

Détermination des coefficients de diffusion dans les C-S-H par dynamique moléculaire

Tarek IHADDADENE¹, Jérôme CLAVERIE¹, François BIGNONNET¹, Ouali AMIRI^{1*}

¹ Nantes Université, École Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, F-44600 Saint-Nazaire, France

*corresponding author : ouali.amiri@univ-nantes.fr

RESUME

Cet article a pour objectif d'étudier la diffusion des ions chlorures à l'échelle atomique au sein des nanopores de C-S-H à partir de simulations de dynamique moléculaire. Trois types de pores de C-S-H ont été considérés (10, 20 et 30 Å) pour un rapport de Ca/Si = 1.2. Des simulations ont été réalisées pour deux températures (300 K, 291 K) et une concentration molaire de 0.5 M de NaCl. La discrétisation spatiale des nanopores permet d'obtenir des profils de coefficient de diffusion. Les résultats au milieu de la solution poreuse ont montré une bonne concordance avec des valeurs expérimentales correspondant à une solution non confinée pour les deux températures testées.

This article aims to investigate the atomic-scale diffusion of chloride ions within the nanopores of C-S-H through molecular dynamics simulations. Three types of C-S-H pores (10, 20, and 30 Å) were considered, maintaining a Ca/Si ratio of 1.2. Simulations were conducted at two temperatures (300 K, 291 K) with a NaCl molar concentration of 0.5 M. The spatial discretization of nanopores enabled the extraction of diffusion coefficient profiles. Results at the center of the pore solution demonstrated a robust agreement with experimental values for a bulk, unconfined solution confirming the reliability of our simulations across the tested temperatures.

Mots-clefs Dynamique moléculaire, Diffusion des ions chlorures, Durabilité des bétons.

Key-words Molecular dynamics, Chloride ion diffusion, Concrete durability.

I. INTRODUCTION

La corrosion des aciers due à la diffusion de dioxyde de carbone (CO₂) et/ou de chlorures dans les structures en béton armé est la principale cause de dégradation, avec des coûts de réparation importants. La prédiction de la durée de vie est donc primordiale afin d'optimiser les opérations de maintenance des structures. Dans le cas des chlorures, de nombreux modèles de prédiction du coefficient de diffusion ont été développés à différentes échelles microscopiques et macroscopiques [Achour *et al.*, 2020, Damrongwiriyanupap *et al.*, 2017, Tong *et al.*, 2024]. Ils montrent que le faible rapport entre le coefficient de diffusion d'une espèce ionique dans le béton et sa valeur en solution poreuse ne peut pas être seulement attribué à un facteur de tortuosité, défini à partir de la géométrie du milieu poreux. Les interactions entre les ions et les parois des pores de gel des C-S-H doivent être prises en compte, notamment à travers le phénomène de double couche électrique [Friedman

et al., 2008]. Quelques approches macroscopiques ont été développées pour étudier ces phénomènes d'interactions, mais sans prendre en compte la structure des C-S-H.

La dynamique moléculaire (DM) représente alors un outil intéressant pour étudier les phénomènes d'interactions à l'échelle nanométrique. Nous allons nous baser sur cette approche pour étudier la diffusion d'ions chlorures dans les pores de gel de C-S-H.

Pour se faire, des modèles de C-S-H sont créés à partir de modifications d'une structure cristalline spécifique, la tobermorite 11 Å. Nous nous intéressons particulièrement à l'impact de la variation de la taille du nanopore et l'effet de la température sur la diffusion des ions chlorures. En examinant ces scénarios, nous cherchons à comprendre comment ces changements influent sur la structure et les propriétés moléculaires des C-S-H amorphes, offrant ainsi des perspectives éclairantes sur la diffusion des ions chlorures dans les nanopores des C-S-H.

II. CREATION DES MODELES DE C-S-H

Sur la base des travaux de la littérature concernant la création de modèles de C-S-H, notre étude s'est concentrée sur la construction de modèles de C-S-H à partir de la structure de la tobermorite de Hamid avec une taille de 11 Å ($a = 6.69$ Å, $b = 7.39$ Å, $c = 22.77$ Å) [Hamid *et al.*, 1981], voir Figure 1. Plusieurs rapports Ca/Si peuvent être envisagés. Dans le cas de cette étude, nous présenterons les résultats pour obtenus pour un rapport Ca/Si = 1.2.

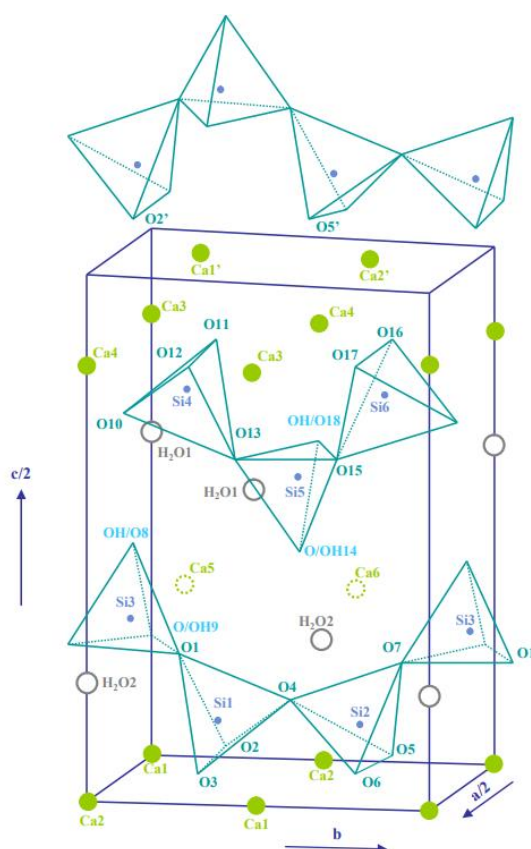


Figure 1. Structure de la tobermorite-11 Å [Hamid *et al.*, 1981]

La Figure 2 représente un modèle de C-S-H créé avec un rapport Ca/Si=1.2. Les paramètres de cellule représentant la structure de C-S-H, sont regroupés dans le Tableau 1.

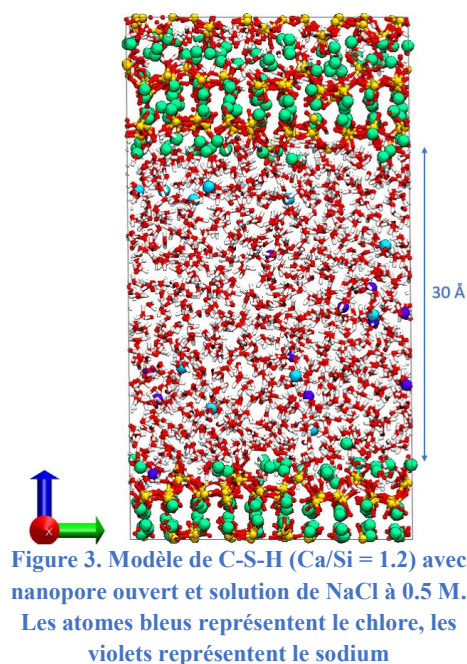
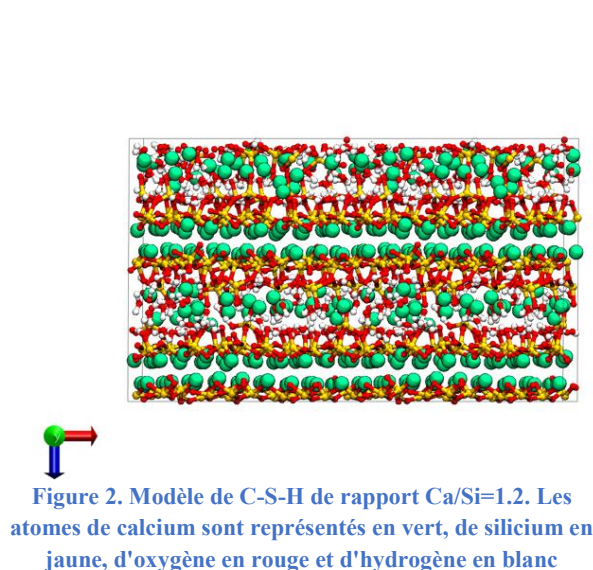


Tableau 1. Paramètres de cellule

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
40.85	31.50	22.77	90.90	91.55	91.71

Pour améliorer la représentativité des simulations de dynamique moléculaire sur ce modèle de C-S-H, la taille de la structure est augmentée. La cellule de la tobermorite de Hamid (Figure 1) d'une taille de 11 Å est répliquée d'un facteur 3 dans la direction « a » (vecteur de base du cristal) et 5 dans la direction « b », tout en conservant la même longueur dans la direction « c ». Les molécules d'eau sont extraites du modèle initial puis insérées à l'aide du programme Packmol dans les pores de feuillets pour atteindre le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 0.93$ souhaité, déterminé à partir d'une interpolation sur une collection de résultats expérimentaux [Richardson *et al.*, 2014].

Lorsque les modèles de base et initial sont créés, plusieurs étapes de simulations de dynamique moléculaire sont conduites avec le code LAMMPS [Stevenson *et al.*, 1995].

Tout d'abord, le champ de force ReaxFF [Fogarty *et al.*, 2010, Manzano *et al.*, 2012] est appliqué dans un ensemble isobare NPT pour une durée de simulation de 500 ps avec un pas de temps $\text{dt} = 0.2$ fs. L'application initiale du champ de force ReaxFF a pour but de dissocier les molécules d'eau et de former des groupes hydroxyles entre les deux feuillets du C-S-H. La dissociation des molécules d'eau et la création des groupes hydroxyles permet d'obtenir un modèle plus réaliste.

Ensuite, un champ de force classique (non-réactif) est appliqué en plusieurs étapes pour équilibrer le système. Les paramètres des potentiels du champ de force classique utilisés dans la simulation des systèmes C-S-H sont donnés dans le Tableau 2 tirés de CSH-FF [Shahsavari *et al.*, 2011], ClayFF [Cygan *et al.*, 2004] et du modèle d'eau SPC [Mark *et al.*, 2001].

Selon l'environnement local atomique résultant de la relaxation chimique effectuée avec le champ de force réactif ReaxFF [Fogarty *et al.*, 2010, Manzano *et al.*, 2012], les atomes peuvent être classés en : 5 types d'oxygènes, 3 types d'hydrogènes, 2 types de calciums et 1 type de silicium, sodium et chlore. O_{sih} et H_{si} sont les atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupes silanol, O_b correspond aux atomes d'oxygène pontants des chaînes de silicate, tandis que O_{si} sont les atomes d'oxygène terminaux des feuilles intérieure et extérieure des chaînes de silicate. O_h et H_h sont les atomes d'oxygène et d'hydrogène dans les ions hydroxides, tandis que O_w et H_w sont les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau. Enfin, Ca et C_w correspondent aux ions calcium intra-laminaire et inter-laminaire du C-S-H.

Tableau 2. Paramètres potentiels des espèces des modèles C-S-H

Paires	$\varepsilon_{LJ}(kJ.mol^{-1})$	$\sigma_{LJ}(\text{\AA})$	Paires	$\varepsilon_{LJ}(kJ.mol^{-1})$	$\sigma_{LJ}(\text{\AA})$
$Ca - Ca$	0.0000050298	5.567	$O_{sih} - O_{sih}$	0.0618	3.448
$C_w - C_w$	0.1000	2.872	$O_b - O_b$	0.0618	3.448
$H_{si} - H_{si}$	0.0000	0.000	$O_{si} - O_{si}$	1.2430	2.735
$H_h - H_h$	0.0000	0.000	$O_h - O_h$	0.1554	3.166
$H_w - H_w$	0.0000	0.000	$O_w - O_w$	0.1554	3.166
$Si - Si$	0.0000018405	3.302	$Cl - Cl$	0.1001	4.400
$Na - Na$	0.5443	2.350			

Dans le champ de force classique utilisé, la loi de mélange géométrique est utilisée pour les paramètres de Lennard Jones. Ces paramètres sont calculés selon les formules suivantes :

$$\sigma_{LJ} = \sqrt{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{LJ} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}} \quad (2)$$

ε_{LJ} : Correspond au minimum d'énergie potentielle ;

σ_{LJ} : Quant à elle, représente la distance d'équilibre de séparation atomique à laquelle l'énergie entre les deux atomes est nulle.

Les interactions entre les atomes sont modélisées en tenant compte de liaisons radiales et angulaires harmoniques, ce qui permet une flexibilité dans la structure moléculaire. De plus, le champ de force utilisé pour décrire les forces électrostatiques entre les molécules d'eau est basé sur le modèle SPC flexible [Berendsen *et al.*, 1987, Cygan *et al.*, 2004] avec la charge partielle de 0.41 pour les atomes d'hydrogènes et -0.82 pour les oxygènes [Mark *et al.*, 2001].

Après le changement de champs de force, les simulations suivantes sont effectuées :

1. Une simulation est effectuée en ensemble isobare NPT (nombre de particules, pression, température constant) pendant une durée de 500 ps avec un pas de temps de 1 fs. Cette étape permet d'équilibrer la pression du système et d'obtenir une configuration initiale énergétiquement stable.
2. Un nanopore est généré au sein des CSH. Cette étape implique la séparation contrôlée des deux feuillettes des C-S-H, en déterminant une distance spécifique en fonction de la taille souhaitée du nanopore (10 Å, 20 Å, 30 Å). Par la suite, une solution porale de NaCl à 0,5 M est injectée dans le nanopore nouvellement créé. Cette approche permet de moduler la taille

du nanopore ainsi que la concentration de la solution porale, offrant ainsi un cadre systématique pour étudier les propriétés des C-S-H en présence de nanopores et de solutions salines. La figure 3 représente notre modèle C-S-H avec un rapport Ca/Si = 1.2 avec un nanopore de 30 Å qui contient une solution NaCl avec une concentration de 0.5 M.

3. Le système est relaxé dans l'ensemble isotherme NVT pendant une durée de 500 ps avec un pas de temps de 0.5 fs. Cette étape permet d'équilibrer la température du système et d'obtenir une configuration initiale énergétiquement stable.
4. Un équilibre est effectué dans l'ensemble NPT sur la même durée et le pas de temps. Cette étape permet de réguler la pression du système et d'ajuster le volume de la boîte de simulation.
5. Une fois que le système est équilibré en termes de température et de pression, l'étape de production de résultats est conduite avec une simulation en ensemble NVT pendant une durée de 10 ns avec un pas de temps de 1 fs. Cette étape permet d'étudier le comportement à long terme du système et de collecter des données statistiques significatives.

RESULTATS ET DISCUSSION

Pour calculer le coefficient de diffusion, le nanopore est discrétisé en plusieurs blocs spatiaux en fonction de la distance à l'une des parois. Dans chaque bloc, le déplacement quadratique moyen MSD (Mean Square Displacement en anglais) des ions chlorures est calculé sur plusieurs fenêtres temporelles. Une moyenne des MSD est ensuite calculée à différentes distances de l'interface (interface externe de Guggenheim) [Guggenheim *et al.*, 1985] (Figure 4) en utilisant l'équation d'Einstein suivante :

$$D_d = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} MSD(\mathbf{r}(t)) \quad (3)$$

Où $d = 3$ représente la dimensionalité de notre système et MSD exprimé en Å² est calculé par la formule suivante :

$$MSD(\mathbf{r}(t)) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t_0 + \tau) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \right\rangle_{t_0} \quad (4)$$

Où les $\mathbf{r}_i$ sont les coordonnées de chaque particule i , N est le nombre de particules dans le bloc et t_0 est le temps au début d'une fenêtre temporelle.

En pratique on calcule le MSD sur un temps suffisamment long pour pouvoir capturer un régime de diffusion stable. Cependant ce temps doit être suffisamment court pour conserver le caractère local de la mesure dans chaque bloc spatial [Bourg *et al.*, 2012].

Dans cette étude un temps $\tau = 10ps$ a été choisi suite à une étude de sensibilité. Le MSD calculé est une moyenne des MSD obtenus pour chaque particule i et pour chaque bloc temporel de durée τ et de temps initial t_0 .

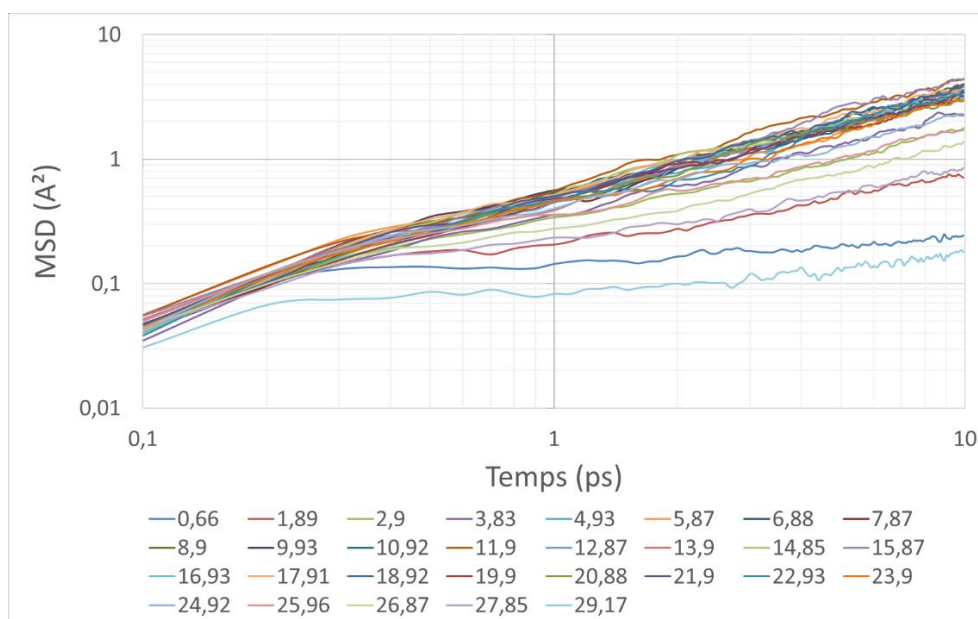


Figure 4. MSD pour chaque position dans un nanopore de 30 Å

L'interface externe de Guggenheim marque l'arrêt de la densité atomique au niveau de la partie solide de la structure C-S-H, comprenant les éléments tels que Si, O_{sih}, O_{si}, O_b et Ca. Ce point d'arrêt délimite la transition entre la structure solide de la phase C-S-H et la solution porale.

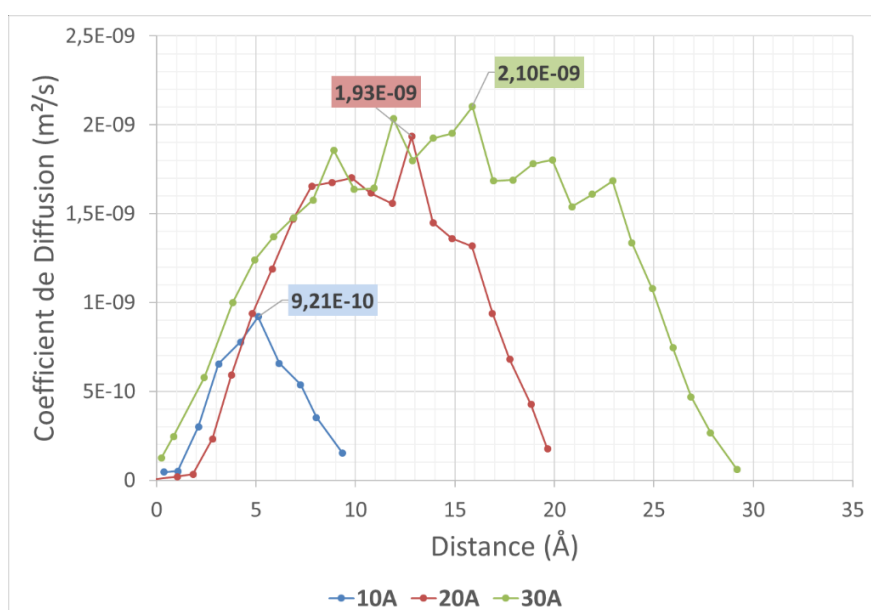


Figure 5. Profil des coefficients de diffusion pour différentes tailles de pores à 300K

Dans la Figure 4, les courbes des MSD dévoilent deux régimes [Honorio *et al.*, 2019] distincts pour chaque distance à partir de la surface. Le premier régime, situé entre 0.1 ps et 0.8 ps, est caractérisé par une diffusion super-diffusive. En revanche, le deuxième régime correspond à une diffusion Fickienne, indiquant une évolution linéaire du MSD en fonction du temps. Le coefficient de diffusion est déterminé durant ce deuxième régime.

La Figure 5 présente les coefficients moyens de diffusion des ions chlorures à 300K en fonction de la distance par rapport à la surface du C-S-H. Pour les nanopores de 20 Å et 30 Å, le coefficient de diffusion maximal s'approche de celui des ions Cl^- dans une solution non-confinée, qui a été mesuré égal à $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ dans de l'eau de mer à 298K [Yuan-Hui *et al.*, 1974]. En revanche, le coefficient de diffusion maximal ($9.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) pour une taille de nanopore de 10 Å n'atteint pas cette valeur. Ce résultat peut être expliqué par la portée du phénomène d'interface entre le squelette de C-S-H et la solution porale, qui semble être de l'ordre de 10 Å.

La faible valeur du coefficient de diffusion pour les trois tailles de nanopores à proximité de l'interface peut s'expliquer par l'effet de la double couche électrique qui entrave le mouvement libre des atomes de chlorure à cette distance de la surface, entraînant un phénomène d'adsorption électrocapillaire de type Van Der Waals [Amiri *et al.*, 2001].

Pour valider les modèles de C-S-H, la température est modifiée et fixée à 291K tout en maintenant les mêmes paramètres de simulation. L'objectif est de déterminer si les résultats obtenus au milieu d'un nanopore de 30 Å sont cohérents avec le coefficient de diffusion ionique expérimental rapporté dans la littérature pour une solution non-confinée [Yuan-Hui *et al.*, 1974]. Sur la figure 6, le profil du coefficient de diffusion a été simulé pour un modèle C-S-H avec un rapport Ca/Si de 1.2, un nanopore de 30 Å, et une concentration molaire de 0.5 M aux deux températures de 300K et 291K. Le coefficient de diffusion maximal, atteint au milieu du pore, est de $1.69 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour la température de 291K. L'écart est très faible en comparaison avec le coefficient expérimental de $1.71 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ mesuré pour les ions Cl^- dans une solution d'eau de mer non-confinée à 291K [Yuan-Hui *et al.*, 1974]. Cet accord conforte la validité des paramètres choisis pour la modélisation du transfert ionique dans les structures C-S-H contenant des nanopores.

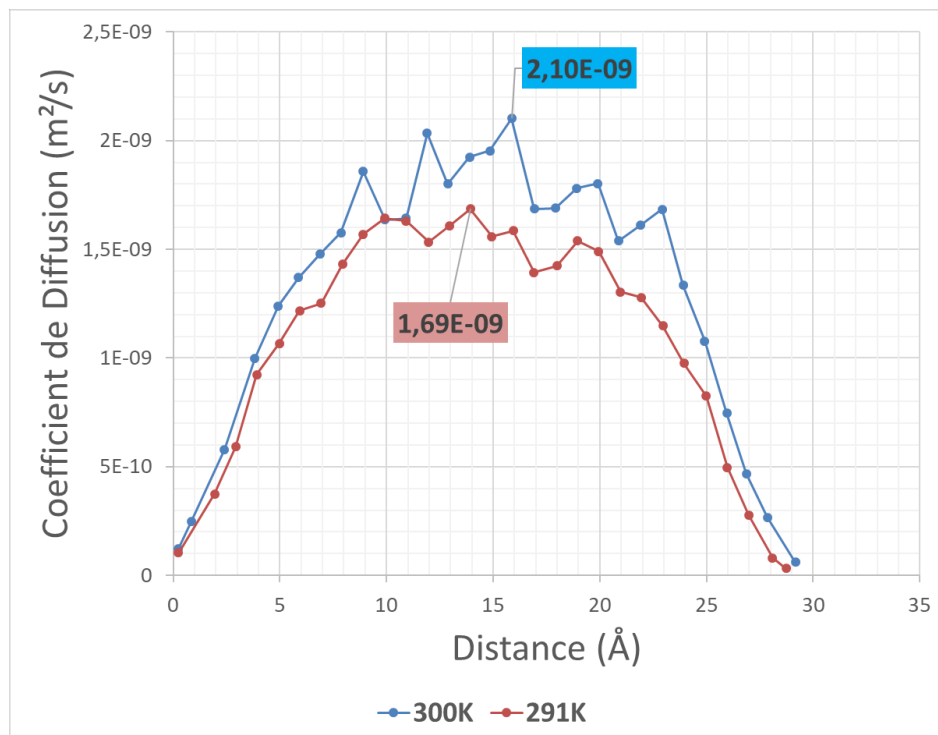


Figure 6. Profil de diffusion des ions chlorures dans un modèle de C-S-H de rapport Ca/Si=1.2 à 300K & 291K

CONCLUSION

Dans cette étude, il est essentiel de souligner la sensibilité des résultats des simulations de dynamique moléculaire (DM) au choix des paramètres de simulation, notamment :

- La loi de mélange géométrique pour le choix du potentiel interatomique de type Lennard Jones ;
- Le modèle SPC pour les molécules d'eau ;
- Le choix de liaisons harmoniques pour l'eau moléculaire et les groupes hydroxyles au lieu de liaisons rigides ;
- La méthode de division du nanopore en plusieurs blocs spatiaux.

Les résultats des profils du coefficient de diffusion obtenus avec la sélection des paramètres de simulation démontrent une certaine robustesse en comparaison avec des données expérimentales à deux températures.

Enfin, les résultats de cette étude mettent également en évidence, à travers les profils de diffusion, l'effet retardateur de la double couche électrique se produisant à l'interface solide-nanopore au sein des C-S-H.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. À des fins de diffusion en accès ouvert, une licence CC-BY a été appliquée par les auteurs au présent document et le sera à toute version ultérieure jusqu'au manuscrit auteur accepté pour publication résultant de cette soumission.

REFERENCES

- Duque-Redondo, E., Yamada, K., Manzano, H., 2021. Cs retention and diffusion in C-S-H at different Ca/Si ratio. *Cement and Concrete Research* 140, 106294. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106294>
- Yuan-Hui, L., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 703–714. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90145-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90145-8)
- Masara, F., Honorio, T., Benboudjema, F., 2023. Sorption in C-S-H at the molecular level: Disjoining pressures, effective interactions, hysteresis, and cavitation. *Cement and Concrete Research* 164, 107047. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107047>
- Achour, M., Bignonnet, F., Barthélémy, J.-F., Rozière, E., Amiri, O., 2020. Multi-scale modeling of the chloride diffusivity and the elasticity of Portland cement paste. *Construction and Building Materials* 234, 117124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117124>
- Damrongwiriyanupap N., Scheiner S., Pichler B., Hellmich C., 2017. Self-consistent channel approach for upscaling chloride diffusivity in cement pastes. *Transport in Porous Media*, 118 (3), 495–518. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0867-3>
- Tong L.-Y., Xiong Q. X., Zhang Z., Chen X., Ye G., Liu Q.-F., 2024. A novel lattice model to predict chloride diffusion coefficient of unsaturated cementitious materials based on multi-typed pore structure characteristics. *Cement and Concrete Research*, 176, 107351. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107351>
- Zhou Y., Hou D., Jiang J., Wang P., 2016. Chloride ions transport and adsorption in the nano-pores of silicate calcium hydrate: Experimental and molecular dynamics studies. *Construction and Building Materials* 126, 991–1001. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.110>
- Faucon, P., Delaye, J.M., Virlet, J., 1996. Molecular Dynamics Simulation of the Structure of Calcium Silicate Hydrates. *Journal of Solid-State Chemistry* 127, 92–97. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0361>
- Hamid, S.A., 1981. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 154, 189–198. <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.154.14.189>
- Faucon, P., Delaye, J.M., Virlet, J., Jacquinet, J.F., Adenot, F., 1997. Study of the structural properties of the $\text{C}_0\text{S}_0\text{H}(\text{I})$ BY molecular dynamics simulation. *Cement and Concrete Research* 27, 1581–1590. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00161-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00161-0)
- Duque-Redondo, E., Bonnaud, P.A., Manzano, H., 2022. A comprehensive review of C-S-H empirical and computational models, their applications, and practical aspects. *Cement and Concrete Research* 156, 106784. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106784>
- Manzano, H., Dolado, J.S., Ayuela, A., 2009. Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes. *Acta Materialia* 57, 1666–1674. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.12.007>
- Richardson, I.G., 2014. Model structures for C-(A)-S-H(I). *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* 70, 903–923. <https://doi.org/10.1107/S2052520614021982>
- Guggenheim EA. *Thermodynamics—An Advanced Treatment for Chemists and Physicists.*; 1985.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H.F.W., 2004. The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research* 34, 1481–1488. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.033>
- Carpenter, A.B., Chalmers, R.A., Gard, J.A., Speakman, K., Taylor, H.F.W., 1966. Jennite, a new mineral. *American Mineralogist* 51, 56–74.

Friedmann, H., Amiri, O., Ait-Mokhtar, A., 2008. Shortcomings of geometrical approach in multi-species modelling of chloride migration in cement-based materials. *Magazine of Concrete Research* 60, 119–124. <https://doi.org/10.1680/macr.2008.60.2.119>

Honorio, T., Benboudjema, F., Bore, T., Ferhat, M., Vourc'h, E., 2019. The pore solution of cement-based materials: structure and dynamics of water and ions from molecular simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 11111–11121. <https://doi.org/10.1039/C9CP01577A>

Mark, P., Nilsson, L., 2001. Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K. *J. Phys. Chem. A* 105, 9954–9960. <https://doi.org/10.1021/jp003020w>

Day MC, Hawthorne FC. A structure hierarchy for silicate minerals: chain, ribbon, and tube silicates. *Mineralogical Magazine*. 2020 ;84(2) :165-244. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.13>

Amiri, O., Ait-Mokhtar, A., Dumargue, P., Touchard, G., 2001. Electrochemical modelling of chlorides migration in cement-based materials. Part II: Experimental study—calculation of chlorides flux. *Electrochimica Acta* 46, 3589–3597. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00659-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00659-4)

Stevenson, C.S., Curro, J.G., McCoy, J.D., Plimpton, S.J., 1995. Molecular dynamics simulations of athermal polymer blends: Comparison with integral equation theory. *The Journal of Chemical Physics* 103, 1208–1215. <https://doi.org/10.1063/1.469830>

Bourg, I.C., Steefel, C.I., 2012. Molecular Dynamics Simulations of Water Structure and Diffusion in Silica Nanopores. *J. Phys. Chem. C* 116, 11556–11564. <https://doi.org/10.1021/jp301299a>

Fogarty, J.C., Aktulga, H.M., Grama, A.Y., Van Duin, A.C.T., Pandit, S.A., 2010. A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface. *The Journal of Chemical Physics* 132, 174704. <https://doi.org/10.1063/1.3407433>

Manzano, H., Moeini, S., Marinelli, F., Van Duin, A.C.T., Ulm, F.-J., Pellenq, R.J.-M., 2012. Confined Water Dissociation in Microporous Defective Silicates: Mechanism, Dipole Distribution, and Impact on Substrate Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2208–2215. <https://doi.org/10.1021/ja209152n>

Manzano, H., Pellenq, R.J.M., Ulm, F.-J., Buehler, M.J., Van Duin, A.C.T., 2012. Hydration of Calcium Oxide Surface Predicted by Reactive Force Field Molecular Dynamics. *Langmuir* 28, 4187–4197. <https://doi.org/10.1021/la204338m>

Shahsavari, R., Pellenq, R.J.-M., Ulm, F.-J., 2011. Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 1002–1011. <https://doi.org/10.1039/C0CP00516A>

R.T., Liang, J.-J., Kalinichev, A.G., 2004. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *J. Phys. Chem. B* 108, 1255–1266. <https://doi.org/10.1021/jp0363287>

Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R., Straatsma, T.P., 1987. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* 91, 6269–6271. <https://doi.org/10.1021/j100308a038>