  $T$  entre la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> impulsion. Pour  $S = 1/2$  et  $I = 1/2$ , l'expression [1] est remplacée par :

$$V_{3p}(\tau, T) = 1 - \frac{k}{4} [(1 - \cos(2\pi\nu_\alpha\tau))(1 - \cos(2\pi\nu_\beta(T + \tau))) + (1 - \cos(2\pi\nu_\beta\tau))(1 - \cos(2\pi\nu_\alpha(T + \tau)))]$$

La transformée de Fourier du signal modulé ne comporte que des pics aux fréquences  $\nu_\alpha$  et  $\nu_\beta$ . Ces pics disparaissent d'ailleurs pour certaines valeurs de  $\tau$ , c'est ce qu'on appelle « l'effet de suppression de  $\tau$  ». Pour interpréter plus facilement le spectre, on l'enregistre en général pour différentes valeurs de  $\tau$ . Avec la séquence à 3 impulsions, la décroissance de l'amplitude de l'écho est déterminée par le temps de mémoire de phase *nucléaire*  $T_m^n$  qui est beaucoup plus long que  $T_m^e$  et est de l'ordre de  $T_1^e$ . Les raies du spectre sont plus fines que dans l'expérience à 2 impulsions. Les séquences à plus de deux impulsions génèrent des échos multiples. Les échos indésirables sont éliminés par *cyclage de phase* : on répète la séquence plusieurs fois en faisant varier la phase de certaines impulsions et en sommant les échos obtenus.

Lorsque le noyau couplé possède un spin  $I = 1$  (cas de  $^2\text{H}$  ou  $^{14}\text{N}$  par exemple), le spectre ESEEM à 3 impulsions prend une allure particulière quand  $|a_{\text{iso}}|/2 = \nu_N$  (condition de « compensation exacte »). L'éclatement d'une multiplicité  $M_S$  ne provient alors que de l'interaction *quadrupolaire*, et on observe sur la partie basse fréquence du spectre trois pics fins dont la position est donnée par :

$$\nu_0 = 2\kappa\eta, \quad \nu_- = \kappa(3 - \eta), \quad \nu_+ = \kappa(3 + \eta) = \nu_0 + \nu_-$$

La transition «  $\Delta M_I = \pm 2$  » (double quantum) de l'autre multiplicité donne un pic large à la fréquence :

$$\nu_{\text{dq}} \approx 2 [(\nu_N + |a_{\text{iso}}|/2)^2 + \kappa^2(3 + \eta^2)]^{1/2} \approx 4\nu_N$$

Dans les complexes où un ion  $\text{Cu(II)}$  est coordonné à un groupe imidazole en position équatoriale, la compensation exacte se produit en bande X pour le noyau  $^{14}\text{N}$  de l'azote distal (figure A2.4).

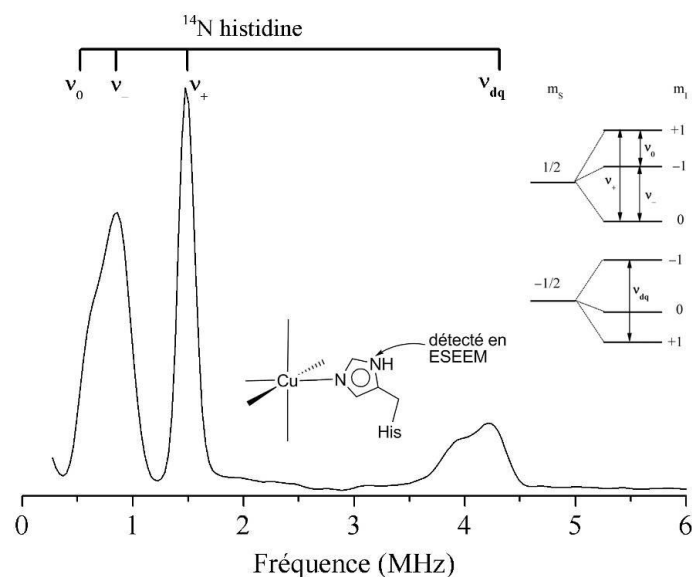


Figure A2.4- Spectre ESEEM à 3 impulsions en bande X d'une protéine où un ion Cu(II) est coordonné au groupe imidazole d'une histidine en position équatoriale.

Le pic à  $\nu_0$  se manifeste ici par un épaulement. L'encart représente le schéma des niveaux d'énergie d'un centre de spin  $S = 1/2$  couplé à un noyau de spin  $I = 1$ . Les fréquences nucléaires qui apparaissent sur le spectre ESEEM dans la situation de « compensation exacte » sont indiquées.

Il faut utiliser d'autres techniques pour étudier les autres interactions hyperfines qui existent dans ces complexes : la RPE en onde continue pour les interactions avec les noyaux  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  [livre 1, section 4.4.3] et la spectroscopie ENDOR pour l'interaction avec le noyau de l'azote proximal, ligand de l'histidine.

Des spectres ESEEM sont représentés sur la figure 4.16 de ce livre (complément 1 du chapitre 4). Des logiciels de simulation numérique sont décrits dans [SHANE *et al.*, 1998, MADI *et al.*, 2002].

## 2- L'expérience ESEEM à 4 impulsions et l'expérience HYSORE

L'ESEEM à quatre impulsions est basée sur une séquence à 3 impulsions avec une impulsion  $\pi$  supplémentaire appliquée entre la deuxième et la troisième impulsion  $\pi/2$ . La dernière impulsion  $\pi/2$  permet de générer l'écho stimulé. Dans la séquence à 4 impulsions représentée sur la figure A2.5,  $\tau$  est fixé. On obtient le spectre ESEEM en enregistrant l'amplitude de l'écho en fonction de  $t_1 = t_2$ . Pour certaines valeurs de  $\tau$ , cette séquence produit des modulations de grande amplitude qui génèrent des pics bien marqués aux fréquences nucléaires fondamentales et aux fréquences de combinaison. Le spectre est donc semblable à celui donné par la séquence à 2 impulsions, mais la décroissance de l'amplitude de l'écho et la largeur de raie sont déterminées par le temps de relaxation nucléaire  $T_m^n$ . Des spectres obtenus avec cette séquence sont représentés sur la figure 7.10, au chapitre 7 de ce livre.

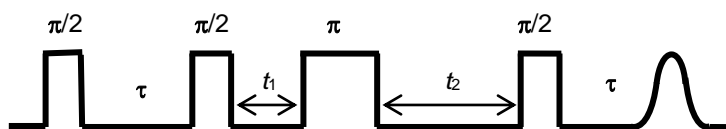


Figure A2.5 - Schéma de l'expérience ESEEM à 4 impulsions

L'expérience HYSORE (HYperfine Sublevel CORrELation spectroscopy), mise au point par HÖFER et collaborateurs [HÖFER *et al.*, 1996], est une expérience d'ESEEM à 4 impulsions dans laquelle les temps  $t_1$  et  $t_2$  sont incrémentés de façon indépendante. La transformée de Fourier à 2 dimensions du

signal modulé donne un spectre dans le plan  $(\nu_1, \nu_2)$ , dont l'amplitude est représentée par des courbes de niveaux ou des couleurs :

- La diagonale  $(\nu_1 = \nu_2)$  est le spectre ESEEM.
- Des *pics de corrélation*, symétriques par rapport à la diagonale ou l'antidiagonale, apparaissent pour certaines valeurs de  $(\nu_1, \nu_2)$ . Leur étude quantitative permet de déterminer les composantes isotrope et anisotrope des interactions hyperfines des noyaux couplés. Il existe aussi une version à 6 impulsions qui a l'avantage de s'affranchir des effets de suppression du temps  $\tau$  [Kasumaj et Stoll, 2008]. Les expériences HYSORE sont très utiles pour analyser les spectres ESEEM complexes, en particulier ceux des systèmes où plusieurs noyaux sont couplés. Des spectres HYSORE sont représentés sur les figures 4.17 (complément 1 du chapitre 4) et 7.11, 7.19 (chapitre 7) de ce livre.

### 3- L'expérience PELDOR

L'expérience PELDOR (Pulsed ELection electron DOuble Resonance) a pour but de mesurer l'interaction dipolaire entre deux centres paramagnétiques A et B afin de déterminer leur *distance*  $r$ , qui est supposée assez grande pour que l'interaction d'échange soit négligeable. Ces mesures mettent en œuvre la séquence DEER (Double Electron Electron Resonance) à 4 impulsions. Dans la plupart des applications, ces centres (le plus souvent des nitroxydes) sont fixés sur des macromolécules biologiques et l'échantillon est une solution gelée. Considérons d'abord les molécules dans lesquelles l'angle entre l'axe intercentre et le champ  $\mathbf{B}_0$  a une valeur donnée  $\theta$ , comprise entre 0 et 180° (figure A2.6A). La séquence DEER repose sur l'excitation sélective des centres A et B (figure A2.6A). L'excitation des centres A à la fréquence  $\nu_{observable}$  par la séquence  $\pi/2 - \tau_1 - \pi - \tau_1$  génère un *écho primaire* et la séquence  $\tau_2 - \pi - \tau_2$  génère un *écho secondaire*. Au temps  $t$  après la formation de l'écho primaire, on excite les centres B par une impulsion  $\pi$  à la fréquence  $\nu_{pompe}$ . A cause des interactions dipolaires entre A et B, l'amplitude de l'écho secondaire dépend de la valeur de  $t$ . La décroissance de cette amplitude en fonction de  $t$  est modulée à la pulsation  $\omega_{dip}(r, \theta)$  donnée par :

$$\omega_{dip}(r, \theta) = \frac{\mu_0 \beta^2 g_A g_B}{4\pi \hbar r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad [4]$$

Dans une solution gelée de molécules, l'angle  $\theta$  et donc la pulsation  $\omega_{dip}$  sont des grandeurs *aléatoires*. La transformée de Fourier de l'amplitude modulée (figures A2.6B et A2.6C) donne la *distribution* de  $\omega_{dip}$ . Quand toutes les directions sont équiprobables, la densité de probabilité de  $\theta$  est  $p(\theta) = \sin\theta$  [livre 1, complément 3 du chapitre 4] et la distribution de  $\omega_{dip}$  est dominée par la composante  $\omega_{dip}(r, 90^\circ)$ . La densité de  $\omega_{dip}$ , calculée à la section 7.3.1 du livre 1 et représentée sur la figure 6.5 du même livre, est souvent appelée « doublet de Pake ». On peut déduire la distance  $r$  de la valeur de  $\omega_{dip}(r, 90^\circ)$ . Lorsque la valeur de  $r$  est distribuée dans l'échantillon, la « régularisation de Tikhonov » permet d'évaluer sa distribution (figure A2.6D) [JESCHKE *et al.*, 2006].

En principe, cette méthode permet de mesurer des distances intercentre comprises entre 1,5 et 8 nm environ. En pratique, la précision de la mesure dépend beaucoup de la nature des centres paramagnétiques et de la concentration de l'échantillon [PANNIER *et al.*, 2000; JESCHKE, 2002].

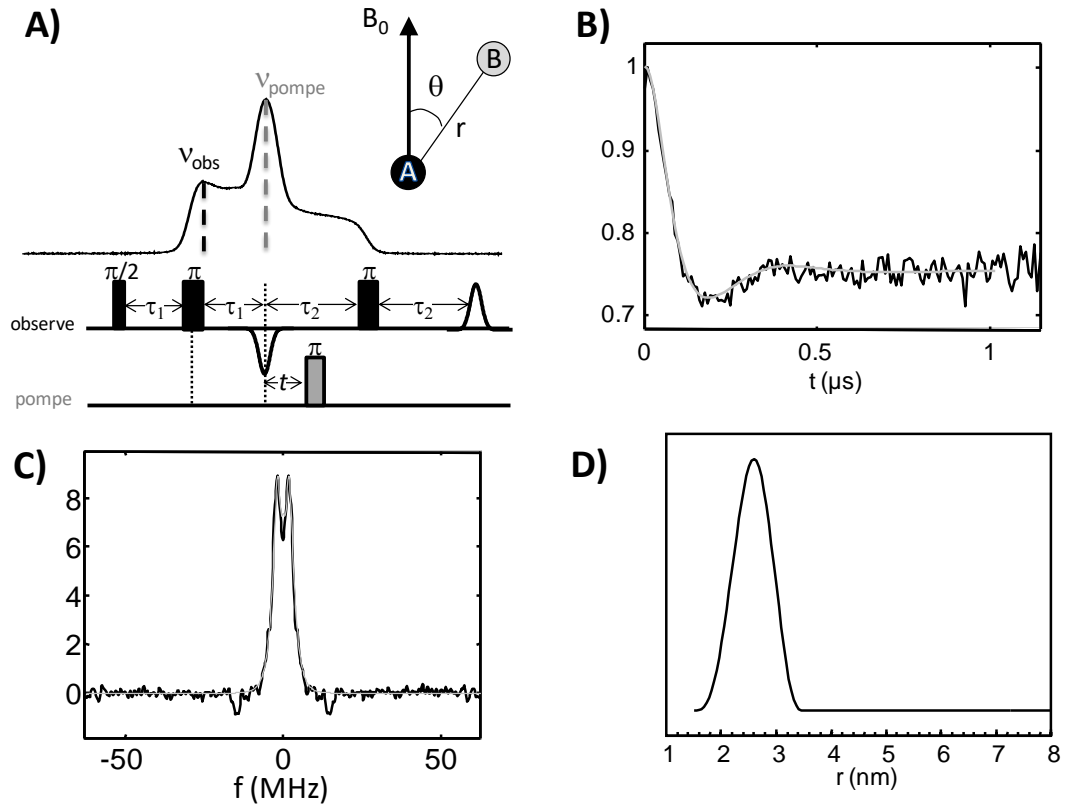


Figure A2.6 - Expérience PELDOR réalisée sur une paire de radicaux nitroxydes greffés sur une protéine (voir la section 8.4.3 du chapitre 8).

**A)** Séquence DEER à 4 impulsions. Les fréquences d'irradiation  $\nu_{obs}$  et  $\nu_{pompe}$  sont repérées sur le spectre d'absorption d'une solution gelée de protéines.

**B)** Décroissance de l'amplitude de l'écho corrigée de sa partie non modulée en fonction de  $t$ , modulée par l'interaction dipolaire.

**C)** Distribution de la fréquence  $f = \omega_{dip}/2\pi$  obtenue par transformée de Fourier du signal représenté en **B)** (doublet de Pake). Les maxima correspondent à  $\theta = 90^\circ$ .

**D)** Distribution de la distance  $r$  obtenue après régularisation de Tikhonov (logiciel DeerAnalysis (JESCHKE *et al.*, 2006)). Conditions d'enregistrement :  $T = 60$  K,  $\Delta\nu = \nu_{pompe} - \nu_{obs} = 72,12$  MHz, durée des impulsions 16 ns pour  $\pi/2$  et 32 ns pour  $\pi$ ,  $\tau_1 = 200$  ns,  $\tau_2 = 1200$  ns.



## Références

- Dikanov S.A. et Tsvetkov Y.D. (1992) *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton.
- Hahn E.L. (1950) *Physical Review* **80** : 580-594.
- Höfer P. *et al.* (1996) *Bruker Report* **142**: 15
- Jeschke G. (2002) *Chem Phys Chem* **3**: 927-932.
- Jeschke G. *et al.* (2006) *Applied Magnetic Resonance* **30**: 473-498.
- Junk M. (2012) *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy* Springer Verlag, Berlin.
- Kasumaj B. et Stoll S. (2008) *Journal of Magnetic Resonance* **190**: 233-247.
- Madi B.L., Van Doorslaer S. et Schweiger A. (2002) *Journal of Magnetic Resonance* **154** : 181-191.
- Mims W.B. (1972a) *Physical Review* **B5** : 2409-2419.
- Mims W.B. (1972b) *Physical Review* **B6** : 3543-3545.
- Pannier M. *et al.* (2000) *Journal of Magnetic Resonance* **142**: 331-340.
- Rowan L.G, Hahn E.L. et Mims W.B. (1965) *Physical Review* **A137**: 61-71.
- Schweiger A.. et Jeschke G. (2001) *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, New York
- Shane J.J., Liesum, L.P. et Schweiger A.. (1998) *Journal of Magnetic Resonance* **134**: 72-75.