

永久高密度化ガラスの構造 —無秩序な構造の中に潜む秩序の抽出—

¹京都大学 複合原子力科学研究所, ²物質・材料研究機構 (NIMS) 先端材料解析研究拠点

小野寺 陽平^{1,2}, 小原 真司²

Structure of permanently densified glass: characterizing order within disorder

Y. Onodera^{1,2}, S. Kohara²

¹Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University,

²Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science

1. はじめに

ガラス材料は比較的短い距離に限れば結晶と同様の構造ユニットを持つものも存在するが、それらのユニットが繋がって形成されるネットワーク構造においては長距離秩序は存在せず、結晶のような並進対称性が欠如した構造となっている¹⁾。また、ガラスの構造と物性は作製条件、たとえば原料となる融液を急冷する速度やアニールによる構造緩和時間に依存して変化し²⁾、ガラスの作製条件を精密に操ることによる構造制御は、より優れた物性を持った新規ガラスの合成につながることが期待される。ガラスの構造を制御していくためには乱れた原子配列の中から物性と相関がある構造秩序を抽出し、評価することがその第一歩となるが、空間群のような構造記述子を有する結晶とは異なり、乱れた

構造を持ったガラスの中の秩序を見出し、抽出することには大きな困難が伴う。近年、最も代表的なガラス形成物質であるシリカ (SiO₂) について、温度と圧力を制御することによって高密度化したガラスを合成・回収できることが報告された³⁾。本稿では、得られた高密度化ガラスが合成後1年の時間を経ても密度が不変であること、すなわち永久高密度化されていることを明らかにし、さらに最先端の量子ビーム実験、構造モデリング、トポロジカル解析を駆使することで永久高密度化によってガラス中に発現した構造秩序の抽出に成功した結果⁴⁾を報告する。

2. 永久高密度化ガラスの構造とダイナミクス

高密度化 SiO₂ ガラスはベルト型高温高压装置⁵⁾を用い、7.7GPaの圧力において、室温 (RT)、400、600、800、1000、1200℃の温度でそれぞれガラスを圧縮し、回収することで得た³⁾。さらに、最も高密度化が得られた1200℃/7.7GPaのガラスと同等の密度のガラスをRT/20GPaでKawai型マルチアンビル装置を

〒590-0494

大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目1010

TEL 072-451-2423

E-mail: y-onodera@rri.kyoto-u.ac.jp

用いて合成した。図1に合成した高密度化 SiO_2 ガラスの密度と、 SiO_2 ガラスと同じ SiO_4 ユニートを構造ユニットとして持つ SiO_2 結晶 (α -クリストバライト, α -石英, コーサイト) の密度を示す。横軸はガラスを圧縮したときの温度であり、結晶の密度は室温のデータを示した。7.7GPa の圧力において温度を変化させて合成した高密度化ガラスでは、600℃に密度の変曲点が存在し、低密度から高密度へのガラス-ガラス間の転移が起こっていることが示唆された。また、高密度化ガラスは α -石英に近い密度まで高密度化したが、1200℃よりも高い温度においては密度に近い α -石英ではなく、より高密度の結晶相であるコーサイトに転移することがわかった。さらに、同等の密度を持つ1200℃/7.7GPa ガラスと RT/20GPa ガラスの密度を合成した1年後に再度測定したところ、RT/20GPa で合成した低温圧縮ガラスについては時間の経過による密度の減少が確認されたが、1200℃/7.7GPa ガラスについては合成して

1年経った後も密度は不変であり、永久高密度化されていることが確認できた。この結果から、ガラスの永久高密度化には印加される圧力だけではなく、合成温度も重要な役割を果たしていると考えられる。

高密度化ガラスの原子配列を明らかにするため、放射光 X 線および中性子を用いた回折実験を実施した。放射光 X 線回折実験および中性子回折実験によって得られた全構造因子 $S(Q)$ を図2 (a), (b) にそれぞれ示す。RT/7.7GPa の

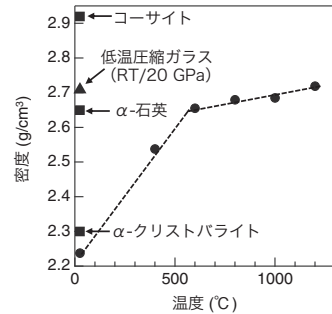


図1 高温圧縮ガラス (●), 低温圧縮ガラス (▲), 結晶 (■) の密度。

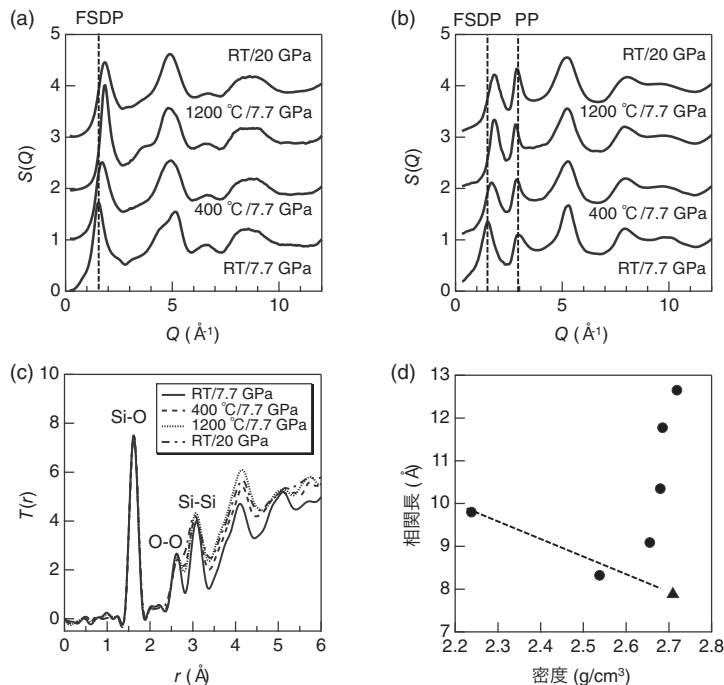


図2 高密度化ガラスの (a) X 線および (b) 中性子全構造因子 $S(Q)$, (c) X 線全相関関数 $T(r)$, (d) X 線全構造因子から得られた高温圧縮ガラス (●) および低温圧縮ガラス (▲) の相関長 $2\pi/\Delta Q_{\text{FSDP}}$ の密度変化。

ガラスにおいて $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に観測される回折ピークは first sharp diffraction peak (FSDP) と呼ばれ⁶⁾、ガラスにおける中距離構造を特徴づけるピークとして議論されてきた。現在までの研究により、 SiO_2 ガラスの FSDP の起源は、 SiO_4 四面体ネットワークが空隙越しに形成する周期性を持った構造秩序であると解釈されている⁷⁻¹⁰⁾。室温・高圧下における SiO_2 ガラスの FSDP の挙動については、17.5 GPa までは Zeidler¹¹⁾ による中性子回折実験が、200 GPa までは村上¹²⁾ による放射光 X 線回折実験がその場観察で行われ、室温における圧縮では高密度化に伴い FSDP が Q の高い方向にシフトしながらブロードになっていくことが報告されており、これらが一般的な高圧下における FSDP の挙動と考えられている。図 2 (a) より、高温圧縮ガラスの FSDP は圧縮時の温度の上昇によってその位置が Q のより高い方向にシフトし、400 °C ではその形状は一旦ブロードになるが、さらに合成温度が上昇し 1200 °C で合成したガラスにおいては鋭い形状に変化することが確認された。このような変化はこれまで報告された高圧下におけるガラスの FSDP に見られなかったものであり、高温圧縮によって引き起こされるガラス-ガラス転移によって発達した中距離秩序が形成されていることを示している。一方で、RT/20 GPa で合成したガラスについては FSDP はブロードな形状となり、従来の低温圧縮での SiO_2 ガラスの FSDP と同様の挙動を示した。増野らは高温圧縮ガラスの光学特性を測定し、屈折率と、波長に対する屈折率の変化の指標であるアッペ数を求め、密度との相関を報告している³⁾。これらの結果と比較すると、屈折率は単純に密度に依存して大きくなる傾向を示したが、アッペ数と相関のある真空紫外反射スペクトルは FSDP と同様に温度に比例した変化を示さなかった。ゆえに、高密度化ガラスの FSDP とアッペ数、すなわち構造と光学特性は相関していることが示された。中性子回折実験によって得られた $S(Q)$ においては、FSDP に加

えて、principal peak (PP) が $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ に観測された。Zeidler らによる高圧下における SiO_2 ガラスのその場観察の中性子回折結果から¹¹⁾、PP はガラス構造中の O の充填率を象徴していることが示唆されており、高密度化に伴い PP の形状がより鋭いものに変化していることから、高密度化によって O 原子がより密に充填していることが示唆された。図 2 (c) には X 線 $S(Q)$ をフーリエ変換することによって得られた実空間関数である全相関関数 $T(r)$ を示す。すべてのガラスにおいて最も短い二体相関距離 ($r=1.6 \text{ \AA}$) に観測される Si-O 相関が重なっており、Si 原子周囲の O 原子の配位数が実験誤差の範囲内で 4 に一致した。この結果は本研究において得られたすべての高密度化ガラスが SiO_4 四面体構造ユニットを保持したまま高密度化されていることを示している。FSDP、PP そして Si-O 配位数解析の結果から、高密度化ガラスにおいては SiO_4 四面体ユニットの頂点共有ネットワーク構造は維持されるものの、ネットワークを構成する原子配列の間隔 (周期) は短くなり、 SiO_4 四面体の頂点に位置する O 原子のパッキングが向上した構造となっていると考えられた。ガラスの中距離秩序の発達の程度を見積もるために相関長の解析を実施した。相関長は $2\pi/\Delta Q_{\text{FSDP}}$ で与えられ、ここで ΔQ_{FSDP} は FSDP の半値幅である。図 2 (d) に X 線 $S(Q)$ の FSDP の解析によって得られた相関長を密度に対してプロットした結果を示す。高温圧縮ガラスについては密度と同様に 600 °C 付近に変曲点を持ち、低い温度領域では減少傾向を示したものの 600 °C 以上の領域では密度とともに相関長は増加し、1200 °C/7.7 GPa ガラスでは 12.7 Å に達した。一方で、密度が 1200 °C/7.7 GPa ガラスと等しい RT/20 GPa ガラスにおける相関長は 7.88 Å と原料となるガラスの相関長 (9.80 Å) よりも減少した。以上より、1200 °C/7.7 GPa と RT/20 GPa ガラスはともに原料となるガラスよりも 23% 高い密度を持つが、その構造は異なっていることが明らかになった (1200 °C/7.7 GPa

ガラスの相関長は RT/20GPa ガラスよりも約 60% も長くなっている)。1200 °C /7.7GPa において合成した SiO₂ ガラスは、これまでに報告されたガラスの中でも最も鋭い FSDP を有しており、高い構造秩序を持った永久高密度化ガラスであることが示された。

ガラスのラマン分光によって得られる振動スペクトルや比熱のデータにおいて、1THz の周波数域 (～ 4meV) に見られる低エネルギー励起はボゾンピークと呼ばれ、ガラスの構造、特に FSDP との相関がこれまで議論されてきた¹³⁻¹⁵⁾。本研究では高密度化ガラスにおける原子の動き、すなわちダイナミクスを議論するため、中性子非弾性散乱と比熱の測定を行った。図 3 に中性子非弾性散乱測定によって得られた動的構造因子 $S(Q, E)$ を示す。RT/7.7GPa において $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$, $E \sim 5 \text{ meV}$ 付近に観測されるボゾンピークの低エネルギー側の成分が高密度化に伴って消失した。ここで、ガラスのボゾンピークは $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ に観測されており、これはこれまでにボゾンピークとの相関が議論されてきた FSDP ではなく、むしろ PP に近い位置であった。この結果は SiO₂ ガラスのボゾンピークの起源には SiO₄ 四

面体の頂点にある O 原子の動きが関連しており、これまで議論されてきた中距離構造よりも局所的な SiO₄ 四面体間の位置関係が重要な役割を担っていることを示している。また、図 3 より、1300 °C 以上で高温圧縮ガラスが結晶化して転移するコーサイトの $S(Q, E)$ はガラスのものに酷似しており、コーサイトは通常の結晶と比べてガラスに近いダイナミクスを有していることが示唆された。図 4 (a) には高密度化ガラスの $S(Q, E)$ を Q 軸方向に積分してエネルギーに対する変化を求めた結果を示す。1200 °C /7.7GPa ガラスのボゾンピークは同等の密度を持つ RT/20GPa ガラスよりも明らかに高エネルギー側に観測されている。図 4 (b) に高密度化ガラスの $S(Q, E)$ におけるボゾンピークが観測されるエネルギー E_{BP} を密度に対して示す。一方、高密度化ガラスの比熱測定においてもボゾンピークは低温領域での過剰な比熱のピークとして観測されるため、そのピーク位置 T_{max} を図 4 (c) に密度に対してプロットする。 E_{BP} および T_{max} のいずれにおいても、RT/7.7GPa, 400 °C /7.7GPa, RT/20GPa ガラスのボゾンピーク位置は一本の直線上に分布する結果となったが、1200 °C

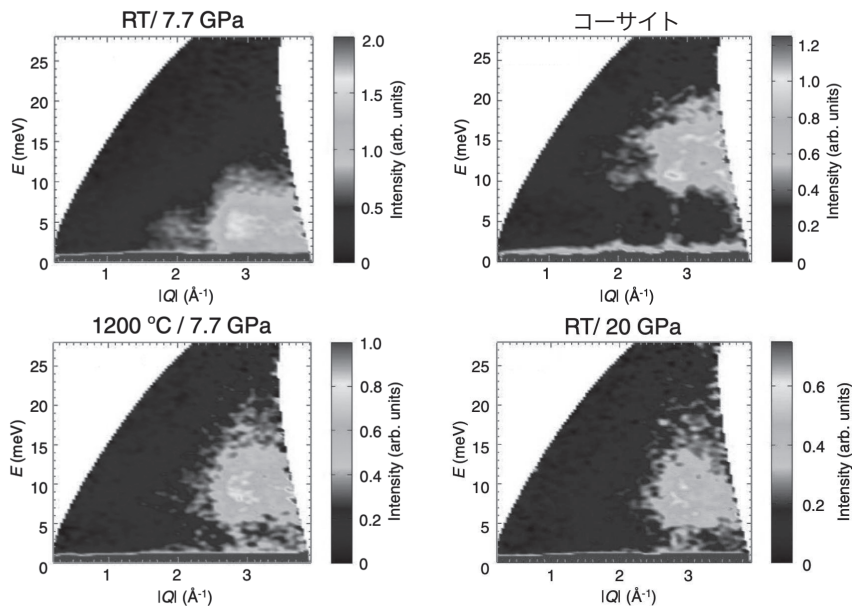


図 3 中性子非弾性散乱によって測定された動的構造因子 $S(Q, E)$ の等高線図。

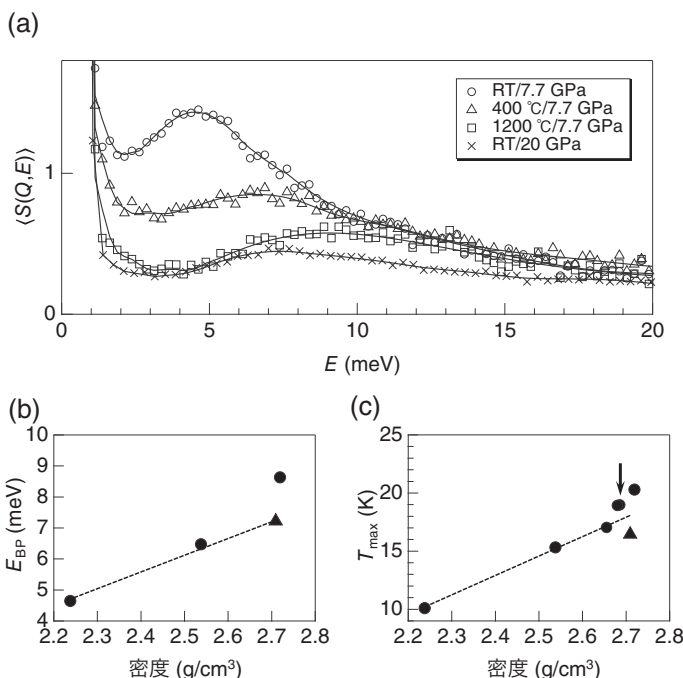


図4 (a) Q 方向に積分した高密度化ガラスの $S(Q, E)$ のエネルギー依存性。(b) 動的構造因子 $S(Q, E)$ のボゾンピーク位置 E_{BP} および (c) 低温での比熱ピーク位置 T_{max} の密度変化 (高温圧縮ガラス (●), 低温圧縮ガラス (▲))。

/7.7GPa ガラスについてはそこから逸脱した値を示した。合成したすべてのガラスについて測定できた比熱の結果については、矢印で示す 600 °C より高い温度で合成したガラスで直線から逸脱する挙動が現れており、ここでも密度と FSDP の変化と同様のガラス-ガラス転移が確認された。よって、RT/20GPa ガラスは 1200 °C /7.7GPa ガラスと同等の密度を持つものの、高密度ガラスへ転移する前の状態、すなわち低密度ガラスに類する構造になっていることが示唆された。Chumakov らは X 線非弾性散乱による状態密度測定と比熱の測定によって通常の SiO_2 ガラスと α -クリストバライト、高密度化 SiO_2 ガラスと α -石英という密度が近い物質同士の比較を行い、ボゾンピークの起源は構造ではなく密度であると報告している^{16, 17)}。しかし、本研究において 1200 °C/7.7GPa と RT/20GPa ガラスのように密度は等しいが構造が異なるガラスを合成し、構造データを測定した上でダイナミクスの測定・解析を実施することにより、図4 (a) に

示すように両者の間には決定的な差が確認された。したがって、ガラスに見られるボゾンピークは単に密度だけではなく、構造とも深く関連していることが明らかになった。

3. 永久高密度化によって形成された構造秩序の抽出

高密度化によって形成されたガラス中の構造秩序をさらに詳細に議論するために、RT/7.7GPa, 400 °C/7.7GPa, 1200 °C/7.7GPa そして RT/20GPa ガラスについて、実験データを忠実に再現するガラスの 3 次元構造モデルの構築を行なった。構造モデルの構築は分子動力学計算 (MD) と逆モンテカルロ (RMC) モデリング¹⁸⁾を併用した MD-RMC シミュレーションによって X 線・中性子回折データを再現することで実施した。シミュレーションの詳細については文献4)を参照していただきたい。得られた 3 次元構造モデルに対して、まず空隙¹⁹⁾、リング²⁰⁾の解析を行なった。図5 (a) に MD-RMC

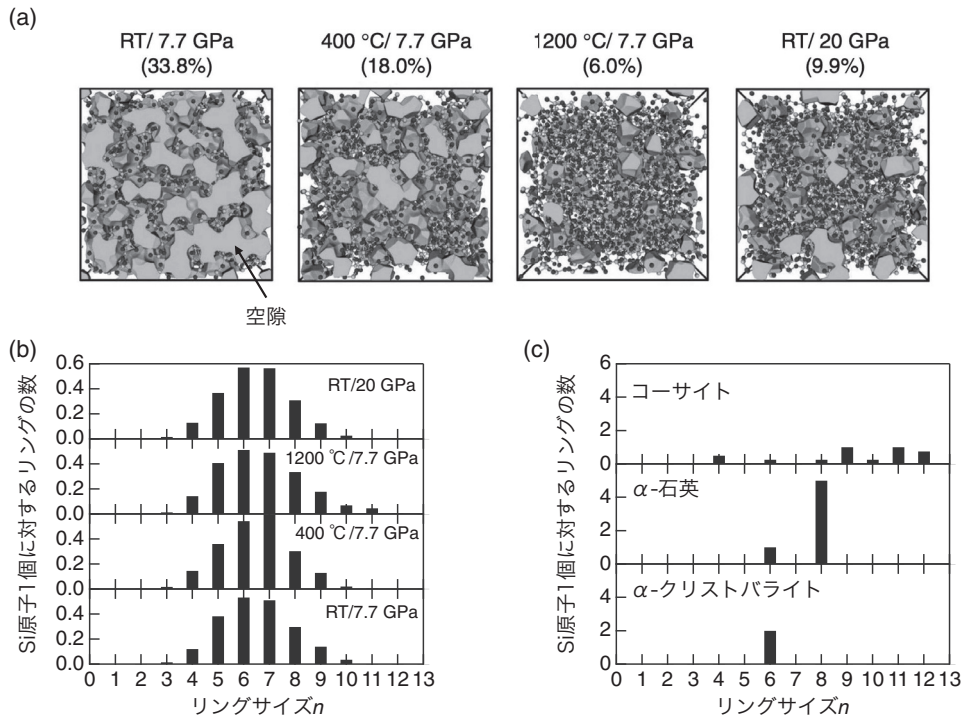


図5 高密度化ガラスのMD-RMCモデル中の (a) 可視化された空隙, (b) primitive リングのサイズ分布, (c) SiO_2 結晶構造中の primitive リングのサイズ分布。

シミュレーションによって得られたガラスの3次元構造モデルを空隙とともに描画する。7.7GPaで圧縮したガラスにおいては空隙のサイズは温度とともに減少し、繋がっていた空隙が分断されていく様子が確認された。この結果から、低密度から高密度へのガラス-ガラス転移は著しい空隙の減少を伴って起きると考えられる。図5 (b) にはガラスのMD-RMCモデルから抽出した $(\text{Si-O})_n$ リングのサイズ分布を示す。ここで、 $n=6$ のリングとは6本のSi-O結合によって形成されるリングであり、本稿ではこのリングを6員環とする。原料のガラスとほぼ変わらない密度であるRT/7.7GPaのガラスにおいては6員環を中心に小さいリングと大きいリングが広く分布しており、Cooper と Gupta はこの特徴をトポロジカルに無秩序な構造と表現し、ガラス構造の重要な特徴であると述べている^{21,22)}。図5 (c) には α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトの結晶構造におけるリング

サイズ分布を示す。 α -クリストバライトは6員環のみ、 α -石英は6員環と8員環が存在する構造となっており、これらはトポロジカルな秩序が存在する結晶といえる。一方で、コーサイトは4員環から12員環まで幅広く持ったリングサイズ分布を有している。これは図3に示す動的構造因子 $S(Q, E)$ の結果と矛盾のない結果であり、リング分布としても見てもコーサイトは結晶でありながらトポロジカルに無秩序な構造となっていることがわかる。リングサイズ分布から確認できる重要な特徴として、ガラスにおける6員環を中心としたリングサイズ分布は高温・低温圧縮で合成されたすべてのガラスのMD-RMCモデルにおいてほぼ変わらずに存在しており、大規模なリングの組み替えは本研究で合成した高密度化ガラスにおいては起こっていないことが示唆された。

空隙およびリングの解析から、高温圧縮によって空隙の著しい減少が起きる一方で、リン

グの組み替えがさほど起こっていないことが示唆された。しかし、それらの構造情報は 1200 °C /7.7GPa と RT/20GPa の両方のガラスで同様に観測されており、高温圧縮によって合成された 1200 °C /7.7GPa ガラスに発現した構造秩序を説明するには不十分である。そこで本研究では、位相的データ解析 (Topological Data Analysis, TDA) 法の一つであるパーシステントホモロジー (persistent homology, PH) による構造解析を導入した。PH 法は数学の一分野であるトポロジーを使った解析法の一つであり、結晶構造解析や構造モデリングで得られた 3 次元構造モデル中の原子の半径を同時に増大させていき、隣接した原子同士が重なって出現する穴の形をその生成 (birth) と消滅 (death) を見ることで特徴づける手法である^{23,24)}。本研究では大林らが中心となって開発している HomCloud²⁵⁾ を用いて SiO₂ の結晶およびガラスについて、リング構造を解析できる 1 次元のパーシステント図 (PD) を計算した。図 6 に α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトの Si 原子の PD を示す。すべての結晶相において、矢印で示すように同じような birth 値 ($\sim 2.4 \text{ \AA}^2$) にプロファイルが観測されているが、 α -クリストバライト、 α -石英、コーサイトと密度が高くなっていくにつれて、プロファイルが death 値の小さい方向にシフトしていく様子が確認できる。図 5 (c) より α -クリストバライトは 6 員環しかもたないため、図 6 (a) の $d_j = 7.40 \text{ \AA}^2$ のプロファイルは 6 員環の生成・消滅を記述しているものと考え

ることができる。 α -石英は 6 員環と 8 員環をもつが、HomCloud の機能である逆解析によって PD の各プロファイルに対応するリングを取り出して解析すると、 $d_j = 5.45 \text{ \AA}^2$ に観測されるプロファイルが 6 員環によるものであることがわかった。同じ 6 員環でも death 値が大きく異なることから、 α -クリストバライトと比較して α -石英にはよりねじれた形の 6 員環が存在していることがわかった。コーサイトの PD においてはプロファイルがさらに death の小さい領域に分布しており、これはコーサイトのリングはさらに大きくねじれていることを意味している。しかし、実際にコーサイトの結晶構造を見ると非常に対称性の良い 8 員環と 12 員環が存在することが確認されており、一概にコーサイトの結晶構造中のすべてのリングがねじれて大きく変形していると言えるわけではないことに注意が必要である。これは PH 法がリングを原子間の結合を定義することなく解析しているためであり、PD だけではなく、化学結合に基づいたリングサイズ分布や逆解析なども相補的に利用して解析を進めていくことが重要である。コーサイトの PD において最も重要な点としては、プロファイルの点数が多いことなどからわかるように多様なトポロジーが存在している点であり、前述のダイナミクスやリングサイズ分布の結果と矛盾のないトポロジカルに無秩序な構造を持っていることがわかる。以上のように、PD を導入することで従来のリング解析 (リングサイズ分布の解析) だけでは捉えられなかった構

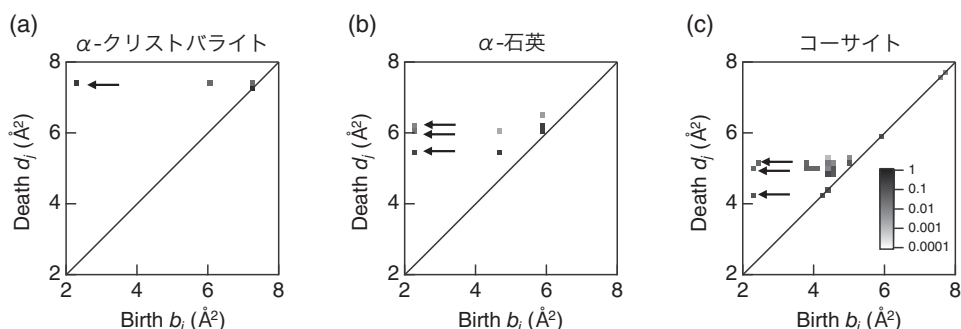


図 6 (a) α -クリストバライト, (b) α -石英, (c) コーサイトの Si 原子の PD。

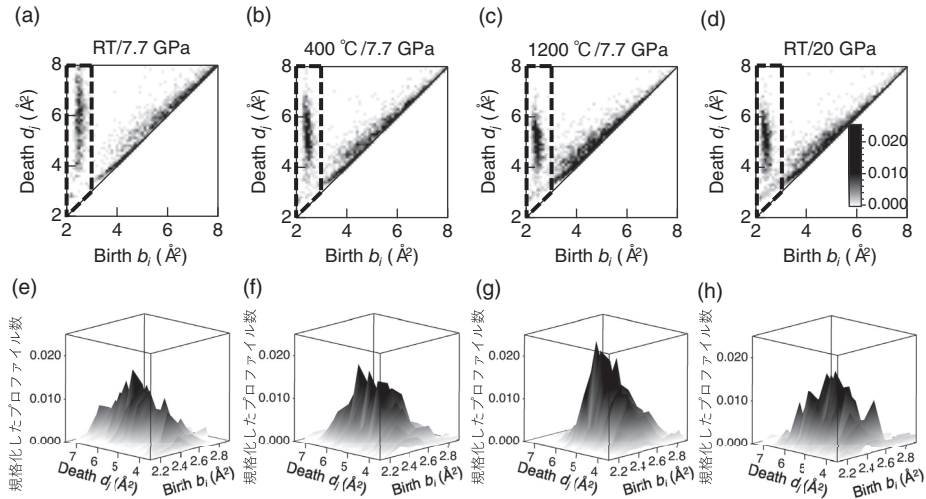


図7 高密度シリカガラスのPD (a-d) およびPDの転線で囲まれた領域の3次元プロット (e-h)。

造特徴が抽出できることがわかる。

高密度化ガラスのMD-RMCモデルからSi原子のPDを計算した結果を図7 (a) - (d) に示す。ガラスのPDにはdeath軸に沿った縦長のプロファイルが特徴的に観測された。このプロファイルは図5 (b) に示したガラスのリングサイズ分布とよく対応しており、 SiO_4 四面体を構造ユニットとして形成されるネットワークが様々なサイズのリングを含有していることを示している。また、ガラスのこの縦長のプロファイルは図6で示した3つの結晶相のプロファイルを含むように現れており、これがガラスになりやすいガラスの特徴であると考えられている^{9,10)}。ガラスの縦長のプロファイルは、高密度化とともにその中心がdeathの小さい位置へとシフトしている。これは図5 (b) に示したガラスのリングサイズ分布が高密度化によってほぼ変化していないことと併せて考えると、ガラス中に存在するリングが高密度化に伴い変形していつていることを示している。図7 (e) - (h) には各ガラスの縦長のプロファイル (図7 (a) - (d) の点線で囲んだ領域) を抽出し3次元的にプロットした結果を示す。同等の密度を持った1200 °C/7.7GPaとRT/20GPaガラスの間に大きな違いが見られ、RT/20GPaガラスで

はRT/7.7GPaや400 °C/7.7GPaと同様のブロードな分布を維持したままであるのに対して、1200 °C/7.7GPaガラスにおいては特定のdeath値に集中するようにプロファイルが分布していることがわかった。この結果はFSDPが高密度状態のガラスへの転移によって鋭く変化していく挙動とよく対応しており、ガラス-ガラス転移によって特定のトポロジーを持った構造が増加したことを示している。さらに興味深い点としては、1200 °C/7.7GPaガラスのプロファイルの分布が集中している領域 ($4 \text{ \AA}^2 < d_i < 6 \text{ \AA}^2$) がコーサイトのPDの分布する領域に近いものとなっており、高密度化によってガラス中にコーサイトに近いトポロジーを持った構造が形成されていき、それらが結晶化の核となっていると考えられた。MD-RMCモデルの解析結果から高密度化に伴うガラス中の構造秩序形成のスキームを考察した結果を図8に示す。通常のガラスでは様々なサイズのリングがネットワーク構造の中に存在し、それらの形に注目すると比較的ねじれの小さいリングが数多く存在していると考えられる。それゆえに、Si原子がO原子を介して形成する配列の間の距離 (周期 d) はそれぞれのリング毎に異なったものになると考えられる (図8 (a))。圧縮によってリングの組

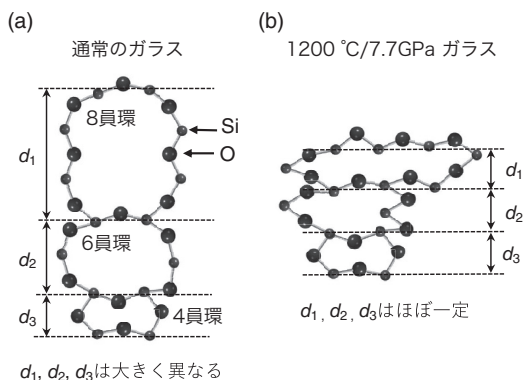


図8 高密度化に伴うガラス中の構造秩序形成のスキーム。

み替えはさほど起こらずに主としてリングの変形が起こると考えられるが、高温圧縮の場合、温度の影響によってリングが変形しつつも Si 原子同士がより規則正しく周期的に整列した構造秩序が形成されていくと考えられた (図8 (b))。ガラスの高密度化においては FSDP のブロード化を伴うという理解がこれまでは一般的なものであった。実際、室温における圧縮では高密度化に伴って FSDP はその鋭さを失っていき^{11,12)}、また回収された低温圧縮ガラスの密度は時間が経過するとともに低下する⁴⁾。一方、本研究において高温圧縮によって合成した高密度化ガラスは、ガラス-ガラス転移を起こすことにより FSDP が鋭くなっていき永久高密度化するというこれまでの常識には当てはまらないふるまいを示した。このガラスの永久高密度化は圧力に加えて温度の助けを借りて、リングの変形を伴いつつも原子配列が秩序のある構造へ緩和することによって達成されるものと考えられる。

4. おわりに

本稿では温度と圧力を制御することによって合成した高密度化ガラスについて、量子ビームを用いた構造とダイナミクスの測定、構造モデリング、そしてトポロジカル解析を駆使して行なった研究成果を報告した。量子ビーム回折実験と密度の測定によって高温圧縮で合成したガ

ラスが 600 °C 以上でガラス-ガラス転移し、より秩序のある構造を形成しつつ永久高密度化することを明らかにした。さらに、中性子非弾性散乱と比熱の測定によって、ボゾンピークの起源が密度だけではなく構造とも深く関連していることを見出すことに成功した。さらに、回折データを忠実に再現するガラスの 3 次元構造モデルに対して従来のリングと空隙の解析に加えて先端数学を応用したパーシステントホモロジーという新しいトポロジカル解析法を適用することによって、永久高密度化がリングの変形を伴った構造秩序の形成によって起こることを見出した。本研究で得られた知見は、温度と圧力を制御することによって新しいガラスやガラスセラミックスを創製できる可能性を示したといえる。新規高屈折率ガラスや高強度の割れにくいガラス、高性能光ファイバー合成への応用が期待される。

5. 謝辞

本稿で紹介した研究成果の一部は「国立研究開発法人科学技術振興機構 イノベーションハブ構築支援事業」および JST さきがけ「理論・実験・計算科学とデータ化学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築 (JOMJPR15N4)」, JSPS 科研費学術変革領域研究 (A) 20H05878, 20H05881 の支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) G. N. Greaves and S. Sen, *Adv. Phys.*, 56, 1, (2007).
- 2) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, 43, 139 (1965).
- 3) A. Masuno *et al.*, *RSC Adv.*, 6, 19144 (2016).
- 4) Y. Onodera *et al.*, *NPG. Asia Mater.*, 12, 85 (2020).
- 5) Y. Kanke *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, 73, 3268 (2002).
- 6) J. C. Philips, *J. Non-Cryst. Solids*, 43, 37 (1981).
- 7) D. L. Price *et al.*, *Phys. Rev. B*, 55, 11249 (1997).
- 8) Q. Mei *et al.*, *Phys. Rev. B*, 78, 144204 (2008).
- 9) Y. Onodera *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 127, 853 (2019).
- 10) 小原真司他, *NEWGLASS*, 129, 24 (2020).

- 11) A. Zeidler *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 108 14780 (2014).
- 12) M. Murakami *et al.*, *Phys. Rev. B*, 99, 045153 (2019).
- 13) A. P. Sokolov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 69 1540 (1992).
- 14) S. Sugai and A. Onodera, *Phys. Rev. Lett.*, 77 4210 (1996).
- 15) Y. Inamura *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295, 389 (2001).
- 16) A. Chumakov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 112, 025502 (2014).
- 17) A. Chumakov and G. Monaco, *J. Non-Cryst. Solids*, 407, 126 (2015).
- 18) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Molec. Simul.*, 1, 359 (1988).
- 19) I. Heimbach *et al.*, *J. Comput. Chem.*, 38, 389 (2017).
- 20) S. Le Roux and P. Jund, *Comput. Mater. Sci.*, 49, 70 (2010). 50, 1217 (2011).
- 21) A. R. Cooper, *Phys. Chem. Glasses*, 19, 60 (1978).
- 22) P. K. Gupta and A. R. Cooper, *J. Non-Cryst. Solids*, 123, 14 (1990).
- 23) Y. Hiraoka *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 7035 (2016).
- 24) 大林一平, *NEWGLASS*, 129, 17 (2020).
- 25) <https://homcloud.dev/>