

# ガラスおよびガラス融液の古典分子動力学計算

京都大学大学院 工学研究科

清水 雅弘

## Classical molecular dynamics simulation in glasses and glass melts

Masahiro Shimizu

Department of Material Chemistry, Kyoto University

### 1. はじめに

ガラスおよびガラス融液の微視的構造（結合距離 [1], 二体分布関数 [1-4], 結合角 [1-4],  $Q_n$  分布 [1-4], 配位数 [4], リングサイズ [1,5]) の解析や、動的な構造変化（拡散 [6], 結合組換え反応 [7]) の解析, 巨視的な物性（エンタルピー [2], 配置エントロピー [2], 拡散係数 [2, 6, 8], 粘度 [6, 8], 熱伝導率 [9]) を解析する際に古典分子動力学計算 (Classical molecular dynamics simulation, 本稿では「古典 MD」と呼ぶ) が用いられている。古典 MD とは, 粒子間に働く力を距離や結合角の関数として決めておき, 粒子に働く力からニュートンの運動方程式により加速度を計算して粒子を動かす手法であり, 基本的な分子動力学計算の手法である。運動方程式に従って時々刻々と変化する全イオンの座標と速度のデータが得られるため [10], 様々な構造や物性を算出することができる [11]。コンピュータの計算速度の向上と第一原理分子

動力学計算の発展により, 現在では量子力学に基づくより精密な構造・物性解析が可能になっているが [12, 13], 古典 MD は第一原理分子動力学計算に比べて計算コストが少ないため, 構造の冷却速度依存性 [3,5], 粘性流動 [6,8], 拡散現象 [6, 8, 14] などの多粒子かつ長時間の計算が必要な場合に強みがある。

本稿では初学者向けに古典 MD の基本をまとめた。古典 MD の計算は主に次の 4 つの段階で行われる (図 1)。①イオンを配置する。②イオンにかかる力を計算する。運動方程式に従って③イオンを動かす。②と③を繰り返した後, 系が目的の状態となったら④系の構造, 物性を

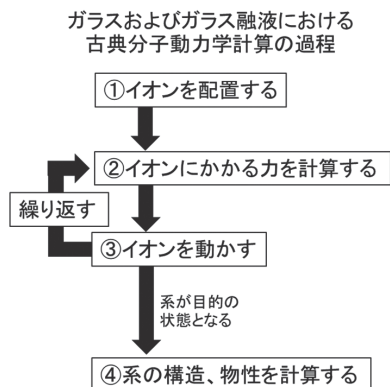


図 1 ガラスおよびガラス融液における古典 MD の過程。フロー中の①～④は次節の各項目番号に対応する。

〒 615-8510

京都市西京区京都大学桂 A3-328

TEL 075-383-2463 or 090-9396-8424

FAX 075-383-2461

E-mail: m.shimizu@func.mc.kyoto-u.ac.jp

計算する。本稿ではこれらを順番に説明することで、古典 MD のユーザーとして必要な知識を短時間で得ることを目的とする。

## 2. 古典 MD の概略

### ①イオンを配置する

第一に全てのイオンの初期座標と初速度を決める。計算をおこなうための空間（「基本セル」と呼ぶ）内にイオンを配置していくが、ガラスおよびガラス融液の古典 MD ではランダムな初期配置とするのが一般的である [1-7, 9, 14]。1 辺の長さを  $L$  とした立方体形状の基本セルで計算する場合には、各イオンの  $x, y, z$  座標それぞれを  $L \times (0 \sim 1)$  の間で発生する乱数とすれば、イオンの初期座標を  $0 \sim L$  の間でランダムに決定し、配置することができる。ただし、ランダムに配置したイオン同士が 1 ペアでも近すぎると計算が発散してしまう。これは、一般にイオン間で斥力が強く働きすぎてしまうために起こるものであるため、イオン同士が近づきすぎないように工夫して配置する。例えば、イオンを順次配置していく際に、 $n+1$  個目に新しく配置したイオンと、既に配置した  $n$  個の全てのイオンとの最小距離が一定以下になった場合には、一度取り除いて別の場所に置きなおす、という試行を最小距離が一定以上になるまで繰り返すように初期配置生成プログラムを組むとよい。そのようにして実際に配置した例を図 2 に示す。

初速度に関しては  $x, y, z$  方向の速度成分それぞれを乱数を用いて  $-v_{\max} \sim +v_{\max}$  の間でランダムに設定すればよい [10, 11]。運動方程式による時間発展により、イオン群の速度分布は 100 fs 程度で自動的にマクスウエル・ボルツマン分布に近づくためである [10]。

### ②力を計算する

あるイオンにかかる力ベクトル  $\mathbf{F}$  がわかれば、イオンの加速度ベクトル  $\mathbf{a}$  を運動方程式(式 (1)) を解くことで計算できる。

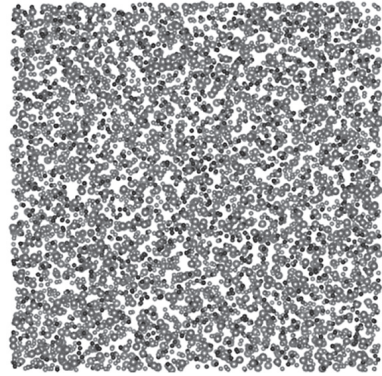


図 2 立方体の基本セル ( $L = 4.565$  nm) 内にランダムに配置した 6300 個 (O:3500 個, Si:1400 個, Na:1400 個) のイオンの外観。黒い球が Si, 灰色の小さい球が O, 灰色の大きい球が Na である。可視化には VESTA [15] を用いた。

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F} \quad (1)$$

$m$  はイオンの質量である。力はポテンシャルエネルギー（今後、「ポテンシャル」と呼ぶ）から計算する。ガラスおよびガラス融液の古典 MD に使われる代表的なイオン間ポテンシャル関数の 1 つであるクーロン・バッキングラム型ポテンシャル関数（式 2）について、力の計算方法を概説する。

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

ここで、第 1 項はクーロン相互作用を表す項であり、 $z$  はイオンの価数、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。この項はイオン間距離  $r_{ij}$  に反比例しており、着目しているイオンから遠方でないと 0 に減衰しない。そのためクーロン相互作用は長距離相互作用と呼ばれる。一方、第 2 項と第 3 項はそれぞれ反発力、引力をそれぞれ表しており、 $\exp$  で減衰することと  $r_{ij}$  の 6 乗に反比例して減衰することから、両方とも 1 nm 程度の距離までしか作用しない。そのため第 2 項と第 3 項は両方とも短距離相互作用に区分される。A, B, C はパラメータである。

近年のガラスおよびガラス融液の古典 MD の場合、基本セル内のイオンの総数は 3000 個から 20000 個程度であり、基本セル内のイオンのみを考えていたのではセルの表面近傍のイオンは真空にさらされ、かつ内部のイオンも真空までの距離が近いという、現実系と異なる不具合が生じる。この問題を解決するために周期境界条件を施して計算する (図 3)。周期境界条件は、基本セルのコピー (「イメージセル」と呼ぶ) を  $x$ ,  $y$ ,  $z$  の全ての方向に無限に並べた状態を仮定して、計算をおこなう条件のことである。

式 (2) 内のクーロン相互作用と短距離相互作用は、ポテンシャルの値が 0 に収束するまでの距離が異なるため、周期境界条件下で別々に計算する。

#### (1) 周期境界条件下での短距離相互作用の扱い方

式 (2) 中の第 2 項と第 3 項をまとめて短距離ポテンシャル  $U_{\text{short}}$  とする。イオン  $i$  がイオン  $j$  から受ける力  $\mathbf{F}_{ij,\text{short}}$  は、 $U_{\text{short}}$  をイオン  $i$  の位置ベクトル  $\mathbf{r}_i$  で微分すれば求めることができる [11]。

$$\mathbf{F}_{ij,\text{short}} = -\frac{dU_{\text{short}}(\mathbf{r}_{ij})}{d\mathbf{r}_i} = -\frac{dU_{\text{short}}(\mathbf{r}_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3)$$

ここで  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  である。このポテンシャルは

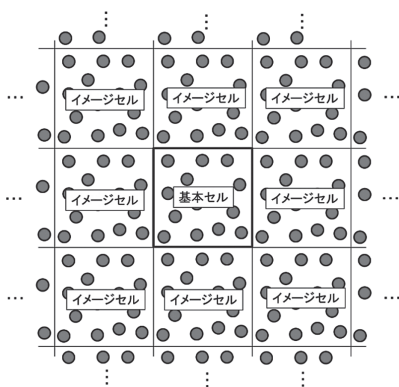


図 3 周期境界条件のイメージ図。

$r_{ij}$  の増加に伴う減衰が早い場合、基本セルに隣接するイメージセル内のイオンとの相互作用までを考えればよい。短距離相互作用のカットオフ距離  $R_{\text{cut}}$  (着目しているイオン  $i$  から見て、この距離以上に離れているイオン  $j$  との短距離相互作用は考えない) は 1.0 ~ 1.5 nm 程度にするのが一般的である。イオン  $i$  にかかる力は半径  $R_{\text{cut}}$  内に存在する他のイオン  $j$  から受ける力を足し合わせればよい。

$$\mathbf{F}_{i,\text{short}} = \sum_j \mathbf{F}_{ij,\text{short}} \quad (4)$$

#### (2) 周期境界条件下でのクーロン相互作用の扱い方

式 (2) 中の第 1 項は  $r_{ij}$  の増加に伴う減衰が遅いため、短距離相互作用の様に隣接するイメージセルまでを考慮したのでは足りない。そこで無限遠のイメージセル内のイオンまでを含めた相互作用を、逆格子空間を利用することで効率よく計算する方法がエワルド (Ewald) 法である [11]。まず、周期境界条件下の立方体形状の基本セル内の全てのイオンに関して、無限遠のイメージセル内のイオンまで考慮に入れて、それらすべてのイオンと相互作用した場合のクーロン相互作用ポテンシャルの総和  $U_{\text{全 Coulomb}}$  は、

$$U_{\text{全 Coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i \sum_j' \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{n}|} \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $L$  はセルの一辺の長さ、 $\mathbf{n}$  は基本セルからイメージセルをコピーする際の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向の並進移動のベクトルである。 $j$  についての総和を表す  $\sum$  の上の ' 記号は、 $\mathbf{n} = (0,0,0)$  の時かつ  $i = j$  の場合を総和から除外することを意味している。エワルド法では逆格子空間を使うために、式 (5) を下記の様に変形する [11]。

$$U_{\text{全 Coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i \sum_j' \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1 - \text{erf}(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{L}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{L}\mathbf{n}|} - \sum_i \frac{z_i^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (6)$$

$$+ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right)}{|\mathbf{G}|^2} \sum_i \sum_j \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0} \cos\{\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}$$

ここで、erf は誤差関数を表し、 $\alpha$  は収束加速因子と呼ばれるパラメータ、 $V$  は体積、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルを表している。第一項は、短い距離で減衰するため短距離相互作用として計算可能であり、第二項は距離に依存しないため容易に計算できる。第三項が逆格子空間での計算に対応しており、逆格子空間では近距離（小さい  $|\mathbf{G}|$ ）で減衰するため計算可能である。イオン  $i$  にかかる力を計算するには、式 (6) を  $\mathbf{r}_i$  で微分すればよい。

$$\mathbf{F}_{i,\text{Coulomb}} = - \frac{dU_{\text{全 Coulomb}}}{d\mathbf{r}_i} \quad (7)$$

以上の結果を用いて、イオン  $i$  に作用する力は、

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{i,\text{short}} + \mathbf{F}_{i,\text{Coulomb}} \quad (8)$$

で求まる。

### ③原子を動かす

#### (1) 運動方程式の解き方

コンピュータは無限小を扱えないため、運動方程式内の微分を差分に変えて解く必要がある。その方法として最も単純なオイラー(Euler)法と呼ばれる方法 ( $\mathbf{a} = d\mathbf{v}/dt$ ,  $\mathbf{v} = d\mathbf{x}/dt$  を単に  $\mathbf{a} = \Delta\mathbf{v}/\Delta t$ ,  $\mathbf{v} = \Delta\mathbf{x}/\Delta t$  とする方法) では、1 ステップの位置と速度の計算それぞれに時間ステップ  $\Delta t$  の 2 乗オーダーの誤差が乗ってしまう (図 4)。一方、古典 MD で一般的に用いられるリープ・フロッグベルレ (Leapfrog Verlet) 法 [10] は速度の計算を半ステップ分ずらす方法であり、1 ステップの位置と速度の計算それぞれに

$\Delta t$  の 3 乗のオーダーの誤差が乗るだけであり、オイラー法と比べて精度が高い。なお、時間ステップ  $\Delta t$  は一般には 0.4 fs から 2.0 fs の間の値とする。

他にも、リープ・フロッグベルレ法と同様の概念で高精度に運動方程式を解く方法として速度ベルレ法がある [10,11]。

#### (2) 温度と圧力の制御方法

温度と圧力は系の状態を決める重要なパラメータである。ガラスおよびガラス融液の古典 MD では、しばしば、*NVE*, *NVT*, *NPT* といった表現がなされるが、これらは温度と圧力の制御に関する表現である。ここで  $N$  は粒子数、 $V$  は体積、 $E$  は全エネルギー (ポテンシャルエネルギー + 運動エネルギー)、 $T$  は温度、 $P$  は圧力を表す。例えば、*NVE* というのは、粒子数、体

#### (オイラー法)

$$\begin{cases} \mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t + O((\Delta t)^2) \\ \mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + O((\Delta t)^2) \end{cases}$$

#### (リープ・フロッグベルレ法)

$$\begin{cases} \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t)\Delta t + O((\Delta t)^3) \\ \mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t + O((\Delta t)^3) \end{cases}$$

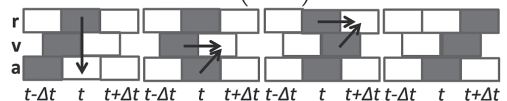


図 4 オイラー法とリープ・フロッグベルレ法の比較。

積, および全エネルギーを一定値とした古典MDのことであり, 温度および圧力を目的の値に保つような制御をおこなっていないことを意味している。一方,  $NVT$ では温度を目的の値に保つような制御をおこなっているものの, 圧力を目的の値に保つような制御はおこなっていない。 $NPT$ では, 温度および圧力を目的の値に保つ制御を同時におこなっていることを意味している。

- ・温度制御の方法 (速度スケーリング法, ベレンゼンの温度制御法, 能勢の方法)

最も基本的な温度制御の方法は速度スケーリング法である [16]。この方法は, 全ての粒子の速度に対して一定の係数をかけることで, 1ステップで強制的に目的の温度を得る方法である。シミュレーション初期のランダム配置からの出発時には系の温度は不安定で, 計算が発散しやすい状態にあるが, その際に系の温度を一定に保つ際に有用である。

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} \sqrt{\frac{T_{\text{target}}}{T}} \quad (9)$$

ここで  $T$  および  $T_{\text{target}}$  はそれぞれ, 現在の温度, 目的の温度である。 $\mathbf{v}$  は現在の速度ベクトルを表し,  $\mathbf{v}'$  は系の温度が目的の温度となる様にスケーリングした後の速度ベクトルである。ベレンゼンの温度制御法 [16] は速度スケーリング法に目的温度に到達するのに要する時間のファクターを加えたものである。

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_{\text{target}}}{T} - 1 \right)} \quad (10)$$

ここで,  $\Delta t$  は時間ステップを表し,  $\tau_T$  は温度の緩和時間 (温度が  $T_{\text{target}}$  にどの程度早く近づくかを表す) である。 $\mathbf{v}'$  は速度スケーリングの様に1ステップで目的の温度の速度ベクトルにはならず, 系は  $\tau_T$  程度の時間をかけて徐々に

目的の温度に近づく。しかし, 速度スケーリング法およびベレンゼンの方法では, 粒子数および体積を固定して温度制御した場合に, 厳密なカノニカルアンサンブルは得られないことがわかっている [16]。能勢の方法は, 系を体積一定の下熱浴に浸した状態を再現でき, 拡張系の温度制御法と呼ばれ, カノニカルアンサンブルを生成することができる。能勢の方法の詳細については, 他の文献を参照していただきたい [17]。

- ・圧力制御の方法 (ベレンゼンの圧力制御法, アンダーセンの方法)

圧力に関してもベレンゼンの方法がある [18]。基本セルの1辺の長さ  $L$  とイオンの座標  $\mathbf{r}$  それぞれにファクター  $\mu$  をかけることで, 圧力を制御する方法である。

$$\mu = \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta t}{\left(\frac{\tau_P}{\beta}\right)} (P_{\text{target}} - P)} \quad (11)$$

$$L' = \mu L, \mathbf{r}' = \mu \mathbf{r} \quad (12)$$

ここで  $P$  および  $P_{\text{target}}$  はそれぞれ, 現在の圧力, 目的の圧力である。 $\tau_P$  は圧力の緩和時間を表し,  $\beta$  は系の圧縮率を表している。ベレンゼンの圧力制御法は, ベレンゼンの温度制御と同時にこなうことができる。しかし, ベレンゼンの温度・圧力制御法を組み合わせても温度・圧力一定のアンサンブルを厳密には得られないことがわかっている [18]。アンダーセンの方法は, 体積を制御するためのピストンを系に付けた状態を再現できる拡張系の圧力制御法であり, 圧力一定のアンサンブルを生成できる。また, アンダーセンの方法は能勢の方法と組み合わせることで温度・圧力一定のアンサンブルを生成できる手法である。アンダーセンの方法の詳細については, 他の文献を参照していただきたい [19]。

## ④構造・物性を計算する

ここでは、構造解析の基本としてガラスの二体分布関数と配位数の解析方法と結果を紹介するが、まず古典 MD を用いたガラスの作製例から示す。古典 MD 計算に使用したソフトウェアは LAMMPS [20] (フリーソフト) である。初期配置生成および構造解析には Microsoft Visual Studio Community 2015 の Visual C++ 2015 で作成した自作のコードを用いた。古典 MD 計算、構造解析ともに家庭用の PC を用いた。CPU は Intel Core i7-6700K (物理コア数 4, スレッド数 8, 1 物理コア当たりのクロック数 4.00GHz), メモリは 16GB である。

## (1) 古典 MD によるガラスの作製例

下記の計算は 8 スレッドの並列演算で行い、計算時間は 3 時間 59 分だった。運動方程式を解くために速度ベレ法 [10,11] を用いた。使用したポテンシャルは Teter [21] らによって提案されたクーロン・バッキングラム型のイオン間ポテンシャルである。クーロン相互作用の計算にはエwald法を用いた。短距離相互作用のカットオフ距離は 1.2 nm とした。図 5 左上に温度の時間変化を示す。33Na<sub>2</sub>O-66SiO<sub>2</sub> (mol%) を対象として、6300 個のイオン (O:3500 個, Si:1400 個, Na:1400 個) を 1 辺が 4.565 nm の立方体の基本セル内にランダムに配置した。体積

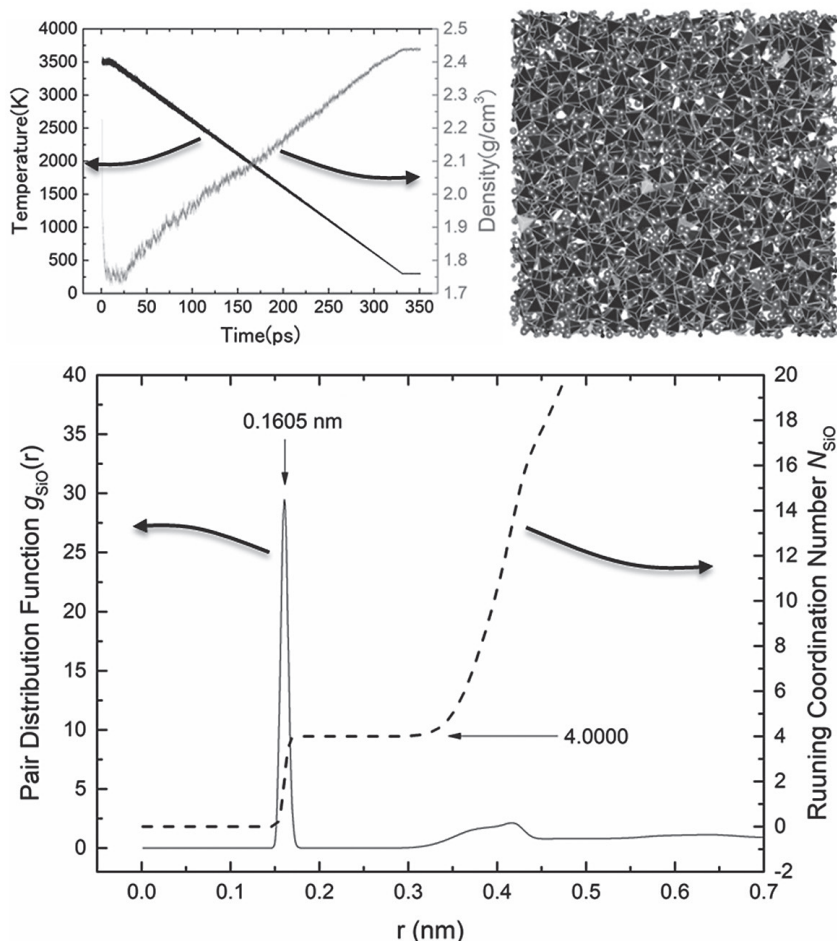


図 5 (左上) 温度と密度の時間変化。(右上) 冷却後のガラスの構造の概観。四面体は SiO<sub>4</sub> 四面体を表し、粒子は Na イオンを表している。Si-O 結合のカットオフ距離は 0.22 nm とした。(下) 冷却後のガラスの二体分布関数と積算配位数。

を固定したまま速度スケーリング法で 3500 K, 1 ps 間温度制御することで (NVT), 系を安定化した後, ベレンゼンの温度・圧力制御により 3500 K, 0.1 MPa で 100 ps 間系を平衡化させた (NPT)。その後, ベレンゼンの温度・圧力制御により, 10 K/ps の冷却速度で 3500 K から 300 K に 0.1 MPa の下で冷却した (NPT)。これらの過程におけるベレンゼンの温度制御の緩和時間は  $\tau_T = 25$  fs, ベレンゼンの圧力制御の緩和時間は  $\tau_P = 25$  fs, 体積弾性率 (圧縮率の逆数) は 10 GPa とした。体積弾性率は真の値である必要はない。式 (10) からわかるように体積弾性率が真の値からずれていたとしても  $\tau_P$  が変化したことと等価であり, 系の温度制御において重大な問題は生じないからである。図 5 (左上) より, 冷却過程で密度が徐々に上昇し, 冷却後の 300 K における密度は,  $2.438 \text{ g/cm}^3$  であった。これは室温における実験値  $2.496 \text{ g/cm}^3$  [22] とよく一致している。形成されたガラスの構造を図 5 右上に示す。SiO<sub>4</sub> 四面体の形成が確認できる。

## (2) 二体分布関数と配位数の算出方法と結果

二体分布関数 (Pair Distribution Function)  $g_{ij}(r)$  は, あるイオン  $i$  から距離  $r$  だけ離れた厚み  $\Delta r$  の球殻中に存在するイオン  $j$  の数密度  $\rho_j(r-\Delta r/2, r+\Delta r/2)$  を, 基本セル内のイオン  $j$  の数密度  $\rho_{j, \text{ボックス内}}$  で割ったものであり, あるステップの構造に対して全てのイオン  $i$  について平均をとる場合には次式で表される [23]。

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_j(r-\Delta r/2, r+\Delta r/2)}{\rho_{j, \text{基本セル内}}} \\ = \frac{V}{N_j} \times \frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} \frac{n_j(r-\Delta r/2, r+\Delta r/2)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (13)$$

ここで,  $V$  は基本セルの体積,  $N_i, N_j$  は基本セル中に存在するイオン  $i, j$  それぞれの数であ

る。長距離秩序を持たない場合には,  $r \rightarrow \infty$  で  $g_{ij}(r)$  は 1 に収束する。イオン  $i$  周りのイオン  $j$  の積算配位数 (Running Coordination Number)  $N_{ij}(r)$  は, あるイオン  $i$  を中心とする半径  $r$  の球内に存在するイオン  $j$  の個数を示しており, 配位数の決定に使われる。二体分布関数から次のように求めることができる [23]。

$$N_{ij}(r) = \frac{N_j}{V} \int_0^r 4\pi r'^2 g_{ij}(r') dr' \quad (14)$$

図 5 下に Si イオン周りの O イオンの二体分布関数と積算配位数を示す。LAMMPS で出力した座標ファイルを読み込み, 式 (13) (14) に従って解析した。二体分布関数の第一ピーク的位置は  $0.1605 \text{ nm}$  であった。一般に, 配位数は二体分布関数の第一極小値の  $r$  における積算配位数の値とする [23]。今回の場合,  $0.1885 \text{ nm}$  から  $0.2545 \text{ nm}$  の間で二体分布関数の値が  $0.0000$  であったので, この間のどの距離における積算配位数値を採用してもよく, Si イオンの周りに配位している O イオンの数は  $4.0000$  と求まった。これは SiO<sub>4</sub> 四面体が形成していることに対応する。

## 3. 最後に

古典 MD 計算には, コンピュータ, 古典 MD 計算ソフトウェア, 対象とするガラスおよびガラス融液のポテンシャルパラメータ, が必要である。コンピュータは本稿で用いたような家庭用の PC でも使用目的によっては十分である。古典分子動力学計算のフリーソフトウェアとしては本稿で用いた LAMMPS が選択肢の一つである。様々な酸化物成分に対応できるポテンシャルパラメータが記載された文献を挙げておく [24,25]。また, ここ数年では酸化ホウ素成分を含むガラスのポテンシャルの開発が進められている [26-28]。

## 参考文献

- [1] J. Du and A. N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids.*, 349, 66–79 (2004).
- [2] W. Seo and F. Tsukihashi, *ISIJ International*, 44, 1817–1825 (2004).
- [3] X. Li, et al., *J. Chem. Phys.*, 147, 074501 (2017).
- [4] H. Inoue, A. Masuno, and Y. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 116, 12325–12331 (2012).
- [5] W. Song, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 114, 233703 (2019).
- [6] F. Noritake and K. Kawamura, *J. Non-Cryst. Solids.*, 447, 141–149 (2016).
- [7] M. Shimizu, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 102, 4431–4439 (2019).
- [8] M. Bauchy, B. Guillot, M. Micoulaut, and N. Sator, *Chem. Geol.*, 346, 47–56 (2013).
- [9] Y. Tian, et al., *J. Chem. Phys.*, 146, 054504 (2017).
- [10] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications (1987).
- [11] 岡崎進, 吉井範行著, コンピュータシミュレーションの基礎 (第2版) (化学同人, 2011).
- [12] T. Ohkubo, E. Tsuchida, T. Takahashi, and Y. Iwadate, *J. Phys. Chem. B*, 120, 3582 – 3590 (2016).
- [13] T. Ohkubo, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 101, 1122–1134 (2018).
- [14] M. Shimizu, et al., *Sci. Rep.*, 8, 15489 (2018).
- [15] K. Momma, F. Izumi, *J Appl Crystallogr.*, 44, 1272–1276 (2011).
- [16] 奥村久士, アンサンブル, 11, 2, 43-46 (2009).
- [17] 奥村久士, アンサンブル, 10, 4, 29-33 (2008).
- [18] 奥村久士, アンサンブル, 11, 4, 26-30 (2009).
- [19] 奥村久士, アンサンブル, 11, 3, 22-26 (2009).
- [20] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.*, 117, 1-19 (1995).
- [21] A. Tilocca, N. H. de Leeuw, and A. N. Cormack, *Phys Rev B.*, 73, 104209 (2006).
- [22] K. Matsushita, S. Takayama, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids.*, 40, 149–158 (1980).
- [23] 山本良一, 田中實編, 計算物理学と計算化学 (第3版) (海文堂, 1992).
- [24] C. Massobrio, J. Du, M. Bernasconi, P. S. Salmon (Eds.), *Molecular dynamics simulations of disordered materials*, pp. 160, Springer (2015).
- [25] A. Pedone, et al., *J. Phys. Chem. B*, 110, 11780–11795 (2006).
- [26] L. Deng, J. Du, *J. Non-Cryst. Solids.*, 453, 177–194 (2016).
- [27] M. Wang, et al., *J. Non-Cryst. Solids.*, 498, 294–304 (2018).
- [28] C. Scherera, F. Schmida, M. Letzb, and J. Horbach, *Comput. Mater. Sci.*, 159, 73–85 (2019).