

## 二酸化ケイ素の結晶構造について

うねび 奈良県立畝傍高等学校教諭  
うらべよしのぶ ト部吉庸

### 1. はじめに

主要な造岩鉱物である二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は、石英(水晶)がよく知られている。しかし、ほとんどの教科書で  $\text{SiO}_2$  の結晶構造として示されているのは、実は石英(水晶)のものではなく、石英よりずっと高温で安定なクリストバライトなのである。

$\text{SiO}_2$  の結晶構造を示す図としてクリストバライトが選ばれた理由は、たぶん、結晶の基本構造がダイヤモンドと同じであり、生徒にとって最もわかりやすいと考えられたからではないかと想像される。

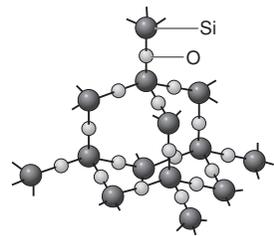


図1  $\text{SiO}_2$  の構造

例えば、右図のように、水晶の写真とクリストバライトの結晶構造を並べて示された場合、よほど教師が注意を喚起しない限り、生徒は図1を水晶のものと誤解してしまう恐れがある。

教科書を調べてみると、「 $\text{SiO}_2$  の結晶には温度によっていくつかの違う構造がある。」と丁寧に記述したものもあれば、何も説明していないものもある。

つい最近、筆者はある先生の指摘を受けるまで、石英(水晶)とクリストバライトを区別せず、混同して教えてきた。この度、この反省の意味を込めて、このような  $\text{SiO}_2$  の結晶構造に対する誤解を少しでも晴らす必要があると思い、本稿をまとめることを決意した次第である。

### 2. シリカ( $\text{SiO}_2$ )の多形と転移

化学では、 $\text{SiO}_2$  の結晶はダイヤモンドのように純粋な共有結合の結晶として扱われることが多い。

電気陰性度(ポーリングの値)は、Siが1.8、Oが3.5であり、その差は1.7もある。したがって、Si-Oの結合はかなりイオン結合性を含んだ共有結合であると推定される。よって、 $\text{SiO}_2$  の結晶構造は、中心に  $\text{Si}^{4+}$  (0.4 Å) があり、その周囲に4個の  $\text{O}^{2-}$  (1.3 Å) が取り囲んでできた  **$\text{SiO}_4$  四面体** が連結してできたものと考えてもよいであろう。

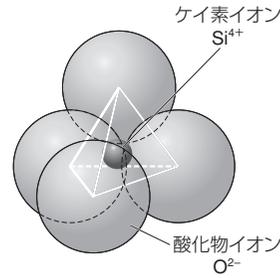


図2  $\text{SiO}_4$  四面体

$\text{SiO}_4$  四面体中のSiの結合角は常に  $109.5^\circ$  で一定である。しかし、温度・圧力が変化すると、 $\text{SiO}_4$  四面体の連結方法が変わるため、Oの結合角は  $140^\circ \sim 180^\circ$  の範囲内で変化する。それに伴って、 $\text{SiO}_2$  の結晶構造も変化することになる。

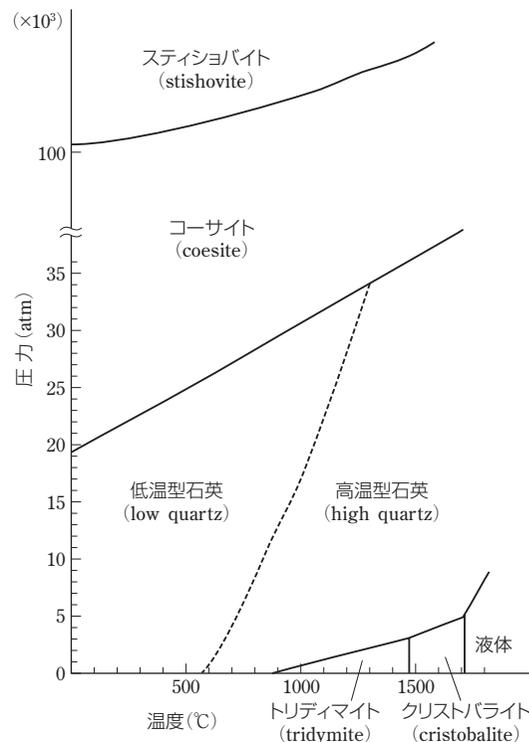


図3  $\text{SiO}_2$  の相図(状態図)

※1  $\text{SiO}_2$  は、各種の金属イオンとケイ酸イオンからなるケイ酸塩鉱物のように強いイオン結合の制約を受けないため、 $\text{SiO}_4$  四面体は比較的自由にその連結方法を変化させることが可能と考えられる。

### 3. クリストバライト

高温型のクリストバライト(図5)は、Si-O-Si結合角が  $180^\circ$  (最大)のため、 $\text{SiO}_2$  の結晶中では最低の密度  $2.2\text{g/cm}^3$  を示す。

立方晶系、八面体の結晶で、モース硬度は  $6.5 \sim 7.0$ 。Si原子のみに着目すると、ダイヤモンドと同じ結晶構造となり、教科書等でよく見かける図1は、この構造の一部を示したものである。

高温型のクリストバライトは、温度が下がると速やかに低温型のクリストバライトに転移する(図4)。両者は、結晶の基本構造が同じであるが、低温型ではSi-O-Si結合角が  $180^\circ$  よりもやや小さく、高温型に比べて結晶格子がやや押しつぶされた格好となり、その密度は  $2.3\text{g/cm}^3$  とやや増加する。

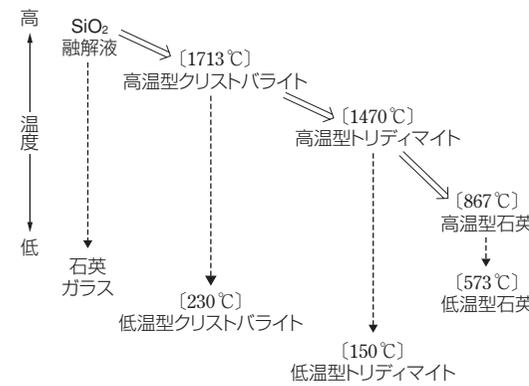


図4  $\text{SiO}_2$  融解液の冷却速度と転移の関係  
 ⇒ は徐冷, --- は急冷を示す。  
 [ ] は転移点の温度(1atmのとき)

$\text{SiO}_2$  のように同一組成の物質が2種以上の結晶構造で存在するとき、これらの各構造を**多形(同質異像)**といい、各構造間での変化を**相転移(転移)**という。

多形を示す物質が、各温度・圧力において、どの構造が最も熱力学的に安定に存在するかを示した図を**相図(状態図)**という。 $\text{SiO}_2$  の相図を図3に、 $\text{SiO}_2$  融解液の冷却速度と転移の関係を図4に示す。

一般に、高温では、 $\text{SiO}_4$  四面体は  $\text{O}^{2-}$  同士の反発力が増し、Si-O-Si結合角が大きくなり、低密度の結晶構造へ変化しやすくなる(低温ではこの逆の傾向を示す)。

一方、高圧では、結晶内での  $\text{SiO}_4$  四面体間の空隙が減るため、Si-O-Si結合角は小さくなり、高密度の結晶構造へ変化しやすくなる(低圧ではこの逆の傾向を示す)。

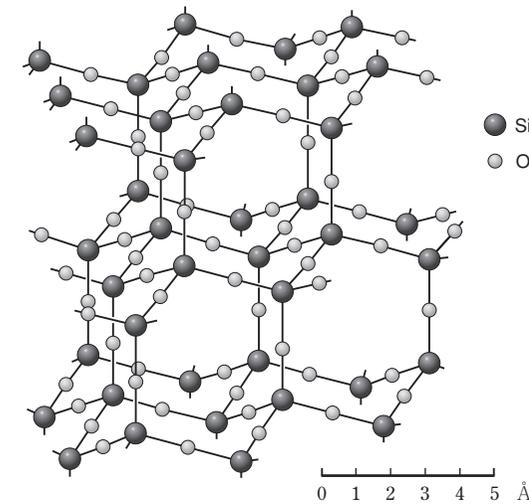


図5 高温型クリストバライトの構造

### 4. トリディマイト

高温型のトリディマイト(図6)は、Si-O-Si結合角が  $180^\circ$  (最大)のため、 $\text{SiO}_2$  の結晶中では最低の密度  $2.2\text{g/cm}^3$  を示す。

六方晶系、六角板状の結晶で、モース硬度は7.0。 $\text{SiO}_2$  のSiをOに、 $\text{SiO}_2$  のOをHでそれぞれ置き換えると、氷の結晶構造と同じになる。

高温型のトリディマイトもクリストバライトと同様に、温度が下がると速やかに低温型のトリディマイトに転移する(図4)。両者は、結晶の基本構造が同じであるが、低温型ではSi-O-Si結合角が  $180^\circ$  よりもやや小さく、高温型に比べて結晶格子がやや押しつぶされた格好となり、その密度は  $2.3\text{g/cm}^3$  とやや増加する。

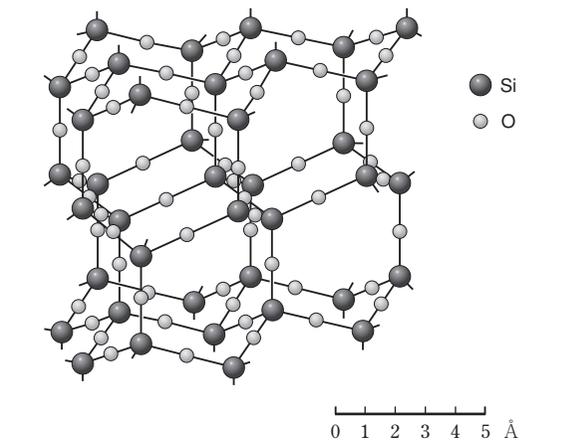
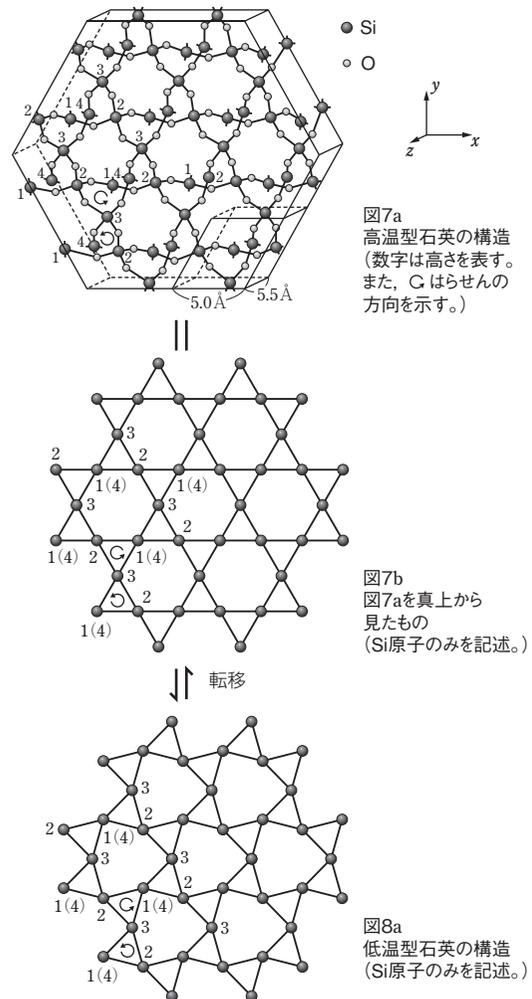


図6 高温型トリディマイトの構造

## 5. 石英

高温型石英(図7)のSi-O-Si結合角は155°であり、結晶の密度はクリストバライトやトリディマイトよりもやや大きく2.5g/cm<sup>3</sup>。六方晶系、六角錐形の結晶で、モース硬度は7.0。

高温型石英も、温度が下がると速やかに結晶格子がやや押しつぶされた格好の低温型石英(図8)に転移する。



石英の結晶構造の特徴は、らせん構造をもつことである。図8aは低温型石英のSi原子だけを真上から見たもので、1、4はちょうど重なって見える。つまり、Si原子は3個分でちょうど1回りするようにらせんを描いて結合している(3回らせん軸対称)。

そのらせんが左回りのものを右水晶といい、右旋性を示す。また、らせんが右回りのものを左水晶と

いい、左旋性を示す。右水晶と左水晶は互いに光学異性体の関係にあり、それぞれ別々に産出する。なお、図7、図8の水晶は、いずれもらせんが左回りなので、右水晶を表している。

この低温型石英がふだん私達がよく目にする「石英」であり、このうち結晶がよく成長したものをとくに水晶とよんでいる。

低温型石英のSi-O-Si結合角は146.5°であり、高温型石英よりも結合角がやや小さいため、結晶の密度は2.7g/cm<sup>3</sup>と高温型石英よりもやや大きくなる。三方晶系、六角柱状の結晶で、モース硬度7.0。

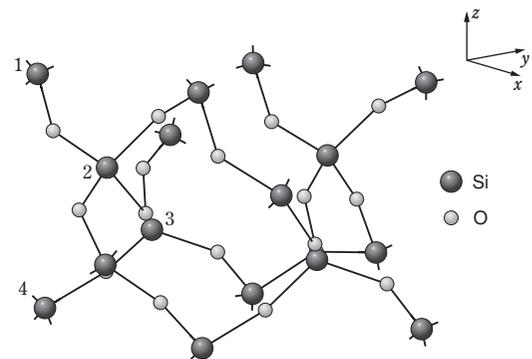


図8b 低温型石英の構造

1atmでSiO<sub>2</sub>融解液を冷却していくと、図3によると、クリストバライト→トリディマイト→石英のように転移するはずであるが、これらの転移は、Si-O結合の切断など原子配列の大きな変化を伴うため、水分(熱水)の存在しない常圧下では起こりにくい。その結果、もとの結晶形が準安定状態のまま存在することが多い。

また、SiO<sub>2</sub>の融解液を急速に冷却した場合、まったく転移は起こらず、SiO<sub>4</sub>四面体は不規則な配列をしたまま固化し、非晶質の石英ガラスとなってしまう(図4)。

一方、高温型⇌低温型の転移は、Si-O-Si結合角の変化など原子配列の大きな変化を伴わないため、速やかに転移が起こる。したがって、天然に産出する石英(水晶)は、すべて高温型石英ではなく低温型石英と考えてよい。

宝石として知られている紫水晶(アメシスト)は、水晶中に含まれる不純物のFe<sup>3+</sup>が、同時に、微量に含まれるU(ウラン)やTh(トリウム)などの放射性元素から放出されるγ線によって励起されることで着色していると推定されている。

## 6. コーサイト

Si-O-Si結合角は130.5°で、石英よりもさらに密度が大きく2.9g/cm<sup>3</sup>である。単斜晶系、モース硬度は8.0。3~10万atm、すなわち、地下100~300kmのマントル表層部で安定となるSiO<sub>2</sub>の結晶形。

コーサイトは、SiO<sub>4</sub>四面体の単位構造を保ったまま、より高密度の構造へ転移したものである。つまり、SiO<sub>4</sub>四面体が四員環構造をなし、これらが連結して二重鎖の構造をつくる。さらに、Si-Oの架橋結合によって、長石と同じような三次元構造となったものである(図9)。石英とは異なり、濃フッ化水素酸にも侵されない。

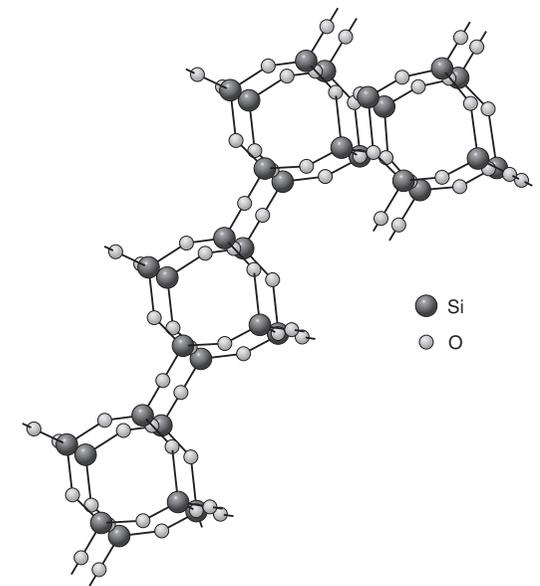


図9 コーサイトの構造

## 7. スティショバイト

正方晶系、密度4.4g/cm<sup>3</sup>、モース硬度は8.5~9.0。10万atm以上、すなわち、地下300km以深のマントル上部で安定となるSiO<sub>2</sub>の結晶形。

超高压のためSiO<sub>4</sub>四面体が解体し、より高密度なSiO<sub>6</sub>八面体の構造に組み換えられて、ルチル型の結晶構造となったものである(図10)。

コーサイトやスティショバイトは、隕石の落下で生じた隕石孔中の岩石や、隕石の衝突により生成する天然ガラス(テクタイト)などに稀に発見されることがある。

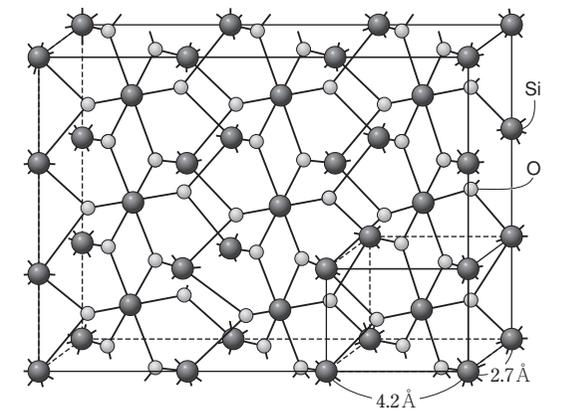


図10 スティショバイトの構造  
右隣の直方体がルチル型の結晶構造の単位格子を示す。

## 8. 終わりに

SiO<sub>2</sub>の結晶構造には、低温型石英、高温型石英、低温型トリディマイト、高温型トリディマイト、低温型クリストバライト、高温型クリストバライトの6形態のほか、超高压で安定なコーサイトやスティショバイトがあり、合計8形態が存在する。

地球上で圧倒的に多量に産出するのは低温型石英であり、この構造は複雑で説明するのはなかなか難しい。しかし、SiO<sub>2</sub>が温度・圧力の変化によって種々の結晶構造に転移することが念頭にあれば、SiO<sub>2</sub>に関する指導内容にもう少し深みがでてくるように思われる。その結果、少しでも結晶や鉱物に対して新たな興味・関心をもった生徒があらわれることを期待したい。

### 参考文献・資料提供

- 図3、図5、図6 岩波書店「鉱物学」(森本信男・砂川一郎・都城秋穂)
- 図4 東大出版会「造岩鉱物学」(森本信男)
- 図7 a, b 図8 a, b (伊賀順子)
- 図9 図10 (伊賀順子)

※2 組成式AB<sub>2</sub>を満たす結晶構造の1つ。ルチル(TiO<sub>2</sub>)鉱物の構造がその代表であることから名付けられた。