Investigation of Self-Diffusion Coefficient, Bond Angle, and the Ratio of Bridging Oxygen to Non-Bridging Oxygens of $50P_2O_5$–50CaO Calcium Phosphate Bioactive Glass: A Molecular Dynamics Simulation Study

Amirhossein Moghanian[1*]
moghanian@eng.ikiu.ac.ir *
1- Associate Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

Abstract

Introduction: Bioactive glasses are highly valuable in orthopedic therapeutic applications due to their inherent bioactive properties, ability to stimulate tissue regeneration, and enhancement of the healing process.
Methods: In this study $50P_2O_5$–50CaO calcium phosphate bioactive glass was synthesized by melt-quenching method, and molecular dynamic simulation was used to evaluate properties. The structural and mechanical properties were analyzed using computational techniques (LAMMPS).
Findings: The results showed that the P–O bond lengths were 1.47 Å, and 1.65 Å, the O–O bond length was 2.53 Å, and the Ca–O was 2.39 Å. The O-P-O, P-O-P, and Ca–O–Ca bond angles were measured at 160°, 110.1°, and 80°, respectively, and the O-Ca-O bond was measured at 60°, and 90°. The calcium (Ca) diffusion coefficient in 1500K, 2000K, and 2500K was 3.33×10^{-16} m²/s, 5×10^{-16} m²/s, and 1.66×10^{-14} m²/s, and for phosphorus (P) was 3.33×10^{-16} m²/s, 1.66×10^{-14} m²/s, and 5×10^{-16} m²/s, respectively. The study of the mid-range structure of bioactive glass indicated that the ratio of bridging and non-bridging oxygens were 28.47%, and 71.53%, and the average number of arrangement for Ca and P atoms at cut-off radius of 3.0 Å, and 2.0 Å, were 4.25, and 3.7, and the density was measured as 2.13 g/cm^3. The low percentage of bridging oxygens (28.47) in the simulated bioactive glass indicates a low network connection, a higher rate of glass network degradation, and the release of ions from its surface, which makes it possible to use it in orthopedic applications.

Keywords: $50P_2O_5$–50CaO calcium phosphate bioactive glass, Molecular dynamics simulation, Bridging and non-bridging oxygen, Amorphous structure, Bond length and angle.

Extended Abstract

Introduction

Bioceramics such as zirconia and alumina have received much attention in medical applications due to their special properties such as suitable mechanical strength, high biocompatibility, and the ability to bond with surrounding tissue as dental implants and artificial joints (1-3). Also, bioactive glasses are a group of bioceramics with the ability to stimulate the process of bone tissue repair, which have been investigated by forming a hydroxyapatite layer on their surface after immersion in a simulated body solution and bonding with the surrounding bone tissue as one of the most widely used biomaterials in wound healing, dentistry and bone tissue engineering (4-6). Silicate-based (9,10) borate-based (7,11), and phosphate-based bioactive glasses (8,11) have been studied, and according to the results, a higher dissolution rate and a faster release of ions from the surface of phosphate-based bioactive glasses than silicate-based bioactive glasses were reported (12). In addition, the dissolution mechanism of phosphate-based bioactive glasses with a chemical composition very similar to the bone mineral phase is based on the hydrolysis of the P-O-P bonds in them, and the dissolution rate of bioactive glasses after being immersed in a simulated solution is dependent on the amount P_2O_5 in their chemical composition (5). Meanwhile, phosphate-based bioactive glasses, in addition to being used in bone tissue engineering therapeutic applications, have also been investigated and used due to their potential biological properties in repairing soft tissues such as ligaments and muscles (13). It is important to mention that improved mechanical strength, high bioactivity, and non-cytotoxicity have been reported in phosphate-based bioactive glasses with a chemical composition of $50P_2O_5$–50CaO (14,15).
Molecular dynamics simulation, while providing valuable information on the structure and properties of biological materials, is one of the effective methods in investigating and understanding the amorphous structure of bioactive glasses (16-19). Also, in molecular dynamics simulation, by integrating Newton's second law and Verlet's velocity algorithm, the position between atoms can be studied and calculated at each time step (20). The

possibility of studying the relationship between the structure and properties of materials in detail leads to an improvement in the rate of reduction in the cost of studies and a better understanding of the structures (21-23). Therefore, in this research, the molecular dynamics simulation of $50P_2O_5$–50CaO calcium phosphate bioactive glass synthesized by the melt-quenching method was carried out using LAMMPS software. Its short- and medium-range structure was determined by analyzing the size of interatomic bonds, the angles between the bonds, the percentage of bridging and non-bridging oxygens, the coordination number of phosphorus and oxygen atoms, and the penetration and density coefficients.

Materials and Methods

In this study, the melt-quenching method was employed to investigate the chemical composition of $50P_2O_5$–50CaO calcium phosphate bioactive glass utilizing LAMMPS software, along with the Coulomb long-range force field and the Born-mayer-huggins short-range force field. Also, to simulate the synthesized bioactive glass via the melt-quenching method, the simulation box was heated to a temperature of 5000 K and subsequently cooled rapidly to 300 K to achieve the glass structure. Furthermore, a structural analysis of the bioactive glass was conducted using radial and angular distribution functions, average mean squared displacement of atoms, and diffusion coefficients. Additionally, the ratio of bridging to non-bridging oxygens and phosphorus coefficients was determined based on the atomic count.

Findings and Discussion

Fluctuations observed before the application of the large focal ring in the results of temperature changes over time suggest that the structure of the simulated bioactive glass was not in equilibrium. However, following the application, the fluctuations decreased significantly after 1.2 nanoseconds, suggesting that an equilibrium structure was achieved. Also, four peaks are observable in the pair distribution function: for the P-O bond, the peaks are located at 1.47 and 1.65 Å; for the Ca-O bond at 2.29 Å; 56 and for the Ca-P bond at a distance of 3.70 Å. Additionally, peaks for the P-P and O-O bonds are 57 observed at 3.25 and 2.53 Å, respectively, with the presence of two peaks attributed to the structure of the PO_4 molecule, which possesses a double bond that is shorter than other P-O bonds. Besides, the values for the P-P, Ca-Ca, and Ca-P bonds are less significant as these bonds are not directly present in oxide structures, with an oxygen atom separating them. According to the analysis of the angular distribution function and the radial distribution function, the sizes of the P-O bonds were reported to be 1.47 and 1.65 Å, while the O-O and Ca-O bonds were measured at 2.53 and 2.29 Å, respectively. The angles of O-P-O, P-O-P, and Ca-O-Ca were measured at 160°, 110°, and 80°, respectively, and the O-Ca-O angle was measured at 60° and 90°. Notably, there is no distinct peak for the Ca-O-P angle due to the absence of specific bonds, which depend on the composition and arrangement of the atoms. Generally, most angles fall within the range of 130° to 160°. The total radial distribution function results further indicate structural order at atomic intervals, with irregularities at intervals of 3.0 Å. Additionally, based on the slope values from the mean square displacement graphs and the Einstein equation, the diffusion coefficient of calcium at temperatures of 1500, 2000, and 2500 K was calculated to be 3.33×10^{-16} m²/s, 5×10^{-16} m²/s, and 1.66×10^{-14} m²/s, respectively. For phosphorus atoms at the same temperatures, the coefficients were 3.33×10^{-16} m²/s, 1.66×10^{-16} m²/s, and 5.33×10^{-16} m²/s. The ratio of bridging and non-bridging oxygens was measured at 28.47% and 71.53%, respectively, with a cut-off radius of 2.0 Å. The ratios of P-atoms to one another were reported at 0%, 0.65%, 7.42%, 13.87%, and 78.06% for compound numbers 0, 1, 2, 3, and 4, respectively. Furthermore, the average coordination numbers for the calcium and phosphorus atoms were calculated at the cut-off radius of 2.0 and 3.0 Å, yielding values of 3.7 and 4.25, respectively. The bioactive glass density of $50P_2O_5$–50CaO was measured at 2.13 g/cm³ at a temperature of 300 K, indicating that the cooling rate of the glass can influence the compound density, with higher cooling rates resulting in lower density.

Conclusion

The structure of $50P_2O_5$–50CaO calcium phosphate bioactive glass was investigated using molecular dynamics simulations. The results indicated a low structural correlation, which was attributed to the ratio of bridging and non-bridging oxygens, facilitating a more rapid release of ions from the glass surface. Moreover, the calculated diffusion coefficients showed that the increased diffusion rate of

calcium atoms led to a faster release of phosphorus atoms from the structure. This behavior highlights the potential of the studied bioactive glass for orthopedic applications.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Amirhossein Moghanian

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

بررسی ضریب خودنفوذی، زاویه پیوندی و نسبت اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن در شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO: مطالعه با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

امیرحسین مغنیان[۱*]

moghanian@eng.ikiu.ac.ir *

۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

چکیده

مقدمه: شیشه‌های زیست‌فعال به دلیل داشتن خواص زیستی بالقوه در تحریک رشد بافت سخت و بهبود روند ترمیم آن، در کاربردهای درمانی ارتوپدی بسیار ارزشمند هستند.

روش: در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار لمپس، شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO به روش دینامیک مولکولی، شبیه‌سازی گردید و ساختارکوتاه‌برد و میان‌برد آن، توسط آزمون‌های مشخصه‌یابی بررسی شد.

یافته‌ها: طبق نتایج، اندازه پیوند P-O برابر با (Å) ۱/۴۷ و ۱/۶۵ و برای پیوندهای O-O و Ca-O به ترتیب برابر با (Å) ۲/۵۳ و ۲/۲۹ گزارش شد و زوایای O-P-O، P-O-P و Ca-O-Ca به ترتیب برابر با °۱۶۰، °۱۱۰/۱ و °۸۰و برای زاویه O-Ca-O برابر با °۶۰و °۹۰ اندازه‌گیری گردید. ضرایب نفوذ در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ برای اتم Ca به ترتیب برابر با (m^2/s) $۳/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$، ۵×۱۰^{-۱۶} و $۱/۶۶\times۱۰^{-۱۴}$ و برای اتم P برابر با (m^2/s) $۱۰^{-۱۶}$، $۳/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$، $۱/۶۶\times۱۰^{-۱۶}$ و $۵/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$ محاسبه شد. مطالعه ساختار میان‌برد شیشه زیست‌فعال، حاکی از نسبت اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن برابر با ۲۸/۴۷ و ۷۱/۵۳ درصد و میانگین عدد هم‌آرایی اتم‌های Ca و P به ترتیب در شعاع قطع (Å) ۳/۰ و ۲/۰ برابر با ۴/۲۵ و ۳/۷ بود و چگالی شیشه زیست‌فعال برابر با (g/cm^3) ۲/۱۳ اندازه‌گیری گردید.

نتیجه‌گیری: درصد پایین اکسیژن‌های پل‌زن (۲۸/۴۷) در شیشه زیست‌فعال شبیه‌سازی شده حاکی از اتصال شبکه پایین، نرخ بالاتر تخریب شبکه شیشه و رهایش یون‌ها از سطح آن است که امکان استفاده از آن را در کاربردهای ارتوپدی فراهم می‌کند.

کلمات کلیدی:

شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، اکسیژن پل‌زن و غیر پل‌زن، ساختار بی‌شکل، اندازه و زاویه پیوند.

مقدمه:

سرامیک‌های زیستی مانند زیرکونیا و آلومینا، به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای نظیر استحکام مکانیکی مناسب، زیست‌سازگاری بالا و توانایی برقراری پیوند با بافت اطراف کاشتنی[1]، به عنوان کاشتنی‌های دندانی و مفاصل مصنوعی در کاربردهای پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱-۳). همچنین شیشه‌های زیست‌فعال[2]، گروهی از سرامیک‌های زیستی با قابلیت تحریک در روند ترمیم بافت‌های استخوانی هستند که با تشکیل یک لایه هیدروکسی‌آپاتایت[3] بر روی سطح خود پس از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن و برقراری پیوند با بافت استخوانی اطراف، به عنوان یکی از مواد زیستی پرکاربرد در دندان‌پزشکی، ترمیم زخم و مهندسی بافت استخوان[4] بررسی شده‌اند (۴-۶). ضمن اینکه، شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی[5] (۹,۱۰)، بوراتی[6] (۷,۱۱) و فسفاتی[7] (۸,۱۱)، در مطالعات بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که طبق نتایج حاصل از آن‌ها، سرعت حلالیت بالاتر و رهایش سریع‌تر یون‌ها از سطح شیشه‌های زیست‌فعال پایه فسفاتی نسبت به شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی گزارش گردید (۱۲). علاوه بر این، سازوکار حلالیت شیشه‌های زیست‌فعال پایه فسفاتی با ترکیب شیمیایی بسیار مشابه فاز معدنی استخوان، بر اساس آبکافت[8] پیوندهای P-O-P در آن‌ها است و نرخ حلالیت شیشه‌های زیست‌فعال پس از قرارگیری در محلول شبیه‌سازی شده بدن، وابسته به مقدار P_2O_5 در ترکیب شیمیایی آن‌ها می‌باشد (۵). این در حالی است که شیشه‌های زیست‌فعال پایه فسفاتی علاوه بر استفاده در کاربردهای درمانی مهندسی بافت استخوان، به دلیل داشتن خواص زیستی بالقوه در ترمیم بافت‌های نرم نظیر رباط و عضله نیز مورد بررسی و استفاده قرار گرفته‌اند (۱۳). ذکر این نکته حائز اهمیت است که بهبود استحکام مکانیکی، زیست‌فعالی بالا و عدم سمیت سلولی در شیشه‌های زیست‌فعال پایه فسفاتی با ترکیب شیمیایی $50P_2O_5$-$50CaO$ گزارش شده است (۱۴-۱۵).

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی[9]، ضمن ارائه اطلاعات ارزشمندی از ساختار و خواص مواد زیستی، یکی از روش‌های موثر در بررسی و درک ساختار بی‌شکل[10] شیشه‌های زیست‌فعال می‌باشد (۱۶-۱۹). همچنین در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، با انتگرال‌گیری از قانون دوم نیوتون[11] و الگوریتم سرعت ورلت[12]، موقعیت بین اتم‌ها در هر گام زمانی قابل بررسی و محاسبه است (۲۰) با این وجود، روش‌های تجربی در اکثر مواقع مبتنی بر آزمون وخطا[13] هستند و روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به عنوان یک روش مناسب در کنار آزمایش‌های تجربی، ضمن امکان مطالعه دقیق ارتباط بین ساختار و خواص مواد، منجر به بهبود سرعت، کاهش هزینه مطالعات و درک بهتر ساختارها می‌گردد (۲۱-۲۳). از این رو در این پژوهش، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $50P_2O_5$-$50CaO$ سنتز شده به روش ذوبی-آبدهی[14]، با استفاده از نرم‌افزار لمپس[15] انجام گردید. ضمن اینکه ساختارکوتاه‌برد و میان‌برد آن، توسط اندازه پیوندهای بین اتمی، زاویه بین پیوندها، درصد اکسیژن‌های پل‌زن[16] و غیر پل‌زن[17]، عدد هم‌آرایی[18] اتم‌های فسفر و اکسیژن، ضرایب نفوذ[19] و چگالی بررسی شد و برای صحت‌سنجی، نتایج حاصل از این پژوهش با مقادیر نتایج تجربی مقایسه گردید.

روش‌ها

میدان نیروی بین اتمی

میدان نیروی مورد استفاده در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، تاثیر بسیار زیادی در دقت نتایج حاصل از آن دارد و میدان نیروی بورن-مایر-هاگین[20] به طور گسترده‌ای، در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شیشه‌های زیست‌فعال مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج آن توسط نتایج تجربی تایید گردیده است (۲۴-۲۷). همچنین در رابطه (۱)، معادله کلی میدان نیروی مورد استفاده در این پژوهش ارائه شده است.

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij}\, exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \qquad -۱$$

1- Implant
2- Bioactive glasses
3- Hydroxyapatite
4- Bone tissue engineering
5- Silicate-based bioactive glass
6- Borate-based bioactive glass
7- Phosphate-based bioactive glass
8- Hydrolysis
9- Molecular dynamics simulation
10- Amorphous
11- Newton's law of motion
12- Verlet velocity algorithm
13- Trial and error
14- Melting-quenching method
15- Lammps (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)
16- Bridging oxygen
17- non-bridging oxygen
18- Coordination number
19- Diffusion coefficient
20- Born-mayer-huggins

در این رابطه، q بار الکتریکی اتمی، r فاصله بین دو اتم و A، B و C ضرایب میدان نیروی بورن–مایر–هگزین می‌باشند که طبق آن جمله اول تا سوم حاکی از تعاملات بلندبرد کولنی[۱]، تعاملات کوتاه‌برد کووالانسی[۲] و واندروالس[۳] است. ضمن اینکه در جدول (۱)، مقدار ضرایب میدان نیروی بورن–مایر–هگزین ارائه شده است که این مقادیر در مطالعه سون[۴] و همکاران نیز، به منظور شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد استفاده قرار گرفته است (۲۴).

جدول ۱- مقادیر ثوابت میدان نیروی بورن–مایر–هاگین و بارهای یونی

پیوند اتمی	A_{ij}(eV)	B_{ij}(1/Å)	C_{ij}(eV.Å^6)
Ca-Ca	۳۲۹۱۷۱/۵۱	۶/۲۵	۴/۳۴
Ca-O	۷۱۸۰۸۸/۶۳	۶/۰۶	۸/۶۷
Ca-P	۱۶۴۵۸۵/۷۶	۱۲/۵۰	۰/۰
O-O	۱۴۹۷۵۹۴/۳۲	۵/۸۸	۱۷/۳۵
O-P	۱۸۴۷/۶۶	۳/۴۵	۰/۰
P-P	۰/۰	۰/۰	۰/۰
q_{Ca}:+۲	q_P:+۵		q_O:−۲

روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی شیشه زیست‌فعال به کمک نرم‌افزار لمپس، از ۱۴۰۱ اتم شامل ۱۵۶ اتم کلسیم، ۹۳۴ اتم اکسیژن و ۳۱۱ اتم فسفر استفاده گردید که اتم‌ها به منظور تشکیل درست ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO در جعبه شبیه‌سازی با ابعاد (Å) ۳۱/۵ قرار گرفتند. همچنین، به منظور محاسبه نیروهای کولن از روش ذره–ذره ذره–مش[5] با خطای نسبی $۱۰^{-۶}$ و برای کاهش زمان محاسبات، شعاع قطع (Å) ۱۰/۰ استفاده شد و برای انتگرال‌گیری عددی، گام زمانی (fs) ۱ اعمال گردید. ضمن اینکه، سنتز شبیه‌سازی شده شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO به روش ذوبی–آبدهی، با قرارگیری جعبه شبیه‌سازی شده به مدت (ps) ۵ در دمای (K) ۳۰۰ تحت هنگرد کانونی (دما، حجم و تعداد ذره ثابت)[۶] و ایجاد تعادل در این دما انجام شد. علاوه بر این پس از فرآیند مذکور به منظور ذوب ساختار، مذاب از دمای (K) ۳۰۰ تا (K) ۵۰۰۰ به مدت (ps) ۱۵۰ تحت حرارت قرار گرفت و با کاهش واکنش بین اتم‌ها و نیروی جنبشی بالای آن‌ها، ساختار همگن گردید. همچنین، فرآیند آبدهی ساختار با کاهش دما در جعبه شبیه‌سازی با سرعت (K/ps) ۱ تا دمای (K) ۳۰۰۰ انجام شد و چگالی تعادلی در ساختار از طریق قرارگیری آن تحت هنگرد کانونی بزرگ (دما، فشار و تعداد ذره ثابت)[7] و اعمال فشار (bar) ۱ به مدت (ps) ۱۰۰ حاصل گردید. ضمن اینکه پس از این مرحله، جعبه شبیه‌سازی با سرعت (K/ps) ۱ تا دمای (K) ۳۰۰ و فشار (bar) ۱ سرد شد و ساختار به منظور دستیابی به تعادل نهایی و انجام آزمون‌های مشخصه‌یابی، به مدت (ps) ۱۰۰، ۵۰ و ۱۰۰ به ترتیب تحت هنگردهای کانونی بزرگ، کانونی و کانونی کوچک (حجم، انرژی و تعداد ذره ثابت)[۸] قرار گرفت.

روش مشخصه‌یابی

برای مطالعه ساختارکوتاه‌برد و میان‌برد ساختار شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO شبیه‌سازی شده، از تابع توزیع شعاعی[۹]، تابع توزیع پیوندی[۱۰] و تابع توزیع زاویه‌ای[۱۱] استفاده گردید و ضرایب خودنفوذی[12] اتم‌ها از طریق روش میانگین مربع جابه‌جایی با معادله انیشتین[۱۳] (رابطه (۲)) محاسبه شد. به عبارت دیگر، طبق رابطه (۲) با شیب منحنی میانگین مربع جابه‌جایی[14] بر حسب زمان، ضرایب خودنفوذی اتم‌ها اندازه‌گیری گردید. همچنین، عدد هم‌آرایی اتم‌ها، مقدار و درصد اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن، تعداد اتم‌های فسفر، اعداد هم‌آرایی آن‌ها و مقدار چگالی شیشه زیست‌فعال محاسبه شد.

---

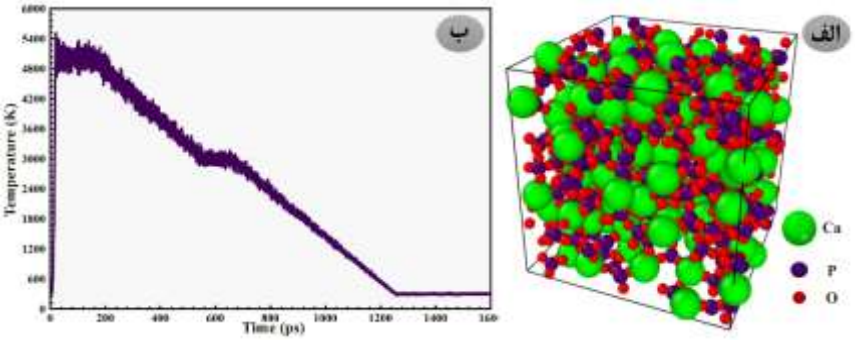
[1]- Long-range coulomb
[2]- Short-range Covalent
[3]- Van der waals
[4]- Sun
[5]- Particle-particle particle-mesh
[6]- NVT (canonical ensemble)
[7]- NPT (isothermal-isobaric ensemble)
[8]- NVE (micro-canonical ensemble)
[9]- Radial distribution function
[10]- Pair distribution function
[11]- Angular distribution function
[12]- Self-diffusion
[13]- Enistein’s equation
[14]- Mean square displacement

$$\lim_{t\to\infty}\frac{d\langle|r(t)-r(t_0)|^2\rangle}{dt}=6D \qquad -۲$$

نتایج

بررسی میدان نیرو

در شکل (۱–الف) نمایی از ساختار شبیه‌سازی شده شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-$۵۰CaO$ ارائه شده است که در آن، اتم‌های کلسیم، فسفر و اکسیژن به ترتیب با رنگ‌های سبز، بنفش و قرمز نمایش داده شده‌اند و نسبت اندازه بین اتم‌ها رعایت شده است. همچنین طبق شکل (۱–ب) و بررسی نوسانات دمایی، ساختار شبیه‌سازی شده شیشه زیست‌فعال تا قبل از اعمال هنگرد کانونی بزرگ در حالت تعادلی نبود و پس از اعمال آن، با کاهش قابل ملاحظه نوسانات پس از (ns) ۱/۲، رسیدن ساختار به یک حالت تعادلی تایید گردید.



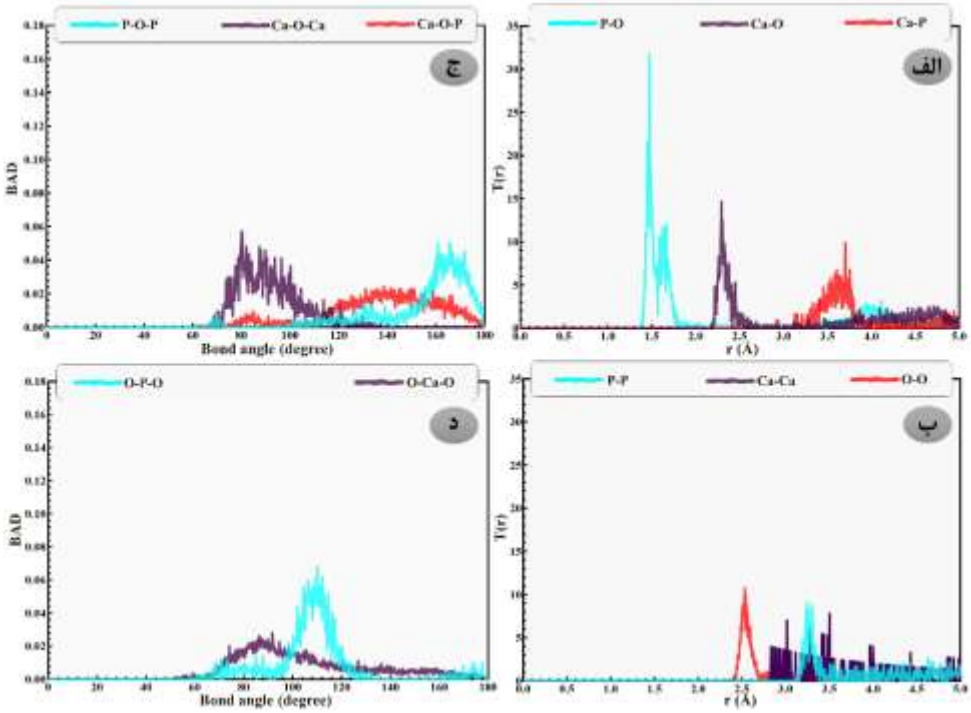
شکل ۱– الف– ساختار شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-$۵۰CaO$، ب– تغییرات دما در طول فرآیند شبیه‌سازی.

تعیین ساختار کوتاه‌برد

اندازه پیوندهای بین اتم‌ها به وسیله تابع توزیع پیوندی تعیین شد و احتمال یافتن یکی از اتم‌های پیوند در فواصل مختلف به دور اتم دیگر پیوند بررسی گردید که نتایج آن در شکل (۲–الف و ب) ارائه شده است. طبق شکل (۲–الف)، چهار پیک به ترتیب برای پیوند P-O در مقادیر (Å) ۱/۴۷ و ۱/۶۵، برای پیوند Ca-O در (Å) ۲/۲۹، برای پیوند Ca-P در فاصله (Å) ۳/۷۰ قابل مشاهده است. همچنین در شکل (۲–ب)، یک پیک برای پیوند P-P و O-O به ترتیب در مقدار (Å) ۳/۲۵ و ۲/۵۳ گزارش گردید و وجود دو پیک، به علت ساختار مولکول PO_4 است که دارای یک پیوند یونی دوگانه کوتاه‌تر از سایر پیوندهای P-O است. ضمن اینکه، مقادیر پیوندهای P-P، Ca-Ca و Ca-P، به دلیل عدم حضور آن‌ها به صورت مستقیم در ساختارهای اکسیدی، اهمیت چندانی ندارند و بین آن‌ها یک اتم اکسیژن قرار دارد. علاوه بر این، در مطالعه سوزوکی[1] و همکاران شیشه زیست‌فعال با استفاده از دینامیک مولکولی شبیه‌سازی شد و اندازه پیوند برای پیوند P-O مقادیر (Å) ۱/۴۷ و ۱/۵۹ و برای P-P و O-O به ترتیب (Å) ۳/۲۰ و ۲/۵۳ گزارش گردید (۲۸). همچنین در پژوهش توسط گوج[2] و همکاران، اندازه پیوند برای پیوندهای Ca-O و P-O به ترتیب برابر با (Å) ۲/۴۳۵ و ۱/۴۹۷–۱/۴۹۲ محاسبه شد و در پژوهشی دیگر اندازه پیوند P-O در محدوده (Å) ۱/۶۴–۱/۴۲ تعیین گردید (۲۹). ضمن اینکه، طبق نتایج حاصل از مطالعه هونگ[3] و همکاران، اندازه پیوند برای پیوند Ca-O به صورت میانگین در محدوده (Å) ۲/۳۵–۲/۳۰ اندازه‌گیری شد (۳۰). این در حالی است که در مطالعه فان[4] و همکاران، وابستگی اندازه پیوند Ca-O به ترکیب شیمیایی ساختار شبیه‌سازی شده تایید گردید و مقدار آن در محدوده (Å) ۲/۲۹ تا ۲/۳۰۷ گزارش شد (۳۱). علاوه بر این، در پژوهش اسمیت[5]، اندازه پیوند برای پیوند P-O برابر با (Å) ۱/۶ و ۱/۵ و برای پیوندهای P-P و O-O به ترتیب برابر با (Å) ۲/۹۲ و ۲/۵۱ به وسیله پراش نوترونی[6] محاسبه گردید (۳۲).

---

[1]- Suzuki
[2]- Guj
[3]- Hong
[4]- Fan
[5]- Smith
[6]- Neutron diffraction



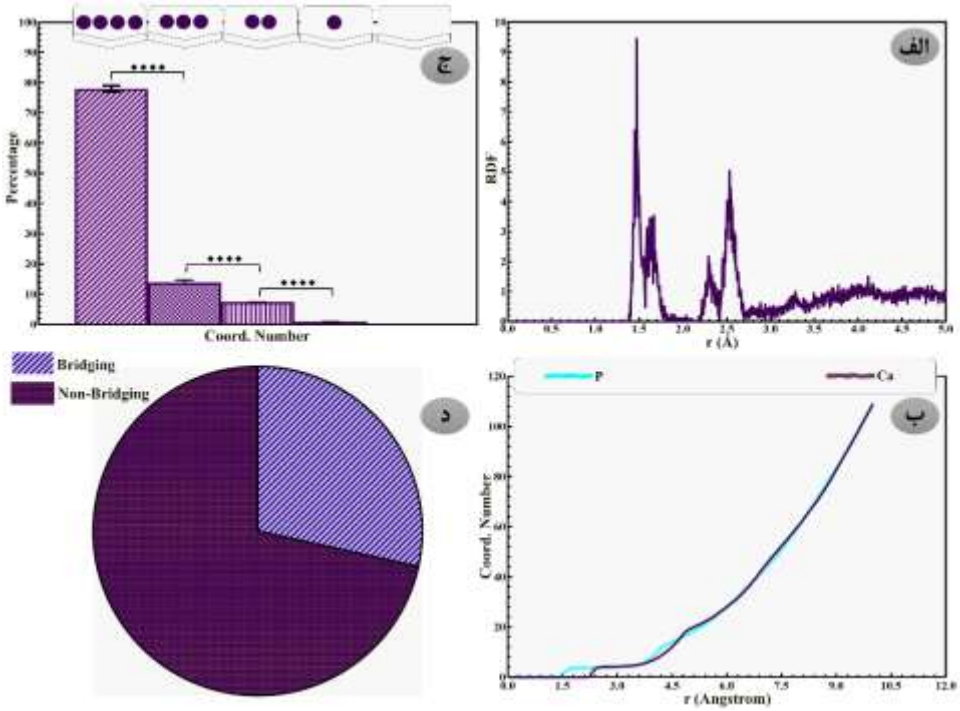
شکل ۲- الف و ب- تابع توزیع شعاعی، ج و د- تابع توزیع زاویه‌ای شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO.

در شکل (۲- ج و د) احتمال وجود یک مقدار زاویه مشخص بین دو پیوند طبق تابع توزیع زاویه‌ای قابل بررسی است که طبق آن، یک پیک برای منحنی‌های O-P-O، P-O-P و Ca-O-Ca به ترتیب در زوایای °۱۱۰/۱، °۱۶۰ و °۸۰ و دو پیک در زوایای °۹۰ و °۶۰ برای زاویه O-Ca-O گزارش گردید و در تطابق با نتایج حاصل از پژوهش فان و همکاران است (۳۱). همچنین، پیک واضحی برای زاویه Ca-O-P به دلیل وابستگی آن‌ها به ترکیب و نحوه توزیع این اتم‌ها مشاهده نگردید و به طور کلی اکثر زوایا در محدوده °۱۶۰-°۱۳۰ قرار گرفته‌اند. ضمن اینکه در مطالعه گوج و همکاران، زاویه °۱۶۰-°۱۵۰ برای پیوند P-O-P و زاویه °۱۱۰-°۱۰۷ برای پیوند O-P-O محاسبه شد (۲۹). علاوه بر این، مقدار زاویه پیوند Ca-O-Ca در پژوهش اسکینر[1] و همکاران برابر با °۹۰ و مقدار زاویه پیوند O-Ca-O در پژوهش کورماک[2] و همکاران برابر با °۹۰ و °۶۰ گزارش گردید که با نتایج حاصل از این تطابق دارد (۳۳).

تعیین ساختار میان‌برد

در شکل (۳-الف) تابع توزیع شعاعی کل شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO نشان داده شده است که طبق آن، نظم ساختار در فواصل اتمی و بی‌نظمی در فواصل (Å) ۳/۰ تایید گردید. همچنین طبق شکل (۳-ب)، میانگین عدد هم‌آرایی برای اتم Ca در شعاع (Å) ۳ برابر با ۴/۲۵ و برای اتم P در شعاع (Å) ۲ برابر با ۳/۷ محاسبه شد که با قرارگیری عمق منحنی P-O در آن شعاع، تمام پیوندهای P-O را شامل می‌شود. ضمن اینکه طبق مطالعات پیشین، مقادیر عدد هم‌آرایی وابسته به ترکیب شیشه زیست‌فعال می‌باشد و به صورت کلی در ترکیبات مختلف، عدد هم‌آرایی برای اتم‌های کلسیم بین ۶-۴ و برای اتم‌های فسفر بین ۴/۲-۳/۹ گزارش شده است (۳۳-۳۴). علاوه بر این، مقادیر میانگین عدد هم‌آرایی حاکی از توزیع ساختار چهاروجهی P-O است که هرچه این عدد به ۴ نزدیک باشد، پایداری ساختار چهاروجهی بیشتر است (۳۵). در شکل (۳)، تابع توزیع شعاعی، میانگین عدد هم‌آرایی، نسبت عدد هم‌آرایی اتم‌های فسفر و نسبت اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن در شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO ارائه شده است.

[1]- Skiner
[2]- Cormack



شکل ۳- الف- تابع توزیع شعاعی، ب- میانگین عدد هم‌آرایی، ج- نسبت عدد هم‌آرایی اتم‌های فسفر و د- نسبت اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن در شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰CaO$-$۵۰P_2O_5$.

درصد مقادیر عدد هم‌آرایی اتم‌های اکسیژن حول اتم‌های فسفر در شکل (۳-ج) نشان داده شده است که طبق آن، نسبت عدد هم‌آرایی اتم‌های فسفر در عدد هم‌آرایی ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب ۰، ۰/۶۵، ۷/۴۲، ۱۳/۸۷ و ۷۸/۰۶ درصد گزارش گردید و مقادیر مذکور در جدول (۲) نیز، به همراه تعداد اتم‌ها آورده شده است.

جدول ۲- تعداد و درصد هم‌آرایی اتم فسفر

عدد هم‌آرایی	تعداد اتم‌ها	درصد هم‌آرایی
۰	۰	۰/۰۰
۱	۲	۰/۶۵
۲	۲۳	۷/۴۲
۳	۴۳	۱۳/۸۷
۴	۲۴۲	۷۸/۰۶

همچنین طبق شکل (۳-د)، درصد اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن در ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال مورد بررسی، به ترتیب ۲۸/۴۷ و ۷۱/۵۳ درصد محاسبه شد (جدول (۳)). ذکر این نکته حائز اهمیت است که مقادیر اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن بر حسب تمام اکسیژن‌های پیوندی با فسفر بررسی شده است و اکسیژن‌هایی که تنها با کلسیم پیوند برقرار کرده‌اند، در این گزارش بی تاثیر هستند (۳۳). ضمن اینکه در مطالعه وترال[1] و همکاران، نسبت اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن با شعاع قطع (Å) ۱/۸ برابر ۰/۵ اندازه‌گیری شد (۳۶). علاوه بر این، به منظور بررسی و مقایسه دقیق درصد اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن در این پژوهش، شعاع قطع (Å) ۱/۸ نیز در نظر گرفته شد و نسبت اکسیژن‌های پل‌زن به غیر پل‌زن برابر با ۰/۴ محاسبه گردید که نزدیک به نتایج حاصل از مطالعه وترال و همکاران می‌باشد. از این رو با توجه به گزارش‌های پیشین، وابستگی ترکیب و چگالی ساختار به نسبت اکسیژن پل‌زن و غیر پل‌زن در آن تایید گردید (۳۳-۳۷).

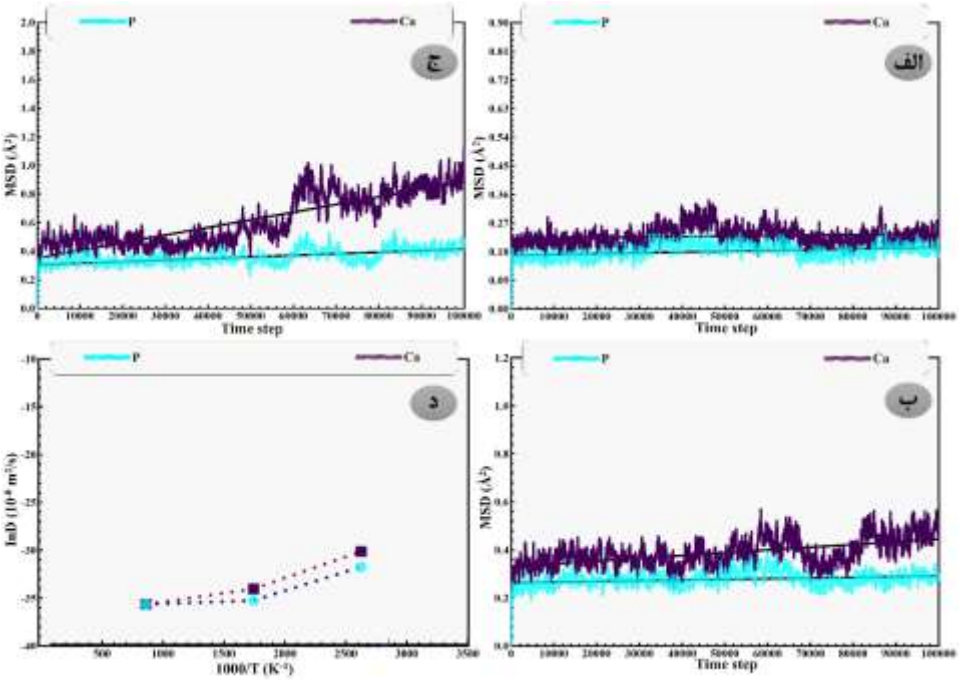
جدول۳- تعداد و درصد اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن

اکسیژن	تعداد	درصد
پل‌زن	۲۵۲	۲۸/۴۷
غیر پل‌زن	۶۳۳	۷۱/۵۳

[1]- Wetherall

محاسبه میانگین مربع جابه‌جایی وتعیین ضرایب نفوذ

در شکل (۴-الف-ج) میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌های P و Ca در ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ بررسی شده است. همچنین در شکل (۵-د)، لگاریتم طبیعی ضرایب نفوذ را در دماهای مختلف ارائه شده است که با توجه به معادله آرنیوس، نتایج به صورت تقریبی خطی و مقادیر مناسبی حاصل گردید. از این رو طبق نتایج میانگین مربع جابه‌جایی، نفوذ اتم‌های Ca به نسبت اتم‌های P با سرعت بالاتری انجام می‌شود و نرخ رهایش یون‌های Ca نیز از سطح شیشه زیست‌فعال بیشتر است.



شکل ۳- الف-ج- میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌ها بر حسب زمان، د) لگاریتم طبیعی ضرایب نفوذ در شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO.

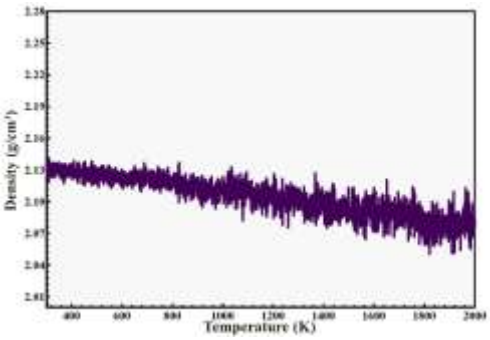
با توجه به مقدار شیب منحنی‌ها و معادله انیشتین، ضریب نفوذ اتم Ca در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب برابر با $۳/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$، ۵×۱۰^{-۱۶} و $۱/۶۶\times۱۰^{-۱۴}$ و برای اتم P در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب برابر با $۳/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$، $۱/۶۶\times۱۰^{-۱۶}$ و $۵/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$ محاسبه شد که مقادیر مذکور در جدول (۴) نیز ارائه شده است و افزایش ضرایب نفوذ با افزایش دما، مطابق با نتایج تجربی تایید گردید.

جدول ٤- ضرایب نفوذ اتمی در دماهای مختلف

دما (K)	Ln (D_{Ca})	D_{Ca} (m^2/s)	Ln (D_P)	D_P (m^2/s)
۱۵۰۰	-۳۵/۶۴	$۳/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$	-۳۵/۶۴	$۳/۳۳\times۱۰^{-۱۶}$
۲۰۰۰	-۳۴/۰۳	$۱/۶۶\times۱۰^{-۱۵}$	-۳۵/۲۳	۵×۱۰^{-۱۶}
۲۵۰۰	-۳۰/۱۲	$۵/۳۳\times۱۰^{-۱۴}$	-۳۱/۷۳	$۱/۶۶\times۱۰^{-۱۴}$

تعیین چگالی شیشه زیست‌فعال

در شکل (۶)، تغییرات چگالی شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $۵۰P_2O_5$-۵۰CaO در دماهای (K) ۲۰۰۰-۳۰۰ در طول فرآیند شبیه‌سازی نشان داده شده است که در دمای (K) ۳۰۰ این مقدار برابر با (g/cm^3) ۲/۱۳ محاسبه گردید. همچنین، نرخ سرد کردن شیشه زیست‌فعال بر روی چگالی ترکیب تاثیرگذار است و با افزایش سرعت سرد کردن، چگالی کاهش می‌یابد و در سرعت‌های سرد کردن زیاد، چگالی ترکیب به چگالی مذاب نزدیک خواهد بود (۳۸).



شکل ٤- تغییرات چگالی بر حسب دما در مراحل انجام شبیه‌سازی.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار لمپس و روش دینامیک مولکولی، شیشه زیست‌فعال کلسیم فسفاتی $50P_2O_5$-$50CaO$ به روش ذوبی–آبدهی، شبیه‌سازی گردید و ساختارکوتاه‌برد و میان‌برد آن، توسط میدان نیروی ترکیبی بورن–مایر–هاگین و کولن و آزمون‌های مشخصه‌یابی بررسی شد. طبق نتایج حاصل از تابع توزیع زاویه‌ای، اندازه زوایای P-O-P، O-P-O و Ca-O-Ca به ترتیب °۱۶۰، °۱۱۰/۱ و °۸۰ و برای زاویه O-Ca-O مقادیر °۹۰ و °۶۰ محاسبه گردید. همچنین اندازه پیوندهای P-O برابر با (Å) ۱/۴۷ و ۱/۶۵ و برای پیوندهای O-O و Ca-O به ترتیب مقادیر (Å) ۲/۵۱ و ۲/۲۹ گزارش شد. ضمن اینکه، با استفاده از تابع توزیع شعاعی، نظم موضعی و بی‌نظمی بلند دامنه تایید گردید و عدد هم‌آرایی اتم‌های Ca و P به ترتیب در شعاع قطع (Å) ۳/۰ و ۲/۰ برابر با ۴/۲۵ و ۳/۷ اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، نسبت اکسیژن‌های پل‌زن و غیر پل‌زن به ترتیب برابر با ۲۸/۴۷ و ۷۱/۵۳ و نسبت‌های عدد هم‌آرایی اتم‌های فسفر برای ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب ۰، ۰/۶۵، ۷/۴۲، ۱۳/۸۷ و ۷۸/۰۶ درصد بود. از این رو، با بررسی نسبت‌های اکسیژن پل‌زن و غیر پل‌زن، همبستگی کم ساختار و تسهیل و تسریع در رهایش یون‌ها از سطح آن تایید گردید. همچنین، ضرایب نفوذ اتمی برای اتم Ca در دماهای (K) ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب برابر با $3/33\times10^{-16}$، 5×10^{-16} و $1/66\times10^{-14}$ و برای اتم P در دماهای (K) ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب برابر با $3/33\times10^{-16}$، $1/66\times10^{-16}$ و $5/33\times10^{-16}$ محاسبه شد که این امر حاکی از نفوذ راحتر اتم‌های Ca نسبت به اتم‌های P و نرخ رهایش بالاتر یون‌های کلسیم نسبت به یون‌های فسفر است. به عبارت دیگر، عدم شبکه‌سازی اتم‌های کلسیم با یکدیگر توسط اتم‌های اکسیژن‌ها، منجر به تسهیل رهایش آن‌ها از سطح شیشه زیست‌فعال می‌گردد. علاوه بر این، چگالی ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال در دمای (K) ۳۰۰ برابر با (g/cm^3) ۲/۱۳ گزارش گردید و تمام نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج سایر پژوهش‌ها مقایسه و صحت‌سنجی شد. بنابراین طبق نتایج مذکور، درصد پایین اکسیژن‌های پل‌زن (۲۸/۴۷) در شیشه زیست‌فعال شبیه‌سازی شده حاکی از اتصال شبکه پایین، نرخ بالای تخریب شبکه شیشه و نرخ رهایش بالاتر یون‌ها از سطح آن است که امکان استفاده از آن را در کاربردهای ارتوپدی فراهم می‌کند.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها، تحلیل داده‌ها و نگارش نهایی: امیرحسین مغنیان

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

1. Vaiani L, Boccaccio A, Uva AE, Palumbo G, Piccininni A, Guglielmi P, et al. Ceramic Materials for Biomedical Applications: An Overview on Properties and Fabrication Processes. Functional Biomaterials 2023;14(3):146. https://www.mdpi.com/2079-4983/14/3/146/htm.
2. Salinas AJ, Vallet-Regí M. Evolution of Ceramics with Medical Applications. Z Anorg Allg Chem. 2007;633(11–12):1762–73. https://doi.org/10.1002/zaac.200700278.

۳. تقی زاده توفیقی، ویدا. ساعتچی، احمد. نصر اصفهانی، مجتبی. تهیه و مشخصه‌یابی نانو پودر شیشه–سرامیک زیست‌فعال و مطالعه زیست‌فعالی آن. فصلنامه علمی–پژوهشی مواد نوین، ۱۳۹۲؛ ۴(۱۱): ۸۸–۸۱. https://dorl.net/dor/20.1001.1.22285946.1392.4.11.7.2.

4. Upadhyay A, Pradhan L, Yenurkar D, Kumar K, Mukherjee S. Advancement in ceramic biomaterials for dental implants. Int J Appl Ceram Technol. 2024;21(4):2796–817. https://doi.org/10.1111/ijac.14772.
5. Kaou MH, Furkó M, Balázsi K, Balázsi C. Advanced Bioactive Glasses: The Newest Achievements and Breakthroughs in the Area. Nanomaterials 2023;13(16):2287. https://www.mdpi.com/2079-4991/13/16/2287/htm.
6. Jafari N, Habashi MS, Hashemi A, Shirazi R, Tanideh N, Tamadon A. Application of bioactive glasses in various dental fields. Biomater Res. 2022;26(1):31. https://spj.science.org/doi/10.1186/s40824-022-00274-6.
7. Ravindranadh K. Bioactive glasses for technological and clinical applications. Int. J. Chem. Sci. 2016;14(3):1339-1348.
8. Christie JK, Ainsworth RI, Hernandez SER, De Leeuw NH. Structures and properties of phosphate-based bioactive glasses from computer simulation: a review. Mater Chem B. 2017;5(27):5297–306. https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/tb/c7tb01236e.
9. Saravanapavan P, Jones JR, Verrier S, Beilby R, Shirtliff VJ, Hench LL, et al. Binary CaO–SiO_2 gel-glasses for biomedical applications. 2004;14(1):467–86. https://doi.org/10.1177/095929892004014004013.
10. Van Hong N. Structure and Density Heterogeneities of Silica Glass: Insight from Datamining Techniques. Silicon. 2024;16(17): 6135-6142. https://link.springer.com/article/10.1007/s12633-024-03148-9.
11. Kasuga T. Unique Nature of Phosphate and Borate Bioactive Glasses. Phosphate and Borate Bioactive Glasses. 2022:1–9. https://doi.org/10.1039/9781839164750-00001.
12. Li C, Wang C, Boccaccini AR, Zheng K. Sol-gel processing and characterization of binary P_2O_5-CaO and ternary P_2O_5-CaO-Li_2O mesoporous phosphate bioactive glasses. Non-Crystalline Solids: X. 2023;1(17):100159. https://doi.org/10.1016/j.nocx.2023.100159.
13. Jain S, Raghavendra G, Naik RH, Daloji L, Azeem PA. Exploring the Versatility of Phosphate-Based Bioactive Glass for Biomedical Applications. Lecture Notes in Mechanical Engineering. 2023;673–85. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-97-0918-2_54.
14. Pickup DM, Ahmed I, Guerry P, Knowles JC, Smith ME, Newport RJ. The structure of phosphate glass biomaterials from neutron diffraction and31P nuclear magnetic resonance data. Physics: Condensed Matter. 2007;19(41):415116. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/19/41/415116.
15. Abedalwafa M, Wang F, Wang L. Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A review. Rev. Adv. Mater. Sci. 2013;34(2):123-140. https://lesencres.com/wp-content/uploads/2023/02/PCL.
16. Atila A, Ouldhnini Y, Ouaskit S, Hasnaoui A. Atomistic insights into the mixed-alkali effect in phosphosilicate glasses. Physical Review B. 2022;105(13):134101. https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.105.134101.
17. Fan G, Diao J, Jiang L, Zhang Z, Xie B. Molecular Dynamics Analysis of the Microstructure of the CaO-P_2O_5-SiO_2 Slag System with Varying P_2O_5/SiO_2 Ratios. Mater Trans. 2015;56(5):655–60. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014363.
18. Martinez A, Izquierdo-Barba I, Vallet-Regi M. Bioactivity of a CaO−SiO_2 Binary Glasses System. Chemistry of Materials. 2000;12(10):3080–8. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm001107o.
19. Mead RN, Mountjoy G. A Molecular Dynamics Study of the Atomic Structure of $(CaO)_x(SiO_2)_{1-x}$ Glasses. Physical Chemistry B. 2006;110(29):14273–8. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0628939.
20. Du J, Cormack AN. Atomistic Simulations of Glasses: Fundamentals and Applications. Atomistic Computer Simulations of Inorganic glasses: Methodologies and Applications. 2019;1–530. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118939079.
21. Montazerian M, Zanotto ED, Mauro JC. Model-driven design of bioactive glasses: from molecular dynamics through machine learning. International Materials Reviews. 2020;65(5):297–321. https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1694779.

22. Liu H, Zhao Z, Zhou Q, Chen R, Yang K, Wang Z, et al. Challenges and opportunities in atomistic simulations of glasses: a review. Comptes Rendus - Geoscience. 2022;354(S1):1–43. https://doi.org/10.5802/crgeos.116.

۲۳. مشرقی، علی. بررسی اثر اندازه ذره بر پارامتر حجم به ازای اتم در نانوذرات اکسید تیتانیوم. فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۱۳۹۶؛ ۸(۲۹): ۸۱-۹۰. https://dorl.net/dor/20.1001.1.22285946.1396.8.29.7.6.

24. Sun H, Yang J, Zhang R, Xu L. Insight into the structure and transport properties of CaO-SiO_2-P_2O_5 system during the phosphorus enrichment process: A molecular dynamics simulation. Non Cryst Solids. 2024;627:122818. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122818.

25. Yeo T min, Jeon JM, Hyun SH, Ha HM, Cho JW. Effects of Li_2O on structure of CaO-SiO_2-CaF_2-Na_2O glasses and origin of crystallization delay. Mol Liq. 2022 Feb 1;347:117997. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117997.

26. Pedone A, Bertani M, Brugnoli L, Pallini A. Interatomic potentials for oxide glasses: Past, present, and future. Non-Crystalline Solids: X. 2022;15:100115. https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100115.

27. Anh NM, Hong N Van. Structural Properties of Liquid CaO–SiO_2–P_2O_5 System. Mathematics – Physics. 2023;39(3):8–20. https://js.vnu.edu.vn/MaP/article/view/4760.

28. Suzuki Y, Takase K, Akiyama I, Suzuya K, Umesaki N, Ohtori N. Short-Range Structure of Vitreous P_2O_5 by MD Simulation. Mater Trans. 2001;42(11):2242–6. https://doi.org/10.2320/matertrans.42.2242.

29. Goj P, Stoch P. Influence of CaO on structural features of polyphosphate P_2O_5-Fe_2O_3-FeO glasses by molecular dynamics simulations. Non Cryst Solids. 2020;537:120014. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120014.

30. Hong N Van, Huong N Van, Lan MT. Glassy network structure of CaO-SiO_2 and CaO-Al_2O_3-SiO_2 systems. Bulletin of Materials Science. 2022;45(3):1–8.https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-022-02715-3.

31. Fan G, Diao J, Jiang L, Zhang Z, Xie B. Molecular Dynamics Analysis of the Microstructure of the CaO-P_2O_5-SiO_2 Slag System with Varying P_2O_5/SiO_2 Ratios. Mater Trans. 2015;56(5):655–60. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014363.

32. Smith JM, King SP, Barney ER, Hanna J V., Newport RJ, Pickup DM. Structural study of Al_2O_3-Na_2O-CaO-P_2O_5 bioactive glasses as a function of aluminium content. Chemical Physics. 2013;138(3). https://doi.org/10.1063/1.4774330.

33. Cormack AN, Du J. Molecular dynamics simulations of soda–lime–silicate glasses. Non Cryst Solids. 2001;293–295(1):283–9. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00831-6.

34. Belashchenko DK, Ostrovskii OI. Computer simulation of noncrystalline P_2O_5, an ionic-covalent oxide. Inorganic Materials. 2002;38(1):48–55. https://link.springer.com/article/10.1023/A:1013603527862.

35. Du Y, Yuan Y, Li L, Long M, Duan H, Chen D. Insights into structure and properties of P_2O_5-based binary systems through molecular dynamics simulations. Mol Liq. 2021;339:116818. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116818.

36. Wetherall KM, Pickup DM, Newport RJ, Mountjoy G. The structure of calcium metaphosphate glass obtained from x-ray and neutron diffractionand reverse Monte Carlo modelling. Physics: Condensed Matter . 2008;21(3):035109. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/21/3/035109.

37. Jen JS, Kalinowski MR. An ESCA study of the bridging to non-bridging oxygen ratio in sodium silicate glass and the correlations to glass density and refractive index. Non Cryst Solids. 1980;38–39(PART 1):21–6. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90388-9.

38. Vollmayr K, Kob W, Binder K. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study. Phys Rev B. 1996;54(22):15808. https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.54.15808.