

論文 C-S-H バルクの Ca/Si 比の変化と乾燥に伴う層間距離変化の分子動力学的解析

梅木 翔太^{*1}・佐伯 直彦^{*1}・丸山 一平^{*2*3*4}

要旨：本検討では、異なる Ca/Si 比 (1.3, 1.7) および層間の水分子の数を調整することによって異なる乾燥状態の C-S-H バルク構造を作成し、分子動力学シミュレーションを行った。得られたトラジェクトリデータから構造解析を行い、層間距離の変化を層間の Ca イオンの挙動から分析した。層間の Ca イオンと周りの O 原子との結合状態を調べるため、3Å をカットオフ距離として算出した配位数から分析した結果、Ca/Si 比が大きい程、層間の Ca イオン周りに OH⁻が多くなり Ca イオンの動きが制限されるため、乾燥による層間距離の減少が抑制されることが明らかとなった。

キーワード：C-S-H, 分子動力学, 層間距離, Ca/Si 比, 乾燥, 乾燥収縮

1. はじめに

近年、環境負荷低減の観点からコンクリート構造物の長寿命化が必要視されている。コンクリート構造物の寿命低減の原因として、乾燥によるひび割れがある。ひび割れは外部環境からの二酸化炭素や水分、塩化物イオンのコンクリート内部への侵入を許し、耐久性を低下させる。乾燥によるひび割れはセメント硬化体の乾燥収縮による部材や骨材の拘束によって生じる応力がセメント硬化体の引張強度を超えることで引き起こされており、最近の研究では、ひび割れによって建物の剛性が大きく変化するなど、部材レベルでの物性の変化も生じさせていることが確認された¹⁾。そのためセメント硬化体の乾燥収縮を予測することは、コンクリート構造物の長期間におけるマネジメントや安全評価において重要である。

セメント硬化体の乾燥収縮は、処女乾燥時と再吸湿時で収縮等温線にヒステリシスが存在し²⁾、乾燥によって不可逆的な構造変化をしていることを意味する。この不可逆的な性質・構造変化は、セメント硬化体の体積の 50% 以上を占めるコロイド的性質を持つ非晶質である珪酸カルシウム水和物（以下 C-S-H）に起因する³⁾。

C-S-H は、TEM 画像分析^{4,5)}などから層状の構造を持つことが明らかになっている。また、長さ $3n-1$ (n は Si の数) の鎖状珪酸塩(Si chain)の三重鎖(dreierketten)構造を持つこと⁶⁾や C-S-H 中の Ca イオンの不規則な対称性が観測されたこと⁷⁾から、原子配置は欠陥のあるナノ結晶のトバモライトで表現できると考えられており⁷⁾、C-S-H の層構造は鎖状珪酸塩四面体に挟まれた酸化カルシウムによって形成され、層間に水分子と Ca イオン、OH⁻が存在するとされている。

乾燥によって C-S-H の層間距離は減少する^{8,9)}。この原因は、相対湿度の低下が層間の水分子を減少させてい

ることで間違いないが、層間距離がどういうメカニズムで決定するのかは分かっていない。そもそも C-S-H は、水和や SCMs の導入によって C-S-H の化学組成と共に Ca/Si 比は変化し、層間距離を変化させる^{9,10)}。Ca/Si 比の増加は、Si chain の平均長さ (mean chain length 以下 MCL) の減少、層間の Ca イオンの導入によって説明できるものの、この Ca/Si 比の変化による原子論的な C-S-H 中の原子配置さえ、コンセンサスは今のところ存在しない。

最近、14Å トバモライト結晶構造に欠陥を導入する“brick model”¹¹⁾の方法を用いて、Duque-Redondo ら¹²⁾が収集した C-S-H の実験的な特性 (Ca/Si, 2H/Si, MCL, Si-OH/Si, Ca-OH/Ca) に一致するように C-S-H バルク構造を自動生成するツール“pyCSH”が Casar ら¹³⁾によって開発された。Casar ら¹³⁾は、Ca/Si 比 1.3 以上の異なる Ca/Si 比ごとに 100 個の構造を生成して構造解析を行ったところ、Ca/Si 比の増加によって層間距離が増加していることを確認し、Ca²⁺/Si 二量体比 (Ca²⁺は層間の Ca イオン) と層間距離との線形関係から、層間の Ca イオンが層間距離を大きくした原因であることを示している。しかし、この傾向は Segawa ら⁹⁾がフライアッシュを添加することで Ca/Si 比を調整したセメント硬化体で確認した傾向とは、完全に逆であり、実験において Ca/Si 比の増加によって層間距離が増加傾向を示した例は今のところ存在しない¹⁴⁾。

すなわち、層間での Ca イオンの役割は重要なことが示唆されるが、NMR 緩和時間測定などでの Ca の挙動データ取得は、カルシウムの結合状態の多様性や感度の低さから難しく、分子動力学シミュレーションは、その課題を解決する一つの方法である。

よって本検討では、pyCSH¹³⁾を用いて異なる Ca/Si 比

*1 東京大学 工学系研究科 建築学専攻 (学生会員)

*2 東京大学 工学系研究科 建築学専攻教授 博士(工学) (正会員)

*3 名古屋大学 環境学研究科 環境土木・建築学科教授 博士(工学) (正会員)

*4 東北大学 グリーン未来創造機構グリーンクロステック研究センター客員教授 博士(工学) (正会員)

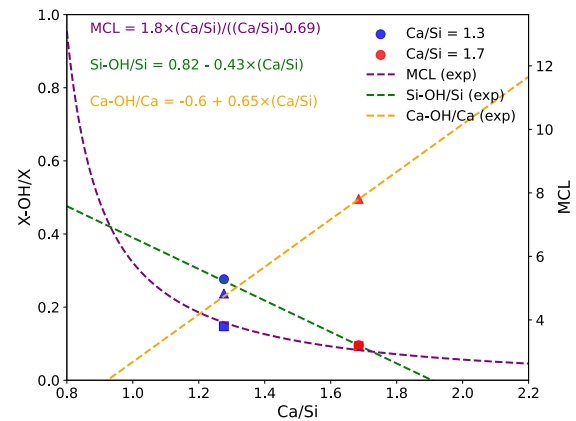
(Ca/Si = 1.3, 1.7) で C-S-H バルク構造を生成し、乾燥を再現するために Nw/Si 比 (Nw は層間の水分子数, Nw/Si = 1.00, 0.75, 0.50, 0.25) を調整して分子動力学シミュレーションを行い、層間の Ca イオンの挙動について結合状態の観点から考察を行う。

2. 方法

2.1 C-S-H バルク構造の生成

(1) pyCSH による C-S-H バルク構造の生成

分子動力学シミュレーションに使用する C-S-H バルクモデルの作成は、オープンソースである pyCSH¹³⁾を用いた。まず、Ca/Si 比が 1.3 と 1.7 の 2 種類の C-S-H バルク構造をそれぞれ 100 構造ずつ作成した。4*4*1 の brick で構成されたモノレイヤーとし、Nw/Si 比は 1.0 とした。次に、Duque-Redondo ら¹²⁾の実験データからフィッティングした MCL, Si-OH/Si, Ca-OH/Ca の近似曲線上の値と、作成された 100 構造におけるそれぞれの対応する値との相対誤差を用いて順位付けし、最も誤差が小さい構造を選択した。選択した構造の MCL, Si-OH/Si, Ca-OH/Ca を図—1 に、各構造における各原子タイプの原子数を表—1 に、ovito¹⁵⁾を用いて可視化した原子配置を図—2 に示す。ここで、原子タイプはそれぞれ、Ca (Ca layer 中の Ca), Cw (Interlayer 中の Ca), Cab (bridging site の Ca), Si, Ocore (Si と結合している O のコア), Oshell (Si と結合している O のシェル), Ow (水分子の O), Hw (水分子の H), Ooh (Si-OH の O), Hoh (Si-OH の H), Ohw (Interlayer 中の OH の O), How (Interlayer 中の OH の H) の 12 種類である。Ocore と Oshell は、初期構造において座標が同じ位置にある。ただし、Ca/Si = 1.3 については、相対誤差順位 1 位と 2 位の構造がシミュレーション中に収束しなかったため、順位が 3 位のものを用いた。これは、Ocore と Oshell とのコアシェル結合が高温時に不安定に



図—1 各構造における MCL, Si-OH/Si, Ca-OH/Ca

なることが原因と考えられる。

(2) Nw/Si 比の調整

C-S-H バルクの乾燥状態を再現するため、Nw/Si 比を 1.0 から水分子の数みを調整し、0.75, 0.50, 0.25 の構造を作成した。削除する水分子の選択は、構造内で空間的な偏りが出ないように以下の方で行った。まず、Ow の原子座標 (x, y, z 座標) から k-means 法¹⁶⁾を用いて $\sqrt{N_{ow}}$ (N_{ow} は Ow の数, 小数点は切り捨て) 個のクラスターに分類し、各クラスターの Ow 数に応じて削除する Ow 数を決定した。その後、クラスター内でランダムに Ow を削除 (同時に同じ水分子の Hw も削除) し、Nw/Si = 0.75, 0.50, 0.25 を達成した。

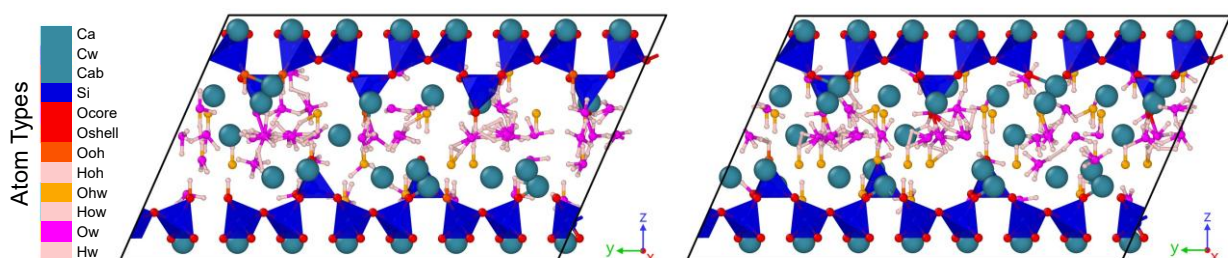
以上の操作によって、異なる Ca/Si 比 (1.3, 1.7), 異なる Nw/Si 比 (1.00, 0.75, 0.50, 0.25) の合計 8 パラメータの構造を作成できた。それぞれ、CaSi{Ca/Si 比}_NwSi{Nw/Si 比} と呼ぶこととする (例えば CaSi1.3_NwSi1.00)。

2.2 分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーション (以下, MD) は全て

表—1 各構造における各原子タイプの原子数

Atom Types	Ca	Cw	Cab	Si	Ocore (Oshell)	Ooh (Hoh)	Ohw (How)	Nw/Si	Ow (Hw)			
									1.00	0.75	0.50	0.25
Ca/Si=1.3	64	26	7	76	227	21	23		76	57	38	19
Ca/Si=1.7	64	38	21	73	235	7	61		73	55	37	19



図—2 各構造の初期原子配置 (左が Ca/Si = 1.3, 右が Ca/Si = 1.7)

表—2 実行したシミュレーション

Run	Timestep [fs]	Number of Timesteps	Ensemble	Atomic species	Temperature [K]	Pressure [bar]
1	0.05	-	minimize	all	-	
2	0.05	40e3	NVT	H2O	10 -> 300	
3	0.05	40e3	NVT	H2O, OH	10 -> 300	
4	0.05	40e3	NVT	Ca, H2O, OH	10 -> 300	
5	0.05	-	minimize	all	-	
6	0.2	100e3	CS-NVE	all	300	
7	0.2	500e3	NPT	all	1.0 -> 300	1 atm (z direction)
8	0.2	250e3	NVT	all	300 -> 500	
9	0.2	2000e3	NVT	all	500	
10	0.2	250e3	NVT	all	500 -> 300	
11	0.2	500e3	NPT	all	300	1 atm (z direction)
12	0.2	250e3	NVT	all	300 -> 500	
13	0.2	2000e3	NVT	all	500	
14	0.2	500e3	NVT	all	500 -> 300	
15	0.2	5000e3	NPT	all	300	1 atm (z direction)
16	0.2	10e3	CS-NVE	all	300	
17	0.2	5000e3	NVT	all	300	

LAMMPS¹⁷⁾を用いて行った。使用した力場は Erica FF2¹⁸⁾であり、Ocore と Oshell の質量のみを調整した (Ocore: 15.59 g/mol, Oshell: 0.40 g/mol)。x, y, z 方向すべて周期条件を使用し、K-space ソルバーは、pppm 法¹⁹⁾を用いてクーロン力の計算精度は 10^{-4} とした。また、Cw, Cab は Ca と同一の力場を、同様に Ohw は Ooh, How は Hoh と同一の力場を採用した。これらは Carzar ら¹³⁾と同じ力場やシミュレーション条件である。ただし、Carzar ら¹³⁾との変更点として、水分子はシミュレーションの安定性を上げるため Shake アルゴリズム²⁰⁾を用いた剛体とした。

平衡プロトコルは Casar ら¹³⁾が使用したプロトコルを基に、シミュレーションの安定性向上と層間距離の評価を目的として修正したプロトコルを用いた。実行したシミュレーションを表—2 に示す。minimize は、エネルギー最小化を、NVT は、N : 原子数, V : 体積, T : 温度固定の MD を、NPT は、N : 原子数, P : 圧力, T : 温度固定の MD を示す。Nosé-Hoover サーモスタット^{21, 22)}を使用し、Tdamp は時間ステップの 100 倍、Pdamp は時間ステップの 1000 倍とした。ただし、表—2 に示す Run6 の CS-NVE (コアシェル平衡化) では、Tdamp を時間ステップの 1000 倍としている。なお、Tdamp (Pdamp) とは温度 (圧力) 制御におけるパラメータで、目標の温度 (圧力) に収束するための時間定数であり、どれだけ緩やか (または急激に) 調整するかを決定する。NPT では、圧力を z 方向 (C-S-H パルクの層間に垂直方向) のみとして、x, y 方向は寸法を固定させた。層間に垂直方向の体積緩和のみを許すため、原子配置変化による体積変化が層間距離の変化としてモニタリングできる。

平衡プロトコル後、1.0 ns の生産 NVT (表—2 の Run17) を行い、構造解析のために原子のトラジェクトリファイル (各ステップにおける原子の座標、速度が記録されている) を 0.1 ps ごと 10000 フレーム分記録した。

2.3 RDF/CN 解析

トラジェクトリファイルは、生産 NVT (表—2 の Run17)

の最後の 100 ps 分間 (1000 フレーム) を使用し、解析には Python のライブラリである MDAnalysis²³⁾を用いた。本検討では層間の Ca イオンである Cw に着目する。Cw に対するすべての O タイプ (Oshell, Ow, Ooh, Ohw) の放射分布関数 (Radial Distribution Function, 以下 RDF) 解析を行った。RDF の計算方法を式(1)に示す。

$$g(r) = \frac{1}{N_A \rho_B} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (1)$$

ここで、 r : 原子間距離 (Å), N_A : 原子タイプ A の原子数 ($A = Cw$), ρ_B : 原子タイプ B の原子密度 ($B = Oshell, Ow, Ooh$ もしくは Ohw , $\rho_B = N_B/V$), N_B : グループ B の原子数, V : シミュレーションボックスの体積, $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$: グループ A の原子 i とグループ B の原子 j の位置ベクトル, δ : デルタ関数

また、取得した RDF からすべての O タイプにおいて、結合関係にある第一近傍のピークのテール部分の終端が 3Å までに存在することを確認し、3Å をカットオフ距離とした配位数 (Coordination Number, 以下 CN) を取得した。CN の計算方法を式(2)に示す。

$$CN(3.0) = \sum_{k=1}^{30} g(r_k) \cdot 4\pi r_k^2 \rho_B \Delta r \quad (2)$$

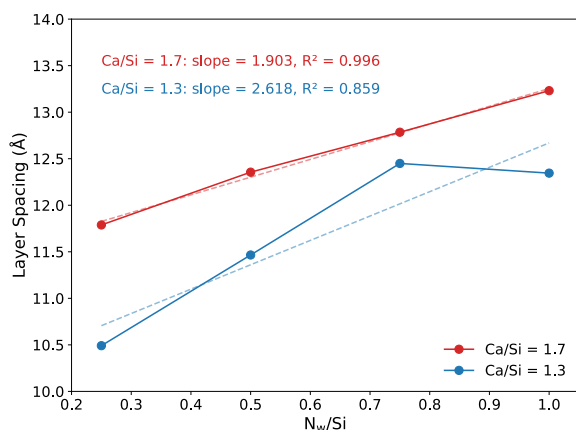
ここで、 $g(r_k)$: 距離 r_k における RDF の値, Δr : RDF におけるビン幅 ($= 0.1 \text{ Å}$), r_k : ビンの中心 ($r_k = k \cdot \Delta r = k \cdot 0.1 \text{ Å}$) ($k = 1, 2, \dots, 30$)

3. 結果

3.1 層間距離の変化

平衡後の層間距離を算出するために、平衡プロトコル最後の体積緩和である NPT (表—2 の Run15) において 0.1 ps ごとにシミュレーションボックスの z 軸方向 (C-S-H パルクの層間に垂直方向) の寸法 (三斜晶系のため

$\sqrt{\text{cellc}^2 - (xz^2 + yz^2)}$) を出力した。本検討ではこの値



図—3 層間距離の変化

を層間距離と呼ぶこととする。各構造における出力された NPT (Run15) の最後の 100 ps 間 (1000 フレーム) の層間距離平均の値を図—3 に示す。

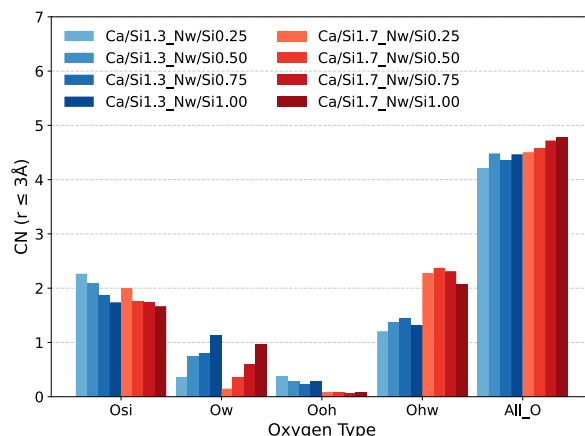
図—3 に示すように、Ca/Si 比が大きい (Ca/Si = 1.7) と層間距離が大きくなり、Cazar ら¹³⁾と同じ傾向を示した。また、Nw/Si 比の減少に伴って層間距離は減少する。

各 Ca/Si 比において直線でフィッティングを行い、傾きを算出した。この直線の傾きは Nw/Si 比の減少による層間距離の減少量を示し、Ca/Si が小さい (Ca/Si = 1.3) と傾きが大きくなっている。すなわち、Ca/Si 比が小さいほど、層間の水分子の減少 (乾燥) が層間距離の減少をもたらしていることが確認できる。

3.2 層間 Ca イオン周囲の結合環境

図—4 に Cw に対するすべての O タイプの各構造における 3Å をカットオフ距離とした CN を示す。CN とは、“ある原子を中心として、特定の半径内に存在する原子数”であり、3Å をカットオフ距離と用いることで、結合状態の原子数を意味する。ここで、Osi は Si と結合する O (Ocore と Oshell) であり、コアシェルモデルにおいて結合やクーロン相互作用を主に担うシェル部分である Oshell の CN を用いた。All_O はすべてのペア (Cw-Osi, Cw-Ow, Cw-Ooh, Cw-Ohw) の CN を合計した値である。それぞれの CN を CN(Osi), CN(Ow), CN(Ooh), CN(Ohw), CN(All_O) と表す。

CN(All_O) (Cw と結合関係のある O の数) は Ca/Si 比の上昇によって増加したが、4.5 付近であまり有意な変化はない。その代わり、Ca/Si 比の上昇は、CN(Ohw)が増加し、CN(Osi), CN(Ow), CN(Ooh)の減少が確認できる。CN(Ohw)の増加は、Ca-OH/OH の増加による層間の OH 数の増加、CN(Osi)の減少については、MCL の減少による Osi 数の減少や層間距離の増加による Si chain までの距離が大きくなったことが原因として考えられ、CN(Ooh)の減少については、Si-OH/OH の減少による Si-OH 数の減少が原因と考えられる。



図—4 Cw に対する全ての酸素原子の CN

Osi は Oshell の CN, All_O は全てのペアの CN の合計

Ca/Si 比の増加による CN(Ow)の減少を考えたとき、Ow 数は Ca/Si 比によって変化しない。また、本検討で使用した力場¹⁷⁾での Ca イオンとのイオン結合の優位性をユニットごとで考えたとき、Osi: SiO₄ = -4e, Ow: H₂O = ±0e, Ooh: SiO₃OH = -3e, Ohw: OH = -1e であるため、Ow (H₂O) はイオン結合の優先度も低く、他の原子の組み合わせによって生じた影響の可能性が高い。このことは、Ca/Si 比の増加時の層間の Ca イオン周辺のチャージバランスを考えたとき、Ohw (OH⁻) とのイオン結合の増加に伴う負の電荷の負担増加が、Osi (Si-O) と Ooh (Si-OH)、つまり Si と結合している O とのイオン結合の減少による負の電荷の負担減少を上回っていることを示している。

以上のことから、Ca/Si 比が大きいと層間の Ca は、構造内の原子数の変化から OH⁻とのイオン結合が増加し、Si と結合している O とのイオン結合が減少し、チャージバランスの観点から水分子とのイオン結合が減少する。

ただし、これらの結果は、結合の切断や生成を許さない古典分子動力学によるものであることに注意したい。

4. 考察

4.1 Ca/Si 比の違いが乾燥による層間距離変化に及ぼす影響

図—3 における、Nw/Si 比の減少時において、Ca/Si 比の増加によって層間距離の収縮率が小さくなる原因を考察する。

Nw/Si 比が減少すると、層間の水分子が減少し層間に空間が生まれる。この時、Ca/Si 比が小さい (Ca/Si = 1.3) 場合、層間の Ca イオンと OH⁻とのイオン結合が少なく、Ca イオンが適切な空間に移動でき、効率的に層間距離を減少させることができる。一方で、Ca/Si 比が大きい (Ca/Si = 1.7) 場合は、層間の Ca イオンと OH⁻とのイオン結合が多いため、Ca イオンが水分子の減少によって生まれた空間に移動できなかった可能性がある。つまり、

Ca イオンと多数の OH⁻とのイオン結合による Ca-OH シェルが形成されると Ca は動きづらくなる。この Ca の動きづらさは、Ca とイオン結合した OH⁻のクーロン力が Ca イオンの動きを制限した影響と考えられる。

Nw/Si 比の減少（乾燥）時において、Ca/Si 比の低下が層間距離の減少率をより顕著にする傾向は、Segawa ら⁹⁾の実験でも異なる Ca/Si 比のフライアッシュセメント硬化体における ¹H-NMR 緩和時間測定から算出された Interlayer の細孔径が Ca/Si 比が小さいほど細孔径が大きいものの、乾燥に伴う細孔径の縮小率が大きいことから確認されている。Ca-OH/Ca 比が、Ca/Si 比の増加に伴って増加することは、実験でも確認されている¹²⁾C-S-H の特性のため、この結果は層間の Ca イオンの周りに OH⁻が多いと、乾燥時に層間距離の縮小が抑制されることを明らかにするものである。

4.2 C-S-H バルク構造モデルの限界

しかし、Ca/Si 比の増加と共に層間距離の増加する傾向は、実験データ⁹⁾と乖離するものであり、本検討で作成された C-S-H バルク構造モデルの限界を示している。まず、Segawa ら⁹⁾も議論しているように、C-A-S-H 中の Al は、Si と置換することで層間の結合力を弱める働きをするため、Al をモデルに導入することが必要である。

また、本検討で作成された C-S-H バルク構造モデルは、バルク構造のみで設定した Ca/Si 比を達成させている。Cazar ら¹³⁾も述べているように、C-S-H の Ca/Si 比は C-S-H の表面構造を含めて議論するべきである。表面に Ca イオンが多数吸着することで、層間の Ca イオン数が増加せずとも高 Ca/Si 比は達成し得る。MD において確認された Ca²⁺/Si 二量体比の増加によって層間距離が増加すること¹³⁾を考慮すれば、現実的な（あくまで“brick model”¹¹⁾を基にした 14Å トバモライト結晶の欠陥構造として考えた）C-S-H モデルを考えたとき、Ca/Si 比が増加しても、ある Ca/Si 比から層間の Ca イオン数は増加しないのかもしれない。つまり、Ca/Si 比の増加による層間の Ca イオン数は、①増加する段階と②あまり変化せず、代わりに C-S-H 表面の Ca イオンが増加する段階があることが示唆される。なお Si についても、pyCSH¹³⁾で生成される構造は、pairing site の Si 二量体の欠落や bridging site の Si への追加の Si-OH といった構造は考慮されていない。それらを含めた議論も今後検討すべきである。

また、Segawa ら⁹⁾はフライアッシュの添加による Ca/Si 比の減少によって、乾燥平衡時のセメント硬化体の巨視的な収縮率が小さいことを確認しており、本検討での Ca/Si 比の減少によって層間距離の乾燥による収縮量がより顕著になる傾向とは逆である。この傾向の違いは、本検討では 14Å という Interlayer のような小さい空隙し

か評価していないことと、Ca/Si 比が異なると C-S-H のモフォロジーも変化することが影響していると考えられる。一般にフライアッシュの添加などによって Ca/Si 比が低下すると C-S-H は緻密化し、箔状 (foil-like) の構造になり大きな空隙が少なくなる²⁴⁾。よって、Interlayer のような小さい空隙がより収縮したとしても、より水分の抜ける大きな空隙の収縮が少なくなり、全体として収縮率が低減したと考えられる。

このようなスケール違いによる乾燥収縮挙動のギャップを整理するためには、これらスケールを繋ぐメソスケールの構造変化（例えば C-S-H 層の再配向や積層²⁵⁾）を議論する必要がある。メソスケールのシミュレーション²⁶⁾をする際には、本検討のような Interlayer スケールでのシミュレーション結果が必要となると考えられる。

5. 結論

本検討では、異なる Ca/Si 比 (1.3, 1.7)、異なる Nw/Si 比 (1.00, 0.75, 0.50, 0.25) の合計 8 パラメータの C-S-H バルク構造を用いて MD を行った。層間の Ca イオンの結合状態について RDF/CN を用いた構造解析を行い、層間の Ca イオンの役割について考察した。以下に本検討での結論をまとめる。

- (1) Ca/Si 比が大きいほど、層間の水分子の減少（乾燥）による層間距離の収縮率が小さい。
- (2) Ca/Si 比が大きいほど、層間の Ca イオンの周りに OH⁻が多くなり Ca イオンの動きが制限されるため、乾燥による層間距離の減少が抑制される。

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のグリーンイノベーション基金委託業務(JPNP21023)、JSPS 科研費(JP22J23314)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) Maruyama, I., Sasano, H., Nishioka, Y., and Igarashi, G.: Strength and Young's Modulus Change in Concrete Due to Long-Term Drying and Heating up to 90°C, Cement and Concrete Research, Vol.66, pp.48–63, 2014
- 2) Maruyama, I.: Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.8, pp.187–200, 2010
- 3) Maruyama, I., Nishioka, Y., Igarashi, G., and Matsui, K.: Microstructural and Bulk Property Changes in Hardened Cement Paste During the First Drying Process, Cement and Concrete Research, Vol.58, pp.20–34, 2014
- 4) Zhu, X., and Richardson, I. G.: Morphology-Structural

- Change of C-A-S-H Gel in Blended Cements, *Cement and Concrete Research*, Vol.168, 107156, 2023
- 5) Bazzoni, A., Ma, S., Wang, Q., Shen, X., Cantoni, M., and Scrivener, K. L.: The Effect of Magnesium and Zinc Ions on the Hydration Kinetics of C₃S, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.97, No.11, pp.3684–3693, 2014
 - 6) Mohan, K., and Taylor, H. F. W.: A Trimethylsilylation Study of Tricalcium Silicate Pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, No.1, pp.25–31, 1982
 - 7) Geng, G., Taylor, R., Bae, S., Hernández-Cruz, D., Kilcoyne, D. A., Emwas, A.-H., and Monteiro, P. J. M.: Atomic and Nano-Scale Characterization of a 50-Year-Old Hydrated C₃S Paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.77, pp.36–46, 2015
 - 8) Bayliss, P.: Further Interlayer Desorption Studies of CSH(1), *Cement and Concrete Research*, Vol.3, No.2, pp.185–188, 1973
 - 9) Segawa, M., Kurihara, R., Aili, A., Igarashi, G., and Maruyama, I.: Shrinkage Reduction Mechanism of Low Ca/Si Ratio C-A-S-H in Cement Pastes Containing Fly Ash, *Cement and Concrete Research*, Vol.186, 107683, 2024
 - 10) Kurihara, R., and Maruyama, I.: Surface Area Development of Portland Cement Paste During Hydration: Direct Comparison with ¹H NMR Relaxometry and Water Vapor/Nitrogen Sorption, *Cement and Concrete Research*, Vol.157, 106805, 2022
 - 11) Mohamed, A. K., Parker, S. C., Bowen, P., and Galmarini, S.: An Atomistic Building Block Description of C-S-H - Towards a Realistic C-S-H Model, *Cement and Concrete Research*, Vol.107, pp.221–235, 2018
 - 12) Duque-Redondo, E., Bonnaud, P. A., and Manzano, H.: A Comprehensive Review of C-S-H Empirical and Computational Models, Their Applications, and Practical Aspects, *Cement and Concrete Research*, Vol.156, 106784, 2022
 - 13) Casar, Z., López-Zorrilla, J., Manzano, H., Duque-Redondo, E., Mohamed, A. K., Scrivener, K., and Bowen, P.: pyCSH: Automated Atomic-Level Structure Generation of Bulk C-S-H and Investigation of Their Intrinsic Properties, *Cement and Concrete Research*, Vol.183, 107593, 2024
 - 14) Richardson, I. G.: Model Structures for C-(A)-S-H(I), *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, Vol.B70, pp.903–923, 2014
 - 15) Stukowski, A.: Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO – The Open Visualization Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.18, 015012, 2010
 - 16) Hartigan, J. A., and Wong, M. A.: Algorithm AS 136: A K-Means Clustering Algorithm, *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, Vol.28, No.1, pp.100–108, 1979
 - 17) Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., and Plimpton, S. J.: LAMMPS - A Flexible Simulation Tool for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales, *Computer Physics Communications*, Vol.271, 108171, 2022
 - 18) Valavi, M., Casar, Z., Mohamed, A. K., Bowen, P., and Galmarini, S.: Molecular Dynamic Simulations of Cementitious Systems Using a Newly Developed Force Field Suite ERICA FF, *Cement and Concrete Research*, Vol.154, 106712, 2022
 - 19) Hockney, R. W., and Eastwood, J. W.: *Computer Simulation Using Particles*, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, 1988
 - 20) Palmer, B. J.: Direct Application of Shake to the Velocity Verlet Algorithm, *Journal of Computational Physics*, Vol.104, No.2, pp.470–472, 1993
 - 21) Hoover, W. G.: Constant-Pressure Equations of Motion, *Physical Review A*, Vol.34, pp.2499–2500, 1986
 - 22) Evans, D. J., and Holian, B. L.: The Nose-Hoover Thermostat, *Journal of Chemical Physics*, Vol.83, pp.4069–4074, 1985
 - 23) Michaud-Agrawal, N., Denning, E. J., Woolf, T. B., and Beckstein, O.: MDAAnalysis: A Toolkit for the Analysis of Molecular Dynamics Simulations, *Journal of Computational Chemistry*, Vol.32, No.10, pp.2319–2327, 2011
 - 24) Richardson, I. G.: The Nature of the Hydration Products in Hardened Cement Pastes, *Cement and Concrete Composites*, Vol.22, pp.97–113, 2000
 - 25) Geng, G., Vasin, R. N., Li, J., Qomi, M. J. A., Yan, J., Wenk, H.-R., and Monteiro, P. J. M.: Preferred Orientation of Calcium Aluminosilicate Hydrate Induced by Confined Compression, *Cement and Concrete Research*, Vol.113, pp.186–196, 2018
 - 26) Ioannidou, K., Labbez, C., Masoero, E.: A Review of Coarse Grained and Mesoscale Simulations of C–S–H, *Cement and Concrete Research*, Vol.159, 106857, 2022