

# Quand la frustration rend plus dynamique : les liquides de *spins* quantiques

Fabrice Bert<sup>(\*)</sup> (fabrice.bert@u-psud.fr), Philippe Mendels<sup>(\*)</sup>, Olivier Cépas<sup>(+)</sup> et Claire Lhuillier<sup>(†)</sup>

<sup>(\*)</sup> Laboratoire de Physique des Solides, bât. 510, Université Paris Sud, UMR CNRS 8502, 91405 Orsay

<sup>(+)</sup> Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble Cedex

<sup>(†)</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, UMR CNRS 7600, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex

Le magnétisme des isolants peut donner naissance à des états quantiques macroscopiques appelés « liquides de *spins* ». Sans ordre à longue portée à température nulle, ces états sont caractérisés théoriquement par des excitations magnétiques fractionnaires de *spin* 1/2, conséquences spécifiques de l'intrication de leur état fondamental. Les travaux théoriques des vingt dernières années permettent d'affirmer qu'un tel état liquide de *spins* pourrait être stabilisé en deux dimensions sur un réseau triangulaire en étoile de David, le réseau kagomé.

Un composé modèle pour cette physique, l'*herbertsmithite*, a pu être synthétisé et ouvre la voie aux études expérimentales et aux premières confrontations avec la théorie.

Les symétries brisées sont omniprésentes à toutes les échelles de la physique, de la physique des hautes énergies, avec la génération de masse des particules, à la matière « condensée » où elles sous-tendent des phénomènes courants. Dans la transition liquide-solide cristallin, les atomes s'organisent en un réseau qui brise la symétrie de translation ; celle entre paramagnétisme et ferromagnétisme correspond au choix d'une direction particulière de l'aimantation. De façon empirique, abaisser la température conduit à une transition vers une phase de symétrie plus basse. Certains oxydes magnétiques découverts récemment – c'est le cas de l'*herbertsmithite* – échappent à ce schéma. Refroidis à des températures proches du zéro absolu où le système devrait s'ordonner ou se geler, ces composés restent dynamiques et ne présentent aucune rupture avec la phase de haute température. La symétrie semble préservée.

C'est cette physique de « liquide de *spins* » et ses premières études expérimentales que nous nous proposons de décrire ici.

## Les interactions magnétiques dans les isolants

Dans un isolant, les électrons restent localisés au voisinage des sites atomiques : seuls sont donc possibles des échanges entre électrons de sites proches. Le principe de Pauli interdisant à deux électrons d'occuper

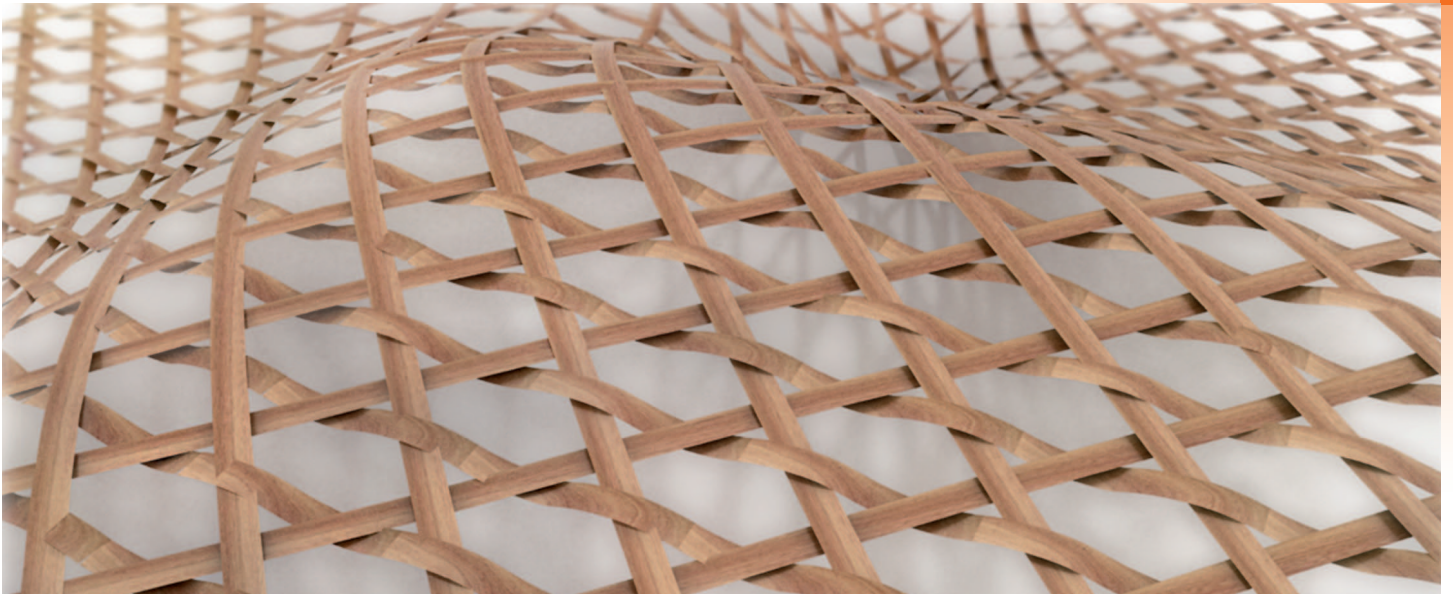
le même état, on ne peut considérer que des états antisymétriques dans l'échange des deux électrons, constitués d'une partie spatiale qui fixe l'énergie de répulsion coulombienne et d'une partie associée au *spin* de la paire d'électrons. Ce mécanisme, compris dès 1929 par Heisenberg, amène celui-ci à décrire la physique de basse énergie de ces systèmes par un hamiltonien de *spin* effectif qui porte son nom :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1).$$

$\mathbf{S}_i$  représente le *spin* 1/2 au site  $i$  et  $J_{i,j}$  représente l'interaction d'échange entre les sites  $i$  et  $j$  ;  $J_{i,j}$  peut atteindre une fraction d'électron-volt (quelques 100 à 1000 K), que lui confère son origine coulombienne.

Dans les isolants, en raison de la forte localisation des électrons, c'est l'interaction entre proches voisins qui domine ; sa valeur et son signe sont dictés par les recouvrements d'orbitales atomiques et restent difficiles à calculer *ab initio*. Une constante d'échange  $J_{i,j}$  négative conduit au ferromagnétisme ; dans le cas où elle est positive, deux moments voisins ont tendance à s'anti-aligner, ce qui conduit, par exemple, sur un réseau carré à un état ordonné de *spins* alternés, qui brise la symétrie de rotation des *spins* du hamiltonien. Plus généralement, on appelle ces états avec symétrie brisée et moments magnétiques sur sites à température nulle ( $T = 0$ ) des états de Néel. Ces états sont-ils toujours les plus stables ?





© Digital Substance

Tissage de rubans en réseau kagomé (simulation numérique).

### ► Favoriser des états quantiques singulets par la frustration

encadré 1

L'état fondamental de deux spins 1/2 en interaction antiferromagnétique est un singulet<sup>(a)</sup> :

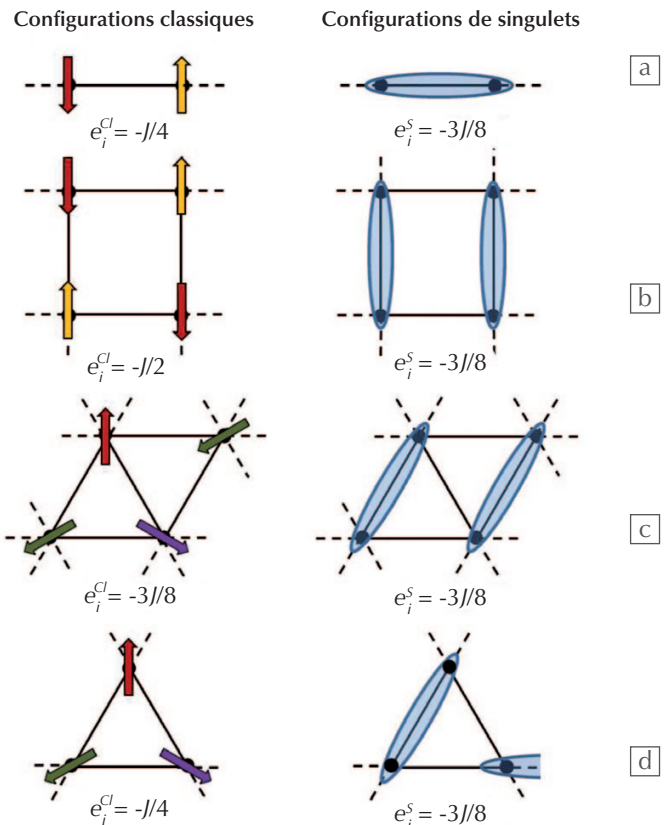
$|\psi_0\rangle = 2^{-1/2} (|1 : \uparrow\rangle |2 : \downarrow\rangle - |1 : \downarrow\rangle |2 : \uparrow\rangle)$ , d'énergie  $E_0 = -3J/4$ , et non l'état  $|1 : \uparrow\rangle |2 : \downarrow\rangle$  (ou  $|1 : \downarrow\rangle |2 : \uparrow\rangle$ ) dont l'énergie  $-J/4$  est plus haute. On appellera ce dernier un état « classique » de Néel : les deux sites ont une aimantation « classique » non nulle dans une direction  $\mathbf{z}$  particulière, contrairement au premier où l'aimantation de chaque site est nulle en moyenne.

Par extension, on peut toujours construire un état singulet sur un réseau de  $N$  sites en formant  $N/2$  singulets de deux spins 1/2, d'énergie  $E_S = (N/2)E_0$ . Pour l'état « classique » qui minimise l'énergie des  $zN/2$  liens du réseau ( $z$  est la coordinance, le nombre de premiers voisins d'un site du réseau), l'énergie est  $E_{cl} = -(zN/2)JS^2 = -zNJ/8$  pour des spins 1/2. Plus la dimensionnalité du réseau est grande, plus  $z$  est grand et donc plus les états classiques sont stables. Hormis le cas  $z = 2$  de la chaîne unidimensionnelle (fig. E1a), l'état classique d'un réseau simple (par exemple, le réseau carré de la figure E1b) a toujours une énergie plus basse.

Sur un réseau géométriquement frustré, en revanche, l'énergie classique n'est pas aussi basse que l'estimation ci-dessus le suggère. Sur un réseau triangulaire ( $z = 6$ , fig. E1c), l'état antiferromagnétique frustre un lien du triangle et le meilleur compromis est d'orienter les spins à 120 degrés. L'énergie  $E_{cl} = (zN/2)JS^2 \cos(2\pi/3)$  est alors égale à celle du singulet. Sur le réseau kagomé avec  $z = 4$  (fig. E1d), l'état singulet a même une énergie plus faible,  $E_S = -3NJ/8 < E_{cl} = -NJ/4$ .

Ce raisonnement énergétique simple souligne l'importance de la frustration et de la faible coordinance pour favoriser des phases quantiques de singulets.

(a) On utilise ici le formalisme bra-ket introduit par Dirac :  $|1 : \uparrow\rangle$  désigne l'état quantique où le spin 1 est dans l'orientation  $\uparrow$ .



E1. Énergie par site pour les réseaux chaîne (a), carré (b), triangulaire (c) et kagomé (d). À gauche, les configurations classiques et leurs énergies  $e_i^{cl}$ ; chaque couleur de spin est associée à un des sous-réseaux ferromagnétiques caractéristiques de l'état de Néel. À droite, les configurations quantiques et leurs énergies  $e_i^s$ ; les ellipses bleutées représentent l'état singulet (équation (2), p. 6) d'une paire de spins voisins.



## Une alternative à l'état de Néel sur le réseau kagomé

Les états de Néel sont essentiellement *classiques*, au sens où ils minimisent l'énergie (1) traitée dans un cadre classique en assimilant les *spins* à des vecteurs. Mais dans un traitement quantique, ce ne sont pas des états propres du hamiltonien. La question générale est de savoir si le bon état quantique est un état de Néel « habillé » par des fluctuations quantiques ou s'il s'en éloigne fondamentalement.

Par exemple, si l'on minimise l'énergie d'échange antiferromagnétique  $J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  d'une paire de *spins* 1/2, on trouve que l'état « classique »  $|\psi_{cl}\rangle = |1:\uparrow\rangle |2:\downarrow\rangle$  (où le premier *spin* a une aimantation  $S_z = +1/2$  et le second  $S_z = -1/2$ ) a une énergie  $E_l = -J/4$ , plus haute que celle de l'état propre quantique singulet dont la fonction d'onde s'écrit :

$|\psi_0\rangle = 2^{-1/2}(|1:\uparrow\rangle |2:\downarrow\rangle - |1:\downarrow\rangle |2:\uparrow\rangle)$  (2), et qui a l'énergie  $E_0 = -3J/4$ . L'état (2) est fondamentalement différent de l'état « classique », en ceci qu'il est totalement sphérique dans l'espace des *spins* : l'aimantation sur chaque site est nulle, puisqu'elle résonne entre un état  $|\uparrow\rangle$  et un état  $|\downarrow\rangle$ . C'est cette résonance (quantique) qui abaisse l'énergie de cet état par rapport à celle de l'état classique.

Ce mécanisme quantique de superposition d'amplitudes de probabilité de présence et les interférences auxquelles cela conduit sont au cœur de la physique des liquides de *spins*. Toutefois, passer de l'état singulet pour une paire de *spins* au liquide de *spins* pour un réseau n'est pas trivial. En effet,

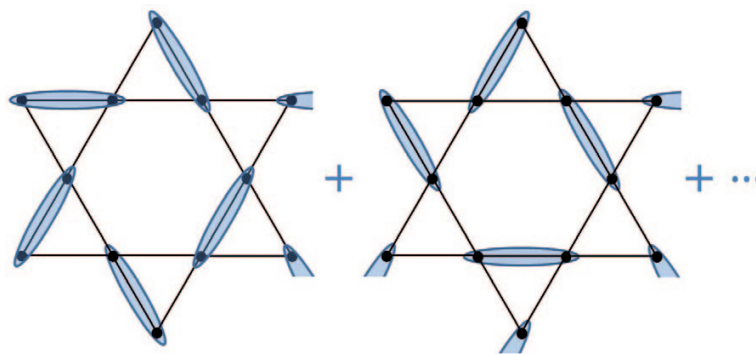
l'état classique bénéficie d'une énergie de stabilisation sur chacun des liens du réseau, alors que la paire singulet bénéficie d'une très forte stabilisation sur le lien où elle est construite, mais elle n'interagit plus avec les *spins* des autres sites. Au final, le modèle de Heisenberg sur la plupart des réseaux bi- ou tridimensionnels possède un ordre de Néel classique à température nulle. Pour favoriser l'appariement des *spins* en singulets, il faut *frustrer* l'état classique (voir encadré 1).

La géométrie triangulaire est l'archétype des situations où le hamiltonien de lien, avec un échange antiferromagnétique, ne peut pas être satisfait sur tous les liens simultanément : c'est l'essence du phénomène dit de « frustration ». C'est finalement uniquement sur le réseau kagomé (représenté sur la figure du haut de la page 5), qui combine la géométrie triangulaire frustrée et une faible coordinance, que les configurations de singulets sont énergétiquement plus favorables que les configurations classiques (voir encadré 1). Les calculs les plus sophistiqués, incluant les fluctuations, concluent effectivement à l'absence d'ordre magnétique à longue portée sur ce réseau (voir encadré 2).

Cependant, se focaliser sur une de ces configurations de singulets localisés sur le réseau ne donne qu'une petite fraction de la physique de l'état fondamental du liquide de *spins*. À une échelle macroscopique, la difficulté est la même que celle de Kékulé face à la structure du benzène. Ayant compris le caractère tétravalent du carbone dans le benzène, Kékulé était confronté à

la difficulté de savoir comment distribuer les doubles liaisons autour du noyau benzénique. Certes, l'alternance simple liaison – double liaison lui semblait (à juste titre) énergétiquement favorable, mais comment choisir entre les deux configurations alternées possibles ? Il proposa en 1872 (avant la découverte de la mécanique quantique) que le système devait osciller entre ces deux configurations de manière extrêmement rapide. Cette réponse classique est inexacte : l'état du noyau benzénique est stationnaire, et c'est Linus Pauling qui donna en 1928 la réponse satisfaisante en remplaçant l'idée d'oscillations par le concept purement quantique de superposition des deux amplitudes de probabilité : phénomène qu'on appelle en chimie la résonance ou la mésomérie.

La réponse pour l'état fondamental du hamiltonien de Heisenberg couplant les premiers voisins sur le réseau kagomé, est essentiellement de même nature : l'état fondamental est la superposition de toutes les configurations de singulets équivalentes que l'on peut accommoder sur le réseau kagomé (fig. 1) ; on parle d'état *intriqué*. La différence avec le benzène tient dans le nombre de ces configurations énergétiquement équivalentes : sur un réseau kagomé de  $N$  *spins*, on n'a plus 2, mais  $2^{(N/3)+1}$  pavages désordonnés de singulets premiers voisins. L'état fondamental stationnaire de ces liquides de *spins* est un état *macroscopiquement intriqué* de ce nombre exponentiel de pavages. La physique extraordinaire que nous allons décrire dans les paragraphes suivants est intimement liée à cette structure quantique de l'état



**1. Un état macroscopiquement intriqué de singulets sur le réseau kagomé de triangles à sommets partagés.** La fonction d'onde de l'état fondamental contient  $2^{(N/3)+1}$  configurations désordonnées de singulets (on parlera également de pavages désordonnés de singulets). Attention, par faute de place, deux débuts de pavages seulement sont montrés ici, d'où toute l'importance du « + ... » !

fondamental et des états excités associés. *Spin* 1/2 (voir note, p.11), géométrie bidimensionnelle frustrée et faible coordinance sont les ingrédients essentiels pour obtenir des liquides de *spins*.

## Les propriétés des liquides de spins

Du caractère désordonné de l'écrasante majorité des configurations formant l'état fondamental, on peut déduire qualitativement que le système n'a pas d'ordre magnétique à longue portée à température nulle ( $T = 0$ ) et que ses excitations élémentaires sont de *spin* 1/2. En effet, pour créer une excitation de *spin* à partir de l'état fondamental il faut briser un lien singulet. Éloigner l'un de l'autre les deux *spins* parallèles ainsi créés revient à déplacer sur le réseau les singulets restants. Comme toutes les configurations de singulets ont la même énergie, un tel mouvement ne coûte rien. On peut même éloigner les deux *spins* l'un de l'autre jusqu'à l'infini pour le même prix : on dit que ces excitations de *spin* 1/2 – que l'on appelle *spinons* – sont déconfinées.

La conséquence expérimentale la plus évidente de cette propriété est que le spectre des excitations magnétiques d'un liquide de *spins* (que l'on peut mesurer, par exemple, en diffusion inélastique de neutrons) est un continuum. La deuxième conséquence est que ce continuum d'excitations peut être très dense. On peut en effet aisément imaginer que les  $N * 2^{N/3}$  configurations comportant un *spinon* donneront par interférences un nombre colossal de super-

positions quantiques d'énergies voisines (en jouant sur les phases des superpositions) : les liquides de *spins* sont des phases très dynamiques à basse énergie.

Entre l'état fondamental et ce continuum d'excitations, il peut, ou non, exister un *gap* d'énergie. Si l'état fondamental est essentiellement formé de singulets premiers voisins, briser un singulet pour promouvoir deux *spins* 1/2 parallèles coûte l'énergie d'échange du lien correspondant et le système présente un *gap*. Dans ces systèmes les corrélations *spin-spin*, équivalentes aux corrélations de position dans un liquide, décroissent exponentiellement avec la distance, même à  $T = 0$ . C'est la situation qui prévaut dans le problème théorique du hamiltonien de Heisenberg sur le réseau kagomé. Mais l'ajout d'autres interactions (comme nous le verrons dans la suite) peut conduire à une modification de la nature de la phase liquide de *spins*, l'état fondamental présentant des corrélations plus étendues. Dans un tel cas, briser un singulet de très longue portée peut avoir un coût énergétique infinitésimal, le système ne présente pas de *gap* d'énergie et ses corrélations sont algébriques à  $T = 0$ . Un tel système est appelé liquide de *spins* critique ou liquide de *spins* algébrique.

Une phase liquide de *spins* est-elle fragile ? Peut-on espérer la stabiliser dans un matériau réel qui présente nécessairement des déviations, du « désordre » par rapport au système modèle du théoricien ? La compréhension de la nature de l'état fondamental liquide de *spins* comme une superposition d'un nombre exponentiel de pavages de

singulets, nous conduit à penser que cet état fondamental est très « plastique » vis-à-vis des défauts du réseau (substitution d'un atome magnétique par un atome non magnétique, déplacements aléatoires des atomes magnétiques, etc.), et donc peu sensible à un désordre modéré. Une question différente concerne la sensibilité de la phase liquide de *spins* à l'existence de petites interactions perturbant l'hamiltonien « idéal » (1) (p. 4) : anisotropies magnétiques, interaction entre seconds voisins, etc.

Dans le cas du liquide de *spins* avec *gap*, on peut dire, en raccourci, que le liquide de *spins* est robuste par rapport à des perturbations plus petites que le *gap*. Le liquide de *spins* algébrique (sans *gap*) serait-il donc déstabilisé par n'importe quelle perturbation ? La réponse tient en deux points. À  $T = 0$ , un liquide algébrique donné peut être stable vis-à-vis de certaines perturbations et instable par rapport à d'autres : c'est une analyse au cas par cas et cette étude, si elle est faite expérimentalement, peut sans doute apporter des informations précieuses sur la nature même du liquide de *spins*. De plus, même si le liquide de *spins* sans *gap* est instable, à  $T = 0$ , face à une perturbation donnée, il existe toujours à température non nulle une zone finie de paramètres où le système garde son caractère de liquide quantique critique. De ce fait, le champ expérimental reste largement ouvert. Les théoriciens sont allés beaucoup plus loin dans la classification des liquides de *spins* putatifs. Combien seront réalisés dans la nature ? C'est sans aucun doute actuellement la question la plus cruciale. >>>

### ► Du qualitatif au semi-quantitatif

encadré 2

Parvenir à une estimation quantitative fiable des propriétés d'un liquide de *spins* quantique est en général une question très difficile. Ces problèmes ont toutes les caractéristiques de ceux appelés problèmes de couplage fort en hautes énergies, ou problèmes de fermions fortement corrélés en physique de la matière condensée. Dans ces situations, aucune approche perturbative ne fonctionne (sauf à construire des hamiltoniens modèles, en général peu réalistes, dont on connaît la solution exacte). Seules les méthodes numériques permettent d'approcher cet idéal.

Dans cette optique, au Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée de l'Université Paris 6, nous avons initié il y a maintenant plus de vingt ans des études numériques et conceptuelles qui ont permis par étapes de résoudre un certain nombre de dilemmes relatifs à la physique du magnétisme frustré des *spins* 1/2. Nous avons utilisé les plus gros ordinateurs disponibles pour calculer le spectre exact des niveaux de basse énergie de ces hamiltoniens sur des petits réseaux (méthode de « diagonalisation exacte »). L'analyse de ces spectres avec l'arsenal de la théorie des groupes a montré, dès 1997, la spécificité du problème de Heisenberg sur le réseau kagomé, prévoyant pour ce liquide de *spins* un *gap* de l'ordre de  $J/20$ . Ce travail pionnier explique probablement les efforts déployés pendant des années pour synthétiser des composés de cuivre sur un réseau kagomé. L'estimation du *gap* donnée ci-dessus repose sur une analyse de taille finie et une extrapolation des très petites tailles (maximum 36 *spins*) jusqu'à l'infini. En dépit d'une croissance exponentielle de la capacité des ordinateurs depuis lors, le spectre exact complet d'un échantillon de 48 *spins* reste aujourd'hui un défi. Une méthode différente, fondée sur le principe du groupe de renormalisation dans l'espace réel (DMRG), permet aujourd'hui d'atteindre des tailles beaucoup plus grandes (au maximum 400), mais en délivrant moins d'informations contrôlées. Cette nouvelle approche donne pour le *gap* de *spin* une valeur de l'ordre de  $J/10$ , avec une barre d'erreur difficile à déterminer.



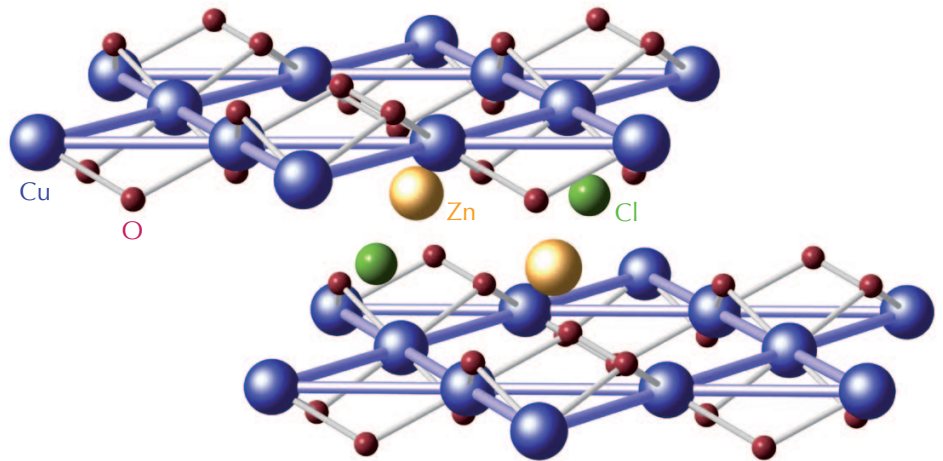
## Un minéral frustré quantique

Le concept de liquide de *spins* quantique a ainsi longuement mûri depuis les années 1970 dans l'esprit des théoriciens de la matière condensée, mais ce n'est que très récemment que ces développements ont reçu un support expérimental avec la découverte du premier matériau modèle pour cette physique, l'*herbertsmithite*. Ce composé isolant, de formule chimique  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ , est un minéral rare, identifié seulement en 2004 et nommé ainsi en l'honneur de G.F. Herbert Smith (1872-1953), un minéralogiste anglais, qui avait découvert en 1906 la famille plus large des atacamites. C'est une équipe de chimistes du Massachusetts Institute of Technology qui, en 2005, a fait sortir ce composé du domaine strict de la minéralogie, en reconnaissant son intérêt potentiel pour le magnétisme quantique et en réalisant la première synthèse sous forme suffisamment pure pour des études physiques poussées.

Dans la structure cristalline de l'*herbertsmithite* (fig. 2), les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , de structure électronique  $3d^9$  ( $S = 1/2$ ), sont les seuls à porter un moment magnétique et forment des réseaux bidimensionnels kagomé, bien séparés les uns des autres, du point de vue magnétique, par les ions non magnétiques  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ . La susceptibilité magnétique de l'*herbertsmithite*, plus faible que celle attendue pour des moments libres, montre que l'interaction d'échange entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  est de nature antiferromagnétique et d'amplitude  $J/k_B = 180$  K. Ainsi l'*herbertsmithite*, avec ses réseaux kagomé de *spins* quantiques  $S = 1/2$  en interaction antiferromagnétique, ouvre enfin la voie de l'étude expérimentale des liquides de *spins* quantiques.



Microcristaux verts d'*herbertsmithite* disséminés sur une roche (origine : Chili).



2. Structure cristalline de l'*herbertsmithite*. Les atomes de cuivre (bleus) forment des réseaux kagomé bidimensionnels à sommets partagés.

## Mesure du spectre d'excitations magnétiques

Pour élucider la nature du magnétisme de l'*herbertsmithite* dans son état fondamental, nous avons étudié son spectre d'excitations magnétiques par résonance magnétique nucléaire (RMN) à basse température. Cette technique consiste à utiliser le *spin* des noyaux présents dans le composé pour sonder à l'échelle atomique leur environnement magnétique, c'est-à-dire les champs locaux créés par les *spins* électroniques des ions  $\text{Cu}^{2+}$  proches voisins. Il s'agit ici de mesurer le temps de retour à l'équilibre thermique de la population de *spins* nucléaires. Ce temps, noté  $T_1$ , est traditionnellement appelé temps de relaxation *spin*-réseau, car il correspond à un échange d'énergie entre le système de *spins* nucléaires et le « réseau », réservoir d'énergie constitué par le système de *spins* électroniques (voir encadré 3). En particulier, si le spectre d'excitations électroniques présente un *gap*  $\Delta$ , à une température  $T < \Delta/k_B$  il n'y a plus de niveaux d'énergie du « réseau » pour permettre la relaxation des *spins* nucléaires, et on attend un rallongement exponentiel du temps  $T_1 \propto \exp(\Delta/k_B T)$ .

Le choix du noyau que l'on va utiliser pour la mesure de RMN est essentiel ; il faut que le noyau soit bien couplé au magnétisme des plans kagomé, donc qu'il soit très proche des orbitales magnétiquement actives des ions cuivre. On pourrait

penser utiliser directement le noyau des atomes de cuivre, mais la constante de couplage aux *spins* des électrons sur site est si forte qu'elle conduit à des temps  $T_1$  trop courts pour pouvoir être détectés. Un très bon compromis est réalisé par le noyau de l'atome d'oxygène, dont les orbitales *p* sont bien hybridées avec les orbitales *d* du cuivre responsables du magnétisme. C'est en fait cette hybridation qui est responsable du mécanisme microscopique de l'interaction d'échange entre les *spins* des ions cuivre. L'isotope naturel  $^{16}\text{O}$  ne possédant pas de *spin* nucléaire, nos collaborateurs chimistes ont préparé un échantillon enrichi à 40% en isotope  $^{17}\text{O}$ , de *spin* nucléaire  $I = 5/2$ .

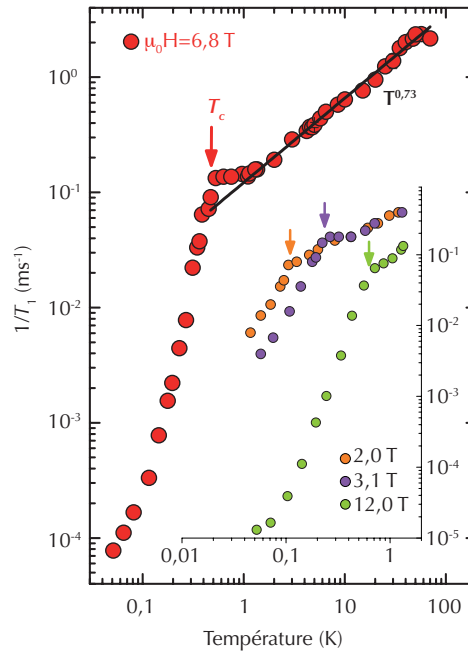
L'évolution du taux de relaxation  $1/T_1$  des noyaux de  $^{17}\text{O}$  en fonction de la température est reproduite sur la figure 3 dans la gamme d'intérêt  $T \ll J/k_B$ , où les corrélations entre *spins* sont fortes. On observe que  $T_1$  se rallonge effectivement en refroidissant l'échantillon en dessous de  $\sim 50$  K, ce qui traduit le dépeuplement thermique naturel du spectre d'excitations. Cependant, jusqu'à 1 K ( $\sim J/200k_B$ ), bien en dessous de l'estimation actuelle du *gap* de *spin* pour le modèle de Heisenberg pur sur le réseau kagomé par les approches numériques ( $\Delta/k_B \sim J/10k_B = 18$  K, voir encadré 2),  $T_1$  ne présente pas un comportement exponentiel activé, mais plutôt une évolution lente en loi de puissance,  $T_1 \propto T^{-0,73}$ . Ces résultats démontrent que le spectre d'excitations de l'*herbertsmithite* ne

possède pas de *gap*, du moins pas de *gap* plus grand que  $\sim J/200$ . En d'autres termes, l'état fondamental de l'herbertsmithite présente des longueurs de corrélation *spin-spin* relativement grandes, et pourrait être un liquide de *spins* critique. Ces modèles prédisent effectivement que le temps  $T_1$  évolue en loi de puissance de la température, comme observé.

Afin de sonder le spectre d'excitations à encore plus basse énergie, nous avons développé un dispositif de RMN dans un cryostat à dilution permettant des mesures jusqu'à 0,04 K. De manière inattendue, nous avons observé un allongement spectaculaire du temps de relaxation  $T_1$  (fig. 3) en dessous d'une température bien définie  $T_c$  marquant un changement d'état vers une phase plus classique, gelée magnétiquement, caractérisée par une forte réduction des excitations de *spins*.

Pour tester l'influence du champ magnétique extérieur sur la physique de basse énergie de l'herbertsmithite, nous avons reproduit les mesures de  $T_1$  en travaillant à différents champs, donc différentes fréquences de RMN, entre 2 et 12 teslas. On observe un comportement similaire à tous les champs, mais la température de changement de régime  $T_c$  dépend fortement du champ appliqué  $H$ .

L'évolution de  $T_c$  avec  $H$  est reproduite sur la figure 4 (p. 10). Clairement,  $T_c$  tend à s'annuler lorsque  $H$  diminue, ce qui montre que la phase de basse température mise en évidence en RMN est *induite* par le champ extérieur. Plus spécifiquement, le diagramme de phase  $T - H$  de la figure 4 indique l'existence d'un champ critique fini  $\mu_0 H_c \sim 1,5$  tesla, qu'il faut dépasser pour déstabiliser la phase liquide de *spin* sans *gap* de l'herbertsmithite. Ceci est en accord avec des mesures antérieures de *relaxation de spin des muons* ( $\mu$ SR), utilisant non plus les noyaux mais le *spin* de muons  $\mu^+$  implantés dans l'échantillon comme sonde très sensible au magnétisme local ; ces mesures avaient conclu à l'absence de tout moment statique sur les ions  $\text{Cu}^{2+}$  jusqu'à la plus basse température de l'expérience (0,02 K  $\sim J/8000$ ) en champ nul. L'état fondamental de l'herbertsmithite apparaît finalement fragile vis-à-vis de l'application d'un champ magnétique extérieur.



3. Évolution en température du taux de relaxation RMN à un champ magnétique de 6,8 teslas et (dans l'insert) à 2, 3,1 et 12 teslas. La dynamique de *spins*, responsable des processus de temps de relaxation  $T_1$ , change dramatiquement en dessous d'une température  $T_c$  qui augmente avec le champ appliqué.

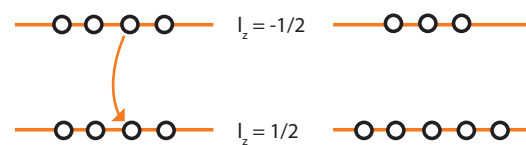
### Mesure de la dynamique de spins par Résonance Magnétique Nucléaire

encadré 3

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique bien connue du grand public, puisqu'elle est à la base de l'IRM, Imagerie par Résonance Magnétique.

Comme toutes les techniques résonantes, elle est basée sur la transition entre niveaux, ici nucléaires, par absorption d'une onde. Lorsque le noyau, dans son état fondamental, porte un moment magnétique, l'écart entre niveaux est produit en appliquant un champ magnétique au système de *spins* nucléaires (effet Zeeman). L'écart typique entre niveaux d'énergie est de l'ordre du  $\mu\text{eV}$  (la fréquence  $\nu_n$  est de 5,77 MHz/tesla pour  $^{17}\text{O}$ ). L'intérêt de la technique pour sonder les propriétés magnétiques des solides réside dans le couplage local entre moments nucléaires et moments électroniques ; ces derniers créent en effet un champ sur le site des noyaux à proximité immédiate,  $\mathbf{B}_j$  ; on peut ainsi sonder localement les susceptibilités et la dynamique associée aux *spins* des électrons.

C'est ce dernier cas qui nous intéresse ici. Dans le champ magnétique appliqué, l'ensemble des noyaux acquiert suivant la direction  $\mathbf{z}$  du champ une aimantation  $M_{eq}$ , régie par les lois de Maxwell-Boltzmann de population des niveaux Zeeman nucléaires. En envoyant sur notre matériau des impulsions radiofréquence à la fréquence de résonance du noyau d'oxygène, on peut annuler cette aimantation et ainsi créer un déséquilibre par rapport aux populations initiales des niveaux (fig. E2). Le temps de retour à l'équilibre,  $T_1$ , est dicté par les interactions entre les *spins* nucléaires et les *spins* électroniques. D'après la règle d'or de Fermi qui conditionne les probabilités de transition, seuls les échanges d'énergie à la fréquence de résonance fixée par le champ extérieur peuvent induire ces transitions. Ainsi, la RMN est une technique particulièrement adaptée pour sonder les excitations de basse énergie, correspondant à la fréquence nucléaire  $\nu_n$ , et la présence de *gap* dans les excitations du système électronique. Dans ce dernier cas, pour des températures faibles devant le *gap*  $\Delta$ , le temps  $T_1$  suit une loi d'activation  $T_1 \propto \exp(\Delta/k_B T)$ .



E2. La population des deux niveaux Zeeman nucléaires pour un *spin* nucléaire 1/2, après les impulsions radiofréquence (gauche), retourne à l'équilibre (droite) par des transitions induites par les excitations des *spins* électroniques.

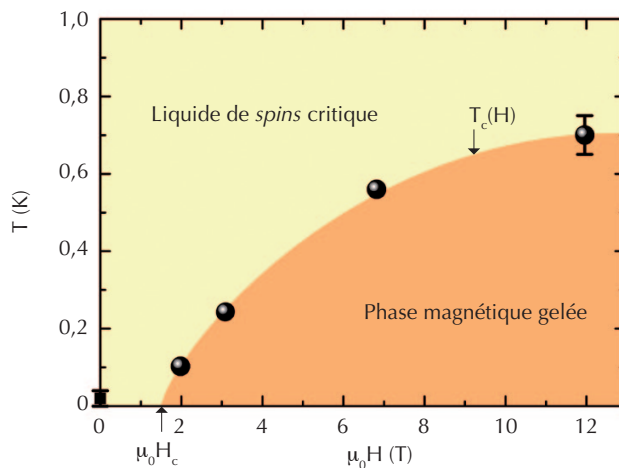
>>>

## L'herbertsmithite : un liquide de spins critique sur réseau kagomé

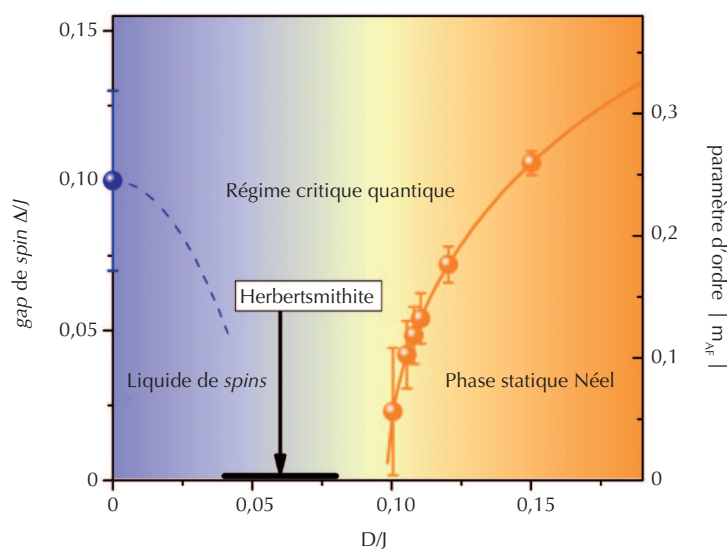
La structure cristalline de l'herbertsmithite et l'observation d'une phase liquide de spins en champ faible suggèrent que l'hamiltonien (1)(p. 4) est un bon point de départ pour décrire ce matériau. Cependant, pour mieux comprendre la nature de sa phase liquide et l'effet du champ appliqué, il faut affiner l'hamiltonien en identifiant les premières perturbations pertinentes. Des mesures de résonance paramagnétique électronique, très sensibles aux anisotropies magnétiques, suggèrent que la perturbation dominante est ici le couplage *spin-orbite* qui génère une légère anisotropie du mécanisme d'échange. Cette correction à l'équation (1), dite interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM), s'écrit sous la forme :  $\sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  (3), où les vecteurs  $\mathbf{D}_{ij}$  couplent les plus proches voisins (comme l'échange) et sont dans des directions déterminées par la symétrie du réseau. Son amplitude a été mesurée expérimentalement et est indépendante du lien,  $|D_{ij}|/J = D/J = 0,06 \pm 0,02$ , une valeur habituelle dans les oxydes de cuivre.

Nous avons trouvé théoriquement que cette interaction devait détruire la phase liquide de spins et induire un ordre antiferromagnétique classique. Intuitivement, l'interaction DM réduit les fluctuations en favorisant un état planaire au détriment de l'état liquide de spins qui est, lui, essentiellement isotrope dans l'espace des spins. Cependant, la destruction de la phase quantique n'est pas immédiate et se fait pour des valeurs de  $D/J \geq 0,1$ . À température nulle et en l'absence de champ magnétique, le composé herbertsmithite serait donc bien dans sa phase « liquide », mais très proche dans l'espace des paramètres de devenir « solide » ; des perturbations extérieures comme l'application d'une pression ou d'un champ magnétique pourraient changer la nature de la phase.

On peut alors expliquer qualitativement la fragilité de la phase liquide de spins de l'herbertsmithite à l'application d'un champ magnétique. Le champ magnétique permet de se déplacer dans le diagramme de phases de la figure 5, et de traverser le point critique quantique  $D/J \sim 0,1$ . En effet, le champ magnétique ne change pas directement la valeur de  $D/J$ , mais favorise l'état classique en se couplant avec l'aimantation (alors qu'un liquide de spins, dépourvu d'aimantation, a une réponse plus faible voire nulle).



4. Diagramme de phase température – champ magnétique de l'herbertsmithite. Les symboles ronds correspondent aux transitions observées en RMN (fig. 3), et le symbole carré reproduit l'absence de transition en champ nul d'après les expériences de  $\mu$ SR.



5. Diagramme de phases théorique du réseau kagomé à température nulle, en fonction de la force de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya,  $D/J$ . Il existe un point critique quantique à  $D/J = D_c/J \approx 0,1$ , séparant une phase liquide de spins d'une phase ordonnée. Le paramètre d'ordre de Néel (points en orange, ligne continue, axe de droite) a été calculé par diagonalisation exacte. Le *gap* de spin de la phase liquide (point bleu sur l'axe de gauche) provient d'un calcul de DMRG (voir encadré 2), et la ligne bleue en pointillés donne, de façon schématique, son évolution.

### En savoir plus

- M.P. Shores *et al.*, "A Structurally Perfect  $S = 1/2$  Kagomé Antiferromagnet", *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 13462.
- C. Waldmann *et al.*, "First excitations of the antiferromagnetic Heisenberg antiferromagnet on the kagome lattice", *Eur. Phys. J. B*, **2** (1998) 501.
- O. Cépas *et al.*, "Quantum phase transition induced by Dzyaloshinskii-Moriya interactions in the kagome antiferromagnet", *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 140405.
- A. Olariu *et al.*, " $^{17}\text{O}$  NMR Study of the Intrinsic Magnetic Susceptibility and Spin Dynamics of the Quantum Kagome Antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 087202.
- P. Mendels *et al.*, "Quantum Magnetism in the Paratacamite Family: Towards an Ideal Kagomé Lattice", *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 077204.
- M. Jeong *et al.*, "Field-Induced Freezing of a Quantum Spin Liquid on the Kagome Lattice", *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 237201.
- G. Misguich *et al.*, "Quantum Dimer Model on the Kagome Lattice: Solvable Dimer-Liquid and Ising Gauge Theory", *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 137202.
- C. Lacroix, P. Mendels et F. Mila, *Introduction to Frustrated Magnetism*, Springer (2011).

Le point remarquable du diagramme de phase sous champ (fig. 4) est que l'énergie magnétique associée au champ critique,  $\mu_0\mu_B H_c/k_B \sim 1$  K, c'est-à-dire l'énergie Zeeman acquise par les *spins* dans ce champ, est très faible, même devant le petit *gap* de *spin* du modèle de Heisenberg pur,  $J/10k_B \sim 18$  K. Mais pour l'herbertsmithite, ce *gap* est déjà fortement réduit par l'interaction DM. 18 K n'est plus l'échelle pertinente, et le gel du liquide de *spins* se produit pour le champ bien plus faible  $\mu_0 H_c \sim (D_c - D)/\mu_B$ . Dans l'herbertsmithite, grâce à la proximité du point critique quantique, le champ magnétique apparaît finalement comme un paramètre de contrôle externe, qui permet de débrancher progressivement les effets quantiques.

## Conclusion

L'herbertsmithite est le premier exemple de matériau quasi bidimensionnel où la frustration joue un rôle essentiel pour exacerber les fluctuations quantiques et donner naissance à un comportement liquide de *spins*. La comparaison des résultats expérimentaux aux théories existantes nécessite une compréhension fine du matériau au-delà du modèle de Heisenberg ; en retour, l'étude théorique des perturbations de ce modèle apporte un nouvel éclairage sur la physique des liquides de *spins*.

Le liquide de *spins* a été défini ici par l'absence de brisure de symétrie, mais des approches théoriques permettent d'en envisager de nombreuses classes. Il reste à voir s'il est possible de mesurer les observables qui les caractérisent, et de proposer ainsi une classification plus précise. En parallèle, d'autres composés liquides de *spins* sont découverts dans des situations moins canoniques : interactions multiples en compétition, géométries non-kagomé, fort couplage *spin*-orbite... Leur étude nécessitera des collaborations très étroites entre physico-chimistes, physiciens expérimentateurs et théoriciens. Nul doute que les progrès constants dans la qualité des matériaux ouvriront la voie à de nouvelles techniques et permettront une confrontation étroite avec les prédictions théoriques. ■

Nous remercions nos collègues du CEMES, de l'institut Néel et de l'université d'Edimbourg pour la préparation des échantillons d'herbertsmithite.

Note. Les effets quantiques sont associés à la non-commutation des composantes des *spins*. Plus les *spins* sont petits, plus ces effets quantiques grandissent en valeur relative.