

玻璃结构基因模拟法在成分↔结构↔性质双向模拟设计上的应用

张丽艳, 王 欣, 陈树彬, 胡丽丽

(中国科学院上海光学精密机械研究所特种玻璃与光纤研究中心, 上海 201815)

摘 要: 玻璃结构基因模拟(GSgM: Glass Structure gene Modeling)法, 也称为玻璃成分-结构-性质模拟法(C-S-P 法), 是一种将玻璃实测结构数据(红外、拉曼、核磁等)引入模拟方程, 通过建立成分-结构(C-S)与结构-性质(S-P)模型搭建成分-结构-性质模拟平台, 从而实现复杂玻璃体系的成分↔结构↔性质双向模拟设计的实用方法。该方法将玻璃看作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。详细阐述了 GSgM 法的理论基础及建议玻璃配方设计方法与结构数据解析方法, 给出了 C-S、S-P 及 S-C 模型的建模过程及模型含义, 并通过其在核废固化玻璃及激光玻璃模拟设计中的应用实例, 逐一演示了该模拟方法的使用效果。

关键词: 玻璃结构基因模拟法; 玻璃实测结构; 成分↔结构↔性质双向模拟

中图分类号: J527.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2755-11

网络出版时间: 2025-07-02



玻璃材料因其独特的无定型特征及性质连续可调性, 在众多应用领域中都显示出了不可替代的作用。从建筑到光学, 从清洁能源到高放核废的固化处理, 玻璃的多功能性和多样性使其成为人类生产、生活中不可或缺的重要材料。然而, 要深入了解和优化玻璃的各种性质, 加速新型玻璃材料的研发速度, 仅依赖实验试错手段的研发模式已经远不能满足实际需求, 故而玻璃的成分与性质模拟已经成为材料科学中的一个重要研究方向^[1-3]。近年来, 随着计算能力的提升和模拟技术的进步以及大数据和人工智能技术的飞速发展^[4-5], 关于玻璃材料的研究不仅深化了对成分-结构-性质关系的理解, 还通过先进的分析技术和各种模拟方法与实验技术相结合推动了玻璃材料在工程应用中的创新发展^[6-8]。此外, 针对不同应用场景, 如光学、生物医学、能源、环境等不同领域, 如何根据实际需求制定特定的模拟方法策略, 也将是材料数值模拟计算研究的重点。

玻璃的宏观性能本质上由其成分和微观结构决定, 而这种成分-结构-性质的关系是玻璃材料科学研究的核心课题之一。玻璃结构基因模拟(GSgM)法, 也称 C-S-P 法, 是近年来提出并发展的一种从

真正意义上将玻璃实测结构引入计算模拟的实用方法^[1, 9-10]。其理论基础为基于 Cornell 一阶线性公式的数理统计模拟^[11]。在广泛应用的玻璃成分-性质(C-P 法)统计模拟中引入玻璃实测结构作为连接成分及性质的桥梁, 将玻璃成分-性质间的非线性变化关系转变为成分-结构(C-S)及结构-性质(S-P)这两个线性关系, 从而达到准确模拟玻璃性质及设计玻璃组成的目的。GSgM 法的特点有二: 一是适用于所有玻璃体系, 包括成分极为复杂的玻璃系统; 二是可实现成分→结构→性质方向的根据设计玻璃成分预测玻璃性质, 以及性质→结构→成分方向的根据目标性质设计玻璃成分的双向模拟。由于引入了玻璃的实测结构, 因此 GSgM 法为玻璃设计提供了全新的思路。《玻璃的成分和性质的模拟方法》^[3]简要总结了加和法、相图法、Priven 法, 拓扑束缚、MD、ML 及成分-性质和成分-结构-性质(GSgM)数理统计等方法的研究进展, 《激光玻璃及应用》^[12]中比较了成分-性质法与 GSgM 法的优、缺点, 此处不再赘述。本文为 GSgM 法的一篇综述性介绍, 重点总结了基于数理统计方法的玻璃结构基因模拟法的理论基础、模型建立方法、建议玻璃配方设计

收稿日期: 2025-04-01。 修订日期: 2025-04-09。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFE0204800); 中国科学院战略性先导科技专项 B 类(XDB0890103)。

第一作者: 张丽艳(1971—), 女, 博士, 副研究员。

通信作者: 胡丽丽(1963—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2025-04-01. Revised date: 2025-04-09.

First author: ZHANG Liyan (1971—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jndxzly@hotmail.com

Correspondent author: HU Lili (1963—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hulili@siom.ac.cn

方法、结构数据采集方法及其局限性，并以 GSgM 法在激光玻璃及核废固化玻璃的物理、化学、热学、光谱性质预测和玻璃配方设计上的应用为例，展示了其实用效果。

1 GSgM 法的理论背景

Cornell 一阶线性模型公式是一种基于玻璃成分-性质实测数据，并结合数理统计学算法获得各玻璃性质的组成加和计算系数的方法，其与干福熹等提出的玻璃性质传统“加和法”计算^[13]的区别在于，加和法系数的获得是基于实验推导，而 Cornell 成分-性质模拟是基于统计算法。在数据量较大的情况下，成分-性质模拟对与玻璃成分大体呈线性关系的性质，如物理、光学、力学、热学及机械性质的模拟相当精确。公式(1)为 Cornell 一阶线性公式(成分-性质模拟一阶线性公式)。

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

式中： t_{α} 表示性质 P_{α} 的变换或者恒等变换； b_{ai} 为 α 性质的第 i 个分量系数； x_i 代表第 i 个成分的质量或摩尔分数， N 是玻璃组成数。

GSgM 法将结构作为成分及性质相关的变量引入式(1)中，获得成分与结构、结构与性质间的线性关系模型，如公式(2)及(3)所示，还可根据实际需要建立结构-成分模型，如公式(4)所示：

$$\text{成分-结构(C-S)模型: } t_a(x_i) = \sum_{i=1}^N b_{ai} \times s_i \quad (2)$$

$$\text{性质-结构(S-P)模型: } t_a(P_{\alpha}) = \sum_{i=1}^N b_{ai} \times s_i \quad (3)$$

$$\text{结构-成分(S-C)模型: } t_a(s_i) = \sum_{i=1}^N b_{ai} \times x_i \quad (4)$$

公式(2)用于筛选某一成分的变化影响了哪些玻璃结构；公式(3)用于筛选某一性质的变化与哪些结构相关，且该公式可单独使用进行玻璃性质的直接预测；公式(4)用于筛选某一结构受哪些组成变化的影响。GSgM 法可适用于任何结构表征方法。但迄今为止，能不囿于玻璃体系及玻璃成分复杂程度，反映玻璃实际结构变化的测试方法仅有红外和拉曼 2 种，其他玻璃结构表征方法有各种对玻璃组成元素或组成复杂程度的限制。尽管红外及拉曼光谱对玻璃结构的表征较为粗浅，但运用高斯分峰法得到的玻璃特征结构振动峰会随玻璃成分的变化产生较大的改变，因此可将高斯分峰积分面积作为 GSgM 的结构数据。相比于 C-P 模拟法，C-S-P 模拟的主要优点有三：一是极为适合数据量较少的情况下迅速筛选或设计最优玻璃成分；二是对与玻璃成分呈

非线性变化关系的性质具有较高的模拟精度；三是由于有结构数据进行定位，因此可方便地实现由目标性质设计玻璃成分的反向模拟。

成分-性质模拟法经常使用二阶模拟公式，即在某些组分间进行交叉影响分析建模，包括二次项和交叉乘积项，如公式(5)所示：

$$t_{\alpha}(P_{\alpha}) = \sum_{i=1}^N b_{ai} \cdot x_i + \text{Selected} \left\{ \sum_{i=1}^N b_{aai} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N b_{aij} \cdot x_i \cdot x_j \right\}, i < j \quad (5)$$

式中： b_{aai} 是第 α 个属性的第 i 个分量的平方的系数； b_{aij} 是第 α 个属性的第 i 个和第 j 个分量的叉积的系数。二阶公式建模原则是不能使用所有交叉乘积项。表面上二阶模型可使模拟精度 R^2 提高，但实际二阶模型的实用性及验证性较差，原因是很多成分交叉项的选取缺乏结构判断依据，尤其对于由性质设计玻璃成分的反向模拟，二阶模型很难适用。对结构基因模拟而言，为了保证模型双向模拟的实用性，复杂玻璃体系的 GSgM 模拟通常也仅使用一阶线性模型，原因是拉曼和红外光谱相邻分峰皆有不同程度的相互交叠，交叉项的取舍难以保证客观性。另外，必须强调的是，数理统计模拟是基于实验数据的模拟方法，因此，无法对超出实验配方范围的性质进行预测，如模型数据的 P_2O_5 含量为 40%~60% (摩尔分数，下同)，则理论上无法预测 P_2O_5 含量 <40% 或 P_2O_5 含量 >60% 配方的性质。故而，建议模型数据设计及采集时配方组分的变化范围尽量宽，以此覆盖更大的可模拟范围。

2 GSgM 法的建议实验设计方法、样品制备及结构性性质解析

2.1 实验设计与样品制备

为便于模型捕捉成分、结构、性质间的变化关系，科学设计玻璃配方十分重要，其目的是使成分→结构→性质的连锁影响从统计学上更具规律性，便于分析各组分对结构和性质的作用及组分之间的相互影响关系，提高模拟精度。常用的玻璃成分设计法有两种：一种称为 DOE(design of experiment)设计法，具体是赋予各组分高低限含量后进行最小二乘实验设计；另一种称为 CAT(composition at a time)设计。一般使用 OCAT, 2CAT 和 3CAT^[14]，代表一次改变 1 个、2 个和 3 个组分，其他组分保持等比例变化。玻璃配方实验中常用的外加法即为 OCAT 法。OCAT 法的主要

优点在于设计简单, 无论是呈线性还是非线性变化的性质皆具有明显的成分效应, 缺点是模型结果可能依赖于基础玻璃组分的设计, 且无法提供成分间的混合效应或相互影响关系, 因此实验量大、效率低。相比较而言, 多 CAT 设计则具有可提供成分混合效应、用更少量实验覆盖更大成分区间的优点。如 2CAT 设计, 若在某个基础玻璃配方(baseline glass)中改变 i 及 j 两个组分, 二者变化量分别为 Δ_i 及 Δ_j , 即 $g_i = g_{Bi} + \Delta_i$, $g_j = g_{Bj} + \Delta_j$, 则 2CAT 的中除 i, j 两个组分以外的其他组分呈等比例变化的含量计算方式如公式(6)所示:

$$g_h = g_{Bh} - \frac{(\Delta_i + \Delta_j)g_{Bh}}{1 - (g_{Bi} + g_{Bj})} \quad h \neq i, j \quad (6)$$

式中: g_i 和 g_j 为新设计 2CAT 玻璃中 i 和 j 两个组分的百分含量; g_{Bi} 和 g_{Bj} 分别为 i, j 在基础玻璃中的百分含量; $\Delta_i = g_i - g_{Bi}$, $\Delta_j = g_j - g_{Bj}$, g_h 及 g_{Bh} 分别为第 h 个组分在新设计 2CAT 玻璃及基础玻璃中的含量。同理, 在 3CAT 设计中同时改变 i, j, k 3 个组分, 则组分 h 在新设计 3CAT 玻璃中的含量如公式(7)所示:

$$g_h = g_{Bh} - \frac{(\Delta_i + \Delta_j + \Delta_k)g_{Bh}}{1 - (g_{Bi} + g_{Bj} + g_{Bk})} \quad h \neq i, j, k \quad (7)$$

用于建模的玻璃样品, 尤其是用于建立数据库的样品, 建议尽量制备较大的尺寸且采用一致的制备工艺以提高玻璃的光学质量, 进而提高各性质的测试精度。若为无法搅拌的小样品, 则需充分混合, 尽量保证数据采集的一致性。

2.2 结构性质解析

能够量化的结构数据皆可作为 GSgM 法的模拟数据使用, 如核磁共振(NMR)中的化学位移, 同步辐射中的径向分布函数和对分布函数, 红外拉曼光谱中的振动峰积分面积等。拉曼和红外光谱易测且易分析, 重要的是其所反映的是玻璃平均结构的变化, 这正是多性质同时模拟所需要的输入结构信息。对极为复杂的玻璃体系, 如核废固化玻璃, 红外及拉曼光谱是唯一可依靠的结构解析手段, 但拉曼红外分峰也将是最大的结构数据误差来源, 尤其对于网络生成体含量变化较大的系列玻璃样品的分峰更是如此。因此, 建议根据文献报道的、已被公认的玻璃拉曼或红外振动单元作为分峰的统一标准以提高分峰结果的统计一致性。拉曼光谱在分峰前需进行归一化处理, 红外光谱需扣除样品厚度影响, 最终各振动峰的积分面积被用作结构模拟数据引入 GSgM 模拟系统。红外光谱有 KBr 压片和 ATR 两种采集方法。

其中 KBr 法易受水峰干扰而影响分峰结果, 建议测试前将样品进行红外灯烘烤; ATR 法可摒除水峰影响, 但对测试仪器的要求较高, 尽管粉末样品测试精度优于片状抛光样品, 但需考虑某些特殊玻璃粉末对仪器的污染。

建议采用 Mysen 提出的基于高斯分峰和非线性最小二乘 Levenberg-Marquardt 法的、适用于交叠峰的结构光谱分峰方法^[15], 分峰过程使用步进式加峰, 并根据公式(8)来计算并监控拟合曲线与原始光谱曲线的拟合误差, 逐渐降低 χ^2 以提高拟合精度:

$$\chi^2 = \frac{1}{(n-f)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I_{i(m)} - I_{i(c)}}{R_{MSN}} \right)^2 \quad (8)$$

式中: n 是拟合区间的数据点; f 是根据拉曼或红外数据估计的振动峰和基线函数参数的总数; $(n-f)$ 是拟合的剩余自由度的数目; $I_{i(m)}$ 和 $I_{i(c)}$ 是第 i 个数据点的测试及计算的拉曼或红外强度值; R_{MSN} 是在拟合区域内光谱原始数据减去平滑拟合数据的均方根噪声, 运用 Levenberg-Marquardt 算法迭代调整每个峰的参数, 使 χ^2 值最小化, 从而评估并获得光谱的最佳拟合状态。GRAMS 软件可以实现 χ^2 监控下的 Mysen 分峰, 如图 1 所示。Origin 及 WiRE 软件亦可被用来进行分峰解析, 可直接计算拟合光谱与实测光谱的谱差值 $\Delta I = I_{\text{fit}} - I_{\text{meas}}$ 来验证拟合的误差和可靠性。表 1 为图 1 中各分峰的积分面积, 即数据化的结构信息。设计一组玻璃则可获得一组结构信息用于 GSgM 建模。其中灰色水峰除激光玻璃的荧光寿命和析晶温度等可能受 OH⁻ 影响的性质外, 一般不计入结构模拟数据。

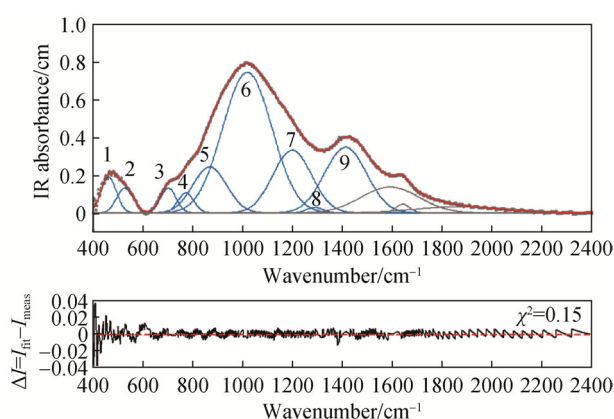


图 1 光谱分峰示例。红色为拟合光谱, 黑色为原始光谱, 蓝色标号峰为分峰结果, 灰色分峰为 OH⁻ 相关吸收峰, $\Delta I = I_{\text{fit}} - I_{\text{meas}}$ 为谱差值, 拟合的 $\chi^2 = 0.15$

Fig. 1 Example of peak fitting, in which the red, black and blues are the simulated, measured and individual curve-fitting spectra respectively. Greys are OH⁻ bands. $\Delta I = I_{\text{fit}} - I_{\text{meas}}$ is the difference between the simulated and measured spectra, the minimizing overall $\chi^2 = 0.15$

表1 图1中各分峰的积分面积

Table 1 Integrated area of the individual peak fitting bands in Fig.1

Peak fitting band	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Integrated area	14.6	11.3	10.6	8.8	42.1	185.4	65.3	2.6	74

3 GSgM 法在核废固化玻璃及激光钕玻璃中的成分↔结构↔性质双向模拟实例

3.1 结构-性质(S-P)模型的性质预测功能

根据公式(3)建立的结构-性质(S-P)模型可直接被用于进行玻璃性质的预测。例如在放射性核废玻璃固化领域,运用S-P模型可以迅速预测关键的玻璃性质,且精度较高,筛选不合格配方避免后续的

多项性质测试,尤其对于测试周期长、测试过程复杂的性质(如7 d 化稳性、28 d 化稳性、黏度及电阻率等),可显著节约人力、物力、成本与时间。例如,根据主要模拟源项成分设计了由多种氧化物(>10种)组成的硼硅酸盐玻璃^[16–18],利用红外光谱分峰获得的振动峰积分面积进行了转变温度 T_g , 热膨胀系数 α , 液相线温度 T_L , 固化体关键元素的 PCT-7 d 浸出率 r_{Na} 、 r_{Li} 、 r_B 、 r_{Mo} , 钼分相程度 $\chi_{ps}\%$ 等性质的结构-性质建模。各性质的结构模拟参数如表 2^[18]所示,每个性质均可被描述为以拟合参数为系数的关键结构单元的线性函数。建立模型后可根据模拟平台和待预测玻璃的红外分峰数据进行玻璃性质的预测(图 3)^[16]或直接根据模型公式进行性质计算,

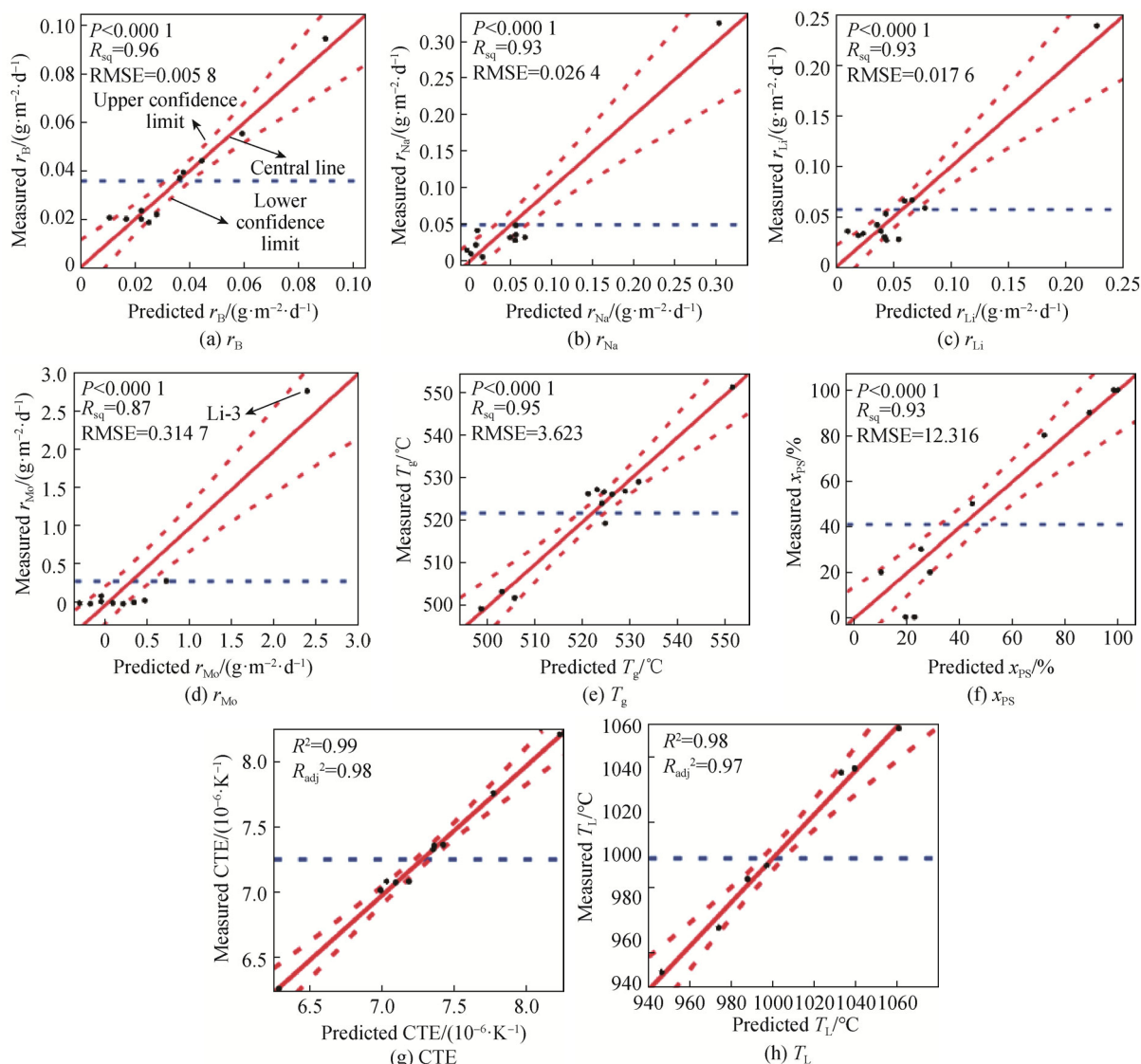


图2 硼硅固化玻璃红外结构-性质模型: (a) 硼元素浸出率; (b) 钠元素浸出率; (c) 锂元素浸出率; (d) 钼元素浸出率; (e) 玻璃转变温度; (f) 钼分相程度; (g) 热膨胀系数; (h) 液相线温度, 其中(a~f)^[18], (g, h)^[16]

Fig. 2 S-P models of borosilicate solidification glass from IR spectra: (a) leaching rate of B^{3+} ; (b) leaching rate of Na^{+} ; (c) leaching rate of Li^{+} ; (d) leaching rate of Mo^{3+} ; (e) glass transition temperature; (f) phase separation of Mo; (g) coefficient of thermal expansion; (h) liquidus temperature, in which (a~f)^[18], (g, h)^[16]

表 2 S-P 模型模拟参数^[18]
Table 2 Simulation parameters of S-P models^[18]

Property	$r_B/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$r_{Li}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$r_{Na}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$r_{Mo}/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\chi_{sp}/\%$
F-ratio	50.607	38.262	37.449	58.527	56.357	57.117
Intercept	0.085 (9.25)	0.130 (5.27)	0.380 (5.32)	3.160 (8.21)	456.10(48.96)	57.10 (3.90)
A_2						68.07 (8.80)
A_3	-0.036 (-8.55)	-0.052 (-4.71)	-0.086 (-5.10)	-1.280 (-7.65)		-42.37 (-7.40)
A_4	0.024 (4.08)					
A_5	0.002 (3.54)	0.005(3.29)				
A_6		0.005 (6.13)	0.008 (5.79)			
A_7					0.57 (4.34)	
A_8					1.51 (12.75)	
A_{10}					1.31 (4.23)	
A_6+A_7			-0.003 (-3.50)			

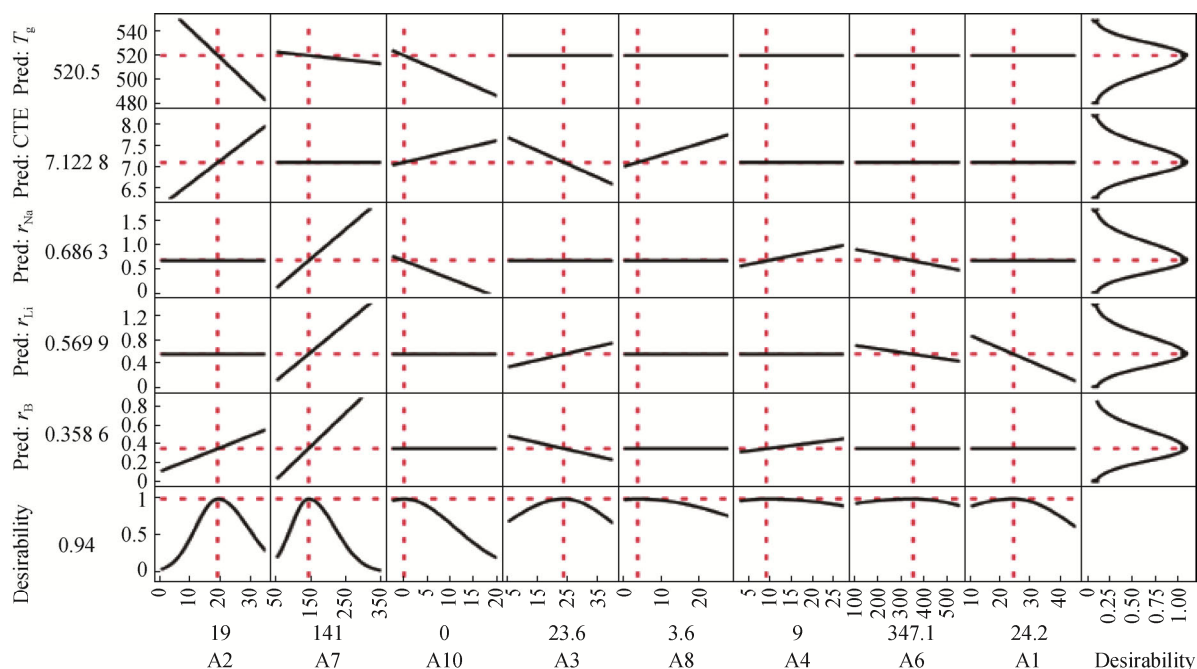


图 3 由模拟平台预测玻璃性质^[16]

Fig. 3 Properties prediction by simulation platform^[16]

如 $r_B=0.085-0.036A_3+0.024A_4+0.002A_5$ ^[18]。对于含有易挥发成分的玻璃，如含硼、含氟玻璃等，直接利用 S-P 模拟可得到较为准确的性质预测结果。

3.2 成分→结构→性质(C→S→P)方向模拟

在激光钕玻璃数据库建设中，使用 OCAT 法设计玻璃，研究了 Na_2O , Li_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 变化对钕玻璃热性质、析晶性质、光学光谱 (CTE, T_L , n_2 , σ_{emi} , τ_f , $\Delta\lambda_{\text{eff}}$, $\Omega_{2,4,6}$) 等性质的影响^[19-21]。以文献[19]为例，根据样品中 K_2O , MgO , Al_2O_3 的 ICP 测试结果(C)、红外光谱分峰积分面积(S)及目标性质(P)，利用少量数据点，分别建立了具有较高模拟精度的

C-S 及 S-P 模型，如图 4 及图 5^[19]所示。随后根据各模型的预测公式建立如图 6 所示的 C-S-P 模拟平台。以验证玻璃样品中 K_2O , MgO , Al_2O_3 的 ICP 测试结果为输入数据(Input)，通过逐渐调整模拟平台在此固定成分含量下的结构-性质关系到能达到的最高目标符合度(0.9969)，则可获得验证玻璃对应的预测性质值(Output)，表 3 列出了预测和实测玻璃性质的对比^[19]。

3.3 性质→结构→成分(P→S→C)方向模拟

材料模拟最难实现的是反向设计，即由预期性质反向推算材料组成。玻璃结构因其近程有序远程

无序特点,因此对与结构呈紧密关联的性质(如与稀土离子局域结构密切相关的光谱性质、化学稳定性等),除 GSgM 法外,目前其他玻璃材料的模拟方法^[3]很难实现由目标性质反推玻璃成分的高精度设计。 $P \rightarrow S \rightarrow C$ 模拟为 $C \rightarrow S \rightarrow P$ 模拟的反操作。例如,若以表 3 中的各性质为设计玻璃的目标性质,此时将此预期性质作为输入数据(Input),亦通过在尽量满

足预期性质的情况下逐渐调整模拟平台的结构-组分关系到能达到的最高目标符合度(0.9912),则可获得验证玻璃对应的推荐玻璃组成(Output),根据平台模拟器可设计一系列玻璃配方,表 4 设计了 6 组玻璃,选取目标符合度最高的第 1#设计配方进行 800 g 玻璃制备,表 5 列出了 1#配方预测和实测玻璃组成的对比,表 6 为 1#配方预测与实测性质的比较。

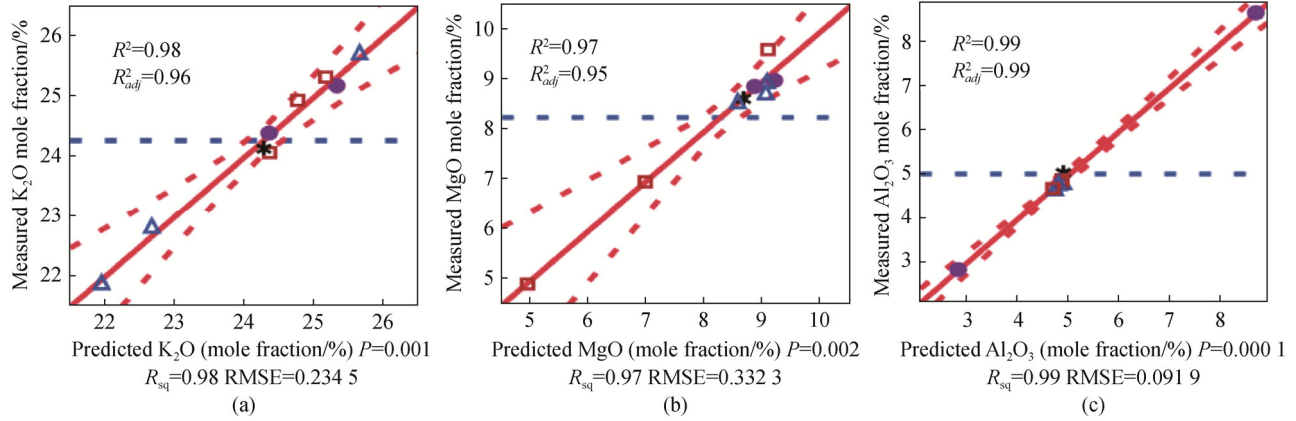


图 4 C-S 模型: (a) K₂O, (b) MgO, (c) Al₂O₃ (* – BL glass, Δ–PK₁₋₃, □–PMg₁₋₃, ●–PAL_{1,2})^[19]

Fig. 4 C-S models: (a) K₂O, (b) MgO, (c) Al₂O₃ (* – BL glass, Δ–PK₁₋₃, □–PMg₁₋₃, ●–PAL_{1,2})^[19]

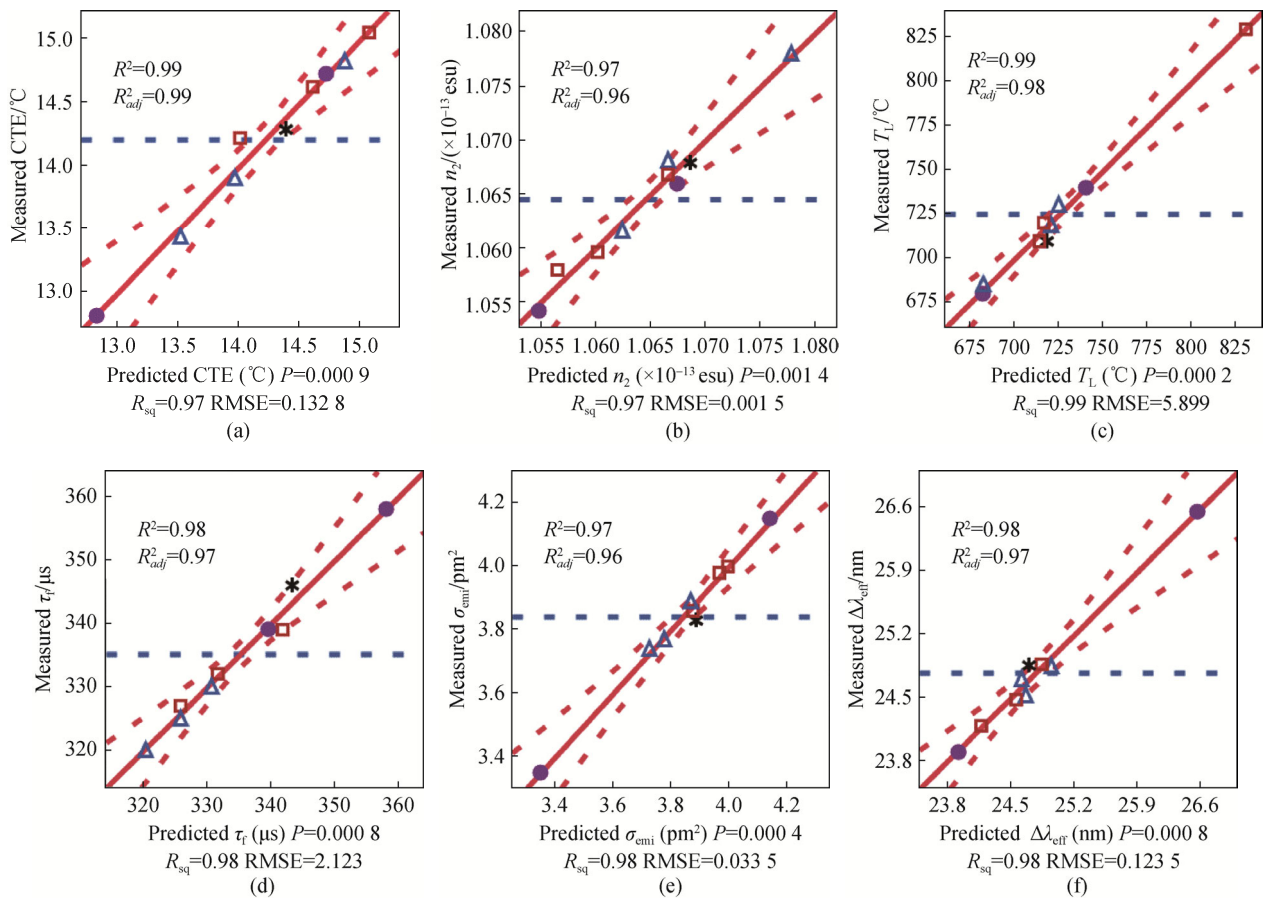
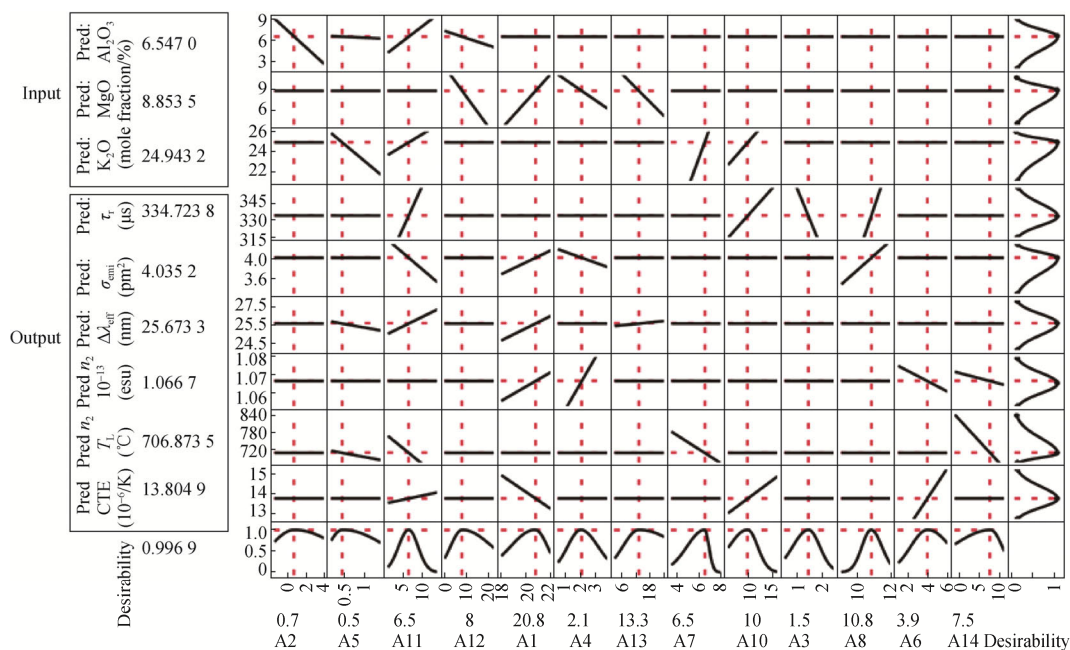


图 5 S-P 模型: CTE, n_2 , T_L , τ_f , σ_{emi} , and $\Delta\lambda_{eff}$ (* – BL glass, Δ–PK₁₋₃, □–PMg₁₋₃, ●–PAL_{1,2})^[19]

Fig. 5 S-P models: CTE, n_2 , T_L , τ_f , σ_{emi} , and $\Delta\lambda_{eff}$ (* – BL glass, Δ–PK₁₋₃, □–PMg₁₋₃, ●–PAL_{1,2})^[19]

图 6 C→S→P 模拟平台 (输入成分, 输出性质)^[19]Fig. 6 C→S→P simulation platform (input compositions, output properties)^[19]表 3 图 6 中 C→S→P 模拟的设计玻璃预测性质与实测性质的比较及相对误差^[19]Table 3 Comparison and relative errors between the simulated and measured properties by C→S→P modeling in Fig.6^[19]

Property	Meas. / Pred.
CTE/K	$13.79 \times 10^{-6} / 13.80 \times 10^{-6}$
n_2/esu	$1.065 \times 10^{-13} / 1.067 \times 10^{-13}$
$\tau_i/\mu\text{s}$	328 / 334.72
$\sigma_{\text{emi}}/\text{pm}^2$	4.03 / 4.04
$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	25.69 / 25.67
$T_L/^{\circ}\text{C}$	705.00 / 706.87

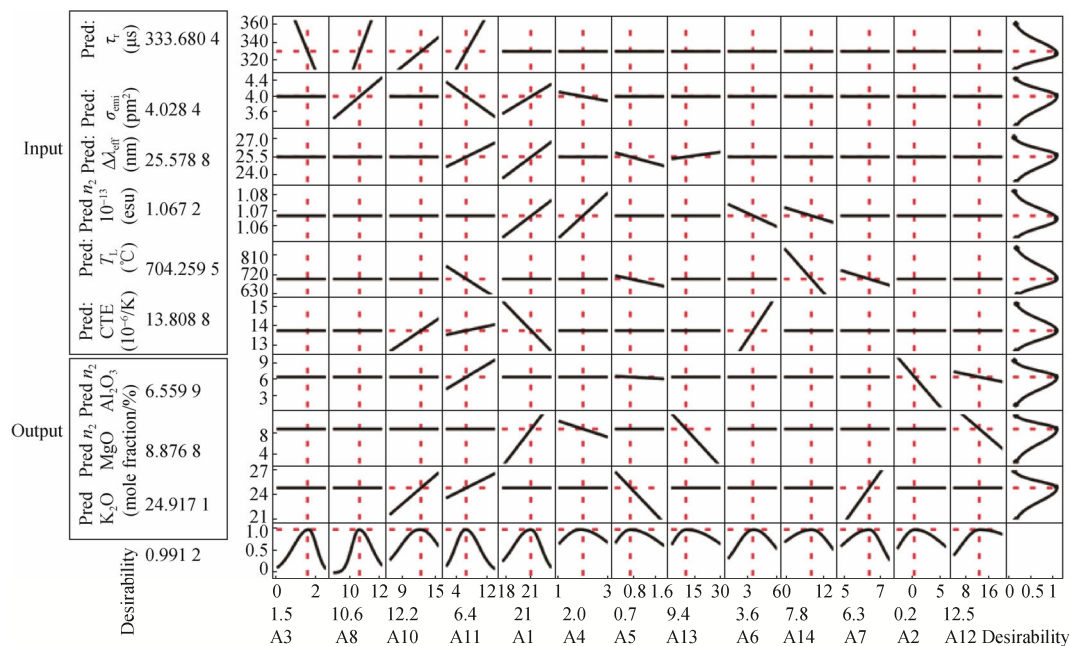


图 7 P→S→C 模拟平台 (输入性质, 输出成分)

Fig. 7 P→S→C simulation platform (input properties, output compositions)

表 4 根据图 7 GSgM 平台模拟器设计的玻璃配方及其预测性质值

Table 4 The designed glass composition and the corresponding predicted properties by the simulation platform in Fig.7

Glass No.	Pred τ_f / μ s	Pred σ_{emi} / pm^2	Pred $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ /nm	Pred n_2 /esu	Pred T_L / $^{\circ}\text{C}$	Pred CTE /K	Pred $x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ /%	Pred $x(\text{MgO})$ /%	Pred $x(\text{K}_2\text{O})$ /%	Obj.
1	333.68	4.02	25.58	1.067×10^{-13}	704	13.81×10^{-6}	6.56	8.88	24.91	0.99
2	329.02	4.02	25.56	1.067×10^{-13}	694	13.98×10^{-6}	7.01	8.74	25.19	0.97
3	330.37	4.12	25.45	1.066×10^{-13}	700	13.76×10^{-6}	6.27	8.65	24.45	0.97
4	326.55	3.96	25.63	1.068×10^{-13}	692	13.80×10^{-6}	7.18	8.32	24.89	0.96
5	336.89	4.03	25.55	1.067×10^{-13}	697	13.90×10^{-6}	6.57	8.48	25.28	0.96
6	339.37	3.99	25.46	1.067×10^{-13}	720	13.95×10^{-6}	6.25	8.49	24.63	0.94

表 5 1#配方玻璃成分含量与实测含量的比较

Table 5 Comparison of the designed and measured content of the glass composition by P→S→C simulation in Fig.7

Compound	$\chi_{\text{Mea.}} / \chi_{\text{Design}}$
K_2O	24.94%/24.91%
MgO	8.85%/8.88%
Al_2O_3	6.55%/6.56%

表 6 1#配方玻璃的实测性质与预测性质的比较

Table 6 Comparison of the measured and predicted properties in Fig.7

Property	Mea. / Design
CTE/K	$13.79 \times 10^{-6} / 13.81 \times 10^{-6}$
n_2 /esu	$1.065 \times 10^{-13} / 1.067 \times 10^{-13}$
$\tau_f/\mu\text{s}$	328 / 333.68
$\sigma_{\text{emi}}/\text{pm}^2$	4.03 / 4.02
$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	25.69 / 25.58
$T_L/^{\circ}\text{C}$	705 / 704

3.4 GSgM 法的误差校正功能

由于 C-S-P 模型是 C-S 和 S-P 两个线性模型的组合, 因此结构 S 可以被看作成分 C 和性质 P 之间的定位坐标, 从而用来进行性质测试误差较大的样品的校正。例如, 在一组 SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 改性的掺钕磷酸盐玻璃中, 由热膨胀系数测得的转变温度 T_g 的 S-P 模型如图 8a 所示。3#样品点 [$x(\text{SiO}_2)=3.22\%$, $T_g=471.6^{\circ}\text{C}$] 的 T_g 值明显偏离置信区间^[22]。根据 C-S-P 模拟平台预测 $x(\text{SiO}_2) \approx 3.2\%$ 时, 3#样品的 T_g 值应为 484.7°C , 如图 8b 所示。重新加工 3#样品进行热膨胀系数测试, 所得结果如图 9 所示, 其实测 $T_g=485.6^{\circ}\text{C}$, 与预测 T_g 值十分接近, 证实了 C-S-P 平台误差校正的可行性与可靠性。

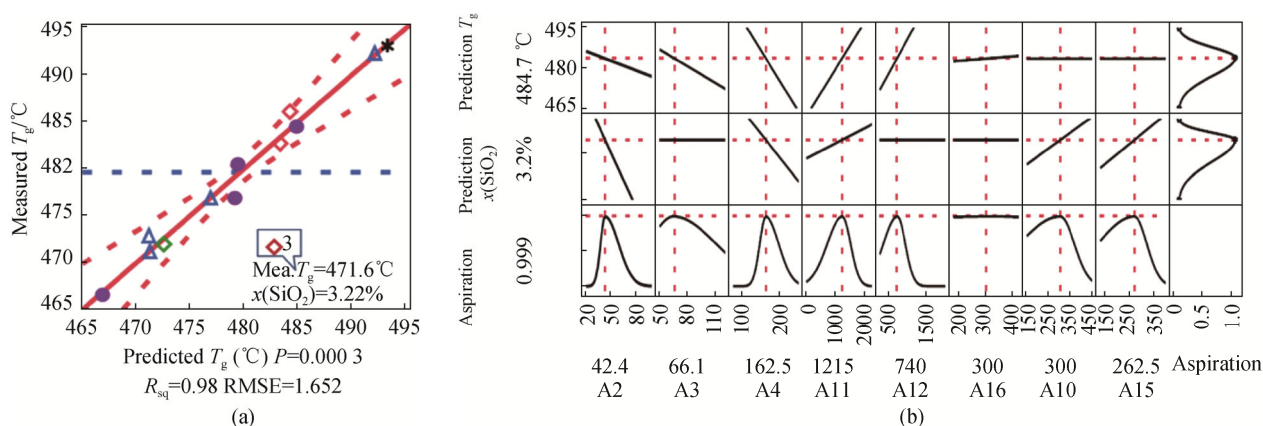


图 8 (a) T_g 的 S-P 模型^[22], (b) $x(\text{SiO}_2) \approx 3.2\%$ 时 C-S-P 模型预测的 T_g 值
Fig. 8 (a) S-P model of T_g ^[22], (b) the predicted T_g value by C-S-P model when $x(\text{SiO}_2) \approx 3.2\%$

S-P 模型亦可单独作为误差校正使用。例如, 一组激光钕玻璃液相线温度 T_L 的测试为白金瓷舟于梯温炉内经 24 h 保温实验后在光源下由目测标注, 其初始 S-P 模型如图 10 所示。由图 10 可见, 3#样品的 T_L 值(665°C)明显偏离置信区间, 因此判定其实测 T_L 值存在较大误差。根据 S-P 模型的 T_L 预测公式 $T_L=656.87+16.16A_9-11.99A_{14}-2.6A_{15}$ 及 3#样品对应的 A_9 , A_{14} , A_{15} 值计算可得 $T_L=672.9+$

$16.16 \times 10.9 - 12.06 \times 9.8 - 3.23 \times 0.5 = 729.2^{\circ}\text{C}$ 。将白金瓷舟中取出的 3#样品条在 $710 \sim 745^{\circ}\text{C}$ 范围内(S-P 模型的 $\text{RMSE} \approx \pm 15^{\circ}\text{C}$)逐次切片进行 XRD 检测, 取最相邻的无晶相与有晶相切片的均值温度为 T_L 值, 此时计算值为 719°C 。模型计算值(729°C)比肉眼判断值(665°C)更接近 3#样品的真实 T_L 值(719°C)。由于此 S-P 模型精度仅有 0.93, 因此可以预见当 T_L 模型精度进一步提高后, 其误差校正精度亦将进

一步提高。

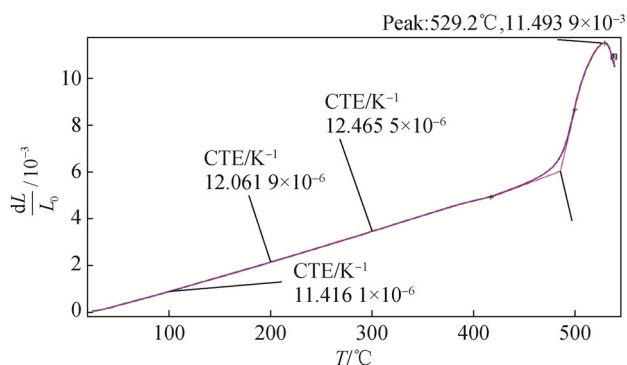


图 9 3#样品的重测热膨胀曲线, $T_g=485.6^\circ\text{C}$

Fig. 9 The re-measured thermal expansion result of sample 3# with $T_g=485.6^\circ\text{C}$

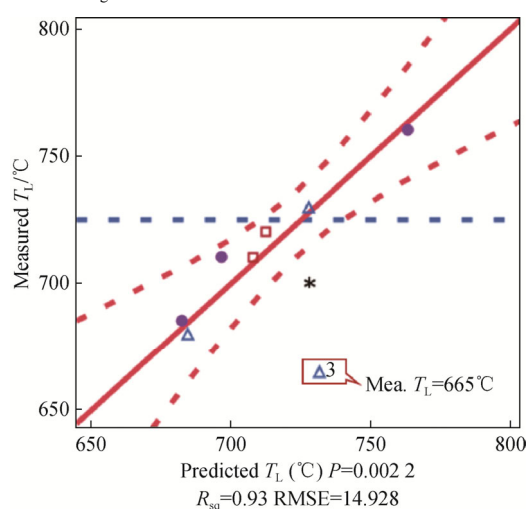


图 10 液相线温度 T_L 的初始 S-P 模型

Fig. 10 The primary S-P model of liquidus temperature T_L

4 结论

1) 玻璃数理统计结构基因模拟(GSgM)法是一种将实测玻璃结构引入玻璃数值模拟设计的方法, 具有普适性, 且可实现 $C \leftrightarrow S \leftrightarrow P$ 双向模拟设计。

2) 给出了 C-S、S-P 及 S-C 模型的建模公式, 其中 C-S 模型可筛选某一成分的变化影响了哪些玻璃结构, S-P 模型可筛选某一性质的变化与哪些结构相关并可直接用于玻璃性质的模拟, S-C 模型可筛选某一结构受哪些组成的影响。

3) 提供了建议的实验设计方法及拉曼和红外光谱的结构数据解析方法, 并以 GSgM 法在核废固化玻璃及激光玻璃模拟设计中的应用实例逐一演示了该模拟方法的实用效果。

4) 结构基因模拟为玻璃研究提供了一种新的、有效的预测和优化手段, 通过这种方法, 研究人员可以更好地理解和设计玻璃成分-结构-性质间的关系, 从而实现更高效的新玻璃配方设计与性质模拟

预测。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] 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, 2019, 34(8): 885-892.
- [2] 董国平, 万天择, 吴敏波, 等. 玻璃基因工程在激光玻璃等光功能玻璃领域的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(15): 1516002.
DONG Guoping, WAN Tianze, WU Minbo, et al. Laser Optoelectron Prog, 2022, 59(15): 1516002.
- [3] 张丽艳, 李洪, 陈树彬, 等. 玻璃的成分和性质的模拟方法[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2338-2350.
ZHANG Liyan, LI Hong, CHEN Shubin, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2338-2350.
- [4] RAVINDER R, SRIDHARA K H, BISHNOI S, et al. Deep learning aided rational design of oxide glasses[J]. Mater Horiz, 2020, 7(7): 1819-1827.
- [5] LIU H, FU Z P, YANG K, et al. Machine learning for glass science and engineering: A review[J]. J Non Cryst Solids X, 2019, 4: 100036.
- [6] ZHOU T, SONG Z, SUNDMACHER K. Big data creates new opportunities for materials research: A review on methods and applications of machine learning for materials design[J]. Engineering, 2019, 5(6): 1017-1026.
- [7] 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): 15115-15124.
MI Xiaoxi, TANG Aitao, ZHU Yuchen, et al. Mater Rep, 2021, 35(15): 15115-15124.
- [8] 孙中体, 李珍珠, 程观剑, 等. 机器学习在材料设计方面的研究进展[J]. 科学通报, 2019, 64(32): 3270-3275.
SUN Zhongti, LI Zhenzhu, CHENG Guanlian, et al. Chin Sci Bull, 2019, 64(32): 3270-3275.
- [9] ZHANG L Y, LI H, HU L L. Statistical approach to modeling relationships of composition-structure-property I: Alkaline earth phosphate glasses[J]. J Alloys Compd, 2018, 734: 163-171.
- [10] ZHANG L Y, LI H, HU L L. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb_3^{3+} : Phosphate glasses based on Raman and FTIR study[J]. J Alloys Compd, 2017, 698: 103-113.
- [11] LARNTZ K, CORNELL J A. Experiments with mixtures: Designs, models, and the analysis of mixture data[J]. J Am Stat Assoc, 1984, 79(385): 232.
- [12] 胡丽丽. 激光玻璃及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019.
- [13] 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.
- [14] 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]. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2016.

- [15] MYSEN B O, FINGER L W, VIRGO D, et al. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses [J]. *Am Miner*, 1982, 67(7–8): 686–695.
- [16] 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[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1301–1309.
- CHEN Zekun, ZHANG Liyan. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(5): 1301–1309.
- [17] 陈泽坤. 高放废液硼硅酸盐玻璃固化体的结构–性质模拟[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- CHEN Zukun. Structure-property modeling of borosilicate glass for high level radioactive waste solidification[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2022.
- [18] 戴晨, 李洪, 张丽艳, 等. 模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体钼分相与化学稳定性的结构基因模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(6): 2068–2080.
- DAI Chen, LI Hong, ZHANG Liyan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(6): 2068–2080.
- [19] HOU Y C, LI H, ZHANG L Y. Genome-based approach to new Nd: Phosphate glass: Composition-structure-property statistical modeling and validation[J]. *J Non Cryst Solids*, 2023, 600: 121988.
- [20] LIU W X, YAN S S, WANG Y J, et al. Composition-structure-property modeling for Nd³⁺ doped alkali-phosphate laser glass[J]. *Opt Mater*, 2020, 102: 109778.
- [21] 厚月春, 戴晨, 张丽艳. 碱金属对磷酸盐钕玻璃光谱性质影响的结构模拟研究[J]. *中国激光*, 2023, 50(22): 183–193.
- HOU Yuechun, DAI Chen, ZHANG Liyan. *Chin J Lasers*, 2023, 50(22): 183–193.
- [22] ZHANG L Y, XU Y C, LI H. “Gene” modeling approach to new glass design[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2020, 11(2): 294–306.

Application of “Glass Structural Gene Modeling” in Bidirectional Design of Composition ↔ Structure ↔ Property

ZHANG Liyan, WANG Xin, CHEN Shubin, HU Lili

(Research Center of Special Glass and Fiber, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201815, China)

Extended Abstract

Introduction Glass composition affects properties through structure, and this composition→structure→property relationship is one of the core topics in material science. Glass property prediction and composition design based on the simulation models become an important research interest in glass development. Glass structure gene modeling (GSgM) is a practical method to introduce the measured glass structure into simulation in a real sense. This paper was to deal with the theoretical background, model establishment, recommendation for glass design method, structural data collection as well as the limitations of GSgM. The application of GSgM in property prediction, such as physical, chemical, thermal and spectroscopic properties, and glass composition design were demonstrated in the study of laser glass and solidification glass for simulated radioactive nuclear waste.

Methods The theoretical basis of GSgM was firstly introduced, and then the effective glass design method for the collection of simulation dataset was recommended in detail. In addition, the composition-structure (C-S), structure-property (S-P) models and the bi-directional modeling of C↔S↔P in laser glass and radioactive waste solidification glass as well as the error correction function of this method were also established.

Results and discussion GSgM can ignore the complexity of the glass system, and all the measured glass structure data can be used for modeling. If the fine glass structure analysis (*i.e.*, NMR or synchrotron radiation) is not available, the Raman and IR spectra are the most convenient and universal methods for glass structure characterization, in which the integrated area from the Gaussian peak fitting can be used as the structure information in the modeling. The peak-fitting is recommended to follow the characteristic vibration bands reported in references in order to decrease the relative error of the structure information. In the study of simulated radioactive waste solidification glass, The S-P modeling of chemical stability, thermal property, liquidus temperature and Mo-yellow phase models based on limited experimental data are performed to exhibit a high simulation accuracy of glass property prediction when the structure is used to do the simulation, and the model validation proves the reliability of the method. In Nd:phosphate laser glass, although the spectroscopic properties perform highly a non-linear relationship to glass composition, they can be still designed in a high accuracy *via* bi-directional simulation of C→S→P and P→S→C. There is another function of GSgM on error correction of experimental data. In the modeling of T_g and T_L , the results show that samples with a large property measurement error can be corrected by GSgM simulation.

Conclusions Glass structure gene modeling (GSgM) was a simulation method in which glass structure was used as a “bridge” to thread composition and property by C-S and S-P modeling. It could provide an effective prediction and optimization method for glass simulation. The high accuracy of GSgM could come from the transformation of the nonlinear relationship of C-P to two linear

relationships of C-S and S-P. The GSgM approach was demonstrated as an alternative, powerful simulation method for glass modeling with limited data, and the relationship between glass composition, structure and properties could be further understood so as to achieve the more efficient simulation of glass design and glass property.

Keywords glass structural gene modeling; measured glass structure; bi-directional modeling of composition $\leftrightarrow$ structure $\leftrightarrow$ property

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张丽艳，中国科学院上海光学精密机械研究所副研究员。从事特种玻璃与光纤材料的开发与模拟设计。建立了玻璃材料的成分-结构-性质数理统计结构基因模拟法(GSgM 法)，运用玻璃实测结构数据，在少量数据条件下实现复杂组分玻璃多性质同时准确调配模拟及反向玻璃配方设计，并成功应用于激光玻璃及核废料玻璃固化的性质预测与成分设计中。主持并参与国家自然科学基金、国防科工局及国家重大专项、中国科学院创新基金等多项研究项目，在国内外期刊上发表第一作者论文四十余篇。



胡丽丽，中国科学院上海光学精密机械研究所研究员，博士生导师，中国硅酸盐学会特种玻璃分会理事长。主要研究方向为高功率激光玻璃和激光光纤及应用。主持过国家科技重大专项项目、中国科学院重要方向性项目、国家自然科学基金面上项目等课题。发表 SCI 期刊论文 300 余篇，获得国家级科技奖励一项、省部级科技奖励三项、国际玻璃协会主席奖和非晶态材料领域 N.F.Mott 奖。所在课题组研究项目包括：玻璃的成分-结构-性能模拟计算及验证；激活离子掺杂的玻璃发光性能研究；高功率激光玻璃制备关键技术及应用研究；高功率激光光纤制备关键技术及应用研究；高放废液固化玻璃研究。