

拓扑束缚理论、分子动力学与机器学习在高性能玻璃材料设计中的多尺度方法解析

张 靖¹, 黄凯或¹, 杨茂源¹, 杨 光², 曾惠丹¹

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 拓扑束缚理论通过量化原子尺度键合约束数, 构建玻璃微观结构与宏观性能的定量预测模型; 分子动力学模拟借助力场模型, 实现从纳秒级结构弛豫到微秒级分相动力学的跨时间尺度动态演化规律; 机器学习算法构建组分-性能高维映射关系, 开创基于性能需求的玻璃组分逆向设计新范式。本文阐明拓扑束缚理论在预测玻璃化转变温度与硬度评估等方面中的关键作用; 聚焦面向高功率器件封装、高强度及高频应用等玻璃材料分子动力学模拟研究; 探讨机器学习在玻璃性能预测中的新范式, 并对三者协同效应在开展新型玻璃材料研发中的应用作出展望。

关键词: 拓扑束缚理论; 分子动力学模拟; 机器学习; 玻璃; 性能计算

中图分类号: TQ171 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)10-2882-17

网络出版时间: 2025-07-02



作为典型的非晶态固体, 玻璃的非平衡态本质持续挑战经典热力学的理论边界。根据 Gibbs 自由能理论, 熔体冷却过程中系统应趋于晶态以达热力学平衡, 但玻璃的形成却因动力学冻结而偏离这一路径——无序的液态结构被锁定于亚稳态, 导致其兼具液态原子无序性与固态宏观刚性^[1-2]。玻璃转变过程中构型熵的突变、弛豫时间的发散式增长及跨越时空尺度的动力学异质性共同构成了凝聚态物理领域的核心科学难题^[3]。随着材料表征技术的不断发展, 计算模拟技术为揭示玻璃无序之谜提供了新路径。

玻璃非晶态结构的基本概念最早建立于 20 世纪 30 年代, 由 Zachariasen 提出氧化物玻璃随机网络理论^[4]; 1969 年 Turnbull 等^[5]首次构建基于自由体积理论的玻璃化转变定量模型; 20 世纪 70 年代, 干福熹将整个无机氧化物玻璃物理性质的计算体系综合统一, 涵盖硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐等玻璃体系, 弥补了国际上无机氧化物玻璃计算体系的空白^[6]; 随后, 姜中宏等提出玻璃的相图结构模型^[7], 并将其应

用于揭示玻璃形成能力和玻璃形成区域, 直观展示多组分体系中相分离行为与结构互锁效应, 为优化玻璃组分设计提供理论支撑^[8]。作为全球领先的特种玻璃和陶瓷材料制造商, 美国康宁公司(Corning Incorporated)提出引入材料计算技术, 以加速新材料的开发与优化^[9]。在此背景下, 众多学者相继投入玻璃材料结构与性能计算的研发工作中, 材料计算领域涌现出若干创新性理论框架与数值方法。

本文里作者团队在开发高性能玻璃材料过程中, 围绕新一代功能玻璃的理论设计, 在拓扑束缚理论、分子动力学和机器学习融合创新方面也做出相应研究探索, 并对近年来该领域研究现状进行系统介绍。

1 基于拓扑束缚理论的玻璃性能计算

1.1 拓扑束缚理论

Zachariasen^[4]提出玻璃原子呈现“短程有序、长程无序”的随机网络结构模型, 针对氧化物玻璃形成体系系统阐述了四项核心准则, 构成了早期玻璃网络

收稿日期: 2025-04-15。 修订日期: 2025-05-16。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3701600); 国家自然科学基金面上项目(52272001)。

第一作者: 张 靖(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 曾惠丹(1976—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-04-15. Revised date: 2025-05-16.

First author: ZHANG Jing (2001—), male, Master candidate.

E-mail: y30240868@mail.ecust.edu.cn

Correspondent author: ZENG Huidan (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hdzeng@ecust.edu.cn

形成体的基础判据; 1985 年, Phillips 等^[10]建立起具有严密数学框架的理论模型, 提出“双原子连接束缚与三原子键角束缚总和等于原子自由度数目”的关键预测, 在玻璃构效关系研究中获得广泛实验验证; 随后, Gupta 等^[11]将温度因素引入到拓扑束缚理论中, 同期, Rodrigues 等^[12]提出修饰体亚结构概念。至今, 拓扑束缚理论发展成为解析玻璃材料微观结构与宏观性能的重要理论工具^[13-14]。

根据 Phillips-Thorpe 理论, 玻璃中一个三维网络结构的每个原子都具有 3 个自由度, 同时原子与原子之间的化学键会产生约束, 当原子束缚数少于结构中平均原子自由度, 即可称该玻璃网络形成体为“疏松”; 相反, 当原子束缚数目多于结构中平均原子自由度, 即称该网络形成体为“致密”。图 1 展示了 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中三种束缚类型, 分别为二原子 α 线束缚, 三原子 β 角束缚和以桥氧为中间原子的三原子 γ 角束缚。最优网络构型是束缚数目与平均原子自由度相同, 称之为等静止平衡态。Phillips-Thorpe 理论研究的是网络结构中的共价键, 平均原子束缚数目 n 为:

$$n = \frac{\langle r \rangle}{2} + (2 - \langle r \rangle) \quad (1)$$

其中: $\langle r \rangle$ 为平均配位数。最优三维网络结构中, n 为 3, 这时 $\langle r \rangle$ 为 2.4, 该数值则称作致密渗透临界值。目前, 拓扑束缚理论模型已被成功应用于硫系玻璃、硒基玻璃、氧化物玻璃、玻璃熔体、玻璃态蛋白质等研究领域^[15-18], 采用该理论能够通过对玻璃微观结构中能量对化学键束缚影响的强弱来研究玻璃的各种性能, 如玻璃化转变温度^[2, 19]、硬度^[20-21]、弹性模量^[22-23]、脆性和热膨胀等^[24-25]。

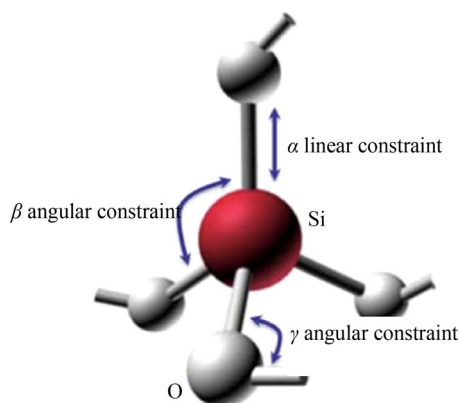


图 1 $[\text{SiO}_4]$ 中三种束缚类型
Fig. 1 Three types of constraints in $[\text{SiO}_4]$

1.2 基于拓扑束缚理论预测玻璃性能

玻璃化转变温度(T_g)是非晶态材料在黏性、橡胶

态和玻璃态之间转换的转变温度, 研究 T_g 对于玻璃制备和纤维加工具有重要意义。Gupta 等^[11]基于 Adam-Gibbs 理论^[2]和能量景观理论^[19], 推导出计算 T_g 的拓扑模型为:

$$\frac{T_g(x)}{T_g(x_R)} = \frac{f[T_g(x_R), x_R]}{f[T_g(x), x]} = \frac{d - n[T_g(x_R), x_R]}{d - n[T_g(x), x]} \quad (2)$$

其中: f 为原子自由度, $f \propto S_c$, S_c 为构型熵; 角标 R 表示参考组分样品的数据; d 为材料中在网络结构中原子自由运动的最大维度, 对于三维玻璃网络 $d=3$; $n(T, x)$ 为原子的平均束缚数。基于上述理论模型, Jiang 等^[26]将其应用于钠硼磷酸盐玻璃 $(\text{Na}_2\text{O})_y[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{1-y}$ 并进行改进:

$$T_g(x, y) = \min \left[T_{\beta, B}, \frac{f[T_g(0, y)] \times T_g(0, y)}{f[T_g(x, y)]} \right] \quad (3)$$

其中: $T_{\beta, B}$ 表示硼相关 β 角约束的临界温度。如图 2a 所示, Jiang 等计算所得玻璃化转变温度的数值与趋势都非常接近实验结果。研究发现, 当 $T_g(x, y)$ 增加到大于 $T_{\beta, B}$ ($T_{\beta, B} < T_g(x, y) < T_a$) 时, 在该条件下(图 2a 中的蓝色曲线), 具有较高结合力的硼氧键会限制 $T_g(x, y)$ 降低到 $T_{\beta, B}=740 \text{ K}$ (图 2a 中 $x>0.4$ 处的黑色曲线), 以补偿刚度损失, 在 $x>0.6$ 的范围内, 计算的 $T_g(x, y)$ 逐渐下降回 $T_{\beta, B}$ 。

Li 等^[27]发现玻璃中修饰体的约束随玻璃组成的变化而连续变化, 因此, Li 等提出一种改进的拓扑束缚模型, 用于计算三元碱金属硼磷酸盐玻璃的 T_g , 如图 2b 所示, 计算结果与锂、钠和铯硼磷酸盐玻璃的实验数据一致, 证实了网络修饰体对玻璃网络刚性的贡献。在此之后, Zeng 等^[28]通过引入 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的约束, 成功地建立了一个扩展的拓扑约束模型, 计算了钠铝硅磷酸盐玻璃的 T_g 和维氏硬度及 $[\text{AlO}_6]$ 八面体对玻璃网络刚性的影响, 证明 $[\text{AlO}_6]$ 八面体在玻璃网络刚性中所起的玻璃前体作用。此外, Potter 等^[29]还扩展了拓扑束缚理论以模拟水对 T_g 的影响, 研究表明, 水在玻璃网络中以 2 种形式作用。其中羟基通过破坏硅氧桥键减少网络约束, 游离 H_2O 分子则通过引入应变能量削弱 γ 约束的强度, 二者协同导致 T_g 显著下降。Ding 等^[30]通过拓扑束缚模型探究了玻璃中混合碱效应及其影响, 发现不同碱土离子的离子半径和电场强度差异促使氧周围键角分布变化而引发网络应变, 这种应变通过调整 γ 约束的松弛温度进而影响 T_g 。

关于拓扑束缚理论在玻璃热膨胀行为的组分依赖性研究, Naumis 通过引入热力学机制深化了理论

内涵^[31], 提出了体系熵值主要源于玻璃软化温度附近的结构弛豫模式分布, 实现了自由度与热力学方程的耦合建模, 建立了体积弹性模量(K)、热膨胀系数(α)等参数的统一描述体系, 其核心方程可表述为:

$$f \cong f_0 + \alpha \frac{K_0 V_0}{\xi r} \ln \frac{T}{T_0} \quad (4)$$

其中: f_0 为温度 T_0 时的自由度; α 为热膨胀系数; r 为 Gruneisen 常数; K_0 为体积弹性模量; V_0 为温度 T_0 时的参考体积; ξ 是与原子数、玻尔兹曼常数和热力学概率相关的常数。Zeng 等^[32]基于拓扑束缚理论计算出二元硅酸盐玻璃和三元硫化物玻璃的热膨胀系数, 结果如图 3 所示, 计算结果与实验值匹配良好。

作为高端玻璃器件研发的关键性能指标, 玻璃硬度表征材料在应力作用下抵抗永久形变的内在抗力特性。Smedskjaer 研究团队于 2010 年率先构建了基于微观结构参数定量关联的首个玻璃硬度拓扑束缚理论模型^[20], 可以表示为:

$$H_V(x) = \left(\frac{dH_V}{dn} \right) [n(x) - n_{\text{crit}}] \\ = \left(\frac{dH_V}{dn} \right) [n(x) - 2.5] \quad (5)$$

该模型的核心参量 $n(x)$ 表征网络形成体原子所受刚性约束数与组分 x 的函数关系, 其中 dH_V/dn 为载荷敏感系数。当 $n_{\text{crit}}=2.5$ 时, 三维网络在二维子空间中呈现完全刚性拓扑构型, 此时材料硬度正比

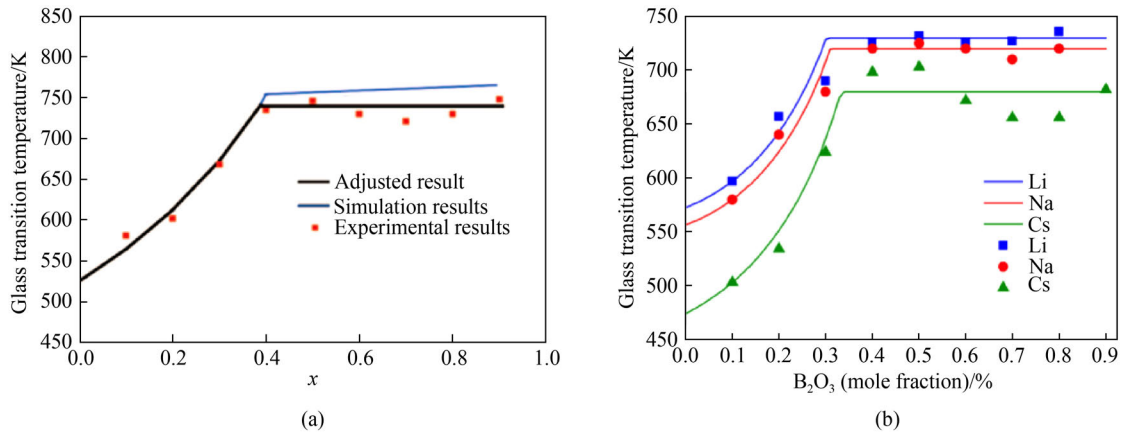


图 2 (a) $(\text{Na}_2\text{O})_{0.35}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0.65}$ 基于拓扑约束模型的玻璃化转变温度计算结果与实验数据的比较^[26]; (b) $(\text{R}_2\text{O})_{1/3}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{2/3}$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) 体系 T_g 与组成的关系, 实线表示使用改进的拓扑约束模型预测的 $T_g(x,y)$, 点表示文献中的测量数据^[27]

Fig. 2 (a) Comparison of topological constraint model calculations and experimental T_g data for $(\text{Na}_2\text{O})_{0.35}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{0.65}$ glasses^[26]; (b) Relationship between T_g and composition for the $(\text{R}_2\text{O})_{1/3}[(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}]_{2/3}$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) glass system, the solid lines represent $T_g(x,y)$ values predicted by the modified topological constraint model, while the dots correspond to experimental data reported in the literature^[27]

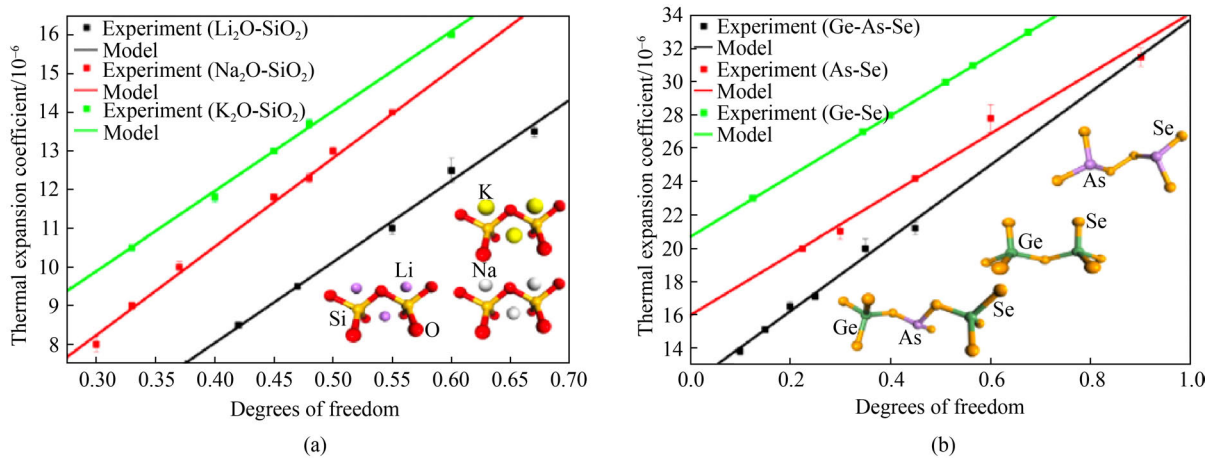


图 3 热膨胀系数随自由度变化的关系: (a) 二元硅酸盐玻璃、(b) 三元硫族化物玻璃^[32]

Fig. 3 Thermal expansion coefficient as functions of degrees of freedom of (a) binary silicate and (b) ternary chalcogenide glasses^[32]

于实际约束数超出临界值的增量部分。该理论模型已在多元硅酸盐、硼酸盐等玻璃体系中获得实验验证, 成功建立了微观约束分布与宏观机械性能之间的定量关联机制^[21]。图 4a 和图 4b 所示为 Zeng 等^[33]基于拓扑束缚理论对钠硅磷酸盐玻璃的硬度计算, 计算值与实验值吻合较好, 同时发现玻璃的硬度并不随 SiO₂ 含量的增加而单调上升, 而是在某一含量范围内达到最大值。

Wilkinson 等^[23]提出用于计算玻璃杨氏模量的拓扑束缚模型, 根据拓扑约束的自由能密度来预测杨氏模量, 自由能密度计算模型如下:

$$\Delta F = \frac{\rho(x)N_A}{M(x)} \sum_c F_c n_c q_c(T) \quad (6)$$

其中: $q(T)$ 为约束的温度依赖性; F 为每个约束的能量; ρ 为密度; M 为摩尔质量, 根据以下模型计算杨氏模量:

$$E = \frac{\partial E}{\partial \Delta F} [\Delta F - E'] \quad (7)$$

模型中有 2 个经验拟合参数(E' 、 $\partial E / \partial \Delta F$), 已通过一系列玻璃系统得到良好验证^[34-35]。Lu 等^[36]在将拓扑束缚理论应用于 $(100-x)\text{GeS}_2-x\text{Sb}_2\text{S}_3$ 玻璃的弹性模量研究时提出, 由于目前对玻璃体系中各类约束的热力学特性仍缺乏充分认识, 自由密度能模型在硫化物玻璃领域仍处于初步发展阶段。此外, 由于键拉伸(BS)和键弯曲(BB)约束表现出不同的自由能, 且不同类型的约束可能在不同的加载条件下被激活, 因此 Yang 等^[22]假设 BS 和 BB 约束对增加杨氏模量的贡献不相等, 开发了一项用于预测硅酸盐玻璃杨氏模量的模型:

$$E = \varepsilon_{\text{BS}} n_{\text{BS}} + \varepsilon_{\text{BB}} n_{\text{BB}} \quad (8)$$

其中: n_{BS} 和 n_{BB} 分别是 BS 和 BB 约束的体积密度; ε_{BS} 和 ε_{BB} 分别对应于 BS 和 BB 约束的典型能量的一些拟合参数, 该模型在钙铝硅酸盐($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)三元体系中验证了与模拟及实验数据的高度一致性, 显著提升了对杨氏模量非线性特征的捕捉能力。

1.3 基于拓扑束缚理论设计高性能玻璃

传统玻璃材料的熔融法制备工艺及物性表征技术长期面临成本高昂、耗时冗长等工程化挑战, 而拓扑束缚理论凭借其在玻璃组分优化设计中的高效性展现显著优势。在钠硅磷酸盐玻璃体系中, Zeng 等基于该理论构建的模型精准预测了玻璃化转变温度(T_g)与维氏硬度的变化规律^[33, 37], 发现玻璃中独特的六配位硅[SiO₆]结构相较于传统四配位硅[SiO₄]

可提供更强的拓扑约束力, 其约束贡献量高达后者的 9 倍。这种高约束密度的结构特征显著提升了玻璃网络的刚性, 成为调控宏观性能的关键因素。对此 Jiang 等^[37]建立起适用于钠硅磷酸盐玻璃的性能预测模型, 如图 4c、图 4d 所示, 从组分-性能关系的精确预测出发, 进行多性能协调, 成功设计出具有“硅异常”的钠硅磷酸盐玻璃, 为开发高性能玻璃材料提供参考。

目前, 拓扑束缚理论在多种类型的玻璃体系得以应用, 包括硫族化物玻璃、硼硅酸盐、磷酸盐、和磷硅酸盐玻璃等^[26, 38-41], 近期研究还表明其在钒酸盐玻璃、硒基玻璃及金属有机骨架(MOF)玻璃中的适用性^[18, 21, 42]。鉴于拓扑束缚理论能够有效预测玻璃的热学和机械性能, 其在对这两类性能要求极高的封接玻璃中的潜在应用前景值得高度关注。通过该理论实现对玻璃性能的准确预测, 正是理论模拟研究的最终目标之一, 同时也构成了该领域一个极具挑战性的课题研究。

2 基于分子动力学模拟的玻璃结构和性能表征

2.1 分子动力学模拟

相较于拓扑束缚理论在玻璃宏观性能中的初步预测, 分子动力学(MD)模拟作为一种基于牛顿运动方程在原子/分子尺度研究材料微观结构与宏观性能的计算机模拟技术, 能够动态解析原子尺度的时间演化过程。MD 模拟的基本原理是通过计算粒子间相互作用力及运动轨迹, 结合统计物理方法获得体系的热力学与动力学性质。通过对 MD 模拟所得数据进行解析, 即可获得材料的结构数据与相关性能。20 世纪 50 年代 Alder 和 Wainwright 引入 MD 模拟方法以研究硬球体的相互作用^[43]; 1976 年, Woodcock 等^[44]首次将 MD 模拟应用于二氧化硅玻璃的研究, 发现模拟所得 SiO₂ 玻璃的径向分布函数与实际无定形二氧化硅十分相似。在使用 MD 模拟的过程中, 势函数的选取决定模拟结果的准确性, 目前已有大量研究应用于各种玻璃体系势函数的开发。如 Du^[45]对 Teter 最初开发的势函数加以修改、测试并应用于多组分氧化物玻璃; 随后 Deng 等^[46]进一步开发出适用于硼硅酸盐体系的 B-O 相互作用参数, 成功复现硼硅酸盐玻璃中的硼配位变化; 同时 Wang 等^[47]基于 Guillot 和 Sator 引入的参数化开发出适用于硼硅酸盐玻璃 MD 模拟的可传递原子间势。

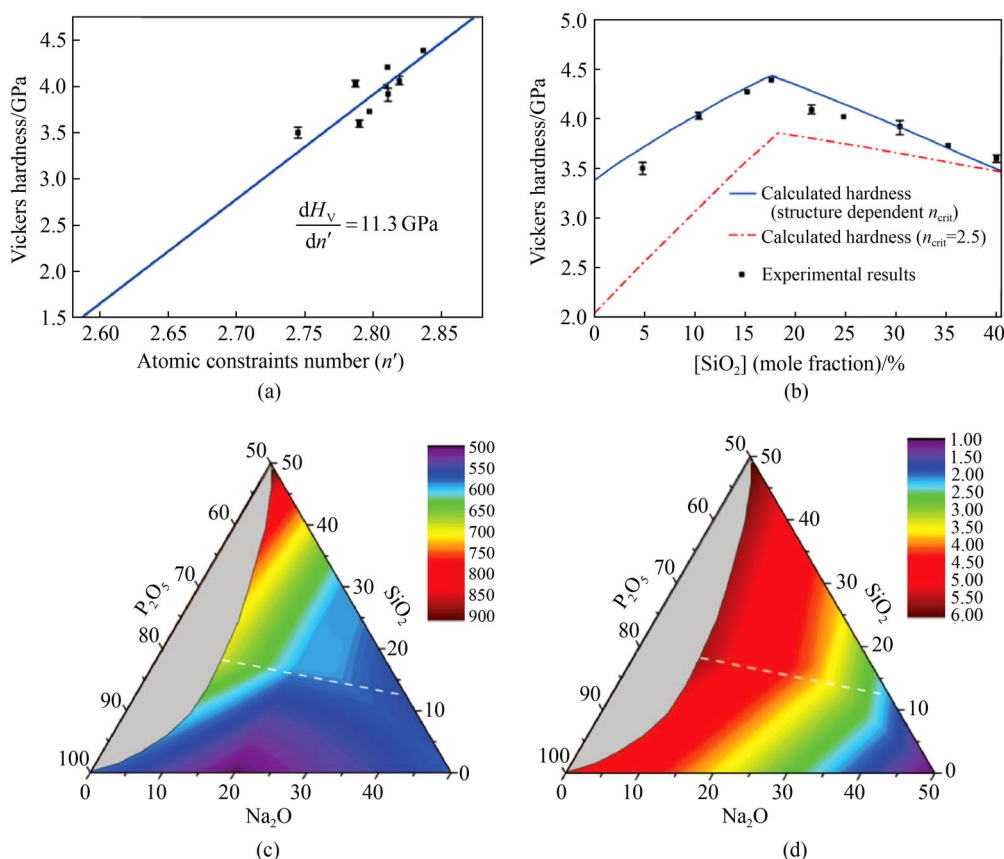


图4 室温下 $20\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 系列玻璃: (a)维氏硬度与原子约束数的函数关系, (b)实验值与计算所得的维氏硬度随 SiO_2 含量的变化关系^[33]。计算得到的钠硅磷酸盐玻璃的 T_g 和维氏硬度的三元相图($[\text{P}_2\text{O}_5] > [\text{SiO}_2]$): (c) T_g , (d)维氏硬度, 虚线表示 $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)(0.2\text{SiO}_2-0.8\text{P}_2\text{O}_5)$, 灰色区域表示非玻璃形成区域^[37]

Fig. 4 For $20\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses at room temperature: (a) Correlation between Vickers hardness and atomic constraint number; (b) Experimental and calculated Vickers hardness as a function of SiO_2 content^[33]. Ternary diagrams of the calculated T_g and Vickers hardness for sodium silico-phosphate glasses with $[\text{P}_2\text{O}_5] > [\text{SiO}_2]$: (c) T_g , (d) Vickers hardness, the dashed line represents the composition series $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)(0.2\text{SiO}_2-0.8\text{P}_2\text{O}_5)$ and the gray region indicates the non-glass-forming domain^[37]

目前, MD 模拟在玻璃材料研究中的应用已不限于简单的结构分析, 在包含玻璃热力学性能模拟、分相行为的模拟以预测组成依赖的析晶相演变, 以及优化玻璃陶瓷发光性能等方面均取得了显著进展, 成为研究玻璃材料原子结构和结构-性质关系的有效方法^[48–50]。Ren、Deng 和 Du 通过 MD 模拟研究用于核废料处理的硼硅酸盐玻璃表面与体相之间的组分和结构差异, 发现玻璃表面出现显著钠离子富集, 且玻璃表面四配位硼比例(N_4 值)明显降低^[51–52]; Zhao 等通过 MD 模拟揭示了氟氧化物玻璃陶瓷中的相分离机制, 为稀土掺杂发光玻璃材料的设计提供理论依据^[53–54]。以下内容中也涵盖了本研究团队使用 MD 模拟在高压功率器件封装玻璃、高强玻璃纤维及高频电路玻璃基板中的创新应用。

2.2 功率器件封装应用铅硅酸盐玻璃

铅硅酸盐玻璃因其稳定的网络结构、高稳定性、

匹配的热膨胀系数及具有高耐压的优良电气性能等, 在功率半导体器件的封装上得以广泛应用。早在 1990 年, Damodaran 等^[55]就开发出了一套应用于 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 玻璃体系的原子间势, 并利用 MD 模拟研究了 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 玻璃和熔体的结构。Zhong 等^[56]在已有 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 二元体系势参数的基础上^[57]进一步对 $\text{Al}-\text{O}$ 参数进行拟合, 成功开发出一套适用于模拟 $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (PAS) 三元体系的有效经验势函数, 并首次对三元铅铝硅酸盐玻璃体系进行 MD 模拟, 探讨 PbO 含量对铅铝硅酸盐玻璃网络结构的影响及 Pb^{2+} 在玻璃网络中的作用变化。Zhong 等发现, 在铅铝硅酸盐玻璃中, 硅和铝都是 4 重配位, 形成网络结构的骨架。低 PbO 含量下, Pb^{2+} 同时扮演着电荷补偿器和网络修饰体的角色, 进入玻璃网络中的 PbO 会破坏 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$ 键和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Pb}$ 键, 而后剩余 Pb^{2+} 会优先形成 $\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}$

键。当 PbO 含量超过 30% (摩尔分数)后, Pb 会逐渐转变为网络形成体(图 5), 接入铝硅网络骨架中形成新的玻璃网络。

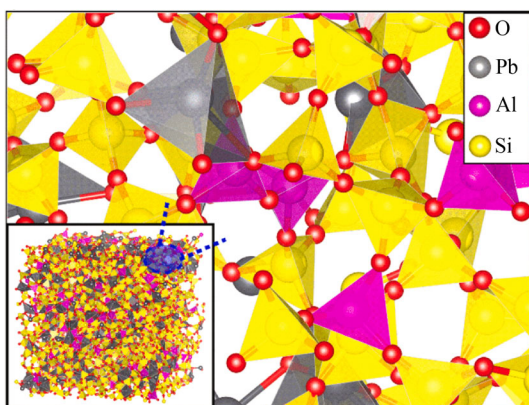


图 5 玻璃样品的 MD 模拟结构图^[56]

Fig. 5 MD simulated structure diagram of glass sample^[56]

通过对 PbO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃结构的模拟, Zhong 等阐明了 PbO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃的组成-结构-性能三者的关联规律, 为新型铅铝硅酸盐钝化玻璃产品的开发和工艺的优化提供了理论指导。同时, Zhong 等指出, 在 PAS 体系的 MD 模拟中难以再现 Pb²⁺ 周围的非对称性配位, 仍需进一步开发相关经验势函数。

2.3 高强应用镁铝硅酸盐玻璃

镁铝硅酸盐玻璃的高熔融温度和高温黏度特性会导致工艺能耗激增, 不仅严重制约材料加工窗口的扩展, 更为新一代高性能玻璃的组分优化与配方重构带来重大挑战。对此, MD 模拟可从原子尺度解析镁铝硅酸盐玻璃的组分-结构-性能三元耦合机制, 构建精准的构效关系模型, 为实现低能耗、高可加工性玻璃的定向设计提供理论支持。

作为玻璃成型系统最重要的物理特性之一, 黏度对于玻璃制造、电子设备的可靠性非常重要。基于实验测量技术并结合理论模型方法, 目前已经开发出多种理论模型来预测玻璃成型黏度, 如 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)模型、Adam-Gibbs (AG)模型、Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA)模型等^[58]。MD 模拟能够提供基于粒子系统的完整时空信息, 常被用于计算玻璃黏度。Chen 等^[59]通过 MD 模拟与实验表征相结合, 探讨 MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS)高强玻璃的黏度与结构的关系, 基于粒子的均方位移(MSD), 结合统计学与 Einstein-Stoke 方程成功实现对玻璃高温黏度的预测。原子在玻璃内的扩散会降低玻璃网络的强度, 从而导致黏度降低。如图 6 所示, 随着 SiO₂ 含量增加, MAS 系统中 O、

Mg、Al、Si 的扩散系数(*D*)均变小, 玻璃的黏度增加, 原子扩散系数与玻璃黏度呈现负相关关系。然而, MD 模拟中可访问的时间尺度有限, 模拟获得的黏度与玻璃实际黏度值之间存在系统性偏差, 具体表现为模拟结果普遍低于实验测量值。对此, 应加速开发模拟技术与经验模型以准确预测玻璃在高温下的黏度。

在 MAS 三元基础上引入 Li₂O、Na₂O 等强助熔剂可从一定程度解决高温高黏的问题, 然而, 这些强助熔剂在降低玻璃高温黏度的同时, 也会使得玻璃的强度降低。因此, 对于 Li₂O、Na₂O 等助熔剂的含量应严格控制。Chen 等^[60]通过 MD 模拟结合实验方法, 揭示了 Li₂O 含量对 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃结构与硬度的调控机制。通过外掺入的方式向 16.5MgO-16.5Al₂O₃-67SiO₂ 引入 Li₂O (1~10 mol%), 如图 7 所示, 随着 Li₂O 含量增加, 玻璃网络连接性先增加后减少, *H_v* 呈现出相同趋势, 且在 Li₂O 为 3 mol% 时达到最大值。玻璃网络连通性与硬度的变化呈现正相关关系: 网络连通性越大, 网络结构越稳定, 硬度越高。在 MAS 玻璃体系中, 玻璃网络由 [SiO₄] 和 [AlO₄] 四面体多环相互连接形成骨架。当 Li₂O 含量小于 3% (摩尔分数)时, Li₂O 的累积效应使得玻璃硬度增加; 而随着 Li₂O 含量的进一步增加, 玻璃的硬度逐渐降低, 这是由于 Li⁺ 的高阳离子场强。与 Mg²⁺ 相比, Li⁺ 优先进入网络, 导致 Si—O—Li 或 Al—O—Li 键比 Si—O—Si 弱, 这增加了网络的拓扑无序性, 从而削弱玻璃的网络连通性, 使得玻璃硬度降低。

王超凡等^[61]使用 MD 模拟进一步探究了 *n*(Al)/*n*(Al+Si)摩尔比对碱铝硅酸盐玻璃微观结构演化及宏观力学性能的影响机制。随着 *n*(Al)/*n*(Al+Si)摩尔比的增加, 玻璃网络中非桥氧逐渐向桥氧和三键氧转化, 当 *n*(Al)/*n*(Al+Si)>0.3 时, 三键氧占比呈现显著提升趋势。通过对玻璃结构进行解析, 发现 Al₂O₃ 的引入促使 [AlO₄] 四面体比例增加, 网络形成体的 Q⁴ 结构单元聚合度显著提高, 玻璃网络连通性随 *n*(Al)/*n*(Al+Si)增大呈单调递增规律。这种结构重组机制使得玻璃的弹性模量(杨氏模量、剪切模量及体积模量)同步提升, 如图 8 所示, 弹性模量的模拟结果与实验数据的趋势一致性验证了模拟数据的可靠性。王超凡等还揭示了铝硅酸盐玻璃从 Si 网络骨架(Si—O—Si)向 Al—Si 共聚网络(Si—O—Al/Al—O—Al)演化的微观机制, 阐明了网络连通性与弹性模量之间的构效关系, 为基于组分调控的高模量玻璃材料理性设计提供了理论支撑。

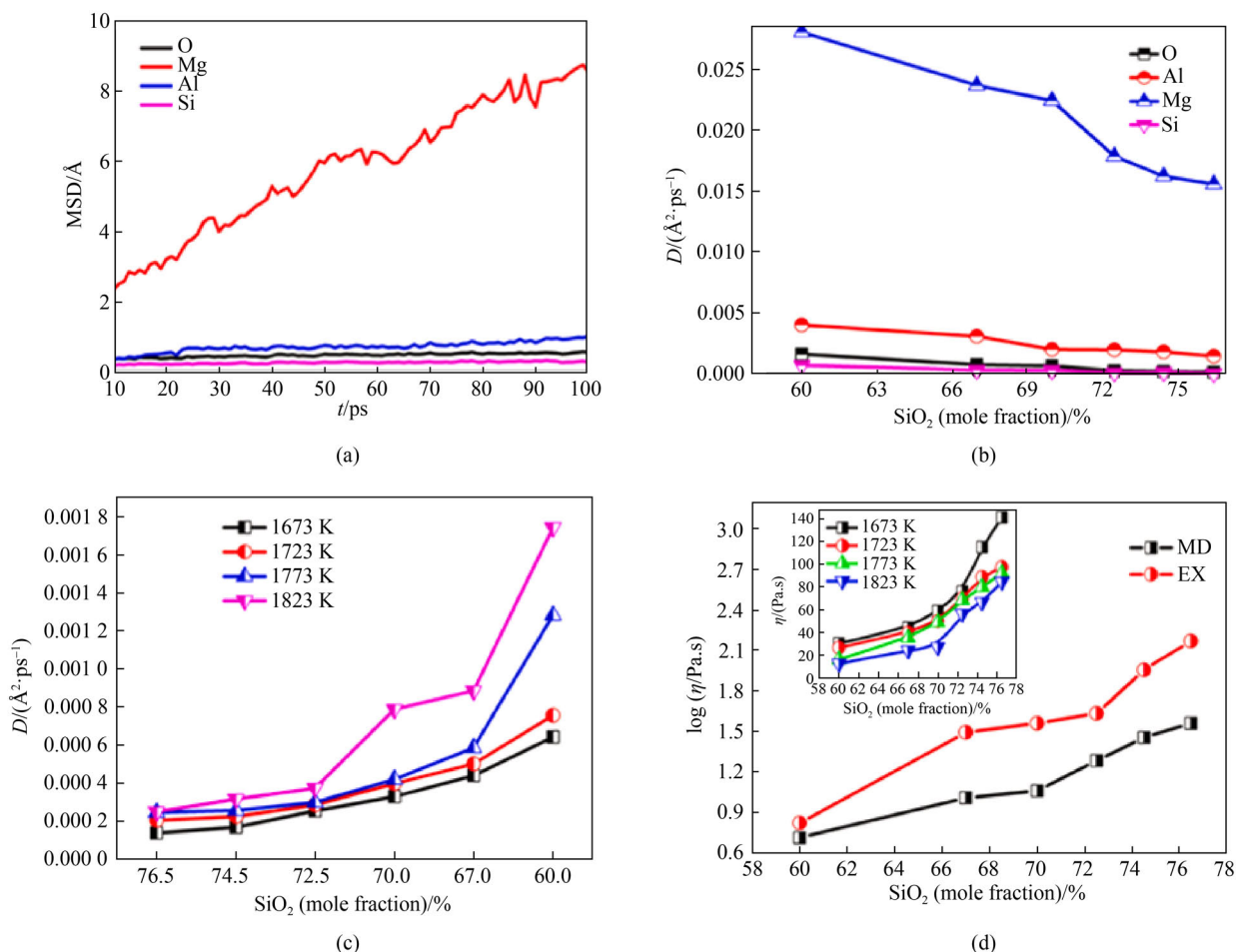


图6 (a) 1823 K 下 Si、Al、Mg 和 O 原子的 MSD; (b) 1823 K 下, O、Al、Mg、Si 原子的扩散系数随 SiO₂ 含量的变化; (c) O 原子扩散系数的变化趋势; (d) 1823 K 下, 实验和分子动力学模拟获得的黏度随 SiO₂ 含量的变化, 插图显示不同温度点下 SiO₂ 含量对模拟黏度的影响^[59]

Fig. 6 (a) MSD of Si, Al, Mg and O atoms in 1823 K; (b) Diffusion coefficient of O, Al, Mg and Si atoms change with SiO₂ content in 1823 K; (c) The trend of the diffusion coefficient of O atoms; (d) The variation of viscosity with SiO₂ content obtained by experimental and MD simulation in 1823 K, inset shows simulated viscosity change with SiO₂ content at different temperature points^[59]

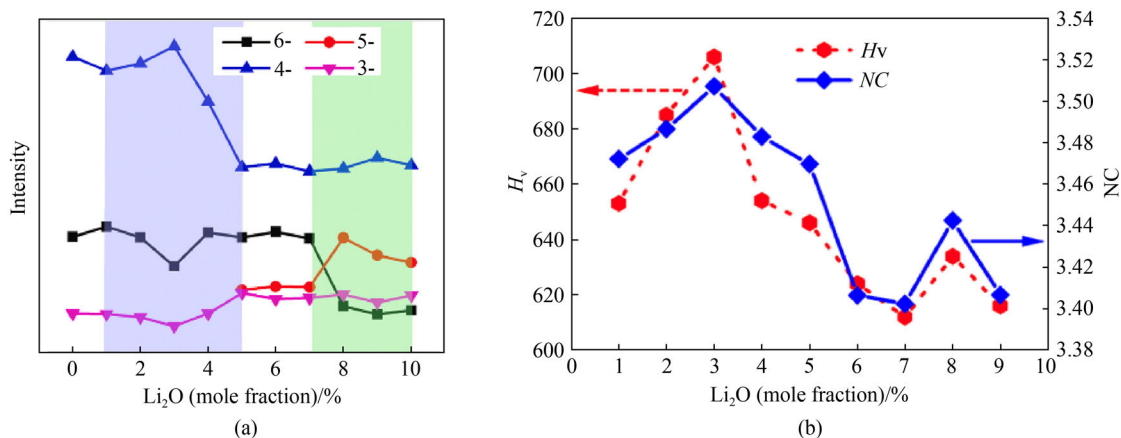


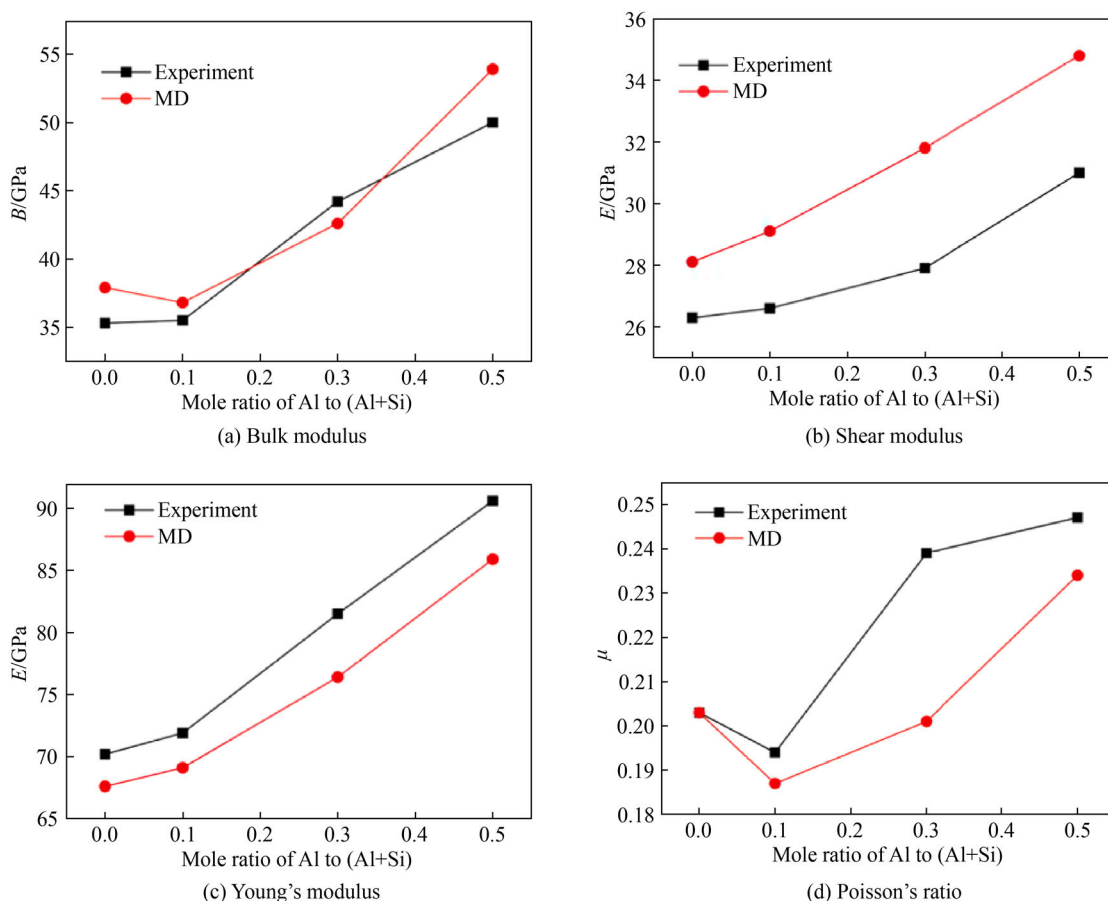
图7 (a)拉曼光谱低频区(200~650 cm⁻¹)中多元环结构的转变; (b)硬度和网络连通性随 Li₂O 含量的变化^[60]

Fig. 7 (a) Transition of multivariate rings in the low frequency region of Raman (200~650 cm⁻¹), (b) H_v and NC with the changes of Li₂O content^[60]

2.4 高频应用硼硅酸盐玻璃基板材料

硼硅酸盐玻璃因其独特的硼-氧网络结构赋予

其优异的物理化学性能。凭借着高频下的低介电损耗特性, 硼硅酸盐玻璃在光电子器件与高频通信基

图 8 玻璃的模量: 体积模量、剪切模量、杨式模量和泊松比^[61]Fig. 8 Elastic constants of glass: bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, and Poisson's ratio^[61]

板中得以广泛应用^[62-63]。然而, 硼的多配位特性 ($[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 动态共存)使得玻璃网络结构对组分波动极为敏感, 容易发生“硼反常”现象, 其微观机制仍需结合先进表征与 MD 模拟深入解析。

Yang 等^[64]通过 MD 模拟结合核磁共振实验, 系统探究了 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率对 $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMBAS)玻璃结构与性能的影响。随着 B_2O_3 取代 MgO , 即 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比率增加, 铝的配位环境趋于复杂(四配位为主, 五/六配位比例上升); 而硼以 $[\text{BO}_3]$ 为主导, 四配位硼比例(N_4 值)保持在 5%左右, 不随 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比率的变化发生明显变化。玻璃中的桥氧数量增加, 网络连通性增强, 降低了玻璃的热膨胀系数而提高了 T_g , 如图 9a、图 9b 所示, 但玻璃的弹性模量因 $[\text{BO}_3]$ 结构增多和原子堆积密度降低而下降, 如图 9c 所示。研究指出, Mg^{2+} 的高场强特性可强化原子密堆积并提升弹性模量, 而 B_2O_3 的引入虽优化热稳定性却弱化网络刚度, 为高机械性能玻璃纤维的设计提供了理论依据, 即应优先选择高场强改性阳离子并尽量减少硼含量。

Yang 等^[65]通过实验和 MD 模拟, 揭示了 P_2O_5

对近偏铝碱土硼硅玻璃($n\text{P}_2\text{O}_5\text{-(1-n)[CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2]$)结构和高频介电性质之间的关系。Yang 等发现, 在玻璃中引入适量的 P_2O_5 [3% (摩尔分数, 下同)]会产生由偏硅酸盐(Q^2)与焦硅酸盐(Q^1)组成的异质网络结构, 如图 10a、图 10b 所示, 这使得局部玻璃网络结构更加紧凑, 从而导致低介电常数 ($4.10 @ 1 \text{ MHz}$)和低介电损耗 ($1.60 \times 10^{-4} @ 1 \text{ MHz}$); 而当玻璃中 P_2O_5 含量 > 3% 时, 玻璃网络中的焦磷酸盐及 $[\text{PO}_4]$ 四面体中 $\text{P}=\text{O}$ 双键中的非桥接氧会导致整个玻璃网络更为松弛, 从而增加玻璃的介电常数和介电损耗。通过 MD 模拟的玻璃键角分布结果(图 10c), Yang 等进一步发现当 P_2O_5 引入与不同网络形成剂相连的玻璃网络中时, 角度分布的范围会明显缩小。在转变为 Si-O-P 、 B-O-P 和 P-O-Al 后, Si-O-Si 、 Si-O-B 和 Si-O-Al 的角度分布都减少了约 $5^\circ\sim 20^\circ$, 这表明 $[\text{PO}_4]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 连接会导致网络聚类, 并在其连接处形成局部网络聚类区域, 为玻璃中异质网络结构的存在提供数据支撑。该研究通过构建玻璃结构-性能关系, 为高频应用低介电玻璃材料的开发提供组分设计依据。

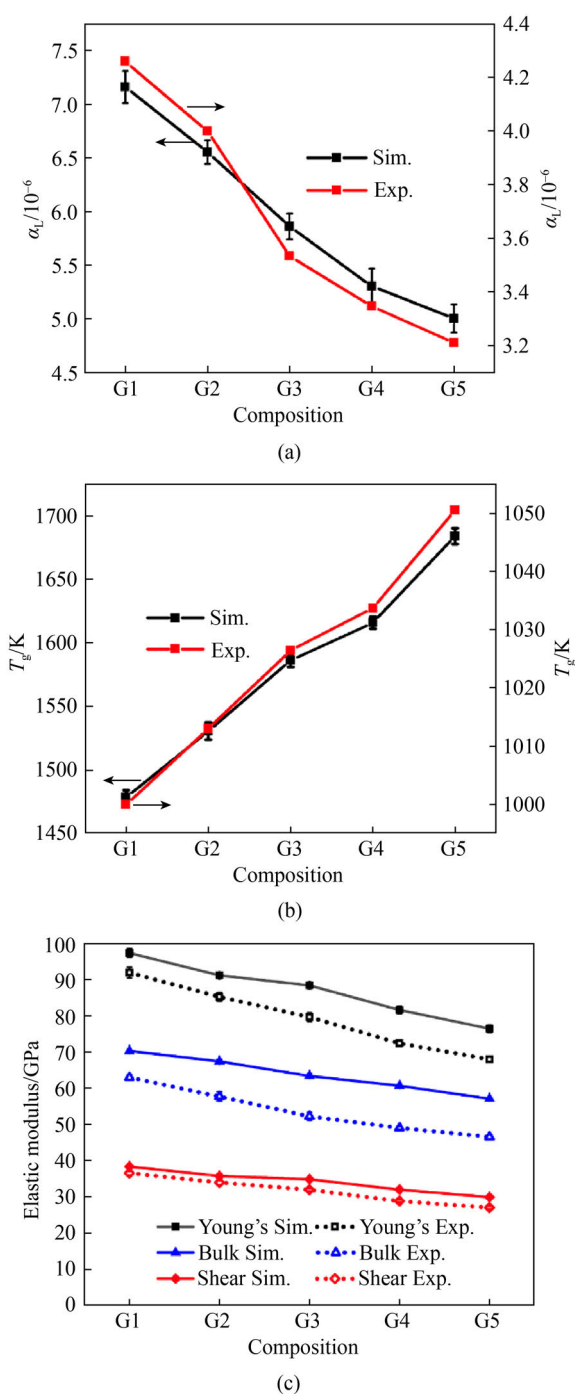


图 9 CMBAS 玻璃(a)线性热膨胀系数(α_L)、(b)玻璃化转变温度(T_g)和(c)弹性模量^[64]

Fig. 9 (a) Linear thermal expansion coefficient (α_L), (b) glass transition temperature (T_g) and (c) elastic modulus of the CMBAS glasses^[64]

此外, 在对于无碱硼铝硅酸盐玻璃基板的研究中, Wu 等^[66]通过 MD 模拟与实验相结合研究了 B_2O_3 替代碱土金属氧化物对其结构与性能的影响。研究发现, 随着 B_2O_3 比例增加, 铝的配位环境发生显著转变($[AlO_4]$ 减少 15.8%, $[AlO_5]$ 增加 15.1%), 主导玻璃网络结构的演化, 使得玻璃热膨胀系数降

低而弹性模量和纳米硬度同步下降。研究结合拉曼光谱与核磁共振分析表明, 玻璃网络聚合度因桥氧(BO)比例增加而提升, 但刚性因 $[BO_4]/[AlO_4]$ 减少而削弱, 揭示了铝配位变化在无碱硼铝硅酸盐玻璃性能调控中的核心作用。

2.5 分子动力学模拟在微晶玻璃中的应用

在多组分氧化物体系中, 受有限时间尺度和较小系统尺度的影响, 使用 MD 模拟玻璃中的成核与晶体生长仍面临诸多挑战。尽管如此, 通过 MD 模拟在原子尺度上深入理解微晶玻璃的结晶行为仍具有重要意义。

Deng 等^[67]通过 MD 模拟, 使用“挖掘-插入”法研究了 $Li_2O-2SiO_2$ 微晶玻璃的裂纹扩展行为及其增韧机制, 发现在微晶玻璃样品中, 裂纹分叉表现为多个玻璃-纳米晶界面处的微裂纹形成、沿特定晶面方向的纳米晶体清晰解理, 甚至因多条微裂纹的贯通作用而导致的次级裂纹。此外, 纳米晶体的分布特征、总体积分数及纵横比等因素对主裂纹的传播行为亦有显著影响, 可导致裂纹模式呈现出多样化特征。此外, Deng 等^[68]进一步提出一种“切割-组合”的方法, 突破了传统“挖掘-插入”方法在晶体形态单一、结晶度低及结构简单等方面的局限性。通过切割单晶与玻璃基体并选择性组合, 支持高纵横比六边形片状晶体、随机分布及高体积分数晶体的灵活构建, 生成的二维/三维样品微观结构与实验观测高度吻合。研究通过裂纹扩展模拟, 揭示了裂纹与晶体的界面偏转、解理及分叉行为, 验证了该方法在原子尺度研究微晶玻璃力学机制中的有效性, 为复杂异质材料的模拟研究提供了高效工具, 并推动了微晶玻璃性能优化的理论探索。

Zhang 等^[69]通过 MD 模拟构建玻璃-晶体界面模型, 模拟不同热处理温度(1300~2300 K)和时间(0~80 ns)下锂铝硅酸盐(LAS)微晶体系中 β -锂霞石($LiAlSiO_4$)的晶体生长机制。研究表明, 晶体生长速率随温度升高呈先增后减趋势, 在 1900 K 出现峰值, 且在接近模拟熔点(~2100 K)时观察到晶体熔化与生长的动态竞争。研究通过对比经典生长理论模型, 发现排除锂离子扩散贡献的 Wilson-Frenkel (WF)模型与模拟数据高度吻合, 证实 Al^{3+}/Si^{4+} 扩散主导结晶动力学。

2.6 分子动力学模拟在快离子导体玻璃中的应用

为应对实际材料(如含有晶界和多相微晶玻璃的材料)的复杂性带来从头算分子动力学(AIMD)模拟的高昂计算成本问题, Ariga 等^[70]针对锂固态电

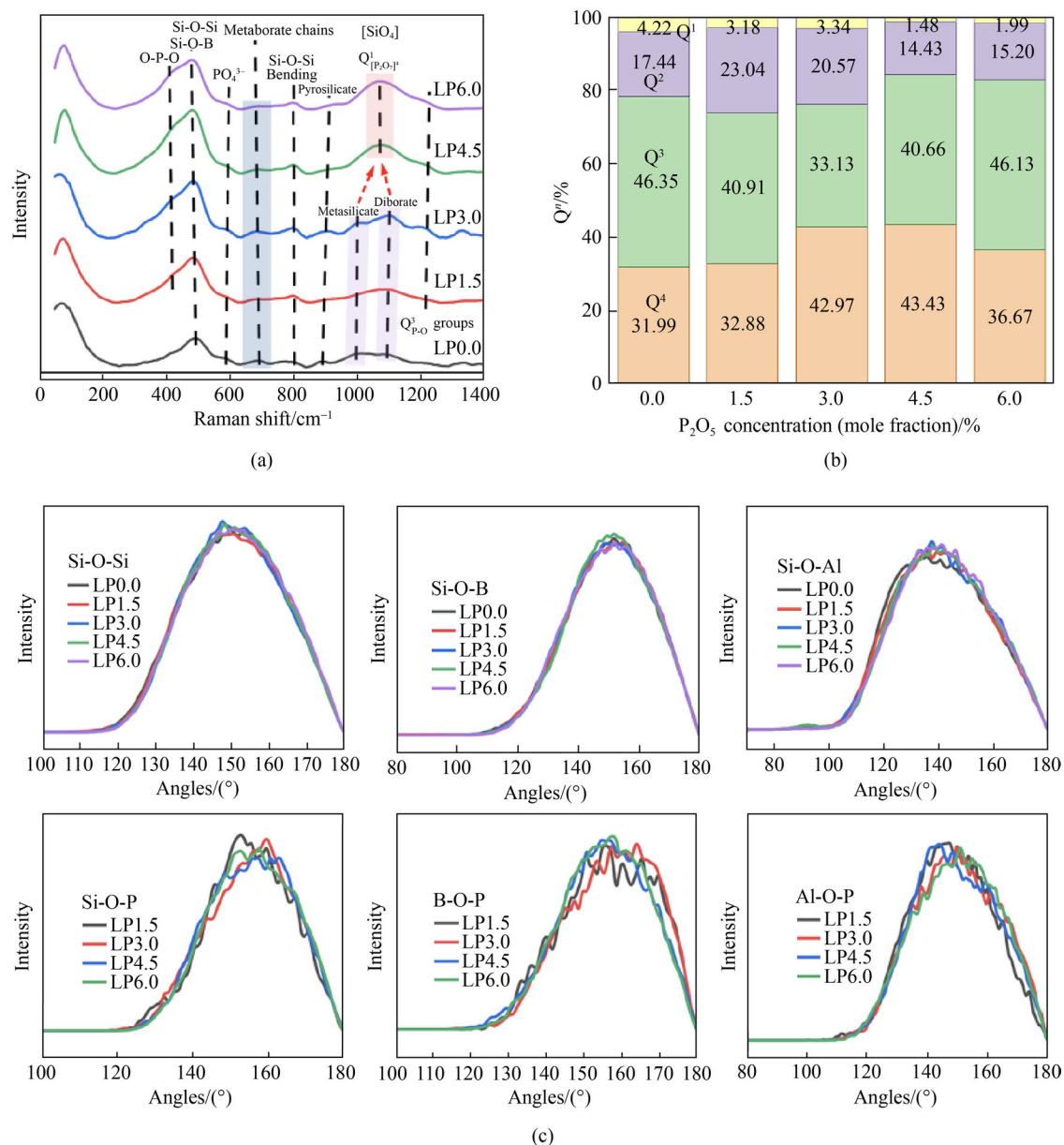


图 10 玻璃的光谱研究: (a)拉曼光谱、(b) ^{29}Si MAS NMR 测量得出的 Q^n 分布和(c) MD 模拟玻璃键角分布^[65]

Fig. 10 Spectroscopic investigation of the glasses: (a) Raman spectra, (b) Q^n distributions from ^{29}Si MAS NMR measurement; (c) MD simulations of the bond angle distributions of glasses^[65]

解质的经典 MD (CMD)模拟, 开发了一种新型原子间势函数。研究结合第二类函数形式和 Stillinger-Weber 势函数形式, 并通过最小化 CMD 模拟与 AIMD 模拟结果在原子受力、应力和势能方面的差异, 对势函数的所有参数进行了优化。验证结果表明, 优化后的参数能够再现 Li^+ 的动力学行为, 以及晶体和玻璃态材料的结构。Shimizu 等^[71]利用基于第一性原理计算数据构建的机器学习原子间势函数, 对 Li_3PS_4 玻璃的结晶过程进行了 MD 模拟。研究结果发现, 随着 Li_3PS_4 微晶玻璃材料结晶度的提高, 锂离子的扩散势垒逐渐降低; 同时, 锂离子的

位移主要发生在析出的结晶相中。这一发现表明, 渗流传导在锂离子传导增强的过程中发挥关键作用。此外, Kobayashi 等^[72]采用 MD 模拟, 针对具有固态电解质潜力的 Li_3PS_4 微晶玻璃材料, 分析围绕其纳米晶体颗粒的玻璃区域中的应变情况及局部离子迁移率。研究发现晶体颗粒周围会产生局部应变场, 且该拉伸应变场能够降低离子迁移的活化能, 进而提升材料的离子电导率。针对另一类具有代表性的硫化玻璃电解质 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 的动态特性和离子传输行为, Micoulaut 等^[73-74]通过 MD 模拟结合参数化力场的方法展开深入研究。研究发现, 在中等压

力条件下, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 玻璃电解质中的离子传导主要以扩散性机制为主, 且温度变化对结构特性的影响微乎其微。当向该体系中添加 LiI 后, 硫代硅酸盐网络结构的解聚程度增加, 这一变化破坏了锂离子通道的动力学特性, 但促进整体电导率的提升。

3 基于机器学习的玻璃性能预测

3.1 机器学习

拓扑束缚理论通常局限于特定体系, 对复杂体系的计算存在误差, 且计算复杂程度较高; 而 MD 模拟计算成本较高、部分势函数缺失而无法应对所有体系。随着现代材料数据库技术的成熟与完善, 所产生的实验大数据变得更为容易获取, 基于机器学习(ML)的材料设计与研究方法为材料科学领域开辟了新方向, 在生物材料表征、纳米材料分析、药物开发和材料理化性能预测等方面均取得显著进展^[75]。ML 的核心是让计算机通过数据自动学习规律, 并利用这些规律对新数据进行预测或决策, 使用 ML 方法对材料进行研究主要分为 4 个步骤:

1) 从开源的数据库或自有数据中获取合适的目标数据, 并将数据预处理; 2) 收集或构造预测目标的相关特征, 构建特征描述符或特征集; 3) 构建已知数据在描述符与目标属性的映射模型; 4) 通过测试评估模型的泛化误差并优化模型参数^[76]。近些年来, 采用 ML 进行玻璃组分的开发与玻璃性能的预测已成为研究人员广泛关注的新方法^[77–78]。

3.2 基于机器学习预测硫系玻璃的玻璃化转变温度

虽然玻璃的 T_g 可以通过差示扫描量热法(DSC)、差热分析法(DTA)、热膨胀和高温弹性模量

等不同的实验方法来测量, 但测量 $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ 或 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃系统中所有组分的 T_g 不仅昂贵、耗时, 而且难以实现。为此, Gupta 等^[11]首次建立拓扑束缚模型用于预测 T_g , 发现在 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃系统中, 当 x 为 0~1/3 时, 拓扑模拟值与实验值有着很好的一致性; 但是, 当 x 位于 1/3~2/5 区域时, 模拟值明显比实验值偏小, 平均绝对百分比误差(MAPE)平均可达 9.23%, 偏差较大。

Liu 等^[79]在 $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃系统中研究发现, 使用拓扑模型预测 T_g 时, 其 MAPE 高达 17.65%。因此, Liu 等通过 ML 来实现“玻璃转变点温度的快速精准预测”的可能性, 引入岭回归(RR)、支持向量回归(SVR)和反向传播神经网络算法(BPNN)等 ML 方法来预测 $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃转变点温度, 如图 11a 所示, 其 MAPE 分别为 3.61%、2.59% 和 1.96%, 远低于拓扑计算方法的 17.65%。针对 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃结构的连续变化在某一组分处发生转折导致转变点温度的两阶段差异性和变化规律不一致特性, Liu 等^[80]还以结构突变点为中心建立了其组分-结构-转变点温度之间的 SVR、两阶段支持向量回归(TS-SVR)、特征向量选择支持向量回归(FS-SVR)和特征向量选择两阶段支持向量回归(FSTS-SVR)模型等 ML 方法, 如图 11b 所示, 其中最优的 FSTS-SVR 模型取得 97.62% 的预测精度(MAPE 为 2.38%), 且 MAPE 相比于单一支持向量回归降低了 42.93%。

3.3 基于机器学习预测钙铝硅玻璃的硬度和弹性模量

硬度和弹性模量是钙铝硅玻璃的 2 个至关重要的机械性能, 直接决定着其应用范围。关于钙铝硅玻璃的机械性能和微观机理关系已被广泛研究, 然

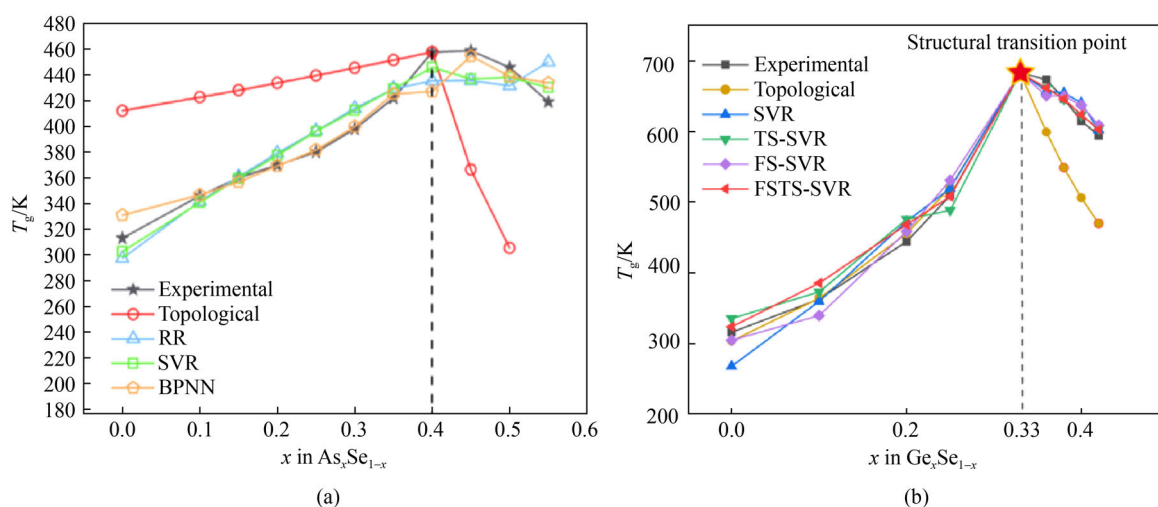


图 11 基于机器学习方法预测 (a) $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ 和 (b) $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃系统的 T_g ^[79–80]

Fig. 11 Machine learning-based approach to predict T_g for (a) $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ and (b) $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass systems^[79–80]

而, 玻璃组分的多样化与实验测试中不可避免的误差都为设计出具有目标性能的玻璃带来困难。为了准确地预测钙铝硅玻璃的机械性能, 采用 ML 方法构建钙铝硅玻璃机械性能的组成-性能模型已成为更高效的玻璃研究路径。

Tian 等^[81]对比了套索回归(LASSO 回归)、支持向量机(SVM)和随机森林(RF) 3 种算法的性能, 对包含 56 种氧化物的多维组分氧化物玻璃的维氏硬度进行预测。结果表明, 随机森林算法在硬度预测中表现出最高的准确性, 尤其在高载荷条件下, 能够较好地捕捉维氏硬度与成分之间的非线性关系, 验证了 ML 方法在预测玻璃硬度中的应用价值。Deng 等^[82]采用高斯岭回归分析算法与留一交叉验证法(LOOCV)的 ML 模型, 构建了 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系玻璃组分与弹性模量、硬度的回归模型, 实现 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃中大组分空间的性能预测。训

练数据集采用玻璃组合物的三元相图进行选择, 简化了选择训练数据集样本的过程。Deng 等发现, 在建模过程中, 训练集中样本数量的增加与玻璃组分范围划分为更小的训练集并构建不同的独立模型, 均有利于模型预测精度的提高。但在实际的模型应用中, 至少需要 3 个 SiO_2 与 Al_2O_3 含量不恒定的训练样本才能使该回归模型达到精确的预测效果。此回归模型对钙铝硅酸盐玻璃维氏硬度的预测与文献中的实验值比较如图 12a 所示, 前半部分预测的硬度与实验值高度匹配, 后半部分数据的结果显示最大误差为 -0.35 GPa , 对应百分误差 4.86%, 远小于其他研究中硬度预测的最大误差^[37, 41]。在整个数值范围内, 平均绝对误差为 0.09 GPa , 平均百分误差为 1.15%。此外, 该回归模型很好地再现了大组分范围中维氏硬度与剪切模量随组成改变的变化趋势, 如图 12b、图 12c 所示。

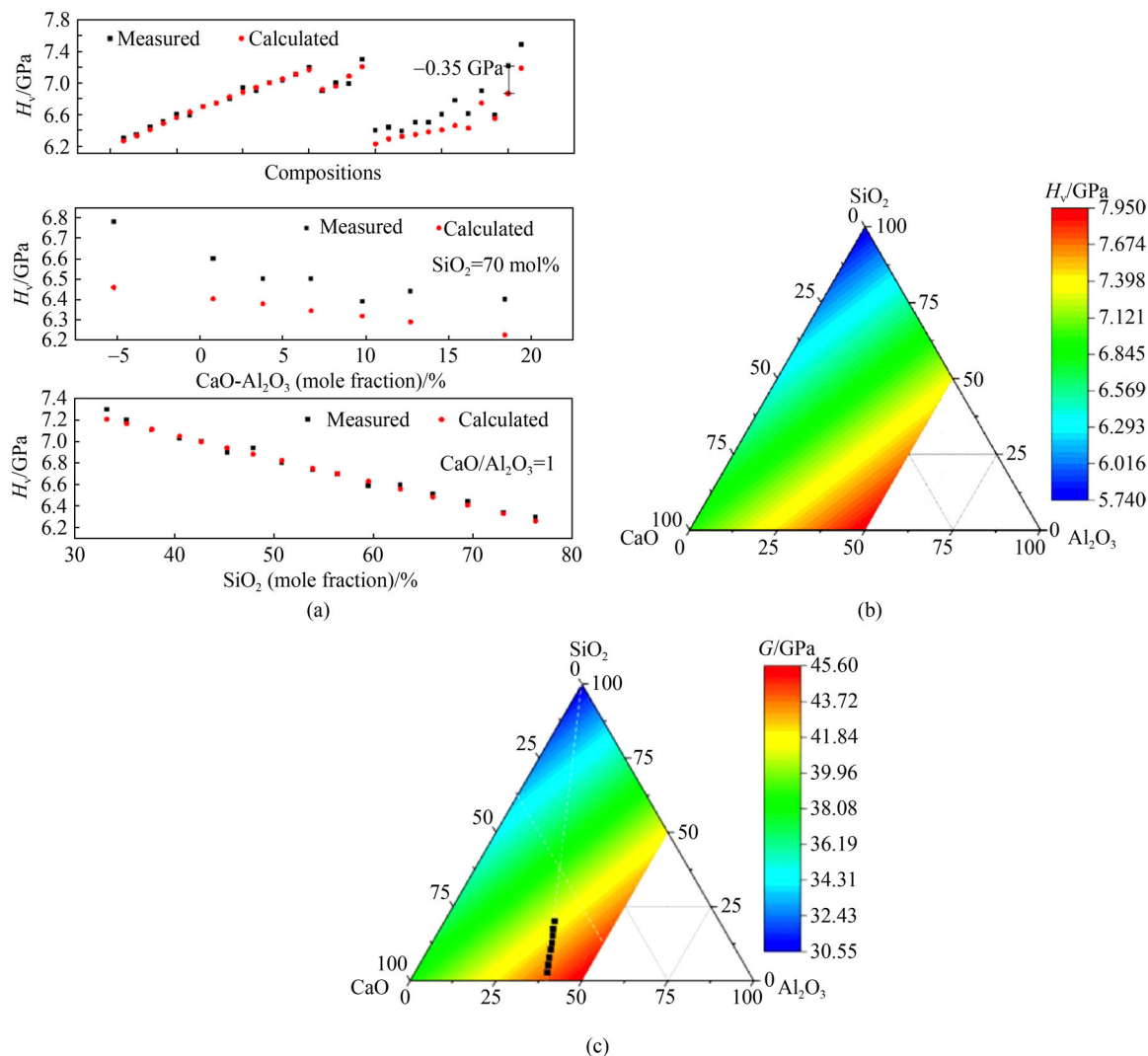


图 12 随组成含量改变的(a) H_v 的实测值和预测值、(b) 钙铝硅玻璃 H_v 和(c) 钙铝硅玻璃剪切模量预测值的三元轮廓图^[82]
Fig. 12 (a) Measured and predicted values of H_v varying with compositional content, (b) Ternary contour plots of H_v and (c) shear modulus predictions for calcium-aluminum-silica glasses^[82]

3.4 基于机器学习预测玻璃的介电性能

Lin 等^[83]通过建立基于化学组成与元素物理化学性质的双特征体系,采用人工神经网络(ANN)、随机森林(RF)等 ML 模型预测了氧化物玻璃介电性能的温度/频率依赖性。研究发现,在基于化学组成描述符的模型中,ANN 模型表现最佳,在对介电常数和介电损耗的预测中,决定系数(R^2)分别为 0.888 和 0.793,均方根误差(RMSE)分别为 1.377 和 1.988;而在基于元素物理化学性质描述符的模型中,ANN 模型对介电常数的预测效果最佳($R^2=0.853$, RMSE=1.765),高斯过程回归(GPR)模型则在介电损耗预测中表现最优($R^2=0.807$, RMSE=1.853)。此外,通过整合加权原子熔点、极化率等参数,实现了含 PbO 玻璃的介电常数预测,展现出其跨组分泛化潜力。

此外,本研究团队还使用 3 种 ML 模型,即随机森林(RF)、分类与回归树(CART)和 k 邻近(k -NN)算法对碱土铝硼硅酸盐玻璃的组分-性能进行了相关研究^[84]。研究发现 CART 模型能够对玻璃的介电损耗、介电常数、密度与杨氏模量实现较好预测,尤其在对介电损耗的预测性能中, R^2 为 96.79%,预测残差却仅为-0.005。图 13 所示为不同氧化物对不同性能数据集预测的 SHAP 值分布,表明了不同特征符氧化物在预测不同性能数据集的重要性贡献。通过联合 CART 模型与 SHAP 值分析,可为玻璃组分的定向优化提供理论依据,有助于实现碱土

铝硼硅酸盐玻璃性能的精准调控,进而加速玻璃基板材料的开发。

3.5 基于机器学习和 MD 模拟预测玻璃的导电性能

针对 Li_3PS_4 中锂离子传输的微观机制, Gigli 等^[85]构建了以密度泛函理论(DFT)为参考(包括 PBEsol、 $r^2\text{SCAN}$ 和 PBE0)的 ML 势函数,以在更大的系统尺寸和时间尺度上研究 Li_3PS_4 中所有已知晶相(α 、 β 和 γ 相)中的离子迁移行为。随后, Zhou 等^[86]通过基于新型机器学习力场(ML-FF)的 MD 模拟,对不同成分下的玻璃结构进行了探究,涵盖二元 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 体系,以及三元 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系。DFT 计算和实验结果相比,该模拟在密度、弹性模量、径向分布函数和中子结构因子等方面均表现出高度一致性。研究发现,在这些玻璃体系中, Si 和 P 原子具有独特的局部环境,即在 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 体系中,大多数硅原子处于共边的四面体构型中;而在三元 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系中, Si 和 P 原子则同时存在共角和共边的四面体构型。在 300 K 温度下,对于 Li^+ 电导率, 50 $\text{Li}_2\text{S-50SiS}_2$ 体系的电导率最低,为 2.1 mS/cm; 75 $\text{Li}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$ 体系的电导率最高,达到 3.6 mS/cm; 三元 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 体系的电导率则介于两者之间,为 2.6 mS/cm。此外,对三元玻璃中 Li^+ 沿分子动力学扩散轨迹的深入分析揭示, Li^+ 的扩散路径与附近 SiS_4 或 PS_4 四面体的旋转动力学之间存在显著关联。

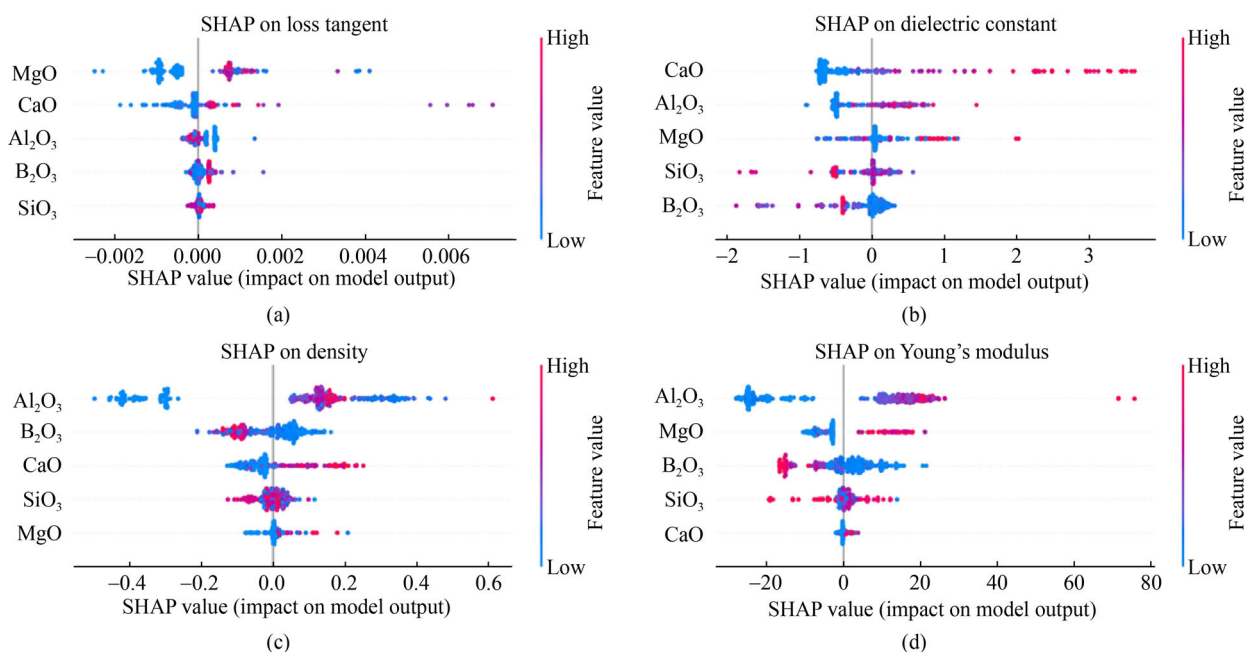


图 13 (a)介电损耗、(b)介电常数、(c)密度和(d)杨氏模量的 SHAP 值^[84]

Fig. 13 SHAP values of (a) dielectric loss, (b) dielectric constant, (c) density and (d) Young's modulus^[84]

4 总结与展望

拓扑束缚理论通过量化玻璃网络中原子间的约束类型与数量,有效揭示玻璃结构与宏观性能之间的内在关联,为理解和调控玻璃材料性能提供坚实的理论基础,在高性能玻璃材料的开发中具有重要应用潜力。在此理论框架指导下,MD 模拟作为研究玻璃材料原子尺度结构与动力学行为的有力工具,为构建玻璃结构-性能关系提供有效路径。然而,MD 模拟在使用过程中仍受到一定限制:1) 时间分辨率不足,飞秒级步长难以解析高频段的瞬态极化响应;2) 势函数简化量子效应,现有力场模型无法精确表征局域电荷涨落与动态极化率;3) 有限尺度限制,纳米级模型难以覆盖玻璃结构异质性,且高频电场下的统计收敛性受算力制约。因此,对于玻璃在高频应用下的性能研究,MD 模拟便显得较为乏力。已有的研究通过 MD 模拟结合实验分析阐述了碱土铝硼硅酸盐玻璃中介电性能的影响变化,但只是从玻璃结构角度进行现象解释,尚不能直接模拟出玻璃的介电性能。为突破这些瓶颈,仍需构建多尺度关联模型,如融合 ML 算法,通过深度学习势函数提升极化动态模拟精度,结合材料基因工程技术加速性能优异的新型玻璃组分筛选,从而显著提升玻璃材料的理性设计效率。

另外,由玻璃演化而成的微晶玻璃也常被用于封装材料、印刷电路基板、微波元件、封接玻璃及低温共烧陶瓷基板等,在高频通信、微电子封装和功率器件中展现出重要价值。对于微晶玻璃中析晶效应的研究,目前主要通过 2 种技术路径展开:一是采用结构分析方法结合扩散动力学模拟与实验验证来间接推断晶体析出规律;二则是尝试在玻璃基体的 MD 模拟体系中,通过“挖掘-插入”或“切割-组合”等操作策略构建微晶玻璃体系模型。然而,这些研究方法本质上仍局限于对晶体形成结果的间接表征或人工构建层面,如何突破现有技术局限,在动态模拟过程中实现晶体结构的原位可视化监测,进而揭示其成核生长机制,仍是当前亟待解决的关键问题。

最后,面向先进封装与异质集成需求,玻璃基板在三维异构集成中与硅/金属基板间的界面反应动力学研究仍面临多重挑战,如原子尺度上互扩散诱发介电性能劣化、纳观尺度化学键重构与宏观应力演化的跨尺度耦合作用,以及在激光加工协同制造场景中加工诱导的非平衡热力学效应等。当前亟

须发展融合多性能协同演化-跨尺度模拟方法,建立界面原子互扩散系数、化学键重构能垒与残余应力分布的定量预测模型,为高可靠性玻璃基板设计与加工优化提供理论支撑。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] KAUZMANN W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures[J]. *Chem Rev*, 1948, 43(2): 219–256.
- [2] ADAM G, GIBBS J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids[J]. *J Chem Phys*, 1965, 43(1): 139–146.
- [3] DEBENEDETTI P G, STILLINGER F H. Supercooled liquids and the glass transition[J]. *Nature*, 2001, 410(6825): 259–267.
- [4] ZACHARIASEN W H. The atomic arrangement in glass[J]. *J Am Chem Soc*, 1932, 54(10): 3841–3851.
- [5] TURNBULL D, COHEN M H. On the free-volume model of the liquid-glass transition[J]. *J Chem Phys*, 1970, 52(6): 3038–3041.
- [6] 干福熹. 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] 姜中宏, 胡丽丽. 玻璃的相图结构模型[J]. *中国科学(E辑)*, 1996(5): 395–404.
JIANG Zhonghong, HU Lili. *Sci China Ser E*, 1996(5): 395–404.
- [8] 姜中宏, 张勤远. 玻璃形成: 定量预测研究(英文)[J]. *Sci China Mater*, 2015, 58(5): 378–425.
- [9] KOHLI J T, HUBERT M, YOUNGMAN R E, et al. A Corning perspective on the future of technical glass in our evolving world[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2022, 13(3): 292–307.
- [10] PHILLIPS J C, THORPE M F. Constraint theory, vector percolation and glass formation[J]. *Solid State Commun*, 1985, 53(8): 699–702.
- [11] 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): 094503.
- [12] RODRIGUES B P, MAURO J C, YUE Y Z, et al. Modifier constraints in alkali ultraphosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2014, 405: 12–15.
- [13] 曾惠丹, 邓逸凡, 李响, 等. 基于拓扑约束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.
- [14] ZHENG Q J, ZENG H D. Progress in modeling of glass properties using topological constraint theory[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2020, 11(3): 432–441.
- [15] SREERAM A N, SWILER D R, VARSHNEYA A K. Gibbs-DiMarzio equation to describe the glass transition temperature trends in multicomponent chalcogenide glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 1991, 127(3): 287–297.
- [16] PHILLIPS J C. Constraint theory and hierarchical protein dynamics[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16(44): S5065–S5072.
- [17] GUPTA P K, MIRACLE D B. A topological basis for bulk glass formation[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(13): 4507–4515.
- [18] CHBEIR R, WELTON A, BURGER M, et al. Glass transition, topology, and elastic models of Se-based glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(6): 3277–3302.

- [19] NAUMIS G G. Glass transition phenomenology and flexibility: An approach using the energy landscape formalism[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(42–49): 4865–4870.
- [20] SMEDSKJAER M M, MAURO J C, YUE Y Z. Prediction of glass hardness using temperature-dependent constraint theory[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(11): 115503.
- [21] SHEARER A, MAURO J C. Topological constraint model of modified telluro-vanadate glasses[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2024, 15(3): 195–202.
- [22] YANG K, YANG B, XU X Y, et al. Prediction of the Young's modulus of silicate glasses by topological constraint theory[J]. *J Non Cryst Solids*, 2019, 514: 15–19.
- [23] WILKINSON C J, ZHENG Q J, HUANG L P, et al. Topological constraint model for the elasticity of glass-forming systems[J]. *J Non Cryst Solids X*, 2019, 2: 100019.
- [24] BISBROUCK N, MICOULAUT M, DELAYE J M, et al. Structure: Property relationship and chemical durability of magnesium-containing borosilicate glasses with insight from topological constraints[J]. *NPJ Mater Degrad*, 2022, 6: 58.
- [25] KENINGER N, FELLER S. Application of topological constraint theory to alkali borate and silicate glass systems[J]. *J Non Cryst Solids*, 2024, 624: 122731.
- [26] JIANG Q, ZENG H D, LIU Z, et al. Glass transition temperature and topological constraints of sodium borophosphate glass-forming liquids[J]. *J Chem Phys*, 2013, 139(12): 124502.
- [27] LI X, ZENG H D, JIANG Q, et al. Modifier constraint in alkali borophosphate glasses using topological constraint theory[J]. *Phys B Condens Matter*, 2016, 502: 88–92.
- [28] ZENG H D, YE F, LI X, et al. Elucidating the role of AlO_6 -octahedra in aluminum silicophosphate glasses through topological constraint theory[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(4): 1395–1401.
- [29] POTTER A R, WILKINSON C J, KIM S H, et al. Effect of water on topological constraints in silica glass[J]. *Scr Mater*, 2019, 160: 48–52.
- [30] DING Z J, WILKINSON C J, ZHENG J F, et al. Topological understanding of the mixed alkaline earth effect in glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2020, 527: 119696.
- [31] NAUMIS G G. Energy landscape and rigidity[J]. *Phys Rev E*, 2005, 71(2): 026114.
- [32] ZENG H D, YE F, LI X, et al. Calculation of thermal expansion coefficient of glasses based on topological constraint theory[J]. *Chem Phys Lett*, 2016, 662: 268–272.
- [33] ZENG H D, JIANG Q, LIU Z, et al. Unique sodium phosphosilicate glasses designed through extended topological constraint theory[J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118(19): 5177–5183.
- [34] RAMOS M A, MORENO J A, VIEIRA S, et al. Correlation of elastic, acoustic and thermodynamic properties in B_2O_3 glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 1997, 221(2–3): 170–180.
- [35] LI X Z, WANG Y H, YANG P H, et al. Topological models of yttrium aluminosilicate glass based on molecular dynamics and structure characterization analysis[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(1): e20118.
- [36] LU P, WU X Y, YANG J Q, et al. Theoretical analysis on the correlations between the mechanical properties and structures of $(100-x)\text{GeS}_{2-x}\text{Sb}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2025, 655: 123461.
- [37] JIANG Q, ZENG H D, LI X, et al. Tailoring sodium silicophosphate glasses containing SiO_6 -octahedra through structural rules and topological principles[J]. *J Chem Phys*, 2014, 141(12): 124506.
- [38] SMEDSKJAER M M, MAURO J C, SEN S, et al. Quantitative design of glassy materials using temperature-dependent constraint theory[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(18): 5358–5365.
- [39] 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.
- [40] HERMANSEN C, MAURO J C, YUE Y Z. A model for phosphate glass topology considering the modifying ion sub-network[J]. *J Chem Phys*, 2014, 140(15): 154501.
- [41] HERMANSEN C, GUO X J, YOUNGMAN R E, et al. Structure-topology-property correlations of sodium phosphosilicate glasses[J]. *J Chem Phys*, 2015, 143(6): 064510.
- [42] YANG Y J, WILKINSON C J, LEE K H, et al. Prediction of the glass transition temperatures of zeolitic imidazolate glasses through topological constraint theory[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(24): 6985–6990.
- [43] ALDER B J, WAINWRIGHT T E. Studies in molecular dynamics. I. general method[J]. *J Chem Phys*, 1959, 31(2): 459–466.
- [44] 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.
- [45] DU J C. Challenges in molecular dynamics simulations of multicomponent oxide glasses[M]//*Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2015: 157–180.
- [46] DENG L, DU J C. Development of boron oxide potentials for computer simulations of multicomponent oxide glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(5): 2482–2505.
- [47] WANG M Y, ANOOP KRISHNAN N M, WANG B, et al. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 498: 294–304.
- [48] 戴晓茹, 赵君婕, 徐秀瑕, 等. 利用分子动力学模拟玻璃结构与计算玻璃性能研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(12): 2691–2709.
- DAI Xiaoru, ZHAO Junjie, XU Xiuxia, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(12): 2691–2709.
- [49] GUILLLOT B, SATOR N. A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: High pressure properties[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(18): 4538–4556.
- [50] PEDONE A. Properties calculations of silica-based glasses by atomistic simulations techniques: A review[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(49): 20773–20784.
- [51] REN M G, DENG L, DU J C. Surface structures of sodium borosilicate glasses from molecular dynamics simulations[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(6): 2516–2524.
- [52] REN M G, DENG L, DU J C. Bulk, surface structures and properties of sodium borosilicate and boroaluminosilicate nuclear waste glasses from molecular dynamics simulations[J]. *J Non Cryst Solids*, 2017, 476: 87–94.
- [53] ZHAO J J, XU X X, REN K, et al. Structural origins of $\text{BaF}_2/\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}/\text{RF}_3$ nanocrystals formation from phase separated fluoroaluminosilicate glass: A molecular dynamic simulation study[J]. *Adv Theory Simul*, 2019, 2(10): 1900062.
- [54] WADHWA A, XU X X, HUANG Y P, et al. Modeling phase separation mechanisms in oxy-fluoride glass-ceramics containing $\text{SrF}_2:\text{Ln}^{3+}$ and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(12): 7800–7809.

- [55] DAMODARAN K V, RAO B G, RAO K J. A molecular dynamics study of a lead silicate ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) glass and melt[J]. *Phys Chem Glasses*, 1990, 31(6): 212.
- [56] ZHONG C, YAN J T, JIANG Q, et al. Experimental characterizations and molecular dynamics simulations of the structures of lead aluminosilicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 576: 121252.
- [57] HONG N V, LAN M T, HUNG H V, et al. Microstructure of lead silicate melt under compression: Insight from computer simulation[J]. *Eur Phys J B*, 2019, 92(12): 268.
- [58] CHEN C Y, ZENG H D, DENG Y F, et al. A novel viscosity-temperature model of glass-forming liquids by modifying the Eyring viscosity equation[J]. *Appl Sci*, 2020, 10(2): 428.
- [59] CHEN C Y, ZHONG C, ZHANG Y, et al. Structural and dynamic properties of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses from molecular dynamics simulations and NMR[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(15): 22444–22450.
- [60] CHEN C Y, ZHONG C, LI A, et al. Molecular dynamic simulations study on the structure and properties of Li_2O -containing magnesium aluminosilicate glasses[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 32: 103945.
- [61] 王超凡, 钟聪, 胡浩, 等. Al_2O_3 取代 SiO_2 对铝硅酸盐玻璃结构和性能影响的分子动力学[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(4): 886–893.
WANG Chaofan, ZHONG Cong, HU Hao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(4): 886–893.
- [62] MORI N, SUGIMOTO Y, HARADA J, et al. Dielectric properties of new glass-ceramics for LTCC applied to microwave or millimeter-wave frequencies[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(10–11): 1925–1928.
- [63] LI H, REBEN M, DOBYNE J, et al. A comprehensive study of the batch-to-melt conversion process of a high-boron alkaline earth aluminosilicate glass[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2022, 13(3): 484–498.
- [64] YANG R, ZHANG Y, ZU Q, et al. Molecular dynamics simulations study on structure and properties of $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses with different $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ [J]. *J Non Cryst Solids*, 2023, 616: 122458.
- [65] YANG M Y, CHEN C Y, YANG R, et al. Effect of phosphorus on the structural nonhomogeneity and dielectric properties of alkaline earth aluminoborosilicate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2025, 657: 123503.
- [66] WU J T, YAN Z M, HAO Z Y, et al. Property–structure evolution in alkali-free boroaluminosilicate glass via B_2O_3 substitution for alkaline earth oxides[J]. *J Am Ceram Soc*, 2025, 108(6): e20400.
- [67] DENG B H, HARRIS J T, LUO J. Atomic picture of crack propagation in $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ glass-ceramics revealed by molecular dynamics simulations[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4304–4312.
- [68] DENG B H, HARRIS J T. A novel approach to generate glass-ceramics samples for molecular dynamics simulations[J]. *Comput Mater Sci*, 2021, 186: 110008.
- [69] ZHANG Y J, MCKENZIE M E, YAN J P, et al. Crystal growth and structural evolution in Lithium aluminosilicate glass-ceramics from molecular dynamics simulations[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(19): 27688–27698.
- [70] ARIGA S, OHKUBO T, URATA S, et al. A new universal force-field for the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(4): 2567–2581.
- [71] SHIMIZU K, BAHUGUNA P, MORI S, et al. Enhanced ionic conductivity through crystallization of Li_3PS_4 glass by machine learning molecular dynamics simulations[J]. *J Phys Chem C*, 2024, 128(24): 10139–10145.
- [72] KOBAYASHI R, TAKEMOTO S, ITO R. Influence of nano-crystallization on Li-ion conductivity in glass Li_3PS_4 : A molecular dynamics study[J]. *J Solid State Electrochem*, 2024, 28(12): 4389–4399.
- [73] MICOULAUT M, POITRAS L M, SØRENSEN S S, et al. Compressibility, diffusivity, and elasticity in relationship with ionic conduction: An atomic scale description of densified $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(12): 7711–7726.
- [74] MICOULAUT M. Molecular dynamics simulations of $\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ fast ion glasses: Increase of conductivity is driven by network atoms[J]. *J Non Cryst Solids*, 2024, 636: 123017.
- [75] CAO Y, TAGHVAIE NAKHJIRI A, GHADIRI M. Different applications of machine learning approaches in materials science and engineering: Comprehensive review[J]. *Eng Appl Artif Intell*, 2024, 135: 108783.
- [76] FANG J H, XIE M, HE X Q, et al. Machine learning accelerates the materials discovery[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104900.
- [77] LIU H, FU Z P, YANG K, et al. Machine learning for glass science and engineering: A review[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 557: 119419.
- [78] SINGH J, SINGH S. A review on Machine learning aspect in physics and mechanics of glasses[J]. *Mater Sci Eng B*, 2022, 284: 115858.
- [79] LIU Y, ZHAO T L, YANG G, et al. The onset temperature (T_g) of $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses transition prediction: A comparison of topological and regression analysis methods[J]. *Comput Mater Sci*, 2017, 140: 315–321.
- [80] LIU Y, WU J M, YANG G, et al. Predicting the onset temperature (T_g) of $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass transition: A feature selection based two-stage support vector regression method[J]. *Sci Bull*, 2019, 64(16): 1195–1203.
- [81] TIAN J, ZHAO Y X, HUANG Y P, et al. Theoretical prediction of vickers hardness for oxide glasses: Machine learning model, interpretability analysis, and experimental validation[J]. *Materialia*, 2024, 33: 102006.
- [82] DENG Y F, ZENG H D, JIANG Y J, et al. Ridge regression for predicting elastic moduli and hardness of calcium aluminosilicate glasses[J]. *Mater Res Express*, 2018, 5(3): 035205.
- [83] LIN B N, SHIH Y T. Temperature and frequency-dependent dielectric properties prediction of oxide glasses by machine learning[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(16): 22615–22627.
- [84] 杨茂源. 硼硅基玻璃与微晶玻璃材料结构与性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2025.
- [85] GIGLI L, TISI D, GRASSELLI F, et al. Mechanism of charge transport in lithium thiophosphate[J]. *Chem Mater*, 2024, 36(3): 1482–1496.
- [86] ZHOU R, LUO K, MARTIN S W, et al. Insights into lithium sulfide glass electrolyte structures and ionic conductivity via machine learning force field simulations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(15): 18874–18887.

Multiscale Strategies Integrating Topological Constraint Theory, Molecular Dynamics, and Machine Learning for High-Performance Glass Design

ZHANG Jing¹, HUANG Kaiyu¹, YANG Maoyuan¹, YANG Guang², ZENG Huidan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Extended Abstract

Topological constraint theory (TCT) establishes quantitative predictive models linking the microscopic structure and macroscopic properties of glass *via* quantifying atomic-scale bonding constraints. Molecular dynamics (MD) simulations, utilizing force field models, enable the exploration of dynamic structural evolution across temporal scales from nanosecond-level structural relaxation to microsecond-level phase separation dynamics. Machine learning (ML) algorithms construct high-dimensional composition-property mappings, thus opening a paradigm for inverse glass design based on targeted performance requirements.

This review first elaborates on the fundamental principles of TCT and its pivotal role in predicting glass transition temperature, analyzing thermal expansion behavior, evaluating hardness, and uncovering the mechanisms of the mixed-alkali effect. Subsequently, it highlights the innovative research conducted by using MD simulations, *i.e.*, structural optimization of encapsulation glasses for high-pressure power devices, mechanical reinforcement mechanisms of high-strength glass fibers, and dielectric property modulation of glass substrates for high-frequency electronic applications as well as the applications in glass ceramics. Finally, this review discusses the emerging paradigms of ML in glass property prediction and envisions the synergistic integration of TCT, MD, and ML in the development of next-generation glass materials.

Summary and Prospects TCT *via* quantifying the types and numbers of atomic constraints within the glass network effectively reveals the intrinsic correlation between glass structure and macroscopic properties. It provides a solid theoretical foundation for understanding and tailoring glass performance, offering a significant potential for the development of high-performance glass materials. Under the guidance of this theoretical framework, MD simulation serves as a powerful tool for investigating the atomic-scale structure and dynamic behavior of glasses, thereby offering an effective pathway to establish structure-property relationships. However, TCT is often limited to specific systems, which can introduce errors when applied to complex compositions. Meanwhile, MD simulations are computationally expensive and sometimes suffer from the absence of accurate potential functions. Several limitations still hinder their broader application, *i.e.*, a) insufficient temporal resolution. Femtosecond-level time steps are inadequate for resolving high-frequency transient polarization responses; b) force fields often simplify quantum effects-current models, and fail to accurately describe local charge fluctuations and dynamic polarizability; and c) Limited spatial scales. Nano-sized models cannot fully capture structural heterogeneity, and statistical convergence under high-frequency electric fields is constrained by available computational power. MD simulations remain inadequate for directly investigating glass performance under high-frequency applications. To overcome these challenges, multiscale coupling models are needed, such as integrating ML algorithms to enhance the accuracy of polarization dynamics through deep learning-based potential functions, and employing materials informatics to accelerate the screening of high-performance glass compositions. These strategies are expected to significantly improve the efficiency of rational glass design.

Glass-ceramics, which evolve from glasses, are widely used in applications such as encapsulation materials, printed circuit boards, microwave components, sealing glasses, and low-temperature co-fired ceramic (LTCC) substrates, having a considerable value in high-frequency communications, microelectronic packaging, and power devices. The existing research on the crystallization phenomena in glass-ceramics mainly follows two technical pathways, *i.e.*, a) employing structural characterization methods in combination with diffusion kinetics simulations and experimental validation to indirectly infer crystal precipitation behavior, and b) constructing glass-ceramic models in MD systems by manipulation strategies such as “dig-insert” or “cut-combine” approach. However, these approaches remain inherently limited to either indirect representations of crystalline formation or manually constructed models. Overcoming the existing technological bottlenecks to enable real-time visualization of crystal nucleation and growth mechanisms during dynamic simulations remains a critical challenge.

Finally, in the context of advanced packaging and heterogeneous integration, glass substrates play a crucial role in 3D integration, but face multiple challenges in interfacial reaction dynamics with silicon/metal substrates. These include atomic-scale interdiffusion leading to dielectric degradation, cross-scale coupling between nanoscale chemical bond reconstruction and macroscopic stress evolution, as well as non-equilibrium thermodynamic effects induced by laser-assisted processing. There is an urgent need to develop simulation frameworks that integrate co-evolution of multiple properties across scales, enabling quantitative prediction of atomic interdiffusion coefficients, chemical bond reconstruction energy barriers, and residual stress distributions. Such efforts will provide the theoretical foundation for the design and process optimization of high-reliability glass substrates.

Keywords topological constraint theory; molecular dynamics simulations; machine learning; glass; property calculation