

# Mécanisme microscopique du fluage des nanostructures du silicate de calcium hydraté (C-S-H) sous contrainte de cisaillement : étude par la méthode de la dynamique moléculaire.

Ouail REGUIEG <sup>1</sup>

<sup>1</sup>LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), Université de Toulouse, UPS, INSA

**RESUME** Cette étude examine le mécanisme microscopique du fluage des nanostructures du gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H), la principale phase de liaison du ciment, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Une technique de perturbation des contraintes a été utilisée pour accélérer la déformation sous différentes conditions de chargement. Nos résultats montrent que la déformation par cisaillement est la plus prononcée et résulte principalement du glissement des couches de silicate de calcium. L'analyse structurale met en évidence un processus de relaxation en trois étapes : la réorganisation des chaînes de silicate, le renforcement des liaisons ioniques au sein des couches de silicate de calcium et la stabilisation de l'interface entre les couches. Cette relaxation progressive renforce la résistance des couches au glissement, traduisant ainsi un phénomène de durcissement.

**Mots-clés** fluage, ciment, silicate de calcium hydraté (C-S-H), dynamique moléculaire

## I. INTRODUCTION

Le fluage constitue un problème majeur affectant la performance et la durabilité des structures en béton (Aili et al., 2020; Bažant, 2001). Au cours des dernières décennies, des recherches approfondies ont été menées pour comprendre le mécanisme du fluage dans les matériaux à base de ciment. Il a longtemps été suggéré que la déformation par fluage est liée au principal composant du ciment hydraté, à savoir le gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H), qui joue un rôle fondamental en tant que phase liant dans le ciment (Ye, 2015). Des études ont démontré que le gel de C-S-H présente une déformation logarithmique au fil du temps (Vandamme and Ulm, 2009). Le mécanisme de fluage dans le gel de C-S-H a été attribué à une réorganisation des nanoparticules de C-S-H en une configuration plus dense, comme le montre l'augmentation de la densité (Haist et al., 2021). Cependant, le mécanisme microscopique sous-jacent à cette réorganisation, ainsi que sa relation avec la nanostructure du C-S-H, demeure un sujet de débat actif.

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de fluage du gel de C-S-H (Ye, 2015). Une hypothèse relie la réorganisation au glissement des nanostructures de C-S-H, facilité par la présence de molécules d'eau entre les feuillettes de silicate de calcium (Ruetz et al., 1968, Alizadeh et al., 2010). Une autre théorie attribue le fluage à la génération de pressions de disjonction dans les

régions interfeuilles du C-S-H, ce qui induit un mouvement (Bažant, 1972). Une troisième théorie suggère que le fluage résulte d'un processus de "vieillessement", où l'évolution chimique continue du gel de C-S-H, accélérée par les contraintes appliquées, conduit à une déformation progressive au fil du temps (Feldman, 1972). Malgré ces mécanismes proposés, toutes ces théories se heurtent à des défis majeurs, principalement en raison de l'absence de validations expérimentales directes. Cette difficulté provient de la complexité intrinsèque du gel de C-S-H, qui présente une structure amorphe rendant sa caractérisation expérimentale difficile (Bordallo et al., 2006; Zhang et al., 2004). De plus, les longues échelles de temps nécessaires pour observer les phénomènes de fluage constituent un obstacle supplémentaire à la compréhension de ses origines microscopiques.

Avec l'augmentation de la puissance de calcul, les simulations atomistiques, en particulier la dynamique moléculaire (MD), sont devenues un outil puissant pour étudier les matériaux à l'échelle microscopique. Depuis la publication du premier modèle réaliste de C-S-H capturant avec succès les propriétés essentielles de sa nanostructure (Pellenq et al., 2009), de nombreuses études ont été menées pour prédire avec succès les propriétés structurales, mécaniques et thermiques du C-S-H (Kunhi Mohamed et al., 2023; Laanaiya et al., 2019). Cependant, l'étude du comportement de fluage reste un défi majeur. Cette difficulté réside dans la limitation des simulations MD à des échelles de temps de quelques centaines de nanosecondes, alors que les phénomènes les plus intéressants, tels que le fluage, se produisent sur des échelles beaucoup plus longues (Nagaoka, 2024). D'un point de vue probabiliste, dans une simulation de dynamique moléculaire, le système a tendance à explorer uniquement son minimum local d'énergie et rencontre des difficultés à surmonter les barrières énergétiques en l'absence de fluctuations thermiques suffisantes (Peters, 2017). Comme le fluage implique le franchissement progressif de ces barrières énergétiques, des techniques avancées sont nécessaires pour étendre la portée des simulations à des échelles de temps pertinentes. Plusieurs techniques avancées, telles que la métadynamique et l'hyperdynamique, ont été développées pour résoudre ce problème (Hénin et al., 2022). Cependant, leur application au C-S-H est particulièrement complexe en raison de la difficulté de choisir des variables collectives adaptées et de la rugosité du paysage énergétique causée par la présence de molécules d'eau.

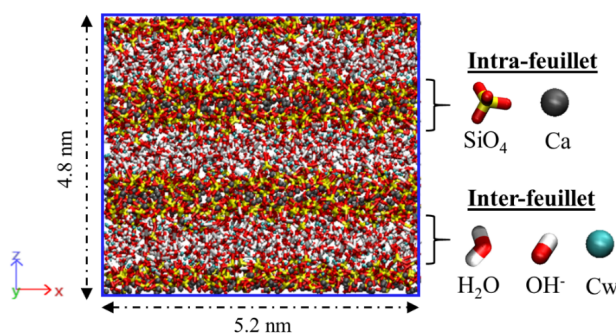
Récemment, une méthode innovante a été proposée pour surmonter ces limitations. Cette approche consiste à appliquer de petites perturbations cycliques de contrainte autour d'une contrainte constante, ce qui modifie le paysage énergétique et abaisse efficacement les barrières énergétiques (Lacks and Osborne, 2004). En réalisant ensuite une minimisation de l'enthalpie, le système est poussé au-delà de ces barrières, accélérant ainsi artificiellement le comportement de fluage. Bien que cette technique ait été initialement développée pour les matériaux vitreux, elle s'est avérée efficace pour le C-S-H en raison de sa nature quasi-vitreuse. Cette méthode a été appliquée avec succès pour simuler le comportement de fluage du C-S-H, et il a été observé que le système présentait un comportement de relaxation (Morshedifard et al., 2018). Cependant, les mécanismes microscopiques et les origines de l'évolution structurale au cours du fluage n'ont pas encore été pleinement révélés, car la réactivité chimique du système n'a pas été prise en compte.

Dans cette étude, la déformation par fluage de la nanostructure du C-S-H dans le gel de C-S-H, a été étudiée en utilisant des simulations de dynamique moléculaire réactive combinées à la technique de perturbation de contrainte. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes

microscopiques locaux de ces nanostructures, y compris l'évolution structurelle et l'origine du comportement de relaxation dans le C-S-H au cours de ce processus.

## II. METHODE ET DETAILS DE CALCUL

Dans cette étude, le modèle atomique du C-S-H proposé par Morshedifard et al. (Morshedifard et al., 2018), caractérisé par un rapport calcium/silicium (C/S) égal à 1.7, a été utilisé. La configuration atomique de ce modèle est représentée dans la Figure 1. Il se compose d'une structure en couches comprenant deux régions distinctes : une région intra-feuillet, constituée de couches de silicate de calcium, et une région inter-feuillet, composée d'eau, de groupes hydroxyles et d'ions calcium.



**FIGURE 1.** Structure atomistique du modèle de C-S-H. Les liaisons Si-O dans les chaînes de silicate sont représentées par des bâtonnets rouges et jaunes. Les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) sont illustrées par des sphères rouges et blanches interconnectées, tandis que les groupes hydroxyles (OH<sup>-</sup>) sont illustrés par des bâtonnets rouges et blancs. Les ions calcium (Ca<sup>2+</sup>) sont représentés par des sphères cyan et noires.

La structure atomique a été relaxée pendant 2 ns dans l'ensemble NPT (nombre constant d'atomes, pression constante et température constante) dans des conditions ambiantes (une température de 300 K et une pression atmosphérique de 1 bar). Des conditions périodiques ont été appliquées, avec un pas de temps de 0.25 fs. La densité résultante a été estimée à environ 2.26 g/cm<sup>3</sup>, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 2.6 g/cm<sup>3</sup> (Soyer-Uzun et al., 2012).

Pour étudier le comportement de fluage du C-S-H, une méthode de perturbations cycliques de contrainte a été utilisée. Chaque cycle consistait en l'application d'une contrainte ( $\tau$ ), perturbée de manière cyclique par des variations de  $\pm\Delta\tau$ , suivie d'une minimisation de l'enthalpie du système. Dans le cadre de cette étude, des contraintes de 0.5 GPa ont été imposées avec des incréments de 0.01 GPa sur un total de 15000 cycles. Les contraintes ont été appliquées selon différents cas de chargement : des contraintes de cisaillement dans les plans YZ et XZ, ainsi que des contraintes de compression et de traction le long de l'axe Z. La contrainte appliquée (0.5 GPa) et l'incrément ( $\pm 0.01$  GPa) ont été choisis de manière à rester dans le domaine élastique. Afin de comparer les différents modes de chargement, la contrainte appliquée a été la même.

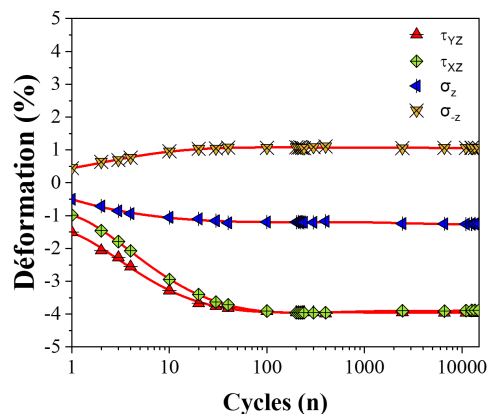
Toutes les simulations ont été réalisées en utilisant le champ de force réactif (ReaxFF), tel qu'implémenté dans le logiciel de simulation LAMMPS (Thompson et al., 2022). ReaxFF est un champ de force empirique basé sur le concept d'ordre de liaison, permettant de simuler de manière réaliste la formation et la rupture des liaisons chimiques au cours des simulations de dynamique moléculaire (Chenoweth et al., 2008; Senftle et al., 2016). Dans cette étude, une paramétrisation spécifique des interactions Ca-O/H a été employée pour reproduire fidèlement les comportements

structuraux et chimiques du système (Manzano et al., 2012). Le choix de ReaxFF est motivé par la nécessité de trouver un équilibre entre l'objectif de simuler la réactivité du système et les contraintes liées au coût computationnel. Bien qu'une méthode plus précise pour traiter explicitement les réactions chimiques soit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), celle-ci est bien plus coûteuse en termes de calcul.

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### A. Comportement des C-S-H sous fluage

Le comportement de fluage du C-S-H a été analysé sous l'effet de différentes perturbations de contraintes. L'évolution de la déformation, pour des contraintes de cisaillement dans les plans YZ et XZ, ainsi que pour des contraintes de compression et de traction le long de l'axe Z, est présentée dans la Figure 2. La déformation initiale s'est avérée plus importante sous contrainte de cisaillement que sous contrainte de compression ou de traction, le cisaillement induisant un taux de déformation plus élevé au fil du temps. À l'inverse, les contraintes de compression et de traction ont engendré des taux de déformation plus lents et progressifs. Ce comportement illustre la nature viscoélastique du C-S-H et s'inscrit dans les principes fondamentaux du fluage dans le ciment. La déformation observée sous contrainte de cisaillement était significativement plus marquée que celle sous contrainte de compression ou de traction, le cisaillement favorisant un mécanisme de déformation impliquant le glissement des couches de silicate de calcium, facilité par la mobilité de l'eau intra-feuillet (Kai et al., 2021; Morshedifard et al., 2018; Reguieg et al., 2024). Par ailleurs, une légère anisotropie de la déformation a été constatée entre les plans YZ et XZ. Cette anisotropie est attribuée à la structure amorphe du C-S-H, qui influence son comportement mécanique.

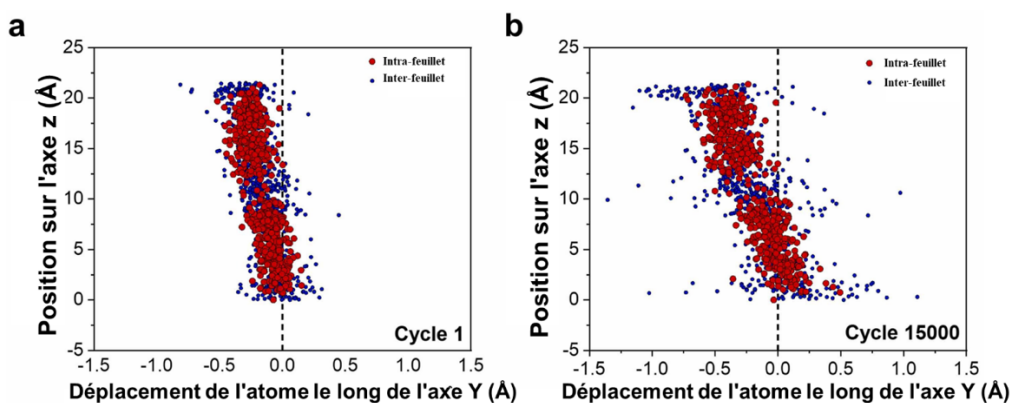


**FIGURE 2.** Déformations par fluage de la structure C-S-H soumise à des perturbations cycliques sous différentes conditions de chargement.

Ces résultats confirment que la déformation par cisaillement est le mécanisme dominant à l'échelle microscopique dans le ciment. En effet, lorsqu'une contrainte soutenue est appliquée à l'échelle macroscopique, les nanostructures du C-S-H se réorganisent, avec un déplacement par cisaillement prédominant. Par conséquent, la partie suivante se concentrera principalement sur l'analyse de la déformation par fluage en cisaillement.

### B. Mécanisme microscopique de la déformation par fluage induite par une contrainte de cisaillement

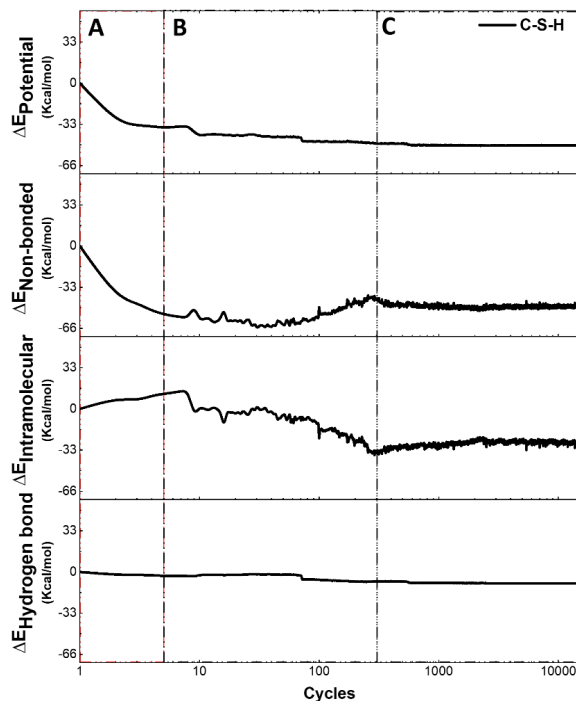
Pour comprendre le mécanisme de fluage du C-S-H sous cisaillement, les déplacements atomiques des composants intra-feuillet et inter-feuillet ont été analysés sous contrainte de cisaillement dans le plan YZ, comme illustré dans la Figure 3. Au cycle 1, les déplacements sont homogènes et présentent une distribution linéaire le long de l'axe Z pour les deux types de composants. Cependant, au cycle 15000, les déplacements dans les régions inter-feuillet deviennent significativement plus importants que ceux des régions intra-feuillet. Ces observations indiquent que le mécanisme de fluage est principalement lié au glissement des couches de silicate de calcium, facilité par la mobilité des composants inter-feuillet, tandis que les déplacements des composants intra-feuillet restent plus limités. Ces résultats sont en accord avec les théories existantes sur le rôle du glissement dans le fluage du C-S-H (Alizadeh et al., 2010).



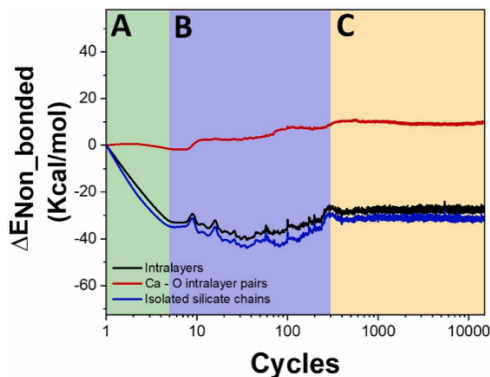
**FIGURE 3.** Déplacements atomiques dans la direction Y sous l'effet d'une contrainte de cisaillement dans le plan YZ pour (a) la structure déformée du cycle 1, (b) la structure déformée du cycle 15000

### C. Évolution structurelle du C-S-H sous déformation par fluage en cisaillement

Pour étudier l'évolution structurelle du C-S-H pendant le fluage, l'évolution de l'énergie potentielle du système ainsi que les contributions de ses différents composants sont présentées dans la Figure 4. L'énergie totale du C-S-H diminue au cours de la déformation par fluage en cisaillement, suggérant que le système se stabilise pendant le fluage. Ce résultat est en accord avec les observations rapportées dans la littérature (Kai et al., 2021; Morshedifard et al., 2018; Reguieg et al., 2024). Trois régions principales, notées A, B et C, ont été identifiées, chacune étant caractérisée par une contribution énergétique dominante. Dans la région A (cycles 1 à 5), une diminution notable de l'énergie non-liée du système est observée. Cette diminution résulte principalement d'une réduction des interactions non-liées au sein des chaînes de silicate (Figure 5). L'examen des changements d'organisation atomique entre le cycle 1 et le cycle 5 révèle que la diminution de l'énergie non-liée est corrélée à la réorganisation spatiale des atomes d'oxygène dans les chaînes de silicate. Les distances interatomiques entre les oxygènes augmentent, en raison d'interactions répulsives, qu'ils appartiennent à une même chaîne ou à des chaînes voisines. Cette réorganisation permet aux chaînes de silicate de minimiser les interactions non-liées, contribuant ainsi à la stabilisation de la structure du C-S-H pendant la déformation.

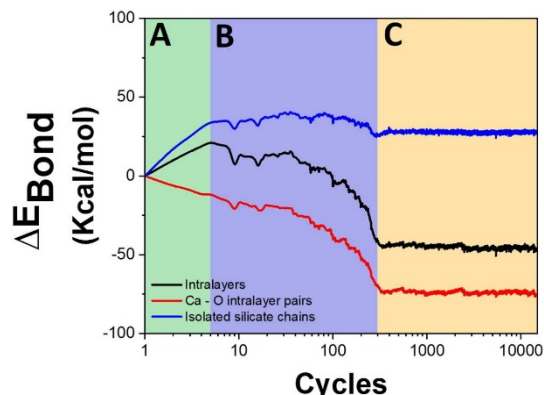


**FIGURE 4** Évolution de l'énergie potentielle et de ses contributions composantes du C-S-H sous contrainte de cisaillement dans le plan YZ.



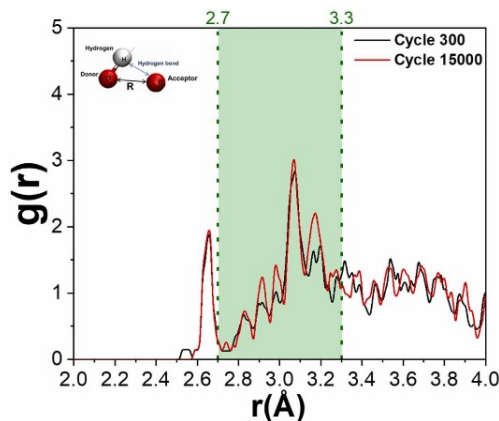
**FIGURE 5** Évolution de l'énergie non liée d'intra-feuillet comparée à l'énergie non liée des chaînes de silicate isolées et des paires d'atomes calcium-oxygène d'intra-feuillet.

Dans la région B (cycles 5 à 300), la diminution de l'énergie potentielle provient principalement de la réduction de l'énergie intramoléculeire des composants intra-feuillet (Figure 6). Cette stabilisation de l'énergie intramoléculeire est liée à une augmentation de l'ordre de liaison, reflétant un renforcement des liaisons ioniques entre les ions calcium et les oxygènes intra-feuillet. Ce renforcement s'explique par une réorganisation spatiale et une reconfiguration des chaînes de silicate, facilitant la formation de liaisons ioniques plus solides.



**FIGURE 6** Évolution de l'énergie de liaison d'intra-feuillet comparée à l'énergie de liaison des chaînes de silicate isolées et des paires d'atomes calcium-oxygène d'intra-feuillet.

Pendant le processus de fluage, les chaînes de silicate et les ions calcium interagissent de manière coopérative pour atteindre une stabilisation structurelle. Cette interaction collective se poursuit jusqu'à ce que le système atteigne un état stable, ce qui devient évident dans la région C (cycles 300 à 15000). À ce stade, le système adopte une configuration atomique énergétiquement favorable. Dans cette région, la diminution de l'énergie potentielle de l'interface est attribuée à une légère réduction de l'énergie non-liée et des liaisons hydrogène. L'analyse révèle la formation de liaisons hydrogène dans une plage de distances de 2.7 à 3.3 Å, renforçant la stabilité globale de la structure (Figure 7). Ces interactions coopératives entre les composants intra-feuillet et inter-feuillet jouent un rôle clé dans la stabilisation finale du C-S-H.



**FIGURE 7** Comparaison de la fonction de distribution radiale entre les atomes d'oxygène de l'intra-feuillet et ceux de l'inter-feuillet aux cycles 300 et 15 000.

Les résultats obtenus mettent en évidence la nécessité de prendre en compte la réactivité du système dans l'analyse du comportement du C-S-H vis-à-vis du fluage. Ils montrent que la relaxation provient d'interactions couplées entre les régions inter-feuillets et intra-feuillets, qui évoluent vers des configurations à plus faible énergie via des réorganisations structurales et un renforcement des liaisons ioniques. En revanche, les travaux antérieurs fondés sur des champs de force classiques ont principalement permis de capturer des mécanismes de relaxation localisés au sein des régions inter-feuillets. Morshidifard et al. ont mis en évidence le rôle de ces régions à travers une analyse des volumes de Voronoï associée à une méthode de perturbation des contraintes (Morshedifard et al., 2018). Kai et al., à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, ont observé des phénomènes de relaxation aux

interfaces entre les feuillets (Kai et al., 2021). Enfin, Duque-Redondo et al, par le biais de simulations de déformation quasi-statique, ont montré que la relaxation des contraintes se manifeste essentiellement dans les zones inter-feuillets (Duque-Redondo et al., 2022).

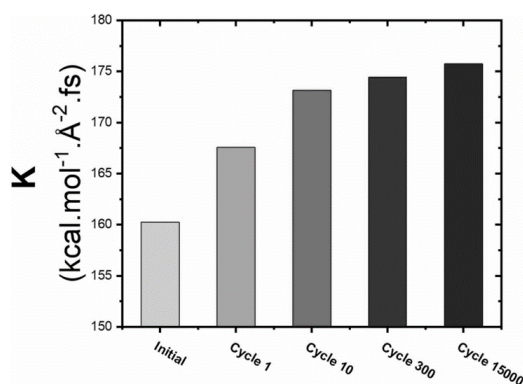
#### D. Effet de la déformation par fluage en cisaillement sur la structure du C-S-H

Pour mieux comprendre l'effet de la relaxation du C-S-H pendant le fluage, les interactions entre les couches de silicate de calcium au cours de ce processus ont été étudiées. Un coefficient noté K, représentant l'opposition des couches à la déformation, a été calculé. La méthode consiste à imposer une vitesse initiale de 0.05 Å/fs aux atomes de l'intra-feuillet supérieur le long de l'axe Y, tout en maintenant fixe la couche inférieure et en autorisant le mouvement libre des atomes de l'inter-feuillet. Le coefficient K est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$K = \langle F_y \rangle / V_y \quad (1)$$

Où  $\langle F_y \rangle$  représente la force résultante moyenne sur la couche supérieure de silicate de calcium due à la vitesse initiale, et  $V_y$  représente la vitesse initiale.

Les résultats présentés dans la figure 8 montrent une augmentation significative de la valeur du coefficient K entre l'état initial et le premier cycle, suivie d'une augmentation progressive au fil des cycles. Cette évolution traduit une opposition croissante au glissement relatif entre les couches lorsqu'elles sont soumises à une contrainte de cisaillement. Cette opposition est attribuée à un renforcement des interactions non-liées entre les couches et au sein des couches elles-mêmes. La stabilisation progressive des interactions explique la diminution du taux de déformation observée, qui peut être interprétée comme un effet de durcissement. Ce phénomène suggère que le matériau devient plus résistant au glissement au cours du temps, en raison d'une réorganisation structurelle conduisant à un état mécaniquement plus stable



**FIGURE 8.** Évolution du coefficient K au cours de la déformation initiale et des cycles de chargement.

## IV. CONCLUSION

Dans cette étude, l'évolution structurelle du C-S-H pendant la déformation par fluage a été analysée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire réactive combinées à la technique de perturbation des contraintes. Une déformation par fluage a été observée dans toutes les conditions de

chargement, avec une déformation particulièrement prononcée sous cisaillement. Ce comportement résulte du glissement des couches de silicate de calcium, facilité par la présence d'eau inter-feuillets. L'analyse de l'évolution de l'énergie potentielle du C-S-H au cours du fluage en cisaillement a révélé un phénomène de durcissement progressif au sein des couches de silicate de calcium, caractérisé par trois étapes distinctes. Lors de la première étape, une réorganisation structurale des chaînes de silicate a été observée, conduisant à un état plus stable par réduction des interactions non-liaison. La deuxième étape a montré un renforcement des liaisons ioniques calcium-oxygène au sein de l'intra-feuillet, se traduisant par une diminution de l'énergie de liaison. Enfin, l'interface entre les couches de silicate de calcium et l'eau inter-feuillet a contribué à la stabilisation globale de la structure au cours de la troisième étape. Dans une perspective future, il serait pertinent d'étudier l'influence du rapport Ca/Si ainsi que celle d'autres produits d'hydratation issus des mélanges de ciment Portland et de matériaux cimentaires secondaires (SCMs), tels que le C-A-S-H. Comprendre le lien entre leur nanostructure et leur contribution à la déformation dépendante du temps permettrait d'améliorer les performances à long terme des matériaux à base de ciment.

## V. REFERENCE

- Aili, A., Vandamme, M., Torrenti, J.-M., Masson, B., 2020. A viscoelastic poromechanical model for shrinkage and creep of concrete. *Cement and Concrete Research* 129, 105970. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105970>
- Alizadeh, R., Beaudoin, J.J., Raki, L., 2010. Viscoelastic nature of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Composites* 32, 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.02.008>
- Bazant, Z.P., 2001. Prediction of concrete creep and shrinkage: past, present and future. *Nuclear Engineering and Design* 203, 27–38. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(00\)00299-5](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(00)00299-5)
- Bazant, Z.P., 1972. Thermodynamics of interacting continua with surfaces and creep analysis of concrete structures. *Nuclear Engineering and Design* 20, 477–505. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(72\)90124-0](https://doi.org/10.1016/0029-5493(72)90124-0)
- Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Desmedt, A., 2006. Water Dynamics in Hardened Ordinary Portland Cement Paste or Concrete: From Quasielastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* 110, 17966–17976. <https://doi.org/10.1021/jp062922f>
- Chenoweth, K., Van Duin, A.C.T., Goddard, W.A., 2008. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *J. Phys. Chem. A* 112, 1040–1053. <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
- Duque-Redondo, E., Masoero, E., Manzano, H., 2022. Nanoscale shear cohesion between cement hydrates: The role of water diffusivity under structural and electrostatic confinement. *Cement and Concrete Research* 154, 106716. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106716>
- Farah, M., Grondin, F., Alam, S.Y., Loukili, A., 2019. Experimental approach to investigate creep-damage bilateral effects in concrete at early age. *Cement and Concrete Composites* 96, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.022>
- Feldman, R.F., 1972. Mechanism of creep of hydrated portland cement paste. *Cement and Concrete Research* 2, 521–540. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90107-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90107-X)
- Haist, M., Divoux, T., Krakowiak, K.J., Skibsted, J., Pellenq, R.J.-M., Müller, H.S., Ulm, F.-J., 2021. Creep in reactive colloidal gels: A nanomechanical study of cement hydrates. *Phys. Rev. Research* 3, 043127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.043127>
- Hénin, J., Lelièvre, T., Shirts, M.R., Valsson, O., Delemotte, L., 2022. Enhanced Sampling Methods for Molecular Dynamics Simulations [Article v1.0]. *LiveCoMS* 4. <https://doi.org/10.33011/livecoms.4.1.1583>

- Kai, M.F., Zhang, L.W., Liew, K.M., 2021. New insights into creep characteristics of calcium silicate hydrates at molecular level. *Cement and Concrete Research* 142, 106366. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106366>
- Kunhi Mohamed, A., Bouibes, A., Bauchy, M., Casar, Z., 2023. Molecular modelling of cementitious materials: current progress and benefits. *RILEM Tech Lett* 7, 209–219. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2022.175>
- Laanaiya, M., Bouibes, A., Zaoui, A., 2019. Understanding why Alite is responsible of the main mechanical characteristics in Portland cement. *Cement and Concrete Research* 126, 105916. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105916>
- Lacks, D.J., Osborne, M.J., 2004. Energy Landscape Picture of Overaging and Rejuvenation in a Sheared Glass. *Phys. Rev. Lett.* 93, 255501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.255501>
- 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>
- Morshedifard, A., Masoumi, S., Abdolhosseini Qomi, M.J., 2018. Nanoscale origins of creep in calcium silicate hydrates. *Nat Commun* 9, 1785. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04174-z>
- Nagaoka, M., 2024. The computational molecular technology for complex reaction systems: The Red Moon approach. *WIREs Comput Mol Sci* 14, e1714. <https://doi.org/10.1002/wcms.1714>
- Pellenq, R.J.-M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K.J., Buehler, M.J., Yip, S., Ulm, F.-J., 2009. A realistic molecular model of cement hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 16102–16107. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106>
- Peters, B., 2017. *Reaction rate theory and rare events*. Elsevier, Amsterdam Oxford Cambridge, MA.
- Reguieg, O., Bouibes, A., Lacarrière, L., 2024. New insights into the hardening mechanism of calcium silicate hydrates under creep deformation: A reactive molecular simulation study. *Construction and Building Materials* 444, 137763. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137763>
- Senftle, T.P., Hong, S., Islam, M.M., Kylasa, S.B., Zheng, Y., Shin, Y.K., Junkermeier, C., Engel-Herbert, R., Janik, M.J., Aktulga, H.M., Verstraelen, T., Grama, A., Van Duin, A.C.T., 2016. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Comput Mater* 2, 15011. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
- Soyer-Uzun, S., Chae, S.R., Benmore, C.J., Wenk, H.-R., Monteiro, P.J.M., 2012. Compositional Evolution of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Structures by Total X-Ray Scattering. *J Am Ceram Soc* 95, 793–798. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04989.x>
- 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., Plimpton, S.J., 2022. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications* 271, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- Vandamme, M., Ulm, F.-J., 2009. Nanogranular origin of concrete creep. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 106, 10552–10557. <https://doi.org/10.1073/pnas.0901033106>
- Ye, H., 2015. Creep Mechanisms of Calcium–Silicate–Hydrate: An Overview of Recent Advances and Challenges. *International Journal of Concrete Structures and Materials* 9, 453–462. <https://doi.org/10.1007/s40069-015-0114-7>
- Zhang, X., Chang, W., Zhang, T., Ong, C.K., 2004. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 2600–2604. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01595.x>
- Duque-Redondo, E., Masoero, E., & Manzano, H. (2022). Nanoscale shear cohesion between cement hydrates: The role of water diffusivity under structural and electrostatic confinement. *Cement and Concrete Research*, 154, 106716.