





هیدروکسی آپاتیت<sup>۱</sup> بر روی سطح خود پس از قرارگیری در محلول شبیه سازی شده بدن<sup>۲</sup>، توانایی برقراری پیوندی مستحکم با استخوان و بافت های زنده را دارند. علاوه بر این ویژگی منحصر به فرد مذکور، آن ها را به موادی ایده آل برای کاربردهای ارتوپدی، دندانپزشکی و ترمیم بافت های نرم تبدیل کرده است [۵-۷]. ذکر این نکته حائز اهمیت است که یکی از مهم ترین گروه های شیشه های زیست فعال، شیشه های زیست فعال پایه سیلیکاتی ( $\text{SiO}_2$ ) هستند که به دلیل خواص مکانیکی مناسب، نرخ انحلال قابل کنترل و توانایی بالا در تحریک پاسخ های زیستی، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند [۵-۱۰]. همچنین ترکیب شیمیایی شیشه های زیست فعال پایه سیلیکاتی، نقش کلیدی در تعیین خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و زیستی آن ها دارد و ترکیب مقادیر مختلفی از اکسیدهای مانند  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CaO}$  در ترکیب شیمیایی آن ها، بر میزان انحلال پذیری، تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت، استحکام مکانیکی و پاسخ سلولی تاثیر گذار است [۱۱-۱۲]. ضمن اینکه، افزایش میزان  $\text{SiO}_2$  در ترکیب شیمیایی شیشه زیست فعال، منجر به کاهش نرخ انحلال شبکه شیشه و افزایش پایداری شیمیایی<sup>۳</sup> می گردد. این در حالی است که افزایش میزان  $\text{CaO}$  در ترکیب شیمیایی آن ها، زیست فعالی شیشه ها را از طریق تشکیل سریع تر هیدروکسی آپاتیت بهبود می بخشد. بنابراین، انتخاب ترکیب شیمیایی بهینه شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی برای دستیابی به کنترل نرخ تخریب کنترل شده، استحکام مکانیکی و زیست فعالی آن ها، یکی از چالش های اصلی در توسعه شیشه های زیست فعال پایه سیلیکاتی است [۱۳-۱۵]. همچنین، روش دینامیک مولکولی<sup>۴</sup> به عنوان یک ابزار قدرتمند در مقیاس اتمی، امکان بررسی دقیق برهم کنش های اتمی، تشکیل پیوندها، طول پیوندها، زوایای بین پیوندها و پویایی شبکه<sup>۵</sup> را فراهم می سازد و شبیه سازی رفتار مواد زیستی در شرایط برون تنی در محلول شبیه سازی بدن و در شرایط درون تنی در محلول فیزیولوژی بدن، درک عمیق تری از رفتار ساختاری شیشه ها را به ارمغان می آورد [۱۶، ۱۷]. ضمن اینکه، در بررسی شیشه های زیست فعال، اکسیژن های پل زن نشان دهنده اکسیژن هایی با دو پیوند اتمی و اتصال دهنده سایر یون ها به یکدیگر بوده و اکسیژن های غیر پل زن، یک پیوند با اتم های سیلیسیم را دارند. علاوه بر این در شیشه های زیست فعال پایه سیلیکاتی، افزایش نسبت اکسیژن های پل زن به اکسیژن های غیر پل زن، منجر به افزایش اتصال شبکه شده و نرخ تخریب را در این مواد کاهش می دهند [۱۸]. همچنین، مطالعات اخیر دینامیک مولکولی به درک بهتر شیشه های زیست فعال کمک کرده و نقش کلیدی یون های مختلف موثر در تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت را در آن بررسی می کند [۱۹-۲۰]. هدف از این مطالعه، مقایسه تأثیر ترکیب شیمیایی بر ساختار کوتاه برد و میان برد، پایداری ساختاری و رفتار دینامیکی شیشه های زیست فعال پایه سیلیکاتی با ترکیب شیمیایی  $50\text{SiO}_2-50\text{CaO}$  و  $60\text{SiO}_2-40\text{CaO}$  سنتز شده به روش ذوبی-آب دهی<sup>۶</sup> می باشد. همچنین، یافته های این مطالعه می تواند با استفاده از شبیه سازی شیشه های زیست فعال به کمک دینامیک مولکولی، به درک بهتر رابطه میان ترکیب شیمیایی و رفتار زیستی شیشه های زیست فعال کمک کرده و راه را برای طراحی مواد زیستی پیشرفته با عملکرد بهینه در محیط های زیستی هموار سازد.

## ۲- روش های انجام تحقیق

### ۲-۱- میدان نیرو<sup>۷</sup> مورد استفاده در شبیه سازی

در این پژوهش، برای شبیه سازی دینامیک مولکولی دو ترکیب  $50\text{SiO}_2-50\text{CaO}$  و  $60\text{SiO}_2-40\text{CaO}$  از میدان نیروی ترکیبی لنارد-جونز کوتاه برد<sup>۸</sup> و میدان نیروی بلند برد کولن<sup>۹</sup> استفاده شد که رابطه (۱) این میدان نیروی ترکیبی ارائه شده است.

$$V(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

<sup>۱</sup> Hydroxyapatite (HA)

<sup>۲</sup> Simulated body fluid (SBF)

<sup>۳</sup> Chemical stability

<sup>۴</sup> Molecular Dynamics

<sup>۵</sup> Network dynamics

<sup>۶</sup> Melting-quenching method

<sup>۷</sup> Force field

<sup>۸</sup> Short-range lennard-jones

<sup>۹</sup> Long-range coulomb

در این رابطه، جمله اول برابر با میدان نیروی کولن و جمله دوم برابر با میدان نیروی لنارد-جونز می‌باشد. مقادیر  $\epsilon_0$ ،  $e$ ،  $Z_i$  و  $Z_j$  به ترتیب برابر با بار الکتریکی<sup>۱</sup> و ثابت گذردهی در خلأ<sup>۲</sup>، بار الکتریکی جز  $i$  و بار الکتریکی جز  $j$  می‌باشند. همچنین مقدار  $\epsilon_{ij}$  و  $\sigma_{ij}$  ضرایب میدان نیروی لنارد-جونز و  $r_{ij}$  فاصله بین دو ذره  $i$  و  $j$  است. مقادیر ضرایب میدان نیروی ترکیبی ذکر شده در جدول (۱) قابل مشاهده است.

جدول ۱: مقدار ضرایب میدان نیروی ترکیبی

| پیوند بین اتمی                      | لنارد-جونز                |                          |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                                     | $\epsilon_{ij}/\text{eV}$ | $\sigma_{ij}/\text{\AA}$ |
| $^{-1/2}\text{-O}^{+2/4}\text{Si}$  | ۱/۱۶۶۹۲                   | ۱/۴۹۸۸                   |
| $^{-1/2}\text{-O}^{+1/2}\text{Ca}$  | ۰/۰۸۴۰۴                   | ۲/۴۲۰۳                   |
| $^{-1/2}\text{-O}^{-1/2}\text{O}$   | ۰/۰۱۴۰۷                   | ۳/۲۵۲۸                   |
| $^{+1/2}\text{-Ca}^{+1/2}\text{Ca}$ | ۰/۰۰۰۱۱                   | ۴/۱۹۷۸                   |
| $^{+2/4}\text{Si}^{+2/4}\text{Si}$  | .                         | .                        |
| $^{+1/2}\text{-Ca}^{+2/4}\text{Si}$ | .                         | .                        |

## ۲-۲- روش شبیه‌سازی

برای تهیه ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال شبیه‌سازی شده  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  و  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  از روش ذوبی-آب‌دهی استفاده شد. در این روش، مواد اولیه سنتز شیشه زیست‌فعال در داخل کوره ذوب‌شده و سپس به سرعت سرد می‌شود تا ساختار شیشه‌ای و بی‌شکل حاصل شود. به این منظور ابتدا اتم‌های  $\text{Si}$ ،  $\text{O}$  و  $\text{Ca}$  در جعبه شبیه‌سازی<sup>۳</sup> قرار داده شد. تعداد هر نوع اتم مطابق با ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال تعیین شد تا ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال به درستی شبیه‌سازی شود که مقادیر و نام شیشه‌ها در جدول (۲) آمده است. پس از آماده‌سازی جعبه شبیه‌سازی، برای محاسبه برهم‌کنش‌های کولنی، از روش ذره-ذره-مش<sup>۴</sup> با خطای نسبی  $10^{-6}$  و نیز برای اعمال نتایج شبیه‌سازی به ابعاد بزرگ و حذف اثرات سطحی، از شرایط مرزی متناوب<sup>۵</sup> استفاده شد و همچنین گام زمانی<sup>۶</sup>  $1\text{ fs}$  برای انجام انتگرال‌گیری عددی استفاده گردید. ضمن اینکه برای کاهش زمان محاسبات نیروهای بین اتمی از شعاع قطع<sup>۷</sup>  $10\text{ \AA}$  استفاده شد. برای انجام شبیه‌سازی فرآیند ذوبی-آب‌دهی به منظور دستیابی به ساختار شیشه زیست‌فعال، جعبه شبیه‌سازی ابتدا بایستی در دمای  $300\text{ K}$  به تعادل برسد، سپس جعبه شبیه‌سازی در دمای بالا قرار بگیرد تا اتم‌ها در فاز مذاب قرار بگیرند و همچنین تحرکات اتم‌ها سبب حذف اثرات توزیع مصنوعی اتم‌ها شود. در نهایت جعبه شبیه‌سازی تا دمای  $300\text{ K}$  سرد شد تا ساختار شیشه‌ای حاصل شود. به این منظور ابتدا به مدت  $5\text{ ps}$  در دمای  $300\text{ K}$  تحت هنگرد کانونی<sup>۸</sup> (ذرات، حجم و دما ثابت) قرار گرفت. سپس دمای جعبه شبیه‌سازی تا دمای  $5000\text{ K}$  حرارت داده شد تا ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال ذوب شود سپس به مدت  $150\text{ ps}$  در این دما قرار گرفت. همان‌طور که اشاره شد این کار به منظور حذف اثراتی که در نتیجه ایجاد ساختار به‌وسیله قرارگیری تصادفی اتم‌ها انجام شد تا ترکیب کاملاً در شرایط حقیقی قرار گیرد. سپس تا دمای  $3000\text{ K}$ ، جعبه شبیه‌سازی با سرعت  $1\text{ K/ps}$  سرد شد. از آنجایی که تا رسیدن به این وضعیت از هنگرد کانونی استفاده شده، حجم شیشه زیست‌فعال ثابت بوده، لذا برای دستیابی به حجم و چگالی تعادلی شیشه زیست‌فعال، از تحت هنگرد

<sup>1</sup> Electrical charge

<sup>2</sup> Vacuum permittivity

<sup>3</sup> Simulation

<sup>4</sup> Partial-Partial Partial-mesh (PPPM)

<sup>5</sup> Periodic boundary

<sup>6</sup> Time step

<sup>7</sup> Cutoff

<sup>8</sup> Canonical ensemble (NVT)



کانونی بزرگ<sup>۱</sup> (دما، فشار و ذرات ثابت) به مدت ۱۰۰ ps استفاده گردید تا ساختار شیشه به تعادل برسد. به عبارت دیگر، این هنگرد با اعمال فشار ۱ اتمسفر و دمای تعریف شده، سبب می شود که ساختار شبیه سازی شده، به حجم و حالت تعادلی خود برسد. سپس مجدد با سرعت ۱ K/ps تا دمای ۳۰۰ K سرد شده و پس از آن به مدت به ۱۰۰ ps در دو مرحله به ترتیب تحت هنگرد کانونی بزرگ (دما، فشار و ذرات ثابت) و هنگرد کانونی کوچک<sup>۲</sup> (ذرات، حجم و انرژی ثابت) قرار گرفت تا ساختار تعادلی حاصل شده و مشخصه یابی انجام شود.

جدول ۲: مقادیر ترکیب شیمیایی و نام شیشه های زیست فعال شبیه سازی شده

| ابعاد جعبه شبیه سازی | اتم Si | اتم O | اتم Ca | ترکیب شیمیایی شیشه زیست فعال | نام شیشه زیست فعال |
|----------------------|--------|-------|--------|------------------------------|--------------------|
| ۳۱/۵                 | ۲۸۰    | ۸۴۰   | ۲۸۰    | 50SiO <sub>2</sub> -50CaO    | 50-BAD             |
| ۳۱/۵                 | ۳۲۴    | ۸۶۴   | ۲۱۶    | 60SiO <sub>2</sub> -40CaO    | 60-BAD             |

## ۲-۳- روش مشخصه یابی

برای مشخصه یابی ساختار شیشه های زیست فعال شبیه سازی شده، از تابع توزیع پیوندی<sup>۳</sup> و زاویه ای<sup>۴</sup> برای مطالعه ساختار کوتاه برد، از انتگرال تابع توزیع پیوندی برای محاسبه عدد هم آرابی اتم ها بکار گرفته شد. تعداد اتم های اکسیژن پل زن<sup>۵</sup> و غیر پل زن و مقادیر Q<sup>n</sup> مورد محاسبه قرار گرفت تا ساختار میان برد مشخص شود سپس برای ساختار بلند برد، چگالی ترکیب شیمیایی شیشه های زیست فعال مورد اندازه گیری قرار گرفت. ضمن اینکه از روش میانگین مربع جابه جایی<sup>۶</sup> اتم ها در دماهای ۱۵۰۰ K و ۲۰۰۰ استفاده شد که پس از ترسیم نمودار میانگین مربع جابه جایی و معادله انیشتین<sup>۷</sup>، ضرایب خود نفوذی<sup>۸</sup> اتم ها تعیین شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ساختار کوتاه برد

در این پژوهش، برای بررسی ساختار کوتاه برد شیشه، از تابع توزیع شعاعی و زاویه ای استفاده شد تا اندازه پیوندها و زاویه بین پیوندی محاسبه شود و سپس این مقادیر با نتایج سایر پژوهش ها مقایسه شد. شکل (۱ الف-ب)) شیشه زیست فعال را نشان می دهد که در این شکل، اتم های سبز، قرمز و زرد به ترتیب مربوط به اتم های کلسیم، اکسیژن و سیلیسیم می باشند. همچنین در شکل (۱ پ-ت))، تابع توزیع پیوندی برای پیوندهای Si-O، Ca-O و O-O برای ترکیب شیشه های زیست فعال شبیه سازی شده 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO نمایش داده شده است. مطابق این شکل، می توان نتیجه گرفت که میانگین اندازه پیوند Si-O برای هر دو ترکیب ۰/۱۰ ± ۰/۱۵ Å و برای پیوندهای Ca-O و O-O برای شیشه زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO به ترتیب برابر با ۰/۱۰ ± ۰/۳۸۵ Å و ۰/۱۰ ± ۰/۶۲۵ Å و برای شیشه زیست فعال 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به ترتیب برابر با ۰/۱۰ ± ۰/۳۷۵ Å و ۰/۱۰ ± ۰/۶۳۵ Å می باشد. ضمن اینکه در جدول (۳)، مقادیر اندازه پیوند را برای شیشه های زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO ارائه شده است. طبق نتایج حاصل، پیوندهای Si-O نسبت به پیوندهای Ca-O به دلیل نیروی الکترواستاتیک بالاتر وارده شده توسط پیوند Si-O، قوی تر و طول آن ها نیز کوتاه تر می باشد. به عبارت دیگر، اکسیژن به علت اینکه تحت نیروی جاذبه قوی تری از سوی Si قرار می گیرد، به این اتم نزدیک تر می شود و اتم Ca به علت دارا بودن الکترون های زیاد تر و شعاع اتمی بزرگ تر نسبت به اتم Si، نیروی دافعه بیش تری داشته که این امر منجر به قرارگیری اتم اکسیژن در فاصله بیش تری نسبت به اتم

<sup>1</sup> Isothermal-isobaric ensemble (NPT)

<sup>2</sup> Micro-canonical ensemble (NVE)

<sup>3</sup> Pair distribution function

<sup>4</sup> Angle distribution function

<sup>5</sup> Bridging oxygen

<sup>6</sup> Mean square displacement

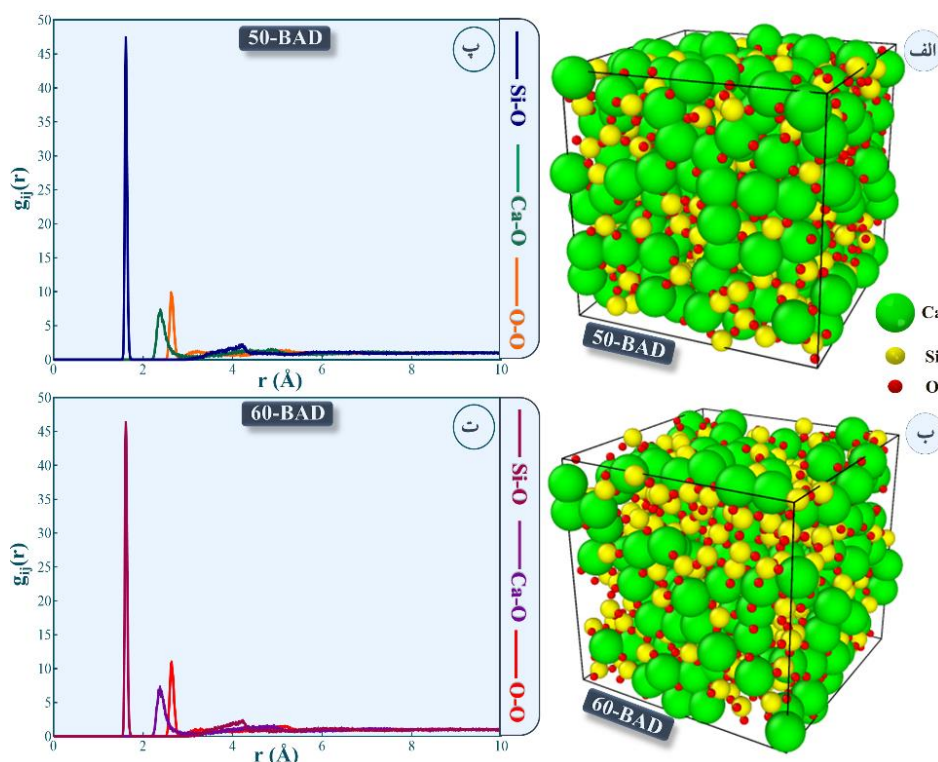
<sup>7</sup> Einstein equation

<sup>8</sup> Self-Diffusion coefficient

Si می‌شود. نتایج گزارش شده توسط پدون<sup>۱</sup> و همکاران نشان داد که اندازه پیوند Si-O و Ca-O به ترتیب برابر با ۱/۶۱ Å و ۲/۳۷ Å می‌باشد [۲۱]. همچنین نتایجی که ماللاواسی<sup>۲</sup> و همکاران گزارش کردند، نشان داد که با افزایش مقدار CaO در ترکیب شیمیایی شیشه زیست فعال دوجزئی SiO<sub>2</sub>-CaO، اندازه پیوند Ca-O افزایش می‌یابد. ضمن اینکه اندازه پیوند O-O در پژوهش جبراوی<sup>۳</sup> و همکاران، بین ۲/۶۲ Å تا ۲/۷ گزارش شد و همچنین اندازه پیوندهای Si-O و Ca-O در پژوهش جبراوی و همکاران با مقادیر این پژوهش مطابقت دارد [۲۲-۲۳].

جدول ۳: اندازه پیوند شیشه‌های زیست فعال

| نام شیشه زیست فعال | ترکیب شیمیایی شیشه زیست فعال | Si-O (Å) | Ca-O (Å) | O-O (Å) |
|--------------------|------------------------------|----------|----------|---------|
| 50-BAD             | 50SiO <sub>2</sub> -50CaO    | ۱/۶۱۵    | ۲/۳۸۵    | ۲/۶۲۵   |
| 60-BAD             | 60SiO <sub>2</sub> -40CaO    | ۱/۶۱۵    | ۲/۳۷۵    | ۲/۶۳۵   |



شکل ۱: ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال (الف) 50SiO<sub>2</sub>-50CaO، (ب) 60SiO<sub>2</sub>-40CaO، تابع توزیع پیوندی شیشه‌های زیست فعال (پ) 50SiO<sub>2</sub>-50CaO، (ت) 60SiO<sub>2</sub>-40CaO

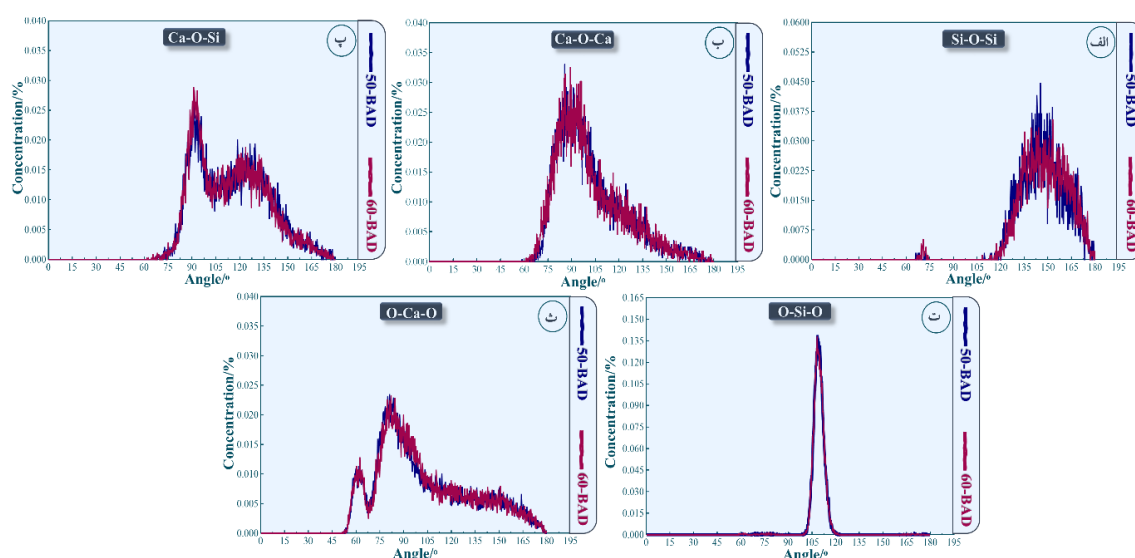
تابع توزیع زاویه‌ای در شکل (۲) قابل مشاهده است که طبق آن، اندازه زاویه O-Si-O (شکل ۲-ت) در ترکیب شیشه زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به ترتیب برابر با  $108.9 \pm 0.5$  و  $108.3 \pm 0.5$  درجه گزارش گردید. همچنین، اندازه زاویه O-Ca-O (شکل ۲-ث) از روی دو پیک در نمودار ترکیب شیشه زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO، برابر با میانگین زاویه ۶۰ و ۸۱ درجه اندازه‌گیری شد. ضمن اینکه، زوایای Si-O-Si و Ca-O-Ca و Si-O-Ca (شکل ۲-الف-پ) به علت ساختار نامنظم شیشه زیست فعال، فاقد نظم واضح می‌باشد اما میانگین زاویه Si-O-Si برای شیشه‌های زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به ترتیب برابر با  $147.4 \pm 0.3$  و  $147.8 \pm 0.3$  درجه تعیین شد. علاوه بر این زاویه در بازه بین ۱۱۵-۱۸۰ درجه، قابل مشاهده هستند. طبق نتایج مذکور، با افزایش میزان CaO در شیشه‌های زیست فعال شبیه‌سازی شده، مقدار زاویه Si-O-Si به

<sup>1</sup> Pedone

<sup>2</sup> Malavasi

<sup>3</sup> Jabraoui

دلیل وجود پیوندهای Ca-O، کمی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، اتم Ca به علت بلندتر بودن پیوند آن با O، نسبت به Si، اتم‌های O را به سمت Si انتقال می‌دهد و به دلیل عدم کوتاه شدن پیوندهای Si-O، اتم Si نسبت به اتم Si دیگر، زاویه بازتری دارد و اثر نیروی ناشی از جانشینی Ca با Si را خنثی می‌کند. میانگین اندازه زاویه Ca-O-Ca برای ترکیبات شیشه‌های زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به ترتیب برابر با  $102/3 \pm 0/3$  و  $101/53 \pm 0/3$  درجه می‌باشد و همچنین برای پیوند Si-O-Ca دو پیک برای شیشه زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO در زوایای حدودی ۹۳ و ۱۲۳ درجه و برای شیشه زیست فعال 60SiO<sub>2</sub>-40CaO در زوایای تقریبی ۹۱ و ۱۲۴ درجه مشاهده گردید. با توجه به نمودار می‌توان استناد کرد که با افزایش مقدار CaO تمایل به برقراری این نوع زاویه در مقدار حدودی ۹۰ درجه افزایش می‌یابد. ضمن اینکه نتایج در مطالعه مالوآسی مقادیر زاویه O-Si-O بین ۱۰۸ تا ۱۰۹ درجه گزارش شد و مقدار گزارش شده برای اندازه زاویه Si-O-Si نشان داده است که با افزایش میزان CaO در ترکیب شیشه زیست فعال دوجزئی SiO<sub>2</sub>-CaO، کاهش می‌یابد. با بررسی بیش تر گزارش آن‌ها، مقدار CaO از ۳۰-۱۰ درصد به ترتیب با کاهش اندازه زاویه Si-O-Si در ۱۴۸-۱۵۴ درجه مشاهده شد که نشان می‌دهد در صورت ادامه روند کاهشی، مقادیر این پژوهش از صحت کافی برخوردار است [۲۳]. همچنین در پژوهش دیگر توسط هو<sup>۱</sup> و همکاران، مقدار گزارش شده برای اندازه زاویه O-Ca-O برابر با ۹۰ و ۶۰ درجه است [۸].



شکل ۲: تابع توزیع زاویه‌ای ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO

### ۳-۲- ساختار میان برد

#### ۳-۲-۱- بررسی توزیع عدد هم‌آرایی اتم‌ها

عدد هم‌آرایی اتم‌های Ca نسبت به O و O نسبت به Si در فواصل شعاعی مختلف در شکل (۳) نمایش داده شده است. برای اتم‌های Ca شعاع قطع ۳/۰ Å و برای اتم‌های O شعاع قطع متناظر با اولین دره در تابع توزیع پیوندی Si-O که در شعاع ۱/۸ Å واقع است در نظر گرفته شد.

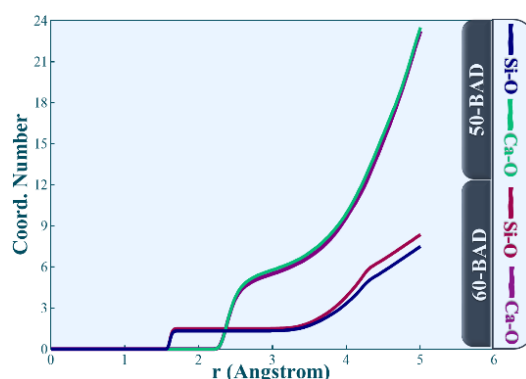
برای ترکیب شیشه زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO، میانگین عدد هم‌آرایی برای اتم Ca نسبت به اتم O برابر با ۵/۷۹ و برای اتم O نسبت به اتم Si برابر با ۱/۳ و به همین ترتیب برای ترکیب شیشه زیست فعال 60SiO<sub>2</sub>-40CaO برای اتم Ca نسبت به اتم O و برای اتم O نسبت به اتم Si به ترتیب برابر با ۵/۵۲ و ۱/۵ تعیین شد. همچنین عدد هم‌آرایی اتم Si نسبت به O در شعاع قطع ۱/۸ Å برای هر دو ترکیب شیشه زیست فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO برابر با ۴ محاسبه شد که نشان می‌دهد که اتم‌های Si به همراه اتم‌های O شبکه‌های چهارگوش<sup>۲</sup> تشکیل می‌دهند. ضمن اینکه مقادیر عدد هم‌آرایی گزارش شده در پژوهش

<sup>۱</sup> Hou

<sup>۲</sup> Tetrahedral



مالاواسی و همکاران، برای عدد هم‌آرایی اتم Si نسبت به O را برابر با ۴ تعیین شد. علاوه بر این، برای میانگین عدد هم‌آرایی اتم‌های Ca نسبت به اتم O و اتم‌های O نسبت به اتم Si نشان داده که با افزایش مقدار CaO، میانگین عدد هم‌آرایی Ca نسبت به اتم O افزایش و عدد هم‌آرایی O نسبت به اتم Si کاهش می‌یابد [۲۳]. جدول (۴) عدد هم‌آرایی را برای دو ترکیب شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO نمایش می‌دهد. طبق نتایج توزیع زاویه پیوندی و میانگین عدد هم‌آرایی، ساختار کوتاه‌برد تشکیل‌دهنده شبکه، به دلیل قرارگیری چهار اتم اکسیژن در گوشه‌های چهاروجهی و اتم Si در مرکز چهاروجهی، از نوع چهاروجهی SiO<sub>4</sub> می‌باشد و برای اتم Ca حاکی از ساختار شش‌وجهی برای این اتم می‌باشد که نتایج مذکور مطابقت خوبی با پژوهش‌های اخیر دارد [۲۴-۲۷].



شکل ۳: عدد هم‌آرایی اتم‌های Ca نسبت به O و O نسبت به Si در فواصل شعاعی مختلف در شیشه‌های زیست‌فعال 60SiO<sub>2</sub>-40CaO و 50SiO<sub>2</sub>-50CaO

جدول ۴: عدد هم‌آرایی اتم‌ها

| نام شیشه زیست‌فعال | ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال | Si-O | Ca-O | O-Si |
|--------------------|------------------------------|------|------|------|
| 50-BAD             | 50SiO <sub>2</sub> -50CaO    | ۴    | ۵/۷۹ | ۱/۳۳ |
| 60-BAD             | 60SiO <sub>2</sub> -40CaO    | ۴    | ۵/۵۲ | ۱/۵  |

### ۳-۲-۲- بررسی توزیع اکسیژن‌های پلزن و غیرپلزن

مطابق محاسبات انجام‌شده، توزیع اکسیژن‌های پلزن و غیرپلزن برای ترکیب شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO به‌ترتیب برابر با ۳۴ و ۶۶ درصد و برای ترکیب شیشه زیست‌فعال 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب برابر با ۵۱ و ۴۹ درصد می‌باشد که این مقادیر در شکل (۴ الف-پ) مشاهده می‌شود. طبق نتایج مذکور، با افزایش مقدار CaO در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال، پیوندهای Si-O-Si شکسته شده و با قرارگیری CaO در ترکیب، به پیوندهای Si-O-Ca-O-Si تبدیل می‌شوند. همچنین ضعیف‌تر بودن پیوندهای Ca-O نسبت به پیوند Si-O، منجر به ضعیف‌شدن ساختار شیشه زیست‌فعال می‌شود. ضمن اینکه شبکه سیلیکاتی شیشه زیست‌فعال با اضافه شدن CaO، انسجام خود را از دست می‌دهد و CaO سبب تضعیف بیش‌تر ساختار می‌شود. علاوه بر این، طبق شبکه سیلیکاتی نشان‌داده‌شده در شکل (۴)، حضور مقادیر بالاتر CaO در ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال، منجر به ایجاد شبکه با فضای خالی بیش‌تری نسبت به شیشه زیست‌فعال با مقدار کم‌تر CaO می‌گردد. براساس نتایج به دست آمده، ترکیب شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO به علت کم‌تر بودن اکسیژن پلزن، از پایداری کم‌تری برخوردار بوده و توانایی تخریب‌پذیری<sup>۱</sup> بیش‌تری را دارد. مطابق با گزارش حاصل از پژوهش جبرایی و همکاران، با افزایش مقدار CaO، مقدار اکسیژن‌های غیرپلزن افزایش می‌یابد که صحت نتایج حاصل از این پژوهش را تایید می‌کند [۲۲].

### ۳-۲-۳- بررسی توزیع Q<sup>n</sup> و تشکیل شبکه در ساختار

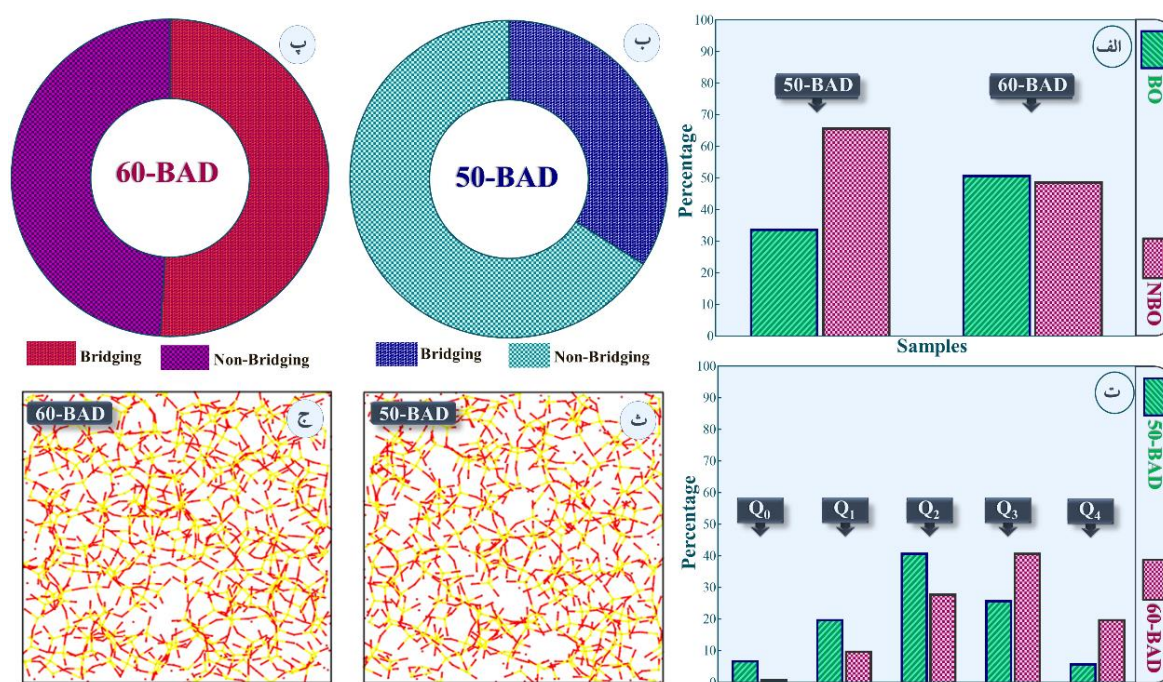
توزیع Q<sup>n</sup>ها به‌عنوان یکی از مشخصه‌های ساختاری مهم در شیشه‌های زیست‌فعال است که مقدار n برابر است با تعداد اتم اکسیژن

<sup>۱</sup> Degradation

پلزن که به اتم Si متصل می‌باشد. همچنین در شکل (۴-ت) توزیع  $Q^n$  در ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO ارائه شده است که طبق آن با افزایش مقدار CaO در ترکیب شیشه زیست‌فعال دو جزئی پایه سیلیکاتی<sup>۱</sup>، میزان توزیع  $Q^4$  و  $Q^3$  کاهش می‌یابد و منجر به افزایش میزان  $Q^2$ ،  $Q^1$  و  $Q^0$  نیز می‌گردد. ضمن اینکه در این پژوهش با افزایش ۱۰ درصد مولی مقدار CaO، کاهش ۱۴ و ۱۵ درصدی به ترتیب در توزیع  $Q^4$  و  $Q^3$  و افزایش ۱۳، ۱۰ و ۶ درصدی به ترتیب در توزیع  $Q^2$ ،  $Q^1$  و  $Q^0$  گزارش شد که این مقادیر در جدول (۵) نیز آورده شده است.

جدول ۵: درصد توزیع  $Q^n$  در شیشه زیست‌فعال

| نام شیشه زیست‌فعال | ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال | $Q^0$ | $Q^1$ | $Q^2$ | $Q^3$ | $Q^4$ |
|--------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50-BAD             | 50SiO <sub>2</sub> -50CaO    | ۷     | ۲۰    | ۴۱    | ۲۶    | ۶     |
| 60-BAD             | 60SiO <sub>2</sub> -40CaO    | ۱     | ۱۰    | ۲۸    | ۴۱    | ۲۰    |



شکل ۴: الف) توزیع اکسیژن‌های پلزن و غیرپلزن و ب) توزیع  $Q^n$  شیشه‌های زیست‌فعال، پ و ت) درصد اکسیژن‌های پلزن و غیرپلزن، ث و ج) شبکه Si-O در شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO

مطابق نتایج حاصل از پژوهش تیلوکا<sup>۲</sup>، با افزایش میزان توزیع  $Q^2$ ، زیست‌فعالی افزایش می‌یابد که با تعمیم پژوهش تیلوکا به نتایج این پژوهش، می‌توان برداشت کرد که ترکیب شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO، زیست‌فعالی بیشتری از خود نشان می‌دهد [۲۰]. ذکر این نکته حائز اهمیت است که زیست‌فعالی بالاتر شیشه زیست‌فعال با مقادیر بالاتری از  $Q^2$  به دلیل ماهیت زنجیری شکل بودن آن‌ها است که منجر به عبور یون‌های درمانی مانند Ca<sup>2+</sup> از میان زنجیره‌های سیلیکاتی می‌گردد. این در حالی است که ساختارهای  $Q^3$  و  $Q^4$ ، قادر به خروج راحت از ساختار نیستند. همچنین بیش‌تر بودن مقدار  $Q^0$  سبب رهایش سریع‌تر یون‌های Si<sup>4+</sup> می‌شود زیرا تمام اکسیژن‌های آن از نوع غیرپلزن بوده و در نتیجه به علت پیوند ضعیف Ca-O، به راحتی در محیط زیستی تخریب و رهایش می‌یابند که در شیشه زیست‌فعال 50-BAD، توزیع  $Q^0$  بیش‌تر بوده و تخریب‌پذیری و رهایش یون‌های Si<sup>4+</sup> نیز بیش‌تر می‌باشد. همچنین در شکل (۴-ث-ج) شبکه Si-O در شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO نمایش داده شده است.

<sup>1</sup> Binary silicate Bioactive glasses

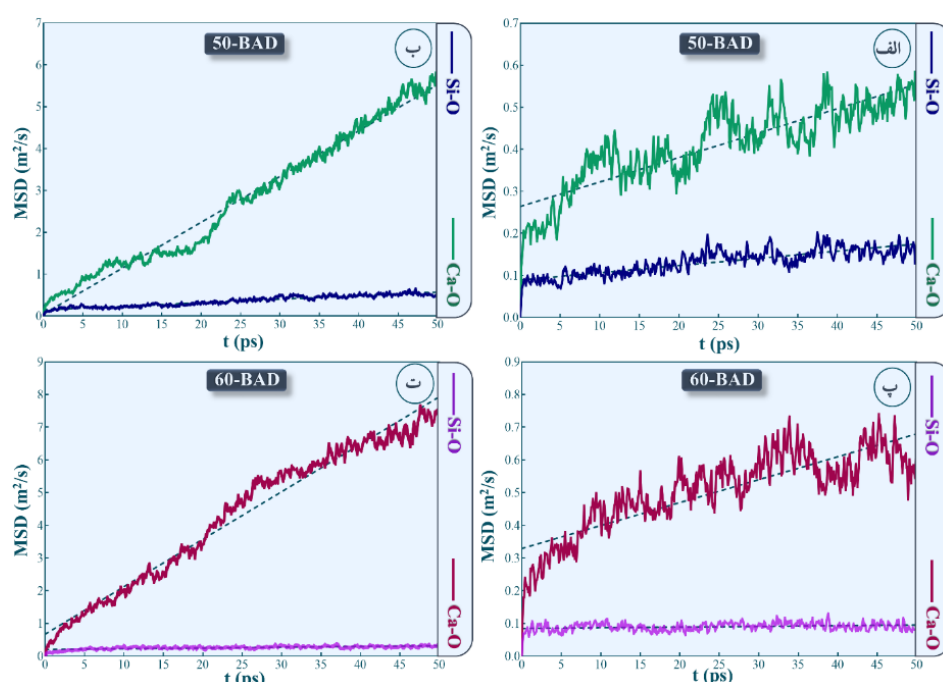
<sup>2</sup> Tilocca

## ۳-۳- ساختار بلندبرد

شیشه‌های زیست‌فعال فاقد نظم بلنددامنه هستند به همین دلیل تنها مشخصه برای ساختار بلندبرد شیشه‌های زیست‌فعال، چگالی آن‌ها می‌باشد. از این رو پس از انجام مراحل شبیه‌سازی، چگالی ترکیب شیشه زیست‌فعال  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  و  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  به ترتیب برابر با  $(\text{g}/\text{cm}^3)$   $2.01 \pm 0.06$  و  $2.47 \pm 0.01$  محاسبه گردید. طبق نتایج مذکور، افزایش میزان  $\text{CaO}$  در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال شبیه‌سازی‌شده، به دلیل جرم مولی بالاتر  $\text{CaO}$  نسبت به  $\text{SiO}_2$ ، منجر به افزایش چگالی شیشه می‌گردد.

## ۳-۴- تعیین ضرایب خودنفوذی

با استفاده از میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌های  $\text{Si}$  و  $\text{Ca}$ ، می‌توان ضرایب خود نفوذی این اتم‌ها را به وسیله معادله انیشتین محاسبه کرد. شکل (۵) میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌های  $\text{Si}$  و  $\text{Ca}$  را برای ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  و  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  در دماهای  $1500\text{ K}$  و  $2000\text{ K}$  را نشان می‌دهد.



شکل ۵: میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌های  $\text{Si}$  و  $\text{Ca}$  برای ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  در دمای  $1500\text{ K}$  (الف) و  $2000\text{ K}$  (ب)، برای ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  در دمای  $1500\text{ K}$  (ت) و  $2000\text{ K}$  (پ)

مطابق معادله انیشتین، با استفاده از شیب نمودارهای میانگین مربع جابه‌جایی بر حسب زمان، می‌توان ضرایب نفوذ را محاسبه کرد و این نتایج در جدول (۶) قابل مشاهده است.

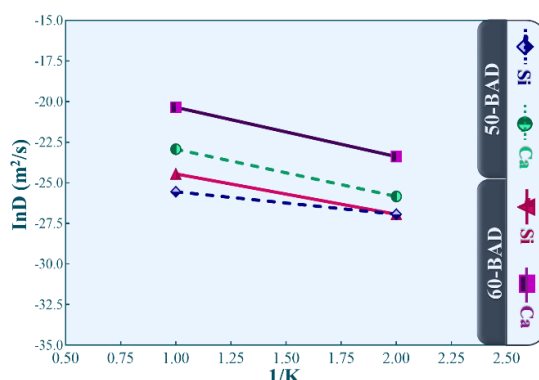
جدول ۶: ضرایب خودنفوذی اتم‌ها در شیشه زیست‌فعال

| دما (K)                              | $D_{\text{Si}} (\text{m}^2/\text{s})$ |                       | $D_{\text{Ca}} (\text{m}^2/\text{s})$ |                         |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------|
|                                      | ۱۵۰۰                                  | ۲۰۰۰                  | ۱۵۰۰                                  | ۲۰۰۰                    |
| $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$ | $4 \times 10^{-14}$                   | $1/6 \times 10^{-13}$ | $1/2 \times 10^{-13}$                 | $2/2 \times 10^{-12}$   |
| $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$ | $4 \times 10^{-14}$                   | $4/8 \times 10^{-13}$ | $1/4 \times 10^{-12}$                 | $2/9.2 \times 10^{-11}$ |

همچنین لگاریتم طبیعی ضرایب خودنفوذی بر حسب معکوس زمان در شکل (۶) نمایش داده شده است. مطابق نتایج به دست آمده، ضرایب خودنفوذی اتم‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد. همچنین طبق نتایج، ضرایب خودنفوذی اتم  $\text{Ca}$  نسبت به  $\text{Si}$  بیش‌تر



است و سریع‌تر در ساختار نفوذ می‌کند. علت نفوذ راحت‌تر و سریع‌تر اتم‌های Ca را می‌توان به ضعیف‌بودن پیوندهای Ca-O مرتبط کرد زیرا که سبب می‌شود در دمای یکسان، نسبت به اتم Si راحت‌تر نوسان داشته باشد و در ساختار نفوذ داشته باشد. ضمن اینکه با کاهش مقدار CaO در ترکیب شیمیایی، ضریب خودنفوذی به ترتیب در دمای K ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ مقدار ۱۱/۶ و ۱۳/۱۹ برابر افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که به‌علت کاهش اتم‌های Ca در اطراف اتم‌های هم نوع خود، فضای بازتری برای نفوذ اتم‌های Ca مهیا شده در نتیجه نفوذ آن‌ها تسهیل می‌گردد. همچنین این نتایج نشان می‌دهد که شیشه زیست‌فعال 50-BAD به‌علت وجود ساختارهای  $Q^0$ ،  $Q^1$  و  $Q^2$  بالاتر نسبت به شیشه زیست‌فعال 60-BAD، دارای شبکه سیلیکاتی ضعیف‌تر بوده و در نتیجه اتم‌های Si با سهولت بیش‌تری در ساختار نفوذ می‌کنند.



شکل ۶: لگاریتم طبیعی ضرایب خودنفوذی شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به مطالعه خواص ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته شد. همچنین به این منظور ساختار کوتاه‌برد، میان‌برد و بلندبرد و ضرایب خودنفوذی مطالعه گردید. از این‌رو، برای مطالعه ساختار کوتاه‌برد، اندازه پیوندهای بین اتمی و زاویه بین این پیوندها مورد بررسی قرار گرفت که اندازه پیوندهای Si-O، Ca-O و O-O برای شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO به‌ترتیب برابر با  $1.615 \pm 0.010$  Å،  $2.385 \pm 0.010$  Å و  $2.625 \pm 0.010$  Å و برای شیشه زیست‌فعال 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب  $1.615 \pm 0.010$  Å،  $2.375 \pm 0.010$  Å و  $2.635 \pm 0.010$  Å گزارش شد. ضمن اینکه، نتایج به دست آمده حاکی از آن است که اندازه پیوند Si-O به ترکیب شیشه زیست‌فعال وابسته نیست اما اندازه پیوند Ca-O به ترکیب شیشه زیست‌فعال وابسته بوده و با افزایش میزان CaO در ترکیب، اندازه پیوند افزایش می‌یابد. علاوه بر این، اندازه زاویه O-Si-O برای شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب برابر با  $108.9 \pm 0.5$  و  $108.3 \pm 0.5$  درجه و برای اندازه زاویه O-Ca-O نیز برای هر دو ترکیب برابر با  $81$  و  $60$  درجه محاسبه گردید. همچنین مقادیر اندازه زاویه میانگین Si-O-Si برای شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب برابر با  $147.4 \pm 0.3$  و  $147.8 \pm 0.3$  درجه اندازه‌گیری شد.

برای مطالعه ساختار میان‌برد، به محاسبه عدد هم‌آرایی اتم‌ها نسبت به اتم O، توزیع اکسیژن‌های پل‌زن و غیرپل‌زن و  $Q^n$ ها در ساختار شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO پرداخته شد که مطابق با نتایج به دست آمده عدد هم‌آرایی اتم Si نسبت به اتم O در هر دو ترکیب شیشه زیست‌فعال برابر با ۴ بود که نشان‌دهنده ساختارهای چهارگوش در شبکه است. همچنین میانگین عدد هم‌آرایی اتم Ca نسبت به اتم O در ترکیب شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب برابر با  $5.79$  و  $5.52$  و برای اتم O نسبت به اتم Si به همین صورت برای شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب برابر با  $1.33$  و  $1.5$  گزارش شد. ضمن اینکه طبق نتایج، توزیع اکسیژن‌های پل‌زن و غیرپل‌زن در ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO و 60SiO<sub>2</sub>-40CaO به‌ترتیب  $34$  و  $51$  درصد برای اکسیژن پل‌زن محاسبه شد. علاوه بر این توزیع  $Q^n$  در ترکیب شیشه زیست‌فعال 50SiO<sub>2</sub>-50CaO به ترتیب برای  $Q^0$  تا  $Q^4$  برابر با ۷، ۲۰، ۴۱، ۲۶ و ۶ درصد و برای ترکیب شیشه

زیست‌فعال  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  به همین صورت برابر با ۱، ۱۰، ۲۸، ۴۱ و ۲۰ درصد اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده این است که شیشه زیست‌فعال  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  به علت کمبود اکسیژن پل‌زن در ساختار خود و داشتن توزیع بیش‌تر  $Q^2$ ،  $Q^1$  و  $Q^0$ ، تخریب‌پذیری بیش‌تری از خود نشان می‌دهد.

برای مطالعه ساختار بلندبرد به‌علت ساختار نامنظم شیشه‌های زیست‌فعال، تنها به چگالی آن‌ها پرداخته شد که برای شیشه‌های زیست‌فعال  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  و  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  در دمای ۳۰۰ K به‌ترتیب برابر با  $2/01 \pm 61/0$  و  $47/2 \pm 0/1$   $\text{g/cm}^3$  گزارش گردید. بنابراین طبق نتایج حاصل از این پژوهش، ضریب خودنفوذی اتم Ca در شیشه زیست‌فعال  $60\text{SiO}_2\text{-}40\text{CaO}$  بیش‌تر از شیشه زیست‌فعال  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  است که این امر منجر به توانایی بالاتر شیشه مذکور در رهایش یون Ca و به تبع آن افزایش نرخ تشکیل هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح شیشه می‌گردد.

## مراجع

- [۱]. دبیر مارال، مارقوسیان واهاک. بررسی شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌های بایواکتیو در دندانپزشکی. فصلنامه سرامیک ایران. ۱۳۸۴، ۱ (۴): ۲۷-۳۶.
- [2]. Z. Ren, S. Tang, J. Wang, S. Lv, K. Zheng, Y. Xu, K. Li, "Bioactive Glasses: Advancing Skin Tissue Repair through Multifunctional Mechanisms and Innovations.", J. Biomaterials Research., 2025, 22 0134.
- [3]. LL. Hench, "The story of Bioglass®.", J. materials science: materials in medicine., 2006, 17 967-78.
- [4]. C. Li, C. Wang, AR. Boccaccini, K. Zheng, "Sol-gel processing and characterization of binary  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  and ternary  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  mesoporous phosphate bioactive glasses.", J. Non-Crystalline Solids: X., 2023, 17 100159.
- [5]. V. Miguez-Pacheco, LL. Hench, AR. Boccaccini, "Bioactive glasses beyond bone and teeth: Emerging applications in contact with soft tissues". J. Acta biomaterialia, 2015, 13 1-5.
- [6]. J. Liang, X. Lu, X. Zheng, YR. Li, X. Geng, K. Sun, H. Cai, Q. Jia, HB. Jiang, K. Liu, "Modification of titanium orthopedic implants with bioactive glass: A systematic review of in vivo and in vitro studies". J. Frontiers in bioengineering and biotechnology, 2023, 11 1269223.
- [7]. VM. Schatkoski, TL. do Amaral Montanheiro, BR. de Menezes, RM. Pereira, KF. Rodrigues, RG. Ribas, DM. da Silva DM, GP. Thim, "Current advances concerning the most cited metal ions doped bioceramics and silicate-based bioactive glasses for bone tissue engineering". J. Ceramics International, 2021, 47 [3] 2999-3012.
- [8]. D. Hou, T. Zhao, Z. Jin, H. Ma, Z. Li, "Molecular simulation of calcium silicate composites: Structure, dynamics, and mechanical properties". J. American Ceramic Society, 2015, 98 [3] 758-69.
- [9]. H. Doweidar, "Density-structure correlations in silicate glasses". J. non-crystalline solids, 1999, 249 [2-3] 194-200.
- [10]. N. Van Hong, "Structure and Density Heterogeneities of Silica Glass: Insight from Datamining Techniques". J. Silicon, 2024, 16 [17] 6135-42.
- [11]. F. Baino, E. Fiume, M. Miola, E. Verné, "Bioactive sol-gel glasses: processing, properties, and applications". Int. J. Applied Ceramic Technology, 2018, 15 [4] 841-60.
- [12]. E. Fiume, J. Barberi, E. Verné, F. Baino, "Bioactive glasses: from parent 45S5 composition to scaffold-assisted tissue-healing therapies". J. functional biomaterials, 2018, 9 [1] 24.
- [13]. NV. Hong, NV. Huong, MT. Lan, "Glassy network structure of  $\text{CaO-SiO}_2$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems". J. Bulletin of Materials Science, 2022, 45 [3] 1-8.
- [14]. A. Martinez, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, "Bioactivity of a  $\text{CaO-SiO}_2$  binary glasses system". J. Chemistry of Materials., 2000, 12 [10] 3080-3088.
- [15]. PI. Haris, P. Saravanapavan, JR. Jones, S. Verrier, R. Beilby, VJ. Shirliff, LL. Hench, JM. Polak, "Binary  $\text{CaO-SiO}_2$  gel-glasses for biomedical applications". J. Bio-Medical Materials and Engineering., 2004, 14 [4] 467-486.
- [16]. SA. Hollingsworth, RO. Dror, "Molecular dynamics simulation for all". J. Neuron., 2018, 99 [6] 1129-1143.
- [17]. HA. Filipe, LM. Loura, "Molecular dynamics simulations: advances and applications". J. Molecules., 2022, 27 [7] 2105.
- [18]. AN. Cormack, J. Du, "Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses". J. non-crystalline solids., 2001, 293-295 [1] 283-289.
- [19]. MW. Terban, SJ. Billinge, "Structural analysis of molecular materials using the pair distribution function". J. Chemical Reviews., 2021, 122 [1] 1208-1272.
- [20]. A. Tilocca, "Structural models of bioactive glasses from molecular dynamics simulations". J. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences., 2009, 465 [2104] 1003-1027.
- [21]. A. Pedone, V. Cannillo, MC. Menziani MC, "Toward the understanding of crystallization, mechanical properties and reactivity of multicomponent bioactive glasses". J. Acta Materialia., 2021, 213 116977.
- [22]. H. Jabraoui, M. Malki, A. Hasnaoui, M. Badawi, S. Ouaskit, S. Lebègue, Y. Vailly Y, "Thermodynamic and structural properties of binary calcium silicate glasses: insights from molecular dynamics". J. Physical Chemistry Chemical Physics., 2017, 19 [29] 19083-93.
- [23]. G. Malavasi, L. Menabue, MC. Menziani, A. Pedone, AJ. Salinas, M. Vallet-Regí, "New insights into the



- bioactivity of  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  and  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  sol-gel glasses by molecular dynamics simulations". J. sol-gel science and technology., 2013, 67 [1] 208-219.
- [24]. J. Du and A. N. Cormack, "Atomistic Simulations of Glasses: Fundamentals and Applications", J. Atomistic Computer Simulations of Inorganic glasses: Methodologies and Applications., 2019, 10 [4] 1-530.
- [25]. H. Liu et al., "Challenges and opportunities in atomistic simulations of glasses: a review", J. Comptes Rendus - Geoscience, 2022, 354 [S1] 1-43.
- [26]. A. Atila, Y. Ouldhnini, S. Ouaskit, and A. Hasnaoui, "Atomistic insights into the mixed-alkali effect in phosphosilicate glasses", J. Phys Rev B, 2022, 105 [13] 134101.
- [27]. A. Pedone, "Properties calculations of silica-based glasses by atomistic simulations techniques: A review", J. Physical Chemistry C, 2009, 113 [49] 20773-20784.



# Effect of CaO on Simulated Silicate Base Bioactive Glass: An Investigation of Structural Characterization, $Q^n$ Distribution and Biodegradability Using Computational Chemistry Method

Amirhossein Moghanian

Associate Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

\* moghanian@eng.ikiu.ac.ir

**Abstract:** Bioactive glasses (BGs) have been considered as one of the important materials in medical and tissue engineering (TE) applications. Understanding the structure of BGs is very important factor for predicting their properties, hence molecular dynamics (MD) simulation is a suitable method to investigate the properties of BGs along with experimental investigations. Therefore, in this study, the short-range, medium-range and long-range structures of 50SiO<sub>2</sub>-50CaO and 60SiO<sub>2</sub>-40CaO bioactive glasses were studied using MD simulation, and the self-diffusion coefficients were also calculate using the mean square displacement (MSD) of atoms. To study the short-range structure, the bond length of Si-O, Ca-O and O-O bonds of 50SiO<sub>2</sub>-50CaO BG were investigated and reported  $1.615 \pm 0.010$ ,  $2.385 \pm 0.010$  and  $2.625 \pm 0.010$ , respectively. Meanwhile,  $1.615 \pm 0.010$ ,  $2.375 \pm 0.010$  and  $2.635 \pm 0.010$  were reported for 60SiO<sub>2</sub>-40CaO BG, respectively. To study the medium-range structure, the coordination number (CN) of atoms, the distribution of bridging and non-bridging oxygens (NBO), and the distribution of  $Q^n$  were studied and their relationship with bioactivity was investigated. Additionally, the density of BGs was investigated and  $2.47 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup> and  $2.61 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup> were reported for 50SiO<sub>2</sub>-50CaO and 60SiO<sub>2</sub>-40CaO, respectively. Moreover, the self-diffusion coefficients (SDCs) of atoms were investigated at 1500 and 2000 °K temperatures and results indicated that SDC of atoms increase with increasing the temperature. The results for the short-range structure were validated using the previous reports, and the bioactivity of 50SiO<sub>2</sub>-50CaO and 60SiO<sub>2</sub>-40CaO were compared with each other. It was found that 50SiO<sub>2</sub>-50CaO BG is more degradable and 60SiO<sub>2</sub>-40CaO had more hydroxyapatite (HA) formation capability. Eventually, considering the aforementioned properties, these two BGs can be used in TE applications.

**Keywords:** Bioactive glasses (BGs), Molecular dynamics (MD) simulation, Bridging (BO) and non-bridging oxygens (NBO), Bond length and angle, Distribution of  $Q^n$ , Self-diffusion coefficients (SDCs).