

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

Le magnétisme des isolants peut donner naissance à des états quantiques macroscopiques appelés Liquides de Spins. Sans ordre à longue portée à $T = 0$, ces états, sont caractérisés théoriquement par des excitations fractionalisées (excitations de spin $1/2$) conséquences spécifiques de l'intrication de leur état fondamental. Les travaux théoriques des 20 dernières années permettent d'affirmer qu'un tel état liquide de spins pourrait être stabilisé en dimension 2 sur un réseau triangulaire en étoile de David, le réseau kagomé. Un tel composé, le minéral "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, la transition paramagnétisme-ferromagnétisme correspond au choix d'une direction particulière de l'aimantation et la transition supraconductrice correspond au choix d'une phase macroscopique. De façon empirique, abaisser la température conduit à une transition de phase 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 où le système devrait s'ordonner ou se geler, ces composés restent dynamiques et ne présentent aucune rupture

avec la phase 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 sys-

Article proposé par:

F. Bert, fabrice.bert@u-psud.fr

P. Mendels, philippe.mendels@u-psud.fr

O. Cépas, olivier.cepas@grenoble.cnrs.fr

C. Lhuillier, claire.lhuillier@upmc.fr

Laboratoire de Physique des Solides, bat. 510, Université Paris Sud, UMR CNRS 8502, 91405 Orsay

Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble 9

Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, Université P. et M. Curie, UMR CNRS 7600, case 121, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex

tèmes par un hamiltonien de spin effectif qui porte son nom

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

Le spin \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 ; elle peut atteindre une fraction d'eV (qq 100 - 1000 K) que lui confère son origine Coulombienne. Dans les isolants, en raison de la localisation forte 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 de spin alterné, ordonné, qui brise la symétrie de rotation des spins du hamiltonien. Plus généralement, on appelle ces états avec symétrie brisée et moment magnétique sur site à $T=0$ des états de Néel. Ces états sont-ils toujours les plus stables?

Encadré 1

Favoriser des états quantiques singulets par la frustration

Si deux spins en interaction antiferromagnétique minimisent clairement leur énergie en formant un état intriqué singulet, il est rarement avantageux pour un réseau de spins en interaction de conserver ce caractère fortement quantique. Le raisonnement énergétique simple suivant permet de s'en convaincre.

- Configurations de singulets : quelque soit le réseau, l'énergie par site d'un état produit d'états singulets de paires est $e_i^S = -3J/8 = E_0/2$, où $E_0 = -3J/4$ est l'énergie d'une paire singulet.
- Configurations classiques : pour la configuration qui minimise classiquement le hamiltonien, l'énergie par site est $e_i^{Cl} = zE_l/2$ où z est la coordinance du réseau (le nombre de liens auxquels participe un site) et E_l l'énergie classique d'un lien, soit $-J/4$ pour la configuration de spins antiparallèles.

Mis à part le cas de la chaîne unidimensionnelle ($z=2$), l'énergie classique est toujours plus basse que celle de configurations de singulets dès que la configuration de spins antiparallèles deux à deux est possible. Ceci explique la rareté des états singulets. Sur le réseau triangulaire, la frustration permet de dépasser ce paradigme. On ne peut pas y minimiser simultanément l'énergie de chaque lien individuel. La minimisation classique du hamiltonien de Heisenberg sur un triangle est réalisée par trois spins à 120 degrés et l'énergie par lien n'est que de $-J/8$. Compte tenu de la coordinance 6 du réseau, l'énergie par site est la même que celle d'une configuration de singulets. Des calculs sophistiqués (voir encadré 2) concluent néanmoins que l'ordre classique à 120 degrés prévaut. La configuration de singulets est par contre plus stable

sur le réseau kagomé pour lequel classiquement $E_l = -J/8$ mais $z = 4$, soit $e_i^{Cl} = -J/4 > e_i^S$.

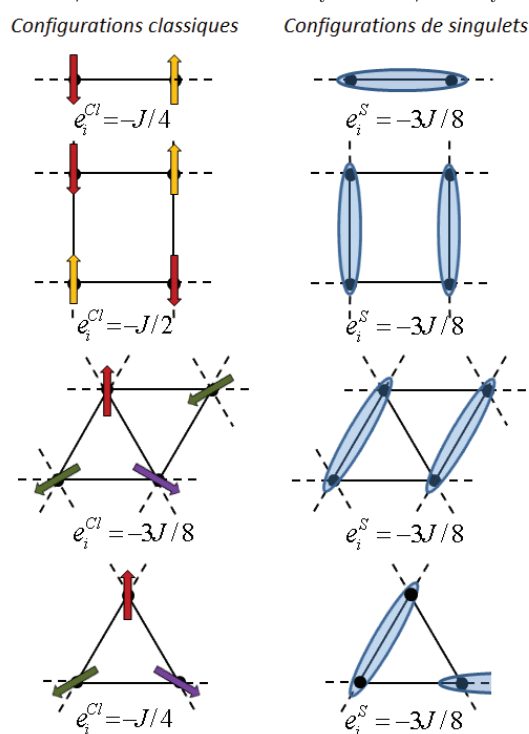


Figure 1 - Energie par site pour les réseaux chaîne, carré, triangulaire et kagomé. A gauche les configurations classiques et leur énergie, chaque couleur de spins est associée à un des sous réseaux ferromagnétiques caractéristiques de l'état de Néel. A droite les configurations quantiques et leur énergie, les ellipses bleutées représentent l'état singulet (Eq. 2) 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 par la mécanique classique. Rien n'indique que ce soient toujours les états fondamentaux dans le traitement correct quantique du hamiltonien de Heisenberg, prenant en compte la non

commutativité des composantes de spins. D'ailleurs si l'on revient au problème élémentaire de la minimisation de l'énergie d'échange antiferromagnétique $J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ d'une paire de spins 1/2, la configuration "classique" $|\psi_{cl}\rangle = |1 \uparrow\rangle |2 \downarrow\rangle$ où le premier spin a le nombre quantique $S_z = +1/2$ (état noté $|\uparrow\rangle$) et le second $S_z = -1/2$ (état noté $|\downarrow\rangle$), d'énergie $E_l = -J/4$, est

beaucoup moins favorable que l'état fondamental singulet de spin de fonction d'onde

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1:\uparrow\rangle |2:\downarrow\rangle - |1:\downarrow\rangle |2:\uparrow\rangle) \quad (2)$$

de spin total nul et d'énergie $E_0 = -3J/4$ ¹. Le choix de la direction de quantification est ici totalement arbitraire et l'état (2) est totalement sphérique dans l'espace des spins. Cet état quantique est intriqué -il apparaît mathématiquement comme la superposition de deux configurations où les spins sur les deux sites sont opposés- ce qui le rend beaucoup plus stable que la configuration classique.

Ce mécanisme quantique de superposition d'amplitudes de probabilité de présence et les interférences auxquelles cela conduit sont au coeur 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 intriquée 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, qui combine la géométrie triangulaire frustrée et une faible coordinance, que les configurations de singulets sont énergétiquement plus favorables que les configurations classiques. Les calculs les plus sophistiqués concluent effectivement à l'absence d'ordre à longue portée sur ce réseau (voir encadré 2).

Cependant se focaliser sur une de ces configurations de singulets ne donne qu'une petite fraction de la physique de l'état fondamental du liquide de spins. A 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 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 probabilités : phénomène qu'on appelle en chimie la résonance ou la mésomérie.

La réponse pour l'état fondamental du hamiltonien de Heisenberg 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 (figure 1). 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 fondamental et des états excités associés. Spin $1/2$ ², géométrie bidimensionnelle frustrée et faible coordinance sont les ingrédients essentiels pour obtenir des liquides de spins.

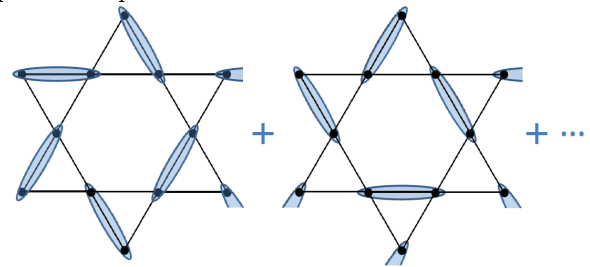


Figure 1 - Un état macroscopiquement intriqué de singulets sur le réseau kagomé de triangles à sommets partagés. La fonction d'onde du fondamental contient $2^{N/3+1}$ configurations désordonnées de singulets (on parlera également de pavages désordonnés de singulets). Attention, par faute de place, 2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

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 $T=0$ et que ses excitations élémentaires sont des excitations de spin $1/2$. En effet pour créer une excitation de spin à partir du fondamental il faut briser un lien singulet pour faire un triplet. Toutes les configurations désordonnées de singulets qui participent au fondamental ayant la même énergie les deux spins $1/2$ ainsi créés peuvent être séparés et déplacés sur le réseau sans plus de coût énergétique. On peut même les éloigner l'un de l'autre jusqu'à l'infini pour le

1. en utilisant l'identité $J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = J[(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2]/2$ et $(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 |\psi_0\rangle = 0$, $\mathbf{S}_1^2 |\psi_0\rangle = \mathbf{S}_2^2 |\psi_0\rangle = 3/4 |\psi_0\rangle$

2. 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 comme on peut le voir algébriquement en réécrivant la relation de commutation $[S^x, S^y] = i\hbar S^z$ sous la forme $[S^x/\sqrt{S(S+1)}, S^y/\sqrt{S(S+1)}] = i\hbar S^z/(S(S+1))$.

même prix : on dit que ces excitations de spin $\frac{1}{2}$ -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 superpositions 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, l'équivalent des 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 l'interaction DM sur laquelle nous reviendrons plus tard) peut conduire à une modification de la nature de la phase liquide de spins, l'état fondamental acquérant des singulets de toutes longueurs jusqu'à l'infini. 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.

Encadré 2

Du qualitatif au semi-quantitatif

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 des problèmes 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, 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 un gap pour ce liquide de spin 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 d'un échantillon de 48 spins est toujours aujourd'hui hors d'atteinte. Une méthode différente fondée sur le principe du groupe de renormalization dans l'espace réel (DMRG) permet aujourd'hui d'atteindre des tailles beaucoup plus grandes (max 400) mais en délivrant moins d'informations contrôlées. Cette nouvelle approche donne pour le gap de spin une valeur de l'ordre de $J/10$.

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, déplacement aléatoire 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 le hamiltonien "idéal" (1); anisotropies magnétiques, interaction seconds voisins, etc... Dans le cas du liquide de spins avec gap, on peut en raccourci dire que le liquide de spins est robuste à des perturbations plus petites que le gap. Est-ce à dire que le liquide de spins algébrique (sans gap) sera déstabilisé par n'importe quelle perturbation? La réponse tient en deux points. A $T=0$ un liquide algébrique donné peut-être stable vis-à-vis de certaines perturbations et instable par rapport à d'autres : l'analyse est à faire 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 à $T=0$ instable vis-à-vis d'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 chaude.

Un minéral frustré quantique

Le concept de liquide de spins quantiques a ainsi longuement mûri depuis les années 70 dans l'esprit des théoriciens de la matière condensée, mais ce n'est singulièrement que très récemment que ces développements ont reçu un support expérimental avec la découverte du premier et encore unique 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 de ce composé sous forme suffisamment pure pour des études physiques poussées. Dans la structure cristalline de l'herbertsmithite (figure 2), les ions 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 de Zn^{2+} et Cl^- . La susceptibilité magnétique de l'herbertsmithite, plus faible que celle attendue pour des moments libres, montre que cette interaction est de nature antiferromagnétique et d'amplitude $J/k_B = 170$ K.

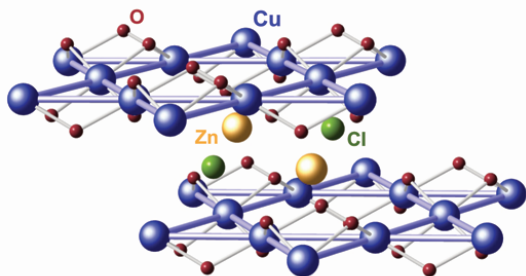


Figure 2 – Structure cristalline de l'herbertsmithite. Les atomes de cuivre forment un réseau kagomé bidimensionnel à sommets partagés.

L'herbertsmithite avec ses réseaux kagomé de spins quantiques $S = 1/2$ en interaction antiferromagnétique, semblait enfin ouvrir la voie de l'étude expérimentale

des liquides de spins quantiques. Restait à montrer que malgré la présence de fortes interactions spin-spin, dans son état fondamental, à $T=0$ K, le magnétisme de ce composé satisfaisait la première propriété d'un liquide ; l'absence de tout moment magnétique statique dans les plans kagomé. Pour cela, une technique particulièrement bien adaptée est l'étude de la relaxation de spins de muons μ^+ implantés dans le matériau (μSR , pour "muon spin relaxation"). Quatre installations dans le monde fournissent des faisceaux de muons polarisés en spin adaptés à l'étude des matériaux, obtenus par collision de protons sur une cible de graphite. L'intérêt de la technique provient du fort moment magnétique du muon qui le rend très sensible aux champs magnétiques locaux éventuels dans l'échantillon et de la polarisation totale du faisceau. Dans le cas de l'herbertsmithite, cette technique a démontré l'absence de tout moment statique sur les ions Cu^{2+} jusqu'à la plus basse température de l'expérience 0.02 K ($\sim J/8000k_B$) avec une barre d'erreur de $10^{-4} \mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr.

Mesure du spectre d'excitations magnétiques

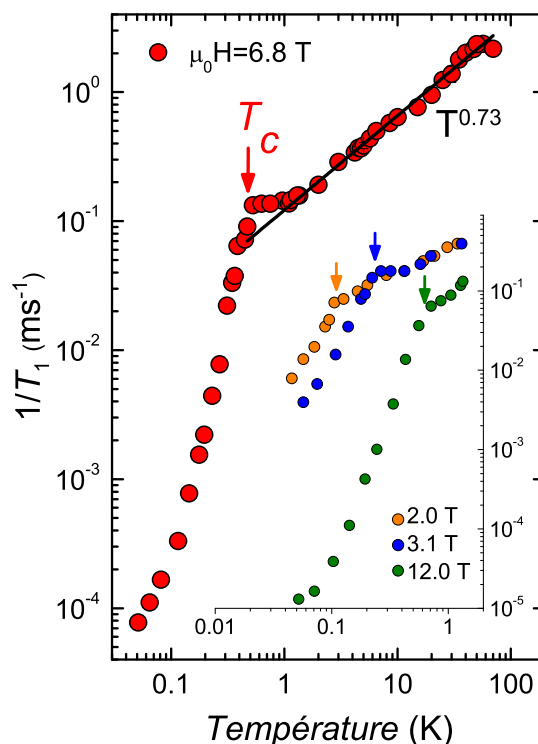


Figure 3 – Evolution en température du taux de relaxation RMN à 6.8 T et dans l'insert à 2, 3.1 et 12 T. La dynamique de spins, responsable des processus de T_1 , change dramatiquement en dessous d'une température T_c qui dépend du champ appliqué.

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 $T < J/k_B$. 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 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 ap-

pelé 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 Δ , à une température $T < \Delta$, 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 $T_1 \propto e^{\frac{\Delta}{T}}$.

Encadré 3

Mesure de la dynamique de spins par Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire 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, comme c'est le cas pour les protons du corps humain, l'écart entre niveaux est produit en appliquant un champ magnétique au système de spins nucléaires. L'écart typique entre niveaux d'énergie est de l'ordre du μeV et la fréquence ν_n est de 5.77 MHz/Tesla pour ^{17}O). L'intérêt de la technique pour sonder les propriétés magnétiques des solides réside dans le couplage local entre moments nucléaires et moments électroniques; ceux-ci créent en effet un champ sur le site des noyaux à proximité immédiate, \mathbf{B}_l 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 une aimantation M_{eq} , suivant la direction du champ z , 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 et de durée judicieusement choisie, on peut annuler cette aimantation et ainsi créer un déséquilibre par rapport aux populations initiales des niveaux. Le temps de retour à l'équilibre est dicté par les interactions entre les spins nucléaires et les spins électroniques. D'après la règle d'or de Fermi qui dicte les probabilités de transition, seuls les échanges

d'énergie à la fréquence de résonance fixée par le champ extérieur peuvent induire ces transitions. Le temps caractéristique est obtenu en mesurant en fonction du temps l'aimantation M_z ; il obéit à l'équation

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_{eq} - M_z}{T_1}$$

et relié à la fonction de corrélation temporelle spin-spin par les composantes $B_{l,\perp}$ perpendiculaires à z du champ local \mathbf{B}_l qui n'est efficace que pour les fréquences de fluctuation piquées à la fréquence de résonance nucléaire :

$$\frac{1}{T_1} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \langle B_{l,\perp}(t)B_{l,\perp}(0) \rangle e^{-2i\pi\nu_n t} dt \sim G(\nu_n).$$

$1/T_1$ est donc relié au spectre des excitations électroniques à la fréquence nucléaire $G(\nu_n)$. Ainsi, la RMN est une technique particulièrement adaptée pour sonder les excitations de basse énergie et la présence de gap dans les excitations du système électronique. Dans ce dernier cas, pour des températures faibles devant le gap Δ , $G(\nu_n)$ tend vers 0 et T_1 suit une loi d'activation $T_1 \propto e^{\frac{\Delta}{T}}$.

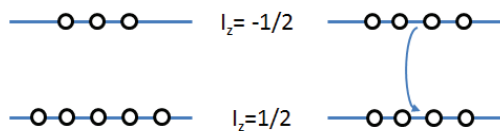


Figure 1 – La population des 2 niveaux Zeeman nucléaires pour un spin nucléaire 1/2 après les impulsions radiofréquence (droite) retourne à l'équilibre(gauche) par des transitions induites par les excitations des spins électroniques.

Le choix du noyau que l'on va utiliser pour la mesure 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 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 responsable du magnétisme. L'isotope naturel ^{16}O ne possédant pas de spin nucléaire, nos collaborateurs chimistes ont préparé un échantillon enrichi à 40% en ^{17}O , de spin $I=5/2$.

L'évolution du taux de relaxation $1/T_1$ des noyaux d' ^{17}O en fonction de la température est reproduite sur la figure 3 dans la gamme d'intérêt $T \ll J$ où les corrélations entre spins sont fortes. On observe que T_1 se rallonge effectivement en refroidissant l'échantillon en dessous de ~ 50 K, ce qui traduit le dépeuplement thermique naturel du spectre d'excitation. Cependant, jusqu'à 1 K, bien en dessous de l'estimation actuelle du gap de spin pour le modèle Heisenberg pur sur le réseau kagomé par les approches numériques $\Delta \sim J/10k_B = 17$ 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 ~ 1 K. 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 algébrique. Ces modèles prédisent effectivement une évolution en loi de puissance du T_1 comme on l'observe.

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 , de trois ordres de grandeur pour une décade en température. Ce changement brutal en dessous d'une température bien définie $T_c = 0.5$ K marque un changement d'état vers une phase magnétique plus 'classique', caractérisée par une forte réduction des excitations de spins.

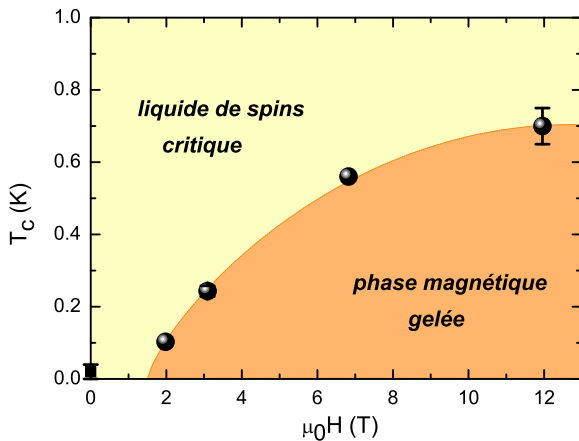


Figure 4 – Diagramme de phase sous champ magnétique de l'herbertsmithite. Les symboles ronds correspondent aux transitions observées en RMN (figure 2) et le symbol carré reproduit l'absence de transition en champ nul d'après les expériences de μSR .

Cependant cette observation est en contradiction avec les études précédentes de μSR qui ne montraient aucun changement de comportement dans cette gamme de température. Pour réconcilier ces deux approches expérimentales, il convient de rappeler que les mesures de μSR sont effectuées en champ nul contrairement aux me-

ures de RMN qui nécessitent l'application d'un champ élevé pour polariser les spins nucléaires. 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 T et 12 T. 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. Clairement T_c tend à s'annuler lorsque H tend vers 0 ce qui réconcilie les observations μSR et RMN et montre que la phase 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 semble indiquer l'existence d'un champ critique fini $H_c \sim 1.5$ T qu'il faut dépasser pour déstabiliser la phase liquide de spin sans gap de l'herbertsmithite. L'état fondamental de l'herbertsmithite apparaît donc fragile vis à vis de l'application d'un champ magnétique extérieur.

D'autres types de mesures RMN que nous ne détaillons pas ici, ont par ailleurs permis de mettre en évidence l'existence d'un moment statique faible de l'ordre de $0.1\mu_B$ porté par les ions cuivre dans la phase induite à basse température par le plus fort champ de 12 T. La présence de ce moment statique et la forte réduction des fluctuations montrent que, au moins pour les plus forts champs, l'effet du champ magnétique conduit à un gel du liquide de spins dans une configuration statique, à la Néel. La forte différence des taux de relaxation RMN de part et d'autre de T_c souligne bien la spécificité de la phase liquide de spins avec une forte densité d'états de basse énergie, le continuum d'excitations, par opposition au spectre discret (un mode de vecteur d'onde bien défini pour une fréquence donnée) de la phase gelée induite sous champ.

L'herbertsmithite : un liquide de spins critique sur kagomé

La structure cristalline de l'herbertsmithite et l'observation d'une phase liquide de spins en champ faible suggèrent que l'hamiltonien (1) est un bon point de départ pour décrire ce matériau. Cependant, pour mieux comprendre la nature de sa phase liquide, 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), du nom des découvreurs, s'écrit sous la forme

$$\sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3)$$

où dans le cas de l'herbertsmithite, le paramètre \mathbf{D} de cette interaction est essentiellement perpendiculaire

aux plans kagomé et d'amplitude indépendante du lien $D_{ij}/J = D/J \sim 0.08$, une valeur habituelle dans les oxydes de cuivre.

Dans une collaboration franco-hongkongaise, la question de l'influence de l'interaction DM a été abordée à nouveau par des méthodes numériques de diagonalisations exactes (encadré 2). Ces calculs ont prouvé que sous l'action d'une perturbation DM, le liquide de spins subissait une transition vers un état de Néel à température nulle. Avec les échantillons disponibles (max 36 spins) cette transition de phase semble advenir pour un couplage D_c de l'ordre de 1/10 du couplage de Heisenberg (figure 5). La compréhension qualitative de l'existence de cette transition repose sur l'idée suivante : le hamiltonien DM favorise un état planaire au détriment de l'état liquide de spins qui est essentiellement isotrope dans l'espace des spins. La restriction de l'espace de Hilbert des spins, explique la restriction des fluctuations quantiques et la transition quantique-classique observée numériquement. Cette transition apparaît bien pour un couplage DM de l'ordre de grandeur du gap de spin, comme attendu.

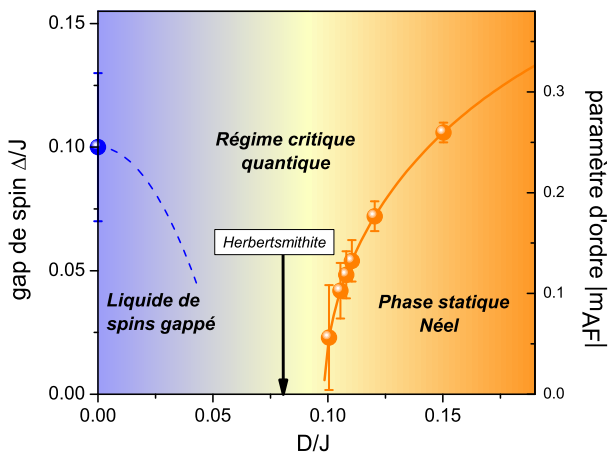


Figure 5 - Diagramme de phase théorique à $T=0$ K pour le modèle kagomé avec interaction DM. Le point en bleu (axe gauche) correspond au gap de spin calculé par DMRG pour le modèle Heisenberg pur (voir encadré 2). La ligne pointillée bleue montre l'évolution probable du gap lorsque l'on "branche" l'interaction DM. Les points en orange (axe de droite) donnent le moment sur site calculé en diagonalisation exacte lorsque l'interaction DM est suffisante pour stabiliser une phase ordonnée. La ligne continue est un guide pour les yeux. L'effet du champ est probablement qualitativement similaire à celui de l'interaction DM et on s'attend à un diagramme similaire en fonction du paramètre $\mu_0\mu_B H_c/J$, bien qu'il n'ait pas été encore calculé.

Pour $D \rightarrow D_c$, le gap du modèle non perturbé se ferme et le liquide de spins devient critique. Théoriquement on ne sait pas si cette situation existe à $T=0$ uniquement au point singulier D_c , appelé alors point critique quantique, ou dans une plage de couplages DM. A température finie, les études sur les comportements critiques quantiques montrent qu'il existe de manière générale, une gamme finie de paramètres de couplage où le

système conserve son caractère liquide de spin critique. C'est dans ce régime que semble se situer l'herbertsmithite.

On peut alors expliquer qualitativement la fragilité de la phase liquide de spins de l'herbertsmithite à l'application d'un champ magnétique. Comme l'interaction DM, le champ magnétique brise aussi l'isotropie dans l'espace des spins et réduit drastiquement les fluctuations quantiques. On peut donc également s'attendre à ce qu'il induise une transition vers une phase de Néel classique. Le point remarquable du diagramme de phase sous champ 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 $J/10k_B \sim 17$ K. Mais pour l'herbertsmithite, ce gap est déjà fortement réduit par l'interaction DM. 17 K n'est plus l'échelle pertinente et le gel du liquide de spin 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 apparaît finalement comme un paramètre de contrôle externe qui permet de débrancher progressivement les effets quantiques.

En conclusion, l'herbertsmithite est le premier exemple de matériau bi-dimensionnel 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 et en retour, l'étude théorique des perturbations à ce modèle apporte un nouvel éclairage sur la physique des liquides de spins. La richesse des approches théoriques laisse penser que de nombreuses classes de liquides de spins peuvent encore être découvertes. 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.

POUR EN SAVOIR PLUS

M.P. Shores et al, « A Structurally Perfect $S = 1/2$ Kagomé Antiferromagnet », *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13462, 2005.

C. Waldtmann et al, « First excitations of the Antiferromagnetic Heisenberg antiferromagnet on the kagome lattice », *Eur. Phys. J. B*, 2, 501, 1998.

O. Cépas et al, « Quantum phase transition induced by Dzyaloshinskii-Moriya interactions in the kagome antiferromagnet », *Phys. Rev. B*, 78, 140405, 2008.

A. Olariu et al, « ^{17}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, 087202, 2008.

P. Mendels et al, « Quantum Magnetism in the Paratamite Family : Towards an Ideal Kagomé Lattice », *Phys. Rev. Lett.*, 98, 077204, 2007.

M. Jeong et al, « Field-Induced Freezing of a Quantum Spin Liquid on the Kagome Lattice », *Phys. Rev. Lett.*, 107, 237201, 2011.

G. Misguich and D. Serban and V. Pasquier, « Quantum Dimer Model on the Kagome Lattice : Solvable Dimer-

Liquid and Ising Gauge Theory », *Phys. Rev. Lett.*, 89, 137202, 2002.

C. Lacroix, P. Mendels et F. Mila, « Introduction to Frustrated Magnetism », Springer, 2011.

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