

玻璃的成分和性质的模拟方法

张丽艳¹, 李 洪², 陈树彬¹, 李忠镛³, 阮芪秩³, 薛天锋¹, 钱 敏¹, 凡思军¹

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 强激光材料重点实验室, 中国 上海 201800;

2. 日本电气硝子株式会社(NEG)美国分公司, 美国北卡罗来纳 28150; 3. 中国核电工程有限公司, 中国 北京 100840)

摘 要: 介绍了加和法、相图法、Priven 法、拓扑束缚理论、分子动力学模拟、机器学习及数理统计模拟等 7 种玻璃成分性质模拟方法, 总结了各模拟方法的主要理论依据、模拟过程及应用现状。加和法可进行多种玻璃物理性质的预测, 相图法在二、三、四元硅酸盐、硼酸盐及硼硅酸盐玻璃体系上的运用较为成熟, Priven 法结合了玻璃结构、热力学方程及计算机模拟, 拓扑束缚理论目前应用于氧化物和硫化物体系个别性质的模拟, 分子动力学模拟亦应用于多种玻璃体系中的分子结构分析和相关性质预测, 机器学习能充分利用文献中提供的大量数据来模拟复杂玻璃性质。目前数理统计模拟法已用在建立复杂玻璃体系中的成分(C)–结构(S)–性质(P)的相关数学模型, 包括硅酸盐、硼硅酸盐和磷酸盐玻璃。较传统的 C–P 统计模拟方法, C–S–P 统计模拟法能对复杂玻璃体系提供更精准的性质评估, 有助于新型玻璃开发。

关键词: 加和法; 相图法; Priven 法; 拓扑束缚理论; 分子动力学模拟; 机器学习; 数理统计模拟

中图分类号: TL941+.11 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2338-13

网络出版时间: 2022-07-01



Simulation Methods of Glass Composition and Properties: A Short Review

ZHANG Liyan¹, LI Hong², CHEN Shubin¹, LI Zhongdi³, RUAN Minzhi³, XUE Tianfeng¹, QIAN Min¹, FAN Sijun¹

(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Nippon Electric Glass, North Carolina 28150, USA; 3. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China)

Abstract: Seven methods of modeling glass properties were briefly reviewed, *i.e.*, covering additive method, phase diagram method, Priven method, topological theory, molecular dynamics simulation, machine learning, and mathematical statistical modeling (composition-property, structure-property, and composition-structure-property). The principle, theoretical basis, procedure of each method and their application were highlighted. The additive method demonstrates its application modeling multiple glass properties. The phase diagram approach is suitable for binary, ternary and quaternary systems of silicate, borate and borosilicate glass systems. The Priven method combines glass structure, thermodynamic equations and computer simulation; topological theory is used to simulate several properties of simple oxide and sulfide glass. The molecular dynamics simulation provides insight of molecular structures of glass of various compositions. The machine learning method is utilized based on a large database from the literature to predict properties of complex glass systems. The statistical modeling methodology is applied to bridge mathematical interrelationships of composition (C) – structure (S) – property (P) of multicomponent systems of silicate, borosilicate, and phosphate glasses. The C–S–P statistical modeling approach shows the improvement in accuracy and precision rather than the conventional C–P statistical modeling in the design of new glasses.

Keywords: additive method; phase diagram-based method; priven method; topological theory; molecular dynamics simulations; machine learning; mathematical statistical modeling

收稿日期: 2022-02-14。 修订日期: 2022-02-19。

基金项目: 两步法冷坩埚玻璃固化工程样机研制及验证(FKY1683ZH G001SSJS-B01-001)。

第一作者: 张丽艳(1971—), 女, 副研究员。

Received date: 2022-02-14. Revised date: 2022-02-19.

First author: ZHANG Liyan (1971–), female, Associate Professor.

E-mail: jndxjly@hotmail.com

玻璃是一种微不均匀体。相比于具有确定晶格结构的晶体和金属而言,玻璃的无定型网络结构特点使得对玻璃性质的准确模拟变得十分困难。从 19 世纪末开始,玻璃材料的科研人员开始不断地探索可以对玻璃性质进行模拟和预测的方法。从最初的加和法,后来的相图法,到以大量实验数据为基础的玻璃成分-性质数理统计模拟法,以及近年来出现的拓扑束缚理论计算及分子动力学模拟和机器学习法等,玻璃物性的模拟方法一直在不断地发展。随着材料基因组计划的推进,建立玻璃的模拟基因库以适应和满足对迅捷、准确设计玻璃性质的要求是玻璃材料科研工作者孜孜以求的目标。

1 加和法

加和法最先由 Winkelman 和 Schott 提出并运用于计算玻璃热膨胀系数,其中加和性系数,或称经验计算系数,由实验获得,硅酸盐玻璃性质可按线性关系加和^[1],他们对 30 种玻璃样品进行了计算,平均计算精度为 $\pm 4.7\%$ ^[2]。随后,玻璃研究者逐渐使用氧化物的摩尔分数比代替质量分数,并开始考虑玻璃内部结构变化规律与玻璃性质计算方法的结合。以前苏联的阿本、乔姆金娜和干福熹各自提出的方法最具代表性。例如,阿本提供的 18 种氧化物的部分性质数据可计算玻璃的密度、折射率、色散等 7 种性质,较为适合简单玻璃体系的计算;乔姆金娜获得的 15 种常用氧化物的计算系数可计算硅酸盐玻璃的热膨胀系数、密度和光学常数等常用性质,比较适合商业玻璃计算,她建立的计算系统在前苏联光学玻璃生产中被广泛采用^[3]。但这些计算方法的局限性也显而易见,因为大多数复杂组成玻璃的性质-成分关系并非直线关系,原有的加和法只能计算物理量与玻璃组分含量呈线性加和关系的简单性质(如折射率、色散、密度、热膨胀系数、弹性模量等),而对物理量与组分含量呈非线性关系的复杂性质(如:表面张力、粘度、电导率、强度、化学稳定性、光谱性质等)则无法进行较为准确地预测。干福熹在充分比较了各种计算方法的优缺点后,指出每种计算体系只包括有限性质的计算系数且较少关注各组成计算系数的变化规律是无法提高计算精度的关键问题。于是,在系统研究硅酸盐玻璃成分、结构变化及其物理性质关系的基础上,干福熹用微分法和替代法处理数据,求得了包括 1 价到 5 价氧化物和稀土氧化

物在内的 40 种氧化物在硅酸盐玻璃中的部分性质,从而可用简单加和法计算密度、热膨胀系数、折射率、色散、弹性模量和扭变模量等 6 种常用的玻璃物理性质。对非硅酸盐体系,干福熹以结构化学的观点,研究了磷酸盐、硼酸盐、碲酸盐、锗酸盐、铝酸盐、氟化物、硫硒化物的化学成分和结构与其性质的关系,得出各体系玻璃物理性质的推导方法、计算系数及计算误差,与硅酸盐玻璃物理性质计算方法一起,建立了整个无机氧化物玻璃物理性质统一的计算体系,可应用于无机玻璃的 11 种物理性质的计算,并得到了非常广泛的应用^[3]。《玻璃性质对其成分依从性的研究》^[4]、《硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法》^[5]、《无机玻璃物理性质计算和成分设计》^[6]、《光学玻璃》^[1]、《玻璃成分设计与调整》^[2]等文献对加和法计算玻璃性质都有详细阐述或总结,此处不再赘述。迄今为止,干福熹在研究加和法的过程中所归纳和总结的玻璃结构随成分变化产生的改变及其变化规律对无机玻璃的研究开发及性能模拟皆有着极其重要的价值。

2 相图法

玻璃相图是用来表示相平衡系统的组成与一些参数(如温度、压力)之间的关系,它在物理化学、矿物学和材料科学中具有很重要的地位。从根据实验数据给出的表示相变规律的各种相图中,可以直观看出多相体系中各种聚集状态和它们所处的条件(温度,压力,组成)。

Krogh-Moe 的基团学说^[7-8]一直是利用玻璃相图研究玻璃组成-结构关系的重要理论之一,即玻璃的结构是相图中最近邻的几个化合物熔体所组成的混合物的结构。根据二元和三元玻璃系统的相图以及红外、Raman 及核磁共振测试结果,上海光机所姜中宏提出了一种新的玻璃结构模型,即玻璃的相图结构模型。该理论认为,玻璃是由在相图中最邻近的同成分熔体化合物熔融混合的产物,玻璃结构也是按比例由混合的各化合物离子团组成^[9-12],并由此提出了相图模型计算方法,即当玻璃成分均匀后,各化合物的含量大体上可由“杠杆原理”推算^[9-10, 13]。

相图模型的基本假设是:同组成玻璃和晶体中结构单元是相似的。那么一些二元及三元玻璃系统的同成分熔体化合物能够在晶体和玻璃中都存在,因此它们的离子团红外吸收峰在晶体和玻璃中都

可以被测出,但在玻璃中的不一致熔融化合物只存在于晶体中,而不存在于玻璃中,原因是此类化合物将在玻璃熔融时分解^[9]。姜中宏和唐永兴进行了一系列二元和三元玻璃系统的相图结构模型验证计算,具体计算公式及过程已详细报道^[10, 12–14],且文献[10]给出了可以简化三角区计算量的3点原则:

1) 在玻璃熔体中分解的不稳定化合物不作为基准物质考虑;

2) 玻璃组分应在该组分最近邻的化合物的三角区中选择;

3) 在邻近的熔融温度低的化合物间的连线作为三角区分界线的可能性较大;熔融温度与组分近似成反比关系,故在距离较接近时,先按温度较低的3点计算。

基于相图结构模型可预测简单氧化物玻璃的物理性质。如在简单硅酸盐或硼酸盐玻璃中,运用相图应该可以较好预测那些较为直接反映玻璃结构的基本物理性质,例如玻璃的密度、折射率等。文献[14]以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图为例进行了玻璃性质预测计算过程演示。对于硅酸盐玻璃而言,其各组成氧化物密度的加和性证实了相图结构模型在预测硅酸盐玻璃结构时具有和硼酸盐一样的准确性。对于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 这类简单硅酸盐玻璃系统,可用相图结构模型预测其 $[\text{SiO}_4]$ 摩尔分数(下同),进而预测其基本物理性质。但计算结果表明密度的相图计算值通常小于测量值。分析认为在多元硅酸盐玻璃中,玻璃结构存在着缔合、交联和极化作用,这些作用使玻璃结构变得更加致密,因此密度的实际测量值大。故而在硅酸盐玻璃的计算中,需要进行计算偏差的弥补,具体方法是首先按照相图结构模型确定最近邻三个同成分化合物,并在此化合物附近两侧各取一点拟合出化合物的密度,然后用加和法计算玻璃密度。

Jiang 等^[15]对玻璃结构假说和技术发展以及相图在理解玻璃结构和预测玻璃性质上的作用做了详细的综合论述,以众多的二、三元玻璃体系为例,阐述了将玻璃视为相图中最近邻同成分化合物的混合熔体的产物是合理的。最重要的是,玻璃性质可以通过应用具有可加和性质的杠杆规则来计算,该可加和性质可以预测具有相互混溶或不混溶相的玻璃的结构单元,强调了这些假说在理解玻璃的结构特征和物理性质、玻璃形成和玻璃转变中的关键作用。

3 Priven 法

Priven 在 1997–2004 年间研究了一种基于热力学方程、使用 MDL SciGlass 的计算程序及其数据库,并利用实验数据代替热力学方程的部分参量来计算玻璃及熔体部分性质的一种方法^[16–22],称为 Priven 法。文献[16]对该方法进行了详细的阐述。Priven 法的假设是玻璃熔体中结构基团之间存在化学平衡。其适用于单相(即非熔融和非结晶)氧化物玻璃和熔体性质以及混合型玻璃体系的计算,可以计算几乎所有氧化物玻璃(硅酸盐、锆酸盐、硼酸盐、铝酸盐、磷酸盐、钒酸盐、钼酸盐、铌酸盐、亚砷酸盐、碲酸盐和钨酸盐玻璃)的粘度($10 \sim 10^{12.5} \text{Pa}\cdot\text{s}$)和标准点、密度($0 \sim 2\,000 \text{ K}$)、热膨胀系数(从 200 K 到玻璃转变区间低限)、导热系数、热容和焓、熔体的表面张力($1\,200 \sim 1\,900 \text{ K}$)、及 $20\,^\circ\text{C}$ 时的折射系数、平均和局部色散、Abbe 数、Young's 模量、剪切模量及纵、横向的超声波速度。这些性质可以在 64 种氧化物中进行计算。该方法的计算结果与 MDL SciGlass 系统上超过十万种玻璃的实验数据对比显示,Priven 法整体上比当时已知的任何预测玻璃性质的方法都要精确。当然,对基于实验数据的玻璃性质预测方法而言,原始数据的可靠性十分重要。比如 Priven 法对硅酸盐玻璃的性质预测比对非硅酸盐玻璃的预测要准确很多。这是由于对硅酸盐玻璃系统的研究已经积累了远超非硅酸盐玻璃系统的大量的实验;另外,硅酸盐玻璃及熔体中组分与性质的关系亦远比非硅酸盐玻璃系统简单。因此,这两个原因决定了硅酸盐玻璃性质可被更精确的预测。

Priven 算法具体过程简述如下:

将玻璃性质分为“基础型”和“衍生型”。“基础型”性质直接由组成和温度计算,而“衍生型”性质是间接计算的,即用“基础型”性质表示。其中“基础型”性质包括黏度及其在 $10^{12} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度系数, $160\,^\circ\text{C}$ 时的热膨胀系数, $1\,400\,^\circ\text{C}$ 时的表面张力,密度、折射系数、平均色散、Young's 模量以及热容(皆为 $20\,^\circ\text{C}$ 时)等 9 个性质。“基础型”又被分为“结构敏感型”($20\,^\circ\text{C}$ 时的热容和 $1\,400\,^\circ\text{C}$ 时的表面张力)和“非结构敏感型”(其余 7 个),原因是计算“非结构敏感型”性质时结构因子可能会被忽略。其它性质都称为“衍生型”性质。

对于“非结构敏感型”性质,可直接用加和法计算玻璃性质;而对于结构敏感型玻璃,则需要考

虑玻璃中两种结构群的浓度: 1) 配位多面体。一般是由网络形成体构成, 一个多面体可以和一个或多个低价阳离子键合, 如 $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{SiO}_{3/2}\text{ONa}$, $\text{BO}_{3/2}$, $\text{BO}_{4/2}\text{Na}$ 。2) 连接体。连接了不同类型的多个多面体, 如 $\text{AlO}_{4/2}\text{Na} \cdot 2\text{SiO}_{4/2}$, $\text{BO}_{4/2}\text{Na} \cdot \text{BO}_{3/2}$ 。

假设玻璃中有 3 个结构群, 多面体 A、B 和由二者反应而得到的连接体 AB:



反应(1)的平衡方程是:

$$K = \frac{a_{\text{AB}}x_{\text{AB}}}{a_{\text{A}}x_{\text{A}}a_{\text{B}}x_{\text{B}}} \quad (2)$$

其中: K 为平衡常数; x 为各结构基团的摩尔分数; a 为相应的活度系数, 在方程(2)中引入物质平衡方程^[23]后, 可以得到一个方程组, 它的解是所有结构基团的一组浓度, 则方程(2)变为:

$$k \equiv \frac{Ka_{\text{A}}a_{\text{B}}}{a_{\text{AB}}} = \frac{x_{\text{AB}}}{x_{\text{A}}x_{\text{B}}} \quad (3)$$

方程式(3)是一个经验方程, k 为其可调系数。当然, 由于是经验性的, 该方程失去了它的热力学意义。对于所考虑的所有化学反应, 都写出了类似的方程式。对大多数反应而言, k 值通常被当作常数, 即与温度和组分无关。方程(3)中用经验方程取代热力学方程可得出几个需要的结果: 第一, 用于计算结构群浓度的参量个数减少到每个反应; 第二, 参量值与任何特定组分区域无关; 第三, 这些值可以由实验测量的玻璃性质和组成之间的关系以及玻璃结构的数据来确定。因此, 这个方法完全符合上述的关于参量的需求。

含硼玻璃的 k 值通常由四配位硼的浓度分数得到, 该分数可通过 NMR 获得。其他反应的 k 值由最全面研究的结构敏感型玻璃性质的实验数据确定^[24-25]。从玻璃的组分和温度出发, 计算“基础型”性质的流程图如下(见图 1), 基于该图和氧化物清单, 作者汇编了这些氧化物可能形成的所有结构群的清单及这些结构群可能发生的反应清单^[26], 并利用这些清单编制了一组类似于化学平衡方程和物质平衡方程的方程组, 从而得到了一套方程系统。“衍生型”性质的计算过程可参考文献[22]。

文献[26]的作者认为, Priven 法虽然目前计算的氧化物玻璃体系可达 64 种, 能计算的性质也较多, 精度较高, 但该方法终究是基于实验基础, 在新型玻璃的研发过程中, 往往没有成熟的实验数据可供参考, 因此该方法在研发新型玻璃时有一定局限性, 且从实验结果来看, 该方法的精确度仍有待提高。

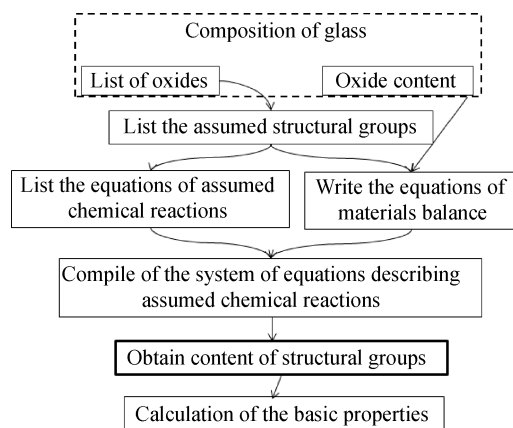


图 1 “基础型”性质的计算流程图^[26]

Fig. 1 Schematic diagram of the proposed algorithm for calculating ‘basic’ properties^[26]

4 拓扑束缚理论

Phillips 和 Thorpe 基于玻璃微观拓扑结构提出了拓扑束缚理论, 假设玻璃网络是完全连接的, 通过比较原子的自由度数和原子间相互作用力的束缚数, 结合玻璃网络的近程拓扑结构及对玻璃微观结构束缚状态的定量分析, 可以获得玻璃的组分-结构-性质间的依赖关系^[27-28]。玻璃网络的拓扑结构描述的是玻璃的近、中程结构, 其表征方法为原子的平均束缚数, 即网络多面体的空间和角度的固定束缚状态。而多面体的空间和角度是由原子之间化学键的键强和键角力决定的, 显然, 玻璃网络的束缚状态可以通过组成多面体的化学键的特性予以定量描述。

玻璃的三维结构网络中, 每个原子有 3 个平行的自由度, 而原子间相互作用力用束缚数表示。束缚分为键束缚(键作用力)和角束缚(角度不变性)两种。Phillips-Thorpe 方法中束缚数是通过计算键长数和键角数来确定, 但该模型的建立前提为系统的绝对温度, 即 Kelvins 温度(K)为 0 K。Gupta 和 Mauro 于 2009 年通过研究玻璃转变温度/液态脆性与组成的关系对温度的依赖性提出了对拓扑束缚理论中的温度影响的修正方法^[29], 简称 GM 拓扑法。在 Phillips-Thorpe 理论的基础上, GM 拓扑法结合温度变化对玻璃结构变化及结构束缚程度变化的影响, 定量计算温度对结构束缚的影响, 从而使与组成关系密切的一些宏观性能的计算结果更加准确。随着玻璃拓扑束缚模拟研究的深入, 计算中引入了网络修饰体的作用并提出了修饰体亚结构的概念^[30-31], 且研究表明修饰体的束缚数受其局域环境的影响^[32-33]。

综述文献[34]详细介绍了拓扑束缚法的理论基础和近年来的研究进展与成果以及转变温度、液态脆性、硬度及热膨胀系数的拓扑模型,总结如下:

1) 拓扑束缚理论的核心是, 玻璃网络的结构束缚构成多面体的空间和角度的固定束缚状态; 束缚状态是由玻璃结构在原子水平上的相互作用力和角度不变量决定的, 玻璃组分的变化造成了玻璃结构束缚程度的改变, 进而影响了玻璃的性质; 2) 玻璃网络束缚的形成即导致了玻璃网络在三维空间内的自由度的降低, 且决定着玻璃的热、机械和流变性能, 因此拓扑束缚理论目前可预测的性能有转变温度、热膨胀系数、硬度及液体脆性; 3) 拓扑束缚理论已经应用的体系有硫系玻璃和氧化物玻璃; 4) 玻璃的拓扑束缚计算尚处于起步阶段, 由于其只关注拓扑结构及配位数, 忽略了不同元素、键性导致的不同拓扑构型对玻璃刚性的贡献, 且计算不同体系玻璃时没有差别, 因此计算结果仍较模糊。

通过实例描述 GM 拓扑法的应用:

1) Smedskjaer 与 Mauro 等采用 GM 拓扑法对 $x\text{Na}_2\text{O}-y\text{CaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-(1-x-y-z)\text{SiO}_2$ 中成分变化及其微硬度的影响关系进行了模拟与实测数据的对比^[35]。各样品玻璃在玻璃态和液态的等压热容变化 C_{pg} (转变温度处) 和 C_{pl} (液相线温度处) 由 DSC 曲线确定, 建立热熔差 $\Delta C_p (\Delta C_p = C_{pl} - C_{pg})$ 与液体脆性指数 m 间的方程。确定基本的结构假设, 如结构中存在硼的三四配位, 硅皆为四配位, 氧分为桥氧和非桥氧, 网络外体会产生非桥氧等。由 $x\text{Na}_2\text{O}-y\text{CaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-(1-x-y-z)\text{SiO}_2$ 判定系统中的原子总数为 $3+2z$ 。由于用于硼电荷补偿的网络外体的数量等于硼氧四单元的数量, 因此形成网络的物质的总数 Ω 可由计算确定, 接下来计算各网络形成物质的分数 N , 那么该玻璃系统的约束数 n 为:

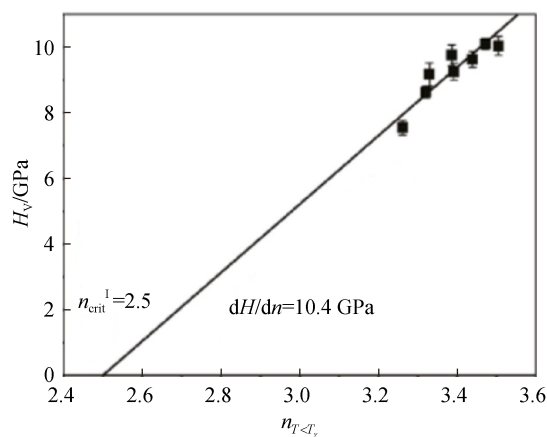
$$n(x, y, z) = 3N(\text{O}) + 5N(\text{Si}) + 5N(\text{B}^{\text{IV}}) + 3N(\text{B}^{\text{III}}) + 2[2x/(2x+y)]N(\text{M}^{\text{NB}}) \quad (4)$$

玻璃的 Vickers 微硬度 (H_v) 为:

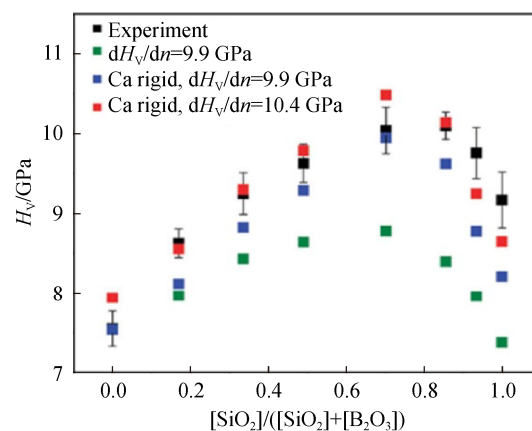
$$H_v(x, y, z) = (dH_v/dn) [n(x, y, z) - n_{\text{crit}}] \quad (5)$$

其中关键约束数 n_{crit} 与玻璃网络结构的特征相关; B^{III} 和 B^{IV} 分别为与 O 的配位数, 即 BO_4 和 BO_3 ; Si 在硼硅酸盐玻璃中与 O 的配位数均为 4, 即 SiO_4 。硼与硅的各单元结构在玻璃中的含量均分别通过 ^{11}B -和 ^{29}Si -MAS NMR 魔角旋转核磁共振)法测定。如图 2a 所示, 对钠钙硼硅酸盐体系, 通过对实测 H_v 与通过玻璃网络结构推演出的 $n(x, y, z)$ 的线性统计回归分析, 所得 n_{crit} 为 2.5, 回归线

的斜率 dH_v/dn 为 10.4 GPa。作者认为 2.5 应代表玻璃最小受力网格应是二维结构。图 2b 进一步演示, 如改变玻璃结构的假设条件, 即改变 n 的计算公式, 按 H_v-n 回归分析得出 dH_v/dn 会随之变化 (以 9.9 GPa 为例), 其模型对 H_v 的模拟计算值与实测对应值将有明显偏差。以上是 GM 拓扑法对成分-结构-性质的模拟的基本描述, 其中应注意式(5)必须引用线性统计回归分析步骤完成。此外, 阐述了计算 n 时的近程结构假设对玻璃性质预测的影响。



(a) Constraint number n



(b) Ratio of glass structure forming oxides $[\text{SiO}_2]/([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3])$

T : room temperature; r : Si—O—Si, Si—O—B, B—O—B. Si—O—M^{NB} and B—O—M^{NB} angular constraints; T_r : temperature of r constraint types.

图2 玻璃硬度 H_v 和玻璃约束数 n 及玻璃结构生成氧化物摩尔比 $[\text{SiO}_2]/([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3])$ 的关系与相关分析^[35]

Fig. 2 Relationships between hardness H_v of constraint number n and ratio of glass structure forming oxides $[\text{SiO}_2]/([\text{SiO}_2]+[\text{B}_2\text{O}_3])$, and the correlation analysis^[35]

2) Zeng 等^[36]采用 GM 拓扑法模拟 $20\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃成分变化对其 Vickers 微硬度 (H_v) 的影响时, 微硬度与玻璃成分和结构的关系如式(6)、式(7)、式(8):

$$H_v(x) = dH_v/dn [n(x) - n_{\text{crit}}] \quad (6)$$

$$n(x)=3N(\text{O}, x)+9N(\text{Si}^{\text{VI}}, x)+5N(\text{Si}^{\text{IV}}, x)+3N[\text{P}^{(3)}, x]+N[\text{P}^{(2)}, x] \quad (7)$$

$$n_{\text{crit}}=3N(\text{Si}^{\text{VI}}, x)+3N(\text{Si}^{\text{IV}}, x)+2.5N[\text{P}^{(3)}, x]+2N[\text{P}^{(2)}, x] \quad (8)$$

其中 Si^{VI} 和 Si^{IV} 分别代表与 O 结合的六或四配位的硅, 即 SiO_6 和 SiO_4 ; $\text{P}^{(3)}$ 和 $\text{P}^{(2)}$ 分别代表每个磷酸盐玻璃中的单元 PO_4 结构中分别有 3 个或 2 个桥氧键(P—O—P)。以上硅氧和磷氧结构的含量均分别通过 ^{29}Si -和 ^{31}P -MAS NMR 测定。因为 H_V 是室温条件下的玻璃硬度, 式(6)中的 $n(x)$ 和 n_{crit} 均考虑了高温到室温的约束数修正。

通过前例描述的类似步骤, 包括 H_V - n 线性回归分析得到 dH_V/dn (图 3a), 作者发现对不同的成分, 当 n_{crit} 按式(8)确定时, 磷硅酸盐玻璃显微硬度的所有模拟值最接近其相对应的实测值, 此时 n_{crit} 大于 2.5, 如图 3b 所示。据此作者认为该磷酸盐玻璃系统最小受力玻璃网络结构应是三维, 即 $n_{\text{crit}}=3$, 原因是硅氧六面体的存在改变了刚性网络的种类,

所以网络的最小约束数发生了变化, 不再是单一网络形成体玻璃的 2.5。需要说明的是, 当 $H_V=0$ 时, 其 H_V - n 线性方程确实给出 n -值为 2.5, 与硼硅酸盐体系的 $n_{\text{crit}}=2.5$ 结果一致。但若带入 $n_{\text{crit}}=2.5$, 如图 3b 虚线所示, 模型计算的 H_V 与实测值有很大偏差。

从以上举例的对比可见, 关键约束数 n_{crit} 对不同的玻璃体系是不同的, 反应了不同的玻璃网络结构对受力的不同响应。显然, 玻璃体系含有混合网络形成氧化物时, 例如 B_2O_3 - SiO_2 或 P_2O_5 - SiO_2 , 玻璃的最小受力网络结构是线性、平面或三维立体仍需继续探讨和求证。目前结果显示仍需通过试验数据的回归分析对比来确定最佳 n_{crit} 值。对磷酸盐玻璃体系而言, 尚未解答的问题是如何定义最小受力空间结构, 如图 3a 所示, 在新定义下的 n_{crit} 函数中, H_V 远大于零, 如 $n_{\text{crit}}=3$, 即为三维最低网络受力, 其对应 H_V 甚至将大于最高实测显微硬度。目前对 n_{crit} 数的理解仍局限与对某种特定玻璃性质上的理解, 并通过数理统计回归分析从试验中得到。对于其它玻璃性质的拓扑法模拟, 需要进一步探讨对 n_{crit} 的定义, 以推动该理论更深层次的物理化学理解。

5 分子动力学模拟

分子动力学(MD)模拟是基于牛顿力学确定论的热力学计算方法, 是一种结合物理、数学与化学, 以在由分子体系的不同状态构成的系统中抽取样本, 依靠经典力学方程来求解和模拟分子体系的相轨迹, 从而解析分子体系结构特征及宏观性质的方法。作为研究凝聚态系统的一种有力的计算机模拟研究方法, MD 有 3 个基本步骤^[37-46]:

首先是建模: 将由 N 个粒子(约为 $10^2 \sim 10^6$)组成的体系抽象成 N 个相互作用的质点, 每个质点具有坐标、质量、电荷、成键方式及设定的初始速度(起始构型), 然后根据所选力场给出 N 个质点之间的相互作用势(势函数), 计算构型积分, 建立各种数学模型, 如几何模型、物理模型、化学模型、力学模型等;

其次是计算: 求解质点在各个指定积分步长下的运动轨迹, 包括对运动方程的积分的有效算法, 对实际过程的模拟算法, 鉴别平衡和非平衡、静态和动态以及准静态等;

最后是分析: 用统计分析法对体系的结构、能量、力学、热力学及动力学等信息进行统计、平均、定义、计算等具体分析过程, 进而获得所需的计算结果。

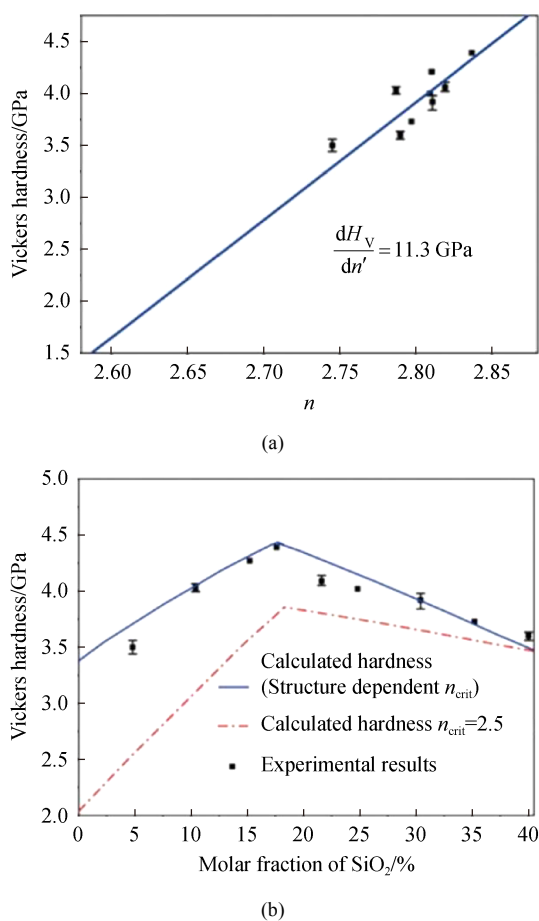


图 3 玻璃硬度 H_V 和(a)玻璃约束数 n 及(b) SiO_2 含量的关系与模拟相关分析^[36]

Fig. 3 Relationships between hardness H_V and (a) constraint number n (b) SiO_2 content, and the modeling analysis^[36]

针对各个研究领域有多种不同的 MD 模拟软件。对于无机材料,常用的模拟软件有 Materials Explorer, LAMMPS, Moldy, GULP, Materials Studio 等。

分子动力学模拟最重要的参数是势函数,即找出并确定原子间的真实作用。显然,势函数决定了模拟的准确性。势函数分为 2 类,一类为连续势的分子动力学法,即粒子间的相互作用势能是粒子间距的连续函数(软球),例如常用的 Lennard-Jones 势和 Morse 势,这种方法的实质是求解描述粒子运动规律的牛顿方程,从而求出粒子在相空间的轨迹。另一类是非连续势的分子动力学法,也就是粒子之间的相互作用为非连续势能(硬球)。另外,根据势函数所考虑的原子间作用,还可分为对势和多体势两种。顾名思义,对势认为原子间作用是两两作用,而多体势则考虑了多原子之间的有效相互作用。大量研究投入到开发和确认可靠的势函数,特别是对由多配位阳离子组成的玻璃体系^[45],例如 M_mO_n -BO-SiO₂ 系统中含有 BO₃ 和 BO₄ 2 种基团。在 M_nO_m -Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系统中,除 BO₃ 和 BO₄ 2 种基团外,在特定条件下,AlO_x($x=4, 5, 6$)分别与 M_nO_m 的化学特性及 M_nO_m /Al₂O₃ 比例有极大相关性。

有关 MD 模拟在无序材料中的应用上,文献[39]做了详细的归纳总结,在计算机模拟简单体系硅酸盐玻璃的可量化结构-性质关系方面,概述了 MD 法的运用及取得的进展。

首先,需要一定的玻璃样品实验数据集作为模拟基础;

其次,从众多结构描述符中选取适合于该玻璃性质模拟的描述符,例如一旦定义了适当的截止距离,就可以从简单的统计平均或从径向和对分布函数及其反褶积中导出氧化物玻璃的描述符,如平均键长、键角、配位数、与不同阳离子连接的桥氧或非桥氧的摩尔比等;

第三,进行回归分析。可用于建立结构和性质之间经验关系模型的统计方法很多,如一元或多元线性回归法、偏最小二乘法、神经网络、支持向量机等方法通过改进内核算法或与其他方法相结合而得到发展,包括基因表达式编程、项目追踪回归和局部惰性回归等新方法。对于玻璃材料而言,最常用的数理统计方法是线性回归分析;

第四,模型验证。使用模型的已解释方差 R^2 和残差标准差 S^2 来评估模型的可靠性和统计显著性,其中 R^2 越接近 1, S^2 越小则代表模型的精度越高。

硅酸盐玻璃中 MD 的模拟应用在以下几个性质中得到了体现:

1) 密度:若采用桥氧总数/氧原子总数 (N_{X-O-X}/O_{total})作为 MD 法的结构描述符,则相比于 Priven 与 Demkina 法,MD 模拟可取得较好的密度模拟结果;

2) 转变温度和结晶温度:在模拟含氟和磷的硅酸盐玻璃转变温度 T_g 和结晶温度时,当考虑了氟对玻璃结构的影响以后,虽然没有具体的 T_g 模拟结果,但计算获得了氟结构描述符 F_{net} 与 T_g 之间的对应关系,且同样的 F_{net} 可以解释系列含 ZnO 磷硅玻璃中 68% 的玻璃的析晶峰温度变化;

3) 化稳性:当模拟 ZnO 含量变化对磷硅生物玻璃化稳性影响时,需要考虑桥氧、非桥氧及 F_{net} ,不过由于 F_{net} 无法预测随玻璃样品侵蚀时间的延长 (1~96 h) 侵蚀过程所发生的变化,使得对结构描述符 (N_{X-O-X}/O_{total})—玻璃成分渗出率之间对应关系的模拟精度逐渐下降。在 17Y₂O₃-19Al₂O₃-64SiO₂ 玻璃的化稳性模拟中,使用 3 种结构描述符(与至少另一个硅原子配位的氧原子的平均 O—Si 配位数加 Y 离子随机分布且截止步长为 5 Å 时 Y 的团簇系数加每个 Y 原子四面体内的 O—Si—O 键数目)的线性组合构成的新的描述符 S 则可以更好的找到 S 与玻璃成分渗出率之间的关系, R^2 可达 0.955。

4) Young's 模量:采用 MD 法和能量最小化法模拟了 $xM_2O-(100-x)SiO_2$ ($M=Li, Na, K; x=0, 10\%, 15\%, 20\%, 25\%, 30\%$) 玻璃的实测杨氏模量 E 与第一尖锐衍射峰的相关长度 L 之间的关系, R^2 可达 0.932。

5) 对 NMR 中结构描述符的模拟:在碱/碱土硅酸盐玻璃、铝硅玻璃、磷硅生物玻璃及硼硅玻璃中,将 NMR 的结构信号转变成 MD 模拟的结构描述符。如 Q^n 的 $^{29}Si \delta_{iso}$ 值可以转化成 MD 的结构描述符 Si—O—T 角(T 表示 Q^n 连通四面体):磷硅生物玻璃中, $^{29}Si \delta_{iso}$ 与 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 间对应的 Si—O—T 模拟精度 R^2 可分别达 0.55, 0.62 和 0.89。

杜金城介绍了 MD 法模拟氧化物玻璃结构时,在经验势的可靠性和可传递性、冷却速率、系统尺寸、浓度效应及玻璃结构验证方面所取得的进展及面临的挑战^[39]:

1) 经验势:经验势的优劣很大程度上决定了最终模拟结果的质量。水(羟基)势最初是基于全电荷模型的,杜金城和 Cormack 采用部分电荷模型后发现适当的部分电荷和短程参数的微调可以成功

地描述玻璃形成体阳离子的配位和键角, 采用电荷平衡法修正过的部分电荷势更为理想; 壳核模型中可极化势的采用可以更好地描述冷却过程中熔体到玻璃的转变; 而从头算分子动力学模拟法(AIMD)提供了精确的轨道和结构, 可以作为模型系统与经典的 MD 模拟进行比较, 并验证模拟结果和经验势模型。

2) 冷却速度效应

在某些玻璃体系中, 采用传统的熔融-浇注法制备玻璃, 则玻璃降温速率的快慢会对一些与结构相关的性质的 MD 模拟结果有所影响。

3) 模拟尺度和浓度效应

不同性质对系统大小的敏感度不同, 如硅酸盐玻璃中稀土离子的积聚造成发光性质的猝灭效应, 此时必须采用足够大的模拟单元才能获得统计上有意义的结果, 可在模拟系统中控制稀土原子与整个模拟系统原子的比例来获得更好的模拟结果。

另外, 在 MD 模拟的玻璃结构模型验证上, 可将 NMR, EXAFS, Raman 等结构分析手段运用到 MD 模型比对中。目前, MD 法已经在钠钙硅, 铝硅, 铝磷, 磷硅等多种氧化物玻璃体系中进行了模拟研究。

6 机器学习

机器学习是一门多领域交叉学科, 涉及概率论、统计学、逼近论、凸分析、算法复杂度理论等多门学科, 研究如何以大量实验数据为核心及基础(输入数据), 以规则算法指导为手段, 自动优化和改进模型从而挖掘数据中的隐含规律(寻找最佳拟合函数), 然后对真实世界中的事件做出决策和预测(输出数据)^[47-49]。在玻璃材料研究领域, 机器学习获得了越来越多的应用, 基于海量玻璃成分和性质数据的新模型与算法一直在研究与开发中, 并可与其它玻璃研究方法有机结合, 实现某些关键参数的更好的预测与模拟。如合金材料在 MD 法的势函数计算中, 利用机器学习可以通过大量原始数据拟合空间力场和能量, 从而更精确地描述原子间的位能关系并拟合空间力场势能信息, 进而形成合理的势函数^[50]。机器学习算法有监督式学习(包括最小二乘法、人工神经网络、支持向量机、决策树等, 用来处理分类问题及回归问题)、非监督式学习(包括层次聚类算法、Markov 随机场、K 均值聚类算法、均值漂移算法等, 用来找出数据间存在的内在关系)及强化学习(常用于动态系统及机器人的

控制)^[51]。

机器学习的过程需要大量完整、连续一致并准确的数据。因此, 材料成分、性质的可用数据库是运用机器学习法的首要条件, 也是机器学习在材料研发中所面临的最大挑战, 尤其对于玻璃材料而言更是如此, 因为可获得和使用的玻璃相关数据库极少, 玻璃商业数据库 SciGlass 和 INTERGLAD 虽然涵盖了数千个普通玻璃配方和相应的玻璃基本性质, 但其玻璃成分和性质数据采集于各种文献报道, 其最大问题是玻璃样品制备过程、玻璃真实成分及各性质测试不具备统一的标准, 严格意义上讲, 还不能满足机器学习对数据的“连续一致并准确”的要求, 况且很多特种玻璃, 如众多类型的激光玻璃和光学玻璃, 甚至没有任何公开的、较为详尽和系统的玻璃成分、性质数据信息。当然, 世界著名的玻璃研发与生产公司皆会建立内部的玻璃成分性质数据库。

文献[52]对机器学习在玻璃材料研究中的应用进展做了详细介绍。最初的机器学习单纯以玻璃的成分和性质数据为基础, 不考虑玻璃的基本物理学与化学内涵, 因此模型的可解释性差, 无法给出明确的物理内涵, 其模型有时还会违背物理或化学规律, 被称为“盲机器学习”。若结合对所预测玻璃性质在物理和化学上的基本理解, 可提高模型的外推可靠性趋势^[53-54]。如基于小型数据集(约 200 个数据)的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的一级溶解速率与玻璃成分和溶液 pH 值关系的模拟中, 其训练样本与测试样本的相对均方根误差(RRMSE)分别为 2.32% 和 3.77%, 远远优于盲机器学习得出的模型结果^[54]。

如前所述, 由于无法获得大量的实验数据, 高通量分子动力学模拟(高通量 MD 模拟)则可为机器学习提供一种方便、可靠的路线用以产生大量连续、精确的玻璃性质数据作为机器学习算法训练的输入数据, 如 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统的 MD 模拟输出数据在杨氏模量机器学习中的模拟精度达 0.981^[55]。相比于系统的实验数据采集而言, 高通量 MD 模拟数据快速便捷而廉价, 且在某种程度上其模拟数据质量或许好于从不同文献中获得的实验数据, 因此, 高通量 MD 模拟与机器学习相结合的方法也许会为新型玻璃开发提供新的思路。另外, Cubuk 等介绍了一种基于分类的机器学习法来识别一些控制原子重排动力学的高级结构指纹(称为软度)^[56-57], 有可能应用于识

别玻璃中的某些控制玻璃性质的非本征结构。总之，机器学习在玻璃研究上的将会有越来越广阔的应用前景。

7 数理统计模拟

玻璃的数理统计模拟在《激光玻璃及应用》^[3]中有较为详细的阐述，采用统计模拟软件，如 JMP 进行建模，分为成分-性质模拟(C-P 模拟)及成分-结构-性质模拟(C-S-P 模拟)。C-P 法是一种在玻璃成分和性质之间建立数学函数关系的数理统计模拟方法，可实现 C↔P 双向模拟，广泛应用于学术研究和商业玻璃开发中^[58–59]；C-S-P 法为张丽艳^[3, 60–62]提出的引入玻璃结构信息(红外、拉曼、核磁等结构测试结果)为模拟要素的数理统计模拟方法，即将玻璃看做由一组网络结构单元组成，每个网络单元具有统计上独特的结构特征，并且成比例地影响整个玻璃性质，亦可实现 C→S→P 和 P→S→C 双向模拟。

数理统计模拟普遍应用的基本方程为 Cornell 一阶线性模型^[63]：

$$t_{\alpha}(P_{\alpha}) = \sum_{i=1}^N b_{\alpha i} \cdot x_i \quad (9)$$

$b_{\alpha i}$ 是第 α 个属性的第 i 个分量系数， t_{α} 是属性 P_{α} 的变换，其中 t_{α} 可以是恒等变换(即不变换)。对于呈非线性变化的性质，除非玻璃组分变化范围足够窄以至于可将该区间性质近似看为线性变化，否则需使用二阶模型以模拟呈非线性变化的性质：

$$t_{\alpha}(P_{\alpha}) = \sum_{i=1}^N b_{\alpha i} \cdot x_i + \text{Selected} \left\{ \sum_{i=1}^N b_{\alpha ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N b_{\alpha ij} \cdot x_i \cdot x_j \right\}, i < j \quad (10)$$

$b_{\alpha ii}$ 是第 α 个属性的第 i 个分量的平方的系数， $b_{\alpha ij}$ 是第 α 个属性的第 i 个和第 j 个分量的叉积的系数。

鉴于玻璃近程有序远程无序的无定型结构特征，玻璃的成分与性质之间很难呈现绝对的线性关系，尤其对于多组分玻璃，其成分与性质之间的相互关系极为复杂。某些性质可以看做与成分存在近似线性关系，如折射率和密度等物理性质、转变温度和热膨胀系数等热性质、特定温度区间的粘度和电阻率、Young's 模量和硬度这类机械性质等，但某些对玻璃结构变化敏感的性质，如与稀土离子局域结构密切相关的光谱性质、与玻璃结构密切相关的液相线温度和化学稳定性等，则与成分间存在较

大的非线性变化关系。C-P 法对近似线性变化的性质可实现较高精度模拟，但对于呈现较高非线性变化特性的性质而言，使用成分交叉项即成分交互作用(公式 10)的二阶模拟公式，仍然具有模拟精度较低，模型验证性较差的特点。在具备准确的玻璃成分、性质数据库的基础上，C-P 模拟则体现出灵活、便捷的优势，如在核废料玻璃固化及工业玻纤研究领域的配方开发与玻璃性质预测上^[64–65]。尤其对于高放废液玻璃固化的在线配方设计要求，以美国太平洋西北国家实验室为代表的欧美核废料玻璃固化处理与研究机构经过数十年的固化玻璃成分及性质数据积累，采用 C-P 模拟已经可以满足在线固化玻璃配方设计需要^[66–67]。

C-S-P 法使用公式 9，将 C-P 模拟过程转化为成分-结构模型 C-S (公式左侧为成分，右侧为结构，反之亦然)及结构-性质模型 S-P (公式左侧为性质，右侧为结构)两个模拟过程，体现了玻璃成分决定玻璃结构，玻璃结构决定玻璃性质的本质，尤其适用于有限数据条件下玻璃配方的实验室开发，其具体建模过程可参考文献^[3, 60, 62]，玻璃性质的结构模拟可实现对线性及呈高非线性变化性质的高精度模拟，不受任意两种元素变化的相关依赖性影响，包括使用元素替代法。C-S-P 法的常用结构数据为拉曼光谱及红外吸收光谱经高斯分峰后的各峰积分面积值。需要强调的是，由于光谱测试结果(各振动峰)本身为统计分布结果，因此，只要所研究的系列玻璃遵循一致的结构光谱分峰标准，则各峰的积分面积具有统计正确性，峰值位置变化则可忽略。目前 C-S-P 模拟法已成功应用于激光玻璃及核废料固化玻璃配方开发中^[61, 68–69]。

图 4 给出了 C-P 与 C-S-P 模拟法的模拟机理区别。对于 C-P 法，当玻璃成分从 C_1 变为 C_2 ，若所模拟性质呈近似线性变化，采用公式 9，则性质模拟结果将从 P_1 变为 P_2 ；若所模拟性质呈非线性变化，此时仍采用公式 9 得到的 P_2 将与真实性质 P_2^+ 有很大偏差，采用公式 10 所示的二阶线性模型(注：函数用线性方程描述的非线性响应)，则可得到围绕真实性质 P_2^+ 一定范围内的某一值，故而模拟精度较差。对于 C-S-P 法，无论所模拟性质呈近似线性还是非线性，模拟过程皆为两个线性过程，即将非线性模拟转变为 2 个线性模拟：成分 C_1 对应结构 S_1 ，结构 S_1 对应性质 P_1 ；当成分变为 C_2 ，则完成 $C_2 \rightarrow S_2$ ， $S_2 \rightarrow P_2$ 的模拟过程，因此模拟精度高。如图 5 所示为外加 SiO_2 ， B_2O_3 ， La_2O_3 改善铽玻璃

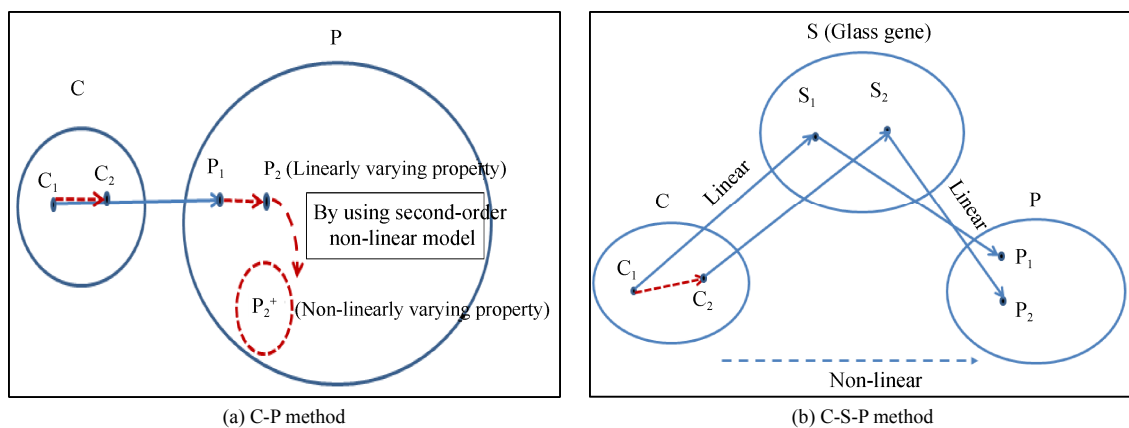
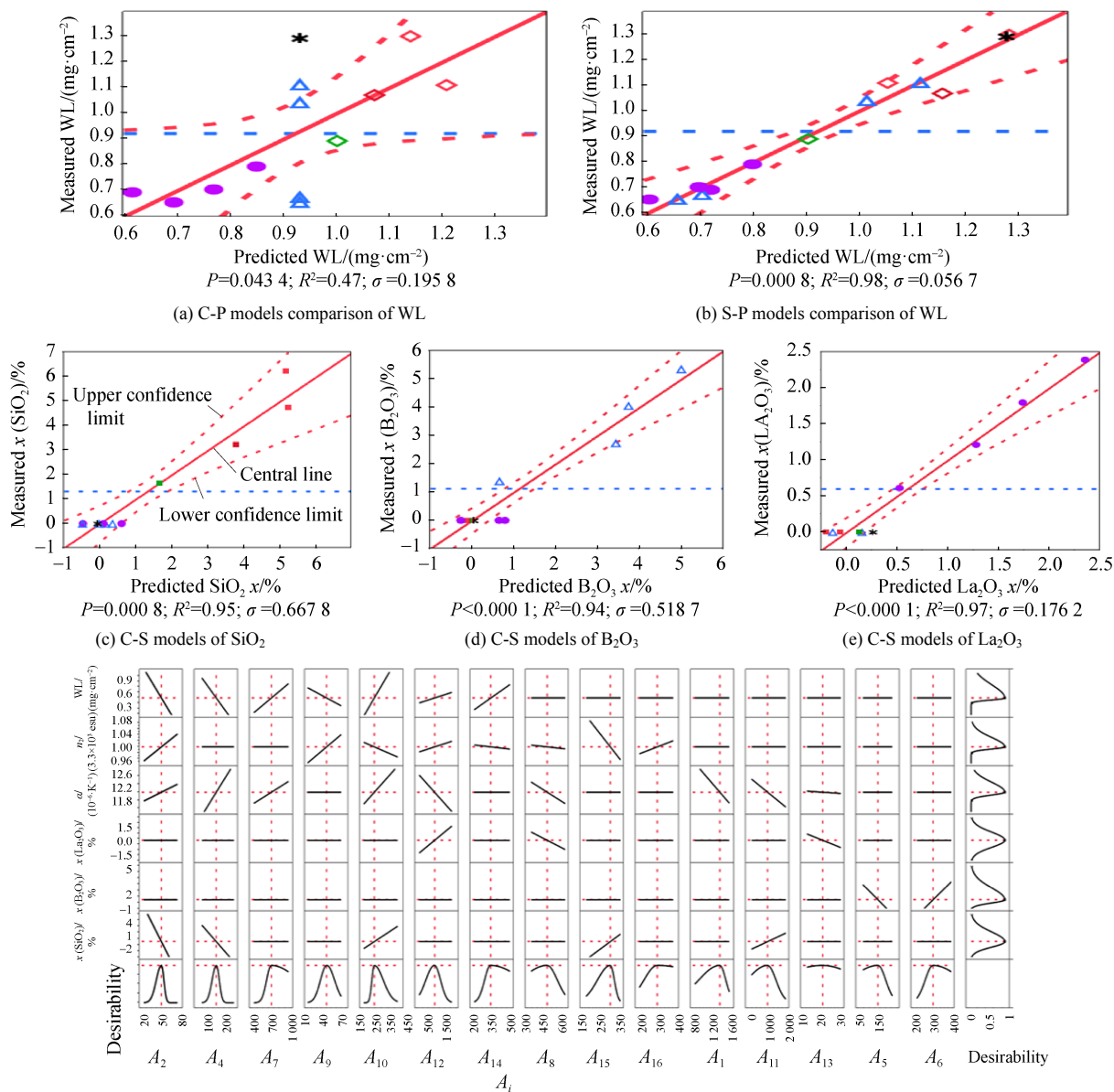


图 4 C-P 法与 C-S-P 法的模拟机理区别

Fig. 4 Theoretical differences between C-P and C-S-P modeling

图 5 磷酸盐钕玻璃化稳性的 C-S-P 模型设计^[60]Fig. 5 C-S-P modeling of Nd:phosphate glass^[60]

x , mole fraction. P : Probability for type one error; R^2 : Linear regression coefficients; σ : Root mean square error.

化稳性(WL)的 C-S-P 模型设计。由于外加成分对 WL 的影响规律较为复杂, C-P 模型精度过低 ($R^2=0.47$), 无法指导玻璃设计。采用 WL 的 S-P 模

型与 SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 的 C-S 模型, 可准确模拟 钹玻璃化稳性并完成反向玻璃成分设计^[60, 62]。C-P 与 C-S-P 法的模型特性对比总结于表 1。

表 1 C-P 与 C-S-P 模拟的模型特点^[60]
Table 1 Characteristics of C-P and C-S-P modeling^[60]

Sample No.	C-P model	C-S-P model
1	The simulation process uses statistical methods to filter out high impact components, without chemical structure information	The simulation process uses statistical methods to filter out high impact structural groups and provide chemical structure information
2	Component uncertainty is influenced by the test method	Structural uncertainty is influenced by test methods and theoretical understanding
3	The dependence of the change of any two elements in the glass is low and the elemental substitution method is usually not applicable	Independent of the dependence associated with changes in any two elements, including the use of elemental substitution
4	Difficulty and low accuracy in simulating the non-linearly varying properties of more complex glass systems under data-limited conditions	Usually independent of the amount of data and suitable for linear, especially complex simulation of the non-linearly varying nature of the heterogeneous glass system with high accuracy
5	Lack of basis for selection of cross-cutting effects on elements	The cross influence of structural groups is supported by a better structural test
6	Relatively low cost of setting up the database	Relatively high cost of setting up the database

8 结论

介绍了玻璃物性的 7 种主要模拟方法, 包括加和法、相图法、Priven 法、拓扑束缚理论、分子动力学模拟、机器学习及数理统计模拟。加和法可用在获得各成分加和系数的基础上进行 11 种玻璃物理性质的预测; 相图法在二、三、四元硅酸盐、硼酸盐及硼硅酸盐玻璃体系上的运用较为成熟, 对复杂的玻璃体系和设计性质要求, 需建立更多相图和相关的共熔化合物数据系统; Priven 法考虑了玻璃结构与热力学方程, 需准确可靠的大量数据信息结合计算机模拟而进行, 其模拟方法尚需进一步优化; 拓扑束缚理论适用于氧化物和硫化物体系, 已报道的模拟性质有转变温度、热膨胀系数、硬度及液体脆性; 分子动力学模拟目前已报道的模拟性质包括密度、转变温度、结晶温度、化学稳定性、Young 模量的结构参数等; 机器学习在大量连续、准确的玻璃成分性质数据库的支撑下, 将会成为非常迅捷有效的玻璃模拟方法, 且其与 MD 方法结合可为新型玻璃的研发提供更多的可能性; 数理统计模拟中, C-P 模拟是目前唯一实现工程化应用的玻璃设计方法, C-S-P 模拟在引入玻璃结构为模拟信息后, 可实现有限数据下玻璃成分和性质的准确模拟。

参考文献:

- [1] 干福熹. 光学玻璃(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 王承遇, 陶瑛. 玻璃成分设计与调整[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

- [3] 胡丽丽, 等. 激光玻璃及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019.
- [4] 捷姆金娜. 玻璃性质对其成分依从性的研究[M]. 北京: 国防工业出版社, 1964.
- [5] 干福熹. 硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法[M]. 北京: 科学出版社, 1966.
- [6] 干福熹, 等. 无机玻璃物理性质计算和成分设计[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [7] KROGH M. Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system[J]. Phys Chem Glass, 1962, 3(4): 101–110.
- [8] KROGH M. The infrared spectra of some vitreous and crystalline borates[J]. ARKIV FOR KEMI, 1958, 12(5): 475–480.
- [9] 姜中宏, 胡丽丽. 玻璃的相图结构模型[J]. 中国科学: 技术科学, 1996(5): 395–404.
JIANG Zhonghong, HU Lili. Sci China: Technical Sci (in Chinese), 1996(5): 395–404.
- [10] 姜中宏, 唐永兴. 用相图原理研究玻璃性质与结构(I)核磁共振谱研究 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃结构[J]. 光学学报, 1988, 8(1): 75–82.
JIANG Zhonghong, TANG Yongxing. Acta Opt Sin (in Chinese), 1988, 8(1): 75–82.
- [11] 姜中宏, 唐永兴. 用相图原理研究玻璃结构和性质(III)核磁共振谱研究钠硼钒、钾硼磷、钾硼铝和钠硼镁玻璃结构[J]. 光学学报, 1991(9): 49–54.
JIANG Zhonghong, TANG Yongxing. Acta Opt Sin (in Chinese), 1991(9): 49–54.
- [12] 姜中宏, 唐永兴. 用相图原理研究硼硅酸盐玻璃的性质与结构(II)核磁共振谱研究锂硼硅、镉硼锆和锂硼碲玻璃结构[J]. 光学学报, 1990, 10(12): 1107–1114.
JIANG Zhonghong, TANG Yongxing. Acta Opt Sin (in Chinese), 1990, 10(12): 1107–1114.
- [13] TANG Yongxing, JIANG Zhonghong, SONG Xiuyu. NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1989, 112(1): 131–135.
- [14] 姜中宏, 唐永兴. 相图原理研 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃性质(比重、折射率)[J]. 硅酸盐

- 通报, 1990(6): 36–40.
- JIANG Zhonghong, TANG Yongxing. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 1990(6): 36–40.
- [15] JIANG Zhonghong, ZHANG Qinyuan. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach[J]. Prog Mater Sci, 2014, 61(8): 144–215.
- [16] PRIVEN A I. Comparative characterization of methods for calculating the viscosity of silicate glass-forming melts[J]. Glass Phys Chem, 1997, 23(5): 333–343.
- [17] PRIVEN A I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: I. The $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system[J]. Glass Phys Chem, 1997, 23(5): 344–353.
- [18] PRIVEN A I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: II. The $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system[J]. Glass Phys Chem, 1997, 23(6): 416–428.
- [19] PRIVEN A I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: III. The $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system[J]. Glass Phys Chem, 1998, 24(1): 19–30.
- [20] PRIVEN A I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: IV. A unified method for calculating the viscosity of silicate and aluminate melts[J]. Glass Phys Chem, 1998, 24(1): 31–40.
- [21] PRIVEN A I. Fundamentals of the calculation of concentration-temperature-time dependences of properties of oxide glass-forming substances in wide composition area and temperature range[D]. St. Petersburg, 2002.
- [22] PRIVEN A I. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature[J]. Glass Technol, 2004, 45(6): 244–254.
- [23] FRISCHAT G H. Mathematical approach to glass[M]. Elsevier Science Publishers, 1988.
- [24] PRIVEN A I. Evaluation of the fraction of fourfold-coordinated boron in oxide glasses from their composition[J]. Glass Phys Chem, 2000, 26(5): 441–454.
- [25] PRIVEN A I. Calculation of the heat capacity of oxide glass-forming melts and evaluation of the heat capacity jump in the glass transition range from chemical composition[J]. Glass Phys Chem, 2001, 27(5): 435–444.
- [26] GEHLHOFF G, THOMAS M. Die physikalischen Eigenschaften der Glaser in Abhängigkeit von Zusammensetzung. II. Die mechanischen Eigenschaften der Glaser[J]. Z Tech Physik, 1926, 3: S.105–126.
- [27] PHILLIPS J C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys[J]. J Non-Cryst Solids, 1979, 34(2): 153–181.
- [28] PHILLIPS J C, THORPE M F. Constraint theory, vector percolation and glass formation[J]. Solid State Commun, 1985, 53(8): 699–702.
- [29] GUPTA P K, MAURO J C. Composition dependence of glass transition temperature and fragility. I. A topological model incorporating temperature-dependent constraints[J]. J Chem Phys, 2009, 130(9): 094501–094508.
- [30] HERMANSEN C, GUO X, YOUNGMAN R E, et al. Structure-topology-property correlations of sodium phosphosilicate glasses[J]. J Chem Phys, 2015, 143: 064510.
- [31] HERMANSEN C, YOUNGMAN R E, WANG J, et al. Structural and topological aspects of borophosphate glasses and their relation to physical properties[J]. J Chem Phys, 2015, 142(18): 184503.
- [32] WONDRAKZEK L. Modifier constraints in alkali ultraphosphate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 405: 12–15.
- [33] RODRIGUES B P, WONDRAKZEK L. Medium-range topological constraints in binary phosphate glasses[J]. J Chem Phys, 2013, 138(24): 244507.
- [34] 曾惠丹, 邓逸凡, 李响, 等. 基于拓扑结构束缚理论的玻璃性质计算方法[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 1–10.
- ZENG Huidan, DENG Yifan, LI Xiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 1–10.
- [35] Smedskjaer M M, Mauro J C, Youngman R E, et al. Topological principles of borosilicate glass chemistry[J]. J Phys Chem B, 2011, 115(44): 12930–12946.
- [36] ZENG Huidan, JIANG Qi, LIU Zhao, et al. Unique sodium phosphosilicate glasses designed through extended topological constraint theory[J]. J Phys Chem B, 2014, 118(19): 5177–5183.
- [37] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- YAN Liuming, ZHU Suhua. Beijing: Science Press (in Chinese), 2013.
- [38] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [39] MASSOBRIO C, DU J C, BERNASCONI M, et al. Molecular dynamics simulations of disordered materials[M]. Springer Series in Materials Science, 2015.
- [40] 李煌, 鲁红权, 陈钦煌, 等. 分子动力学模拟基本原理及其应用[J]. 科技视界, 2018(5): 25–26.
- LI Huang, LU Hongquan, CHEN Qinhuang, et al. Sci Technol Soc (in Chinese), 2018(5): 25–26.
- [41] 罗旋, 费维栋, 李超, 等. 材料科学中的分子动力学模拟研究进展[J]. 材料科学与工艺, 1996, 4(1): 124–128.
- LUO Xuan, FEI Weidong, LI Chao, et al. J Mater Sci Technol (in Chinese), 1996, 4(1): 124–128.
- [42] 殷开梁. 分子动力学模拟的若干基础应用和理论[D]. 浙江大学, 2006.
- YIN Kailiang. Some basic applications and theories of molecular dynamics simulation (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University 2006.
- [43] 张彪, 卜哲士. 分子动力学模拟方法及其在玻璃结构和性质研究中的应用[J]. 上海建材学院学报, 1991, 4(1): 88–95.
- ZHANG Biao, BU Zhesi. J Shanghai Institute Build Materi (in Chinese), 1991, 4(1): 88–95.
- [44] 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 Raohe. Materi Reports (in Chinese), 2007, 21(4): 5–8.
- [45] DENG Lu, DU Jincheng. Development of boron oxide potentials for computer simulations of multicomponent oxide glasses[J]. J Am Ceram, 2019, 102(5): 2482–2505.
- [46] DU Jincheng. Challenges in Molecular Dynamics Simulations of Multicomponent Oxide Glasses[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [47] 陈海虹, 黄彪, 刘峰, 等. 机器学习原理及应用[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2017.
- [48] MUELLER T, KUSNE A G, RAMPRASAD R. Machine learning in materials science: Recent progress and emerging applications[J]. Reviews in Computational Chemistry, 2016, 29: 186–273.
- [49] 李昊朋. 基于机器学习方法的智能机器人探究[J]. 通讯世界, 2019, 26(4): 241–242.
- LI Haopeng, Telecom World(in Chinese), 2019, 26(4): 241–242.
- [50] 米晓希, 汤爱涛, 朱雨晨, 等. 机器学习技术在材料科学领域中的

- 应用进展[J]. 材料导报, 2021, 35(15): 1–10.
- MI Xiaoxi, TANG Aitao, ZHU Yuchen, et al. Mater Reports (in Chinese), 2021, 35(15): 1–10.
- [51] 吴佳琦, 孙奕韬, 汪卫华, 等. 机器学习在非晶材料中的应用[J]. 中国科学: 物理学、力学、天文学, 2020, 50(6): 067002–1–067002–14.
- WU Jiaqi, SUN Yitao, WANG Weihua, et al. Sci China Phys Mech (in Chinese), 2020, 50(6): 067002–1–067002–14.
- [52] LIU H, FU Z, YANG K, et al. Machine learning for glass science and engineering: A review[J]. J Non-Cryst Solids, 2021, 557: 119419.
- [53] KRISHNAN N A, MANGALATHU S, SMEDSKJAER M M, et al. Predicting the dissolution kinetics of silicate glasses using machine learning[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 487: 37–45.
- [54] LIU H, ZHANG T, KRISHNAN N, et al. Predicting the dissolution kinetics of silicate glasses by topology-informed machine learning[J]. Npj Materi Degrad, 2019, 3(1): 1–12.
- [55] YANG K, XV X, YANG B, et al. Prediction of silicate glasses stiffness by high-throughput molecular dynamics simulations and machine learning[J]. Cond-Mat Phys, 2019, 1901: 1–20.
- [56] CUBUK E D, SCHOENHOLZ S S, RIESER J M, et al. Identifying structural flow defects in disordered solids using machine learning methods[J]. Phys Rev Lett, 2015, 114(10): 108001.
- [57] CUBUK E D, IVANCIC R J S, SCHOENHOLZ S S, et al. Structure-property relationships from universal signatures of plasticity in disordered solids[J]. Science, 2017, 358(6366): 1033–1037.
- [58] FRISCHAT G.H. Book Review: Mathematical Approach to Glass. By M. B. Volff[M]. Angewandte Chemie International Edition, 2010.
- [59] VIENNA J D. Compositional models of glass/melt properties and their use for glass formulation[J]. Proced Mater Sci, 2014, 7: 148–155.
- [60] ZHANG Liyan, XU Yongchun, LI Hong. “Gene” modeling approach to new glass design[J]. Int J Appl Glass Sci, 2019, 11(2): 294–306.
- [61] ZHANG Liyan, LI Hong, HU Lili. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb^{3+} : Phosphate glasses based on Raman and FTIR study[J]. J Alloys Compounds, 2017, 698: 103–113.
- [62] 张丽艳, 李洪, 胡丽丽, 等. 玻璃成分–结构–性质的“基因结构”模拟法[J]. 无机材料学报, 2019, 34(8): 885–892.
- ZHANG Liyan, LI Hong, HU Lili, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2019, 34(8): 885–892.
- [63] CORNELL J A. Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data[M]. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 2002.
- [64] LI Hong, CHERYL R, WATSON J. High-performance glass fiber development for composite applications[J]. Int J Appl Glass Sci, 2014, 5(1): 65–81.
- [65] VIENNA J D, FLUEGEL A, KIM D S, et al. Glass property data and models for estimating high-level waste glass volume[R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2009.
- [66] KROLL J O, VIENNA J D, SCHWEIGER M J, et al. Results from phase 1, 2, and 3 studies on nepheline formation in high-level waste glasses containing high concentrations of alumina[R]. richland, WA: Pacific Northwest National Lab, (PNNL), 2016.
- [67] VIENNA J, KIM D, HRMA P. Database and interim glass property models for hanford hlw and law glasses richland[M]. WA: Pacific Northwest National Lab, (PNNL), 2002.
- [68] LIU Wenxiu, YAN Sasa, WANG Yajie, et al. Compositionstructure-property modeling for Nd^{3+} doped alkali-phosphate laser glass[J]. Opt Mater, 2020, 102: 109778.
- [69] 陈泽坤, 张丽艳. 高放废液硼硅酸盐玻璃固化体热学性质和化学稳定性的统计结构模拟研究[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1–9.
- CHEN Zekun, ZHANG Liyan. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1–9.