

50 AÑOS DE ELECTRONES RESONANTES EN FÍSICA, QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

Palabras clave: RPE, Espines, Estado Sólido, Magnetismo, Biofísica.
Key words: EPR, Spins, Solid State, Magnetism, Biophysics.

■ Rafael Calvo

Instituto de Física del Litoral, CONICET-UNL y
Departamento de Física, Facultad de Bioquímica
y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del
Litoral, 3000 Santa Fe.

calvo.rafael@conicet.gov.ar

■ 1. INTRODUCCIÓN

Escribir esta reseña es un interesante ejercicio de memoria para recordar cosas ya olvidadas y revisarlas con una perspectiva actual. No es fácil dividir mi vida personal de mis tareas, objetivos y logros científicos, pues mucho de aquella estuvo ligada a mi trabajo y entonces usaré estilos diferentes. De los 50 años que tengo como físico graduado y que menciono en el título de la reseña, ~17 los viví en el extranjero, por períodos que duraron entre un par de meses y 10 años. Con algunas ausencias, hace casi 30 años vivo en Santa Fe la etapa estable más larga de mi vida.

Me considero un físico experimental para quién obtener, interpretar y modelar resultados en un laboratorio es su tarea primordial y siempre disfruté mi trabajo como un hobby. Usé muchas técnicas, solo o colaborando con maestros, colegas y discípulos. La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es la que más usé y me dio mayores logros en mi trabajo y por ello la des-
taco en el título. Me considero un

investigador multidisciplinario que trabaja en temas de física, química y bioquímica con logros y discípulos en las tres áreas. Sin embargo, pienso como un físico que también aplica sus conocimientos a la química y la bioquímica.

■ 2. ORÍGENES, NIÑEZ Y JUVENTUD

Nací en 1939 en Buenos Aires de padres muy jóvenes, que poco después se trasladaron a Concordia, Entre Ríos, donde viví hasta los 10 años y de donde conservo mis primeros recuerdos. Una hermana mayor había nacido también en Buenos Aires y varios años después nació un hermano en Concordia. Mi padre comenzó a trabajar temprano en su vida por lo que no había completado el bachillerato y fue un autodidacta. Trabajó en temas comerciales relacionados con el campo hasta poco antes de cumplir sus 70 años, cuando se jubiló. Lamentablemente el cigarrillo se lo llevó muy joven, poco después. Mi madre comenzó a trabajar cuando mi hermano menor entraba en la adolescencia. La tuvimos cerca hasta hace pocos años

cuando nos dejó a los 95 años de edad.

Vivimos hasta el año 1945 en una quinta citrícola en zona rural a 15 km de camino de ripio a Concordia. Aunque mis padres eran “gente de ciudad”, allí no teníamos corriente eléctrica, se cocinaba con leña o un calentador Primus de kerosén, iluminándonos con lámpara de mecha y con un “sol de noche” para la cena. Nos mudamos a Concordia en 1945 para comenzar la escuela primaria con mi hermana. Hasta tercer grado asistí al Colegio Mitre, una pequeña escuela privada que ya no existe, salvo en los buenos recuerdos de los que fuimos sus alumnos. Hice luego el cuarto grado en la Escuela Normal y a principios de 1950 mis padres se mudaron a Pergamino, en la provincia de Buenos Aires, donde terminé la escuela primaria. Las primeras radio y heladera eléctrica llegaron a mi casa allí por el 47, cuando mi padre logró vender un DKW de la preguerra alemana, para el que no había neumáticos. De esa radio con válvulas inmensas, recuerdo haber escuchado en familia todos los capítulos de la radionovela

“Los Miserables” adaptada de Víctor Hugo. Como los desplazamientos a lo largo de mi vida fueron muchos y grandes, no conservo amigos de esa etapa. Fui un buen alumno de matemáticas (me gustaba) y de historia. Leía mucho y terminé la escuela primaria habiendo leído casi completa la biblioteca del club Douglas Haig, que estaba muy cerca de mi casa en Pergamino. Entre muchos otros, leí los clásicos de Homero, La Ilíada y La Odisea, y La Eneida de Virgilio. Recibí de regalo de un primo mayor todos los libros de Salgari y luego los de Verne, que devoraba en pocos días. Años siguientes, me pasé a la biblioteca municipal de Pergamino que estaba mejor dotada,..... pero no me permitían revolver en los depósitos. El dinero no sobraba en casa, pero las necesidades eran pocas y estaban satisfechas.

Llegó a fines del 51 la decisión de dónde seguir la escuela secundaria. Un tío llevó a casa la idea del Liceo Naval (en Río Santiago, cerca de La Plata) y allí marché a principios de 1952. Los años del liceo fueron buenos, nunca subimos a un barco pero hice muchos deportes y los profesores eran excelentes. En tres años que estuve allí y dos que le siguieron en la Escuela Naval vecina, adquirí una muy buena formación en ciencias que fue muy útil durante toda mi educación universitaria. El peronismo de aquellos años había cesanteado muchos profesores de la Universidad Nacional de La Plata, que buscaron trabajo en los institutos de la marina que estaba a pocos minutos de tren. Recuerdo a los Profesores Poggio y Bertomeu de la UNLP que me atraparon con sus cursos de física en la Escuela Naval. Allí me di cuenta que la Armada no era mi vocación o mi deseo y casi diría que afortunadamente a fines del 56, de vacaciones en Pergamino, tuve un difícil accidente en motocicleta (una Gilera 150, que rei-

nó por aquellos años jantes que la Puma!), donde me dañé seriamente una pierna y un ojo. Quedé internado por un año entero y en muletas o caminando con dificultad por varios más. Esto terminó la etapa naval y las pocas habilidades deportivas que pude haber tenido. En toda esa etapa seguí leyendo mucho, desde el “Más Allá” que me capturó durante 1953 con la novela “El día de los Trífidos” de John Wyndham y continué hasta que la revista mensual desapareció. Leí Tolstoi, Remarque, Gheorgiu, Sue y también los más sólidos Hesse, Huxley y Orwell, favoritos en aquellos años. A principios del 58, cuando comencé a reponerme de mi accidente terminé en Pergamino como alumno libre mi bachillerato truncado y pensé en un estudio universitario. En Marzo me instalé en una pensión en Rosario, donde comencé la carrera de Ingeniero Electricista.

■ 3. UNIVERSIDAD E INGRESO EN LA FÍSICA

3.1 Estudiante de ingeniería en Rosario: 1958-1960

La Facultad de Ingeniería de Rosario (en esa época dependiente de la Universidad Nacional del Litoral) estaba superpoblada en aquellos días. El Ingeniero Cortés Pla daba clase de Física I en el salón de actos del edificio pero a veces debía escuchar las clases de Álgebra, Geometría Analítica y Análisis Matemático desde las ventanas de las aulas. Por ello abandoné la asistencia a algunas materias y con la ayuda de mi buena formación previa decidí rendirlas como alumno libre. A principios del 60 había terminado el segundo año de mi carrera y me inscribí en dos materias de tercero, una de ellas Mecánica Racional que dictaba el Profesor Beppo Levi, matemático italiano que había invitado a Rosario el Decano Cortés Pla en

1939, cuando comenzó en Italia la persecución judía por el nazismo. Tuve el privilegio de asistir a sus clases, cuando era un lúcido anciano de ~85 años que tenía a Mario Castagnino como jefe de trabajos prácticos. Beppo Levi murió en Rosario el año siguiente. Recuerdo con cariño los años en Rosario, las pensiones de estudiantes y el comedor universitario cooperativo donde el menú era a menudo sopa de arroz, arroz con (poco) queso y arroz con leche, cuando el arrocero fiaba.

Supe en Marzo del 60 acerca de la existencia del Instituto de Física de Bariloche, como se llamaba originalmente el Instituto Balseiro (IB) y consulté con el Ingeniero Cortés Pla, quien me alentó, regaló uno de sus libros de divulgación sobre la física de la época y me refirió al Ing. Mario Bíncora, profesor de la Facultad formado en el *Lawrence Radiation Laboratory* en Berkeley, que en años previos había tenido influencia en la creación de la Comisión Nacional de Energía Atómica, del Instituto Balseiro y también del CONICET. Bíncora me recibió muy amablemente en su casa cercana a la Facultad y completó mi decisión de ir a Bariloche. Me presenté al examen de selección en Buenos Aires y fui aceptado para el ingreso.

3.2 El Instituto Balseiro (IB): 1960-1963 – Sexta Promoción

A fines de Julio de 1960 ocupé mi camarote del tren a Bariloche (>36 horas de viaje) con mis >15 futuros compañeros, cuatro de ellos extranjeros becados por OEA. En el largo viaje conversé con casi todos y en las paradas en los pueblos del camino comprábamos comestibles y combustibles para ayudar un viaje más entretenido y calmar la ansiedad por lo que nos esperaba al comenzar una etapa importante de nuestras vidas.

Iniciamos las clases con Balseiro dictando el curso de mecánica, Maiztegui el de laboratorio, Federico Gaeta (un brillante matemático español que estuvo un año en Bariloche) el de matemáticas y con los profesores Español el de Química. En aquellos años la química y la fisicoquímica ocupaban un rol importante en la carrera de física, cosa que lamentablemente no ocurre ahora. Los dos meses que escuchamos clases de Balseiro nos mostraron un docente excepcional, que volvimos a tener el semestre siguiente en la primera mitad de un curso de Elasticidad y Mecánica de los Fluidos. En esa época su salud comenzó a deteriorarse y falleció en 1962, antes de cumplir los 43 años. Sus discípulos, Jorge Agudín, Lionel Menegozzi, Arturo López Dávalos y Andrés García, algunos de ellos recién graduados y sin tener aún una etapa doctoral, postergaron sus carreras y se hicieron cargo de los cursos con una enorme y muy ponderable dedicación que permitió superar aquella difícil etapa del Instituto. Tuvimos también en el IB excelentes profesores como Wolfgang Meckbach, Ricardo Platzek, Mario Foglio, Francisco Morey Terry, José Fulco, Pedro Thieberger y Carlos Mallmann, que nos dieron una buena formación al culminar la licenciatura a fines de 1963.

Mi trabajo final para la licenciatura lo hice con Marvin Abraham, un físico del *Oak Ridge National Laboratory* que estuvo un año en Bariloche y contribuyó al inicio de la facilidad de resonancia paramagnética electrónica (RPE) del Instituto. Su propuesta fue estudiar uno de los trabajos pilares de la resonancia magnética (Bloembergen *et al.* 1948), que logré comprender después de muchas charlas con Marvin. En Diciembre del 63 festejamos la graduación de nuestra sexta promoción del IB.

Debo agradecer que, exceptuando los pocos años en el Colegio Mitre de Concordia, mi educación primaria, secundaria y universitaria se desarrolló en el sistema público gratuito que nos ofrece la Argentina. Durante los años de mis estudios en Bariloche me cubrieron también los gastos de supervivencia. La educación gratuita en todos los niveles es una tradición muy valiosa de nuestro país, pero siempre pensé que fijar reglas claras para mantenerla en las universidades permitiría con costo similar, no sólo pagar los estudios sino también la supervivencia estudiantil de los buenos alumnos durante los años de sus estudios universitarios, como ocurre en el IB.

Si bien no tuve problemas con mis estudios en el IB, la vida era muy difícil cuando, con ~20 años de edad, vivíamos a 9 km de un pueblo pequeño con pocos atractivos para gente joven, salvo la vida al aire libre en verano, con acceso complejo salvo con los servicios de ómnibus del IB. Para describirlos y a modo de anécdota describo algunos de los recuerdos.

■ 4. COMO GRADUADO EN LA FCEYN, UBA: 1964, HASTA LOS BASTONES LARGOS.

Con Mario Passeggi, Miguel Ipo-horski y Jaime Moragues, con quienes tenemos una gran amistad desde

3.1 Vida en el IB a principios de los 60.....

Los veranos en Bariloche siempre fueron hermosos. Cargar una mochila en largas caminatas en planos y montañas tiene atractivos especiales. Conocimos con buenos amigos todos los refugios de la zona, disfrutamos de la belleza del lugar y al mismo tiempo recuperé en las caminatas mi pierna dañada en mi accidente de 1956, para llegar a caminar en forma casi normal. Pasear no requería dinero, sólo esfuerzo físico y una cámara fotográfica. A veces el comedor de los estudiantes nos ayudaba con comida para el viaje. El refugio del Cerro López y el refugio Frey en las lagunas Frey y Toncek, en los altos del Cerro Catedral, eran las excursiones favoritas para hacer un fogón y tomar mate con amigos hasta la madrugada. Los inviernos eran bien distintos y en cierta manera depresivos, especialmente junto a la fuerte presión por los estudios. Mucha lluvia, nieve que se vuelve molesta a los pocos días de permanencia, con vientos que aullaban durante la noche. A partir del tercer semestre descargamos nuestra impaciencia con Jaime Moragues "fugándonos" a Buenos Aires por períodos de ~10 días en la mitad de los períodos. Cuatro de esos días transcurrían en vagones de segunda clase con duros asientos de madera a través de los desolados pueblos patagónicos de la época. Obviamente eso no estaba permitido y en la escapada del último cuatrimestre encontré a mi regreso que el Consejo Directivo del IB ¡me había quitado la beca! Era un castigo simbólico producido porque durante la corta vacación encontré en Buenos Aires al director, Dr. Mallmann, mientras caminaba por la calle Florida. Me permitían seguir en mi habitación y perdía la pequeña beca en efectivo y las comidas que, de todas maneras, todos los días me traían del comedor los amigos más cercanos. Para ese entonces me faltaban sólo dos materias y disfruté mucho durante dos meses sociabilizando y "ganándome la vida" en el pueblo dando clases de refuerzo a alumnos de secundaria. Años más tarde vi a Mallmann en California y le agradecí por esa oportunidad de ganarme la vida que me habían dado.

los años de Bariloche marchamos a Buenos Aires a principio de 1964. Con Mario fuimos a la UBA con becas del CONICET y Miguel y Jaime fueron a CNEA, y el primer año los cuatro compartimos una casa que disfrutamos mucho. Mi beca era para trabajar en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN UBA), que entonces lideraba Juan José Giambiagi y mi director nominal fue Cecilio Wainstein, de La Plata, que acababa de volver de Berkeley luego de trabajar con Jeffries en temas de relajación de spines en sólidos. El arreglo lo había hecho Giambiagi con la idea de comprar posteriormente un equipo de RPE para el Departamento. Wainstein falleció tempranamente un año después y el arreglo no funcionó, pero Giambiagi invitó en 1964 a George Feher (Feher 2009) un físico Eslovaco, graduado en Berkeley, quién había hecho una carrera brillante en *Bell Telephone Laboratories* de los 50, en *Columbia University* y desde 1960 en la Universidad de California, San Diego (UCSD), en La Jolla, donde aún reside. La misión de George en su sabático en Buenos Aires era formar un grupo y preparar la compra y llegada del equipo de RPE. Esa oportunidad se dio porque Giambiagi conocía a su esposa Elsa Rosenvasser, quien había hecho su licenciatura en física en Argentina y luego su doctorado en *Columbia University*, en New York. Elsa quería devolver con ese sabático lo recibido de nuestro país y vino con George a pasar casi un año a ayudar a la Facultad en aquella tarea. Esta oportunidad me llevó a una relación como estudiante, colega y amigo con George y Elsa, que lleva medio siglo. Mi colaboración con ellos marcó profundamente tanto mi vida científica como la personal.

Aquella visita al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias

Exactas fue útil desde el punto de vista formativo, pero los hechos que sucedieron en 1966 no permitieron el uso del instrumental comprado, que llegó más tarde. Es interesante comentar que por aquellos años la beca del CONICET en la FCEyN-UBA era normalmente durante una etapa corta. Con ágiles sistemas de concurso los becarios nos incorporábamos rápidamente como auxiliares docentes, primero con dedicación parcial y luego exclusiva, abandonando la beca, realizando docencia desde el primer día como requisito básico para trabajar en la Facultad.

El 29 de Julio de 1966, bajo la presidencia de facto de Juan Carlos Onganía, la Policía Federal entró garrote en mano al viejo edificio de la Facultad de Ciencias Exactas en Perú 222, desalojó la Facultad y detuvo a centenares de profesores y estudiantes. Fue el final de una época brillante de la Universidad Argentina en el que la UBA ocupaba el primer puesto de excelencia en Latinoamérica y estaba muy bien ubicada en el mundo. Yo trabajaba en la Ciudad Universitaria, pero estuve entre los muchos que renunciaron en repudio por la situación. Junto con algunos otros, tuve la suerte que pocos días antes el CONICET me había otorgado una beca externa para ir a California. Giambiagi, nuevamente, ahora desde el directorio del CONICET arregló las cosas para que los que estaban en mi situación no perdiéramos la beca y en septiembre de 1966 partí hacia los Estados Unidos planeando compartir mi estadía entre el grupo de Feher en UCSD y el de Raymond Orbach, un físico teórico en la Universidad de California en Los Ángeles (UCLA). A principios de 1966 me había casado con Yolanda quien es mi compañera por casi 50 años y partimos hacia California llenos de expectativas.

■ 5. UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA, SAN DIEGO, 1966-1968

Trabajé dos años en el laboratorio de George Feher, en el Departamento de Física de UCSD, con un plan orientado hacia la relajación de espines en sólidos, por entonces de mucho interés debido al rol adquirido por los láseres y máseres de estado sólido, que requerían esa información. Ray Orbach actuó como un asesor teórico y yo viajaba casi semanalmente a UCLA para compartir parte de mi trabajo con Ray y con Zdenek Sroubek, de su grupo. Durante mi estadía en UCSD tuve todas las posibilidades que quise, supe y pude aprovechar. Tuve acceso irrestricto a un laboratorio de resonancia paramagnética electrónica (RPE) no convencional, como pocos en ese momento, junto con un ambiente científico excepcional para la época, como George, quien con su técnica de resonancia doble nuclear electrónica (ENDOR) había sentado bases para las teorías acerca de donores y aceptores en semiconductores. También estaban en UCSD Bernd Matthias, el artífice de los superconductores tradicionales hasta su muerte en 1980, Harry Suhl y varios más construían la teoría de la

En los temas familiares, en La Jolla nació nuestro hijo Rafael Alejandro en Agosto de 1967. El viaje de regreso a Argentina lo hicimos en el Brasil Marú, un barco mixto de pasajeros y carga, que con una velocidad de 16 nudos nos llevó de Los Ángeles a Buenos Aires en treinta días a través del canal de Panamá, visitando Panamá, Curazao, Caracas, Rio de Janeiro y Santos. Fue un merecido descanso familiar después de dos activos años y mi hijo aprendió a caminar en la movida cubierta del barco navegando

materia condensada, Walter Kohn y Lu Sham inventaban la teoría de la funcional densidad. Trabajé en esos años en varios problemas acerca de la interacción spin-red, estructuras hiperfinas, ENDOR, etc. Parte de los experimentos consistían en estudiar los cambios de los espectros de EPR bajo una deformación elástica. Con ellos obtenía los parámetros que gobiernan la relajación de spin en un cristal vibrante a bajas temperaturas. Gran parte de mi trabajo se realizó en iones de tierras raras (Calvo & Orbach 1967; Calvo *et al.* 1968; Calvo, Isaacson, *et al.* 1969; Calvo *et al.* 1970). Algunas veces mi esposa me acompañaba en el laboratorio hasta la madrugada, en largas jornadas nocturnas con el peligroso hidrógeno líquido, usado en aquellos años con el más amigable helio para completar información a bajas temperaturas. De Roger Isaacson aprendí mucho acerca del uso del laboratorio y comenzamos una amistad que mantenemos. Dejé la Jolla en septiembre de 1968 con mis primeras cinco publicaciones y con mediciones para elaborar otras a mi regreso a Argentina. Algún tiempo antes Héctor Antúnez, entonces en San Diego, había sido convocado a hacerse cargo de la dirección del IB y me invitó a trabajar en Bariloche a mi regreso a Argentina. La situación en la UBA no había cambiado y esa oportunidad era excelente para armar un futuro de vida y trabajo.

■ 6. DE REGRESO EN BARILOCHE (1969-1972)

En Noviembre de 1968 estaba de regreso en Bariloche con una familia y muchas expectativas de trabajo. Desde Enero de 1969 fui investigador de CNEA. Mi primera tarea fue completar mi tesis doctoral en el IB, que presenté en Mayo del 69, bajo la dirección de George con los trabajos hechos en La Jolla. En esos días el CONICET me designó en la

Carrera del Investigador, el primero dentro del IB. En el Centro Atómico Bariloche (CAB) había un equipo Varian de RPE comprado en 1960 con apoyo de la OIEA, recibido un par de años más tarde. Había también gente con entusiasmo para trabajar y durante 1969 nos asignaron un espacio amplio que había pertenecido al Acelerador Lineal que se había mudado. La idea que seguimos fue montar una infraestructura experimental apropiada y moderna con la posibilidad de trabajar hasta temperaturas de helio líquido. Los excelentes talleres del Centro Atómico Bariloche permitían construir esas facilidades con la mejor calidad, aun cuando el apoyo económico era muy limitado. Durante 1969 conseguí mi primer subsidio de CONICET. Junto con la construcción del nuevo laboratorio en 1969, comenzaron sus tesis doctorales Saúl Oseroff y Carlos Fainstein, continuando en la línea que yo había desarrollado en La Jolla. En ese 1969 publicamos un primer trabajo con ellos y con Cristina Terrile acerca de resultados de EPR en disprosio trivalente en cristales de fluorita deformados por presión uniaxial, con datos que había adquirido en La Jolla (Calvo, Fainstein, *et al.* 1969). Hacíamos los cálculos por turnos con una calculadora Olivetti de manivela, la primera adquisición del nuevo laboratorio. Saúl, mi primer tesista doctoral, presentó su tesis en 1972 y Carlos en 1973. Durante 1969 se unió al grupo Mario Passeggi, quien había estado en Chile desde los bastones de 1966. Con orientación más teórica que la mía completó la estructura del laboratorio. En 1970 se unieron al grupo Manuel Tovar, Pedro Schlottmann y Domingo Aliaga para sus trabajos finales de licenciatura. En 1970 también completamos y publicamos el primer trabajo experimental realizado íntegramente en el laboratorio desde mi llegada a Bariloche (Oseroff *et al.* 1970).

Estudiamos el efecto de deformaciones de cristales de ThO_2 sobre los espectros de gadolinio trivalente. La muestra era un monocristal de $\sim 1 \text{ mm}^3$ que me había dado Marvin Abraham en Los Ángeles en 1968. Recuerdo que un día ese cristal se nos cayó al suelo y lo buscamos de rodillas, baldosa por baldosa del laboratorio tratando de no pisarlo, hasta que logramos encontrarlo. El laboratorio se completó y en 1971 inauguramos oficialmente una infraestructura experimental excepcional para el equipamiento que teníamos. En el período 1970-1972 publicamos seis trabajos realizados en las nuevas instalaciones. Manuel Tovar se agregó como tesista doctoral del grupo en 1971, tesis que completó con la ayuda de Mario Passeggi en 1976, cuando yo ya no estaba en Argentina. Los > tres años en Bariloche fueron mi primera experiencia a cargo de un proyecto de investigación, de tesis doctorales y de licenciatura y a cargo del dictado de materias en el IB.

A mediados de 1969 nació en Bariloche nuestro hijo Juan Pablo. La alegría familiar se complicó por sus problemas de salud y Bariloche no era el lugar más indicado para su tratamiento. Por ello estuve algunos meses de 1970 trabajando en CNEA Buenos Aires, cuando se abrieron los primeros concursos en el Departamento de Física de FCEyN UBA después de la debacle del 66. Aunque lamentaba mucho tener que dejar Bariloche, me presenté y fui designado como Profesor Asociado a fines de 1971, cuando me pidieron me incorporara a principios de 1972.



Figura 1: Inauguración del laboratorio de resonancia magnética del IB. Desde la izquierda, Pedro Schlottmann, Tony Hinterberger, Manolo Tarchitzky, Rafael Calvo y Rafael A. Calvo.

■ 7. DE REGRESO A LA UBA (1972-1974)

El 1 de Abril de 1972 regresé a trabajar en el Departamento de Física de la FCEyN-UBA, donde había llegado el equipamiento comprado en 1964. El dinero que me habían prometido para comenzar a trabajar fue sólo una promesa y con la ayuda de Gastón Barberis, quien comenzó su tesis doctoral y de tres buenos alumnos de licenciatura, Diana Zadunaisky, Graciela Maldonado y Carlos Zárate iniciamos una línea de investigación que continuaba la comenzada en Bariloche. Recién en 1973 logré un subsidio del CONICET y en el ínterin debimos confiar sólo en nuestro esfuerzo y en los

museos de geología que nos dieron la oportunidad de varios estudios relevantes acerca de iones de manganeso en monocristales de calcita que se publicaron en años siguientes (Barberis & Calvo 1973; Calvo *et al.* 1974; Zadunaisky de Basch *et al.* 1976; Barberis *et al.* 1975; Barberis *et al.* 1994). La experiencia de Buenos Aires fue excelente desde el punto de vista de los colaboradores y los logros comunes pero fueron también los años más difíciles de mi vida profesional por la violenta situación política e institucional del país, que para mí culminó en Octubre de 1974 con una carta donde un empleado de segundo nivel de la Facultad me anunciaba “tengo el gusto de informarle que ha sido

dejado cesante de su cargo.....”, según lo dictado por el Ministro Ivanissevich y el Rector Ottalagano en el medio de los enfrentamientos de los dos sectores del partido gobernante. Esas cesantías se produjeron con poca diferencia de tiempo a lo largo de todo el país. Buscándole el lado positivo a las cosas de la vida, así como mi accidente de 1956 me llevó a reorientar mi vida hacia algo que me gustaba, mi cesantía de 1974 me llevó a dejar el país por una década (1975-1984) en años negros de nuestra historia. Pienso, sin embargo, que las cesantías masivas de 1974 produjeron más daño al sistema científico y universitario del país que las renunciaciones de 1966. Pasaron tantos años antes de regresar a una normalidad, que una parte importante de la generación joven que se fue del país, hizo carrera y vida en otras tierras y nunca regresó.

■ 8. EL EXILIO EN VENEZUELA 1975-1984

Debí buscar trabajo rápido y entre las posibilidades que se me presentaron elegí el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), en Caracas Venezuela, para donde partí el 1 de enero de 1975. La violencia que imperaba en esos días en la Argentina contrastó con lo que encontré en Caracas, donde a poco de llegar y con motivo de una ceremonia de graduación del IVIC estuve conversando con el presidente de la república que asistía a la ceremonia sin custodios visibles. La palabra *exilio* en este caso es un eufemismo y en esos años encontré en Venezuela un lugar generoso y muy agradable para vivir y trabajar.

8.1 EL IVIC

En 1975 encontré en el IVIC un instituto multidisciplinario de excelente nivel, con tradiciones científicas similares a las de buenos centros

internacionales. El *boom* petrolero de aquella época ayudaba, la biblioteca del IVIC era la mejor de Latinoamérica, en pocos meses pude comenzar a comprar equipamiento y como habíamos hecho en Bariloche, a montar un laboratorio con facilidades para trabajar hasta 1.5 K con producción local de helio líquido. Los temas de relajación espín red me interesaban menos y mientras terminaba los trabajos que hicimos en Bariloche y Buenos Aires, comencé a armar una nueva línea de investigación orientada hacia compuestos de metales de transición con ligandos de interés biológico usando RPE y ENDOR. Los primeros resultados del trabajo en el IVIC los tuvimos estudiando defectos moleculares y anchos de líneas de RPE en mioglobina (Calvo & Bemski 1976). Por aquella época las becas doctorales al exterior en Venezuela eran muy generosas, sólo había estudiantes de licenciatura o que hacían maestrías o etapas de readaptación en nuevas áreas (Helena Isern, Cecilia Abache y Rosa Franco). Afortunadamente era joven y podía llevar adelante todas las tareas. En 1978 presenté las primeras mediciones de estructura hiperfina de ligandos nitrógeno de

Cu^{II} en alanina utilizando la técnica de ENDOR en una reunión de la *Bio-physical Society* en los Estados Unidos, que luego publicamos en 1980 (Calvo *et al.* 1980). Un año después de mi llegada al IVIC Saúl Oseroff se incorporó al laboratorio agregando una línea de investigación en vidrios de espín. Con la excepción de una licencia sabática en La Jolla, trabajé en el IVIC hasta noviembre de 1984. En esos años continué con buenos resultados la línea de investigación que describo arriba, enfatizando la preparación de nuevos materiales, generalmente compuestos de metales de transición con ligandos orgánicos, el crecimiento de cristales y la realización de experimentos de EPR y ENDOR en monocristales, experiencia que continúa siendo de gran utilidad en mis investigaciones. La química de los materiales que estudiaba pasó a ser parte importante de mi trabajo. Durante mi estadía en IVIC conté con la ayuda de Manuel Mesa, a quien conocí en una visita a Bogotá, que resultó de gran ayuda en el laboratorio y fue un buen amigo.

8.2 Sabático en La Jolla, 1980-1981

George Feher visitó Venezuela en 1978 y me invitó a tomar un año sabático en su laboratorio, que se concretó a mediados de 1980 y prolongó por 18 meses. El plan primario era estudiar interacciones de intercambio de un ión Fe^{III} con los aceptores primarios quinonas dentro de la proteína centro de la reacción fotosintética de la bacteria *Rb Sphaeroides*. No se conocía aún la estructura molecular del centro de reacción y esas investigaciones lideradas por George permitieron avanzar etapas importantes en el problema. Fue una investigación compleja que culminó en 1984 con publicaciones que continúan siendo importantes en el área (Calvo, Butler, *et al.* 1982; Butler *et al.* 1984). Durante mi sabático y con la ayuda de Zackary Fisk y Brian Maple pude usar sus facilidades experimentales en UCSD para estudios magnéticos de los sistemas que estudiaba en Caracas (Calvo, Nascimento, Fisk, *et al.* 1982; Calvo, Nascimento, Torikachvili, *et al.* 1982) así como estudiar el orden magnético del compuesto de cobre con glicina a través de la difracción de neutrones (Pringle *et al.* 1985). Conté con la ayuda de Otacíro Nascimento, colega brasileño del Instituto de Física de San Carlos de la Universidad de San Pablo, con quien continuamos colaborando hasta ahora. Ese año largo con mi familia en La Jolla es un muy buen recuerdo tanto desde el punto de vista de trabajo como personal. Lo repetí con mi esposa 15 años más tarde, trabajando en la misma área de fotosíntesis, cuando el conocimiento del tema había tenido una evolución importante. Regresamos a Caracas en Octubre de 1981, para continuar con mi línea de trabajo.



Figura 2: En 1989, en el laboratorio de Santa Fe, cuando aún los espectros se dibujaban en papel, con Mario Passeggi, Carlos Steren, Débora Martino y Patricia Levstein.

■ 9. MI REGRESO A LA ARGENTINA: SANTA FE, FINES DE 1984

En 1982, después de la guerra de Malvinas, vinimos de visita a la Argentina y nuestros hijos quedaron atraídos por esa sensación de tener una familia más grande que la que conocían y empezaron a hablar de regresar. La idea cristalizó con la llegada de la democracia en 1983; la familia votó y decidimos programar nuestro regreso que se concretó a fines de 1984. La experiencia de Buenos Aires en los 70 había sido frustrante y nos decidimos por Santa Fe, donde Mario Passeggi había comprado equipamiento que yo necesitaba. Con Mario hemos trabajado juntos y con visiones complementarias de los problemas, en los últimos treinta años.

La línea de trabajo fue principalmente el estudio de interacciones magnéticas en moléculas biológicas y sistemas modelo así como también en magnetos moleculares que en general involucran moléculas orgánicas. Comencé a trabajar en el laboratorio de INTEC (CONICET-UNL) en Santa Fe y desde mi llegada tuve tres estudiantes de doctorado, Ana María Gennaro, Patricia Levstein y Carlos Steren que contribuyeron a la cuarta (probablemente última) facilidad experimental que me tocó poner en marcha. Ellos permitieron arribar a los primeros resultados experimentales locales en Marzo de 1986 (Gennaro *et al.* 1987; Levstein *et al.* 1988; Steren, Gennaro, *et al.* 1989; Steren, Calvo, *et al.* 1989; Gennaro & Calvo 1989; Levstein & Calvo 1990; Levstein *et al.* 1991). Con Mario avanzamos también en varios otros problemas (Passeggi & Calvo 1989; Calvo *et al.* 1991; Calvo & Passeggi 1991; Passeggi & Calvo 1995). Entre 1985 y 1989 fui profesor titular de físico química con dedicación simple del Departamento de Química Física de la Facultad de

Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Viajaba semanalmente a Rosario y dictaba clases en esa Facultad. En 1989 la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral en Santa Fe me invitó a concursar como Profesor Titular del Departamento de Física, que por aquella época sólo contaba con un laboratorio de alumnos y tomé esa tarea, dejando mi cargo en Rosario. En años siguientes dirigí tesis de doctorado en física o química que realizaban su trabajo dentro del INTEC (Débora Martino, Sergio Dalosto y Marta Massa (Martino *et al.* 1995; Dalosto *et al.* 1999; Massa *et al.* 2000) así como en el Doctorado en Ciencias Biológicas de la Facultad de Bioquímica (Carlos Brondino, Nieves Casado y Alberto Rizzi). Estas últimas tesis enfatizaban aspectos relacionados con moléculas biológicas utilizando el equipamiento de RPE que teníamos en INTEC que fue la herramienta experimental principal (Brondino *et al.* 1993; Brondino *et al.* 1995; Sartoris *et al.* 1999; Casado *et al.* 2001; Rizzi *et al.* 2002; Rizzi *et al.* 2003). Colaboraciones con colegas de Brasil, Chile, España, Francia, Polonia y Estados Unidos me dieron acceso a

otras herramientas experimentales y a compartir experiencias que contribuyeron al éxito de nuestro trabajo.

Recuerdo bien mi colaboración con Raul Rapp en Río de Janeiro y las excelentes facilidades de mediciones magnéticas a muy bajas temperaturas que compartimos (Siqueira *et al.* 1993; Rapp *et al.* 1995; Hoffmann *et al.* 2001; Chagas *et al.* 2006). La memorable y eficiente ayuda de la Fundación Antorchas con sus proyectos nacionales e internacionales tuvo un rol fundamental en nuestro trabajo.

9.1 Otro sábado: La Jolla y Bilbao, 1996-1998

En febrero de 1996 falleció nuestro hijo menor y con mi esposa vimos la conveniencia de alejarnos de Argentina por un tiempo usando mi licencia sabática, compartiéndola entre la bien conocida La Jolla y Bilbao, en España. Estuvimos en La Jolla por un año y en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco en Bilbao, por seis meses. Luego, regresamos a La Jolla por períodos anuales de tres meses hasta cuando George se retiró y cerró el laboratorio en 2005,



Figura 3: Con Dante Gatteschi y Yuri Yablokov en la reunión ISMAR 1988 en Poznan, Polonia.



Figura 4: En La Jolla con George Feher y Roger Isaacson en Mayo de 1997.

después de más de 45 años de importantes logros. En esas visitas a La Jolla dediqué todo mi tiempo al estudio de varios problemas relacionados con el centro fotosintético de bacterias. Ellos se encadenaron a medida que se realizaban nuevas mediciones y resolvimos el acople magnético entre los aceptores quinona y su relación con la transferencia electrónica (Calvo *et al.* 2000; Calvo *et al.* 2001), la distribución electrónica del radical quinona usando ENDOR (Flores *et al.* 2003; Flores *et al.* 2006; Flores *et al.* 2007) y la relajación del radical quinona (Calvo *et al.* 2002).

Mi visita a Bilbao fue al laboratorio de Teófilo Rojo a quien había conocido en una visita corta algunos años antes. Colaboramos en problemas de magnetismo molecular que nos interesaban mutuamente con varios logros interesantes (Unamuno *et al.* 1998; Calvo *et al.* 1999; Schlam *et al.* 2000). Fui invitado a incorporarme por un tiempo más largo como profesor del departamento pero era difícil compatibilizar esa invitación con mis visitas a La Jolla y sólo la repetí por cuatro meses en el año 1998.

■ 10. EL SIGLO XXI

Comencé el siglo compartiendo mi trabajo en Santa Fe con mis visitas de tres meses anuales a La Jolla trabajando en centros fotosintéticos. De acuerdo con las facilidades experimentales locales que tengo orienté mi trabajo en Santa Fe al estudio de magnetos moleculares de iones de transición 3d, 4f y mixtos. Contribuyó mucho en esta dirección la colaboración con Mireille Perek, química de INQUIMAE, FCEN-UBA

que nos proveyó de nuevos materiales y de su “insight” químico, muy útil en este tema multidisciplinario. Entre 2006-2009 tuvimos un proyecto de colaboración binacional ECOS Sud en temas de magnetismo con Octavio Peña de la Universidad de Rennes y el CNRS de Francia. En 2006 presenté ante FONCyT y CONICET mi último proyecto grande para comprar un equipo moderno de RPE, que se instaló en la Facultad de Bioquímica como facilidad nacional. Me jubilé en 2010, dejando poco antes la dirección del Departamento de Física y manteniendo cargos de Profesor Titular Consulto en la UNL e Investigador Superior Contratado en CONICET.

Cuando dejé la dirección del Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL habíamos formado en 20 años una unidad de investigación productiva, con profesores que habían completado sus doctorados. Actualmente, dentro del sistema CONICET, trabajo en el recientemente creado Instituto de Física del Litoral. Realizo investigaciones



Figura 5: Festejando los 50 años de graduados del IB a fines de 2013. Mario Passeggi, Rafael Calvo, Oscar Corbella, Doracy Primerano, Cayetano Pomar, Jaime Moragues, Miguel Ipohorski y Alberto Filevich, en la casa de Miguel.

orientadas al estudio de moléculas con funciones biológicas relevantes, como los pirofosfatos de iones de transición (con Rosana Sartoris quien realiza bajo mi dirección su tesis doctoral en Ciencias Biológicas (Sartoris *et al.* 2010; Sartoris *et al.* 2014)), y los magnetos moleculares con énfasis en el estudio de transiciones de fases cuánticas, utilizando, entre otras, la técnica de RPE (Napolitano *et al.* 2008; Perec *et al.* 2010; Calvo *et al.* 2011).

■ 11. LOGROS CIENTÍFICOS

Para terminar enfatizaré dentro de los trabajos científicos que realicé los que me dieron más enseñanzas y satisfacciones o me permitieron mayores logros. De la primer parte de mi carrera elegiría uno dentro del área de la interacción espín-red que formó parte de mi tesis doctoral acerca del efecto de deformaciones elásticas en el espectro de RPE de Cd^{III} en monocristales de CaF_2 (Calvo, Isaacson, *et al.* 1969). Me formó en técnicas experimentales y en problemas teóricos que luego transmití a varios discípulos que dirigí en Bariloche y en Buenos Aires. De años posteriores en Caracas recuerdo un trabajo en el que apliqué la técnica de ENDOR al estudio de la interacción hiperfina de ligandos N de iones Cu^{II} en cristales del aminoácido alanina (Calvo *et al.* 1980). Requerí el montaje de un laboratorio de relativa complejidad y debí recorrer todas las partes experimentales y teóricas de esa línea científica. Comencé a preparar nuevos materiales y a colaborar con cristalógrafos (Eduardo Castellano y Oscar Piro en el siglo XX y Ricardo Baggio en el XXI). Junto con ellos hemos agregado a la base de datos cristalográficos de Cambridge ~50 estructuras cristalinas de nuevos materiales, generalmente compuestos de metales de transición con ligandos orgánicos preparados en mis proyectos cien-

tíficos. El contar con esos nuevos materiales me dio gran libertad para diseñar mis trabajos de investigación. En los primeros años en Santa Fe elijo un estudio de las propiedades magnéticas del compuesto de cobre de alanina (Calvo *et al.* 1991) que requirió experimentos de varios tipos así como diferentes técnicas teóricas. Agrego también dos publicaciones separadas por 10 años y 4700 km sobre el mismo compuesto de Cu^{II} con isoleucina (Calvo *et al.* 1985; Martino *et al.* 1995), que en su segunda fase nos permitió observar transiciones de fase cuánticas usando RPE. En épocas recientes me inclinaría por un estudio más avanzado de esas transiciones cuánticas (Calvo *et al.* 2011) que me requirió navegar entre la física y la química de varios problemas acerca de dímeros magnéticos, condensación de Bose-Einstein y excitaciones magnéticas. Entre los trabajos donde colaboré con George Feher elijo los dos que más disfruté, realizados en La Jolla con ~15 años de diferencia (Butler *et al.* 1984; Calvo *et al.* 2000), que permitieron logros relevantes acerca del centro fotosintético de bacterias.

■ 12. CONCLUSIÓN

En este ejercicio de síntesis recordé gente que me acompañó durante mi vida científica, los que fueron mis maestros, mis colegas y mis discípulos, los lugares donde estuve y los temas de trabajo donde puse mis esfuerzos y tuve mis logros. Colaboré con muchos y a todos les estoy profundamente agradecido, aunque quizás no haya nombrado a alguno en particular. Leí con interés otras reseñas de gente que aprecio y respeto y deseo que este escrito pueda interesar a otros por los tiempos y situaciones que nos tocaron compartir, como a mí me interesaron las que leí. El siglo XX, donde sin duda transcurrió la mayor parte de mi vida, ha sido pleno de cosas

diferentes, algunas buenas y otras difíciles. Deseo que el siglo XXI sea mejor para las generaciones que nos siguen.

■ 13. BIBLIOGRAFÍA

- Barberis G.E., Calvo R. (1973). *Angular variation of the EPR linewidths of ions in tetragonal symmetries: Mn^{2+} in CaWO_4* . Solid State Communications, **12**, 963–965.
- Barberis G.E., *et al.* (1975). *EPR spectra and linewidths of Mn^{2+} in calcite*. Physical Review B, **12**, 853–860.
- Barberis G.E., Martins G.B., Calvo R. (1994). *Spin-lattice interactions for ions in low symmetry sites: The case of $\text{Mn}^{2+}:\text{CaCO}_3$* . Physical Review B, **49**, 8583–8590.
- Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. (1948). *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. Physical Review, **73**, 679–701.
- Brondino C.D., *et al.* (1993). *Exchange interaction between Copper(II) ions through glutamic acid molecules*. Inorganic Chemistry, **32**, 2078–2084.
- Brondino C.D., *et al.* (1995). *Magnetic interactions in aqua(l-aspartato)-(2,2'-bipyridine)copper(II) trihydrate*. Inorganica Chimica Acta, **228**, 261–266.
- Butler W.F., *et al.* (1984). *The electronic structure of Fe^{2+} in reaction centers from Rhodospseudomonas sphaeroides. III. EPR measurements of the reduced acceptor complex*. Biophysical Journal, **45**, 947–973.
- Calvo R., Bemski G. (1976). *On the electron spin resonance linewidths of metmyoglobin*. The Journal of Chemical Physics, **64**, 2264–2265.
- Calvo R., Butler W.F., *et al.* (1982). *Spin-lattice relaxation time of the reduced*

- primary quinone in reaction centers from *Rb. Sphaeroides*. Biophysical Journal, **37**, p.A111.
- Calvo R., et al. (1968). *Uniaxial stress measurements on iron group impurities in calcium oxide*. Physics Letters A, **27**, 143–144.
- Calvo R., et al. (1991). *Exchange interactions and magnetic dimension in Cu(L-alanine)₂*. Physical Review B, **43**, 1074–1083.
- Calvo R., et al. (1999). *Magnetic properties of Cu(L-aspartato)(H₂O)₂: A linear chain antiferromagnet*. Physical Review B, **60**, 1197–1203.
- Calvo R., et al. (2000). *EPR study of the molecular and electronic structure of the semiquinone biradical Q_A• Q_B• in photosynthetic reaction centers from Rhodobacter sphaeroides*. Journal of the American Chemical Society, **122**, 7327–7341.
- Calvo R., et al. (2001). *EPR study of the semiquinone radical Q_A• Q_B• in photosynthetic reaction centers of Rhodobacter sphaeroides at 326 GHz. Determination of the exchange interaction J₀*. The Journal of Physical Chemistry B, **105**, 4053–4057.
- Calvo R., et al. (2002). *Spin-lattice relaxation of coupled metal-radical spin-dimers in proteins: Application to Fe²⁺-cofactor (Q_A•, Q_B•) dimers in reaction centers from photosynthetic bacteria*. Biophysical Journal, **83**, 2440–2456.
- Calvo R., et al. (2011). *Collapse of the EPR fine structure of a one-dimensional array of weakly interacting binuclear units: A dimensional quantum phase transition*. Physical Review B, **84**, p.104433.
- Calvo R., Fainstein C., et al. (1969). *Angular dependence of g-shifts of Kramer's doublets in a crystal under uniaxial stress*. Physics Letters A, **30**, 287–288.
- Calvo R., Isaacson R.A., Sroubek Z. (1969). *Spin-lattice coefficients for Gd³⁺ and Eu²⁺ in CaF₂ and for Gd³⁺ in CaO*. Physical Review, **177**, 484–490.
- Calvo R., Isern H., Mesa M.A. (1985). *EPR study of Cu(L-ile)₂, a copper amino acid salt*. Chemical Physics, **100**, 89–99.
- Calvo R., Nascimento O.R., Fisk Z., et al. (1982). *Magnetic susceptibility of antiferromagnetic nickel diglycine dihydrate*. Journal of Applied Physics, **53**, 2674–2676.
- Calvo R., Nascimento O.R., Torikachvili M.S., et al. (1982). *Specific heat of nickel diglycine dihydrate between 0.5 and 10 K*. Journal of Applied Physics, **53**, 2671–2673.
- Calvo R., Orbach R. (1967). *Temperature dependence of the hyperfine coupling of Mn²⁺ in the oxides: Experimental and theoretical*. Physical Review, **164**, 284–287.
- Calvo R., Oseroff S.B., Abache H.C. (1980). *EPR and ligand-ENDOR measurements of Cu(II) in L-alanine single crystals*. The Journal of Chemical Physics, **72**, 760–767.
- Calvo R., Passeggi M.C.G. (1991). *Shifts with temperature of the EPR signal in Cu(L-alanine)₂: A low-dimensional paramagnet*. Physical Review B, **44**, 5111–5119.
- Calvo R., Passeggi M.C.G., Isaacson R.A. (1970). *ENDOR measurements in ⁵⁷Fe³⁺ in calcium oxide*. Physics Letters A, **31**, 407–408.
- Calvo R., Zadunaisky de Basch D., Barberis G.E. (1974). *Semiempirical analysis of spin-lattice relaxation in rare-earth Kramers' doublets*. Solid State Communications, **15**, 823–826.
- Casado N.M.C., Isaacson R.A., Calvo R. (2001). *EPR study of the electronic properties and weak exchange interactions in bis(L-phenylalaninamidato)Cu(II)*. Journal of Inorganic Biochemistry, **84**, 201–206.
- Chagas E.F., et al. (2006). *Magnetic properties of ferromagnetic quasi-1D copper-peptide compounds: exchange interactions and very low temperature phase transitions*. The Journal of Physical Chemistry B, **110**, 8052–8063.
- Dalosto S.D., et al. (1999). *Structure of bis(L-alaninato)zinc(II) and single crystal EPR spectra of Cu(II) impurities*. Journal of Inorganic Biochemistry, **73**, 151–155.
- Fehér G. (2009). *Reminiscences and Rumors*, La Jolla, California.
- Flores M., et al. (2003). *Probing hydrogen bonding to quinone anion radicals by ¹H and ²H ENDOR spectroscopy at 35 GHz*. Chemical Physics, **294**, 401–413.
- Flores M., et al. (2006). *Protein-cofactor interactions in bacterial reaction centers from Rhodobacter sphaeroides R-26: I. Identification of the ENDOR lines associated with the hydrogen bonds to the primary quinone Q_A•*. Biophysical Journal, **90**, 3356–62.
- Flores M., et al. (2007). *Protein-cofactor interactions in bacterial reaction centers from Rhodobacter sphaeroides R-26: II. Geometry of the hydrogen bonds to the primary quinone formula by ¹H and ²H ENDOR spectroscopy*. Biophysical Journal, **92**, 671–682.
- Gennaro A.M., Calvo R. (1989). *Non-secular ESR broadening in a copper-amino acid complex*. Journal of

- Physics: Condensed Matter, **1**, 7061–7068.
- Gennaro A.M., et al. (1987). *EPR of layered magnetic metal-amino acid salts. I. Cu(L-phe)₂*. Chemical Physics, **111**, 431–438.
- Hoffmann S.K., et al. (2001). *Electron spin relaxation in pseudo-Jahn-Teller low-symmetry Cu(II) complexes in diaqua(L-aspartate)Zn(II).H₂O crystals*. Journal of Magnetic Resonance, **153**, 92–102.
- Levstein P.R., Calvo R. (1990). *Superexchange coupling mediated by carboxylate and hydrogen bridges in copper amino acid complexes*. Inorganic Chemistry, **29**, 1581–1583.
- Levstein P.R., et al. (1988). *EPR of layered metal-amino acid salts. II. Cu(L-met)₂*. Chemical Physics, **120**, 449–459.
- Levstein P.R., Pastawski H.M., Calvo R. (1991). *Spin diffusion in low-dimensional copper-amino acid complexes*. Journal of Physics: Condensed Matter, **3**, 1877–1888.
- Martino D.M., Passeggi M.C.G., Calvo R. (1995). *Magnetic interactions in Cu(L-isoleucine).H₂O: An EPR experiment*. Physical Review B, **52**, 9466–9476.
- Massa M.B., et al. (2000). *Vibronic Behavior and Single-Crystal EPR Spectra of Cu(II) in Copper-Doped Diaqua(L-aspartato) zinc(II) Hydrate*. The Journal of Physical Chemistry A, **103**, 2606–2617.
- Napolitano L.M.B., et al. (2008). *Isotropic and anisotropic spin-spin interactions and a quantum phase transition in a dinuclear Cu(II) compound*. Physical Review B, **77**, p.214423.
- Oseroff S.B., Calvo R., Fainstein C. (1970). *Second and fourth order spin-lattice coefficients for Gd³⁺ in thoria*. Physics Letters A, **32**, 393–394.
- Passeggi M.C.G., Calvo R. (1989). *Second moment of the magnetic resonance of a dipolar-coupled lattice with several species of anisotropic spins*. Journal of Magnetic Resonance, **81**, 378–382.
- Passeggi M.C.G., Calvo R. (1995). *Evaluation by EPR of the exchange interactions coupling anisotropic spins at symmetry related sites in paramagnetic crystals*. Journal of Magnetic Resonance A, **114**, 1–11.
- Perec M., et al. (2010). *Magnetism and structure in chains of copper dinuclear paddlewheel units*. Inorganic Chemistry, **49**, 695–703.
- Pringle O.A., Calvo R., Parra R.E. (1985). *Neutron diffraction study of the magnetic ordering in Ni(CH₂CO₂NH₂)₂.H₂O*. Physical Review B, **31**, 358–363.
- Rapp R.E., et al. (1995). *The exchange interactions and magnetic behaviour of Cu (L-alanine)₂: specific heat measurements*. Journal of Physics: Condensed Matter, **7**, 9595–9606.
- Rizzi A.C., et al. (2002). *Carboxylate-bridged copper(II)-lanthanide(III) complexes [(Cu₃Ln₂(oda)₆(H₂O)₆.12H₂O] n (Ln = Dy, Ho, Er, Y; oda = oxydiacetate)*. Inorganic Chemistry, **41**, 5609–5614.
- Rizzi A.C., et al. (2003). *Structure and magnetic properties of layered high-spin Co(II)(L-threonine)2(H₂O)₂*. Inorganic Chemistry, **42**, 4409–4416.
- Sartoris R.P., et al. (1999). *Structure, Single Crystal EPR Spectra, and Exchange Interactions in [Cu(L-proline)₂]2.5H₂O and Cu(D,L-proline)₂.2H₂O*. Inorganic Chemistry, **38**, 3598–3604.
- Sartoris R.P., et al. (2010). *Pyrophosphate-bridged Cu(II) chain magnet: {[Na₃Cu(P₂O₇)(NO₃)]·3H₂O}_n*. Inorganic Chemistry, **49**, 5650–5657.
- Sartoris R.P., et al. (2014). *Structural and EPR studies of pyrophosphate-bridged dinuclear CuII complexes*. Polyhedron, **79**, 178–185.
- Schlam R.F., et al. (2000). *Structure and magnetic properties of binuclear Cu₂(O₂CCH=CHCH₃)₄(DMF)₂: A carboxylate bridged Cu(II) spin dimer*. Inorganica Chimica Acta, **310**, 81–88.
- Siqueira M.L., Rapp R.E., Calvo R. (1993). *Specific heat and exchange interactions of two isomer and isostructural copper-amino acid complexes*. Physical Review B, **48**, 3257–3263.
- Steren C.A., Calvo R., et al. (1989). *Molecular structure of Bis (L-leucinato) zinc(II) and single-crystal EPR spectra of the substitutionally ⁶³Cu(II)-doped complex*. Inorganic Chemistry, **28**, 1933–1938.
- Steren C.A., Gennaro A.M., et al. (1989). *Exchange interactions in bis(L-leucinato)copper(II)*. Journal of Physics: Condensed Matter, **1**, pp. 637–642.
- Unamuno I., et al. (1998). *Ion-pair charge-transfer complexes based on (o-phenylenebis(oxamato))cuprate(II) and cyclic diquaternary cations of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine: Synthesis crystal structure, and physical properties*. Inorganic Chemistry, **37**, pp. 6452–6460.
- Zadunaisky de Basch D., Barberis G.E., Calvo R. (1976). *The spin-lattice interaction for Eu²⁺ in CaF₂ and SrF₂*. Solid State Communications, **18**, 1439–1441.



Ciencia Tecnología Innovación

34 CENTROS DE INVESTIGACIÓN PROPIOS, ASOCIADOS, VINCULADOS O EN RED

INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

- CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO
- CARRERA DEL PERSONAL DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
- PROGRAMA DE BECAS
 - Becas de entrenamiento para alumnos universitarios
 - Becas de estudio
 - Becas de perfeccionamiento
- SUBSIDIOS
 - Para la Realización de Reuniones Científicas y Tecnológicas y Asistencia a Reuniones
 - Para Publicaciones Científicas y Tecnológicas
 - Para Proyectos de Investigación de Interés Provincial

INNOVACIÓN, TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA Y CULTURA EMPREDEDORA

- PROGRAMA DE MODERNIZACIÓN TECNOLÓGICA
- PROGRAMA EMPRECIC
- CRÉDITO FISCAL
- PROGRAMA DE FORMACIÓN DE FORMADORES EN EMPRENDEDORISMO

 [comisiondeinvestigaciones.
cientificas](https://www.facebook.com/comisiondeinvestigaciones.cientificas)

www.cic.gba.gov.ar