

碱金属对磷酸盐钕玻璃光谱性质影响的结构模拟研究

厚月春^{1,2}, 戴晨³, 张丽艳^{1*}¹中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术实验室, 上海 201800;²中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049;³湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082

摘要 玻璃结构基因模拟法可以实现在有限数据下对玻璃性质及玻璃成分的准确模拟及设计。针对碱金属(Li₂O、Na₂O)改性的磷酸盐钕玻璃,笔者采用玻璃结构基因模拟法,建立了玻璃红外结构基团(S)、玻璃成分(C)与多种性质(P)间的结构-性质(S-P)模型、成分-结构(C-S)模型及成分-结构-性质(C-S-P)模型。模拟结果显示,受激发射截面(σ_{em})、有效线宽($\Delta\lambda_{\text{eff}}$)、荧光寿命(τ_f)及 Judd-Ofelt 参量($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$)等关键性质的模拟精度皆较为理想。采用混合碱样品 PLN 对模型进行了实验验证,结果表明,样品各项性质的预测值与实测值匹配较好且二者之间的相对误差均小于 0.6%。

关键词 光谱学; 光谱性质; 统计结构模拟; 混合碱

中图分类号 TQ171.1+1 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL230530

1 引言

磷酸盐钕玻璃(以下简称“钕玻璃”)具有光学和光谱性能可调节范围宽、制备工艺较激光晶体简单、更易获得米级大尺寸等特点^[1-2],是高功率激光驱动惯性约束聚变(ICF)装置,如美国国家点火(NIF)装置、法国兆焦耳(LMJ)装置以及我国神光 II 和神光 III 系列高功率激光装置的首选增益介质材料^[3-7]。大型激光装置能量和功率的不断提高对钕玻璃的增益性能提出了更高要求。为进一步提高 N31 型钕玻璃的发射截面(σ_{em}),降低非线性折射率系数(n_2),中国科学院上海光学精密机械研究所(以下简称“上海光机所”)研发了新型 N41 钕玻璃。与神光系列装置采用的 N31 型钕玻璃相比,其受激发射截面达到了 $(3.9 \pm 0.1) \text{ pm}^2$,非线性折射率系数从 $1.18 \times 10^{-13} \text{ esu}$ 降低至 $1.04 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ^[8-9]。钕玻璃的性质改良一贯采用成分微调法,该方法可在兼顾多种光谱性质的同时,确保液相线温度和黏度等工艺性质的稳定。在性质改良实验中,为尽可能保证后续各性质测试的准确性,需制备尺寸较大的样品(至少 800 g 粉料)并需执行完整的制备工艺(熔制、除水、澄清、搅拌、降温成型及退火)。即便如此,钕玻璃的熔制和加工质量仍会影响某些关键性质的测试结果,如条纹和测试样品的抛光质量会严重影响钕玻璃吸收光谱的测定,进而使所有依据吸收光谱计算的光谱和激光性质产生较大

误差(如 Judd-Ofelt(J-O)参数的计算误差受吸收光谱测试准确性的影响极大,从而影响发射截面计算数值的准确性)。所以,钕玻璃的性质改良实验若采用成分微调法,则会面临关键性质测试偏差的可能,进而导致无法对实验结果进行判断^[10]。若能建立较为准确计算钕玻璃关键光谱参数的模型,如 J-O 参数模型,则不仅可以对所设计玻璃的性质进行准确预测,还可以对有明显误差的实验结果进行模型判断和测试纠正。

前几年,上海光机所开始着手建立钕玻璃的结构基因模拟体系^[10]。目前,国际上已经实现工程化应用的玻纤及核废料固化玻璃^[11-12]所采用的成分-性质统计模拟法(C-P法),对于与成分呈高度非线性变化关系的性质,如激光玻璃的光谱激光性质、化学稳定性和液相线温度等,采用二阶模型进行模拟,而二阶模型具有较差的实验验证性^[13],并且 C-P 法对具有组分微调设计特点的玻璃系统的模拟效果并不理想^[10,14]。上海光机所对这类与玻璃结构密切相关的性质,尤其是与稀土离子的近中程环境有着紧密联系的光谱性质,采用结构-性质统计模拟法(S-P法)^[14]进行模拟,该方法源于胡丽丽^[10]提出的玻璃结构基因模拟法(C-S-P法)的后半程,即由玻璃结构直接模拟玻璃性质。该方法已趋于成熟,并已被成功应用于激光玻璃及核废料固化玻璃的性质模拟中^[15-17],可以由玻璃结构迅速预测玻璃性质,具有很高的模拟精度及实验验证可靠性。若

收稿日期: 2023-02-15; 修回日期: 2023-03-17; 录用日期: 2023-03-23; 网络首发日期: 2023-04-08

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA25020000)

通信作者: *jndxly@hotmail.com

结合 C-S 模型,则可实现 $C \rightarrow S \rightarrow P$ 和 $P \rightarrow S \rightarrow C$ 双向模拟^[18-20]。C-S-P 法的另一个特点是对模拟数据量的要求大大低于 C-P 模拟法,在有限数据条件下即可实现准确模拟。其具体的模拟过程可以归纳为:利用现有的结构测试分析方法(Raman 光谱法、红外光谱法、核磁共振 NMR 光谱法等)获得玻璃结构随组分变化的数据,对这些数据进行归纳,进而进行玻璃成分-结构-性质的统计模拟,建立三者之间相关性的模拟模型及公式,最终达到根据结构信息准确模拟设计玻璃性质或由设计性质反推玻璃成分的目的。因此,C-S-P 法十分适合于玻璃材料的实验室开发与研究。张丽艳等^[14]基于二元碱土磷酸盐玻璃体系的核磁共振(NMR)光谱数据建立了 C-S-P 模型,并用该模型模拟了该玻璃体系的玻璃转变温度 T_g 、杨氏模量 E 、密度 ρ 、硬度 H_v 和泊松比 ν ;基于 GeO_2 改性磷酸盐钽玻璃体系的红外光谱和 Raman 光谱分峰面积建立了 S-P 模型,模拟了该玻璃体系的玻璃转变温度 T_g 、吸收系数 σ_{abs} 、热膨胀系数 α 、有效线宽 $\Delta\lambda_{eff}$ 、Stark 分裂和荧光寿命 τ_f ^[16];验证了 C-S-P 方法可准确地预测钽玻璃的玻璃转变温度 T_g 、热膨胀系数 α 、非线性折射率系数 n_2 和有效线宽 $\Delta\lambda_{eff}$ ^[15];运用 S-P 模型较好地预测了高放废液硼硅酸盐玻璃固化体的玻璃转变温度 T_g 、热膨胀系数 α 及化学稳定性(WL)等^[17]。

近年来,本课题组致力于建立钽玻璃成分-结构-性质完整的数据模拟体系,目前已经研究了碱金属(Li_2O 、 Na_2O)改性的 N41 玻璃的成分-性质和结构-性质间的关系^[15],模拟了钽玻璃的玻璃转变温度 T_g 、热膨胀系数 α 、非线性折射率系数 n_2 和有效线宽 $\Delta\lambda_{eff}$,并利用单组分(K_2O 、 MgO 、 Al_2O_3)含量变化的 N41 玻璃的成分-结构及结构-性质间的关系^[20],模拟了液相线温度(T_L)及部分热学、光学性质。在本研究中,笔者以钽玻璃的发射截面、荧光寿命、有效线宽和 J-O 参数为研究对象,针对围绕基础 N41 玻璃的系列碱金属氧化物(Li_2O 、 Na_2O)改性样品的结构基因进行模拟,介绍了从玻璃设计、制备、数据采集到模型建立的具体过程及模拟结果,依据模型分析了碱金属离子对发射截面、荧光寿命、有效线宽和 J-O 参数的影响规律,并进行了实验验证。实验结果可用于补充钽玻璃模拟设计系统。

2 玻璃的制备和测试

2.1 玻璃成分设计

本研究围绕基础 N41 型磷酸盐激光钽玻璃进行成分设计。将基础 N41 型磷酸盐激光钽玻璃标记为 BL 玻璃,其组成为 $60P_2O_5-24K_2O-9MgO-5Al_2O_3-2R_2O_3$ ($R=Y, La, Sb$),外加 1% (物质的量分数,下同) Nd_2O_3 。分别引入碱金属 Li_2O (PL1~4, 加入量分别为 2%、4%、6%、8%) 和 Na_2O (PN1~4, 加入量分别为 2%、4%、6%、8%) 对 BL 玻璃进行改性。 Li_2O 、 Na_2O 以偏磷酸盐的形式引入, K_2O 、 MgO 和 Al_2O_3 以磷酸二氢盐的形式引入,

其他组分则以其氧化物的形式引入。原料均购自上海太洋科技有限公司,可直接使用,无须进一步纯化。

2.2 样品制备

采用传统熔融退火工艺制备 PL 和 PN 系列玻璃样品。首先,按照配方称取 1000 g 原料并将其在 1150~1200 °C 陶瓷坩埚中熔化,待原料完全熔融后向熔体中通气 1.5 h,去除 OH^- ;然后将玻璃液倒入预热至 1200 °C 的铂金坩埚中,澄清并搅拌均匀,累计 3 h,在此期间向熔融液玻璃中通入氧气进行保护;随后将玻璃液温度降至 920 °C 并将其浇注到已预热的铸铁模具中成型,并在相应退火温度附近退火;最后将退火后的玻璃加工成特定尺寸的样品,用于后续的物理性质和光谱性质测试。

2.3 样品的性能表征

密度采用 Electronic Densimeter SD-200L 仪器测量。折射率采用 Precision Reractometer KPR-2000 高精度自动 V 棱镜折射仪测定,光源波长为 587.6 nm,测试误差为 ± 0.00003 。吸收光谱采用 Perkin-Elmer 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试得到,测试范围为 250~1000 nm。荧光光谱和荧光寿命使用 FLS920 型时间分辨光谱仪测量,测量荧光光谱所用激发波长为 808 nm,测试范围为 850~1450 nm,荧光寿命测试误差为 $\pm 5 \mu s$ 。红外吸收光谱采用 Thermo Nicolet 6700 进行采集,KBr 与粉末样品的质量比为 100:1,测试范围为 400~2400 cm^{-1} ,步长为 0.4 cm^{-1} 。上述所有测试均在室温下进行。

3 分析与讨论

3.1 玻璃性能

表 1 列出了所制备磷酸盐钽玻璃样品的各组分设计含量(已归一化)。表 2 总结了荧光寿命(τ_f)、有效线宽($\Delta\lambda_{eff}$)以及利用 J-O 理论^[21-23]计算得到的各样品的受激发射截面(σ_{emi})和 J-O 参数(Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6)。在 Nd^{3+} 离子的 J-O 参数计算中一般只考虑电偶极矩跃迁,误差主要来源于所选吸收峰的数目以及取值区间的差异。为了减小 J-O 参数计算误差,所有玻璃样品 J-O 参数的计算均使用上海光机所开发的钽玻璃标准 J-O 计算程序,对所有样品光谱统一选取 5 个吸收峰(872、801、746、684、582 nm)且取值区间始末端相同,此计算结果的相对误差为 $\pm 0.1 pm^2$ 。由表 2 可以看出,少量 Na_2O 的加入使得玻璃的荧光寿命 τ_f 下降,但随着 Na_2O 加入量的增加,荧光寿命 τ_f 呈上升趋势。有效线宽 $\Delta\lambda_{eff}$ 随着 Na_2O 加入量的增加而变窄。受激发射截面 σ_{emi} 的变化受 Li_2O 加入量的影响较为明显,当加入的 Li_2O 的物质的量分数为 6% 时,受激发射截面 σ_{emi} 出现极值。 Na_2O 、 Li_2O 加入量的变化使得 J-O 参数 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 的波动较大。

为直观地显示玻璃各性质的变化规律,图 1 给出了 BL 玻璃以及 PL、PN 系列玻璃随 Li_2O 、 Na_2O 加入量

表 1 玻璃样品的配方

Table 1 Composition of the glass samples (normalized)

No.	Mole fraction / %							
	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	R ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
BL	0	0	23.76	59.41	8.91	4.95	1.99	0.99
PL1	1.94	0	23.30	58.25	8.74	4.85	1.95	0.97
PL2	3.81	0	22.86	57.14	8.57	4.76	1.91	0.95
PL3	5.61	0	22.43	56.07	8.41	4.67	1.88	0.93
PL4	7.34	0	22.02	55.05	8.26	4.59	1.82	0.92
PN1	0	1.94	23.30	58.25	8.74	4.85	1.95	0.97
PN2	0	3.81	22.86	57.14	8.57	4.76	1.91	0.95
PN3	0	5.61	22.43	56.07	8.41	4.67	1.88	0.93
PN4	0	7.34	22.02	55.05	8.26	4.59	1.82	0.92
PLN	2.00	3.04	22.56	56.41	8.46	4.70	1.88	0.94

表 2 玻璃样品的性质

Table 2 Properties of the glass samples

No.	$\sigma_{emi} / \text{pm}^2$	Ω_2 / pm^2	Ω_4 / pm^2	Ω_6 / pm^2	$\tau_f / \mu\text{s}$	$\Delta\lambda_{eff} / \text{nm}$	n_d
BL	4.37	4.68	5.20	6.17	337	24.69	1.5083
PL1	4.26	4.74	4.82	5.85	326	24.41	1.5108
PL2	4.31	4.50	4.93	5.84	330	24.39	1.5107
PL3	4.23	4.54	4.78	5.77	334	24.71	1.5114
PL4	4.34	4.46	5.07	5.87	327	24.66	1.5128
PN1	4.28	4.50	4.77	5.83	330	24.56	1.5088
PN2	4.30	4.50	4.87	5.84	336	24.45	1.5088
PN3	4.45	4.53	4.99	5.99	341	24.29	1.5083
PN4	4.10	4.84	4.55	5.46	354	24.20	1.5088
PLN	4.13	4.62	4.84	5.73	331	24.49	1.5119

变化的性能响应。除 Na₂O 改性样品的 $\Delta\lambda_{eff}$ 外, σ_{emi} 、 τ_f 、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 与玻璃成分含量之间均呈现非线性关系。其原因在于, 碱金属含量的改变会导致磷氧四面体 [PO₄] 的结构基团 Qⁿ (上标 n 表示 P—O—P 键的个数) 的振动发生变化, 进而影响 Nd³⁺ 离子局域环境的对称性, 使得玻璃的光谱性质随成分呈非线性变化^[10]。J-O

参数 Ω_2 反映了稀土离子配位环境的对称性及配位负离子之间的共价性, Ω_4 、 Ω_6 则反映了刚性^[24-25]。因此, 建立包含以上参数的玻璃结构基因模拟系统, 对于光谱性质的评估具有重要意义。若综合物理、工艺、光谱等性质可建立能同时满足多项性质要求的成分-结构-性质模拟系统, 加速玻璃材料的配方设计及筛选。

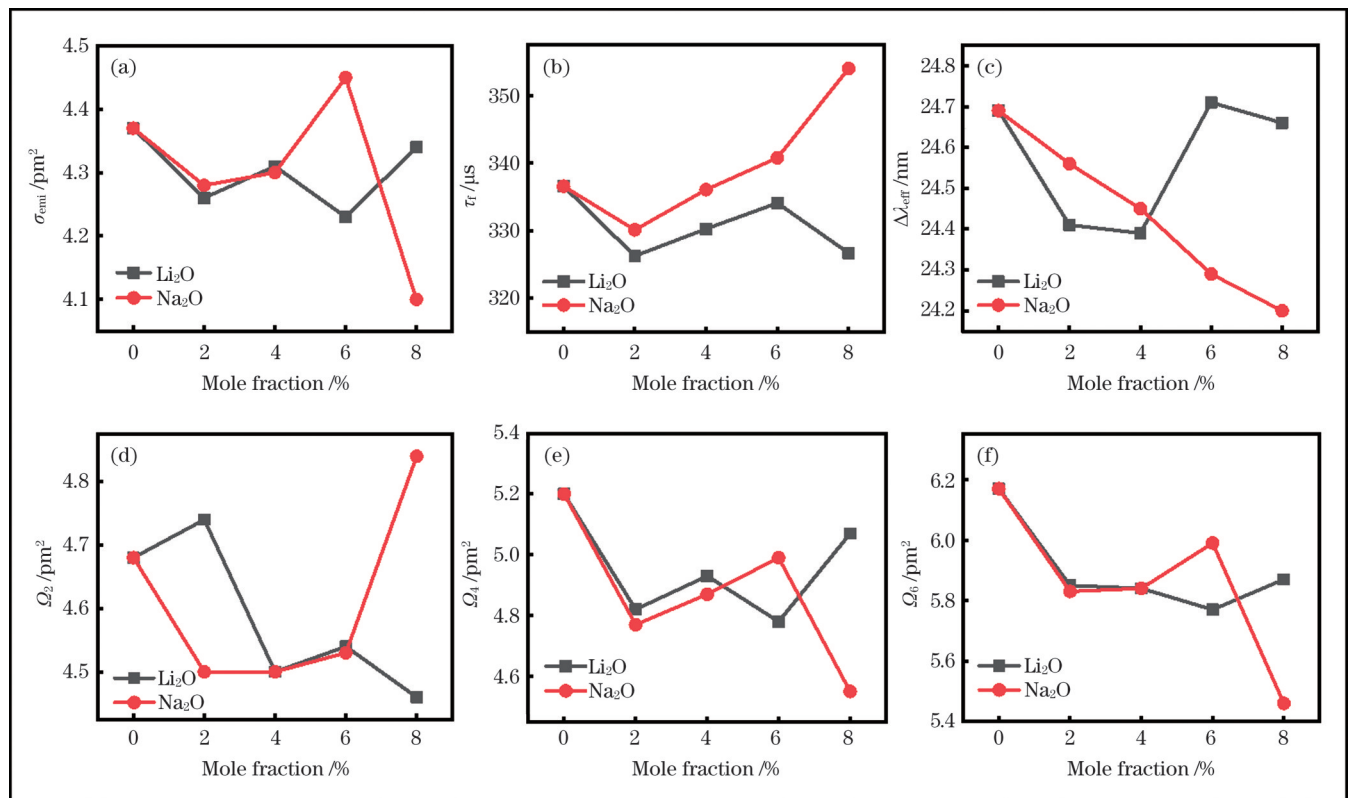


图 1 BL 及 PL、PN 系列玻璃随 Li₂O、Na₂O 加入量变化的性能响应

Fig. 1 BL, PL, PN glass properties response as a function of the addition of Li₂O, Na₂O

3.2 红外光谱及分峰

图 2(a) 展示了 BL 和 PL2、PN2 玻璃在 400~2400 cm⁻¹ 范围内的傅里叶红外吸收光谱 (FTIR)。三个光谱图外形接近, 仅凭肉眼观察很难发现结构上的细微变化。因此, 本文在图 3 中给出了 PL2 和 PN2 与

基玻璃 BL 的红外差谱图。可以看出, PL2 和 PN2 与 BL 间存在很多细微的结构差异。由于碱金属离子的引入对玻璃网络起到了断网作用, 因此直接影响了各玻璃结构振动基团的浓度, 而各振动峰的峰强、峰位和积分面积是随相应的玻璃结构基团浓度而改变的。结

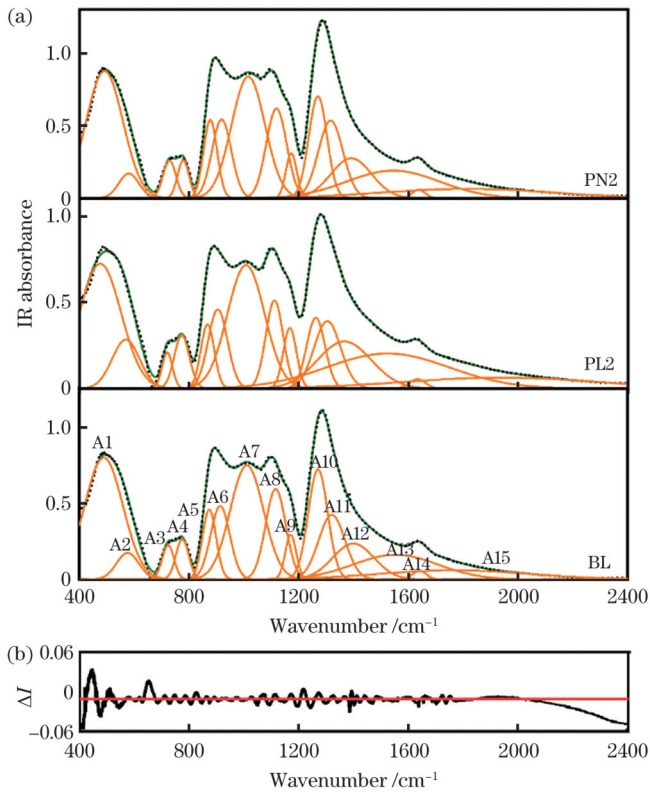


图2 红外光谱以及模拟光谱与测量光谱之间的残差。(a)BL、PL2、PN2玻璃的实测红外光谱(黑点)和分峰拟合的红外光谱(绿色实线)(为清晰起见,光谱垂直移动),以及基础玻璃BL的分峰结果(橙色实线);(b)基础玻璃BL的模拟光谱与测量光谱之间的残差(ΔI)

Fig.2 IR spectra and residual between the simulated and measured spectra. (a) Measured (black symbols) and curve-fitting derived (green lines) IR spectra of BL, PL2, and PN2 glasses (spectra are shifted vertically for clarity), and individual bands (orange lines) of BL glass; (b) residual (ΔI) between the simulated and measured spectra of BL glass

合图2和图3可知,碱金属的引入导致玻璃结构显著改变,可从结构光谱曲线中获得大量的结构变化信息。这些结构变化信息是后续结构建模的基础数据。根据

Lambert-Beer 定律 $A = \alpha_n C t$ (α_n 是吸收系数, C 是浓度, t 是样品厚度), 对于给定的波段, 光谱强度与样品厚度、特定结构单元的浓度呈线性关系^[16]。基于此原理, 在对曲线进行拟合、分析之前, 依据 KBr 样品厚度对 FTIR 谱进行归一化处理, 以保证结构信息采集的准确性。图 2(b) 以 BL 样品为例展示了 FTIR 谱的曲线拟合结果, ΔI 为光谱模拟值(红色)和测量值(黑色)的强度差值。 ΔI 是随机分布的, 绝对值变化在 0.06 以内(所有样品均是), 这意味着曲线拟合没有系统偏差, 且在曲线拟合中选用 Gaussian 函数较为合理^[26]。

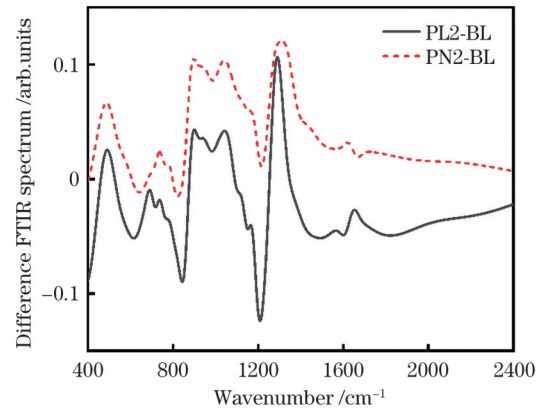


图3 PL2(黑色实线)和PN2(红色点线)对BL玻璃的红外差谱图

Fig. 3 IR difference spectra of PL2 (black line) and PN2 (red dot) to BL glass

值得注意的是, 每个波段是在对磷酸盐玻璃的相关文献进行研究的基础上确定的^[15,20,27-32]。利用非线性最小二乘 Levenberg Marquardt 方法^[26]将每个 FTIR 谱分解为 15 个高斯波段, 每个波段代表玻璃中一个合理的玻璃网络结构单元, 并使用 Thermo Science™ Grams Suite™ 软件对测量光谱进行拟合。表 3 总结了曲线拟合得到的每个波段的积分面积。对于所有玻璃, 在曲线拟合过程中, 使用相同数量的高斯波段, 且拟合不受谱带位置、宽度和强度的限制。表 4 列出了本研究结果

表3 曲线拟合得到的每个波段的积分面积
Table 3 Integral area of IR bands derived from IR curve fitting

No.	Integral area														
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}
BL	21.9	3.1	0.9	2.7	1.2	4.3	6.9	9.2	8.5	12.0	3.7	1.1	7.2	8.6	8.8
PL1	22.2	5.2	0.8	2.4	2.0	4.7	7.2	9.0	7.8	10.7	4.3	1.0	6.0	7.4	9.1
PL2	21.0	6.1	0.6	2.3	2.5	5.0	7.3	9.0	7.6	9.6	5.3	0.5	5.7	7.1	10.3
PL3	23.5	3.7	0.9	3.0	1.6	4.7	7.2	9.1	8.2	11.7	3.1	1.2	6.2	7.6	8.5
PL4	23.1	3.6	0.8	2.6	2.2	5.1	7.4	9.0	7.8	10.6	4.2	0.9	6.2	7.5	8.9
PN1	21.9	4.7	0.7	2.4	2.5	5.4	7.8	9.1	7.6	8.9	5.8	0.6	5.5	6.7	10.4
PN2	21.7	2.5	1.0	2.8	0.9	4.1	7.1	9.9	8.8	12.1	3.5	1.2	7.3	8.5	8.4
PN3	22.3	4.2	0.8	2.4	2.2	5.1	7.7	9.3	7.9	9.7	5.2	1.2	6.1	7.1	8.7
PN4	20.4	7.1	0.7	2.3	2.5	5.2	7.6	9.1	7.5	8.6	5.9	0.7	5.6	6.7	10.0
PLN	21.4	5.8	0.7	2.4	2.3	4.9	7.4	9.1	7.7	10.4	4.7	0.8	5.7	7.1	9.6

表 4 本研究得到的红外光谱的波段位置和文献中的对应波段
Table 4 IR band positions identified from this study and band assignments taken from literatures

A_i (structural unit)	Bands observed in this work / cm^{-1}	Band assignments based on phosphates vibrational spectra taken from literatures
A_1	477-491	458-680 cm^{-1} , bending vibrations of bridging phosphorus: $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$; a fundamental frequency of PO_4^{3-} or harmonics of $\text{P}=\text{O}$ bending vibrations
A_2	569-582	
A_3	716-720	684-830 cm^{-1} , symmetric stretching vibration of $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ bridges bonded to a phosphorus atom in $\text{P}^{(2)}$ unit: $\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
A_4	762-762	
A_5	863-877	860-1002 cm^{-1} , asymmetric stretching vibration of $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ bridges: $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ of $\text{P}^{(2)}$ unit
A_6	900-919	
A_7	1006-1016	1000-1100 cm^{-1} , symmetric vibration of $\text{P}-\text{O}^-$ groups of chain terminator; $\nu_s(\text{P}-\text{O}^-)$ of chain terminator; asymmetric stretching vibration of PO_2^- groups: $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ of $\text{P}^{(2)}$ unit
A_8	1108-1118	1108-1118 cm^{-1} , stretching vibration of PO_2^- terminal groups: $\nu_s(\text{PO}_2^-)$
A_9	1162-1170	1148-1280 cm^{-1} , asymmetric stretching vibration of PO_2^- groups: $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ of $\text{P}^{(2)}$ unit
A_{10}	1263-1273	
A_{11}	1304-1327	1250-1420 cm^{-1} , asymmetric stretching vibration of the two nonbridging oxygen atoms bonded to phosphorus atoms: $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ or $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$; harmonics of $\nu(\text{P}-\text{O})$ from two bridging oxygen bonds and two non-bridging bonds, ($\text{P}-\text{O}$) and ($\text{P}-\text{O}^-$)
A_{12}	1376-1420	
A_{13}	1485-1575	bonding vibration of $\text{P}-\text{OH}$: $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$
A_{14}	1632-1638	
A_{15}	1835-1909	

与文献报道的相似波段范围内的玻璃网络结构单元。

3.3 结构-性质(S-P)模型

为了克服 C-P 建模的局限性,笔者将给定玻璃特性对一氧化物变化的响应问题转化为对多维玻璃结构变化与玻璃特性的研究,以建立相应的 S-P 模型。其建模原理仍可依据康奈尔建立的一阶模型公式

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

式中: $b_{\alpha i}$ 是第 α 个属性的第 i 个分量系数; t_α 是属性 P_α 的变换或恒等变换(即不变换); x_i 是第 i 个组分的质量(物质的量)分数; N 是组分的数量,由于 $\sum_{i=1}^N x_i = 1$, 所以只有 $N-1$ 个成分是独立的。在 S-P 模型中,将式(1)中的玻璃组成项换成玻璃网络结构单元的相对浓度或相对含量。S-P 模型中的“S”源于 IR 结构单元(A_i),表示自变量(参见表 3),“P”表示因变量(参见表 2)。假定该因变量“P”是 A_i 混合的线性函数,利用统计软件 JMP,使用逐步回归法,分析筛选出对玻璃性质在统计学上有影响的振动带 A_i ,该频带需要具有较高的统计显著性($F > 1$)。随后,将筛选出的结构单元通过标准最小二乘法建立最终的 S-P 模型。该方法是一种多变量方法,将提取的预测因子进行线性组合,为回归模型提供逐步解^[33]。

图 4 为各性质的初级 S-P 模型,显示了模型置信区间以及各性质的预测值与实际值。S-P 模型的 R^2 和 R_{adj}^2 是模拟精度的反映,在模拟过程中要尽量保持二者的数值接近,而且两值越接近 1,表明模拟精度越高。 P 值代表模型置信区间(红色虚线), $P < 0.05$ 说明模型

中至少有一个显著影响因素,模型可用; P 值越小说明模型的收敛性越好,模型的可靠性越高。均方根误差(RMSE)是对模型拟合能力的客观评价,该值越小,模型的预测误差越小。

由图 4 可见,除 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 模型外,其他性质模型的 R^2 和 R_{adj}^2 值相差较大且 P 值偏高,如 Ω_6 ($R^2=0.89$, $R_{\text{adj}}^2=0.80$)。即便严格按照 J-O 计算程序来计算 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 参数,样品的加工精度及吸收光谱的测量误差仍会导致 J-O 值的计算误差偏大,而依据其计算的 σ_{emi} 值也会受到影响,从而导致 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 和 σ_{emi} 模型精度较低。 τ_i 的测试误差与玻璃的熔制质量、除水程度以及测试仪器的状态有关,因此 τ_i 的测试一向具有偏大的误差。而 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 值直接由荧光光谱得到,误差相对较小,故此模型精度较高。由图 4 可知, σ_{emi} 、 τ_i 、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 模型中个别数据点较大程度地偏离了中心线,这将会影响模型的实际预测精度。在建模过程中,有明显误差的个别数据点可以剔除,以提高模型精度。以 Ω_6 模型为例,PN3 样品的数据点偏离中心线较远[如图 4(f)所示],即误差较大。在排除 PN3 样品后[如图 5(f)所示],使用 8 个样品的数据进行建模, Ω_6 模型的精度得到了显著提高 ($R^2=0.98$, $R_{\text{adj}}^2=0.97$),模型也更加收敛 ($P=0.0025$),且均方根误差 RMSE 降低至 0.0292。其他性质模型也得到了较大改善,但 τ_i 及 Ω_2 、 Ω_4 的 R^2 及 R_{adj}^2 仍不够理想。另外需要注意的是,若偏离中心线的数据点过多,则排除高误差数据点时需要谨慎,以避免因模拟数据过少而导致模型失真。

表 5 总结了 S-P 模型的评估参数。 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 模型的校

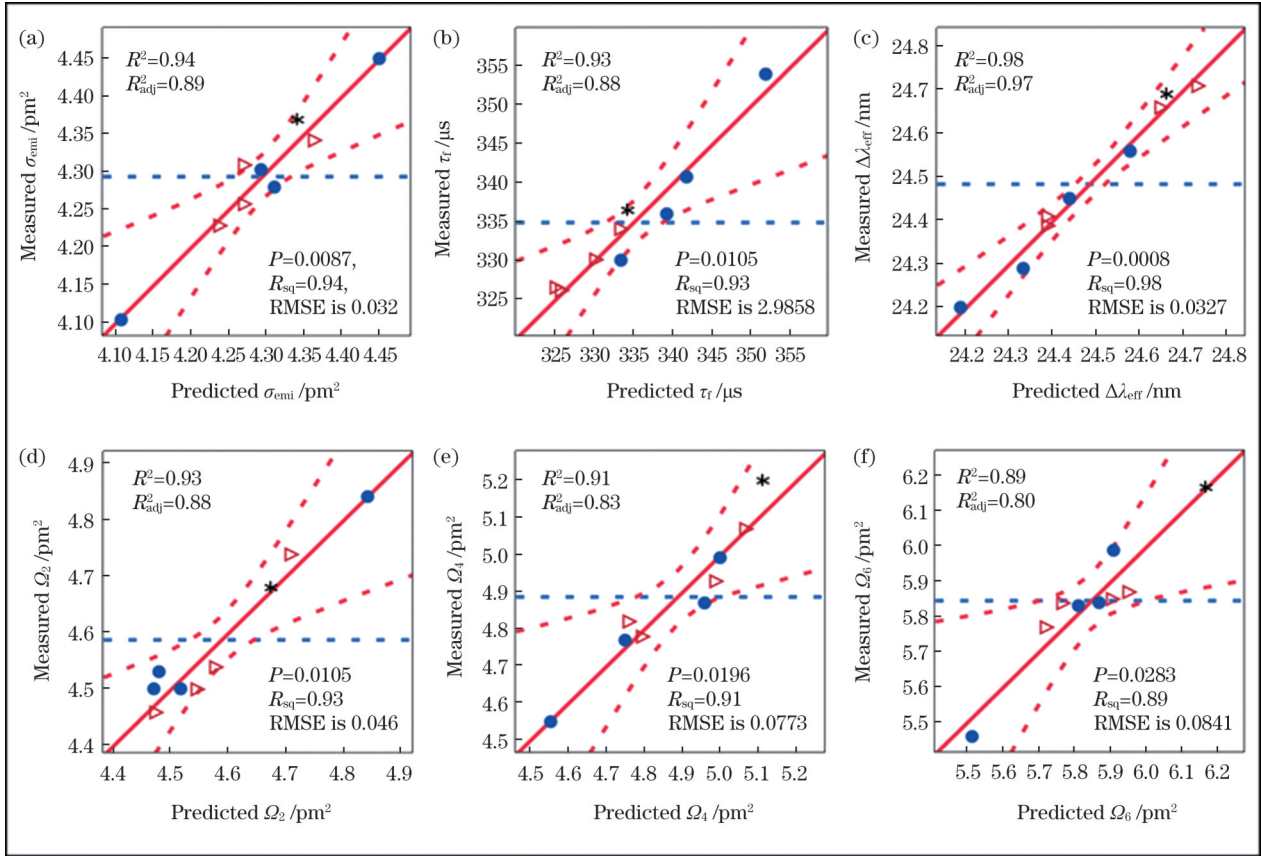


图 4 S-P 模型。(a) σ_{emi} ; (b) τ_r ; (c) $\Delta\lambda_{eff}$; (d) Ω_2 ; (e) Ω_4 ; (f) Ω_6 (*代表 BL, \triangleright 代表 PL1~4, \bullet 代表 PN1~4)。

Fig. 4 S-P models. (a) σ_{emi} ; (b) τ_r ; (c) $\Delta\lambda_{eff}$; (d) Ω_2 ; (e) Ω_4 ; (f) Ω_6 (* denotes BL, \triangleright denotes PL1~4, and \bullet denotes PN1~4)

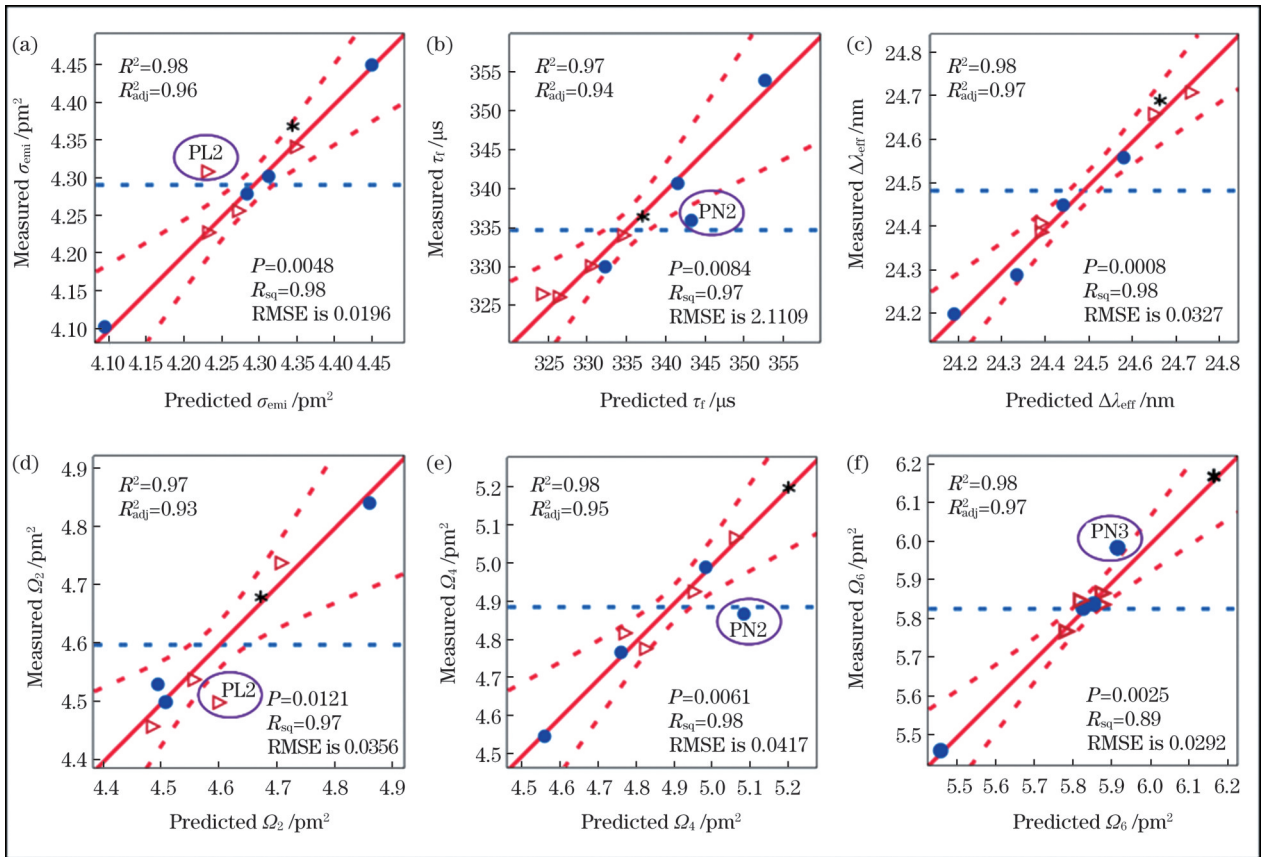


图 5 S-P 模型。(a) σ_{emi} (不含 PL2); (b) τ_r (不含 PN2); (c) $\Delta\lambda_{eff}$; (d) Ω_2 (不含 PL2); (e) Ω_4 (不含 PN2); (f) Ω_6 (不含 PN3)

Fig. 5 S-P models. (a) σ_{emi} (without PL2); (b) τ_r (without PN2); (c) $\Delta\lambda_{eff}$; (d) Ω_2 (without PL2); (e) Ω_4 (without PN2); (f) Ω_6 (without PN3)

正总和自由度为 8,即全部样品的数据均计入统计分析,而其他模型校正总和自由度均为 7,其中 σ_{emi} 与 Ω_2 模型排除了样品 PL2, τ_f 与 Ω_4 模型排除了样品 PN2, Ω_6 模型排除了样品 PN3。每个模型的统计显著性由其 F

值来检验。统计筛选时,结构单元对性质影响的显著性由 t 值来评定, t 值的绝对值越大,该项统计的显著性越大。可见,基于红外光谱的 S-P 模型总体上对所有关注性能皆具有较高的模拟精度。

表 5 统计 S-P 模型的方差分析
Table 5 Analysis of variance of statistical S-P models

Item	σ_{emi}	τ_f	$\Delta\lambda_{eff}$	Ω_2	Ω_4	Ω_6
Analysis of variance						
Root mean square error	0.0196	2.1109	0.0327	0.0356	0.0417	0.0292
Corrected total degree of freedom	7	7	8	7	7	7
F -ratio	47.47	32.30	60.65	25.18	40.4746	74.87
Prob> F	<0.0048	<0.0084	<0.0054	<0.0121	<0.0061	<0.0025
Parameter estimation						
Intercept(t -ratio)	5.94(36.52)	459.06(19.01)	26.41(40.34)	9.78(7.16)	6.84(8.93)	-28.86(-7.95)
A_1 (t -ratio)	Insignificant	-16.57(-10.81)	Insignificant	-0.13(-4.60)	Insignificant	Insignificant
A_2 (t -ratio)	-0.11(-11.25)	Insignificant	-0.12(-7.92)	0.07(3.13)	-0.12(-6.07)	0.20(6.80)
A_3 (t -ratio)	-1.02(-5.13)	Insignificant	Insignificant	1.60(5.84)	-2.79(-6.72)	Insignificant
A_4 (t -ratio)	-0.27(-4.99)	36.94(5.75)	0.47(5.81)	Insignificant	Insignificant	Insignificant
A_5 (t -ratio)	Insignificant	23.09(3.42)	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant
A_7 (t -ratio)	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	2.73(9.25)
A_8 (t -ratio)	Insignificant	Insignificant	-0.41(-8.25)	-0.44(-4.65)	Insignificant	Insignificant
A_{12} (t -ratio)	0.36(6.18)	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant
A_{13} (t -ratio)	Insignificant	38.02(7.90)	Insignificant	Insignificant	0.34(6.86)	Insignificant
A_{14} (t -ratio)	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	Insignificant	4.34(11.08)
A_{15} (t -ratio)	Insignificant	Insignificant	0.13(5.17)	Insignificant	-0.14(-2.92)	Insignificant

在 S-P 模型中,各项性质均可被描述为结构单元的线性函数。以 τ_f 为例,可将 τ_f 模型的结构方程表示为 $\tau_f = -15.37 \times A_1 + 33.44 \times A_4 + 25.15 \times A_6 + 36.79 \times A_{13} + 431.99$ 。(2)

根据 S-P(τ_f) 模型,统计上结构单元 A_1 、 A_4 、 A_6 和 A_{13} 对 τ_f 有明显影响。根据文献中红外波段的结构匹配, A_4 、 A_6 和 A_{13} 分别是来自 $P^{(2)}$ 结构单元(上标表示 P—O—P 键的个数)的桥氧键 P—O—P 的对称伸缩振动 $\nu_s(P—O—P)$ 、P—O—P 的非对称伸缩振动 $\nu_{as}(P—O—P)$ 以及 P—OH 的非对称振动模式 $\nu_{as}(O—H)$, A_1 代表 O—P—O 的弯曲振动 $\delta(O—P—O)$ (参见表 4)。这表明荧光寿命不仅取决于 P—O—P 键的水解过程,也受玻璃中溶解水的影响,由式(2)可知水峰对荧光寿命的影响占主导地位。

S-P($\Delta\lambda_{eff}$) 模型的统计分析表明,有效线宽与结构单元 A_2 、 A_4 、 A_8 、 A_{15} 显著相关。根据文献, A_4 、 A_8 和 A_{15} 分别是来自 $P^{(2)}$ 结构单元的 $\nu_s(P—O—P)$ 、 $\nu_{as}(PO_2^-)$ 和 $\nu_{as}(O—H)$, A_2 来自 $\delta(O—P—O)$ 。图 5 中 S-P($\Delta\lambda_{eff}$) 模型的置信区间收敛性较好,表明模型具有较高的可靠性。模型的 R^2 和 R_{adj}^2 均大于 0.97 且彼此接近,表明模型具有较高的拟合度和准确性。

根据 S-P(σ_{emi}) 模型,受激发射截面(σ_{emi})模型中包

含 4 个显著性变量,即结构单元 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_{12} 。这说明玻璃网络中的 $\delta(O—P—O)$ 、 $\nu_s(P—O—P)$ 、 $\nu_{as}(P—O—P)$ 及 $\nu_{as}(PO_2^-)$ 结构单元对受激发射截面具有主要影响。S-P(σ_{emi}) 模型的 P 值相对较小($P=0.0048$),说明模型精度较高。同时,S-P(σ_{emi}) 模型的 RMSE 值(为 0.0196)较小,表明该模型的模拟误差较小。

S-P(Ω) 模型的统计分析表明, Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 均受到结构单元 A_2 的影响, Ω_2 和 Ω_4 均受到 A_3 分布变化的影响。末端 $\nu_s(PO_2^-)$ 的分布变化影响 Ω_2 , $P^{(2)}$ 结构单元的 $\nu_{as}(PO_2^-)$ 变化影响 Ω_6 。此外, Ω_4 、 Ω_6 与网络中的 $\nu_{as}(O—H)$ 结构单元密切相关。由图 4 可见,S-P(Ω) 模型的初始模拟精度不高,其原因不仅是玻璃样品的制备质量及抛光质量影响了钽玻璃吸收光谱的测量精度,进而影响了依据吸收光谱计算的 Ω_i ,而且在后续的 Ω_i 计算过程中,所选吸收峰的数目多寡(要求不少于 4 个)及吸收峰取值区间的差异皆会影响 Ω_i 的计算值。 Ω_i 的模拟精度主要取决于其计算误差,在排除较大误差点后,整体模型的模拟精度得到了较大提高,置信区间收敛性更好(如图 5 所示)。

3.4 成分-结构(C-S)模型

为了实现适用于玻璃设计的 C-S-P 方法,还需要另一套 C-S 模型,该模型描述了玻璃结构与成分变化之间的

统计关系,如图 6 所示。C-S 模型的建立步骤与 S-P 模型相同,式(1)中的自变量仍为结构单元的相对含量(参见表 3),而因变量为 Li_2O 和 Na_2O 含量(参见表 1)。 Li_2O

和 Na_2O 这两种氧化物的 C-S 模拟结果显示, $R^2(\geq 0.94)$ 和 $R^2_{\text{adj}}(\geq 0.92)$ 相对较大且彼此接近,这意味着统计选择的 A_i 结构单元较为合理且统计显著性较高。

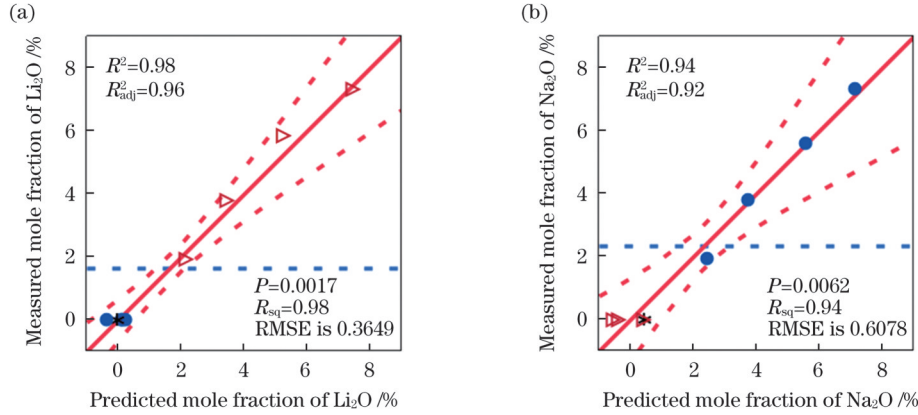


图 6 C-S 模型(*表示 BL, ▷ 表示 PL1~4, ● 表示 PN1~4)。(a) Li_2O ; (b) Na_2O

Fig. 6 C-S models. (* denotes BL, ▷ denotes PL1-4, ● denotes PN1-4). (a) Li_2O ; (b) Na_2O

3.5 成分-结构-性质(C-S-P)模型验证

上述所讨论的 S-P 模型和 C-S 模型均采用商业统计分析软件 JMP 建立,将二者结合建立了 C-S-P 模拟设计平台,采用该平台设计的结构单元的性质如图 7 所示。为了检验 C-S-P 的准确性和可靠性,在模型的成分范围内设计了混合碱 PLN 样品(Li_2O 的物质的量

分数为 2.1%, Na_2O 的物质的量分数为 3.2%)并将其作为验证玻璃,同时使用先前的熔制工艺制备了该成分的玻璃样品。将 PLN 结构数据(参见表 3)代入各个模型后推算对应的性质,再将推算的性质与 PLN 样品的实际测量值(参见表 2)进行对比,具体验证过程可参考文献[10, 20]。PLN 样品的实际测量值/模型预

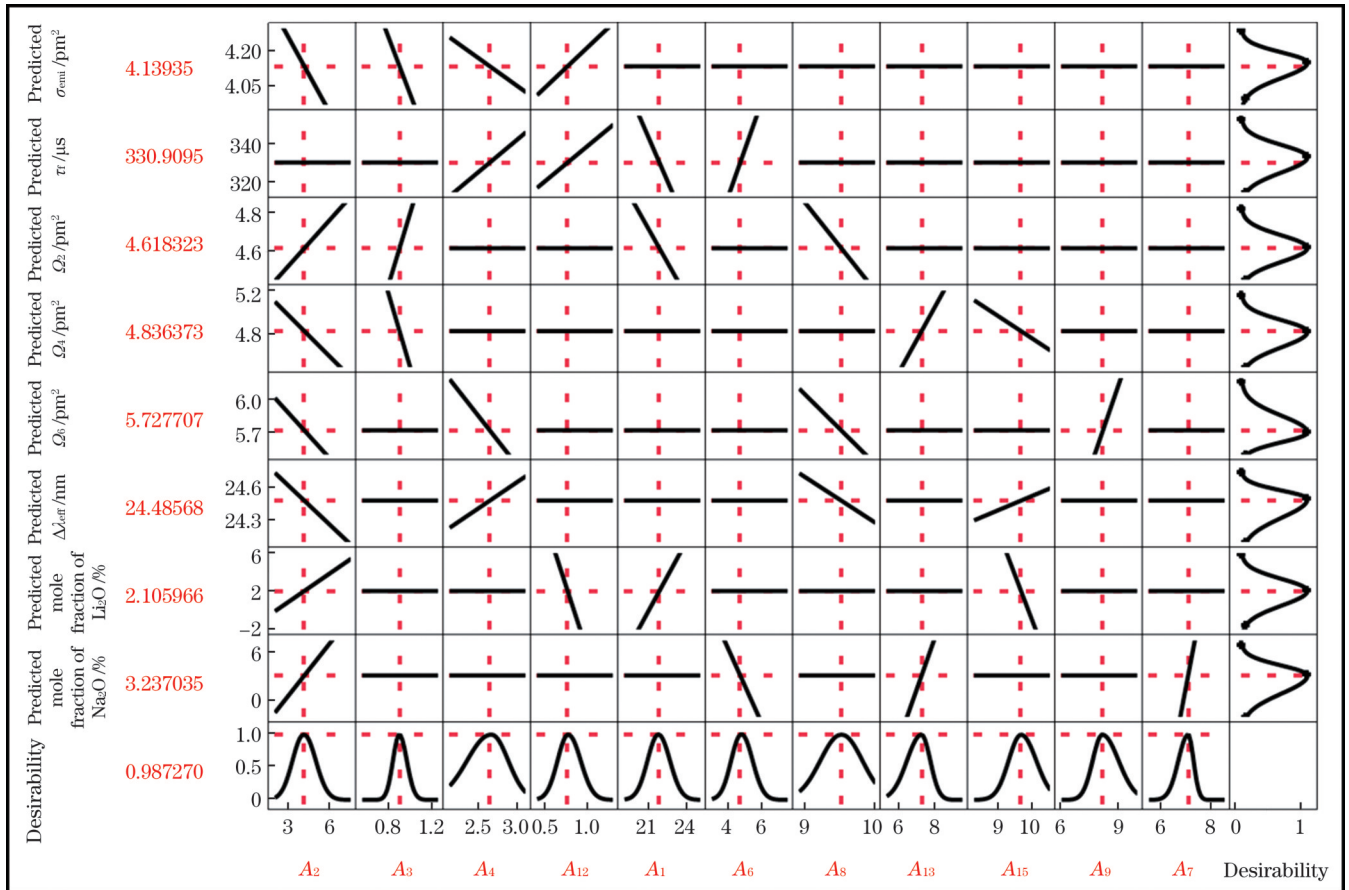


图 7 利用 C-S-P 模型实现特定成分玻璃性质设计演示图

Fig. 7 Illustration of C-S-P model based glass property design for achieving specific composition

测值如表 6 所示,模型模拟意愿可达到 $R=0.987$,各项性质的两值间相对误差在可接受范围内(均小于 0.6%)。实验结果与预测结果的高度重叠证实了 C-S-P 建模方法的可靠性以及先前建立的程序的正确性。

表 6 模型的验证结果和相对误差

Table 6 Model validation results and relative error

Parameter	Measured value	Predicted value	Relative error / %
$\sigma_{\text{emi}} / \text{pm}^2$	4.13	4.14	0.24
$\tau_f / \mu\text{s}$	331	333	0.60
$\Delta\lambda_{\text{eff}} / \text{nm}$	24.49	24.5	0.04
Ω_2 / pm^2	4.62	4.62	0.01
Ω_4 / pm^2	4.84	4.83	0.21
Ω_6 / pm^2	5.73	5.72	0.17

4 结 论

详细介绍了基于玻璃 FTIR 特征结构的成分-结构-性质(C-S-P)建模方法,研究了磷酸盐钕玻璃系统中 Li_2O 、 Na_2O 的含量变化对 σ_{emi} 、 τ_f 、 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 的影响。建立的 S-P 模型将玻璃高度非线性响应的性质转化为网络中结构单元分布和数量的线性函数,降低了玻璃性质预测的难度,提高了 σ_{emi} 、 τ_f 、 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、 Ω_2 、 Ω_4 、 Ω_6 的模拟精度。同时模拟演示了在建模过程中如何剔除有明显误差的数据点,剔除误差点后模型的精度得到了显著提高。建立的 C-S 模型描述了玻璃结构与成分变化之间的统计关系。将 S-P 和 C-S 模型相关联,得到最终的 C-S-P 模型。采用混合碱 PLN 样品对模型进行了实验验证,结果显示样品性能的实际测量值与预测值相近,相对误差低于 0.6%。本研究验证了已建立的结构基因模拟法,并对钕玻璃数据模拟系统进行了扩展。

参 考 文 献

- [1] Hu L L, He D B, Chen H Y, et al. Research and development of neodymium phosphate laser glass for high power laser application [J]. *Optical Materials*, 2017, 63: 213-220.
- [2] Campbell J H, Hayden J S, Marker A. High-power solid-state lasers: a laser glass perspective[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2011, 2(1): 3-29.
- [3] Campbell J H, Hawley-Fedder R A, Stolz C J, et al. NIF optical materials and fabrication technologies: an overview[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5341: 84-101.
- [4] Fleurot N, Cavailler C, Bourgade J L. The Laser Mégajoule (LMJ) Project dedicated to inertial confinement fusion: development and construction status[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2005, 74(1/2/3/4): 147-154.
- [5] Zhu J Q, Xie X L, Sun M Z, et al. Analysis and construction status of SG-II 5 PW laser facility[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2018, 6(2): e29.
- [6] Chen H Y, Qian M, Chen Y K, et al. Monolithic edge-cladding process for the elliptical disk of N31-type Nd-doped high-power laser glass[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2022, 10(2): e14.
- [7] Colin N D, Malcolm W, John R M B, et al. A history of high-power laser research and development in the United Kingdom[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2021, 9(18): e18.
- [8] Hu L L, Chen S B, Tang J P, et al. Large aperture N31 neodymium phosphate laser glass for use in a high power laser facility [J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2014, 2(1): e1.
- [9] He D B, Kang S, Zhang L Y, et al. Research and development of new neodymium laser glasses[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2017, 5(1): e1.
- [10] 胡丽丽. 激光玻璃及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019. Hu L L. *Laser glass and its applications*[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technologic Press, 2019.
- [11] Li H, Richards C, Watson J. High-performance glass fiber development for composite applications[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2014, 5(1): 65-81.
- [12] Vienna J D. Compositional models of glass/melt properties and their use for glass formulation[J]. *Procedia Materials Science*, 2014, 7: 148-155.
- [13] 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 L Y, Li H, Chen S B, et al. Simulation methods of glass composition and properties: a short review[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(8): 2338-2350.
- [14] Zhang L Y, Li H, Hu L L. Statistical approach to modeling relationships of composition-structure-property I: alkaline earth phosphate glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 734: 163-171.
- [15] Liu W X, Yan S S, Wang Y J, et al. Composition-structure-property modeling for Nd^{3+} doped alkali-phosphate laser glass[J]. *Optical Materials*, 2020, 102: 109778.
- [16] Zhang L Y, Li H, Hu L L. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb^{3+} : phosphate glasses based on Raman and FTIR study [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 103-113.
- [17] 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 Z K, Zhang L Y. Statistical structure modeling for thermal properties and chemical stability of borosilicate glass wasteforms with high level radioactive waste[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(5): 1301-1309.
- [18] Zhang L Y, Xu Y C, Li H. "Gene" modeling approach to new glass design[J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2020, 11(2): 294-306.
- [19] 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 L Y, Li H, Hu L L, et al. Structure modeling of genes in glass: composition-structure-property approach[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(8): 885-892.
- [20] Hou Y C, Li H, Zhang L Y. Genome-based approach to new Nd: phosphate glass: composition-structure-property statistical modeling and validation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, 600: 121988.
- [21] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Physical Review*, 1962, 127(3): 750-761.
- [22] Ofelt G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 37(3): 511-520.
- [23] Sun Z D, Wang F F, Xia H P, et al. Spectroscopic and laser properties of Er^{3+} , Pr^{3+} co-doped LiYF_4 crystal[J]. *Chinese Optics Letters*, 2021, 19(8): 081404.
- [24] Ma X B, Xu Y C, Cheng J M, et al. Influence of mixed $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ on chemical durability and spectral properties of P_2O_5 - Al_2O_3 - BaO - K_2O - Na_2O - Nd_2O_3 phosphate glasses[J]. *Materials*, 2022, 15(21): 7439.
- [25] Ma X B, Cheng J M, Fan S J, et al. Silver-neodymium codoped lithium aluminum metaphosphate glasses for radiophotoluminescence dosimeter[J]. *Materials*, 2022, 15(16): 5527.
- [26] Mysen B O, Finger L W, Virgo D, et al. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses[J]. *American Mineralogist*, 1982, 67(7/8): 686-695.

- [27] Moustafa Y M, El-Egili K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 240(1/2/3): 144-153.
- [28] Ivascu C, Gabor A T, Cozar O, et al. FT-IR, Raman and thermoluminescence investigation of P_2O_5 -BaO-Li₂O glass system [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 993(1/2/3): 249-253.
- [29] Shih P Y, Yung S W, Chin T S. FTIR and XPS studies of P_2O_5 -Na₂O-CuO glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 244(2/3): 211-222.
- [30] Le Saoût G, Simon P, Fayon F, et al. Raman and infrared study of $(PbO)_x(P_2O_5)(1-x)$ glasses[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, 33(9): 740-746.
- [31] Brow R K. Review: the structure of simple phosphate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 263/264: 1-28.
- [32] Chu C M, Wu J J, Yung S W, et al. Optical and structural properties of Sr-Nb-phosphate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(3): 939-945.
- [33] Zhang D R. QSPR studies of PCBs by the combination of genetic algorithms and PLS analysis[J]. *Computers & Chemistry*, 2001, 25(2): 197-204.

Statistical Structure Gene Modeling of Alkali to Spectroscopic Properties of Nd:Phosphate Glass

Hou Yuechun^{1,2}, Dai Chen³, Zhang Liyan^{1*}

¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China

Abstract

Objective Nd:phosphate laser glass has been studied as a gain medium in high-power laser systems at the National Ignition Facility (USA), Laser Mégajoule (France), and SG-II and SG-III facilities (China). To meet the growing demand for higher gain in high-power laser systems, the performance of Nd:glass must be improved to a new level (spectroscopic, thermal, chemical, and mechanical properties). The responses of many properties, as well as the network structure, to changes in glass composition are often highly nonlinear. Traditional empirical design methods can no longer satisfy the requirements of new developments in a timely manner. The objective of this study is to establish an accurate glass modeling system that can be used as a platform for the designs and property predictions of Nd:phosphate laser glass; the modeling system is called glass structure gene modeling (GSgM) or statistical composition-structure-property (C-S-P) modeling.

Methods Using information of the glass network structure as a “bridge”, C-S-P methodology transforms the need of solving a complex or unknown nonlinear relationship of C-P to solving two linear relationships of C-S and S-P, and the structure component (S) bridges the two linear parts into one. Separate linear C-S and S-P models were established using the Cornell first-order linear mixture formula. In this study, the glass design was based on $60P_2O_5$ - $24K_2O$ - $9MgO$ - $5Al_2O_3$ - $2R_2O_3$ ($R=Y, La, \text{ and } Sb$) with 1% (mole fraction) Nd_2O_3 by introducing extra Li_2O or Na_2O , targeting the glass property responses to Li_2O and Na_2O , covering mole fraction of 2%, 4%, 6%, and 8%. The series of Li_2O and Na_2O samples were called as PL1-4 and PN1-4, respectively (Table 1). This study focused on the effects of Li_2O and Na_2O on glass spectroscopic properties (Table 2), including emission cross section (σ_{emi}), effective linewidth ($\Delta\lambda_{eff}$), fluorescence lifetime (τ_f), and Judd-Ofelt parameters (Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6). Structural information of the glass network was derived from Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic analysis (Fig. 2). Each FTIR spectrum was decomposed into 15 Gaussian bands according to the IR network structural units of the phosphate glass using commercial software from Thermo Scientific (GRAMS Suite) (Table 3). The structural information of the glass, represented by the IR band areas (A_i), composition, and properties, was used to build the S-P and C-S models. Using the commercial software JMP, the glass structural units that significantly affected a given glass property were selected using a stepwise statistical screening method. The S-P model was used independently to simulate glass properties, whereas the C-S model was used to predict the structural responses of the glass network to compositional changes. With the establishment of the modeling database, the glass properties were estimated through the C→S→P route and the design glass composition through the P→S→C route. Model validation was also conducted by comparing the model-predicted properties with the measured properties.

Results and Discussions Figure 4 shows the original S-P modeling results for the glass spectroscopic properties. Compared with the S-P($\Delta\lambda_{eff}$) model with $R^2=0.98$ and $R_{adj}^2=0.97$, the models for σ_{emi} , τ_f , Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6 exhibit relatively lower accuracies (i. e., higher P -values). It implies that, except for $\Delta\lambda_{eff}$, which is derived directly from the fluorescence spectra, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , and σ_{emi} have relatively larger errors from computations. τ_f also exhibits larger measurement error. One data point of each property apparently deviates from the “95% confidence zone” of each corresponding model, and is subsequently excluded from the model (Fig. 5). Consequently, remarkable improvement is achieved by S-P models for Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , and σ_{emi} . Using the modeling parameters listed in Table 5, a structural prediction formula for each property is obtained. It is worth noting that, similar to C-P models, the S-P models

can also be used directly for property simulation using glass structural information (such as the FTIR integrated area A_i in this study). The C-S models for Li_2O and Na_2O are built in the same manner (Fig. 6). The combined model of S-P and C-S models completes the C-S-P platform. By reversing the $\text{C} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P}$ direction, that is, $\text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{C}$, a new glass can be designed. The final C-S-P platform is constructed as shown in Fig. 7. A mixed-alkali glass PLN (mole fraction of Li_2O is 2.1% and mole fraction of Na_2O is 3.2%) is used to validate the C-S-P model. Results show that the measured values (numerators) are in good agreement with the predicted values (denominators) for all the properties: $\sigma_{\text{emi}}=4.13/4.14 \text{ pm}^2$, $\tau_f=331/333 \text{ }\mu\text{s}$, $\Delta\lambda_{\text{eff}}=24.49/24.5 \text{ nm}$, $\Omega_2=4.62/4.62 \text{ pm}^2$, $\Omega_4=4.84/4.83 \text{ pm}^2$, and $\Omega_6=5.73/5.72 \text{ pm}^2$; the relative errors are within 0.6% (Table 6).

Conclusions The development of the GSgM platform (C-S-P) enables accurate prediction of a combined property set for the first time, which is often difficult to achieve using the conventional approach, C-P. The spectroscopic properties ($\Delta\lambda_{\text{eff}}$, σ_{emi} , τ_f , Ω_2 , Ω_4 , and Ω_6) of an Nd:phosphate glass series are simulated with satisfactory accuracies. GSgM offers a new dimension in designing the performance of glass through the manipulation of genes of the glass network and simultaneously avoids solving unknown nonlinear responses of the glass properties to composition changes. Finally, the model validation process is successfully demonstrated by $\text{C} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{P}$ modeling. Therefore, GSgM is a powerful tool for glass design that moves away from the conventional C-P approach to offer insight into how the glass network structure or structural units (genes) are critical for tailoring the required glass performance.

Key words spectroscopy; spectroscopic properties; statistical structure modeling; alkali effects