

# 水合硅酸钙 (C-S-H) 对纳米工程水泥复合材料的分子动力学研究：综述

赵元锡 郑玄南 炳辉宝

隶属机构：韩国土木工程系

**摘要：**随着研究工作的不断深入，C-S-H的复杂预测分子动力学（MD）模型已经开发出来，MD模拟的应用已经从对C-S-H的基本理解扩展到纳米工程水泥复合材料。本文全面回顾了水合硅酸钙（C-S-H）的MD模拟现状及其在纳米工程水泥复合材料中的多种应用，包括碳基纳米材料（即碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯）、增强水泥、水泥-聚合物纳米复合材料（用于3D打印混凝土）和化学添加剂以提高对抗环境破坏的性能。总之，MD方法不仅可以计算而且可以观察水泥水合物和水泥基体中其他成分的纳米级行为；因此，可以很好地理解C-S-H结构的基本性质及其与纳米粒子的相互作用。因此，MD使我们能够识别和评估新型先进纳米工程水泥复合材料的性能。

**关键词：**分子动力学；水合硅酸钙；纳米工程水泥材料；碳基纳米材料；水泥-聚合物纳米复合材料

## A Review on the Molecular Dynamics Simulation of Calcium-Silicate-Hydrate (C-S-H) on Nanoengineered Cement Composites

Wonseok Cho, Hyunnam Chung, Byoung Hooi Boo

Affiliation: Department of Civil Engineering, Korea

**Abstract:** With the continuous research efforts, sophisticated predictive molecular dynamics (MD) models for C-S-H have been developed, and the application of MD simulation has been expanded from fundamental understanding of C-S-H to nano-engineered cement composites. This paper comprehensively reviewed the current state of MD simulation on calcium-silicate-hydrate (C-S-H) and its diverse applications to nano-engineered cement composites, including carbon-based nanomaterials (i.e., carbon nanotube, graphene, graphene oxide), reinforced cement, cement-polymer nanocomposites (with an application on 3D printing concrete), and chemical additives for improving environmental resistance. In conclusion, the MD method could not only compute but also visualize the nanoscale behaviors of cement hydrates and other ingredients in the cement matrix; thus, fundamental properties of C-S-H structure and its interaction with nanoparticles can be well understood. As a result, the MD enabled us to identify and evaluate the performance of new advanced nano-engineered cement composites.

**Keywords:** Molecular dynamics; calcium-silicate-hydrate; nano-engineered cement materials; carbon-based nanomaterials; cement-polymer nanocomposites

### 引言：

历史上，胶凝材料已被用作最常见和流行的建筑材料之一。水合水泥由纳米结构的多个复合相组成，包括无定形相、纳米/微米尺寸的晶体和结合水。水合硅酸钙（C-S-H）在控制水泥复合材料的机械、化学和运输性能及其工程性能方面发挥着关键作用。因此，为了改善和定制胶凝材料的宏观性能，了解纳米/微米级的 C-S-H

结构是先决条件，因为分子水平的化学过程最终会影响复合材料在体积尺度上的工程性能。

水泥材料中的纳米工程包括改变和改性水泥水合物，以在宏观尺度上增强和改变性能和性能。此外，它还通过原子或分子水平建模处理表征和预测技术，以更好地理解化学相互作用如何与宏观水平行为相关联。通过纳米颗粒、纳米增强材料、化学外加剂等纳米工程工艺，

可以有效控制和增强水泥复合材料的力学性能、耐久性能和降解过程；因此，可以将新颖而智能的多功能融入水泥复合材料中。高分辨率表征工具提高了纳米工程水泥复合材料领域的基础知识；然而，在理解原子/分子水平的材料行为、解决测试可重复性和实现成本效益问题方面仍然存在许多挑战。

分子动力学（MD）模拟是一种强大的计算方法，它模拟原子和分子的物理运动，考虑给定位置的势能，然后根据牛顿经典力学数值计算原子/分子力。MD 模拟定量地确定了多体系统的统计特性，因为它模拟了大尺寸的分子系统，具有更长的模拟持续时间以获得所需的精度水平。因此，计算 MD 已应用于水泥复合材料，以研究 C-S-H 的力学行为和性能，以及其他应用，如碳基纳米材料、聚合物-水泥纳米复合材料以及用于改变材料性能的化学处理。由于水泥水合物的分子结构不同，并且在水泥基体中引入了大量的纳米外加剂，因此仍然存在应用 MD 在水泥复合材料中的需求。

本文全面回顾了水泥复合材料的 MD 分析，首先回顾了 C-S-H 的分子建模。此后，回顾了 C-S-H 结构的 MD 研究，重点关注 C-S-H MD 建模、孔隙结构中的水动力学特性以及纳米级 C-S-H 的力学性能。最后，综述了近年来 MD 在纳米工程水泥复合材料中的应用。

### C-S-H 的分子动力学模拟

#### 一、C-S-H 的 MD 型号

自 2000 年代以来，C-S-H 的 MD 模拟得到了探索，并有助于在分子水平上研究水合水泥基体的结构、行为和特性。MD 理论上计算了一组分子轨道相空间，其中每个分子都遵循牛顿运动定律。换句话说，MD 模拟方法计算出分子系统的典型轨迹，因为总能量是恒定的。由于这是一种确定性算法，初始条件使用随机速度，通常称为蒙特卡罗模拟的初始配置。因此，了解小规模水化水泥的特性和行为将有助于理解宏观行为。Pellenq 等人首先通过 MD 方法提出了 C-S-H 分子模型。该模型是根据 Richardson 提出的重复  $14 \text{ \AA}$  tobermorite 晶体结构的 Ca/Si 比为 1.7 平均值所开发的。水合 C-S-H 计算模型的整体化学成分为  $(\text{CaO})_{1.65}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.75}$ 。C-S-H 模型基于自下而上的原子模拟方法（即原子到复合尺度），该方法仅将系统的化学特异性视为主要约束。这种涉及 CaO、SiO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 分子相互作用的 C-S-H 模式允许分布诸如单体、二聚体和五聚体等短二氧化硅链，因此，它可以提供更真实的 Ca/Si 比和由大规模 Monte Carlo 计算的密度值模拟 300 K 下的水分吸附。

#### 二、C-S-H 中的水动力学

具有从纳米到微米大范围尺寸分布的孔隙系统显著影响水合水泥复合材料的物理和化学性质，例如强度、收缩、蠕变和化学反应性。自 1970 年代以来，人们对水的相互作用进行了广泛的研究，包括结合到水泥浆中的水、凝胶孔中的“玻璃水”相互作用以及水泥水合物近表面较大毛细孔中的非结合水；例如，在可变条件下非结合水、物理结合水和化学结合水的动力学。Hou 等人基于水/Ca 比为 0 至 0.95 的十二（12）个 C-S-H 凝胶结构模拟了不同水分条件（从干燥到饱和条件）下的 C-S-H 纳米结构。具体来说，他们使用“CSHFF 力场”研究了 C-S-H 结构中的化学键。C-S-H 模型中硅酸盐链的形态会在不同的含水量下发生变化。在干燥状态下，桥接硅酸盐四面体与周围的单体和相邻的四面体相连。当水/钙比为 0.3 时，两个二聚体和一个单体可以连接在一起，形成更长的硅酸盐链。在饱和状态下，二聚体结构有序发展，水分子阻断二氧化硅链相互连接。

纳米尺度的承压水的行为与散装水的行为有很大不同。纳米约束水的粘度（ $\leq 1 \text{ nm}$  分离）比室温下散装水的粘度高七个数量级。固体表面可以扰动高达几个分子直径的受限水。Kalinichev 等人和 Youssef 等人模拟了水泥基质孔隙系统中的水动力学。Kalinichev 的 MD 分析表明（1）水分子形成三维氢键网络，（2）氢键网络的结构可能受底物结构（例如 C-S-H 结构和/或电荷分布）的影响。此外，优素福的研究表明，由于无序硅酸盐链上的非桥接氧原子充当氢键受体位点，纳米孔空间具有亲水特性。在他们的研究中，这些模型被有意设计为模拟固液相互作用，这是水分子和 C-S-H 链之间的强吸引力，并使用“CLAYFF 强制场”方法在固液界面之间产生不需要的能量化学键的先前定义。由于无序系统（例如由大量原子组成的含水矿物）可以通过在没有定义化学键的情况下模拟相互作用的数量来保持相对较小和简单，H<sub>2</sub>O 的 O-H、OH<sup>-</sup> 基团固体表面和含水氧阴离子处的键仅在 CLAYFF 中定义。此外，他们发现水分子在固体表面附近的扩散系数比在受限通道中高得多。然而，这两个值都远低于使用 NMR 技术验证的散装水的扩散率。因此，得出的结论是，tobermorite 和 jennite 表面的水是高度结构化的，反映了下面 C-S-H 基底的结构、组成和电荷分布。通过这些方式，MD 方法为模拟水泥体系中的流固界面及其相互作用提供了巨大的潜力。

#### 三、C-S-H 的纳米级力学性能和性能

了解 C-S-H 的特性有助于预测水合水泥材料的机

械和化学特性，因此可以将研究结果反映在水泥/混凝土复合材料的设计中。Manzano 等人模拟了具有不同 Ca/Si 比的不同结晶 C-S-H 模型，随后计算了不同的弹性特性，例如体积 (K)、剪切 (G) 和杨氏模量 (E)。结果表明，随着 C-S-H 的 Ca/Si 比的增加和含水量的增加，模量值略有下降。此外，该研究还表明，具有二聚或五聚硅酸盐链的 C-S-H 的机械性能低于具有无限硅酸盐链的 C-S-H。计算 C-S-H 弹性特性的 MD 研究已在多种力场类型下广泛开展。结果表明，与其他类型（如 COMPASSFF、COMPASSHFF 或 Universal）相比，CLAYFF 通常估计更高的模量值，但估计泊松比在中间范围内。

Murray 等人根据 MD 计算的单轴应力-应变数据研究了 C-S-H 结构的拉伸和压缩强度。结果表明，纳米级 C-S-H 的强度值约为散装水化水泥最大抗压和抗拉强度的 3 倍。在他们的 MD 模拟中，抗拉强度是抗压强度的 23%。该研究还指出，抗拉应力大于 600 MPa 的吸引电力和硅酸盐键 (O-Si-O) 对确定水化水泥的强度起着至关重要的作用，而硅酸盐链的断裂是主要原因由于较少的 O-Si-O 键合，C-S-H 结构的抗拉强度降低。MD 模拟方法的应用领域也从传统的 C-S-H 相静态性能和力学性能分析扩展到研究冲击载荷下应力波传播等动态行为特征。例如，由于更高的冲击波，裂纹扩展的模式可能会随着应变率的增加而改变；试样的破坏需要更高的应力水平，能量吸收能力增加。Lin 等人通过使用 MD 模拟选择 0.2-3.0 km/s 的粒子速度产生波，研究了压缩冲击载荷下应力波在 C-S-H 中的传播。弹性极限计算为 7.5 GPa，结果还表明 0.5 km/s 是 C-S-H 结构从弹性状态转变为塑性状态的临界粒子速度。如果粒子速度大于 2.0 km/s，C-S-H 结构会因冲击波而坍塌。

### 纳米工程水泥材料的 MD 模拟

#### 一、碳基纳米材料-增强水泥复合材料

Cwirzen 等人指出，在水泥浆中添加碳纳米管可以改善和易性，并将抗压强度提高到 50%。此外，原始碳纳米管可以将水泥复合材料的抗弯和抗压强度提高约 10-20%。机械强度提高的原因之一是 CNT 的成核效应允许 C-S-H 凝胶在 Makar 和 Chan 报道的早期水合过程中生长。他们通过测量含有 CNT 的水泥浆在水合过程中 Ca(OH)<sub>2</sub> 的减少量，证实了 CNT 的成核效应。CNTs 在水泥基体中的“架桥效应”被认为是增强强度的另一种机制，它可以增加 C-S-H 的抗拉强度，因为它们可以桥接 C-S-H 中的微米和纳米裂缝，因此可以称为“架桥材料”

”以后。Eftekhari 等人的数值研究表明，在水泥混合物中添加 CNT 可以显著增加 CNT 增强水泥的断裂能和拉伸强度，并延缓裂纹扩展。Manzur 指出，强度的提高可以通过 CNT 的比表面积来调整，实验结果表明 CNT-水泥复合材料的抗压强度随着 CNT 的比表面积越大而增加，这可以通过 COOH 或 C-OH 来支持 CNT 表面上的基团允许与 C-S-H 凝胶相互作用。

氧化石墨烯 (GO) 已被认为是一种可行的替代物，用于增强水泥基体，具有比 CNT 更好的经济优势。AlKhateb 等人研究了水泥复合材料中具有 -OH、-COOH 和 -NH<sub>2</sub> 官能团的原始石墨烯的界面强度，结果表明官能团的静电力在决定 GO 的强度中起作用-增强水泥复合材料。此外，据报道，GO 的功能化表面可以作为种子材料加速水合过程，从而有助于增加基质中 C-S-H 凝胶的量。因此，先前的研究表明 GO 对水泥基复合材料的力学性能有积极影响。总之，对于水泥浆和砂浆，按水泥重量计 0.02-0.08% 的 GO 可提高 29-46% 的抗压强度和 26-61% 的抗弯强度。此外，Lv 等人进行了先进的机械测试，并报道了 GO 纳米片显著降低了水泥基材料的脆性并提高了韧性。还研究了纳米尺度的有效增强潜力，显示减缓了裂纹扩展并导致更少的突然失效，并评估了 GO 增强水泥复合材料的杨氏模量增强。由于 GO 加速 C-S-H 形成也可以降低孔隙率并阻碍水和氯离子的进入，从而提高其耐久性。对于 GO 混合水泥混合物的未硬化新鲜状态，通常已知 GO 显著降低水泥浆和砂浆混合物的流动性和粘度，这可以通过快速的早期水泥水化过程来理解，因为它们功能化在于表面。

最近，一种低成本的 GO，即边缘氧化石墨烯 (EOGO) 被引入，并对 GO-水泥和混凝土复合材料的流变学和力学方面（包括长期疲劳行为）进行了相关研究；结果表明，EOGO 不仅可以提高静态压缩/弯曲强度，还可以提高弯曲疲劳特性（即疲劳寿命和延展性）。结果还表明，在弯曲循环加载条件下，GO 增强水泥砂浆的塑性应变增加，这被解释为 EOGO 有助于防止或延迟材料中的内部损伤传播。

此外，EOGO 还在水泥混凝土混合物中与钢纤维混合，结果表明 0.1% 的 GO 水泥在静态弯曲载荷条件下的弹性行为范围内提高了约 30% 的能量吸收能力。假设 GO 扩展了弹性范围并与水泥浆中的钢纤维“相互作用”。

#### 二、CNT/Graphene/GO-Reinforced C-S-H 的 MD 模拟

Eftekhari 和 Mohammadi 通过 MD 模拟研究了 CNT

增强的 C-S-H 的机械性能。MD 模型首先是在 C-S-H 结构中放置一个空心圆柱体, 并使用 LAMMPS 的“固定凹痕圆柱体”功能扩展至 CNT 的直径。这将 C-S-H 原子推回而不会破坏它们的键。CNT 嵌入空心孔中, 然后 C-S-H 和 CNT 通过 Lennard-Jones (L-J) 电位连接。系统平衡后, 通过 L-J 相互作用, C-S-H 与碳原子之间的层间空间设置为约 2.7 Å。模拟结果证实 CNT 嵌入增强了 C-S-H 的各种机械性能。CNT 增强的 C-S-H 的抗拉强度沿 CNT 方向显著提高。特别是 CNT 将沿 Z 方向(垂直于硅酸盐层)的拉伸强度提高到 6 GPa。结果还表明, CNT 在 C-S-H 的有效桥接(“桥接效应”)裂缝中发挥作用(见图 8b)。此外, 碳纳米管的拉拔模拟估计了双线性力-位移响应模型, 这可以为理解宏观尺度上的裂纹扩展和桥接效应提供可行的机制。

石墨烯-水泥复合材料的 MD 模拟研究由 Sanchez 和 Zhang 开创, 研究了表面功能化石墨结构与 C-S-H 之间界面的分子尺度能量、结构和动态特性。在这项研究中, 考虑了碳纳米片表面的六种官能团: 羟基(OH)、羧基(COOH)、羧酸根(COO<sup>-</sup>)、羰基(CO)和胺基(NH<sub>2</sub>)。作为 C-S-H 模型, 使用了 9 Å tobermorite 结构。模拟结果表明, 静电力在功能化碳片和 C-S-H(即 9 Å tobermorite)之间的界面相互作用中起关键作用。还发现官能化基团的极性可用作 C-S-H 亲和力的指标。后来, Alkhateb 等人研究了 C-S-H 与不同化学基团功能化的石墨烯纳米片之间的界面强度, 结果表明石墨烯纳米颗粒上的 OH、NH<sub>2</sub> 和 COOH 等官能团增强了 13.5 GPa 的界面强度, 6.1 GPa 和 11.8 GPa 分别取决于官能团的静电力, 而未官能化石墨烯的静电力为 1.2 GPa。另一项调查用纯石墨烯片(无官能团)增强的 14 Å tobermorite 的拉伸和剪切性能的研究表明, 石墨烯片有助于提高 180-360% 的 XY 平面拉伸强度和 90-225 的剪切强度% 并且还增加了石墨烯增强的 tobermorite 结构的刚度和韧性。同时, 水界面增强了石墨烯和 C-S-H 之间的分子间摩擦力, 从而提高了拉伸强度和韧性, 但剪切韧性低于干燥的表面条件。

### 水泥-聚合物纳米复合材料

聚合物广泛用于胶凝材料中以改变和/或改善水泥基体的结构; 从而提高复合材料在恶劣环境下的力学性能和耐久性能; 因此, MD 已被用于了解不同类型的聚合物和水泥水合物之间的化学相互作用。Hou 等人研究了 C-S-H 与聚合物之间的界面相互作用, 研究了水泥-聚合物纳米复合材料的结构、动力学、能量学和力学性能。

选择并模拟了聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA), 并计算了这些聚合物-C-S-H 纳米复合材料的机械性能。在 MD 模型中, Hop、Hcp 和 Hsp 分别表示羟基中与碳原子相连的氢原子, 以及 -COOH 羧基中的氢原子。Ohp、Ofp、Odp 和 Osp 分别表示羟基中的氧原子、-CH<sub>2</sub>-、-COOH 羧基中的双键和羧基中的单键。模拟结果表明, 靠近 C-S-H 表面的 Ca<sup>2+</sup> 通过形成 Os-Ca-Op 键将聚合物中的官能团与硅酸盐链中的氧连接起来(其中, Os 和 Op 分别表示硅酸盐和聚合物中的氧)。除了离子键外, 聚合物中的官能团(即 PEG 中的桥氧(C-O-C)、PVA 中的羟基(C-OH)和 PAA 中的羧基(-COOH))为形成提供氧位点氢键, 这也增强了 C-S-H 中层间区域的连通性。此外, 计算结果表明, 将聚合物引入 C-S-H 可改善界面中的 H 键并修复有缺陷的硅酸盐链, 从而延缓荷载下裂纹的扩展, 最终提高 C-S-H 凝胶的内聚强度和延展性。根据 PEG、PVA 和 PAA 场景的 MD 模拟结果, PAA 是最大的, 将 C-S-H 的杨氏模量、拉伸强度和失效应变分别大幅提高到 22.3%、19.2% 和 66.7%, PVA 和 PEG 紧随其后。该结果对应于界面结合能(E)的等级, 其顺序为 E(PAA) > E(PVA) > E(PEG)。

### 氯离子与水泥水合物的结合

混凝土材料中的氯化物侵入是导致混凝土基础设施中钢筋腐蚀的主要劣化机制之一。如果没有得到很好的照顾和维护, 可能会导致灾难性的失败。C-S-H 和 CH 具有多样化的微观结构阵列, 可以为氯离子侵入混凝土结构形成有利的孔隙网络, 并且这些水泥水合物的表面物理化学特性可能与氯离子相互作用。Pan 等人通过充满水分子的硅酸盐、tobermorite 和 jennite 通道模拟了氯化物传输现象。模拟发现, 固体表面的吸附力可以显著降低氯离子在近地表区域的移动速率。得出的结论是, 虽然硅酸盐通过氢键强烈吸附氯离子, 但由于氧原子较低, C-S-H 相没有表现出明显的氯离子结合现象。同时, Zhou 等人研究了 C-S-H 相在不同 Ca/Si 比下的氯离子吸附能力。他们报告说, 更高的 Ca/Si 条件可以为结合更多的氯离子提供更有利的环境。解决了两种可能的机制; (1) 由于带有 -OH 基团的 H 键网络, 水分子可能在 C-S-H 表面附近聚集, 有利于 Cl<sup>-</sup> 吸附; (2) Ca<sup>2+</sup> 离子稳定存在于界面层, 可以也促进了 Cl<sup>-</sup> 的吸附。

### 结论

本文全面回顾了 C-S-H 的 MD 建模及其在纳米工程水泥复合材料中的应用。MD 是探索新纳米添加剂的有

前途的工具，因为它可以在分子水平上研究和可视化基本原理，而这很难通过实验方法来表征。例如，MD 可以直观地显示碳基纳米材料（CNT、GO）的“桥接”效应并计算与 C-S-H 的键合，而实验方法提供间接支持结果。MD 也可以研究水对 GO 和 C-S-H 之间层间键合的负面影响。对于水泥-聚合物纳米复合材料，MD 能够识别 C-S-H 和聚合物之间的连接机制类型；因此，计算聚合物的界面结合能（即 PAA > PVA > PEG）是可能的，这与实验结果非常吻合。MD 技术甚至应用于 3D 打印混凝土研究领域，仿真结果很好地代表了实验结果。最后，MD 模拟可以有效地用于设计和评估化学添加剂和处理剂的行为，以提高水泥复合材料在沿海地区等环境恶劣条件下的耐久性。随着纳米材料和纳米技术在水泥/混凝土工业中变得越来越流行和普遍，能够在纳米尺度上模拟的更有效的计算方法和工具的出现是不可避免的；因此，MD 方法将是一种有效的工具。

#### 参考文献：

- [1]Hou, D. The Future and Development Trends of Computational Chemistry Applied in Concrete Science. In *Molecular Simulation on Cement-Based Materials*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2020; pp. 187 - 197.
- [2]Bonnaud, P.; Ji, Q.; Coasne, B.; Pellenq, R.-M.; Van Vliet, K. Thermodynamics of water confined in porous calcium-silicate-hydrates. *Langmuir* 2012, 28, 11422 - 11432.
- [3]Dolado, J.S.; Griebel, M.; Hamaekers, J. A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C - S - H) gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, 90, 3938 - 3942.
- [4]Kalinichev, A.G.; Wang, J.; Kirkpatrick, R.J. Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral - water interfaces: Application to cement materials. *Cem. Concr. Res.* 2007, 37, 337 - 347.
- [5]Murray, S.J.; Subramani, V.J.; Selvam, R.P.; Hall, K.D. Molecular dynamics to understand the mechanical behavior of cement paste. *Transp. Res. Rec.* 2010, 2142, 75 - 82.
- [6]Pan, T.; Xia, K.; Wang, L. Chloride binding to calcium silicate hydrates (CSH) in cement paste: A molecular dynamics analysis. *Int. J. Pavement Eng.* 2010, 11, 367 - 379.
- [7]Liu, Y.; Shi, X. Molecular dynamics study of interaction between corrosion inhibitors, nanoparticles, and other minerals in hydrated cement. *Transp. Res. Rec.* 2010, 2142, 58 - 66.
- [8]Hu, P.; Dai, W. Study on Molecular Dynamics Simulation of Calcium Silicate Hydrate (CSH) Gels. In *Proceedings of International Conference on Intelligent Computing and Information Science*; Springer: Berlin, Germany; pp. 142 - 147.
- [9]Dai, W.; Shui, Z.; Duan, P. Molecular dynamics simulation on calcium silicate hydrate doped organic molecules. In *Proceedings of International Conference on Intelligent Computing and Information Science*; Springer: Berlin, Germany, 2011; pp. 155 - 160.
- [10]Fu, J.; Bernard, F.; Kamali-Bernard, S. Assessment of the elastic properties of amorphous calcium silicates hydrates (I) and (II) structures by molecular dynamics simulation. *Mol. Simul.* 2018, 44, 285 - 299.
- [11]Pellenq, R.J.-M.; Kushima, A.; Shahsavari, R.; Van Vliet, K.J.; Buehler, M.J.; Yip, S.; Ulm, F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, 106, 16102 - 16107.