セメント硬化体内水分子の運動性の動的存在状態： ^2H NMR による研究湊大輔^{*1} 平沖敏文^{*2} 名和豊春^{*1}^{*1} 北海道大学 大学院工学研究科環境循環システム専攻(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8)^{*2} 北海道大学 大学院工学研究科応用物理学専攻(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8)

要旨：硬化セメントペーストの主成分であるカルシウムシリケートハイドレート(CSH)の構造を解明するために、 ^2H NMR を用いて、セメント硬化体中の重水素原子の運動性の分布の測定を行った。セメントには白色セメントを用い、重水と反応・硬化した試験片を微粉碎して大きな空隙に存在する水分子を除去し、粉末試料を 2 種の条件で乾燥して ^2H NMR の測定に供した。 ^2H NMR のスペクトル解析によりセメント硬化体内には自由に運動できる重水素と運動が拘束された重水素の 2 種類が存在することを明らかにすることができた。また、中央シグナルの縦緩和時間 T_1 の測定により拘束された成分はさらに運動性のより早い成分と比較的遅い成分に分類でき、それぞれは既往の CSH モデルにおける large gel pore、small gel pore に存在する重水素であると解釈され、かつ、乾燥状態によって pore のサイズ・形態が変化することを示した。

キーワード：NMR、CSH、微細空隙、重水

1. はじめに

コンクリートは骨材、硬化セメントペースト、空隙から構成される複合材料であり、その物性はこれらの構成要素間の相互作用を含めた要素の性能の総和として発現するため非常に複雑な挙動を示す。しかし、骨材は化学的および物理的に比較的安定であり、長期的な性能の低下に対する抵抗性、いわゆる耐久性に対しては硬化セメントペーストの物理化学的な性質が支配的となる。

セメントがほぼ完全に水和反応した場合に、硬化セメントペースト体積の 60 % はカルシウムシリケートハイドレート(CSH)で占有される。したがって、コンクリートの耐久性は CSH の性質に大きく左右されるといっても過言ではない。このため CSH の構造について各種の測定装置を用いて検討されており、Richardson¹⁾ は TEM 観察や核磁気共鳴(NMR)を用いて CSH の形態とシリケートの連結に着目した CSH の構造を提案している。また、Jennings²⁾ は水蒸気および窒素吸着等温線の相違や微小角散乱法によりコロイド粒子の集合体のような CSH の構造を提案し、その構造モデルに基づいて乾燥収縮やクリープなどの挙動を説明することを試みている。しかし、CSH 中の水分の移動に関連すると考えられる、水分の運動性については検討がなされていない。

一方、耐久性が問題となるような厳しい環境に曝されたときには CSH は安定ではなく、養生条件や乾燥条件による CSH の構造変化が生じるため、CSH 中の水分の存在形態と移動を明確にする必要がある。これについては、既に固体 NMR による測定が行われている。例えば、

Fabienne³⁾ は ^1H を測定核種として、CSH 中の水分子の結合状況の違いを化学シフトによって区別でき、Ca サイトに存在するプロトンと Si サイトまたは OH サイトに存在するプロトンとを区別することが可能であることを示した。しかしながら、 ^1H NMR では磁気的双極子-双極子相互作用が磁気緩和や吸収線形を支配するため、分子内相互作用の他に分子間相互作用が生じ、そのため得られるスペクトルは非常にブロードになり、精度の高い測定ができないという問題点があった。

一方、 ^2H を測定対象核とした NMR 測定では、磁気的分子間相互作用の効果が排除され、これまでよりも詳細にセメント硬化体中の水分子の運動についての情報が得られる。すなわち、 ^2H NMR では核の周りの電場勾配と核四極子モーメントとの相互作用(核四極子相互作用)が磁気緩和や吸収線形を支配するため、磁気緩和やスペクトルの線形は、核の位置での電場勾配の主軸の向き、すなわち分子内相互作用にのみ支配される。また、スペクトルの線形は、水分子の分子運動のモードと速さによって変化し、自由に運動できる mobile な重水素と運動が拘束された rigid な重水素では線形が大きく異なるため、それぞれを分離測定できるという利点もある⁴⁾。

本研究は、 ^2H NMR の利点に着目して乾燥条件を変えた CSH の構造を水分子の観点から解明しようとしたものである。

2. 実験概要

2.1 試料作製

常磁性を持つ Fe 相による NMR への影響を避けるため、白色ポルトランドセメントを使用した。Table 1 に白色ポルトランドセメントの鉱物組成を示す。配合は重水/セメント比=0.5(質量比)とし、セメントペーストはハンドミキサーを用いて混練し作製した。ペーストの練り混ぜは、低速で 60 秒間練り混ぜたのち、ミキサーの回転羽根および容器に付着したペーストをかき落とした後、再度高速で 120 秒間練り混ぜた。作製されたペーストは、 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ の型枠に流し込み成型した。ペースト供試体は、打ち込み後 3 日間封緘したのち脱型し、めのう乳鉢で微粉碎した。その後未乾燥 3 日(試料 A)、D-dry 3 日(試料 B)の 2 水準の乾燥条件を経たのち、NMR 測定に供した。20~1000 °C における質量減少は未乾燥供試体では 21.1 %、D-dry を行った供試体では 6.1 %であった。

2.2 ^2H NMR 測定条件

^2H NMR 測定は Bruker MSL 400 を用いて行った。測定周波数 60.6MHz、測定帯域 2.5MHz(サンプリング周波数 0.4 μs)、90°パルス幅 2.2 μs とし、 $\phi 4 \text{ mm}$ の自作のプロープヘッドを用いて室温で測定を行った。スペクトルは四極子エコー法、縦緩和時間 T_1 は反転回復四極子エコー法と飽和回復四極子エコー法を用いて測定した。エコー時間は 15 μs である。サンプリングポイントは 2K で、8K にゼロフィルして、線幅 1.5kHz のロー

レンツ関数の窓関数を用いてフーリエ変換を行った。スペクトル測定および反転回復四極子エコー法による T_1 測定の積算回数はともに 1000 回で、飽和回復四極子エコー法による T_1 測定の積算回数は 100 回である。

3. 実験結果

3.1 ^2H NMR スペクトル

Fig. 1(i)に未乾燥の試料 A の ^2H NMR スペクトルを示す。中央の 0kHz に半価幅 6kHz のシグナルが、 $\pm 96.7 \text{ kHz}$ にシグナルが観測された。縦軸を 32 倍したスペクトル(ii)には、S/N 比が悪いが $\pm 200 \text{ kHz}$ 付近にも磁化の静磁場方向に平行な成分に対応するシグナルが観測された。後者 2 つのシグナルは四極子分裂幅 $\Delta\nu_q$ が 193.5kHz の、分子運動が極めて遅い状態の重水素成分の存在(rigid 成分)を示している。一方、前者の 0kHz のシグナルは時間空間的に平均化されたスペクトルであり、十分に運動の速い成分(mobile 成分)の存在を示している。

Fig. 1(iii)に D-dry 乾燥した試料 B のスペクトルを示す。中央の 0kHz に半価幅 3kHz のシグナルが観測されたが、その強度は未乾燥試料に比べ著しく減少した。加えて $\Delta\nu_q = 194.1 \text{ kHz}$ の幅が広いシグナルも観測され、Fig. 1 には示さないが $\pm 200 \text{ kHz}$ 付近に磁化の静磁場方向に平行な成分も観測された。

スペクトルの積算回数と S/N 比を同じにして(i)から(iii)を引いた差スペクトルを(iv)に示す。このスペクトル

Table 1 Mineral components of white cement

Mineral Name	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum	Bassanite
Mass content (%)	48.7	27.9	3.2	0	3.2	1.7

※ C : CaO、S : SiO₂、A : Al₂O₃、F : Fe₂O₃

Fig. 1 ^2H NMR spectra of (i) No dry sample, (ii) 32 times magnified spectrum of (i) from -300 kHz to 300 kHz , (iii) D-dry sample, (iv) difference spectrum of (i) and (ii)

ルには、0kHz の mobile 成分と $\pm 100\text{Hz}$ 近傍の rigid 成分が現われている。これは、未乾燥試料は乾燥により mobile な成分だけでなく rigid な成分も離脱していることを示している。Table 2 に rigid 成分のシグナルの積分強度を 1 としたときの各シグナル面積強度を示す。含水量が 21.1 % から 6.1 % へ減少するのに伴い rigid 成分の強度は 20 % 程度しか減少しないのに対し、mobile 成分の強度は 90 % 以上減少した。これは、乾燥によって mobile 成分の重水素が容易に脱離し、rigid 成分の重水素は mobile 成分の重水と比べて脱離しづらいことを示している。

3.2 Mobile 成分の動的挙動と回転相関時間

未乾燥の試料 A と D-dry を行った試料 B の中央シグナルの縦緩和時間 T_1 の測定を行った。 T_1 は反転回復四極子エコー法を用い、待ち時間 τ と得られたスペクトル強度の関係を次式によって計算した。

$$I_z = \alpha + \beta \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad [1]$$

ここに、 α, β : 定数

Fig. 2 に観測値と非線形最小二乗法による計算値とを示す。得られた T_1 は試料 A では 0.010s、試料 B では 0.017s であった。しかし、観測値と実線に示す計算値の一致は良くない。

そこで T_1 は 2 成分からなると考えて次式より計算した。

$$I_z = \alpha + \beta \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1l}}\right) + \gamma \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1s}}\right) \quad [2]$$

ここに、 α, β, γ : 定数

T_{1l} : T_1 の long component

T_{1s} : T_1 の short component

点線で表わした計算値を Fig. 2 に、得られた T_1 の結果を Table 3 に示す。試料 A の T_{1l} は 0.013s、 T_{1s} は 0.002s であり、定数 β と γ の値の比から求めた存在比は $F_l : F_s = 87 : 13$ であった。また、試料 B では T_{1l} は 0.082s、 T_{1s} は 0.011s であり、存在比 F は $F_l : F_s = 76 : 24$ であった。この結果は 2 種類の運動の速さ又はモードが異なった水分子が mobile 成分に存在することを示している。また乾燥によって T_{1l} と T_{1s} の値がともに大きくなっていることと、 F_s の割合がやや減少し、

Table 2 Area fraction of each signal

		No dry	D-dry
Area ratio (Area of Rigid signal : 1.00)	Rigid signal	1.00	0.80
	Mobile signal	2.00	0.15

F_s がやや増加していることがわかる。

T_1 の値より、回転相関時間 τ_c を算出した。mobile 成分のシグナルは、時間空間的に平均化されているので、バルクの水分子のような等方性な運動をすると仮定してもよいであろう。この場合 T_1 と回転相関時間 τ_c との間には次式が成立する⁵⁾。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80} (2\pi)^2 (Q_{cc})^2 \times \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{8\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2}\right) \quad [3]$$

ここに、 Q_{cc} : 四極子結合定数 (= 225kHz)⁶⁾

η : 非対称係数 (= 0.01)⁶⁾

ω_0 : 測定周波数

測定温度を高くすると T_1 が増加する(未発表)ので τ_c が fast motion 側の運動をしていることを示しており、 τ_c を求めることができる。

算出された τ_c の値を Table 4 に示す。2 試料において共通して T_{1l} の τ_c は T_{1s} の τ_c よりも一桁程度小さい。乾燥により T_{1l} と T_{1s} 共に τ_c が 1 桁程度小さくなった。これは乾燥によって、mobile 成分の水分子の運動が速くなっていることを示している。バルクの重水の τ_c ⁷⁾ は $3.6 \times 10^{-12}\text{s}$ であり、2 試料の τ_c より 1~2 桁程度速いことから未乾燥試料と D-dry 試料における中央シグナ

Table 3 Longitudinal relaxation time T_1 of Mobile signals

		No dry		D-dry	
		T_1/s	Fraction/%	T_1/s	Fraction/%
Two Components	long	0.013	87	0.082	76
	short	0.002	13	0.011	24
One Component		0.01	100	0.017	100

Fig. 2 Measured and calculated T_1 values of mobile component of a ^2H NMR spectrum for sample A

Table 4 Rotational correlation time τ_c of mobile signals

		No dry	D-dry
τ_c/s	$T_1(\text{long component})$	1.0×10^{-10}	1.6×10^{-11}
	$T_1(\text{short component})$	1.8×10^{-9}	1.2×10^{-10}

ル中に含まれる各成分の運動はバルクの重水よりも拘束されていることがわかる。

3.4 rigid 成分の動的挙動と回転相関時間

両端シグナルは rigid な成分であり、縦緩和時間 T_1 が長いため、飽和回復四極子エコー法を用いて試料 A の T_1 を測定した。待ち時間 τ と得られたスペクトル強度の関係を、次式を用いて非線形最小二乗法により計算した。

$$I_z = \alpha + \beta \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \quad [4]$$

ここに、 α, β : 定数

Fig.3 に観測値と計算値を示す。得られた T_1 は左シグナルが 8.79s、右シグナルが 8.40s であり、その平均は 8.61s である。

rigid 成分の運動モードが不明なので、 T_1 と τ_c との関係を厳密に求めることはできないが、運動が等方的と仮定すると仮定して式[3]を用いて τ_c を算出すると、 $\tau_c = 1.8 \times 10^{-5}s$ である。この値は中央シグナルの τ_c と比較して 5~6 桁程度、前出のバルクの重水の τ_c と比較して 7 桁程度遅く、これは極めて分子運動が制限されていることを示している。また、測定結果は試料 B でもほぼ同様であった。

4. 考察

4.1 mobile 成分の帰属

以上の実験結果から、セメント硬化体中の重水素は mobile と rigid な成分があり、さらに mobile な成分

Fig. 3 Measured and calculated T_1 values of rigid component for sample (A)

は運動性のより早い成分と比較的遅い成分に分けられ、大きく 3 種類の動的存在形態があることを明らかにすることができた。この重水素の動的存在形態の変化は、CSH 中における重水素の配置と関連することが予想され、以下ではこれまでの CSH の構造に関する研究結果に基づいて CSH 中の重水素の配置と運動性について考察を行う。

Jennings²⁾は窒素吸着法などを用いて、Fig.4 に模式的に示した-O-Ca-O-のシート、Si 四面体および H_2O (または OH) から構成される直径 1.5nm の球状粒子、さらにその集合体として globule という直径が約 5nm (未乾燥) からなる CSH ゲルのモデルを提案している。また、CSH 中には Fig.4 に示す globule の集合体の隙間に存在する直径 3~12nm 程度の large gel pore、および Globule の内部に存在する直径 1~3nm 程度の small gel pore の 2 種類の空隙が存在し、さらに元々は水で占められていた空間に CSH が析出してできた粗大な空隙である capillary pore が存在するため、全体として 3 種類の空隙が存在するとしている。本研究においては試料を相対湿度 60 % 程度の大気中で微粉砕したため、直径 4nm 以上の空隙に存在する水分は一散することから、モデル中の capillary pore 中の空隙水は失われ、未乾燥状態の試料では他の 2 つの pore 中に存在する水は残存すると思われる。

直径数 nm の細孔内に凝縮した水は、水分子どうしの分子間相互作用に加え細孔壁との相互作用が加わるために、バルクとは異なる性質を示すことが知られている⁸⁾。これより、硬化セメント中の重水素の運動の速さが異なる理由として、重水素が存在する細孔の大きさが異なることが考えられる。すなわち、mobile な成分の中で運動性のより早い成分は large gel pore に、運動性の比較的遅い成分は small gel pore 中に存在していることが推察される。

Kelvin によれば、細孔中の水分の曲率半径、言い換えると細孔の半径は水分と平衡にある気相の相対湿度の関数で表される。この考え方に基づくならば、乾燥が進行するにつれ、粗大な空隙から水分が逸脱し、large gel pore の水から消失し、small gel pore の水が残存するこ

Fig. 4 CSH structural model

とになる。しかし、本研究の実験結果によれば、乾燥によって mobile な成分の中の運動性の早いおよび遅い成分ともに運動が速くなっており、かつ small gel pore の運動性は large gel pore 程度となり、両方の重水素ともに粗大な細孔に移動した様相を示しており、上記の予想と矛盾する。

一方、青野ら⁹⁾は ^{29}Si NMR の測定結果から乾燥によりセメント硬化体中の CSH の構造が変化することを報告している。彼らの ^{29}Si NMR の測定結果から CSH 中のシリケートの平均鎖長を試算すると、乾燥により SiO_4 四面体の重合度は約 4 から約 19 と 5 倍程度も増大した。CSH 中の Si-O-Si 結合距離は $0.33\text{nm}^{10)}$ であることから、この重合によって平均 SiO_4 四面体鎖長は 1.32nm から 6.27nm に伸長したと考えられ、乾燥により Globule が粗大化すると推測できる。粒子の粗大化は Fig. 4 に示す粒子間に生じる空隙の直径も粗大化させる結果となり、本研究の研究結果と合致する。

なお、青野ら⁹⁾の ^{29}Si NMR の測定結果からは Q_3 成分の生成は認められず、 SiO_4 四面体鎖長における増大は直線的に生じていることを示している。また、乾燥を受けると CSH では水蒸気吸着の挙動が変わり、単分子層吸着から層状吸着に吸着形態が変化する。これは CSH の形状が球状から層状に変わったと解釈することにより、容易に理解できる。これらの結果を考え合わせると、乾燥によって large gel pore および small gel pore 中に含まれる重水素ともに分子の運動が速くなり、かつ small gel pore の運動性は large gel pore 程度となった理由として、CSH の globule の形状が球状から層状に変化し、さらに大きさも増すことによる、globule 内部および粒子間の空隙の増大が挙げられる。

以上の結果は、硬化セメント中の CSH は安定相ではなく、乾燥によって形状や大きさが変化するという既往の研究成果を、空隙中に存在する水分の運動性から直接的に実証したものであり、よく知られているコンクリートの物性に及ぼす湿度の影響を定量化するための重要な知見を得たものと考えられる。

なお未乾燥試料の T_{1f} の値は、d-dry 試料の T_{1s} にほぼ等しく、これらは同じ重水素の T_1 を測定していると考えられる。言い換えると、本研究では当初 T_1 が 2 つの成分からなると考えたが、 T_1 は実際には 3 成分からなり、そのうちの 2 成分がおおのこの試料で強く検出されたという解釈も可能である。一方で、Brownstein ら¹²⁾は細孔中に存在する水分子中の水素原子の緩和時間はその細孔半径の影響を受けることを明らかにしている。彼らの考えに従えば、セメント硬化体のような様々な径の細孔からなる多孔質体においては、 T_1 は実際には非常に多くの成分の平均として検出されることになり、本研究で得られた 2 つの T_1 はそのうちの 2 成分が、それぞれの試料で特に強く検出されたという可能性もある。これらについては今後の課題とした。

4.2 rigid 成分の帰属

rigid 成分のスペクトル線形は $\Delta\nu_q = 194\text{kHz}$ の極めて遅い運動を示している。 $\Delta\nu_q$ の値から計算された四極子結合定数 Q_{cc} は 258kHz であり、この値は $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の $Q_{cc} = 260\text{kHz}^{7)}$ や NaOD の $Q_{cc} = 247.7^{7)}$ と近く、また、 D_2O の $Q_{cc} = 216\text{kHz}^{11)}$ と大きく異なることから、Rigid 成分は -OD 基に由来することを示している。

セメント硬化体中では、CSH、 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ 、エトリンガイト ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) 中の OH 基が OD 基に交換すると推定されるので、Rigid 成分はこれらに由来するものである可能性が高いと考えられる。

5. 結論

セメント中の重水素原子の動的挙動を ^2H NMR を用いて検討した。

- 1) ^2H NMR のスペクトルの線形と面積比よりセメント硬化体内には mobile と Rigid な重水素が存在する。
- 2) mobile な成分は運動性のより早い成分と比較的遅い成分の 2 種類あり、乾燥によってその運動性はより速くなった。
- 3) 得られた結果を既往の CSH モデルによって検証し、乾燥状態によって pore のサイズ、形態が変化することを示した。

謝辞：

北海道大学 山田英二技術職員には測定全般にわたり一方ならぬご協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。また、北海道大学工学研究科修士 2 年川上博行君には試験体作成などにご協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献：

- 1) I. G. Richardson : Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research, Vol. 34, Issue 9, pp. 1733-1777 (2004)
- 2) Hamlin M. Jennings et al. : A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 37, Issue 3, pp. 329-336 (2007)
- 3) Fabienne Médécine et al. : Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance, Cement and Concrete Research, Vol. 37, Issue 5, pp. 631-638 (2007)
- 4) R. Hentschel et al. : Orientational distribution of polymer chains studied by ^2H n. m. r. line shapes,

- Polymer, Vol. 22, Issue 11, pp. 1516-1521 (1981)
- 5) A. Abragam, The principles of nuclear magnetism, Clarendon Press, Oxford (1970)
 - 6) Takashi Araya et al. : Dynamics of $[\text{Zn}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$ in $[\text{Zn}(\text{D}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6]$ crystal as studied by 1D, 2D spectra and spin-lattice relaxation time of ^2H NMR, Chemical Physics, Vol. 344, Issue 3, 13 March 2008, pp. 291-298 (2008)
 - 7) Edward F et al. : Determination of the State of Water in Hydrated Cement Phases Using Deuterium NMR Spectroscopy, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120(25), pp. 6415-6416 (1998)
 - 8) Brownstein K. R. et al. : Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion, journal of Magnetic Resonance, Vol. 26, No. 1, 1977, pp. 17-24 (1977)
 - 9) 青野義道ほか：乾燥および乾湿繰り返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化、コンクリート工学年次論文集、Vol. 29、No. 1、2006、pp. 155-160 (2006)
 - 10) R. A. B. Devine et al. : Si-O bond-length modification in pressure-densified amorphous SiO_2 , Phys. Rev. B 35, pp. 9376-9379 (1987)
 - 11) Alan J. Benesi et al. : Room Temperature Solid Surface Water with Tetrahedral Jumps of ^2H Nuclei Detected in $^2\text{H}_2\text{O}$ -Hydrated Porous Silicates, J. Phys. Chem. B, vol. 108, pp. 17783-17790 (2004)
 - 12) K. R. Brownstein et al. : Spin-Lattice Relaxation in System Governed by diffusion, J. Mag. Res, vol. 26, pp. 17-24 (1977)

THE DYNAMICS OF DEUTERIUM IN HARDENED CEMENT PASTE MEASURED BY SOLID STATE ^2H NMR

Daisuke MINATO^{*1}, Toshifumi HIRAOKI^{*1} and Toyoharu NAWA^{*1}

^{*1} HOKKAIDO UNIVERSITY, Graduate School of Engineering (Kita13jo Nishi 8choume, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628, Japan)

ABSTRACT : In order to gain more direct insight into nature of water in calcium silicate hydrate (CSH) that is the main component of hardened cement, deuterium (^2H or D) quadrupolar echo NMR spectra and deuterium relaxation time T_1 and rotational correlation time τ_c were obtained from white portland cement and D_2O mixture with different drying conditions such as no drying and D-drying for 3 days. ^2H -NMR spectra show two peaks : a sharp central peak and the outer symmetric peak with horns of about 194kHz. The study on relaxation time T_1 and rotational correlation time τ_c indicates that the signal of central peak contributes the mobile liquid state deuterium with two different components of τ_c : the faster τ_c component is like liquid state whereas the slower τ_c one is restricted. In colloidal model of CSH, about 1.5 nm spherical units of CSH are coagulated to form the globules of about 5nm in diameter as well as and small gel pore of about 3nm in diameter. Further, the globules pack together to form larger structure of CSH and large gel pore of 3–12nm. Deuterium exists in the small gel pore should have stronger interaction between pore wall surfaces. However, deuterium exists in the large gel pore should have weaker interaction between surface of pore walls. Therefore, the D_2O with rapid τ_c corresponds to the large gel pore water while the D_2O with slow τ_c corresponds to the small gel pore water. Furthermore, D-drying enhances the rotational correlation time of mobile deuterium. This can be directly verified the previous study results that the D-dry promotes the deformation of CSH structure and extend gel pore.

T_1 and τ_c of the outer symmetric peak shows that the state of component is rigid. Further, the quadrupole coupling constant (Qcc) of the rigid signal is 258 kHz, and close to Qcc of Na-OD, $\text{Ca}(\text{OD})_2$, but Qcc of D_2O . Therefore, it can be concluded that the rigid-state deuterium forms -OD group.

KEY WORDS : NMR, CSH, Gel Pore, Deuterium