

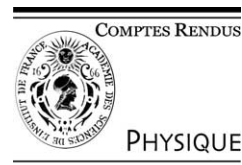


ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Physique 4 (2003) 715–720



Physique de la matière condensée

## Études RMN haute résolution et RPE des composés $Ba_3C_{60}$ et $Ba_6C_{60}$

Abdellah Rezzouk <sup>a,\*</sup>, Driss Dafir <sup>b</sup>, Youssef Errammach <sup>c</sup>, Férid Rachdi <sup>c</sup>

<sup>a</sup> LPS, Fac. des sciences Dhar El Mehraz, BP 1796, Atlas FES, Maroc

<sup>b</sup> Laboratoire de métallurgie, FST Beni-Mellal, Maroc

<sup>c</sup> GDPC, Université Montpellier, 2, place Eugène Bataillon, cc 26, 34095 Montpellier, France

Reçu le 18 mars 2002 ; accepté le 30 avril 2003

Présenté par Guy Laval

### Résumé

Nous présentons les études RPE et RMN haute résolution du  $^{13}C$  des composés  $Ba_xC_{60}$  avec  $x = 3$  et 6. Le spectre RMN du composé  $Ba_3C_{60}$  présente une raie isotrope à 156 ppm et celui du composé  $Ba_6C_{60}$  montre une raie large autour de 135 ppm. Cette dernière présente une structure formée de trois composantes indiquant la présence de trois sites de carbone inéquivalents dans le  $Ba_6C_{60}$ . Ce résultat met en évidence l'existence d'un ordre orientationnel des molécules de ce composé et confirme les données des mesures de diffraction des rayons X. La raie de résonance RMN de  $Ba_6C_{60}$  présente un fort déplacement diamagnétique qui est interprété en terme de moment de transition dans un système à gap indirect. Nos mesures RPE confirment le caractère isolant des deux composés étudiés. **Pour citer cet article :** A. Rezzouk et al., C. R. Physique 4 (2003).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**High-resolution NMR and EPR investigations of  $Ba_3C_{60}$  and  $Ba_6C_{60}$ .** We report the results of  $^{13}C$  MAS NMR and EPR measurements on  $Ba_3C_{60}$  and  $Ba_6C_{60}$  fullerenes. Using high resolution NMR, we were able to identify an isotropic line around 156 ppm for  $Ba_3C_{60}$  and a broad isotropic one with three components at 132, 134.6, 139.9 ppm for  $Ba_6C_{60}$  compound. The latter line is consistent with orientationally ordered  $C_{60}$  molecules leading to three unequivalent carbon sites in agreement with X-ray studies. A strong diamagnetic shift was observed for the NMR line of  $Ba_6C_{60}$  that is interpreted in terms of transition moment in an indirect gap system. EPR results confirm the insulating nature of both studied compounds. **To cite this article:** A. Rezzouk et al., C. R. Physique 4 (2003).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

**Mots-clés :** Magnétisme ; Structure ; Fullerènes ; RMN du  $^{13}C$  ; RPE

**Keywords:** Magnetism; structure; Fullerene;  $^{13}C$  NMR; EPR

### Abridged English version

Synthesis of complex fullerenes involving not only alkali metals but also alkali-earth metals enables us to control the crystal structure and the pristine solid  $C_{60}$  band filling (the  $t_{1u}$  [1–3] or  $t_{1g}$  [4–9] level) independently. In the alkaline earth series  $Ba_4C_{60}$  [8] and  $K_3Ba_3C_{60}$  [4] have been found as superconducting phases. In the series of  $Ba_xC_{60}$  we have synthesized the

\* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : rezzouk@yahoo.fr (A. Rezzouk), ferid@gdpc.univ-montp2.fr (F. Rachdi).

$Ba_3C_{60}$  and  $Ba_6C_{60}$  which we analyzed by EPR and  $^{13}C$  MAS NMR. These two compounds were prepared by mixing a stoichiometric amount of  $C_{60}$  and Ba in a glove box and were transferred and sealed under vacuum in a quartz tube. The sample was then heated at 500–800 °C for several days.

The  $Ba_3C_{60}$  crystallizes in a A15 structure [12] with three equivalent Ba ions. As for  $A_6C_{60}$  [10,11], LDA calculations suggest that  $Ba_3C_{60}$  is an insulator, with a gap of about 0.35 eV [13,14]. This corresponds to a complete charge transfer to the  $C_{60}$  molecules. The  $Ba_6C_{60}$  crystallizes by analogy with  $A_6C_{60}$ , in a bcc lattice with 6 equivalent Ba ions located at distorted tetrahedral positions [1]. In Fig. 1, we plot the full  $^{13}C$  MAS NMR spectrum of  $Ba_3C_{60}$  compound. By spinning the sample at 2.4 kHz, a single isotropic line appears around 156 ppm. This result indicates that as for  $K_6C_{60}$  [11], the charges transfer in  $Ba_3C_{60}$  is also almost complete, leading to  $C_{60}^{6-}$  ion formation. This explains the insulating behaviour for this phase [15]. A paramagnetic shift of about 13 ppm with respect to the pristine  $C_{60}$  is observed in  $Ba_3C_{60}$ , which is readily rationalized by considering the small energy gap between the filled  $t_{1u}$  states (homo) and the empty  $t_{1g}$  state (lumo) levels. According to second order perturbation theory [16], the observed paramagnetic shift (Van Vleck paramagnetic) might be compatible with an interpretation that this paramagnetic shift is inversely proportional to the HOMO-LUMO gap. As can be seen in Fig. 1 the  $Ba_3C_{60}$  isotropic line does not show the three nonequivalent carbons sites components as expected by X-ray studies [22]. This can be due to a strong dipolar coupling between Baryum ions and the  $C_{60}$  carbons.

In Fig. 3, we plot the full  $^{13}C$  MAS NMR spectrum of  $Ba_6C_{60}$  compound, showing in addition to the isotropic lines a whole series of equally spaced spinning sidebands. As can be clearly seen, the  $Ba_6C_{60}$  compound present 3 isotropic lines at 132, 134.6, 139.9 ppm (Table 1) consistent with an orientationally ordered  $C_{60}$  molecules leading to 3 equivalent carbon sites,  $C_1:C_2:C_3$  in agreement with X-ray data [18]. Relative positions and intensities of isotropic lines in  $Ba_6C_{60}$  are reported in Table 1. For  $Ba_6C_{60}$  compound, the sidebands extend over roughly 300 ppm indicating a large chemical shift anisotropy (CSA). A diamagnetic shift of about 9 ppm with respect to  $C_{60}$  resonance line was observed for the  $C_{60}^{12-}$  ions, indicating a strong screening of  $C_{60}$  carbons with the transferred electrons.

The EPR results on both compounds indicate an insulating behaviour. Consequently, we have shown that the charge transfer in the two studied compounds is essentially total, leading to the observed  $^{13}C$  resonance shifts characteristic for the basically molecular property of the  $C_{60}^{6-}$  and the  $C_{60}^{12-}$  ions.

## 1. Introduction

Les études entreprises sur les composés d'intercalation du  $C_{60}$  avec les alcalino-terreux ( $AE_xC_{60}$ ) montrent que ces systèmes présentent de nombreuses phases de type binaire [1–3] ou ternaire [4], de structure cristalline bien définie. Dans le cas des composés binaires, les phases  $x = 3, 4, 5$  et 6 ont été observées avec le baryum [5–8]. Dans le cadre d'un modèle rigide de la bande électronique, les différentes phases observées correspondent à un remplissage progressif des orbitales lumo (plus basse orbitale moléculaire non occupée,  $t_{1u}$ ) et LUMO + 1 ( $t_{1g}$ ) [9] qui sont triplement dégénérées. Il est à noter que  $Ba_4C_{60}$  [8] et le système ternaire  $K_3Ba_3C_{60}$  [4] qui sont conducteurs à température ambiante, présentent la transition vers l'état supraconducteur à des températures voisines de 6 K. L'étude de ces composés constitue une approche originale des problèmes abordés sur ce type de matériaux notamment en ce qui concerne la modification de la structure de bande électronique en fonction de la concentration en dopant. L'intérêt du dopage avec les alcalino-terreux est d'aller au-delà du transfert de 6 électrons à la molécule de  $C_{60}$  obtenu avec les alcalins lourds. Le premier niveau non occupé  $t_{1u}$  de la molécule peut contenir 6 électrons, au-delà les électrons sont transférés au niveau  $t_{1g}$  qui peut lui aussi contenir 6 électrons. Les propriétés de ce niveau  $t_{1g}$  sont assez mal connues, alors qu'il est bien établi que la structure de bande est peu modifiée par le transfert des électrons au niveau  $t_{1u}$ ; ce problème est discuté dans le cas de  $t_{1g}$ , comme nous le verrons par la suite. Le choix d'intercalation du  $C_{60}$  avec le baryum vient du fait que ce dernier a le même rayon cationique que le potassium (1,38 Å) avec la capacité de transférer deux électrons par atome du métal inséré dans le solide  $C_{60}$ .

Dans cette Note, nous présenterons nos résultats (RMN et RPE) relatifs à deux composés de  $C_{60}$  dopés avec du baryum :  $Ba_3C_{60}$  correspondant au niveau  $t_{1g}$  complètement vide et  $Ba_6C_{60}$  correspondant à  $t_{1g}$  complètement rempli. Ces résultats présentent l'intérêt de déterminer les propriétés de ces composés qui restent encore mal définies, notamment à cause de la difficulté d'obtenir des échantillons monophasés. Le but poursuivi dans cette étude est de vérifier le caractère isolant des deux composés étudiés et ceci en accord avec un simple modèle de bande rigide.

## 2. Préparation des échantillons et les techniques de mesures

Nous avons préparé les composés  $Ba_3C_{60}$  et  $Ba_6C_{60}$  sous forme de poudre en mélangeant directement des quantités stœchiométriques de Ba avec du  $C_{60}$  sous atmosphère d'Argon en boîte à gants. Le mélange est ensuite introduit dans un

tube de cuivre préalablement traité puis scellé sous vide secondaire ( $P = 2 \times 10^{-6}$  Torr). Ce dernier est ensuite mis dans un tube de quartz puis scellé sous vide. On introduit ensuite l'échantillon dans un four pour un recuit à des températures comprises entre 500 et 800 °C pendant une semaine. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre ASX200 de la société Bruker avec une fréquence de Larmor de 50,3 Mhz pour le  $^{13}\text{C}$ . Les mesures ont été réalisées à température ambiante en tournant l'échantillon à l'angle magique à une fréquence de 2,4 KHz. Une séquence de pulse  $\pi/2$ -acquisition avec un temps de répétition de 30 s a été utilisée pour tous les spectres. Les mesures RPE des composés étudiés ont été réalisées avec un spectromètre ER200D bande X de la société Bruker équipé d'un cryostat à circulation d'hélium permettant d'effectuer des mesures dans la gamme de température de 4 K à 300 K.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$

Ce composé adopte la structure A15 (cubique centré déformé) où les 3 ions baryum, cristallographiquement équivalents, occupent le site tétraédrique, de paramètre de maille  $a = 11.34$  Å environ celui de la phase  $\text{A}_6\text{C}_{60}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [10–12] où la structure est cubique centrée (Fig. 1). Des calculs de structure électronique basés sur l'approximation de la Densité Locale (LDA) [13,14] montrent, comme pour les systèmes  $\text{A}_6\text{C}_{60}$ , que le composé  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  est également isolant avec un gap direct de 0,35 eV indiquant que le transfert de charge est complet. Le transfert de charge dans ce composé a pour conséquence la suppression du désordre orientationnel observé dans le  $\text{C}_{60}$  pur. Les molécules dans la phase saturée sont bloquées et ceci est dû à un fort couplage coulombien entre les anions  $\text{C}_{60}^{6-}$  et les cations  $\text{Ba}^{2+}$ . Le spectre RMN du composé  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  présente une raie isotrope à 156 ppm (Fig. 1). Le spectre statique correspondant présente une large étendue d'anisotropie d'environ 300 ppm à température ambiante. Les composés  $\text{A}_6\text{C}_{60}$  [15] présentent le même type de spectres RMN avec une raie isotrope à la même position en fréquence que le  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ . Ceci montre que le transfert de charge dans ce dernier est également complet et par conséquent le niveau  $t_{1u}$  est complètement rempli, conduisant au caractère isolant de ce composé. Contrairement aux composés  $\text{A}_6\text{C}_{60}$ , la raie isotrope du composé  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  ne présente pas de composantes bien définies associées aux 3 sites de carbones inéquivalents identifiés par les mesures de diffraction des rayons X [12]. Ceci peut être lié à la différence de structure entre  $\text{A}_6\text{C}_{60}$  et  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ , à un plus grand désordre dans ce dernier ou à un plus fort couplage dipolaire entre les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et les carbones du  $\text{C}_{60}$ . Le déplacement de 13 ppm vers les bas champs observé par rapport à la position de la raie isotrope du  $\text{C}_{60}$  pur est attribué aux 6 électrons transférés à la molécule de  $\text{C}_{60}$ . En effet, les électrons additionnels amènent des contributions diamagnétique et paramagnétique aux carbones de la molécule où l'effet paramagnétique peut être dominant dans ce cas sachant que le gap d'énergie entre les niveaux  $t_{1u}$  et  $t_{1g}$  dans ce composé saturé est très faible (paramagnétisme de Van Vleck) [16].

Nous avons également effectué des mesures RPE du composé  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  dans l'intervalle de température  $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . A température ambiante le spectre RPE obtenu présente un signal fin et symétrique de largeur de raie  $\Delta H_{pp} = 5$  Gauss. Les résultats obtenus montrent que  $\Delta H_{pp}$  est indépendante de la température et que la susceptibilité magnétique  $\chi$  est de type curie (Fig. 2). Nous pensons que le signal observé de faible intensité provient d'impuretés paramagnétiques dans l'échantillon,

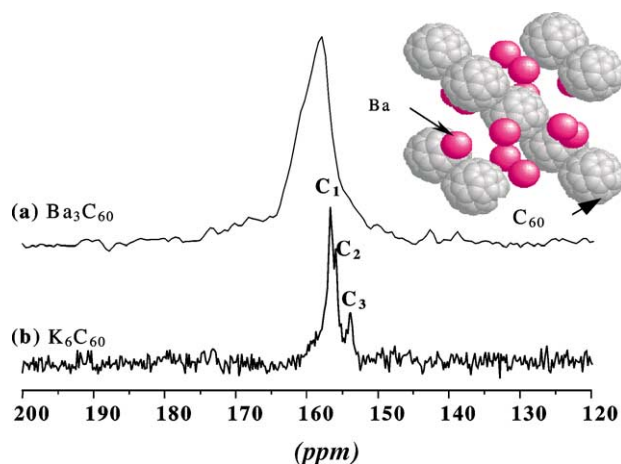


Fig. 1. Spectre RMN MAS du  $^{13}\text{C}$  des composés (a)  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  et (b)  $\text{K}_6\text{C}_{60}$  [15]. On présente la structure A15 de la phase  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ .

Fig. 1.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of (a)  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ , (b)  $\text{K}_6\text{C}_{60}$  [15]. Inset shows the  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  phase in the A15 structure.

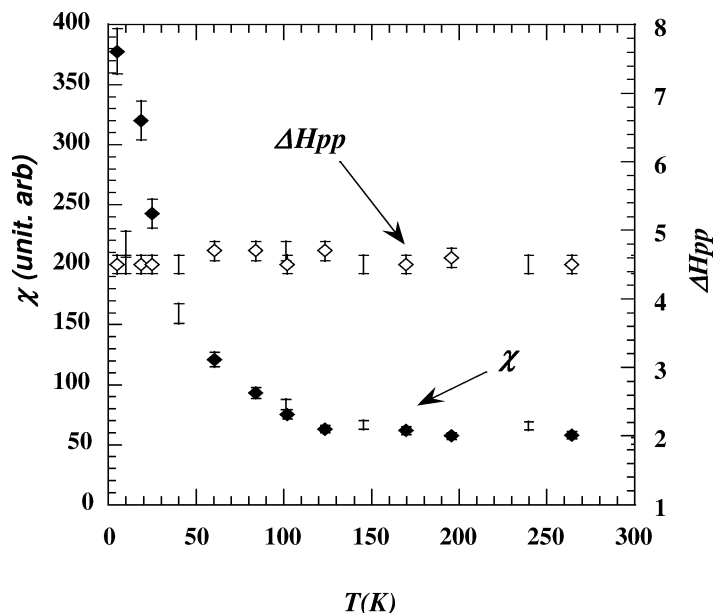


Fig. 2. Evolution en fonction de la température, de  $\chi$  et  $\Delta H_{pp}$  du composé  $Ba_3C_{60}$ .

Fig. 2. Temperature evolution of  $\chi$  and  $\Delta H_{pp}$  of  $Ba_3C_{60}$  compound.

car sachant que le niveau  $t_{1u}$  est saturé, on peut s'attendre à ce que les électrons transférés soient tous appariés ce qui devrait conduire à l'absence d'un signal RPE. Nous ne sommes pas en mesure d'attribuer le signal observé à une phase bien identifiée. Cependant, on peut suggérer que l'absence d'un signal RPE assez large et de forte intensité tels que ceux obtenus avec les composés métalliques  $A_3C_{60}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) [15], est une bonne indication du caractère isolant du composé  $Ba_3C_{60}$ .

### 3.2. $Ba_6C_{60}$

Ce composé adopte la même structure, cc de paramètre de maille  $a = 11,17 \text{ \AA}$  [6], et le même groupe d'espace  $Im\bar{3}$  [23] que les  $A_6C_{60}$  (Fig. 3). Les 6 baryums, cristallographiquement équivalents, au nombre de quatre par face, occupent les sites tétraédriques distordus. Le spectre RMN du  $^{13}C$ , avec rotation à l'angle magique, du composé  $Ba_6C_{60}$  présente une raie isotrope centrée autour de 135 ppm et qui est formée de trois composantes (Fig. 3). L'observation de bandes de rotation sur 300 ppm est la signature d'une large étendue d'anisotropie de ce spectre. Ceci indique l'absence de mouvement des molécules de  $C_{60}$  dans ce composé suite à un fort couplage coulombien avec les ions baryum.

A noter que, contrairement aux composés  $A_6C_{60}$ , la raie isotrope de  $Ba_6C_{60}$  (Fig. 3) est déplacée de 9 ppm dans le sens diamagnétique par rapport à la raie isotrope de  $C_{60}$  pur. Ce type de déplacement est observé pour la première fois dans les composés d'intercalation du  $C_{60}$  qui présentent généralement des raies RMN du  $^{13}C$  déplacées vers les bas champs par rapport à la résonance du  $C_{60}$ . Pour comprendre l'origine de ce comportement, rappelons que pour les molécules ayant un spin total nul, la susceptibilité moléculaire s'écrit :

$$\chi = \frac{Le^2}{6mc^2} \sum \bar{r}^2 + \frac{2}{3}L \sum \frac{|m_0(n', n)|^2}{h\nu(n', n)}.$$

Le premier terme est la contribution diamagnétique inhérente à toute substance et le deuxième terme est la contribution paramagnétique appelée paramagnétisme de Van Vleck [16]. Ce paramagnétisme dépend du gap lumo-homo de la molécule,  $h\nu(n', n)$ , et du moment de transition  $m_0(n', n)$ . Les valeurs du gap d'énergie ne sont pas définies dans  $Ba_6C_{60}$ . Nous pensons que le déplacement diamagnétique important du signal RMN du  $Ba_6C_{60}$  est essentiellement lié au moment de transition  $m_0(n', n)$  qui est nul dans le cas d'un gap indirect (cas de  $Ba_6C_{60}$  [17]) et non nul dans le cas d'un gap direct (cas de  $Ba_3C_{60}$ ). Donc, contrairement au composé  $Ba_3C_{60}$  où le paramagnétisme de spin apparaît dans la signature RMN, le paramagnétisme de Van Vleck n'a pas d'influence dans le composé  $Ba_6C_{60}$  puisque le moment de transition  $m_0(n', n)$  est nul dans ce cas. Ceci peut être une explication directe du déplacement diamagnétique observé dans le signal RMN de  $Ba_6C_{60}$ . On note aussi, que cette raie isotrope présente une structure formée de 3 composantes (Fig. 3) indiquant la présence de 3 carbones inéquivalents. Ce résultat confirme l'existence dans ce composé d'un ordre orientationnel des molécules en accord avec les mesures de diffraction des

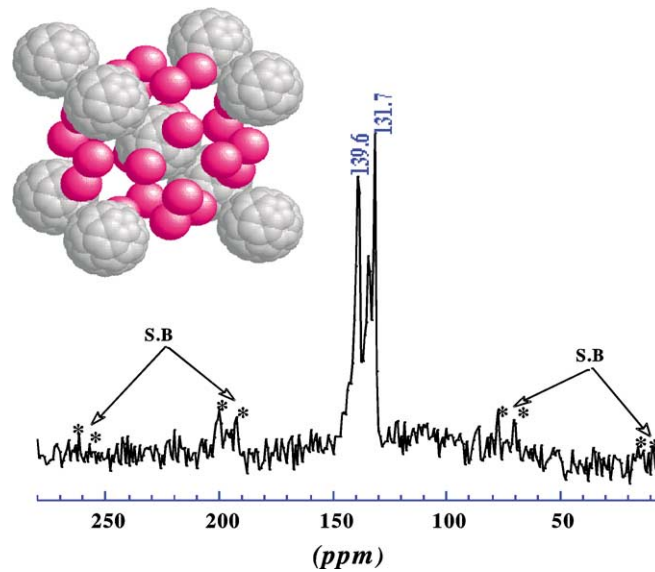


Fig. 3. Spectre RMN MAS du  $^{13}\text{C}$  du composé  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ . On présente la structure cristalline, cc, de la phase  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ .

Fig. 3.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ . Inset shows the  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  phase in the bcc structure.

Tableau 1

Intensités et positions relatives des raies de résonance  $^{13}\text{C}$  de la phase  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$

Table 1

Relative positions and intensities of the isotropic lines in the  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  phase

| $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ |                |                    |                         |  |
|----------------------------|----------------|--------------------|-------------------------|--|
| Carbones inéquivalents     | Position (ppm) | Intensité observée | Intensité calculée [18] |  |
| $\text{C}_1$               | 132            | 13                 | 12                      |  |
| $\text{C}_2$               | 134,6          | 18                 | 24                      |  |
| $\text{C}_3$               | 139,6          | 28                 | 24                      |  |

rayons X [18]. Ces études ont montré l'existence de 3 sites de carbones inéquivalents  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  avec des intensités relatives 12:24:24. Ainsi on s'attend à ce que le spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  obtenu avec rotation à l'angle magique de l'échantillon soit constitué de 3 raies avec les rapports d'intensités 1:2:2. Les résultats de déconvolution réunis dans le Tableau 1 confirment bien cette hypothèse. Une comparaison des intensités observées (Tableau 1) et calculées nous a permis d'attribuer clairement la résonance dont l'intensité est la plus faible aux carbones  $\text{C}_1$  qui sont les moins nombreux. Les carbones  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  contribuent aux deux autres résonances. Nous pensons que les raies aux positions 134,6 m : 139,6 ppm correspondent aux carbones  $\text{C}_2$  :  $\text{C}_3$ . Pour interpréter les positions en fréquences des 3 composantes  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ , nous pensons que la répartition de la charge transférée sur la molécule de  $\text{C}_{60}$  est telle qu'une forte densité de charge doit se trouver sur les carbones  $\text{C}_1$  entraînant un fort écrantage à l'origine du déplacement diamagnétique plus grand de ce carbone par rapport aux deux autres qui sont moins échantés. Ceci est en accord avec les résultats du calcul de la distribution de charge basé sur l'approximation LDA [19], et qui montre que cette distribution est non uniforme et que la densité électronique est plus importante sur les 12 carbones équivalents  $\text{C}_1$  que les autres carbones  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$ . Cette distribution est une simple conséquence de l'ordre orientationnel, les atomes  $\text{C}_1$  sont les plus proches des ions  $\text{Ba}^{2+}$ .

Certaines controverses concernant la nature de transport dans  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  ont été rapportées dans la littérature. Kraus et collaborateurs [8] ont montré que la supraconductivité observée dans la phase  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  était due essentiellement à la présence de  $\text{Ba}_4\text{C}_{60}$  dans son échantillon. Récemment, Iwasa et collaborateurs [19] ont suggéré la présence d'une phase non métallique majoritaire dans  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ . Cependant, le calcul de la distribution de charge basé sur l'approximation LDA fait par Saito et Oshiyama [20,21], montre que  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  présente un caractère semi-métallique dû au chevauchement entre la bande de valence ( $t_{1g}$ ) et la bande de conduction ( $h_g$ ). Tandis que le calcul basé sur l'approximation LDA faite par Erwin et Pederson [17] montre que  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  est une phase isolante qui se caractérise par un gap indirect. Nos mesures RPE du composé  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  montrent un signal faible (non présenté ici) de largeur  $\Delta H_{pp} = 9$  G indépendant de la température et dont l'intensité a un

comportement de type Curie. Par analogie avec le composé  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ , nous pensons que le signal observé provient d'impuretés paramagnétiques dans l'échantillon et que l'absence d'un signal RPE mettant en évidence le caractère métallique de ce composé, est une confirmation du caractère isolant de  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ .

#### 4. Conclusion

L'utilisation de la RMN haute résolution du  $^{13}\text{C}$  a permis de montrer que le composé  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ , qui possède le même degré de transfert de charge que les  $\text{A}_6\text{C}_{60}$ , présente la même signature RMN. ceci confirme qu'il s'agit dans les deux cas d'ions  $\text{C}_{60}^{6-}$  et que les caractéristiques du composé étudié sont dominées par les électrons transférés. Ceci est en accord avec les études RPE qui confirment le caractère isolant de ce composé. Les 3 carbones inéquivalents dans la structure de la raie isotrope du spectre RMN ne sont pas résolus dans  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$ . Ceci peut s'expliquer par la différence de structure entre  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  et  $\text{A}_6\text{C}_{60}$ , d'un plus grand désordre dans  $\text{Ba}_3\text{C}_{60}$  ou d'un plus fort couplage dipolaire entre le baryum et les carbones du  $\text{C}_{60}$ . Le déplacement paramagnétique observé est attribué aux 6 électrons additionnels avec une contribution paramagnétique due au paramagnétisme de Van Vleck. Le spectre RMN haute résolution du  $^{13}\text{C}$  du composé  $\text{Ba}_6\text{C}_{60}$  présente une raie isotrope centrée à 135 ppm et formée de trois composantes attribuées aux 3 carbones magnétiquement inéquivalents en accord avec les données de diffraction des rayons X. Nous pensons que le fort déplacement diamagnétique observé dans ce composé peut être interprété en terme de moment de transition dans un système à gap indirect. Enfin l'étude RPE montre l'absence d'un signal de type métallique dans ce composé.

#### Références

- [1] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, P.L. Trevorard, R.C. Haddon, *Nature (London)* 360 (1992) 566–602.
- [2] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, F.A. Thiel, R.C. Haddon, *Nature (London)* 355 (1992) 529–532.
- [3] R.C. Haddon, G.P. Kochanski, A.T. Fiory, C. Morris, *Science* 258 (1992) 1636–1640.
- [4] Y. Iwasa, H. Hayashi, T. Furudate, T. Mitani, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14960–14962.
- [5] G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, J.E. Rowe, *Chem. Phys. Lett.* 206 (1993) 193–205.
- [6] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner, R. Schlögl, M. Weiden, G. Sparr, F. Steglich, *Solid State Commun.* 96 (1995) 539–544.
- [7] M.C. Böhm, H. Werner, R. Schlögl, J. Schulte, *Solid State Commun.* 99 (1996) 577–582.
- [8] M. Kraus, M. Kanowski, M. Baenitz, H. Werner, R. Schlögl, E.-W. Scheidt, H.-M. Vieth, K. Lüders, *Fullrene Science & Technology* 3 (1995) 113–115.
- [9] R.C. Haddon, et al., *Nature* 350 (1991) 320–325.
- [10] M. Mehring, F. Rachdi, G. Zimmer, *Philos. Mag. Roy. Soc.* 141 (1994) 8631–8637.
- [11] F. Rachdi, L. Hajji, M. Mehring, J.E. Fischer, *Solid State Commun.* 100 (1996) 493–496.
- [12] A.R. Kortan, N. Kopylov, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, R.C. Haddon, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13070–13076.
- [13] M. Knuffer, F. Stepaniak, J.H. Weaver, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7620–7625.
- [14] I. Turek, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 14925–14932.
- [15] C. Goze, Thèse, Montpellier, 1996.
- [16] V. Vleck, Oxford University Press, 1952.
- [17] S.C. Erwin, M.R. Pederson, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 14657–14660.
- [18] O. Zhou, J.E. Fischer, N. Coustel, S. Kgeia, Q. Zhu, A.R. McGhie, W.J. Romanow, J.P. McCauley, A.R. Smith III, D.E. Cox, *Nature* 351 (1991) 461–464.
- [19] Y. Iwasa, S. Taga, T. Mitani, Y. Maniwa, K. Tanigaki, B. Gogia, H. Suematsu, *Synth. Metals* 92 (1997) 3308–3317.
- [20] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 121–124.
- [21] S. Saito, A. Oshiyama, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 1759–1765.
- [22] O. Zhou, Thèse, Pensylvanie, 1992.
- [23] Y. Iwasa, H. Hayashi, T. Furudate, M. Kawaguchi, T. Mitani, *Synth. Metals* 86 (1997) 2309–2310.