第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210199

综 合 评 述

利用分子动力学模拟玻璃结构与计算玻璃性能研究进展

戴晓茹[1]，赵君婕[1]，徐秀瑕[1]，刘 涌[1]，乔旭升[1]，杜金成[2]，樊先平[1]

(1. 硅材料国家重点实验室，浙江大学材料科学与工程学院，杭州 310027；2. University of North Texas，Denton 76203)

摘 要：阐述了分子动力学模拟的基本原理，解释了相关概念，如边界条件、算法、势函数以及系综，总结了分子动力学模拟统计玻璃微观结构特征和计算玻璃各种宏观性能的理论方法，综述了该领域近来取得的研究进展，包括建立氟氧玻璃不混溶结构模型、设计含有目标晶相的玻璃陶瓷、模拟分相预测组成依赖的析晶相演变、模拟分相预测析晶相晶型转变、优化玻璃陶瓷发光性能以及提高铝硅酸盐机械强度等 6 个方面。最后，展望了 3 个有意义的后续研究方向，即探究模拟体系参数提高结果精确性、借助第一性原理分子动力学开发势函数和结合其他方法拓展模拟的实用性。

关键词：分子动力学模拟；玻璃体系；微观结构；宏观性能；分相；析晶；晶型转变
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2691–19
网络出版时间：2021–11–01

Advances in Molecular Dynamics Simulation of Glass Structures and Properties Calculation

DAI Xiaoru, *ZHAO Junjie*, *XU Xiuxia*, *LIU Yong*, *QIAO Xusheng*, *DU Jincheng*, *FAN Xianping*

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials and School of Materials Science Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. University of North Texas, Denton 76203, USA)

Abstract: This review represented some topics for molecular dynamics (MD) simulation, *i.e*., the initial conditions, algorithms, empirical potentials, and thermodynamic ensembles, and their application in simulation of glass materials. The methodologies of structural analysis and property calculation of glass materials were summarized. Recent development on the MD simulations of glasses, such as the structure model of oxyfluoride glass, the design of glass ceramics with target crystal phase, the prediction of compositional-dependent crystallization phase evolution and crystalline phase transformation *via* simulation of phase separation, optimization of the luminescent performance of glass ceramics, and improvement of the mechanical strength of aluminosilicates glass were represented. In addition, three future research directions were also prospected, *i.e*., the parameters of the simulation system to improve the accuracy of the results, the potential function with the help of first-principles molecular dynamics, and the practicability of the simulation with combining other methods.

Keywords: molecular dynamics simulations; glass; structure; properties; phase separation; crystallization; phase transformation

随着玻璃材料在现代社会中发挥的作用愈加重要，对其性能的要求也越来越高，在这种应用背景下，继续采用传统的反复实验试错法已经很难满足开发新材料的需求。计算机技术的不断进步使得通过材料计算来设计玻璃成分、模拟玻璃结构和计算玻璃性能成为一门新兴的材料科学与工程学分支学科，并在新型结构功能一体化玻璃的快速迭代中起到了关键作用[1]。如美国 Corning 公司在玻璃研制过程中引入材料计算技术，从 2008 年到 2020 年的 12 年间，相继推出了七代 Gorilla 高强度环保型铝硅钢化电子产品盖板玻璃，产品厚度由 2 mm 降低至 0.4 mm 的同时，性能显著提升，高硬度(651 kg·f/mm^2)、高

收稿日期：2021–03–26。　修订日期：2021–04–24。
基金项目：国家自然科学基金(51672243；51872255)资助。
第一作者：戴晓茹(1995—)，女，博士研究生。
通信作者：乔旭升(1983—)，男，副教授。

Received date: 2021–03–26.　**Revised date:** 2021–04–24.
First author: DAI Xiaoru (1995–), female, Doctorial candidate.
E-mail: 12026077@zju.edu.cn
Correspondent author: QIAO Xusheng(1983–), male, Ph.D., associate Professor.
E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn

韧性(0.76 MPa·m$^{0.5}$)赋予其卓越的抗刮擦性能和抗跌落性能(能承受高达 2 m 跌落)[2]。如图 1 所示，玻璃材料的建模技术包括基于经验到基于理论的多种方法[3]。如偏经验的模型有基于统计建模的 Reverse Monte Carlo 方法、拓扑约束理论、有限元分析等，偏理论的模型分子动力学(MD)、Metropolis 方法、密度泛函理论等。分子动力学模拟方法自 40 年前应用于研究石英玻璃以来[4-5]，已成为探索玻璃材料组成–结构–性能关系高效且必不可少的重要手段[6–7]。

本工作阐明了分子动力学的计算原理和相关概念，总结了利用分子动力学设计玻璃组成、模拟玻璃结构和计算玻璃性能的最新进展。

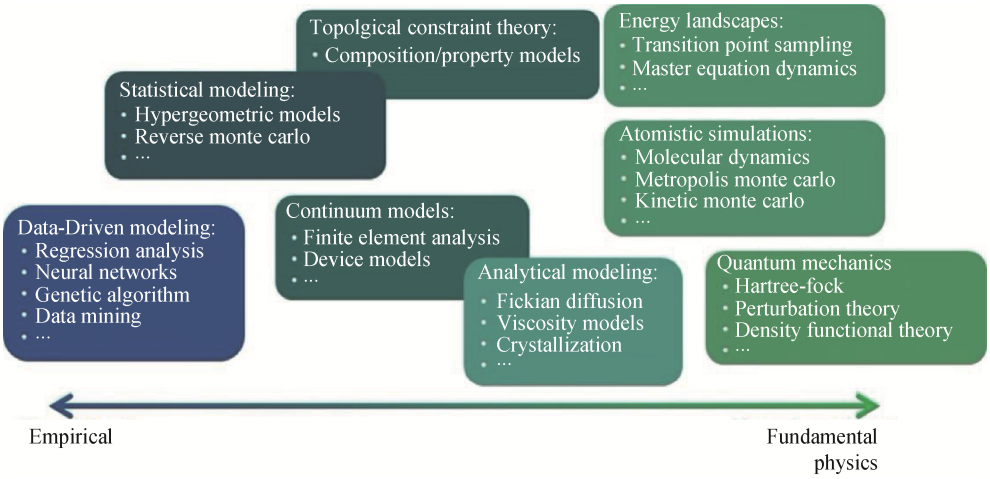


图 1 从纯粹的经验模型到基于物理学理论的理论模型区分的玻璃材料典型建模方法[3]

Fig. 1 Overview of modeling techniques of glasses, from purely empirical models to those firmly grounded in fundamental physics[3]

1 分子动力学模拟的原理

1.1 分子动力学模拟的理论依据

分子动力学模拟是一种在原子、分子水平上进行的重要计算机模拟技术，即给定粒子的原始条件和状态，计算粒子间相互作用以及每个粒子所受的力，求解所有粒子的运动方程，进而得到体系中粒子的运动轨迹，应用统计物理的方法就可以得到系统的结构和性质等宏观性能。

1) 经典的分子动力学模拟(简称分子动力学，MD)沿用牛顿方程计算粒子的运动轨迹，通过实验结果或经验模型确定势函数，来模拟和预测其他组分玻璃的结构和性质。由于分子动力学模拟中各个粒子的位置和速率是由经典力学给出的，因此必须先对 Newton 运动方程进行求解：

$$a_i = \frac{\mathrm{d}^2 r_i}{\mathrm{d}t^2} = \frac{F_i}{m} \tag{1}$$

其中：r，t，F 和 m 分别为粒子 i 的位置、运动时间、体系中的作用力和质量，F 值可以根据势函数 U 对位置 r 的偏导数求出：

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \tag{2}$$

由于采取势函数来近似计算原子对之间的力和势能，大大简化了计算量，因此可以计算较大规模的玻璃系统，并且冷却速率更符合实际情况。但是它针对不同的系统要确定不同的势参数，无法简单套用。

2) 根据对运动轨迹求解的方法不同，除经典分子动力学外还可划分出第一性原理分子动力学(AIMD)。AIMD 是利用第一性原理法直接计算出力场信息，能够充分描述玻璃系统中成键、结合和相稳定性，因此计算结果更为精确，理论上适用于所有的玻璃体系。但庞大的计算量限制了系统的尺度，只能计算几百个原子组成的体系，对于组分复杂的玻璃体系显然是不适用的。

3) Monte Carlo 方法(MC)基于概率学和统计力学，其思想是通过多次重复随机过程，得到一个明确的平均值。MC 在玻璃体系中的主要算法为计算粒子移动到新位置前后的能量差的合理性来描述是否真实移动，直至能量达到拟定值，可以直接研究体系的热力学性质。由于 MD 系统中粒子数是保持恒定的，限制了其在涉及物态变化反应中的研究应用，有研究工作开发出 MD/MC 结合的计算机模拟方法，即用 MD 维持体系相平衡状态，利用 MC 方法来描述粒子组成的变化[8–9]。

由于分子动力学模拟能较好的对理论及实验进

行补充验证，极大的提高了研究效率，逐渐成为玻璃材料研究中必不可少的手段[6–7]，现已在铝硅酸盐、硼硅酸盐以及磷酸盐体系等被广泛应用[10–15]。

1.2　初始条件、边界条件与算法

对玻璃这种无固定晶格结构的系统，每个粒子的位置可从初始密度分布 $n(r)$用舍选法得到，初始速率可采用 Maxwell 速率分布函数随机选取。受限于计算机的运算能力，分子动力学计算通常选取一定数目的粒子，为了使这部分粒子尽可能准确描述宏观体系的真实性质，避免体系规模限制引起的尺寸效应，一般采取周期性边界条件来约束。

用 MD 方法模拟材料体系时，由于粒子间相互作用力非常复杂，难以求得解析解，因此通常采用有限差分法求解运动方程，来获得粒子的所有运动和力学相关信息。常用的算法如下：

1) Verlet 算法：运用粒子前 2 个时刻的位置，通过 Taylor 公式计算出下一个时刻的位置。这个方法简化了计算难度，但计算精度不高。具体的表达式如下：

$$\boldsymbol{r}(t+\Delta t)=2\boldsymbol{r}(t)-\boldsymbol{r}(t-\Delta t)+\Delta t^2\frac{F(t)}{m} \tag{3}$$

2) Velocity-Verlet 算法：该算法可以一起给出粒子的位置、速率和加速率，并同时具有较大计算精度和适中计算量的优点，目前使用较为广泛：

$$\boldsymbol{r}(t+\Delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\boldsymbol{v}(t)\Delta t+\frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 \tag{4}$$

$$\boldsymbol{v}(t+\Delta t)=\boldsymbol{v}(t)+\frac{F(t)+F(t+\Delta t)}{2m}\Delta t \tag{5}$$

3) Leap Frog 算法：也称蛙跳算法，是在 Verlet 算法基础上的改进，可以提高计算的准确性和稳定性，缺点是速率和位置信息的不同步。表达式如下：

$$\boldsymbol{r}(t+\Delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\boldsymbol{v}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \tag{6}$$

$$\boldsymbol{v}(t+\Delta t)=\boldsymbol{v}(t)+\frac{F(t)+F(t+\Delta t)}{2}\Delta t \tag{7}$$

4) Beeman 算法[16]：该算法运用了更精确的表达式来计算坐标和速率，动能项可以直接由速率计算得到，能更好的保持能量守恒，但同时由于表达式过于复杂导致计算工作量较大，影响了实际中的应用。

5) Gear 算法[17]：基本要点是根据 Taylor 展开式计算力，求得位置和速率。

1.3　势函数

势函数反映体系内部粒子间的相互作用，也称为力场，是决定模拟计算结果准确性的关键。势函数的形式多种多样，在实际计算过程中，一个体系的势函数存在与否决定了该系统能否采用分子动力学模拟，因此势函数的开发和正确使用一直是工作重点。

1.3.1　双体势　　双体势是分子动力学初期发展起来的，它仅考虑 2 个原子间的相互作用。不同的对势在特定的问题领域中有各自的适用性，常用的对势有[18–22]：

1) Lennard-Jones(LJ)势最初为描述惰性气体分子相互作用力而建立，可用来描述一般流体以及金属单质的作用力

$$V(r)=4\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \tag{8}$$

其中：σ 为长度参数；r 为原子间距。

2) 当以指数形式描述原子间排斥力时，则称为 Buckingham 势。如果结合长程 Coulomb 力，可较好的描述 SiO_2，在硅酸盐体系玻璃中应用较多

$$V(r)=\frac{Z_iZ_j\mathrm{e}^2}{r}+A_{ij}\mathrm{e}^{-B_{ij}r}-\frac{C_{ij}}{r^6} \tag{9}$$

式中：Z 为原子电荷；r 为原子间距；其余未知量为待确定的式参数。

3) 修正的 Born-Mayer-Huggins(BMH) 势于 1976 年应用于模拟石英网络结构，其表达式为

$$V(r)=\frac{Z_iZ_je^2}{r}erfc\left(\frac{r}{\beta}\right)+A_{ij}\mathrm{e}^{-\frac{r}{\rho}} \tag{10}$$

其中：r 为原子间距；Z 为原子电荷；$erfc$ 为修正函数；其余未知量为式参数。

4) Morse 势可以用来描述部分金属或离子晶体，也被用来构造多体势的对势部分

$$V(r)=A[\mathrm{e}^{-2\alpha(r-r_0)}-2\mathrm{e}^{-\alpha(r-r_0)}] \tag{11}$$

其中：r_0 为键长；α为无量纲力常数。该式描述了二氧化硅四配位和五配位晶型。

5) Johnson 势多用于描述金属原子间的作用力

$$V(r)=-A_n(r-B_n)^3+C_nr-D_n \tag{12}$$

除原子间距 r 外，其余未知量均为式参数。

1.3.2　多体势　　由于双体势模型只简单考虑了体系中的两两相互作用，它的固有缺陷使其无法准确描述材料的弹性性质，不能满足科研工作的需求。这时，更为复杂、实用，描述多粒子体系相互作用的势函数出现了[23–24]。

1) 嵌入原子(EAM)势是根据准原子概念和密度泛函理论得出的，很适合处理金属中位错、界面等问题，以及描述过渡族金属的各种性质

$$E=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi(r_{ij})+\sum_{i}F(\rho_i) \tag{13}$$

其中：$\phi(r_{ij})$为两体作用势；$F(\rho_i)$为原子嵌入能；ρ_i为 i 处所有其他原子贡献的电子密度。考虑到含共价键体系的电子云非球形对称，在 EAM 的基础上又提出了更为精细、同时计算量也更大的修正型嵌入原子势(MEAM)，其表达式与 EAM 一致，但在电子密度函数中引入了角度因子。

2) Stillinger-Waber(SW)势是考虑角度效应的多体势之一，适合描述共价键结合的氧化物、半导体

$$U(r,\theta)=\frac{1}{2}\left[\sum_{ij}V(r_{ij})+\sum_{ijk}V(r_{ij},r_{ik},\theta_{ijk})\right] \tag{14}$$

式中：第 1 项和第 2 项分别为两体势和三体势。

3) Tersoff 势常用于描述含共价键的体系，适用于第 IV 族如硅、锗及其半导体

$$E=f_{\mathrm{C}}(r_{ij})[f_{\mathrm{R}}(r_{ij})+b_{ij}f_{\mathrm{A}}(r_{ij})] \tag{15}$$

其中：f_{C}为截断函数；f_{R}为冲击势(即排斥势)；f_{A}为吸引势；b_{ij}为低价函数。对于玻璃材料体系，大多是通过对不同组分玻璃的实验值拟合得到势参数，针对不同的模型，研究人员会不时地研发新的系统参数来满足需求[21]。

1.4 系综

系综是指宏观条件保持不变，性质完全相同、各处于不同微观状态且相互独立的大量系统集合，也称为统计系综，平衡状态下的 MD 模拟必须在一定的系综下进行[25–29]。

1) 微正则系综(NVE)：系统的粒子数 N、体积 V 和能量 E 保持不变，是一种孤立、保守的系统。不能准确地获得给定能量相关的初始条件，需要先给出一个合理的初始条件，通过标度系统的速率调整总能量，直至到达所需要的能量值。因此，必须提供足够的时间使系统迭代弛豫达到平衡，保证计算结果的精确度。

2) 正则系综(NVT)：系统的粒子数 N、体积 V 和温度 T 均为固定值，且总动量保持不变。相当于将孤立的等能系统放在一虚拟的恒温热源中，让系统与热源之间达到热平衡状态以保持恒定温度，通过标度粒子速率来固定系统的动能。

3) 等温等压系综(NPT)：即系统的粒子数 N、压力 P 和温度 T 都保持不变。由于压强 P 与体积共轭，系统的压力值可以通过标度体积来获得，如利用活塞运动引起系统的体积均匀的膨胀或收缩。

除了上面介绍的 3 种常用于玻璃模型中的系综，还有等压等焓系综(NPH)、巨正则系综(μVT)等。系综有多种控温技术，如直接速率标度、Berendsen 热浴、Gaussian 热浴、Nose-Hoover 热浴，和多种控压技术，如 Berendsen 方法、Anderson 方法、Parrinello-Rahman 方法。实际应用中要根据具体的模拟系统来选择适当的系综，对玻璃体系往往要复合使用 2 种及以上的系综。

2 利用分子动力学模拟玻璃结构

材料的微观结构与宏观性能存在密切关联，可以通过有目的性的改变微观结构进而调控特定的宏观性能。但对于非晶态固体，其结构究竟如何影响性能，二者存在着什么样的具体规律还尚未得到清楚认知[30]。因此，结合数学物理的方法，通过运用计算机进行模拟和预测，并最终揭示玻璃体系中结构特征，以及结构和性能之间蕴含的物理规律。

2.1 径向分布函数、键长和配位数

径向分布函数(RDF)是指定的原点原子周围一定空间内出现其他原子的概率，可以反映玻璃材料中无规则网络结构的无序化程度。

图 2 为钡铝氟氧化物玻璃体系中不同键的径向分布函数图[31]。径向分布图中是否有第一峰及其位置可以说明原点原子与其他原子间的近程结构关系。计算公式如下：

$$g(r)=\frac{1}{4\pi r^2\rho \mathrm{d}r}\frac{\sum_{t=1}^{T}\sum_{j=1}^{N}\Delta N(r\rightarrow r+\mathrm{d}r)}{N\times T} \tag{16}$$

其中：ρ 为原子密度；ΔN 为半径 $r\rightarrow r+\mathrm{d}r$ 球壳内含有的原子数；N 为模拟胞中的总粒子数；T 为总时间步数。

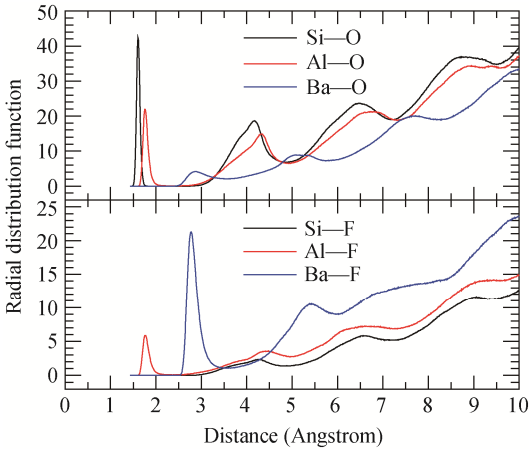


图 2 SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 玻璃中 Si—O、Al—O、Ba—O、Si—F、Al—F 和 Ba—F 键的径向分布函数图[31]

Fig. 2 Radial distribution function (RDF) of Si—O, Al—O, Ba—O, Si—F, Al—F, and Ba—F in a SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 glass[31]

键长是指 2 个成键原子的平均核间距离，可通过径向分布曲线的第 1 峰的峰位值确定，其值大小反映出 2 种原子间成键的可能性，若值小于 40 nm，则说明 2 种原子成键。分析键长的变化主要是为了了解玻璃网络短程结构的变化，包括四面体和桥氧的改变。

配位数(CN)是指与中心原子连接的某特定原子的数目，径向分布图第一峰的积分面积为原点原子的第一近邻配位数，计算公式如下：

$$CN=\int_0^{r_0}\rho g(r)4\pi r^2\mathrm{d}r \tag{17}$$

其中：r_0 为截断半径，取自径向分布曲线第 1 峰最低处。

2.2　键角

键角为 2 个化学键之间的夹角，可以通过键角分布函数(BAD)计算：

$$a_{ijk}(\theta)=\frac{1}{N_a}\sum_{l=1}^{N_a}\delta(\theta-(\theta_{ijk})_l) \tag{18}$$

其中：N_a 为由 *i*–*j*–*k* 原子构成角的总量；θ_{ijk} 为 *i*–*j*–*k* 原子所构成角的角度。

图 3 为钡铝氟氧化物玻璃体系中的键角分布情况，峰值强度与该种连接方式的数目成正比[31]。分析以阳离子为中心的键角分布可以展示玻璃四面体的几何规则性，如当 O—Si—O 键角接近 109°时，说明[SiO_4]以正四面体的形状分布在玻璃中。分析以阴离子为中心的键角分布则可以展示玻璃形成多面体间的连接情况，如[SiO_4]四面体通过共用顶点相互连接，Si—O—Si 键角一般为 145°。

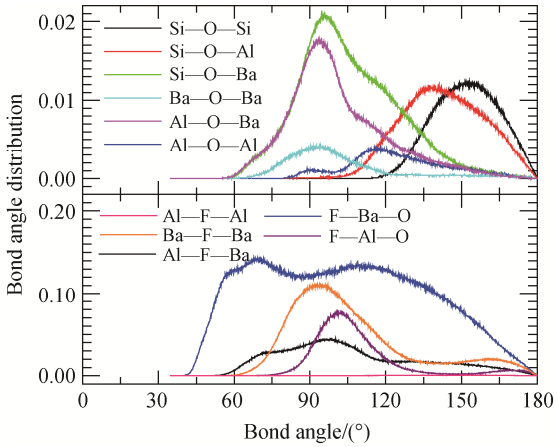


图 3　SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 玻璃中的键角分布[31]

Fig. 3　Bond angle distribution (BAD) in a SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 glass[31]

2.3　Q_n 和桥氧

Q_n 是指构成玻璃网络结构单元，也就是玻璃形成体与成键的氧原子构成的多面体。多面体在较大尺度上无规则排列形成聚合单元，根据熔体的结构–聚合物理论可知，熔体的网络结构是由不同的聚合物连接组成。由于无定形材料长程无序(大于 100 nm)，因此 40~100 nm 范围内的中程结构对于理解玻璃来说是不可或缺的。Q_n 的分布对玻璃网络的连接程度有重要影响，*n* 代表了和多面体相连的桥氧数目。氧原子同时连接 2 个网络形成体原子称为桥氧，若只连接一个网络形成体则称之为非桥氧。当网络中桥氧数目越多，网络结构聚合度越高，网络致密，熔体的宏观黏度也就越大。图 4 说明在低钠成分的[BO_3]多面体中，Q_3 是主要的网络结构单元[32]。平均桥氧的数量可根据下列计算公式得出：

$$\overline{Q_n}=\sum_{n=0}^{4}x_n n \tag{19}$$

其中：x_n 表示此种 Q_n 所占含量。

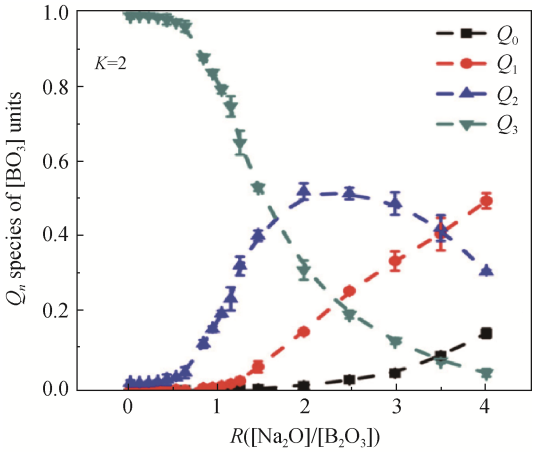


图 4　Na_2O–B_2O_3–SiO_2 玻璃中[BO_3]多面体单元的 Q_n 分布与 *R* 值的关系[32]

Fig. 4　Q_n species distribution as a function of *R* values for [BO_3] units in Na_2O–B_2O_3–SiO_2 glasses[32]

2.4　环尺寸分布

玻璃网络结构是由网络形成体多面体组成的，环尺寸分布是研究玻璃中程结构的一个重要方法[33]。环指的是是网络形成体及桥氧连接形成的一个最小闭合链状结构，其尺寸则是该环中所含网络形成体的数量，环尺寸分布情况可以反映出网络的连通性。Yuan 等[34]提供了一种能高效计算原始环尺寸分布的算法代码；通过环尺寸分布计算网络中离子迁移通道的尺寸，可以解释碱金属离子在不同 Si/Al 比组分中的扩散行为(图 5)[35]。

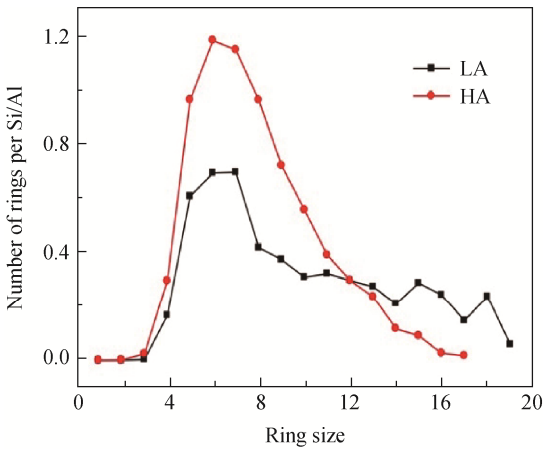


图 5 $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ 玻璃体系的环尺寸分布情况[35]

Fig. 5 Ring size distribution of $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ system[35]

3 基于分子动力学模拟结构计算玻璃性能

3.1 熔体/玻璃转变温度

对高温熔体的研究主要集中在相关的黏度、流动性等性质上，这些重要的物理性质实际是玻璃熔体内部结构位移、混合和析离等的反映。受限于高温测试手段，实验中的测试结果一般为材料结构和性能的整体平均值；而利用 MD 模拟，可以观察到许多实际条件下不能获得的特定原子以及原子团的运动状态等微观细节。

如果熔体的冷却速率较快，质点来不及形成晶体的有序排列，则会发生玻璃化转变形成玻璃。对于无定型物质，玻璃化转变是指玻璃态和高弹态之间的转变。理论上只要熔体降温速率足够快，元素周期表中几乎所有元素都可能形成玻璃[36]。当模拟实际的熔融–冷却过程时，在玻璃化转变温度范围内，热焓、热导率、力学性能等会出现连续反常变化，据此可以确定转变温度 T_g[37]。熔体的冷却速率也会对 T_g 产生很大影响，根据 Vollmayr 等的研究工作，可以用 Vogel–Fulcher 公式来计算冷却速率γ对 T_g 的影响[38]：

$$T_g(\gamma)=T_0-\frac{B}{\ln(\gamma A)} \tag{20}$$

Deng 等用分子动力学研究了冷却速率对钠硼硅酸盐玻璃 T_g 的影响[39]。通常分子动力学模拟条件下的冷却速率比较高(约 10^{12} K/s)，得到的 T_g 也比实验值高很多。如在 10^{15} K/s 的冷却速率下，T_g 为 3 000 K 左右。随着冷却速率的降低，T_g 也随之降低(见图 6a)，当冷却速率在 10^{10} K/s 时，T_g 下降到 1 250 K 左右。当利用 Vogel-Fulcher 公式[式(20)]来推算实验条件下的冷却速率下的 T_g，得到的结果和实验值的有比较好的吻合(差别只在 150 K 左右)[39]。

Lusvard 等提出基于分子动力学模拟的一个定量结构–性质关系的参数 F_{net} 来描述网络整体强度对玻璃化温度的影响[15, 40]：

$$F_{net}=\frac{1}{N}\left[\sum_{i}^{cations}\sum_{j}^{anions} n_i\cdot CN_{ij}\cdot BE_{ij}\cdot m_{ij}\right] \tag{21}$$

其中：N 为模拟体系的粒子数；n_i 为第 i 种粒子的数目；CN_{ij} 为 i–j 原子对的平均配位数；BE_{ij} 为原子对在气相种测量的键焓；m_{ij} 为与连接多面体有关的因子。

图 6b 为几个磷硅酸盐生物玻璃的 T_g 和 F_{net} 有比较好的相关性[40]。

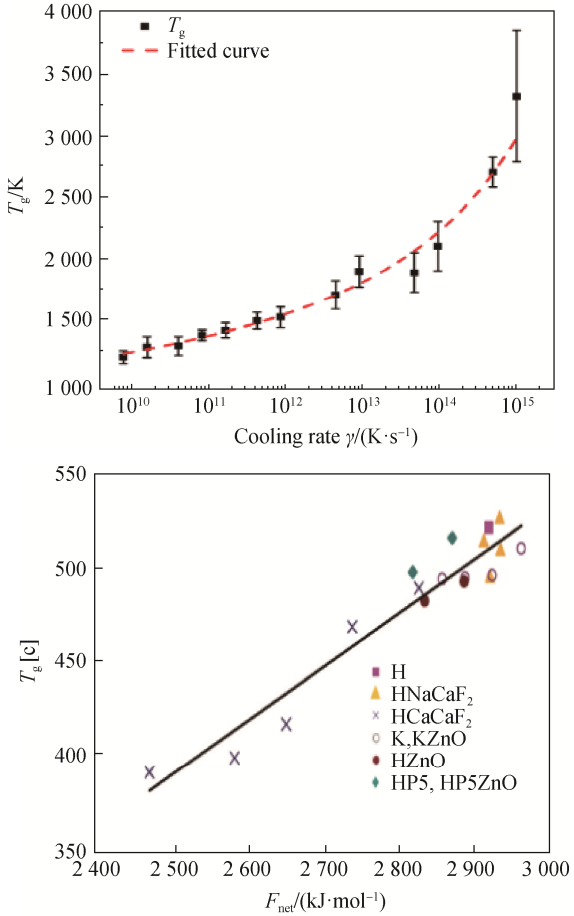


图 6 (a) 硼硅酸盐玻璃化转变温度和冷却速率的关系[39] (b) 磷硅酸盐玻璃中 F_{net} 参数与玻璃化转变温度的关系[40]

Fig. 6 (a) Cooling rate effect on glass transition temperature (T_g)of sodium borosilicate glasses from MD simulations[39]. (b) Correlation between the F_{net} descriptor and glass transition temperature in phospho-silicate glasses [40]

3.2 分相

玻璃分相是在冷却过程中或一定温度热处理下

组分发生偏聚导致的不混溶现象。从结晶化学角度，是由于网络修饰体和网络形成体对阴离子(如O^{2-})争夺配位引起的，阳离子势的大小对分相有决定作用，生成的形态有孤立滴状结构和连通结构两种[41–42]。分相行为导致元素不均匀分布，增加了其中一相或两相形核的几率，是一种常用的诱导玻璃结晶的方法[43]。分相对玻璃析晶的影响可以总结为以下 3 点：1) 提供了更多的成核界面；2) 分相区域中有高的离子迁移率促进均匀成核；3) 成核剂富集于一相促进非均匀成核。由于玻璃的晶化一般先发生在分相区域，因此了解玻璃分相对于制备可控析晶的微晶玻璃具有重要意义，MD 模拟已被用于钠/钾硅酸盐玻璃、氟铝硅酸盐玻璃、磷硅酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃等体系中研究冷却速率、组分差异、阳离子掺杂等对玻璃分相行为以及结构造成的不同影响，取得了一系列比较可靠的成果[32, 44–46]。

3.3　析晶

玻璃是过冷的液体，从热力学角度分析其内能较晶体大，因此有自发析晶的倾向；但在动力学上由于熔体在冷却过程中黏度急剧增大而抑制了析晶行为。玻璃析晶包括晶核形成和晶体生长，二者与温度紧密相关。若析晶以不受控的方式呈现，则玻璃失透，因此常将熔融淬火的玻璃经有目的地热处理后来获得理想的结晶相。一般来说，最佳形核温度在 T_g 附近，晶体生长温度则在 T_c 附近，这两个温度特性可通过差热分析(DTA)或差示扫描量热法(DSC)确定。MD 中液体析晶的动力学和热力学基础可以由经典成核理论提供[47]。

对于简单的一元或二元金属玻璃体系，MD 模拟可以直观描述诸如 Pb、Mg、Zn、Ti、Al 等金属及其合金，经熔融淬火后在热处理条件下各种原子团簇以特定顺序重新排列形成的一个或多个结晶相，以及在此过程中系统体积和能量的突变[48–50]。

但由于无机玻璃组分复杂，直接研究形核及析晶过程的报道还十分少见[51]，其主要原因是：1) 时间因素，无机玻璃的晶化可能在几秒或更长时间内发生，而 MD 模拟只能到皮秒级别；2) 尺寸因素，晶化是一个偶然事件，不一定会在模拟胞中出现；3) 需判断原子簇是否能演化为晶核。近年来，针对 MD 模拟玻璃陶瓷晶化方面存在的限制，美国 Corning 公司和日本旭硝子公司取得了一些有趣的新突破。Mauro 等结合 MC 方法建立隐式玻璃模型(IGM)来计算和预测玻璃陶瓷材料中团簇的生长演变，后续再进行 MD 分析，计算结果与实验结果较为相符[52–53]；Pedone 等基于 MD 模型设计“团簇分析”算法，提取可能形核的原子簇并计算自由能，进一步揭示了玻璃的析晶行为，所得临界核半径及自由能势垒与以往研究相当[54]。

3.4　扩散系数

均方位移是指粒子在一定时间段内位移平方的平均值，其定义式如下：

$$r^2(t)=\frac{1}{N}\left[\sum_{i=1}^{N}|r_i(t)-r_i(0)|^2\right] \tag{22}$$

其中：$r_i(0)$为粒子在零时刻的位移；$r_i(t)$为 t 时刻的位移。均方位移反映各粒子的活跃性，通过均方位移可以分析出粒子在体系中的运动能力。扩散系数 D 与均方位移存在如下关系：

$$\lim_{t\to\infty} r^2(t)=C+6Dt \tag{23}$$

对于构成网络骨架的元素，即使在高温下扩散系数也应该是很小的，按 Nernst–Einstein 方程可以计算玻璃体系中各元素的扩散系数对该材料电导率的贡献[55]。Zhao 等计算了具有不同摩尔比 $R_{Al/Na}$ 的钠铝硅酸盐玻璃在高温下钠离子的扩散系数，探究了碱金属离子扩散能力对 $R_{Al/Na}$ 的依赖性(图 7)[35]。

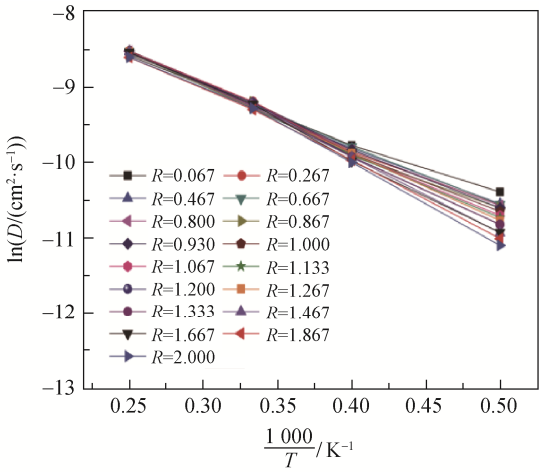


图 7　从 2 000 K 到 4 000 K，$Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ 玻璃体系中钠离子的扩散系数[35]

Fig. 7　Diffusion coefficients of sodium ions in $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ glass system from 2 000 K to 4 000 K[35]

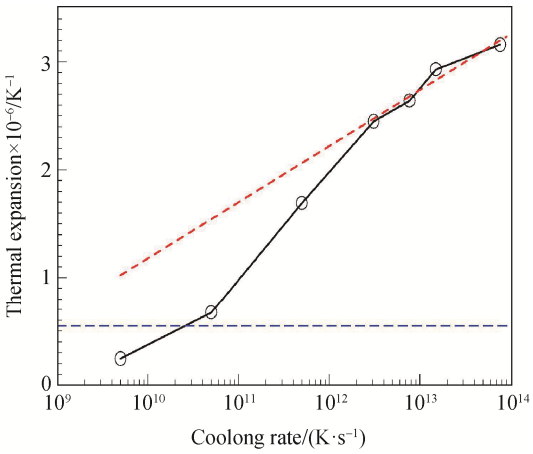
3.5　热膨胀系数

玻璃的化学组成及热历史对玻璃的热膨胀系数有显著的影响。相同组分的淬火玻璃较退火玻璃的热膨胀系数要稍大一些。在微晶玻璃中，通常基质具有较大的热膨胀系数，此时就可以通过选择合适的晶相来调节玻璃总体的热膨胀系数至很小或为零，这对于耐热玻璃或者天文望远镜的玻璃镜头等

有重要意义。由 MD 可以模拟不同冷却速率对热膨胀系数的影响(图 8)，玻璃的网络结构越完整、紧密，热膨胀系数就会越小，耐热稳定性也就也好[56]。在恒定压力下热膨胀系数 P 可以通过离散模拟得到

$$\alpha P=\frac{1}{\rho}\frac{\Delta\rho}{\Delta T} \tag{24}$$

其中：ρ 为玻璃的密度；T 为温度。



Blue dashed line is the experimental value. Red dashed line is a linear extrapolation fit to data in the range above 3×10^{12}

图 8 二氧化硅玻璃中热膨胀系数与冷却速率的关系曲线[56]

Fig. 8 Plot of the thermal expansion coefficient as a function of the glass quench cooling rate in silica glasses[56]

3.6 机械强度/弹性/韧性/脆性

随着工业的不断发展，对玻璃的坚韧、耐磨损、高强度等性能的要求趋于严格，需加速新型工业玻璃的设计开发以满足日益增长的应用需求。玻璃的机械强度可以用耐压、抗折、抗张和抗冲击等指标来表示。硬度常用 Vickers 硬度 H_V 来表征：

$$H_V=\frac{P}{\alpha a^2} \tag{25}$$

式中：α为与形状有关的参数；a 为裂痕对角线长度的一半。通过压痕确定的硬度与抗致密性、有限体积剪切流或二者的结合有关。目前大多研究是通过测试得到硬度值，再找出与描述微观结构参数之间的相关性，如 Du 等[57]进行了大量实验拟合，得到经过修改的 F_{net} 参数与硬度之间的函数关系(图 9)。

MD 方法对玻璃弹性模量模拟的精度较高，弹性模量表征玻璃抵抗弹性形变的能力，可以用 Young's 模量来表示，在玻璃体系中可以用 Voigt 模型和 Reuss 模型来估算弹性模量[58]。弹性模量与键强、网络交联程度及紧密结构有关，反映体系网络结构的刚度[59]。Du 等研究了组分比、冷却速率等一系列参数对包括弹性模量在内的许多机械性能的影响(图 10)[10, 39]。

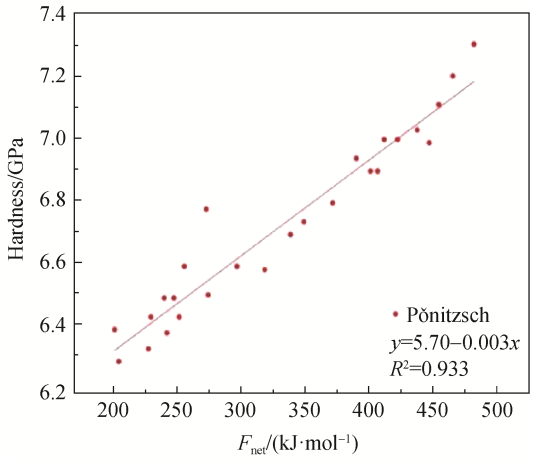


图 9 $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ 体系玻璃中 F_{net} 参数与硬度之间的关系[57]

Fig. 9 Correlation between the F_{net} descriptor and hardness of $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ glass[57]

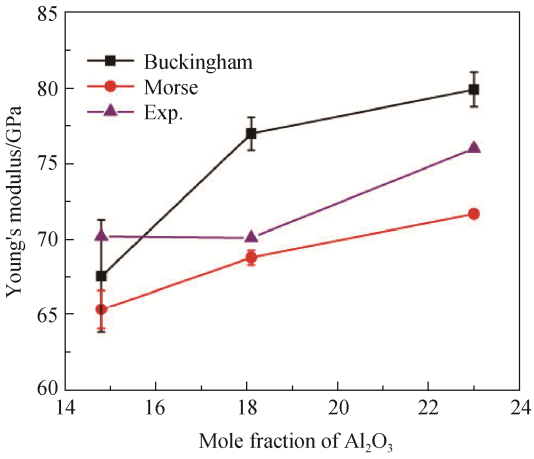


图 10 钠铝硅酸盐玻璃中 Young's 模量与玻璃组分中 Al/Na 比的关系图[10]

Fig. 10 Young's modulus of sodium aluminosilicate glasses with Al/Na ratio from 1.5 to 0.6[10]

在实际应用中，由于玻璃韧性较差，对负荷的松弛速率低，很容易出现脆性破坏，就可能造成人员伤亡或财产损失。玻璃结构键的性质、网络结构紧密程度、玻璃内部的气泡或表面的微裂纹都会对玻璃的韧、脆性产生很大的影响。如在石英玻璃结构加入碱金属或碱土金属离子，应变增加，脆性降低。可以简单地用 Vickers 硬度和断裂韧性的比例来确定玻璃脆性：

$$B=\frac{H}{K_c}=\gamma P^{-\frac{1}{4}}\left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{26}$$

式中：γ是弹性模量和硬度的函数，对于大部分无机玻璃有一个范围。由于无机玻璃结构十分复杂，微

观或宏观的缺陷都会显著的影响玻璃实际应用中的脆性大小，很难直接从基于物理的模拟方法中进行预测，但是提高玻璃的韧性，对于诸如手机屏幕、玻璃盖板等新兴应用来说具有重大意义。计算机模拟玻璃的力学性能与实际测试值存在一定的误差，还有很大的研究空间[60–61]。

4　研究进展

4.1　建立氟氧玻璃不混溶结构模型

对于氟氧微晶玻璃，析出的氟化物纳米晶体颗粒分散在氧化物玻璃基质中，同时具有低声子能量和物理化学性质稳定的优点，其中稀土元素掺杂的氟氧微晶玻璃正逐渐发展成固体激光器、LED 照明器件、光纤放大器、太阳能电池等领域的高效发光材料。Qiao 等[31, 62]以 SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 玻璃体系为切入点，利用分子动力学模拟，建立了氟铝硅酸盐玻璃的不混溶结构模型。

图 11 为 SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 玻璃的 MD 模拟结构的分相界面区域放大图以及实验样品的实测 NMR 结果。由此可见，玻璃中存在大量纳米尺度的氧化物分相区域与氟化物分相区域。在氧化物分相区域，$[SiO_4]$、$[AlO_4]$和/或$[AlO_3F]$四面体通过桥氧相连构成了氧化物基质的网络骨架，可用硅酸盐玻璃的无规则网络模型描述[63]，化学键以共价键为主，形成网络骨架的阳离子配位数只能是 3 或 4，四面体之间只能共顶连接。在氟化物分相区域，存在大量的由 F—Ba(n)结构组成的$[BaF_n]$多面体，还有部分 Al—F—Al 以$[AlF_6]$八面体作为网络形成体存在，可用氟化物的多面体无规则堆积模型来描述[64]，化学键以离子键为主，形成网络骨架的阳离子配位数可达到 8 以上，多面体不仅能共顶连接，还能共棱或共面连接。硅酸盐玻璃相和氟化物相的相界面处存在大量$[Al(O,F)_4]$结构，连接硅酸盐玻璃相的及氟化物玻璃相，起到稳定不混溶相界面的作用。由于析晶后$[AlO_xF_y]$在界面处变得更多，故有可能形成一个高黏度壳状结构来抑制晶体的过度长大[65]。

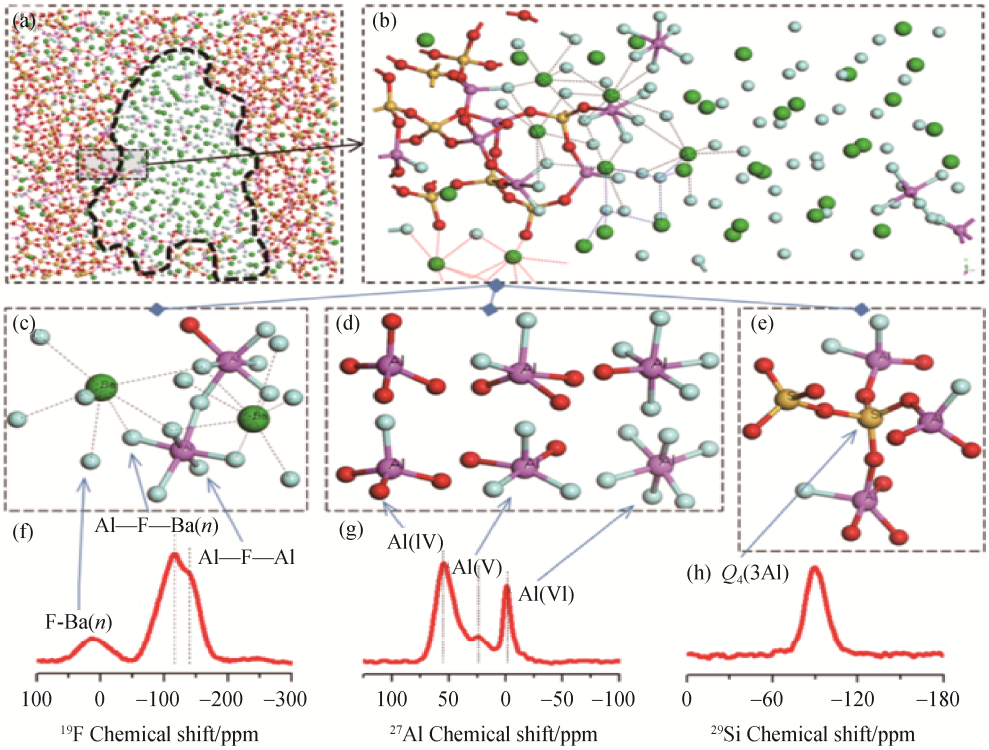


图 11　(a)SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 玻璃玻璃的分子动力学模拟结构以及(b)氧相–氟相界面处的局部放大图。(c–e)分相中的局域结构图与(f–h)对应的 ^{19}F、^{27}Al、^{29}Si MAS-NMR[31]

Fig. 11　Snapshots of MD simulation structure of SiO_2–Al_2O_3–BaF_2 glasses (a), the magnification of the boundary between silicate and fluoride phases (b), coordination structures of local structure (c–e), and ^{19}F, ^{27}Al, and ^{29}Si MAS NMR (f–h)[31]

4.2　设计含有目标晶相的玻璃陶瓷

Qiao 等[31]进一步提出并验证了“模拟分相–预测晶化”的光子功能玻璃陶瓷组成设计与结构优化新方法。由于在氟氧化物玻璃中，氟化物分相的元素组成及团簇，与析出的氟化物晶体存在一定的关联性，因此模拟氟化物分相组成可以帮助预测分相内可能析出的晶体种类，从而可以用于设计含有目标氟化物晶相的玻璃陶瓷。

图 12 为 SiO_2–Al_2O_3–BaF_2/BaO 玻璃体系的分子动力学模拟结果，在纯硅酸盐玻璃(图 12a)中未出现分相，玻璃是均匀的；在氟氧化物玻璃中(图 12 b 和图 12c)则可以观察到富氟相从玻璃基质中分离出来。根据分相微区的组分可预测可能析出的晶体，如图 12f，分相中 Ba^{2+}主要与 8 个 F^-相连，而 F^-与 4 个 Ba^{2+}或 Al^{3+}成键，相似于立方相 BaF_2 的配位情况(图 12i)，因此经过一定热处理后，该分相区域可以通过原子的有序排列形成 BaF_2 立方晶相。氟化物玻璃的玻璃化转变、析晶和熔化温度一般比硅酸盐玻璃要低得多，因此这也是玻璃中最先析出的晶相。类似的，对于图 12e，分相区域内包含了[AlF_6]和[BaF_8]配位多面体，与 $BaAlF_5$ 晶体(图 12h)有相似之处，故经热处理后最先析出的应为 $Ba_mAl_nF_{2m+3n}$ 晶体。此外，纯硅酸盐玻璃的 MD 结果中没有出现分相行为，对应的结晶相最可能是成分为 $xBaO{\cdot}yAl_2O_3{\cdot}zSiO_2$ 的晶相(图 12g)。

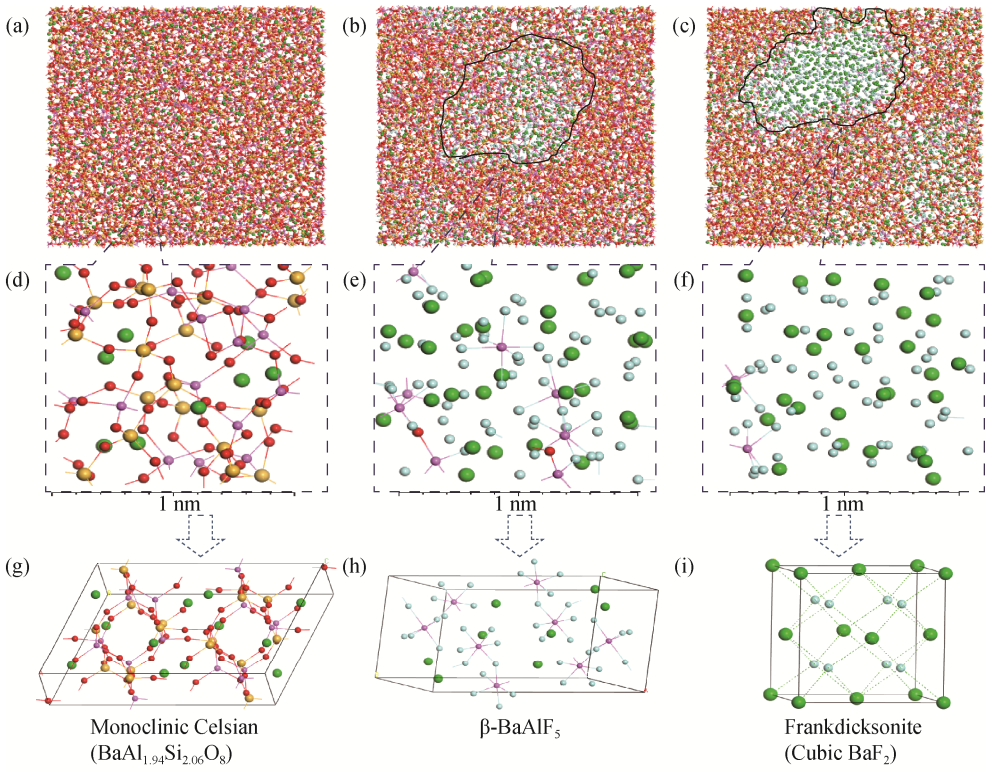


图 12 SiO_2–Al_2O_3–BaF_2/BaO 玻璃的分子动力学模拟结构截图(a–c)及对应的局部放大图(d–f)和可能析出的晶相(g)$BaAl_{1.94}Si_{2.06}O_8$、(h)β-$BaAlF_5$、(i)立方 BaF_2[31]

Fig. 12 Snapshots of MD simulation structure of SiO_2–Al_2O_3–BaF_2/BaO glasses (a–c) and the magnification of local structure (d–f). The local structures (d–f) possibly convert into crystalline phases of monoclinic $BaAl_{1.94}Si_{2.06}O_8$ (g), β-$BaAlF_5$ (h), and cubic BaF_2 (i)[31]

4.3 模拟分相预测组成依赖的析晶相演变

利用 MD 模拟，Qiao 等[66]研究了和组分相关的的氟化物析晶相演变规律。如对于在可可控析晶的 BaF_2、$Ba_{1-x}La_xF_2$ 和 LaF_3 氟铝硅酸盐玻璃体系中，La^{3+}的场强比 Ba^{2+}更大，更倾向于与 F^-成键，当增大组分的 La/Ba 比例时，氟相中 Ba^{2+}不断被 La^{3+}取代直至消失，析出的晶体种类也就随之改变(图 13)。其中，含有稀土掺杂 Ba_2LaF_7 纳米晶的氟氧玻璃已经被证明是一种发射随机激光的优良介质，这是由于 Ba_2LaF_7 纳米晶体可提供足够的增益和相干的光反馈，能产生并维持随机激光发射，Xu 等[67]研究表明：通过离子束刻蚀法制作脊波导后可以获得稳定的单模发射(图 14)。Er 离子 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级之间的能隙较小，可通过吸收湮灭声子实现有效的粒子数反转，同时消除非辐射跃迁产生的多余热量，达到“自冷却”效果。$^2H_{11/2}$ 态粒子数的增加导致了高温下 $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$(即发射峰约为 523 nm)的强辐射跃迁，因此，Er^{3+}掺杂的 Ba_2LaF_7 纳米晶体是高温工作下高性能、紧凑自冷激光器的合适有源介质。此外，由于 Ba_2LaF_7 纳米晶体具有非常低的声子能量，且 Er^{3+}有合适的中间态能级进行有效的反斯托克循环，也有望实现全固态紧凑型制冷机。

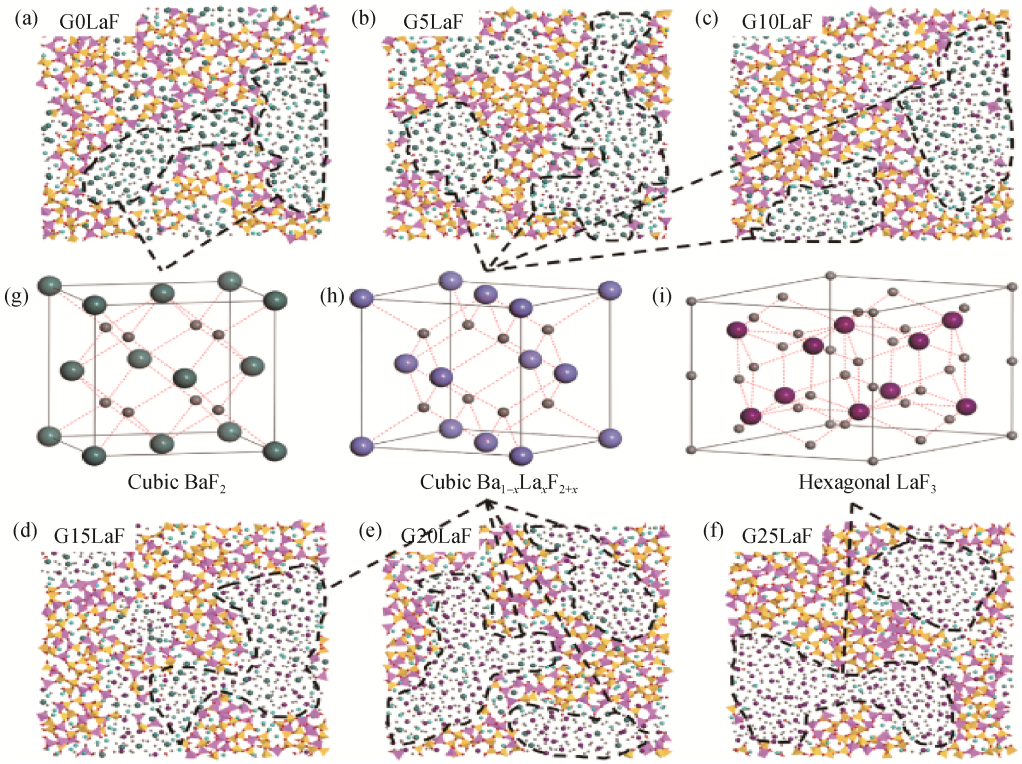
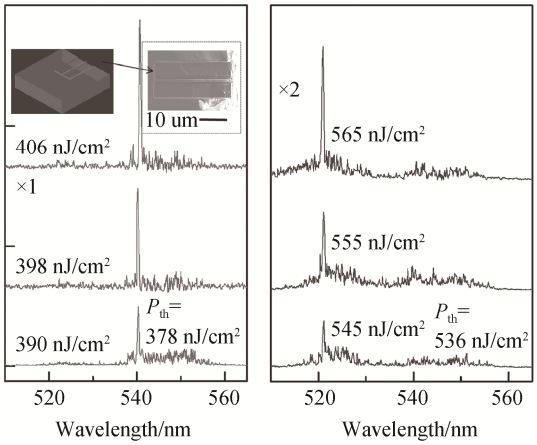


图 13　(a–f)SiO_2–Al_2O_3–BaF_2–LaF_3 体系中 LaF_3 含量依次增加的玻璃模拟截图，(g–i)为对应样品氟化物分相区域内可能形成的晶相[66]

Fig. 13　(a–f) Snapshots of simulated glass samples of SiO_2–Al_2O_3–BaF_2–LaF_3 system with increasing content of LaF_3, (g–i) corresponding crystalline phases that can potentially form[66]



(a) 200 K　　(b) 473 K

图 14　在温度为 200 K 和 473 K 下氟氧化物玻璃陶瓷薄膜制成的光波导器件的激光光谱[67]

Fig. 14　Lasing spectra of optical waveguides fabricated by the oxyfluoride glass–ceramic films operating at temperature 200 and 473 K[67]

4.4　模拟分相预测析晶相的晶型转变

MD 模拟还能够用于研究氟氧玻璃陶瓷中同一种氟化物析晶相的晶型转变。如对于含有α-/β-$NaLaF_4$ 纳米晶的氟铝硅酸盐玻璃体系，Qiao 等研究了 Al/Si 比对玻璃结构的影响，以及元素选择性富集和竞争性析晶的微观机制[68]。如图 15a~图 15e，随着组分中 Al_2O_3 减少，玻璃网络中[AlO_4]四面体数量下降使得电荷补偿体(Na^+)富集于氟相，在样品中分别观察到 La—F、Na—F—La 和 Na—F 团簇结构(图 15f~图 15g)，可认为是析出 LaF_3、$NaLaF_4$ 和 NaF 晶体的结构基础(图 15k~图 15n)。该 MD 模拟结果可进一步用于设计制备含有 β-$NaLnF_4$ (Ln=La—Lu)的氟氧玻璃陶瓷[69]，如图 16，当析出的晶相由 $NaLaF_4$ 变为 $NaLuF_4$ 时，由于镧系元素收缩效应，衍射峰逐渐向大角度偏移。在不添加 Al^{3+}的情况下，也可获得含有 β-$NaLnF_4$ 晶体的玻璃陶瓷，然而由于 Na^+的大量富集，NaF 等杂质相也会从玻璃中析出。相反，降低 Na^+含量和提高 Al/Si 比值将诱导玻璃中纯立方相 α-$NaLnF_4$ (Ln = Eu-Lu)的析出。将该类玻璃陶瓷用作非相干 LED 激发上转换装置的发光介质，可扩展玻璃陶瓷在光电领域的实际应用[70]。Chen 等[71–72]则通过调控玻璃组分实现了析晶相α-/β-$NaLuF_4$ 变化以及改变热处理温度得到α-/β-$NaYbF_4$ 晶相的可逆转变，并探讨了在固体照明以及防伪领域的应用。

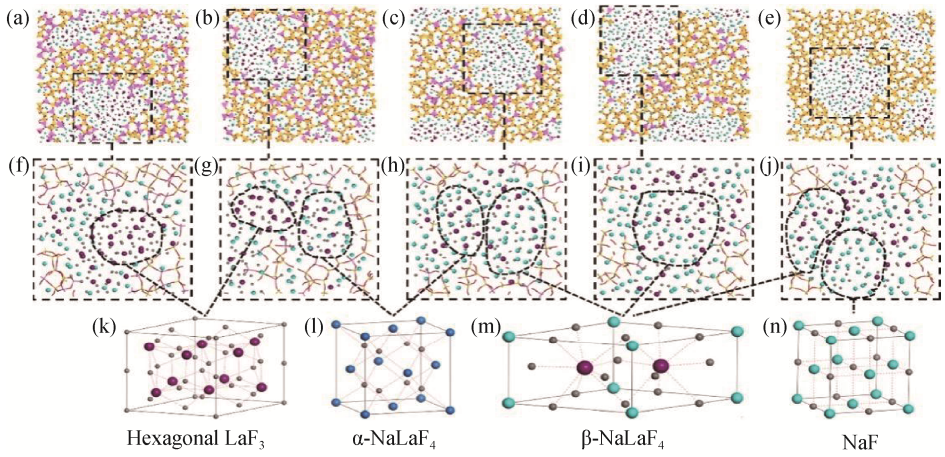


图 15 组分 Al_2O_3 浓度依次降低，样品最终状态截图(a–e)、氟化物分相局部放大图(f–j)和可能析出的晶相(k–n)[68]

Fig. 15 (a–e) Snapshots from the final configuration of glass with decreasing content of Al_2O_3. (f–j) Magnifications for the separated fluoride phase and (k–n) possible crystalline phases can precipitate from the corresponding fluoride phase[68]

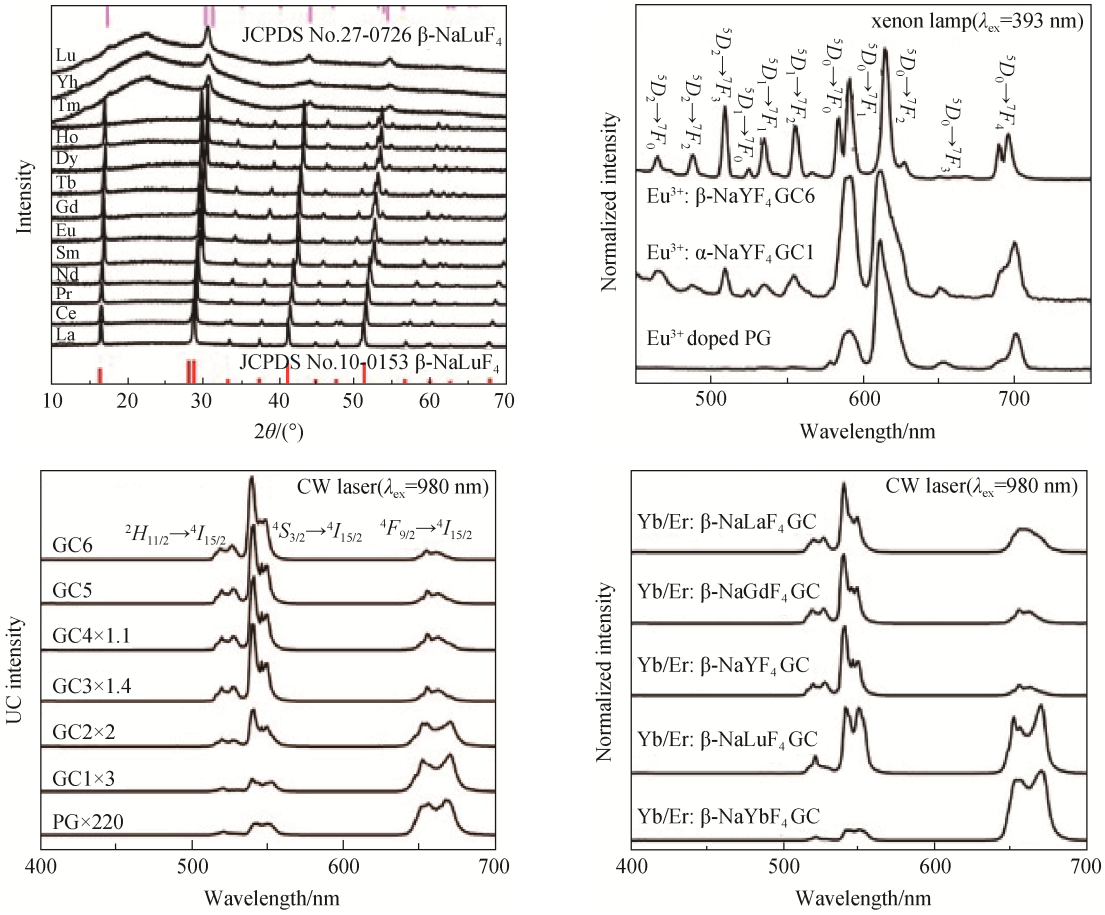


图 16 (a)晶相为β-$NaLnF_4$(Ln=La–Lu)氟氧微晶玻璃的 XRD 图，(b)Eu^{3+}的光致发光谱，(c–d)980 nm 半导体激光器激发下 Yb/Er 共掺微晶玻璃的上转换发光光谱[69]

Fig. 16 (a) XRD patterns of β-$NaLnF_4$ (Ln=La–Lu) embedded oxyfluoride GCs, (b) photoluminescence (PL) spectra of Eu^{3+}, (c–d) upconversion (UC) spectra of Yb/Er co-doped GCs upon the excitation of 980 nm CW laser[69]

借助理论计算和模拟可更好地了解氟氧化物玻璃的结构和稀土离子周围的局部环境，Dong 等[73]将掺 Yb/Er 的玻璃陶瓷作为光纤纤芯并制备单模激光器，揭示纤芯氟氧化物玻璃相分离区域中的原子结构与光纤激光器的光学性能之间的关系(图 17)。演示了一种熔芯光纤拉制(Melt in Tube)方法，该法可以轻松地用 Er^{3+}/Yb^{3+}共掺氟氧玻璃纤芯制备单模光纤激光器，并实现可控制氟化物的结晶。在精心设计的

热处理工艺下，KYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}纳米晶能均匀地分布在纤芯中，大小约 14.2~26.8 nm。由于活性离子 Er^{3+} 和 Yb^{3+}会优先进入到低声子能的 KYF_4 晶格中，经 480 ℃热处理后的玻璃陶瓷增益光纤可实现光信噪比为 65 dB、斜率效率为 11.8%的激光输出。通过采用线性短腔结构，制备了一种线宽为 7.4 kHz、相对强度噪声(RIN)为–148.8 dB Hz^{-1} 的单模激光器，该激光器在高分辨率传感和相干激光雷达系统中有潜在的应用前景。此外，这种光纤拉制方法为氟氧玻璃陶瓷的光纤化和器件化提供了一种实用的新方法。

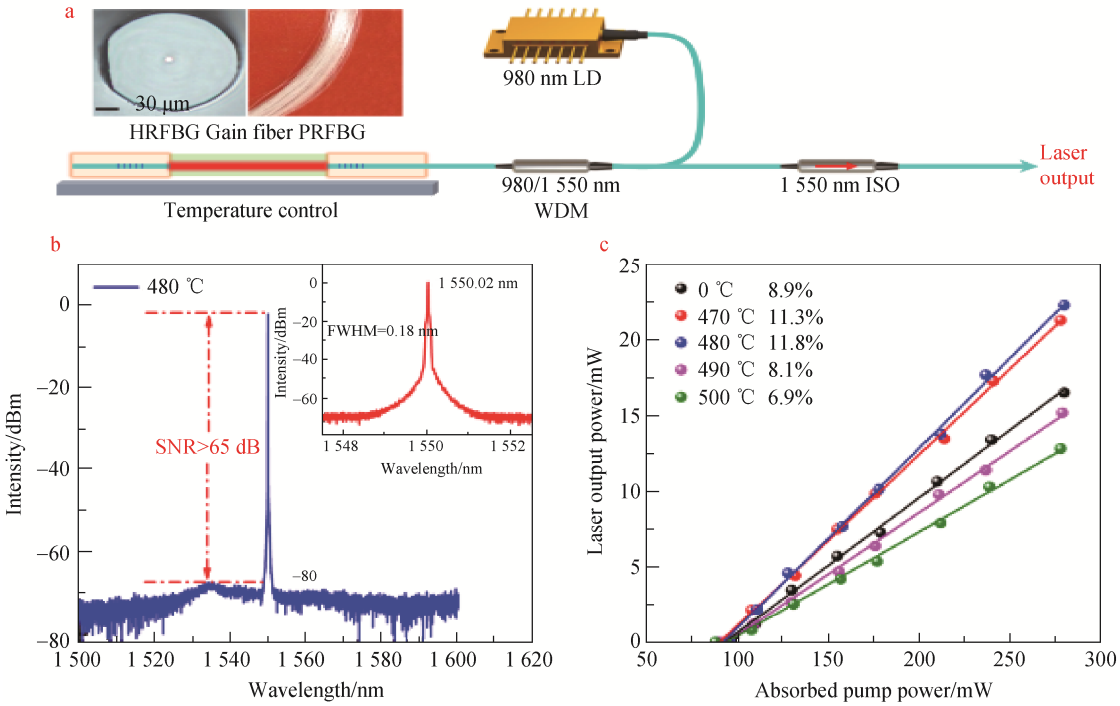


图 17　氟氧化物玻璃陶瓷光纤的激光性能。(a)用于光纤激光测量的光学装置和光纤及其横截面的照片。LD：激光二极管；HRFBG：高反射布拉格光栅；PRFBG：部分反射布拉格光栅；WDM：波分复用器；ISO：隔离器。(b)光纤激光器的光谱，(c)激光器输出功率与吸收泵浦功率的函数关系[73]

Fig. 17　Laser properties of the oxyfluoride GC fibers. (a) Optical setup for the fiber laser measurement and the photographs of the fiber and its cross section. LD: laser diode; HRFBG: high-reflection fiber Bragg grating; PRFBG: partial-reflection fiber Bragg grating; WDM: wavelength division multiplexer; ISO: isolator. (b) Optical spectrum of the GC fiber laser, (c) laser output power as a function of absorbed pump power[73]

4.5　研究稀土离子局域配位环境，优化玻璃陶瓷发光性能

Qiao 等[74]进一步研究了具有 MF_2(M=Ca、Sr 和 Ba)可控析晶特性的氟铝硅酸盐玻璃体系(图 18)，Ca^{2+}半径小场强大，氟化物分相区域较小，呈液滴状均匀的分散在氧化物玻璃基质中，Ca^{2+}场强足够与 Al^{3+}竞争 O^{2-}和 F^-的配位，从而打破铝硅酸盐网络的完整性，导致形成了更多的非桥氧和松散的网络结构。由于稀土离子的发光效率依赖于低声子能量的晶体场环境，而碱土元素以及稀土离子偏好与 F^-配位而聚集在氟化物分相中，热处理过程后形成声子能较低的氟化物晶相，进而促进了稀土离子的发光(图 19)[75]。Qiu 等[76]结合实验与理论研究表明，氟化物纳米晶体的析出与熔融玻璃中的富氟相紧密相关，上转换发光增强可归因于稀土离子周围结构更加有序，而不是其在氟化物晶体中的富集。若稀土离子在富氟分相区域中不断富集形成离子簇，则可能增加了非辐射跃迁的几率导致荧光寿命的猝灭。

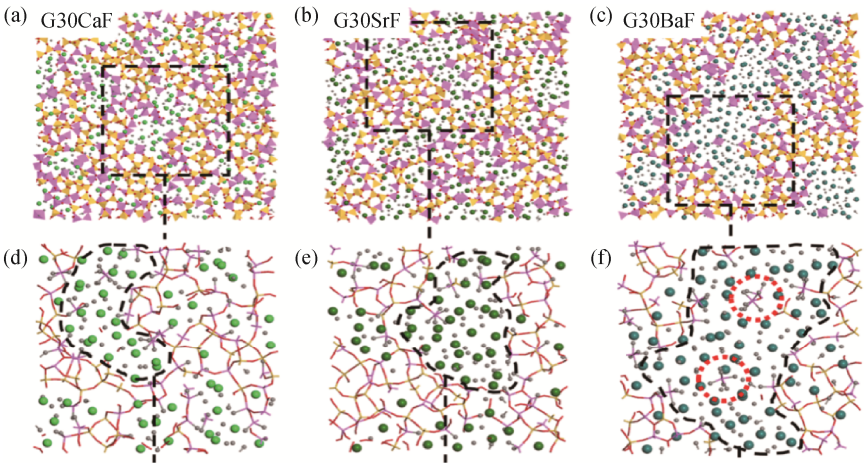
此外，在掺 Ba^{2+}的玻璃体系中由于离子半径大场强小，氟化物分相面积更大，光学碱度更低且局域环境更为有序，因此在掺 Ba^{2+}玻璃陶瓷中 Eu^{2+}的发光表现为掺 Ca 体系的 10 倍[74]。这一结果使对类似氟氧玻璃陶瓷中稀土上转换发光增强现象有了新的认识。

4.6　模拟铝硅酸盐玻璃结构，降低玻璃脆性，提高玻璃机械强度

化学钢化是将玻璃置于高温熔盐中表面阳离子相互交换后产生一定的压应力，能够抵消部分外力作用从而提高承载能力，是一项在工业上广泛应用的玻璃强化技术。产生压应力的大小取决于线膨胀

系数，即每单位离子交换的线性应变量，Mauro 等通过原子模型来研究线性网络膨胀系数与交换的碱金属离子浓度间存在的关系，计算得到的离子交换玻璃的线膨胀系数如图 20 所示[77–78]。结果表明：与熔融的钾玻璃相比，离子交换玻璃计算所得线膨胀系数更低，是前者的 23%~55%，与实验观察一致，离子交换玻璃显示出的结构特征不同于相同组份的熔融玻璃。这种基于 MD 模拟 Na^+、K^+等离子在无机玻璃中的扩散迁移行为，为发展高强度玻璃提供了一种理论方法。

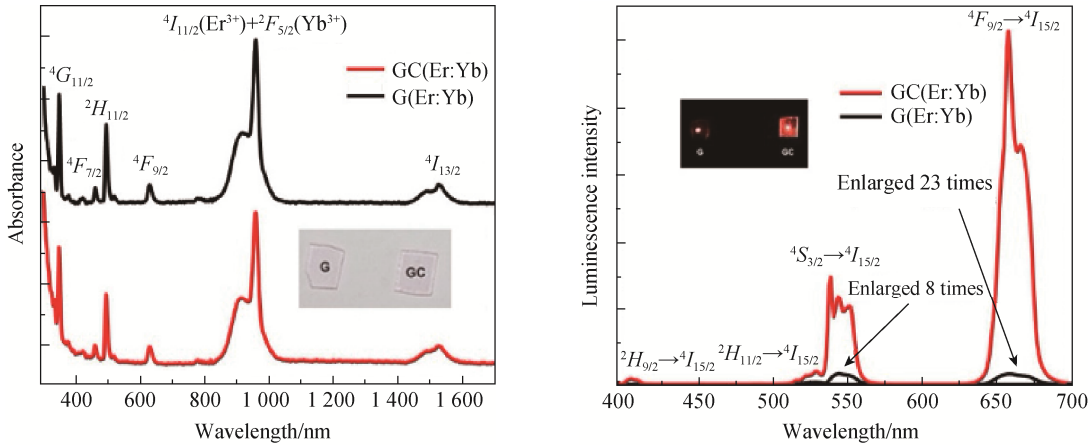
通过 MD 模拟来计算玻璃体系的弹性模量，需要生成玻璃结构，进行应力与应变分析，并根据在线弹性状态下的曲线斜率来计算，通常耗费数小时至数天的时间。而根据实测数据所建立的传统经验模型推断出新组分性能预测值的能力有限，这时结合分子动力学模拟可以推测出可靠的新数据从而扩展经验模型的适用性。Mauro 等[3]采用基于实验的设计方法，从感兴趣的成分中选择了 250 个玻璃组合，用 MD 计算其 Young's 模量并创建一个弹性模量数据库，在此基础上，采用类似于液相线温度的方法建立了一个神经网络模型。作为验证，选择一个子集并在其中添加 1 组测量数据，如图 21 所示，由 MD 和神经网络模型预测的弹性模量与实测值吻合较好。建模方法表明：一个基于物理的模型(分子动力学)与一个经验模型(神经网络)的组合可以精确的预测弹性模量。



Color indications: yellow: Si, pink: Al, bright green: Ca, green: Sr, blue green: Ba, grey: F, red: O.

图 18 SiO_2–Al_2O_3–MF_2(M=Ca、Sr 和 Ba)体系玻璃的模拟样品可视化图片(a–c)以及氟化物分相区域的局部放大图(d–f)[74]

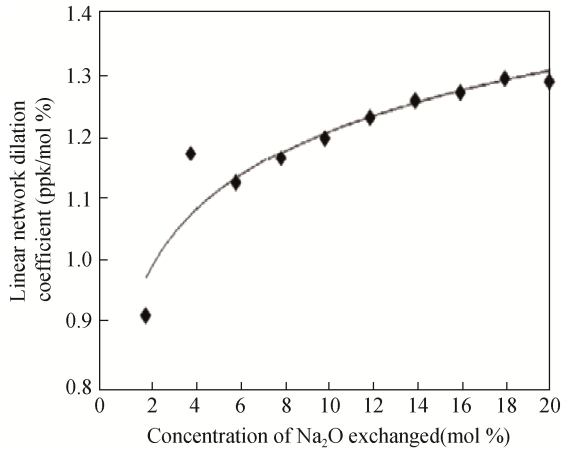
Fig. 18 (a–c) Snapshots from the configuration of SiO_2–Al_2O_3–MF_2 (M=Ca、Sr and Ba) system glass, (d–f) the magnifications for the separated fluoride phase from the corresponding samples[74]



Inset optical photographs in (a) and (b) show the transparency and the UC emissions of glass and GC samples, respectively.

图 19 980 nm 激光器 30 mW 下，掺 Er/Yb 的氟氧玻璃和玻璃陶瓷的(a)吸收光谱和(b)上转换发射光谱[75]

Fig. 19 (a) Absorbance spectra and (b) UC luminescence spectra of oxyfluoride glass(Er:Yb) and glass ceramic(Er:Yb) at 30 mW of 980 nm LDs[75]



Solid line represents a logarithmic fit to the calculated data points.

图 20　$20Na_2O–20Al_2O_3–60SiO_2$(摩尔分数)的线性网络膨胀系数与 Na_2O 浓度的关系[78]

Fig. 20　Linear network dilation coefficient of $20Na_2O–20Al_2O_3–60SiO_2$ (mol fraction) as a function of concentration of Na_2O exchanged[78]

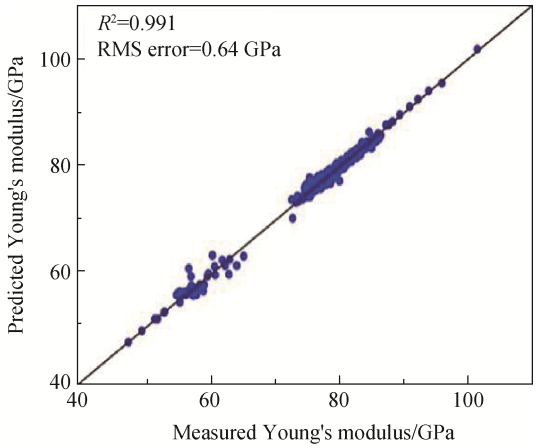
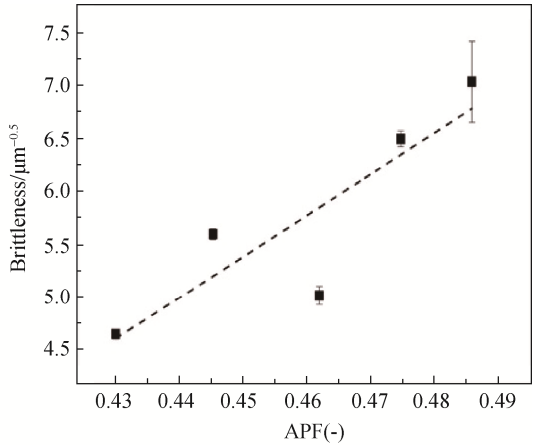


图 21　氧化物玻璃 Young's 模量的组分依赖关系[3]

Fig. 21　Composition dependence of Young's modulus of oxide glasses[3]

Du 等[79]研究表明：玻璃在压力下致密化的能力主要取决于原子堆积因子，致密度越高脆性也越大。由于玻璃网络中的空隙被修饰体阳离子占据，因此具有更高原子堆积因子的致密玻璃(如钠铝硅酸盐)倾向于通过等容剪切流动机制变形，脆性也随之增加(图 22)。由于玻璃的自由体积减小，剪切流动成为适应压痕诱导应力的主要方式，使致密化变得更加困难，压痕周围的残余应力增加，从而导致裂纹的形成。此外，对于铝硅酸盐玻璃，非桥氧的存在降低了网络的连接程度导致玻璃的硬度降低。Vinh 等[80]模拟了典型的锂铝硅玻璃在外应力作用下发生塑性变形时结构和力学性能的变化，在拉伸过程中 Li—O 键断裂形成空隙逐渐演变成裂纹，Li 离子的配位由高变低。Kob 等[81]发现断裂行为对系统尺寸的依赖性，研究表明：只有对于具有 75 000 个原子以上的系统，才能获得对断裂行为的可靠描述，即对于二氧化硅，其模拟胞的尺寸约为 10 nm。



Dashed line is a guide to the eye.

图 22　$Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ 体系玻璃脆性随原子堆积因子(APF)的变化[79]

Fig. 22　Correlation between brittleness index and atomic packing factor (APF) of $Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ glasses[79]

Zhao 等[82]模拟研究表明：不同磷含量和 Al/Na 比条件下铝硅酸盐玻璃微观结构的变化，随着磷含量的增加，玻璃网络的拓扑非均匀性增大。与随机模型相比，不同网络形成体之间的相互作用存在明显的倾向性，Al—O—P 和 Si—O—Al 连接的优先级最高，磷的掺入会明显提高 Si—O—Si 连接的优先级，形成富硅区和磷铝富集区，导致了非均匀的玻璃网络聚合度分布。而磷促进 Na 离子部分从富硅区脱出，在磷铝单元附近聚集，与非桥氧形成扩散通道，从而能够促进碱离子在网络中的迁移，如图 23 所示。Zeng 等[83]的实验研究结果发现磷的掺入能够提高 K^+/Na^+离子的互扩散系数增大，降低扩

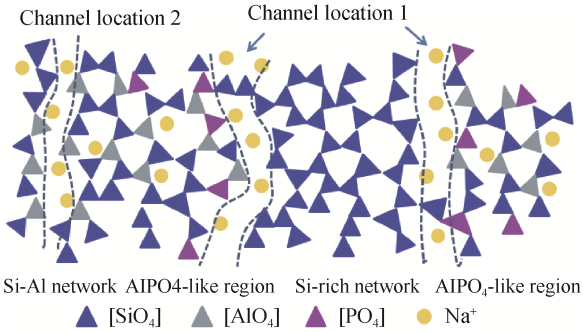


图 23　基于分子动力学模拟统计结果的一种含磷碱铝硅酸玻璃结构模型[82]

Fig. 23　A modified structural model proposed for P2O5–bearing sodium aluminosilicate glasses[82]

散活化能，从而提高了玻璃化学强化后的表面压应力、应力层深度和硬度。借助显微 Raman 技术发现硅酸盐玻璃网络聚合度随着磷的掺入而降低，自由体积增加。实验结果与模拟结果的相互映证，为深入理解化学增强玻璃的组分设计原理、优化玻璃机械性能提供了有效指导。

5 结语

1) 氟氧玻璃陶瓷不混溶结构模型中，氟化物分相普遍存在于氟氧玻璃中，与氟化物玻璃具有相似的结构特征，可用多面体的无规则堆积模型来描述；氧化物基质的网络结构连接更为致密，可用无规则网络结构模型来描述；界面处存在大量[$Al(O,F)_4$]结构用于连接两相起到稳定作用。

2) 模拟氟化物分相组成可以帮助预测分相区域可能析出的晶体种类，据此可以设计含有目标氟化物晶相的玻璃陶瓷，并调控其微观结构，优化其发光性能。即设计析出含有 MF_2 单相纳米晶体的玻璃陶瓷；设计析出 $MF_2/M_2RF_7/RF_3$ 不同晶相的玻璃陶瓷；调控玻璃陶瓷中产生立方→六方 $NaLaF_4$ 晶型转变；调控镧系离子在析出氟化物晶相中的富集，优化玻璃陶瓷光谱学性能。

3) 基于 MD 模拟玻璃结构，可以定量计算玻璃的弹性模量、膨胀系数、离子扩散系数和脆性等性质，据此建立玻璃弹性模量数据库，验证了离子交换浓度与线性压应力的定量关系，阐明了引入 P_2O_5 构建 K^+/Na^+离子互扩通道的微观机制，以及揭示原子堆积密度与玻璃脆性之间的关联调控规律，为降低铝硅酸盐玻璃脆性，提高玻璃机械强度提供了定量化的理论方法。

随着计算机技术不断发展以及研究者对势函数的不断改进，分子动力学模拟在玻璃科学中得到了极大的发展。未来的研究可朝以下方向拓展：

1) 由于模拟系统的原子数比真实玻璃样品小多个数量级，且冷却速率比最快的实验速率仍高许多(6~9)个数量级，某些体系(如磷硅酸盐玻璃)的模拟结果对降温速率存在敏感性[39, 84]，因此探究体系尺寸、升降温速率、弛豫时间等对玻璃网络结构的影响可以提高模拟的精确性。例如对于含稀土的玻璃体系，由于稀土离子在二氧化硅中的溶解度很低，以及稀土离子之间的浓度猝灭效应(距离过近发生能量转移增加了非辐射跃迁而导致发光性能的下降)[7]，必要使用足够大的模拟胞来获得具有统计意义的结果。

2) 借助第一性原理分子动力学和其它方法加快开发其他实用的复杂体系势函数。如 Huang 等和 Walter 等在 BKS 势的基础上使用第一性原理计算作为拟合的参考数据不断改进，并扩宽其多体系适用范围[85–87]。另外，最近 Deng 和 Du 开发了适合于多组分硅酸盐和硼铝硅酸盐玻璃的势函数[32]，并成功应用于多组分含硼核废料玻璃[88–89]和生物玻璃[90–91]的计算机模拟。

3) 结合其他计算方法拓展模拟的实用性，如前文提到的 Monte Carlo 方法，机器学习[92]，以及集广泛样品成数据库并基于人工神经网络的无机玻璃工程师系统[93]。建立弹性模量数据库的方法就已成功应用于一些先进功能玻璃中，如 Corning 公司研发的 Lotus NXT 柔性玻璃。这可为未来发展新型结构–功能一体化玻璃与玻璃陶瓷设计提供理论指导。

参考文献:

[1] 胡春平, 潘伟, 陈健. 分子动力学在玻璃科学中的应用[C]//第十一届全国高新技术陶瓷学术年会论文集, 杭州, 2000: 373–375.
HU Chunping, PAN Wei, CHEN Jian. Application of molecular dynamics in glass science[C]//Proceedings of the 11th National Annual Conference on high tech ceramics, Hangzhou, 2000: 373–375.

[2] CORNING INCORPORATED. Gorilla Glass Victus[EB/OL]. [2020–03–26]. https://www.corning.com/microsites/csm/gorillaglass/PI_Sheets/2020/Corning%20Gorilla%20Glass%20Victus_PI%20Sheet.pdf.

[3] MAURO J C, TANDIA A, VARGHEESE K D, et al. Accelerating the design of functional glasses through modeling[J]. Chem Mater, 2016, 28(12): 4267–4277.

[4] WOODCOCK L V, ANGELL C A, CHEESEMAN P. Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica[J]. J Chem Phys, 1976, 65(4): 1565–1577.

[5] PEDONE A. Properties Calculations of silica-based glasses by atomistic simulations techniques: A review[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(49): 20773–20784.

[6] DU J. Molecular Dynamics Simulations of Oxide Glasses [M]//MUSGRAVES J D, HU J and CALVEZ L. Springer Handbook of Glass. Cham: Springer International Publishing. 2019: 1131–1155.

[7] DU J. Challenges in Molecular dynamics simulations of multicomponent oxide glasses [M]//MASSOBRIO C, DU J, BERNASCONI M, SALMON P S. Molecular dynamics simulations of disordered materials: From network glasses to phase-change memory alloys. Cham: Springer International Publishing. 2015: 157–180.

[8] NAGAOKA M, SUZUKI Y, OKAMOTO T, et al. A hybrid MC/MD reaction method with rare event-driving mechanism: Atomistic realization of 2-chlorobutane racemization process in DMF solution[J]. Chem Phys Lett, 2013, 583: 80–86.

[9] SCHILLING T, DOROSZ S, SCHOPE H J, et al. Crystallization in suspensions of hard spheres: a Monte Carlo and molecular dynamics simulation study[J]. J Phys Condens Matter, 2011, 23(19): 194120.

[10] XIANG Y, DU J, SMEDSKJAER M M, et al. Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Chem Phys, 2013, 139(4): 044507.

[11] WAGNER J, HAIGIS V, LEYDIER M, et al. The structure of Y- and La-bearing aluminosilicate glasses and melts: A combined molecular dynamics and diffraction study[J]. Chem Geol, 2017, 461: 23–33.

[12] LEE K H, YANG Y, ZIEBARTH B, et al. Evaluation of classical interatomic potentials for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 528: 119736.

[13] CORNO M, PEDONE A. Vibrational features of phospho-silicate glasses: Periodic B_3LYP simulations[J]. Chem Phys Lett, 2009, 476(4–6): 218–222.

[14] MOUNTJOY G, AL-HASNI B M, STOREY C. Structural organisation in oxide glasses from molecular dynamics modelling[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(14): 2522–2529.

[15] PEDONE A, CHEN X, HILL R G, et al. Molecular dynamics investigation of halide-containing phospho-silicate bioactive glasses[J]. J Phys Chem B, 2018, 122(11): 2940–2948.

[16] BEEMAN D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations[J]. J Comput Phys, 1976, 20(2): 130–139.

[17] GEAR C W. Numerical initial value problems in ordinary differential equations[M]. New York: Prentice-Hall Series in Automatic Computation, 1971.

[18] JONES J E. On the determination of molecular fields-II from the equation of state of a gas[J]. Proc R Soc London Ser A, 1924, 106(738): 463–477.

[19] BUCKINGHAM R A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon[J]. Proc R Soc London Ser A, 1938, 168(933): 264–283.

[20] BUSING W R. Interpretation of the crystal structure of Li_2BeF_4 in terms of the Born‐Mayer‐Huggins model[J]. J Chem Phys, 1972, 57(7): 3008–3010.

[21] PEDONE A, MALAVASI G, MENZIANI M C, et al. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(24): 11780–11795.

[22] JOHNSON R, WILSON W. Defect calculations for FCC and BCC metals [M]. PIERRE C G, JOE R B, JAFFEE R I. Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects. US: Springer, 1972: 301–319.

[23] TERSOFF J. MODELING SOLID-STATE CHEMISTRY-INTERATOMIC POTENTIALS FOR MULTICOMPONENT SYSTEMS[J]. Phys Rev B, 1989, 39(8): 5566–5568.

[24] BASKES M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. Phys Rev B, 1992, 46(5): 2727–2742.

[25] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. 力学进展, 2003, 33(1): 65–73.
WEN Yuhua, ZHU Ruzeng, ZHOU Fuxin, et al. Adv Mech(in Chinese), 2003, 33(1): 65–73.

[26] 赵素, 李金富, 周尧和. 分子动力学模拟及其在材料科学中的应用[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 5–8.
ZHAO Su, LI Jinfu, ZHOU Yaohe. Mater Rep(in Chinese), 2007, 21(4): 5–8.

[27] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. J Chem Phys, 1980, 72(4): 2384–2393.

[28] SWOPE W C, ANDERSEN H C, BERENS P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. J Chem Phys, 1982, 76(1): 637–649.

[29] HONEYCUTT J D, ANDERSEN H C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters[J]. J Phys Chem, 1987, 91(19): 4950–4963.

[30] 王云江, 魏丹, 韩懂, 等. 非晶态固体的结构可以决定性能吗?[J]. 力学学报, 2020, 52(02): 303–317.
WANG Y, WEI D, HAN D, et al. Chin. J. Mech(in Chinese), 2020, 52(02): 303–317.

[31] ZHAO J, MA R, CHEN X, et al. From phase separation to nanocrystallization in fluorosilicate glasses: structural design of highly luminescent glass−ceramics[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(31): 17726–17732.

[32] DENG L, DU J. Development of boron oxide potentials for computer simulations of multicomponent oxide glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(5): 2482–2505.

[33] DU J, CORMACK A N. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 349: 66–79.

[34] YUAN X, CORMACK A N. Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks[J]. Comput Mater Sci, 2002, 24(3): 343–360.

[35] ZHAO Y, DU J, QIAO X, et al. Ionic self-diffusion of Na_2O−Al_2O_3−SiO_2 glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 527: 119734.

[36] KARPUKHINA N, HILL R G, LAW R V. Crystallisation in oxide glasses–a tutorial review[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(7): 2174–2186.

[37] PHILLIPS J. Topology of covalent non-crystalline solids III: kinetic model of the glass transition[J]. J Non-Cryst Solids, 1981, 44(1): 17–30.

[38] VOLLMAYR K, KOB W, BINDER K. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study[J]. Phys Rev B, 1996, 54(22): 15808–15827.

[39] DENG L, DU J. Effects of system size and cooling rate on the structure and properties of sodium borosilicate glasses from molecular dynamics simulations[J]. J Chem Phys, 2018, 148(2): 024504.

[40] LUSVARDI G, MALAVASI G, TARSITANO F, et al. Quantitative structure-property relationships of potentially bioactive fluoro phospho-silicate glasses[J]. J Phys Chem B, 2009, 113(30): 10331–10338.

[41] HUDON P, BAKER D R. The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems[J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 303(3): 299–345.

[42] HUDON P, BAKER D R. The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. II. Selective solution mechanism[J]. J Non-Cryst Solids, 2002, 303(3): 346–353.

[43] HE M, JIA J, ZHAO J, et al. Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: A review[J]. Ceram Int, 2021, 47(3): 2963–2980.

[44] HUANG C, CORMACK A N. Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses[J]. J Chem Phys, 1991, 95(5): 3634–3642.

[45] LUSVARDI G, MALAVASI G, CORTADA M, et al. Elucidation of the structural Role of fluorine in potentially bioactive glasses by experimental and computational investigation[J]. J Phys Chem B, 2008, 112(40): 12730–12739.

[46] 王健健, 刘立强, 胡文广, 等. 分子动力学探究 Fe^{3+} 对 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系微晶玻璃微观结构的影响[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(4): 30–33.
WANG Jianjian, LIU Liqiang, HU Wenguang, et al. China Ceram(in Chinese), 2017, 53(4): 30–33.

[47] NIU H, PIAGGI P M, INVERNIZZI M, et al. Molecular dynamics simulations of liquid silica crystallization[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2018, 115(21): 5348–5352.

[48] LIU R S, LIANG Y C, LIU H R, et al. Simulation study on non-linear effects of initial melt temperatures on microstructures during solidification process of liquid Mg_7Zn_3 alloy[J]. T Nonferr Metal Soc, 2013, 23(4): 1052–1060.

[49] FARUQ M, VILLESUZANNE A, SHAO G. Molecular-dynamics simulations of binary Pd-Si metal alloys: Glass formation, crystallisation and cluster properties[J]. J Non-Cryst Solids, 2018, 487: 72-86.

[50] LI P-T, YANG Y-Q, XIA Z, et al. Molecular dynamic simulation of nanocrystal formation and tensile deformation of TiAl alloy[J]. RSC Adv, 2017, 7(76): 48315–48323.

[51] ZANOTTO E D, TSUCHIDA J E, SCHNEIDER J F, et al. Thirty-year quest for structure–nucleation relationships in oxide glasses[J]. Int Mater Rev, 2015, 60(7): 376–391.

[52] MCKENZIE M E, MAURO J C. Hybrid Monte Carlo technique for modeling of crystal nucleation and application to lithium disilicate glass-ceramics[J]. Comput Mater Sci, 2018, 149: 202–207.

[53] MCKENZIE M E, GOYAL S, LOEFFLER T, et al. Implicit glass model for simulation of crystal nucleation for glass-ceramics[J]. NPJ Comput Mater, 2018, 4(1): 1–7.

[54] LODESANI F, MENZIANI M C, MAEDA K, et al. Disclosing crystal nucleation mechanism in lithium disilicate glass through molecular dynamics simulations and free-energy calculations[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 17867.

[55] MARCH N H, STREET R A, TOSI M P. Amorphous solids and the liquid state[M]. New York, Springer Science & Business Media, 2013.

[56] LANE J M D. Cooling rate and stress relaxation in silica melts and glasses via microsecond molecular dynamics[J]. Phys Rev E, 2015, 92(1): 012320.

[57] LU X, DU J. Quantitative structure-property relationship (QSPR) analysis of calcium aluminosilicate glasses based on molecular dynamics simulations[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 530: 119772.

[58] KUMAZAWA M. The elastic constant of polycrystalline rocks and nonelastic behavior inherent to them[J]. J Geophys Res, 1969, 74(22): 5311–5320.

[59] ZHENG W, XU S, HU S. The Pressure Dependence of Elastic Stiffness of Granular Materials: A Binary Model in Effective Medium Theory[C]. International conference on heterogeneous material mechanics. Shanghai, 2011: 63–66.

[60] KIEU L H, DELAYE J M, CORMIER L, et al. Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(18): 3313–3321.

[61] 赵谦, 祖群, 齐亮, 等. 分子动力学模拟预测氧化钠含量对二元钠硅酸盐玻璃弹性模量的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(11): 1558–1567.
ZHAO Qian, ZU Qun, QI Liang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(11): 1558–1567.

[62] ZHAO J, XU X, CHEN X, et al. A structure model for phase separated fluoroaluminosilicate glass system by molecular dynamic simulations[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(15): 5018–5029.

[63] GREAVES G N, FONTAINE A, LAGARDE P, et al. Local structure of silicate glasses[J]. Nature, 1981, 293(5834): 611–616.

[64] POULAIN M. Glass formation in ionic systems[J]. Nature, 1981, 293(5830): 279–280.

[65] MALLIK A, BARIK A K, PAL B. Retracted article: self-limited growth of Pr^{3+}-doped LaF_3 nanocrystals in oxyfluoride glass and glass-ceramics[J]. RSC Adv, 2017, 7(24): 14824–14831.

[66] ZHAO J, XU X, REN K, et al. Structural origins of $BaF_2/Ba_{1-x}R_xF_{2+x}/RF_3$ nanocrystals formation from phase separated fluoroaluminosilicate glass: a molecular dynamic simulation study[J]. Adv Theory Simul, 2019, 2(10): 1900062.

[67] XU X, ZHANG W, YANG D, et al. Phonon-assisted population inversion in lanthanide-doped upconversion Ba_2LaF_7 nanocrystals in glass–ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(36): 8045–8050.

[68] ZHAO J, XU X, LI P, et al. Structural origins of $RF_3/NaRF_4$ nanocrystal precipitation from phase-separated SiO_2–Al_2O_3–RF_3–NaF glasses: a molecular dynamics simulation study[J]. J Phys Chem B, 2019, 123(13): 3024–3032.

[69] LI X, CHEN D, HUANG F, et al. Phase-Selective Nanocrystallization of $NaLnF_4$ in Aluminosilicate Glass for Random Laser and 940 nm LED-Excitable Upconverted Luminescence[J]. Laser Photonics Rev, 2018, 12(7): 1800030.

[70] PENG Y, ZHONG J, LI X, et al. Controllable competitive nanocrystallization of La^{3+}-based fluorides in aluminosilicate glasses and optical spectroscopy[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1420–1427.

[71] CHEN J, WANG S, LI S, et al. Yttrium-dopants-induced phase-controllable and luminescence-tunable lanthanide-doped α/β-$NaYbF_4$ nanocrystals in glass for laser-driven upconverted lighting[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(16): 5364–5372.

[72] WANG S, LIN J, LI X, et al. Glass-limited Yb/Er:$NaLuF_4$ nanocrystals: reversible hexagonal-to-cubic phase transition and anti-counterfeiting[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(45): 16151–16159.

[73] KANG S, HUANG Z, LIN W, et al. Enhanced single-mode fiber laser emission by nano-crystallization of oxyfluoride glass-ceramic cores[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(17): 5155–5162.

[74] XU X, ZHAO J, CHEN X, et al. $Ca^{2+}/Sr^{2+}/Ba^{2+}$ dependent phase separation, nanocrystallization and photoluminescence in fluoroaluminosilicate glass [J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(10): 5796–5807.

[75] ALI M A, REN J, LIU X, et al. Understanding Enhanced Upconversion Luminescence in Oxyfluoride Glass-Ceramics Based on Local Structure Characterizations and Molecular Dynamics Simulations[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(28): 15384–15391.

[76] CAVILLON M, FAUGAS B, ZHAO J, et al. Investigation of the structural environment and chemical bonding of fluorine in Yb-doped fluorosilicate glass optical fibres[J]. J Chem Thermodyn, 2019, 128: 119–126.

[77] TANDIA A, VARGHEESE K D, MAURO J C. Elasticity of ion stuffing in chemically strengthened glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2012, 358(12–13): 1569–1574.

[78] VARGHEESE K D, TANDIA A, MAURO J C. Molecular dynamics simulations of ion-exchanged glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 403: 107–112.

[79] REN M, CHENG J Y, JACCANI S P, et al. Composition-structure-property relationships in alkali aluminosilicate glasses: A combined experimental-computational approach towards designing functional glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 505: 144–153.

[80] LE V V, DINH H T. Structural and mechanical properties of densified $(Li_2O)_{0.2}(SiO_2)_{0.8}$ glasses: A molecular dynamics simulations study[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 530: 119815.

[81] ZHANG Z, ISPAS S, KOB W. The critical role of the interaction

potential and simulation protocol for the structural and mechanical properties of sodosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 532: 119895.

[82] ZHAO Y, DU J, CAO X, et al. A modified random network model for P_2O_5-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass studied by molecular dynamics simulations[J]. RSC Adv, 2021, 11(12): 7025–7036.

[83] ZENG H, WANG L, YE F, et al. Mechanical-structural investigation of chemical strengthening aluminosilicate glass through introducing phosphorus pentoxide[J]. Front Mater, 2016, 3: 53.

[84] DU J, XIANG Y. Effect of strontium substitution on the structure, ionic diffusion and dynamic properties of 45S5 Bioactive glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2012, 358(8): 1059–1071.

[85] SUNDARARAMAN S, HUANG L, ISPAS S, et al. New optimization scheme to obtain interaction potentials for oxide glasses[J]. J Chem Phys, 2018, 148(19): 194504.

[86] SUNDARARAMAN S, HUANG L P, ISPAS S, et al. New interaction potentials for alkali and alkaline-earth aluminosilicate glasses[J]. J Chem Phys, 2019, 150(15): 13.

[87] CARRé A, ISPAS S, HORBACH J, et al. Developing empirical potentials from ab initio simulations: The case of amorphous silica[J]. Comput Mater Sci, 2016, 124: 323–334.

[88] COLLIN M, FOURNIER M, FRUGIER P, et al. Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions[J]. NPJ Mater Degrad, 2018, 2(1): 1–12.

[89] LU X, REN M, DENG L, et al. Structural features of ISG borosilicate nuclear waste glasses revealed from high-energy X-ray diffraction and molecular dynamics simulations[J]. J Nucl Mater, 2019, 515: 284–293.

[90] LU X, DENG L, HUNTLEY C, et al. Mixed Network Former Effect on Structure, Physical Properties, and Bioactivity of 45S5 Bioactive Glasses: An Integrated Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study[J]. J Phys Chem B, 2018, 122(9): 2564–2577.

[91] REN M, LU X, DENG L, et al. B_2O_3/SiO_2 substitution effect on structure and properties of Na_2O–CaO–SrO–P_2O_5–SiO_2 bioactive glasses from molecular dynamics simulations[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(20): 14090–14104.

[92] 王泽斌. 计算机辅助玻璃配方优化设计[J]. 硅酸盐通报, 2003 (4): 81–85.
WANG Zebing. Bull Chin Ceramic Soc(in Chinese), 2003 (4): 81–85.

[93] 刘世民. 新型玻璃薄膜材料设计、制备技术进展[J]. 燕山大学学报, 2012, 36(6): 471–481.
LIU Shimin. J Yanshan Univ(in Chinese), 2012, 36(6): 471–481.