

DER  $C2/c \Rightarrow P\bar{1}$  PHASENÜBERGANG IN DER KLINOPYROXEN-VERBINDUNG  
 $NaTi^{3+}Si_2O_6$

G. J. Redhammer<sup>1, 2</sup>, G. Roth<sup>2</sup> & H. Ohashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie  
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg, Österreich

<sup>2</sup>Institut für Kristallographie  
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen, Deutschland

<sup>3</sup>HASHI Institute for Silicate Science  
Nishinakanobu 1-9-25, Shinagawa, Tokyo, 142-0054 Japan

Klinopyroxene gehören zu den wichtigen gesteinsbildenden Mineralen und ihre detaillierte Erforschung hat hohe Relevanz sowohl in den Geowissenschaften als auch in der Festkörperforschung. In jüngster Zeit erfreuen sich vor allem die so genannten 1:3 Klinopyroxene großer Beliebtheit, da viele Vertreter sowohl bei tiefen Temperaturen [1, 2] als auch bei hohen Drücken [3] Phasenübergänge von der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  nach  $P2_1/c$  zeigen, die teilweise mit großen Sprüngen im Volumen der Elementarzelle verbunden sind.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen des Tieftemperatur-Verhaltens der Alkali-Klinopyroxene wurde die Verbindung  $NaTi^{3+}Si_2O_6$ , eine der wenigen bislang bekannten  $Ti^{3+}$  Verbindungen, bei 6 GPa Druck und einer Temperatur von 1873 K in einer Belt-Typ Hochdruck-Anlage synthetisch hergestellt. Einer der tiefblauen prismatischen Kristalle wurde mit Einkristallmethoden bei tiefen Temperaturen (300 K bis 100 K) an einem STOE IPDS II Bildplattensystem untersucht.

Die Raumtemperatur-Struktur von  $NaTiSi_2O_6$  ist isotyp mit anderen  $NaMeSi_2O_6$  Pyroxenen und zeigt die typische Raumgruppe  $C2/c$ . Bei 197 K allerdings tritt ein bislang für die Klinopyroxene noch nicht beschriebener  $C2/c \Rightarrow P\bar{1}$  Phasenübergang auf. Das Volumen der Einheitszelle in der triklinen Form ist genau die Hälfte jenes der monoklinen Form. Der Phasenübergang ist verbunden mit einer Verzwilligung der Kristalle.

Die wesentlichen strukturellen Änderungen, die mit diesem Übergang einhergehen, betreffen den M1-Oktaeder-Platz. Hier treten in der  $P\bar{1}$  Phase zwei unterschiedliche kürzeste  $Ti^{3+}-Ti^{3+}$  Abstände innerhalb der M1-Oktaederkette auf, die ein sicheres Indiz für die Bildung von Ti-Ti Dimeren sind (Abbildung 1a). Dies ist in Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften der Substanz mit einem möglichen Spin-Gap Übergang bei  $\approx 200$  K von besonderer Bedeutung. Die mittleren  $Ti^{3+}-O$  Bindungslängen nehmen mit sinkender Temperatur sukzessive ab, wobei am Phasenübergang ein leichter Sprung im Datenverlauf zu beobachten ist. Die Abnahme der Symmetrie von  $C2/c$  zu  $P\bar{1}$  am Phasenübergang zeigt sich in teils drastischen Änderungen in den individuellen  $Ti^{3+}-O$  Abständen. Diese Änderungen betreffen vor allem die beiden  $Ti^{3+}-O$  Abstände, die zu den beiden Spitzen des Oktaeders weisen (i.e. zu den Apex-Sauerstoffen, Abbildung 1b).

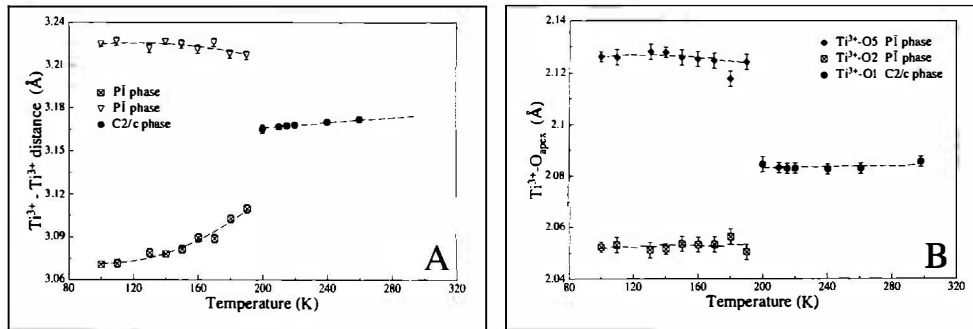


Abbildung 1

Strukturelle Änderungen innerhalb des  $Ti^{3+}O_6$  Oktaeders in  $NaTiSi_2O_6$  als Funktion der Temperatur. (a) Auftreten zweier kürzester  $Ti^{3+}-Ti^{3+}$  Abstände in der M1-Oktaederkette, (b) Änderungen in den  $Ti-O_{apex}$  Bindungslängen im Zuge des  $C2/c \Rightarrow P-1$  Phasenüberganges.

Aber auch innerhalb der Äquatorialebene zeigen sich sprunghafte Änderungen für die Abstände von  $Ti^{3+}$  zu jenen Sauerstoff-Atomen, die Oktaederkette und Tetraederkette lateral verbinden. Die  $Ti^{3+}O_6$ -Oktaeder sind in Kettenrichtung gestreckt, wobei die Elongation in der triklinen Tief-temperaturform etwas größer ist als in der monoklinen Hochform. Dennoch sind die Oktaeder in der P-1-Phase im Bezug auf die Bindungslängen-Verzerrung und die quadratische Bindungswinkel-Varianz weniger stark verzerrt als in der C2/c Phase.

Der mittlere Na-O Bindungsabstand nimmt nahezu linear mit sinkender Temperatur ab, die Änderungen in den individuellen Na-O Bindungslängen sind gekennzeichnet durch deutliche Sprünge am Phasenübergang und resultieren aus den Änderungen der Geometrie der  $Ti^{3+}O_6$ -Oktaeder. Die  $SiO_4$ -Tetraeder erscheinen als eine sehr rigide Einheit, die weder in den Bindungslängen noch in den Bindungswinkeln deutliche Variationen erkennen lassen. Allerdings treten in der P-1 Phase zwei unterschiedliche Tetraederpositionen auf, wobei der Si1-Tetraeder etwas größer und mehr verzerrt ist als der Si2-Tetraeder. Im Gegensatz zum  $C2/c \Rightarrow P2_1/c$  Phasenübergang, der vor allem in den  $LiMeSi_2O_6$  Pyroxenen [1, 2] auftritt, zeigen sich bei dem in  $NaTiSi_2O_6$  beobachteten Phasenübergang keine deutlichen Änderungen im Brückenwinkel der  $SiO_4$ -Tetraederkette. Insgesamt wird der Phasenübergang in der Titelverbindung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die spezifische Natur des  $Ti^{3+}$  und die Tendenz zur Bildung von Ti-Ti Paaren bei tieferen Temperaturen hervorgerufen. Die strukturellen Änderungen auf den M2 und Si-Nachbarplätzen werden vornehmlich durch die Änderungen in der Geometrie des  $Ti^{3+}O_6$ -Oktaeders kontrolliert.

## References

- [1] REDHAMMER, G. J., ROTH, G., PAULUS, W., ANDRE, G., LOTTERMOSER, W., AMTHAUER, G., TREUTMANN, W. & KOPPELHUBER-BITSCHNAU (2001): The crystal and magnetic structure of Li-Aegirine  $LiFe^{3+}Si_2O_6$ : a temperature dependent study. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 337-346.
- [2] REDHAMMER, G. J. & ROTH, G. (2003): The temperature dependent  $C2/c \rightarrow P2_1/c$  phase transition in  $LiMe^{3+}Si_2O_6$  clinopyroxenes with  $Me^{3+} = Ga, Cr, V, Fe, Sc$  and  $In$ . - *Zeitschrift für Kristallographie* (under review).
- [3] ARLT, T. & ANGEL, R. J. (2000): Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: Spodumene,  $LiScSi_2O_6$  and  $ZnSiO_3$ . - *Phys. Chem. Minerals*, 27, 719-731.