

基于从头算分子动力学研究无碱铝硅酸盐玻璃混合碱土效应 网络结构响应

王鸿来, 陈志航, 胡罗凯, 方逸松, 李路瑶, 田培静, 韩建军, 王 静

(武汉理工大学, 先进玻璃材料全国重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 无碱铝硅酸盐具有高硬度、高应变点、高绝缘性、优异的化学耐久性 & 可调的热膨胀系数, 已成为高端有机发光二极管(OLED)显示的首选基板材料。采用熔融-淬冷法制备总碱土氧化物含量固定为 26.17%(摩尔分数)、Mg/Ca/Sr 比例变化的玻璃样品, 利用魔角旋转固体核磁共振和 X 射线光电子能谱表征了 ^{29}Si 及氧原子的配位环境, 并结合第一性原理计算解析原子尺度的网络结构演变规律, 探究 MgO-CaO-SrO 三元“混合碱土效应”的结构起源。结果表明, 网络形成体 Si—O、Al—O 及 B—O 短程结构对碱土替代表现出高度稳定性。电子局域函数(ELF)定量分析证实高场强 Mg^{2+} 对氧电子云的局域化效应强于 Sr^{2+} , 分波态密度(PDOS)揭示 Mg 3p 与 O 2p 无杂化而 Sr 4p 与 O 2p 存在 p-p 杂化, 从电子层面阐明了 2 种离子对网络约束力差异的起源。配位数分析进一步区分了碱土离子的结构角色: Mg^{2+} 为网络中间体, Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 为网络修饰体。在 Mg/Ca 等摩尔混合条件下非线性效应最为突出, NBO 含量达 28.6%, 自由体积分数从约 1.04% 扩张至约 2.75%, 低聚合度 Q^n 单元增多。上述结果表明, 不同碱土离子在局域配位、轨道杂化及电荷补偿行为上的竞争, 是混合碱土效应导致网络结构非线性响应的根本原因, 为高性能电子基板玻璃的组成设计提供了理论依据。

关键词: 无碱铝硅酸盐玻璃; 混合碱土效应; 网络结构; 从头算分子动力学

中图分类号: TQ171.73 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3564-14

网络出版时间: 2026-07-13



显示技术中的电子玻璃依据其在显示面板中的功能定位, 主要分为盖板玻璃和基板玻璃两类。盖板玻璃直接承受外界冲击, 在保护内部的传感器与显示模组的同时, 还承担着光学传输与信号交互的功能。基板玻璃作为面板的结构基底, 必须达到的物理性能要求, 不仅要具备高机械强度, 还需兼顾优异的热稳定性、光学透过率以及电绝缘性。无碱铝硅酸盐玻璃凭借其本身高应变点、低热膨胀系数等本征特性, 成为能满足上述基板要求的首选材料。在需要进行多层薄膜沉积、真空退火这些温度达到数百摄氏度高温环境的精密制造工序中, 无碱铝硅酸盐玻璃能够抵抗热应力诱导的形变, 确保器件几何尺寸的稳定性, 从而保障复杂工艺顺利推进及最终产品的可靠性。无碱铝硅酸盐不仅在航空航天等高新技术领域具有广阔应用前景, 在新一代光电显示

技术中更是成为核心载体^[1-6]。以有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)等前沿显示器件为例, 其精密系统中包括基板、功能发光层及封装层等多个精密咬合的层叠结构^[7]。在此系统中, 基板玻璃不仅是承载各类功能膜层的物理“地基”, 更深度影响着器件的使用效果, 其高透过率保证了信号的低损耗输出, 且优异的机械性能和化学惰性为环境高度敏感的功能层建立了可靠的防护屏障。因此, 无碱铝硅酸盐玻璃已成为满足高端电子基板综合性能要求的首选材料。

自 20 世纪 70 年代以来, 采用经验势函数的经典分子动力学模拟(classical molecular dynamics simulation, CMD)已广泛应用于硅酸盐玻璃体系研究。随着计算机技术的发展, 研究者对势函数的精度与适用范围进行了持续优化。在势函数修正方面,

收稿日期: 2026-04-15。 修订日期: 2026-05-12。

基金项目: 重点新材料研发及应用国家科技重大专项(2025ZD0615700)。

第一作者: 王鸿来(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王 静(1988—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2026-04-15. Revised date: 2026-05-12.

First author: WANG Honglai (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 649660390@qq.com

Correspondent author: WANG Jing (1988—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangji@whut.edu.cn

Deng 等^[8]于 2018 年提出了一种针对玻璃组分计算 B—O 势参数的数学方法, 并通过引入修正项有效缓解了传统 Buckingham 项在高温下计算精度降低的问题, 显著提升了势函数体系的科学性与精度。针对铝硅酸盐玻璃体系的势函数开发, 许多研究者也进行了相关研究。Garofalini 等^[9]使用另一套势函数模拟了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃体系表面与水接触的反应过程, 揭示了与水反应后表面 B 的羟基化及 Al 配位从 $[\text{AlO}_3]$ 向 $[\text{AlO}_4]$ 转化的微观机制, 且 B 配位变化趋势与实验数据高度吻合。Wang 等^[10]针对硼硅酸盐玻璃开发了新的经验原子间电位, 模拟得到大量硼硅酸盐玻璃与液体的平均配位数、玻璃密度、近程与中程有序结构和剪切黏度值, 与实验数据吻合良好, 从硅酸盐到硼酸盐玻璃具有广泛的适用性。此外, 还有如 Pedone 势^[11]、Kieu 势^[12]和 Bauchy 势^[10]等势函数被开发和使用, 部分模型还引入了三体项以捕捉键角弯曲等结构特征。中国外学者自 20 世纪开始就广泛使用分子动力学模拟进行玻璃科学和其他领域的研究^[13-18], 而中国内相关研究起步较晚。CMD 的优势在于计算效率极高, 能够处理包含数万至数百万个原子的大规模体系, 并模拟纳秒量级的时间尺度, 非常适合研究玻璃的长程统计结构^[13-18]。然而, CMD 基于预设的势函数, 无法捕捉电子结构的变化, 且由于缺乏电荷响应机制, 势函数的迁移性受限, 难以准确描述复杂的化学环境或化学键的断裂与生成过程。

从头算分子动力学(ab initio molecular dynamics, AIMD)是以密度泛函理论(DFT)为基础, 通过求解薛定谔方程突破了提前设定势函数的经验限制, 能够准确描绘出电子云分布, 还有底层原子之间相互作用的本征机制。借助第一性原理级别的解析精度, AIMD 不仅能够捕捉化学键断裂与重组的演化路径以及电子重排轨迹, 还能还原特定拓扑结构单元(如三氧簇、五配位铝)的微观生成机制。目前, 学术界已经把它转变成了验证复杂玻璃网络模型的底层逻辑。Baral 等^[19]构建单碱与混合碱硅酸盐玻璃模型时, 将理论预测与宏观实验参数的匹配度拉升至 95%, 并成功推演了钠铝硅酸盐玻璃界面的水解动力学演变过程^[20]; Benoit 等^[21]则利用该解析精度剖析氧原子的配位环境, 直接锁定了三簇氧(TBO)的微观构型, 该理论随后被 ^{17}O 核磁共振(NMR)数据证实; Gong 等^[22]进一步拓展至硼铝硅酸盐体系, 揭示了 Na 与 Mg 原子凭借电荷转移机制深度介入网络重构, 迫使网络形成体的电荷分布呈现逾八成的

非局域化特征。然而, 受制于随精度指数级增长的算力消耗, AIMD 的模拟空间尺度通常被限制在数百个原子范围内, 时间标尺也仅能覆盖数十皮秒(ps)量级。

在氧化物玻璃中, 当多种网络外加剂存在的情况下, 当其中一种与另一种比例改变时, 会导致许多性能出现非线性变化, 这种现象称为网络外加剂效应(mixed modifier effect, MME)^[23]; 在特殊情况下, 如果相互取代的氧化物都是碱金属, 那么所产生的效应为混合碱效应(mixed alkali effect, MAE)^[24]; 同理, 碱土金属氧化物之间相互取代称为混合碱土效应(mixed alkaline earth effect, MAEE)^[25]; 碱金属氧化物和碱土金属氧化物之间互相取代为混合碱-碱土效应(mixed alkali-alkaline earth effect, MAAEE)。对于无碱铝硅酸盐玻璃, 主要关注混合碱土效应, 与混合碱效应类似, 混合碱土效应主要对玻璃的机械、热力学和动态性能(如热膨胀系数、转变点温度、离子扩散和电导率)有明显影响^[26-28]。但并不是所有上述性能都会发生非线性变化, 具体取决于所研究的玻璃体系以及改变含量的氧化物种类^[29]。混合碱土效应的存在使得在维持玻璃组分碱土氧化物总量不变的前提下, 通过改变碱土氧化物之间比例即可得到不同性能的玻璃。

关于混合碱土效应的来源有许多不同的说法, 许多研究只关注了混合碱土效应对玻璃性能(如维氏硬度、弹性模量和介电常数^[30-31])的影响, 但是关于机理方面的研究很少, 为兼顾微观机理的精确解析与宏观性能的实验验证, 本工作以 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{RO}$ ($\text{R}=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr) 系列无碱铝硅酸盐玻璃为研究对象, 体系中同时存在 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 3 种场强与极化率差异显著的碱土离子。传统经典势函数(如 Buckingham 势)在描述此类混合修饰离子竞争配位所伴随的电荷转移与极化响应方面存在固有局限。相比之下, AIMD 无须预设势函数参数, 能够基于第一性原理更准确地捕捉混合碱土体系中关键的局部电荷补偿行为差异; 同时, 通过分波态密度(PDOS)分析可揭示 O 2p 轨道与碱土离子轨道的杂化细节, 这些电子结构信息是经典 MD 无法获取的。在空间尺度方面, 本工作聚焦于混合碱土效应产生的短程与中程结构起源, 即碱土离子的局部配位环境、键角分布及 Q^n 单元重排, 这些均可在 AIMD 模型尺度(百原子量级)内有效描述; 而更长程的网络拓扑均匀性则由 NMR、X 射线光电子能谱(XPS)等宏观实验表征予以覆盖, 形成了“AIMD 解构

短–中程结构+实验验证宏观规律”的互补研究策略。采用 NMR、XPS 表征与 AIMD 模拟相结合的多尺度研究策略。旨在通过不同碱土氧化物比例的调控,揭示混合碱土效应对玻璃微观结构演变及其宏观性能的影响。

1 实验

1.1 原料与样品制备

采用熔融–淬冷法制备玻璃样品,所有实验原料均采购自国药集团化学试剂有限公司,纯度等级为分析纯(AR),为系统研究 MgO、CaO、SrO 三者比

例的影响,并服务于后续的分子动力学模拟,将碱土氧化物的含量固定为 26.17%(摩尔分数),并依不同 Mg/Ca/Sr 比例设计了 6 组组分(N1~N6)。其中 N1、N2、N3 用于考察 Ca/Sr 比的变化;N3、N4、N5 用于考察 Mg/Sr 比的变化;N2、N5、N6 用于考察 Mg/Ca 比的变化,以便于后续进行交叉对比分析。无碱铝硅酸盐玻璃具体的氧化物组成如表 1 所示。SiO₂、Al₂O₃ 直接使用相应氧化物;B₂O₃ 以硼酸(H₃BO₃)形式引入;MgO 采用轻质氧化镁;CaO 与 SrO 分别通过碳酸钙(CaCO₃)和碳酸锶(SrCO₃)高温分解引入。

表 1 无碱铝硅酸盐玻璃氧化物组成

Table 1 Oxide compositions of alkal-free aluminosilicate glasses

Sample No.	Mole fraction/%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	SrO	ΣRO
N1	60.75	11.21	1.87	11.21	7.48	7.48	26.17
N2	60.75	11.21	1.87	11.21	3.74	11.21	26.17
N3	60.75	11.21	1.87	11.21	11.21	3.74	26.17
N4	60.75	11.21	1.87	7.48	11.21	7.48	26.17
N5	60.75	11.21	1.87	3.74	11.21	11.21	26.17
N6	60.75	11.21	1.87	7.48	7.48	11.21	26.17

ΣRO is total amount of alkaline-earth oxides.

根据设计的玻璃组分计算并称量,称量精度为 0.001 g,原料总质量为 200 g。样品通过熔融–淬冷法在 1650 °C 制备,并在 600 °C 退火 3 h。退火完成后,以 5 °C/min 的速率程序降温至 50 °C,随后随炉冷却至室温。

1.2 测试与表征

采用固体核磁(德国 Bruker VANCE III 400)来分析组分中 ²⁹Si 在玻璃中的配位环境,采用 79.49 MHz 共振频率,7 mm 转子,6 kHz 自旋速率,5 s 弛豫延迟,采用峰值拟合软件包 PeakFit^[32]和 ssNake^[33]分别对 ²⁹Si MAS NMR 谱峰进行拟合;使用 XPS(美国 Thermo ESCALAB 250Xi)测试 O 1s 谱,Pass Energy 设为 50 eV,步长为 0.05 eV,并通过 5~10 次循环累加以提高信噪比,所得数以 C 1s 标准峰(284.80 eV)进行荷电校正之后进行分峰分析。

1.3 第一性原理计算

CP2K^[34]是一款开源性质的量子化学和固态物理领域软件包,它主要被应用在周期性体系的第一性原理计算工作,擅长基于密度泛函理论(DFT)开展 AIMD 模拟。本工作中全部 AIMD 与静态 DFT 计算都借助 CP2K 软件加以完成,利用 Multiwfn^[35–36]软件辅助生成部分输入文件并处理后续数据分析。

模拟熔融退火与结构优化的流程:首先,基于成分组成和实验所得的密度采用随机堆积算法生成初始原子坐标,并通过经典力场 3000 K 预弛豫 100 ps 消除不合理近接触后,建立非晶态玻璃模型,之后在 3000 K 的高温下进行正则系综(NVT) MD 模拟为(1 ps,时间步长为 1 fs),使体系快速跨越能垒,达到各向同性的无序状态经验证,该阶段末体系势能漂移小于 0.05 a.u.(约 0.001 eV/atom),温度波动低于 10 K,表明高温平衡充分,“记忆效应”已有效消除(附图一)。

随后,在等温等压系综(NPT)(各向同性压力耦合)下逐步降温:先冷却至 800 K 并运行 18 ps,再进一步冷却至 300 K 并运行 10 ps,2 个阶段均采用 CSVIR^[37]恒温器(时间常数分别为 600 fs 和 300 fs)和恒压器(时间常数为 1000 fs,目标压力为 101 325 Pa),使体系在体积弛豫的同时缓慢趋近室温平衡。最后,对降温后的构型进行晶胞与原子坐标的联合优化(CELL_OPT),采用 BFGS 算法^[38],收敛标准为最大力 $\leq 4.5 \times 10^{-4}$ Hartree/Bohr、均方根力 $\leq 3 \times 10^{-4}$ Hartree/Bohr,最大位移 $\leq 3 \times 10^{-3}$ Å、均方根位移 $\leq 1.5 \times 10^{-3}$ Å,压力偏差 ≤ 100 bar,以获得能量极小且无残余应力的稳定结构。AIMD 计算中采用 Goedecker-

Teter-Hutter(GTH)型赝势描述离子实与价电子的相互作用, 交换关联泛函选用 PBE; 基组方面, O 和 Si 原子在结构化时使用 TZVP-MOLOPT-GTH 基组^[39], 在 AIMD 过程中与其余原子(Al、Mg、Sr、Ca、B)一样选用 DZVP-MOLOPT-SR-GTH 基组, 以确保计算精度与效率的平衡。

为揭示碱土金属替代对电子结构的调控机制, 对弛豫后的 N1~N6 构型进行了静态电子结构计算。计算采用 PBE 泛函, 截断能提高至 600 Ry, 自洽场(SCF)收敛标准设为 1×10^{-6} 。SCF 收敛后, 通过将 Kohn-Sham 轨道投影至各原子轨道获得 PDOS, 输出各元素(Mg、O、Si、Al、Ca、B、Sr)的 s、p、d 轨道投影。电子局域函数(electron localization function, ELF)则提供实空间中电子局域化程度的标量场描述: ELF 取值介于 0 与 1 之间, $\text{ELF} \rightarrow 1$ 表示电子高度局域(如共价键、孤对电子), $\text{ELF} = 0.5$ 对应均匀电子气, $\text{ELF} \rightarrow 0$ 则表示电子离域区。

AIMD 负责产生覆盖热历史的真实非晶态构型, 静态 DFT 则在 AIMD 轨迹基础上提供电子分辨的键合特征, 二者互补, 共同解析了混合碱土效应

的结构起源。

2 结果与讨论

2.1 无碱铝硅玻璃网络中 Si 的配位环境

^{29}Si MAS NMR 谱图及其高斯分峰拟合结果如图 1 所示, 所有组分的 NMR 谱均在 $-120 \times 10^{-6} \sim -70 \times 10^{-6}$ 的化学位移区间内呈现出典型的对称宽化吸收峰。硅氧骨架主要由两种核心拓扑单元构成: 位于 -100×10^{-6} 附近的子峰归属于 4 个氧原子均作为桥氧完全交联的三维网络节点 Q^4 单元, -90×10^{-6} 附近的子峰则归属于含有一个非桥氧的 Q^3 单元。进一步提取 Q^n 单元的相对含量分布如图 1c 所示, N3 组分在含有高 MgO、CaO 的情况下, Q^3 含量最高且 Q^4 占比最低, 其原因为 Mg^{2+} 离子场强极高, 其诱导 Si—O 键断裂生成 NBO, 同时通过短且强的 Mg—O 离子键有效约束末端 NBO。随着弱场强 Sr^{2+} 逐步替代 Mg^{2+} , 体系的 Q^4 比例从 37% 增加到超过 52% 以上。这表明大尺寸离子由于极化竞争能力较弱, 更倾向于扮演电荷补偿者而非网络破坏者, 从而驱动了硅氧网络的重新缩合。而在固

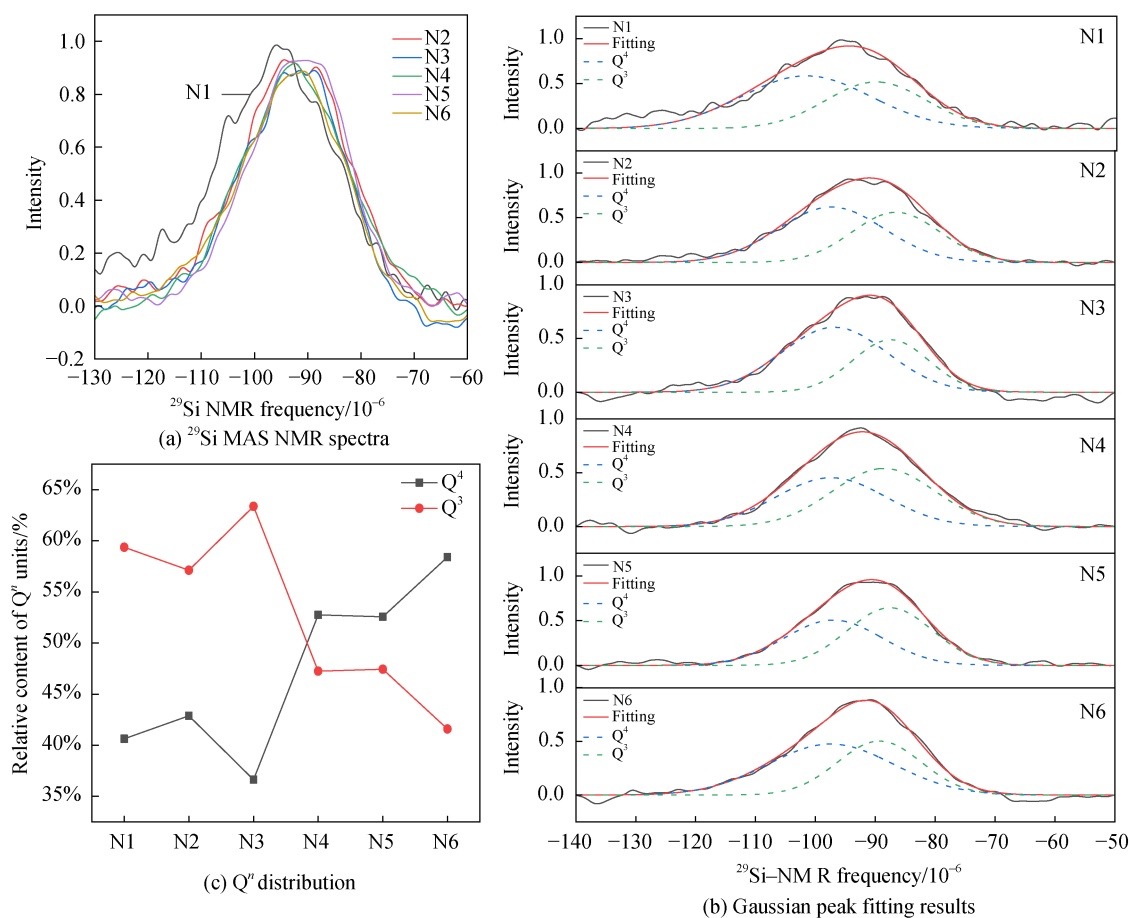


图 1 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的 ^{29}Si MAS NMR 光谱分析

Fig. 1 ^{29}Si MAS NMR spectroscopic analysis of alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

定 Sr 的 N2、N6、N5 中, Mg/Ca 等摩尔混合的 N6 组分 Q^4 占比达 58%, 提高了网络聚合度, 同时伴随局部自由体积增加。这进一步说明三元混合碱土效应对中程有序结构的调控作用, 并与后续模拟分析结果一致。

综上, 不同碱土离子的引入并未改变硅氧骨架的基本构型, 但显著调控了 Q^3/Q^4 单元比例。高场强 Mg^{2+} 更易诱导网络解聚, 而 Sr^{2+} 则更有利于促进

硅氧网络重新缩合, 说明混合碱土效应首先体现在硅氧网络聚合度的非线性变化上。

2.2 无碱铝硅玻璃网络中 O 的配位环境

氧原子作为连接玻璃网络形成体的主要元素, 其所处的化学环境直接决定了三维网络骨架的连通性与交联度。为深入探究不同碱土金属氧化物比例对无碱铝硅酸盐玻璃网络结构的影响, 采用 XPS 对 N1~N6 玻璃样品进行测试分析, 结果如图 2 所示。

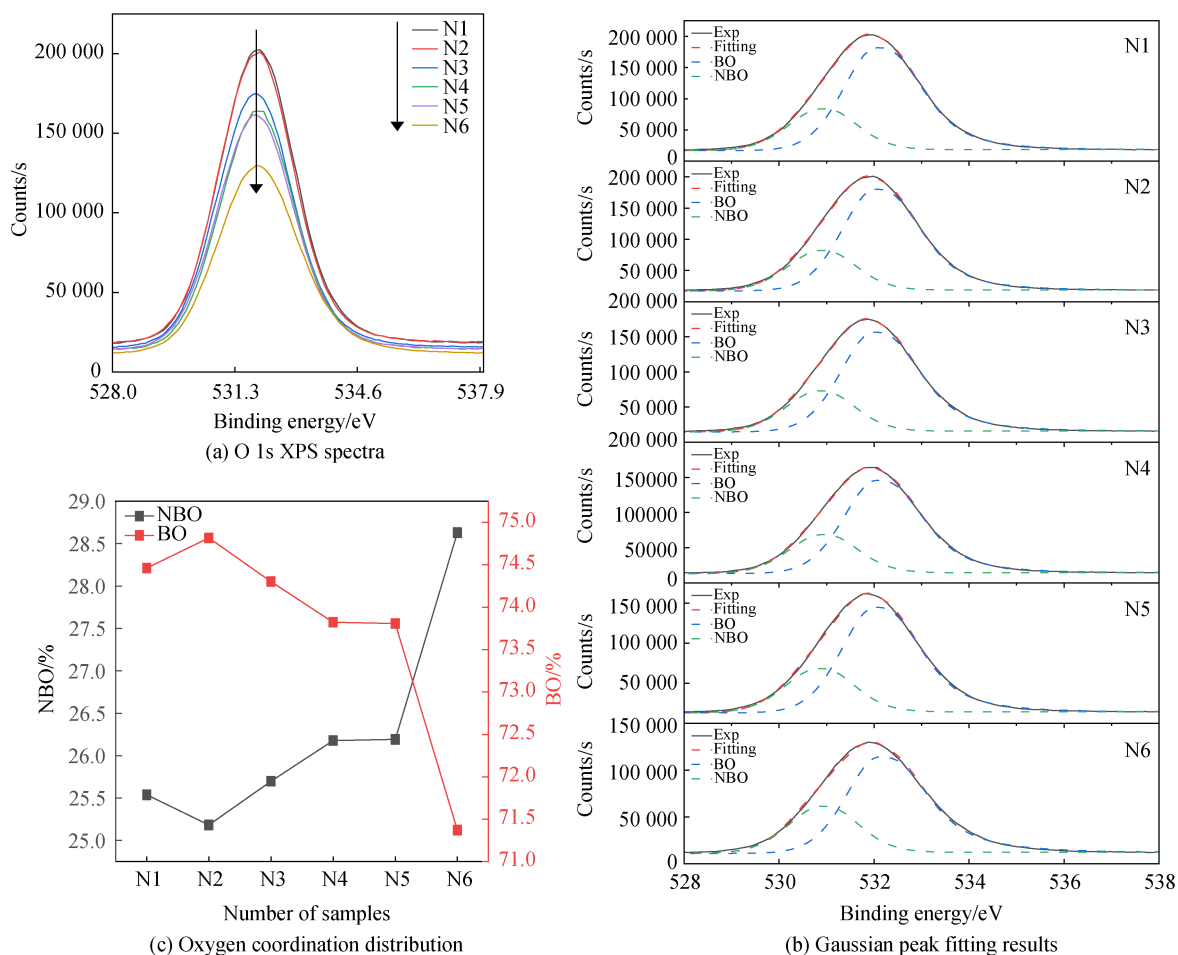


图 2 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的 O 1s XPS 光谱分析

Fig. 2 O 1s XPS spectroscopic analysis of alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

由于氧原子与不同电负性元素成键时核外电子云密度的差异, 原始的 O 1s 不对称主峰可精确去卷积为 2 个特征结合能峰, 位于较低结合能区域(约 530.5~531.0 eV)的峰归属于非桥氧(non-bridging oxygen, NBO), 而位于较高结合能区域(约 532.0~532.5 eV)的峰则代表桥氧(bridging oxygen, BO)。图 2c 的相对含量统计趋势可以看出, 所有样品中 BO 的占比均维持在 70%以上, 表明该系列无碱铝硅酸盐玻璃具备高度聚合的微观网络结构。

N1、N2、N3 所含的 MgO 量是固定的, 随着

SrO 替代 CaO, 整个体系里 BO 的含量呈现出向上走的趋势, 尤其是高 Mg、高 Sr 组合成的 N2 组分, 它展现出了整体来看最高的网络交联程度, BO 占比大概在 74.8%, NBO 则降到了最低的 25.2%, 这说明在这样一个特定的组分区域里面, Sr^{2+} 的带进或许更有效地介入了铝氧四面体的电荷补偿, 稳定了网络结构, 减少了断键的产生, 但是在 B 组里, 也就是 N3、N4、N5 这 3 个样品, 它们所含的 CaO 量是固定的, 随着大尺寸、弱场强的 Sr^{2+} 取代高场强的 MgO, 体系的 NBO 的含量从 25.7%升到了

26.2%，相应地 BO 含量则出现了下滑，这种微观网络局部发生的解聚与疏松化现象。更为特别的是，在 N2、N6、N5 中，它们所含的 SrO 量是固定的，氧配位状态的演变表现出了最为剧烈的非线性震荡；当 MgO 与 CaO 以等摩尔比例，也就是各自都是 7.48%(摩尔分数)，共同存在于高 SrO 背景下的 N6 组分时，NBO 的含量达到全局最高的极值 28.6%，BO 含量则相应地降到了 71.4%。

在 N6 组分处出现的 BO/NBO 转化突变，是三元混合碱土金属效应在短程配位结构上的直观表现，多种不同离子半径和场强的碱土阳离子在网络空隙中的竞争性分布与无序堆积，极大地干扰了局部的电荷平衡与应力释放，迫使大量 BO 键断裂以满足这些游离阳离子的配位与电荷需求。

综上，混合碱土离子比例变化虽未破坏玻璃网络的高聚合特征，但显著改变了 BO/NBO 平衡关系。其中，Mg/Ca 等摩尔混合条件下 NBO 含量达到最高，表明三元碱土离子之间的竞争配位会放大局部网络解聚倾向，这是混合碱土效应在氧配位层面的直接体现。

2.3 从头算分子动力学模拟无碱铝硅酸盐玻璃结构

对每一个组分采用 321 个原子进行 AIMD 计算，其中包含 Si、Al、B、Mg、Ca、Sr、O 7 种元素原子，具体元素组成在表 2 所示。对于研究混合碱土效应对玻璃近程结构的影响，径向分布函数与键角分布是反映非晶态材料结构的经典方法，同时借助第一性原理计算软件的精度进行态密度分析从量子力学电子轨道杂化的视角，评估组分替代对玻璃体系本征能量状态的调制作用，之后对中程结构的 Q^n 分布与氧配位进行统计并分析。需指出的是，N1~N6 六个模型是具有不同 Mg/Ca/Sr 配比的独立玻璃构型，6 个模型采用相同的熔融-冷却程序独立制备，可视为对铝硅酸盐玻璃构型空间的系综采样，为验证单次轨迹结果的统计可靠性，采用轨迹分段独立统计法：将每条 5000 步的成品轨迹均分为时间上完全独立的三段(Block A/B/C)，各段独立统计 Q^n 分布、物种比例及配位数等中程结构指标(附图 3)，所有中程结构指标的三段统计结果高度一致(平均偏差<1.5%)，充分证明体系已失去对初始构型的记忆，单次轨迹的统计结果具有足够的可靠性。

表 2 无碱铝硅酸盐玻璃模型的元素组成

Table 2 Elemental composition of alkali-free aluminosilicate glass models

Sample No.	Mole fraction/%						
	O	Si	Al	B	Mg	Ca	Sr
N1	200	65	24	4	12	8	8
N2	200	65	24	4	12	4	12
N3	200	65	24	4	12	12	4
N4	200	65	24	4	8	12	8
N5	200	65	24	4	4	12	12
N6	200	65	24	4	8	8	12

2.3.1 径向分布函数 AIMD 模拟获得的径向分布函数结果如图 3 与图 4 所示。通过径向分布函数(RDF)分析揭示了不同碱土金属氧化物比例对玻璃短程结构的影响。由图 3a~图 3c 所示，在 3 种混合体系中 Si—O、Al—O 及 B—O 的第一配位峰位置均表现出极高的稳定性，分别定在约 1.62、1.76 Å 和 1.48 Å 处，且峰强与宽度在不同组分间几乎重合。这表明碱土金属的混合比例硅铝硼与氧的四面体基结构单元的短程有序性均未受到破坏。

随着 SrO 对 CaO 的等摩尔替代(N3、N1、N2)，Ca—O 的峰型从尖锐向略平坦的台阶状转变，Sr—O 配位峰出现了半峰宽变窄和峰强增强的趋势，Si—Si 主峰位出现细微右移，Al—Al 峰形呈现非对称统计展宽，整体网络间距略有增加。这一变化不

仅与统计原子数目较少有关，也反映出 Sr^{2+} (离子半径 1.18 Å)替代 Ca^{2+} (离子半径 1.00 Å)导致的网络局部调整。为了适应较大阳离子，玻璃网络通过调整 BO 连接角度来改变网络外体空间结构，以维持局部协调性和网络稳定性。

随着 SrO 对 MgO 的等摩尔替代(N3、N4、N5)，原本尖锐且键长较短的 Mg—O 配位峰强度明显衰减，同时 Sr—O 配位峰峰中心也向长程方向发生偏移。高场强 Mg^{2+} 能够极化局域氧电子云，发挥局部网络紧固作用，形成短而强韧的配位键合；而大尺寸 Sr^{2+} 则因其较弱的场强，配位结构相对疏松。在阳离子-阳离子分布中，Mg—Mg 峰向右移动，Sr—Sr 峰向左移动，表明 Mg^{2+} 含量增多会增加局部聚集程度，而 Sr^{2+} 增加则导致聚集度降低。

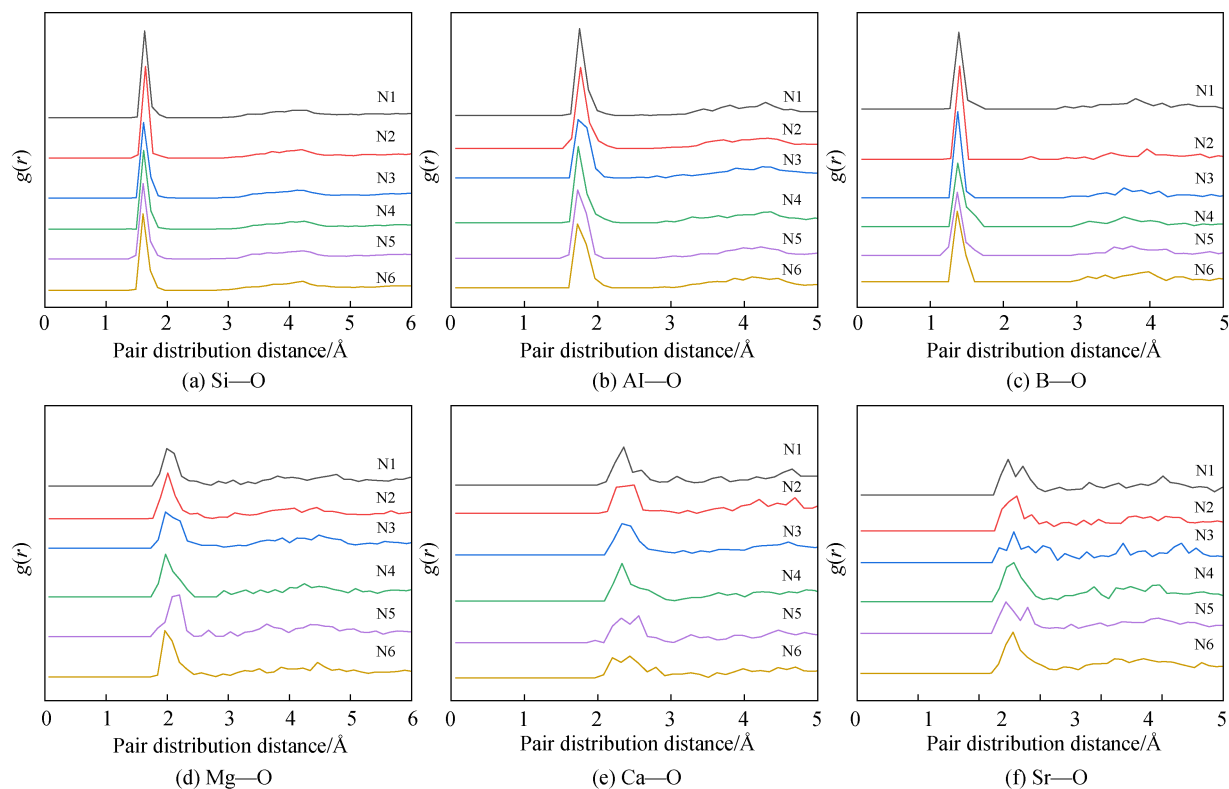


图3 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的阳离子与阴离子对径向分布函数

Fig. 3 Analysis of cation-anion pair radial distribution functions in alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

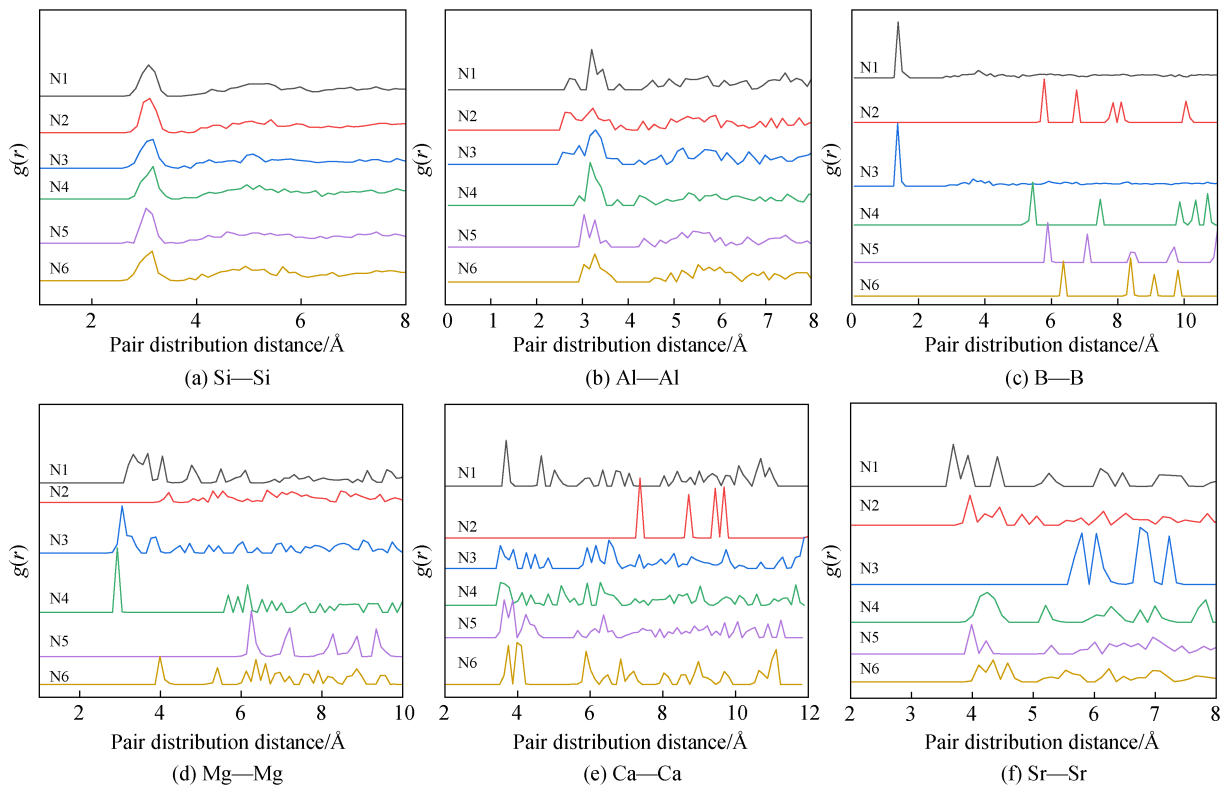


图4 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的阳离子对径向分布函数

Fig. 4 Analysis of cation-cation pair radial distribution functions in alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

随着 CaO 对 MgO 的等摩尔替代(N2、N6、N5), Ca—O 与 Mg—O 配位峰为非线性变化,在 Mg/Ca 等摩尔混合的 N6 组分中,不同修饰阳离子为争夺最适宜的氧配位壳层,导致配位峰半峰宽增大且峰强降低,反映局部空间结构不确定性增加,这是典型的混合碱土效应对局部均匀性的影响。在阳离子-阳离子分布中, Mg—Mg 和 Ca—Ca 的分布峰在 N6 组分出现显著的展宽和多峰化,表明不同场强、极化率及空间位阻的阳离子共存时,为维持宏观电中性,会牺牲局部结构均匀性。

为进一步定量表征各离子的配位环境,从 RDF 积分得到配位数曲线 $n(r)$,如图 5 所示。网络形成体

Si—O 在所有模型中的第一配位数均稳定为 4.00 ± 0.01 , Al—O 和 B—O 配位数亦未见显著变化,进一步证实碱土替代对网络形成体短程结构的影响极为有限。B—O 平均配位数为 3.08 ± 0.12 ,分布集中于 3.00~3.25 区间,主峰明确位于 CN = 3,定量证实了体系内硼以 $[\text{BO}_3]$ 结构单元为主,短程结构保持高度有序;少量 CN = 4 的出现表明存在 $[\text{BO}_4]$ 四面体的前驱信号,但其占比极小。碱土离子的配位数则呈现显著差异。Mg²⁺ 的配位数分布于 4~5 之间,反映其网络中间体行为既可作为电荷补偿离子进入网络骨架,又可作为修饰体解聚网络。相比之下, Ca²⁺ 和 Sr²⁺ 的配位数更高且分布更宽,呈现典型的网络修饰体特征。

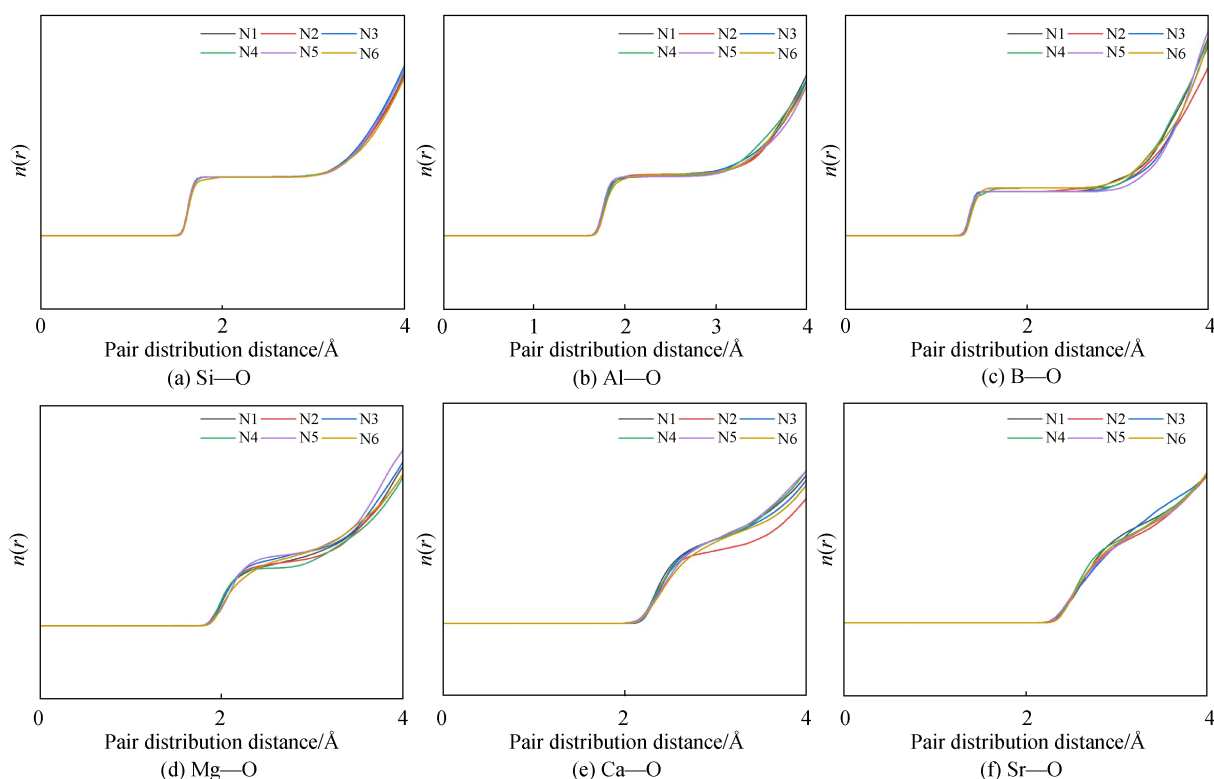


图 5 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的阳离子与阴离子配位数曲线

Fig. 5 Cation-anion coordination number curves in alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

针对前文中高场强 Mg²⁺极化局域氧电子云的定性描述,进一步利用 ELF 对 Mg—O 和 Sr—O 键区进行定量分析,如图 6 所示。

N3 组分(高 Mg)键区平均 ELF 值为 0.503, N5 组分(高 Sr)为 0.524,二者差值 $\Delta\text{ELF} = -0.021$ 。较低的 ELF 值表明高场强 Mg²⁺周围氧的价电子更为局域,电子云被强烈约束于键区, Mg—O 键呈现更强的离子性;而 Sr²⁺因场强较弱,对氧电子云的极化约束能力不足,电子分布更为弥散。该 ELF 差异

从实空间电子分布层面直接证实了高场强 Mg²⁺对 O 电子云具有更强的极化局域效应。

综上,径向分布函数结果表明, Si—O、Al—O 和 B—O 等网络形成体短程结构对碱土替代具有较高稳定性,而 Mg—O、Ca—O 和 Sr—O 配位环境及阳离子间分布对组分变化更为敏感,说明混合碱土效应主要通过修饰离子局部配位与空间分布重构来影响玻璃网络。

2.3.2 键角分布 键角分布统计结果进一步揭示

了混合碱土金属对玻璃网络结构的影响, 其结果如图 7 所示。O—Si—O 与 O—Al—O 的角度分布在 3 种体系中均呈现出典型的四面体构型, 主峰集中于 109.5°附近。O—B—O 键角分布主峰约为 120°, 表明了体系内硼原子大多数以平面的三配位[BO₃]结构单元存在, 短程结构保持高度有序。

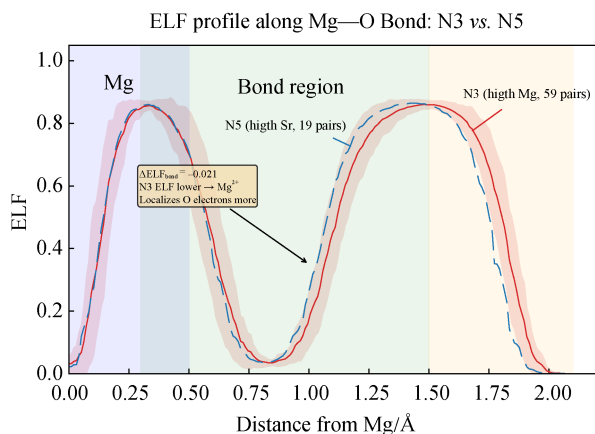


图 6 沿 Mg—O 键的 ELF 分布: N3 与 N5 对比

Fig. 6 ELF profile along Mg—O bond: N3 vs. N5

随着 SrO 对 CaO 取代比例的增加(N3、N1、N2), O—Al—O 键角的整体对称性得以维持, 但其分布

在边缘区域出现明显的统计展宽。这是由于[AlO₄]⁻四面体带有局部负电荷, 依赖碱土金属阳离子与其进行电场中和。对于碱土元素, O—Mg—O 呈现 70°~80°和 100°~120°的多峰特征, 反映四/五配位的竞争, Mg²⁺表现出的网络中间体作用; O—Ca—O 分布宽泛平滑, 是典型的网络修饰体表现; O—Sr—O 在 N3 组分中呈现尖锐峰值, 表明 Sr 原子处于高度对称且重复性强的配位环境中, 同时这也与其在模型中含量过少有关系。

随着 SrO 对 MgO 的等摩尔替代(N3、N4、N5), 在富 MgO 组分中, Mg²⁺原本可将周围氧原子紧约束于较窄分布范围形成密集网络骨架。但随着尺寸更大、配位需求更高的 Sr²⁺不断替代 Mg²⁺, 网络骨架被迫形成更大空隙, 造成 O—Mg—O 分布范围受压迫而收缩, O—Si—O 和 O—Al—O 半峰宽明显变大, 网络骨架呈现疏松化和不对称性。

随着 CaO 对 MgO 的等摩尔替代(N2、N6、N5), 当 Ca²⁺和 Mg²⁺以等摩尔比引入到以 Sr²⁺为主导修饰离子的玻璃网络中时, 硅铝氧网络无法找到单一能量极小值来兼顾所有阳离子的几何配位需求, 导致网络连接角分布主峰发生无序随机偏移, 骨架元素半峰宽展宽, 几何畸变达到峰值。

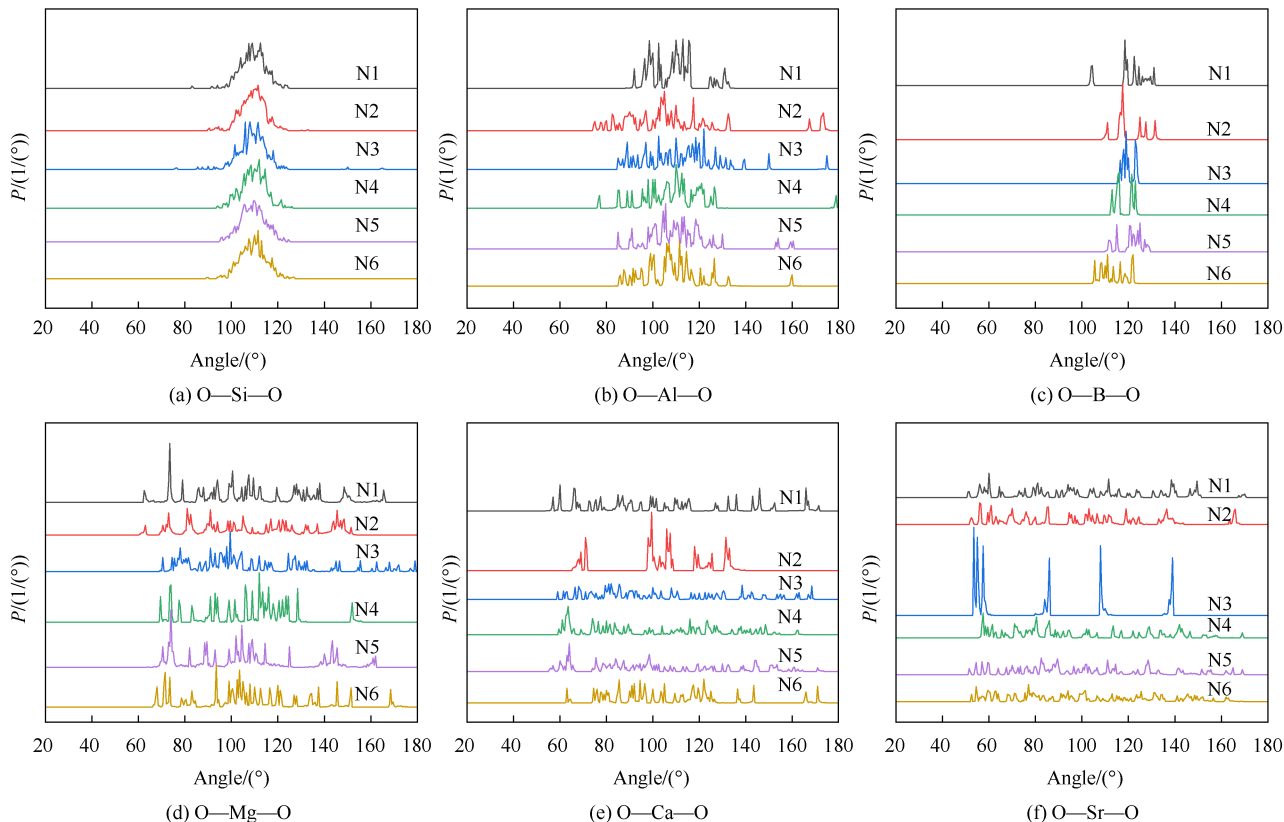


图 7 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的键角分布

Fig. 7 Bond angle distribution of alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

采用探针球扫描法(探针半径为 1.2 Å, 格点间距为 0.1 Å)对各模型的自由体积分数进行定量计算(附表 2), 结果表明从 N3 到 N5, 自由体积分数由约 1.04% 增加至约 2.75%, 直接支撑了“网络骨架被迫形成更大空隙”的结论。自由体积的扩张主要源于大尺寸 Sr^{2+} 引入后修饰体配位环境的膨胀, 而非网络形成体骨架的断裂。

综上, 键角分布结果表明, 混合碱土离子比例变化并未改变 Si、Al、B 的基本配位构型, 但会显著影响网络连接角分布及局部几何畸变程度, 说明该效应更多体现为网络结构柔性及局部应力状态的

调整, 而非基本结构单元类型的改变。

2.3.3 中程结构 中程结构分析选用 Q^n 分布与氧配位统计, 结果如图 8 所示, 3 种混合体系展现出截然不同的结构演变规律。

随着 SrO 对 CaO 取代比例的增加(N3、N1、N2), 较高 SrO 比例的 N2 组分具备全局最高的 BO 占比约 74.8%, 表明 Sr^{2+} 的引入能更有效地参与铝氧四面体的电荷补偿。而 N3 组分较 N2 出现了 Q^4 、 Q^3 单元向 Q^2 单元的大量转变, 表现出混合碱土效应, 这一趋势与前文中的 NMR 表征相吻合, 证明了 AIMD 在模拟无碱铝硅酸盐玻璃中程结构上的可行性。

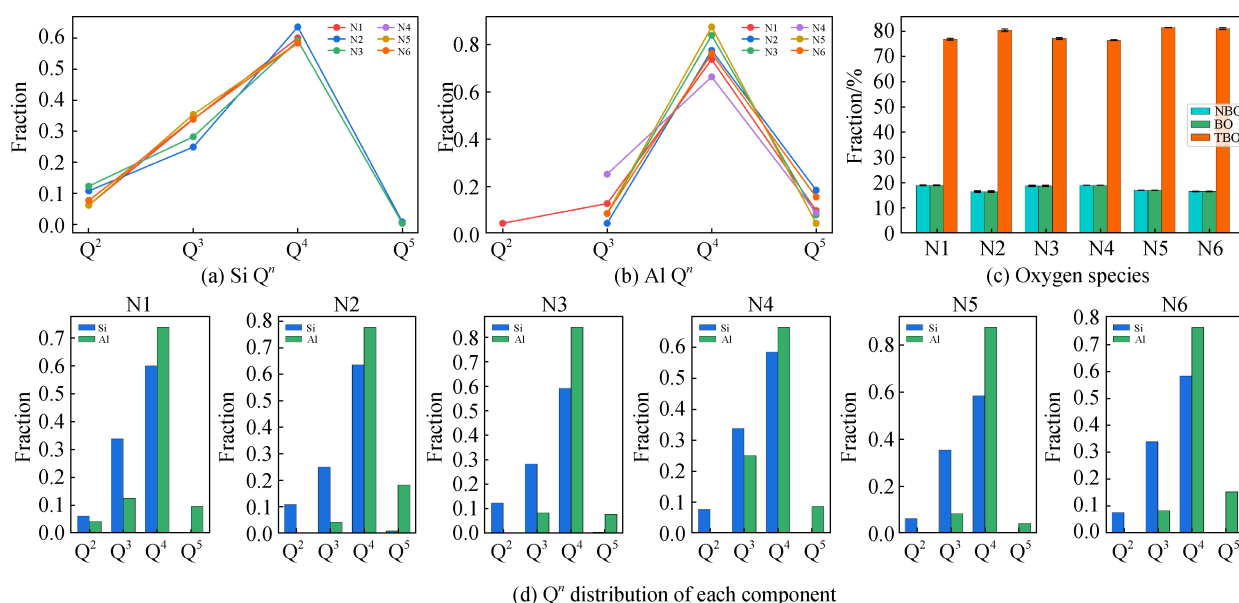


图 8 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃中程结构汇总

Fig. 8 Summary of medium-range structure in alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios

随着 SrO 对 MgO 的等摩尔替代(N3、N4、N5), BO 含量逐步提升至 63.2%, Q^4 单元逐步取代其他单元。在富 Mg 的 N3 组分中, Mg^{2+} 的高场强使 NBO 数量增加, 但这些 NBO 被 Mg^{2+} 强离子键有效约束, 起到紧固局域氧配位的作用。随着 Sr^{2+} 引入, 其弱场强特性使其主要充当 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体的长程电荷补偿者, 促进硅铝氧骨架重新缩合, 从而明显提升 BO 和 Q^4 。然而, 大尺寸 Sr^{2+} 撑大了网络间隙, 导致局部自由体积增加, 并且 Sr—O 键长更长、结合力较弱, 尽管 N5 组分拥有更多 BO, 整体网络保持连通, 但表现出局部结构软化, 自由体积分数的定量计算(N3 → N5: ~1.04% → ~2.75%)进一步印证了上述结论, 大尺寸 Sr^{2+} 替代 Mg^{2+} 后网络间隙的扩张以修饰体位点的体积膨胀为主要贡献。这表明高场强阳离子的局部约束效应与空间

堆积密度对网络结构的影响超过单纯的共价网络聚合度。

随着 CaO 对 MgO 的等摩尔替代(N2、N6、N5), 体系整体的 BO 与 NBO 相对含量变化平稳, BO 比例始终在 63%至 65%内, NBO 稳定在 33%至 36%左右。在高 Sr^{2+} 的 N2 和 N5 组分中网络主要由较高连通度的 Q^3 或 Q^2 单元主导, 但在 Mg/Ca 等摩尔混合的 N6 组分时, 尽管 BO 总数未见明显减少, Q^3 单元却大量向 Q^1 单元转变。这表明高场强 Mg^{2+} 与中等场强 Ca^{2+} 在大尺寸 Sr^{2+} 构筑的网络间隙中共存时, 硅铝氧骨架无法同时满足两者截然不同的空间极化与电荷补偿需求。网络整体为维系宏观电中性而保留了相对稳定的平均 BO 数, 但在局部结构出现低聚合度单元增加的趋势, 导致局部网络连接性减弱并扩展了自由体积。

综上, 混合碱土效应主要体现在 Q^n 分布与 BO/NBO 比例的重排上。 Sr^{2+} 更有利于维持较高 BO 比例和网络连接性, 而 Mg^{2+} 则通过局域强配位增强对 NBO 的约束。尤其在 Mg/Ca 等摩尔混合条件下, 局部网络连接程度下降、低聚合度单元增加, 表明不同碱土离子竞争性电荷补偿是导致结构非线性响应的关键原因。

2.3.4 态密度 态密度(density of states, DOS)分析从量子力学电子轨道杂化视角, 系统评估了碱土组分替代对玻璃体系本征能量状态的影响, 其结果如图 9 所示。在费米能级($E=0$ eV)附近存在约 2.6 eV 的带隙, 反映了标准 DFT 计算普遍低估半导体和绝缘体带隙的已知问题^[40]。碱土比例变化未引起明显能级跃迁或带宽收缩。在浅层价带区 ($-10 \sim 0$ eV) 表现出显著的宽化特征, 主要由氧 2p 轨道与 Si、Al 3s/3p 轨道杂化形成; 深层价带区 ($-25 \sim -15$ eV) 主要由氧 2s 轨道贡献, 并伴随少量 Si、Al 轨道重叠。整体 DOS 分析表明, 碱土替代对玻璃体系电子态结构的影响有限, 结构调制主要体现在局部配位和网络结构变化。

为进一步揭示碱土替代对电子结构的深层影响, 对 N3(高 Mg)和 N5(高 Sr)组分进行了 PDOS 分析, 如图 10 所示。结果表明 O 2p 轨道的能量偏移具有体系性特征: 从 N3 到 N5, 整个价带顶(O 2p + Si 3p + Al 3p)同步向费米能级方向移动, 而 Mg 3p 深芯轨道位于 -37.6 eV 处完全不动, 证实该偏移源自 Sr 替代导致的局部电子环境变化, 而非全局能量基准的漂移。

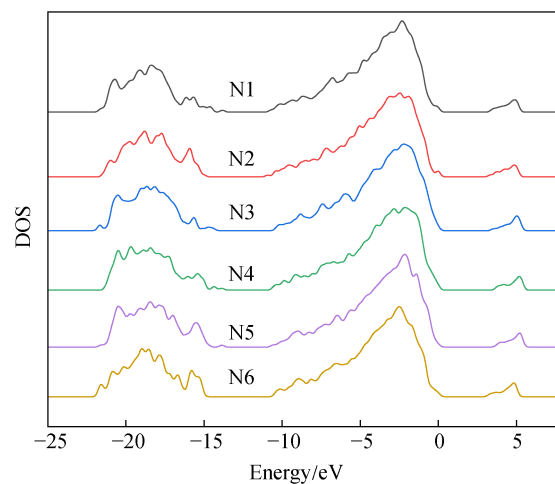


图 9 不同碱土比例的无碱铝硅酸盐玻璃的态密度
Fig. 9 Alkali-free aluminosilicate glasses with different alkaline earth ratios: density of states (DOS)

在轨道杂化层面, 高场强 Mg^{2+} 的 Mg 3p 轨道于 -37.6 eV, 与 O 2p 价带顶的能级间距超过 33 eV, 二者不存在有效杂化, Mg—O 键呈高度离子性。如附图 4 所示, 低场强 Sr^{2+} 的 Sr 4p 轨道位于 -14.3 eV, 与 O 2p 间距仅约 11 eV, 存在一定程度的 p-p 轨道杂化。Sr 替代 Mg 后, O 2p 轨道受到的静电场约束减弱, 轨道能级向费米能级方向移动, 导致体系离子键极化程度和共价重叠程度略减。

N3 中高 Mg 环境下 O 2p 电子更为局域, 对应更深的价带能级; N5 中高 Sr 环境下 O 电子更为弥散, 对应更浅的价带能级。PDOS 的能量偏移与 ELF 的空间分布从能量和实空间 2 个维度共同揭示了碱土替代对电子结构的调控机制。

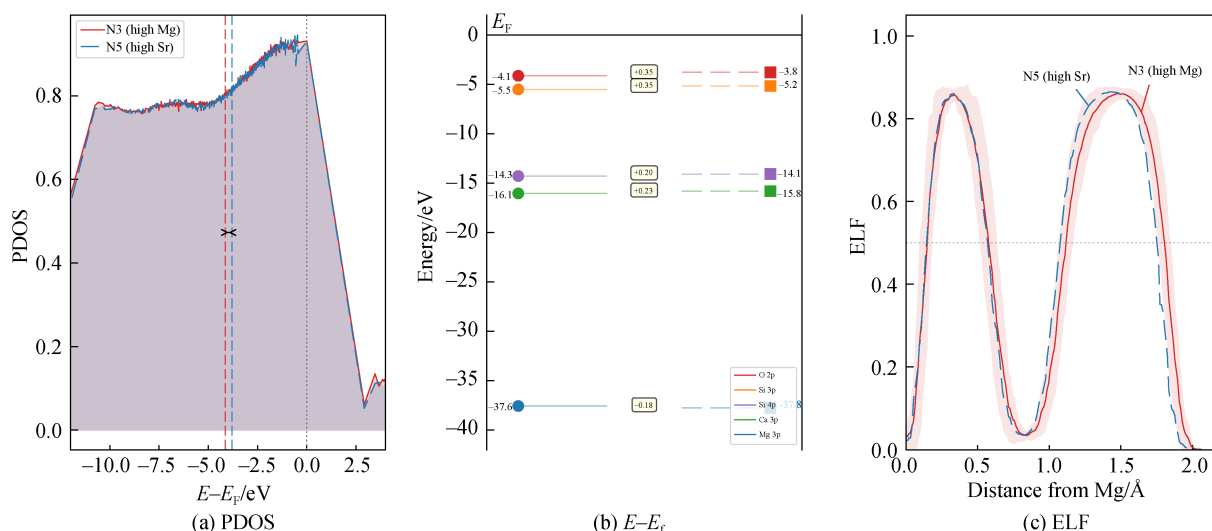


图 10 不同碱土金属(Mg、Sr)替代下的 O 2p 轨道的态密度 (PDOS), 相对费米能级的能级位置($E-E_f$), 及电子局域函数(ELF)
Fig. 10 Partial density of states (PDOS), energy level relative to Fermi energy ($E-E_f$), and electron localization function (ELF) of O 2p orbitals under different alkaline earth (Mg, Sr) substitution

3 结论

采用实验表征(NMR、XPS)结合 AIMD 模拟, 系统揭示了 MgO–CaO–SrO 三元体系中碱土金属离子比例对无碱铝硅酸盐玻璃网络结构的调控规律。短程结构方面, Si—O、Al—O 及 B—O 配位单元对碱土替代表现出高度稳定性(Si—O 配位数 4.00 ± 0.01 , B—O 以 $[\text{BO}_3]$ 为主, 平均配位数 3.08 ± 0.12), 而中程拓扑结构则呈现显著的非线性混合碱土效应。高场强 Mg^{2+} 促进非桥氧生成, ELF 分析显示其键区电子高度局域($\text{ELF} = 0.503$), Mg—O 键呈强离子性, PDOS 证实 Mg 3p 深芯轨道(-37.6 eV)与 O 2p 无杂化; 大半径 Sr^{2+} 倾向补偿 $[\text{AlO}_4]^-$ 电荷, 键区 ELF 较高, Sr 4p 与 O 2p 存在 p-p 杂化, 对氧电子云约束较弱, 促进网络缩合。配位数分析进一步区分了碱土离子的结构角色: Mg^{2+} 表现为网络中间体($\text{CN} = 4\sim 5$), Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 则为典型网络修饰体(CN 更高且分布更宽)。在 Mg/Ca 等摩尔混合的 N6 组分中, 非线性响应最为突出——NBO 含量达 28.6%, 自由体积分数从约 1.04%(N3)扩张至约 2.75%(N5), 低聚合度 Q^n 单元增多。上述结果表明, 不同碱土离子在局域配位、轨道杂化及电荷补偿行为上的竞争, 是混合碱土效应导致结构非线性响应的根本原因。实验结果与模拟趋势高度一致, 验证了 AIMD 在解析复杂玻璃网络结构演化中的可靠性, 为高性能电子基板玻璃的组成设计提供了理论依据。

补充材料

本文的电子补充材料见网络版(<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20260710.1810.011>)。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] 韩建军, 吴孟鸣, 汤何锐, 等. TFT-LCD 基板玻璃的研究与发展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 4078–4083.
HAN Jianjun, WU Mengming, TANG Herui, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(12): 4078–4083.
- [2] ELLISON A, CORNEJO I A. Glass substrates for liquid crystal displays[J]. Int J Appl Glass Sci, 2010, 1(1): 87–103.
- [3] KE X F, WANG X W, WANG Y D, et al. Mg and Al mixed effects on thermal properties in aluminosilicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(12): 7449–7459.
- [4] LIU M L, PANDA S, SURANENI P, et al. Insights from molecular dynamics into the chemistry-structure relationships of calcium aluminosilicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 618: 122545.
- [5] MAEDA K. Screens and displays[C]//Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture. Wiley, 2021: 787–797.
- [6] ZHANG L L, KANG Z Y, QU Y, et al. Alkali-free aluminoborosilicate glass with high elastic modulus and low thermal expansion coefficient designed by structure gene modeling: Molecular dynamics simulations[J]. Comput Mater Sci, 2025, 246: 113385.
- [7] NGO T T, WANG C C, WU H H, et al. Improving temperature uniformity of glass panels in TFT-LCD oven based on perforated plates[J]. Therm Sci Eng Prog, 2020, 19: 100592.
- [8] 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.
- [9] GAROFALINI S H, HA M T, URRACA J. Simulations of the surfaces of soda lime aluminoborosilicate glasses exposed to water[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(3): 1135–1148.
- [10] 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.
- [11] PEDONE A, MALAVASI G, MENZIANI M C, et al. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(24): 11780–11795.
- [12] KIEU L H, DELAYE J M, CORMIER L, et al. Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems[J]. J Non Cryst Solids, 2011, 357(18): 3313–3321.
- [13] GONG K, WHITE C E. Predicting CaO–(MgO)– Al_2O_3 – SiO_2 glass reactivity in alkaline environments from force field molecular dynamics simulations[J]. Cem Concr Res, 2021, 150: 106588.
- [14] HU Y S, LIU Z G, YANG K, et al. Rigidity theory of glass: Determining the onset temperature of topological constraints by molecular dynamics[J]. J Non Cryst Solids, 2021, 554: 120614.
- [15] HURT S M, WOLF A S. Thermodynamic properties of CaCO_3 – SrCO_3 – BaCO_3 liquids: A molecular dynamics study using new empirical atomic potentials for alkaline earth carbonates[J]. Phys Chem Miner, 2019, 46(2): 165–180.
- [16] INOUE H, MASUNO A, WATANABE Y. Modeling of the structure of sodium borosilicate glasses using pair potentials[J]. J Phys Chem B, 2012, 116(40): 12325–12331.
- [17] SAHU P, MUSHARAF ALI S K, SHENOY K T, et al. Understanding the correlation of microscopic structure and macroscopic properties of multi-component glass through atomistic simulations[J]. J Chem Sci, 2023, 135(2): 31.
- [18] YANG R, ZHANG Y, ZU Q, et al. Molecular dynamics simulations study on structure and properties of CaO – MgO – B_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 glasses with different $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ [J]. J Non Cryst Solids, 2023, 616: 122458.
- [19] BARAL K, LI A Z, CHING W Y. Ab initio modeling of structure and properties of single and mixed alkali silicate glasses[J]. J Phys Chem A, 2017, 121(40): 7697–7708.
- [20] BARAL K, LI A Z, CHING W Y. Ab initio molecular dynamics simulation of Na-doped aluminosilicate glasses and glass-water interaction[J]. AIP Adv, 2019, 9(7): 075218.
- [21] BENOIT M, PROFETA M, MAURI F, et al. First-principles calculation of the ^{17}O NMR parameters of a calcium aluminosilicate glass[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(13): 6052–6060.
- [22] GONG H M, SONG B, YANG Y T, et al. Ab initio molecular dynamics simulation of the structural and electronic properties of aluminoborosilicate glass[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(7): 3198–3211.
- [23] LIU H S, OGRINC A L, LIN Y N, et al. Mixed modifier effects on structural, mechanical, chemical, and mechanochemical properties of

- sodium calcium aluminosilicate glass[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(11): 6541–6554.
- [24] XIAO G, TAO Y, ZHOU H, et al. Mixed alkali-zinc effects on thermo-mechanical properties in borosilicate glasses[J]. J Wuhan Univ Technol-Mater Sci, 2024, 39(5): 1093–1099.
- [25] GRUND BÄCK L, ALI S, KARLSSON S, et al. Mixed alkali/alkaline earth-silicate glasses: Physical properties and structure by vibrational spectroscopy[J]. Int J Appl Glass Sci, 2019, 10(3): 349–362.
- [26] SWANSBURY L A, MOUNTJOY G. Homogeneity of modifier ion distributions and the mixed alkaline earth effect in MgO–CaO–SiO₂ silicate glasses using molecular dynamics[J]. Phys Chem Glasses: Eur J Glass Sci Technol B, 2017, 58(4): 165–170.
- [27] NIEVES C A, LANAGAN M T. Exploring the dielectric polarization and ionic conduction mechanisms in sodium-containing silicate and borosilicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 617: 122505.
- [28] YANG T Y, JIN L M, TIAN X K, et al. Mixed-alkaline earth effects on the network structure and properties of alkali-free aluminosilicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2024, 634: 122984.
- [29] SHAN Z T, LIU S J, TAO H Z, et al. Mixed alkaline-earth effects on several mechanical and thermophysical properties of aluminate glasses and melts[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(3): 1128–1136.
- [30] HUANG Y X, JIN L M, WANG H L, et al. Structural origin of the mixed alkaline earth effect in alkali-free aluminosilicate glasses revealed by AIMD simulations[J]. J Am Ceram Soc, 2026, 109: e70295.
- [31] SHIH Y T, JEAN J H. Mixed modifier effect in lithium-calcium borosilicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(12): 5482–5489.
- [32] SINGH, REY, GARTIA. Applications of PeakFit software in thermoluminescence studies[J]. Indian J Pure Appl Phys, 2011, 49(5): 297–302.
- [33] VAN MEERTEN S G J, FRANSSSEN W M J, KENTGENS A P M. ssNake: A cross-platform open-source NMR data processing and fitting application[J]. J Magn Reson, 2019, 301: 56–66.
- [34] KÜHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations[J]. J Chem Phys, 2020, 152(19): 194103.
- [35] LU T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. J Chem Phys, 2024, 161(8): 082503.
- [36] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. J Comput Chem, 2012, 33(5): 580–592.
- [37] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [38] GOEDECKER S, TETER M, HUTTER J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials[J]. Phys Rev B, 1996, 54(3): 1703–1710.
- [39] HILL J G. Gaussian basis sets for molecular applications[J]. Int J Quantum Chem, 2013, 113(1): 21–34.
- [40] SIEGEL G H. Ultraviolet spectra of silicate glasses: A review of some experimental evidence[J]. J Non Cryst Solids, 1974, 13(3): 372–398.

作者贡献声明:

王鸿来: 论文构思, 设计研究方法, 撰写初稿, 分析/综合数据并推导结论, 绘制图表

陈志航: 调查研究、数据管理

胡罗凯: 验证

方逸松: 软件使用

李路瑶: 监督指导

田培静: 获取资助

韩建军: 提供资源

王 静: 项目管理、审阅与修订

AIGC 使用声明

在文献综述部分的准备过程中, 作者使用了 DeepSeek 辅助完成文本润色。使用时间为 2026 年 3 月, 输入的关键提示或问题包括: “在不改变原本意思的情况下, 对文字进行润色优化”。作者已对 AI 生成内容进行了全面审查与修改, 并对出版物的内容承担全部责任。

Ab Initio Molecular Dynamics Study of Network Structural Response of Alkali-Free Aluminosilicate Glasses to Mixed Alkaline-Earth Effect

WANG Honglai, CHENG Zhihang, HU Luokai, FANG Yisong, LI Luyao, TIAN Peijing, HAN Jianjun, WANG Jing
(State Key Laboratory of Advanced Glass Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction Alkali-free aluminosilicate glasses, characterized by high hardness, high strain point, high electrical insulation, excellent chemical durability, and tunable thermal expansion coefficients, are preferred substrate materials for high-end OLED displays. In this study, glass samples with a fixed total alkaline-earth oxide content of 26.17% (molar fraction) and varying Mg/Ca/Sr ratios were prepared by the melt-quenching method. The coordination environments of ²⁹Si and oxygen atoms were characterized by magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and first-principles calculations were performed to resolve atomic-scale network-structure evolution and elucidate the structural origin of the ternary MgO–CaO–SrO mixed alkaline-earth effect (MAEE). The results show that the short-range structures of network formers (Si–O, Al–O, B–O) exhibit high stability during alkaline-earth substitution. Electron localization function (ELF) analysis quantitatively shows that high-field-strength Mg²⁺ induces stronger localization of oxygen electron clouds than Sr²⁺. Partial density of states (PDOS) analysis reveals that Mg 3p does not hybridize with O 2p, whereas Sr 4p exhibits p-p hybridization with O 2p, providing an electronic-level explanation for the contrasting network constraints exerted by the two cations. Coordination number analysis further distinguishes their structural roles: Mg²⁺ acts as a network intermediate (CN = 4–5), while Ca²⁺ and Sr²⁺ behave as typical network modifiers. Under equimolar Mg/Ca mixing conditions, the nonlinear effect is most pronounced, with the NBO fraction reaching

28.6%, the free volume fraction expanding from $\sim 1.04\%$ to $\sim 2.75\%$, and the number of low-polymerization Q^n units increasing. These findings suggest that the competition among alkaline-earth cations in local coordination, orbital hybridization, and charge compensation is the fundamental origin of the nonlinear structural response, providing a theoretical basis for the compositional design of high-performance electronic substrate glasses.

Methods A series of glass samples with a fixed total alkaline-earth oxide content (26.17%) and varying Mg/Ca/Sr ratios were prepared by conventional melt-quenching at 1650 °C and subsequently annealed at 600 °C. The local coordination environments of ^{29}Si and oxygen atoms were characterized using magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). To investigate the atomic-scale evolution of the network, ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations were conducted using the CP2K package. The 321-atom models used the PBE exchange-correlation functional and Goedecker–Teter–Hutter (GTH) pseudopotentials. Structural descriptors—including radial distribution functions (RDFs), bond-angle distributions, coordination-number curves $n(r)$ obtained from RDF integration, Q^n distributions, oxygen coordination ratios, and free volume fractions—were extracted from the optimized configurations to quantify short- and medium-range network structures. Electronic-structure analyses, including electron localization function (ELF) and partial density of states (PDOS), were performed to characterize bond ionicity and orbital hybridization.

Results and discussion The results indicated that while the short-range structures of Si—O, Al—O, and B—O units remained highly stable across compositions, medium-range topological connectivity was strongly influenced by the MAEE. ELF analysis revealed that in the Mg-rich N3 composition, the bond-region ELF is 0.503, lower than 0.524 in the Sr-rich N5 composition ($\Delta\text{ELF} = -0.021$). This directly confirmed that high-field-strength Mg^{2+} exerted stronger polarization and localization on oxygen electron clouds, resulting in more ionic Mg—O bonds. PDOS analysis further showed that Mg 3p was buried at -37.6 eV with an O 2p energy separation exceeding 33 eV (no hybridization), whereas Sr 4p lay at -14.3 eV with an O 2p separation of only ~ 11 eV (p-p hybridization). The weaker electrostatic constraint from Sr^{2+} allowed O 2p orbitals to shift toward the Fermi level, consistent with the ELF findings. In the CaO—SrO substitution sequence, larger Sr^{2+} ions acted primarily as long-range charge compensators for $[\text{AlO}_4]^-$ units, increasing the BO fraction to 74.8% in sample N2. In Mg-rich systems, high-field-strength Mg^{2+} induced more NBOs; however, the short and strong Mg—O ionic bonds locally constrained the network. Coordination number analysis from RDF integration clearly distinguished the structural roles: Mg^{2+} exhibited a CN distribution of 4–5 (network intermediate behavior), while Ca^{2+} and Sr^{2+} displayed higher and broader CN distributions (typical network modifier behavior), resolving the ambiguity in bond-angle distribution differentiation. Notably, when MgO and CaO coexist in equimolar proportions within a high-SrO matrix (sample N6), pronounced nonlinear variations emerged: the NBO content reached 28.6%, and the free volume fraction, quantitatively evaluated by probe-sphere scanning (probe radius 1.2 Å, grid spacing 0.1 Å), increased from $\sim 1.04\%$ (N3, Mg-rich) to $\sim 2.75\%$ (N5, Sr-rich). This expansion was primarily attributed to the dilation of modifier coordination environments rather than to rupture of the network-former framework.

Conclusions This study systematically elucidates the regulating role of alkaline-earth cation ratios on the network structure of alkali-free aluminosilicate glasses in the MgO—CaO—SrO ternary system by combining NMR and XPS characterization with AIMD simulations. The short-range structural units (Si—O, Al—O, B—O) exhibit high stability against compositional variation (Si—O CN = 4.00 ± 0.01 ; B—O predominantly $[\text{BO}_3]$ with average CN = 3.08 ± 0.12), whereas the medium-range topological structure exhibits a pronounced nonlinear MAEE. High-field-strength Mg^{2+} promotes NBO formation with strong electron localization (ELF = 0.503) and no Mg 3p/O 2p hybridization, resulting in highly ionic Mg—O bonds that locally constrain the network. In contrast, larger-radius Sr^{2+} preferentially compensates $[\text{AlO}_4]^-$ charges with weaker electron localization (ELF = 0.524) and exhibits Sr 4p/O 2p p-p hybridization (energy separation ~ 11 eV), facilitating network condensation. Coordination number analysis further differentiates the structural roles: Mg^{2+} functions as a network intermediate (CN = 4–5) and $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ function as network modifiers (higher and broader CN distributions). Under equimolar Mg/Ca mixing (sample N6), the nonlinear response is most pronounced, with the NBO fraction reaching 28.6% and the free volume fraction expanding from $\sim 1.04\%$ (N3) to $\sim 2.75\%$ (N5), accompanied by an increase in low-polymerization Q^n units. These findings demonstrate that competitive coordination, orbital hybridization, and charge-compensation behaviors among alkaline-earth cations are the fundamental origin of the nonlinear structural response. The close agreement between experimental observations and simulation trends confirms the reliability of AIMD for resolving the structural evolution of complex glass networks and provides a theoretical basis for the compositional design of high-performance electronic substrate glasses.

Keywords alkali-free aluminosilicate glass; mixed alkaline-earth effect; network structure; Ab initio molecular dynamics