

## ANISOTROPE KOMPRESSION JAHN-TELLER-VERZERRTER $Mn^{3+}O_6$ POLYEDER IN BRAUNIT – WELCHE ROLLE SPIELT DIE STRUKTURELLE TOPOLOGIE?

MILETICH, R.

Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

Die unvollständige Besetzung der  $e_g$  Orbitale hat die als Jahn-Teller (JT) Effekt bekannte spontane Verzerrung regelmäßiger Koordinationen von high-spin  $d^4$  bzw.  $d^9$  konfigurierten Übergangsmetallkationen zur Folge. Eine solche JT Verzerrung erhöht die energetische Stabilität der entsprechenden d-Elektronensysteme. Zur Untersuchung der druckinduzierten Kompression JT-verzerrter Koordinationen von  $Mn^{3+}$  wurden in-situ Hochdruck (HP) Strukturuntersuchungen mittels Röntgen-Einkristalldiffraktion an synthetischem Braunit,  $Mn^{2+}Mn^{3+}_6O_8SiO_4$ , durchgeführt. Die in-situ HP Experimente wurden an einem Einkristall in einer für Einkristalldiffraktion am Vierkreisdiffraktometer konzipierten Diamantstempelzelle (ALLAN, MILETICH & ANGEL, 1996) im Druckbereich 0.0001 bis 6.4 GPa durchgeführt.

Die Kompression von Braunit (RG  $I4_1/acd$ ,  $Z=4$ ,  $a_0=9.4226(5)$  Å,  $c_0=18.6952(7)$  Å, Koordinationen: 1 x Mn(II)[ $4+4$ ], 3 x Mn(III)[ $4+2$ ], 1 x Si[ $4$ ], 4 x O[ $4$ ]) zeichnet sich durch eine niedrige Gesamtkompressibilität aus:  $V_0=1661.12(9)$  Å<sup>3</sup>,  $K_0=181.5(1.6)$  GPa,  $K'=6.2(0.6)$  – entsprechend der Birch-Murnaghan Zustandsgleichung 3. Ordnung (ANGEL & ROSS, 1996). Die allgemein niedrige Kompressibilität ist auf die häufige Verknüpfung der Koordinationspolyeder über gemeinsame Kanten zurückzuführen: 2/3 bzw. 1/2 aller Polyederkanten der  $Mn^{2+}O_8$  bzw.  $Mn^{3+}O_6$  Polyeder sind gemeinsame Kanten zu anderen Polyedern. Die strukturelle Kompression, bezogen auf die tetragonale Symmetrie, ist geringfügig anisotrop:  $a_0'=9.4264(4)$ ,  $K(a)_0=501(6)$  GPa,  $K(a)'=18.8(1.9)$ ;  $c_0'=18.6962(6)$ ,  $K(c)_0=662(9)$  GPa,  $K(c)'=13.9(3.1)$ .

Die JT Verzerrung der drei  $MnO_6$  Polyeder spiegelt sich in der typisch einachsigen Elongation zu einer [4+2]-verzerrten Koordination wider: je zwei ( $Mn-O''$ ) der insgesamt 6  $Mn-O$  Bindungen sind um ~20% länger als die verbleibenden vier kurzen Bindungen ( $Mn-O'$  und  $Mn-O''$ ). Alle drei  $Mn^{3+}O_6$  Polyeder zeigen für linear approximiertes  $-dV_{POLY}/dP$  mit Kompressionsmodulen von  $K_{POLY}=175\pm 20$  bis  $205\pm 20$  GPa ein etwa gleiches Kompressionsverhalten bezogen auf ihre Volumina. Die druckinduzierten Änderungen  $-dD/dP$  der einzelnen  $Mn-O$  Bindungslängen  $D$  sind jedoch individuell verschieden (Tab.1) und lassen zwei verschiedene Verzerrungstypen erkennen: Typ I ( $Mn2$ ) – eine quasi-isotrope, allseitig gleichmäßige Kompression aller  $Mn-O$  Bindungsabstände; Typ II ( $Mn3$ ,  $Mn4$ ) – die anisotrope Kompression mit  $-dD(Mn-O')/dP \approx -dD(Mn-O''')/dP > -dD(Mn-O'')/dP$ . Für Typ II ergibt sich daher eine zusätzliche Verzerrung innerhalb der ideal quadratisch-planaren Konfiguration der vier kurzen Bindungen.

Die Aufhebung der Entartung der  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  Niveaus (und damit eine Verzerrung innerhalb der quadratisch-planaren Konfiguration) ist für Stabilisierung des  $3d^4$ -Elektronensystemes selbst nicht zu erwarten. Für die anisotrope Polyederkompression vom

Typ II müssen daher abgesehen von den JT Kräften zusätzlich strukturspezifische Kriterien eine Rolle spielen, z.B. die unterschiedliche Koordination der einzelnen Sauerstoff-Liganden selbst: O1+O2:  $3\text{Mn}^{3+}+1\text{Mn}^{2+}$ ; O3:  $3\text{Mn}^{3+}+1\text{Si}$ . Tatsächlich sind unterschiedliche Sauerstoff-Konfigurationen mit O3=O'' (Mn2) und O3=O''' (Mn3+Mn4) mit den beiden Verzerrungstypen I und II korrelierbar. Anhand simpler Bindungsstärkenmodelle kann gezeigt werden, daß die anisotrope Verzerrung vom Typ II durch die Verknüpfung mit dem  $\text{Mn}^{2+}\text{O}_8$  Polyeder gesteuert wird, welches aufgrund seiner verzerrten [4+4] Koordination selbst einer starken anisotropen Kompression unterliegt.

	Mn2	Mn3	Mn4
Punktsymmetrie	-1	2 . .	. 2 .
$-dD(\text{Mn}\text{--}\text{O}')/dP$	0.0035	0.0037	0.0050
$-dD(\text{Mn}\text{--}\text{O}'')/dP$	0.0038	0.0005	0.0025
$-dD(\text{Mn}\text{--}\text{O}''')/dP$	0.0045	0.0035	0.0058

Tab. 1:  
*Individuelle  $-dD/dP$  ( $\text{\AA}/\text{GPa}$ ) Änderungen der einzelnen Mn–O Bindungen innerhalb der  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  Polyeder ( $\text{Mn}\text{--}\text{O}' \leq \text{Mn}\text{--}\text{O}'' < \text{Mn}\text{--}\text{O}'''$ ).*

ALLAN, D.R., MILETICH, R. & ANGEL, R.J. (1996): A diamond-anvil cell for single-crystal X-ray diffraction studies to pressures in excess of 10 GPa. Rev. - Sci. Instrum., **67**, 840-842

ANGEL, R.J. & ROSS, N.L. (1996): Compression mechanisms and equation of state. - Phil. Trans. R. Soc. Lond., A **354**, 1-11