http://pmse.scu.edu.cn

基于分子动力学模拟的木材细胞壁与水分相互作用研究进展

徐佳佳，李京予，张润华，马尔妮
（北京林业大学 材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要：木材是一种典型的天然高分子材料，在分子尺度上解读水分对木材微纳结构的影响，是木材中水分研究的重难点。文中概述了分子动力学模拟的一般过程，重点介绍了近年来分子动力学模拟在木材-水分的研究领域中，对细胞壁化学组分纤维素、半纤维素、木质素与水分相互作用以及细胞壁各组分之间的界面与水分相互作用等方面的最新研究进展，最后提出了相关的现存问题，并就未来的发展方向进行展望，以期为深入揭示木材与水分的相互作用提供参考。

关键词：木材；细胞壁；水分；相互作用；分子动力学模拟
中图分类号：TQ351.01 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0165-09

木材与水分的相互作用一直是木材科学领域的研究重点。木材中的水分，特别是细胞壁中的结合水，对木材的物理力学性质及实际应用具有显著影响。木材的水分吸着是一个跨尺度、多相多组分的经时变化行为。在此期间，不仅木材细胞壁会因水分进出而在微纳尺度产生聚集态结构的改变，其内部水分的存在状态也在不断变化[1~3]。揭示木材与水分的互作机制，对丰富木材物理学的内涵、拓宽新型木基复合材料的研发、推动纳米技术在木材领域的应用具有理论与现实意义[4~6]。

水分作用下，木材细胞壁结构的改变是多尺度耦合的复杂过程。利用广角X射线散射（WAXS）和X射线衍射（XRD）技术，可探究水分作用下木材相对结晶度、微晶宽度，以及纤维素大分子链取向度的变化规律[7,8]；利用小角X射线散射（SAXS）和小角中子衍射（SANS）技术可精准表征纳米层面水分对微纤丝束直径和微纤丝间距的影响[2,7]。将小角中子散射仪配备环境湿度控制装置，可原位测量不同湿度条件下木材细胞壁的聚集态结构[9]。在分子层面，利用红外光谱技术和核磁共振技术，可探究木材细胞壁水分与羟基的氢键作用[10]；采用共聚焦拉曼光谱仪联合重水置换手段，可在不同湿度条件下原位考察木材细胞壁不同壁层内部及之间的水分吸着行为，并有效区分可及羟基和不可及羟基[11]。

另一方面，木材细胞壁结构也会对水分的结合状态产生影响。利用原位光谱分析技术可将纤维饱和点以下木材结合水的存在状态分为强、中、弱3类[12]。利用时域核磁共振技术考察不同含水率下木材中水分的弛豫特性，并根据水分移动性的差异，将细胞壁水分分别归属为存在于微纤丝无定形区及其周围半纤维素内的水分，以及半纤维素和木质素形成的基质区域中的水分[3]。

尽管目前实验研究取得较大进展，掣肘于分析仪器运行空间和时间分辨率的局限性，有关木材与水分相互作用关系的研究仍存在认知不足[1]。一方面，目前的实验技术难以观察和捕捉到木材细胞壁分子级别的结构细节；另一方面，难以精准、系统地追踪细胞壁结构变化的经时动态过程。相比于实验表征技术，分子动力学（Molecular dynamics, MD）模拟的优势即在于其能够实现分子尺度的结构探究，并通过时间维度解析水分增减过程中木材细胞壁高分子结构的动态演变规律。本文总结了MD模拟在

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0151
收稿日期：2024-01-17
基金项目：十四五国家重点研发计划课题（2023YFD2200501）
通讯联系人：马尔妮，主要从事木材物理学、木材保护与改性等方面的研究, E-mail: maerni@bjfu.edu.cn

木材-水分相互作用研究中的新进展，以期为后续木材资源的高效高值化利用提供理论参考。

1 分子动力学模拟

分子模拟主要包括量子力学模拟和分子力学模拟。量子力学模拟可以精确表达电子运动，获得分子的基本性质，但计算量随分子体系的增大而迅速增加，成本较高，仅适用于简单体系。相比之下，分子力学基于经验力场，将原子视为质点，降低计算成本的同时可模拟研究较大分子体系的动态轨迹行为。MD模拟是分子力学模拟中最重要且广泛应用的方法之一，能够充分考虑氢键对稳定亲水性材料结构的关键作用，并准确记录几飞秒（fs）内原子轨迹、速度以及受力情况，时间-空间分辨率高。在实验难以进行的情况下，MD模拟成为研究木材与水分关系的重要工具。

1.1 木材细胞壁分子模型的构建

MD模拟的第1步是建立体系的分子模型。对于木材细胞壁中单一组分的模型构建，需要确定结构单元的种类、聚合度以及分子链数量等信息，使其理化特性与真实情况尽可能接近；对于复杂木材细胞壁模型的构建，一般选择占细胞壁含量约90%的S2层作为目标模型。同时，需要考虑针、阔叶材各化学组分的相对含量及空间位置关系，使模型具有与真实木材细胞壁相似的物理参数，比如密度。

木材细胞壁模型主要由结晶纤维素和无定形区域组成，无定形区域包括无定形纤维素、半纤维素和木质素。其中，结晶纤维素的构建主要基于Nishiyama等[13]提供的晶胞参数，也可使用Cellulose builder程序脚本直接生成平行六面体纤维素晶体、基本纤丝以及纤维素单层[14]。无定形区域的单一组分可通过绘制重复单元并进行聚合的方式，组成不同聚合度的高分子单体，如重复纤维二糖形成无定形纤维素[15]。半纤维素含有多种糖基，确定其化学组成（包括基本糖基的类型以及比例）后，可绘制不同侧链单糖，并以不同排列方式的聚合进行模型构建[16]。或通过现有的网站模块，如Glycam Carbohydrate Builder[17]，结合实验数据合理生成结构模型。

与聚糖相比，木质素具有复杂的三维网状结构，为建模带来难度。确定木质素单体的种类、键接类型以及比例后，可通过随机聚合的步骤，得到木质素模型聚合物[18]。另有学者根据现有文献中木质素结构进行手动绘制建模，得到结构单元多样、键接类型复杂的木质素网状和链状模型聚合物[15,19]。基于单一组分模型，根据木材细胞壁中3种组分的含量测定以及各组分在木材细胞壁中的空间位置关系，采用蒙特卡罗法[15]或弛豫法[20]构建木材细胞壁模型。

1.2 模拟体系分子力场模型的建立

选择适当的力场是进行MD模拟的基础。分子力场是一组描述分子体系相互作用的势函数[21]，包括成键项和非键项，前者描述分子内近邻原子间的相互作用，后者描述分子间及分子内非近邻原子间的相互作用。氢键作为一种特殊的非键相互作用，在高分子材料的结构和性能中发挥着关键作用[22]。不同力场对氢键作用项的处理方式各不相同，因此根据实际需要选择适当的力场，并对参数进行适当调整和优化。在木材科学领域中，常见的力场有GLYCAM06[23,24]，GROMOS 53a6[25,26]，CHARMM36[27,28]等。

1.3 体系构建及能量极小化

由于初步建立的模型中可能存在不合理的原子间重叠和构型畸变等问题，在MD模拟前需要进行体系能量极小化以消除结构的不科学性[21]。当模拟体系达到较稳定的初始构型后，根据体系环境构建模拟体系。对于木材与水分相互作用的模拟，学者们一般选用SPC和TIP3P水模型[23~28]。每添加1个水分子都需要进行能量极小化操作，以使体系逐渐达到平衡状态[20]。

1.4 动力学模拟

体系构建完成后要赋予各个原子初始速度。根据经典力学理论，对于任何经典力学体系，只要确定体系的初始构型和初始速度，就可以计算体系在未来任何时刻的构型和速度。分子模拟程序可以采用不同的算法计算体系中粒子的能量、作用力和分子排列等，并且所有的模拟工作都是在特定的统计力学系综中进行。系综是一种用于描述和计算系统性质的统计方法，指由宏观性质完全相同而微观性质各不相同的大数目体系所组成的集合[29]。可分为2类：第1类是微正则（NEV）系综、正则（NVT）系综和

恒温恒压（NPT）系综，描述粒子数不发生变化的封闭体系；第2类是巨正则（μVE）系综，描述粒子数可以发生变化的敞开体系。多数物理过程不涉及分子数目的变化，并发生在恒温恒压或恒温恒容条件下，因此模拟中最常选用NVT或NPT系综[23~27]。选择合适系综并设置算法与参数后，随之改变已搭建结构体系内的水分条件并不断进行平衡，模拟不同含水率条件下木材细胞壁和水分的相互作用。

1.5　模拟结果的处理

模拟运算完成后，经过分析体系中原子坐标、速度和能量随时间变化的轨迹文件，可输出多元化的模拟结果。这些模拟结果可以体现在细胞壁的多尺度结构分析中，比如水分引发的细胞壁微纤丝束直径、氢键数量和官能团构象变化的演变规律等，以及分子行为与性质，比如水分子在木材中的运动轨迹、迁移行为以及润湿过程等，还涉及到最本质的能量与相互作用机制分析。

2　木材细胞壁对水分的响应模拟

木材是主要由纤维素、半纤维素等聚糖和含有芳香环的木质素组成的复杂高分子材料。由于木材细胞壁构成的复杂性，目前对其作为一个整体与水分相互作用的模拟研究还相对有限。大多数研究更侧重于模拟木材细胞壁中单一组分结构以及组分间结合界面和水分的相互作用。因此，以下分别就基于分子动力学模拟开展的纤维素、半纤维素、木质素及组分间结合界面对水分响应的研究工作进行简要梳理。

2.1　聚糖与水分的相互作用

2.1.1　纤维素与水分的相互作用：了解和掌握木材细胞壁不同组分中羟基与水分的氢键作用是研究木材与水分多维度相互作用关系的基础。一般而言，纤维素的羟基含量最高，半纤维素次之，再次为木质素，但由于纤维素中约2/3的羟基之间形成分子间/内氢键以稳定结晶区分子链的定向排列，实际能与水分结合的羟基含量并不高[30]。利用核磁共振技术发现，纤维素中水分主要分布在纤维素纤丝聚集体周围和纤丝聚集体内部的微纤丝-微纤丝界面中[31]。通过MD模拟进一步分析2类水分子在纤丝聚集体内部的热力学行为（如Fig.1）[23]。研究发现，在微纤丝-微纤丝界面分布的薄水分子层与纤丝聚集体周围的水分子处于热平衡状态。这类界面水分子的排布方式降低了体系的自由能，促使体系向更稳定或更低能量状态转变。该现象可归因于水分子在微纤丝-微纤丝界面形成了利于电荷分布的排列，水分子中带正电荷的氢原子与纤维素表面上带负电荷的氧原子形成氢键，使得纤维素表面的羟基与水分子之间形成紧密结合，利于纤丝聚集体结构的稳定。

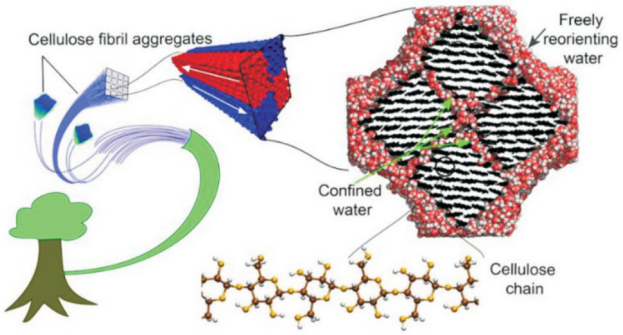


Fig. 1　Moisture distribution around cellulose aggregates and at the microfilament-microfilament interface within cellulose fibril aggregates[23]

与此同时，水分的加入会破坏纤维素内部原有的氢键连接，纤维素-纤维素之间的氢键连接被纤维素-水分之间的氢键连接所代替[28]。其中无定形纤维素分子链间距大，结构松散，内部存在较多的孔隙，便于水分在无定形纤维素链内部扩散，并有利于其与邻近吸着点建立氢键结合。结晶区纤维素密度大，分子间的结合力强，水分仅润胀结晶区表面，难以进入内部。因此，学者们构建了由结晶纤维素、半纤维素和木质素组成的木材细胞壁模型，并在GROMOS 53a6力场下模拟了全含水率范围内结晶纤维素对水分的响应[25]。结果发现，相比半纤维素、木质素，结晶纤维素表面与水分子的氢键结合强度更大，这归因于结晶区纤维素分子链整齐排列，分子链上的氢键受体位点沿分子链方向朝表面分布，与水分子形成更稳定的氢键结合。

采用Cellulose Builder程序脚本构建聚合度为30的纤维素I_β模型后，学者们在CHARMM36力场下进一步针对结晶纤维素表面不同晶面对水分的响应进行模拟研究(Fig.2(a))[27]。结果发现，100晶面中朝外分布的侧基为葡萄糖环上的O原子，其与水分之间的互作强度较弱；(010)晶面内中心链与角链相互

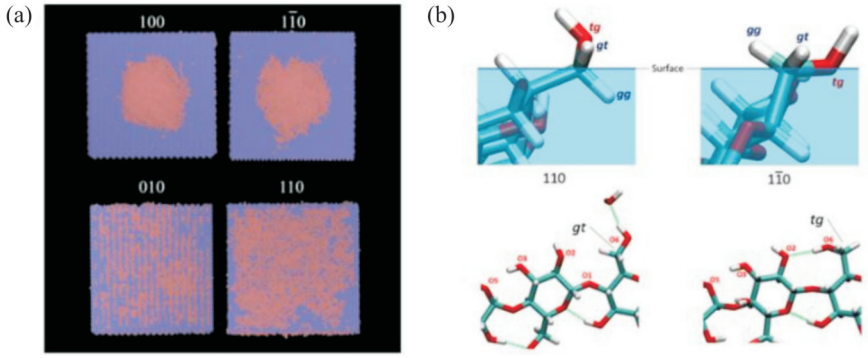


Fig. 2 (a) Simulation snapshots of a water droplet wetting a cellulose surface; (b) conformation of hydroxyl groups on cellulose's (110) and (1$\bar{1}$0) surfaces[27]

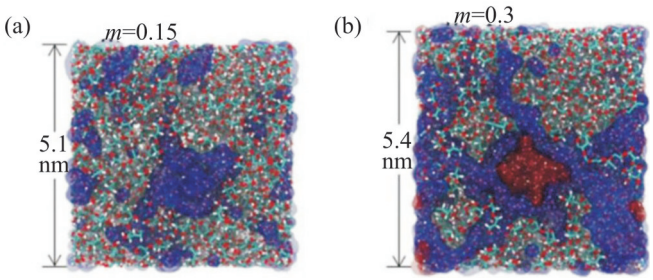


Fig. 3 Simulation snapshots of hemicellulose at moisture content (*m*) of (a) 0.15 and (b) 0.3 [26] (the first layer of water molecules is depicted in blue, and the second layer, referring to water molecule clusters, is represented in red)

错开的链结构不仅为水分子的进入提供容纳空间，也利于$C_{2,3,6}$位上的羟基与邻近水分子建立氢键连接；(110)晶面上C_6位上的羟基多为gt构象，可同时与邻近2个水分子建立氢键连接，与水分互作能力最强；而(1$\bar{1}$0)晶面上的C_6位上的羟基主要呈tg构象，因与相邻纤维素链上的糖基建立分子内氢键$O_6H\cdots O_2$以稳定晶体结构，仅与邻近1个水分子形成氢键结合(如Fig.2(b)所示)。

此外，位于纤维素不同碳位上的羟基对水分的响应程度也存在差异。C_3位上的O_3H羟基主要作为受体与邻近水分子建立氢键连接；而O_2H羟基和O_6H羟基对水分较为敏感，可作为供体或受体与邻近水分子结合，与水分之间的氢键交换速率是前者的2~3倍数量级[10]。

2.1.2 *半纤维素与水分的相互作用*：与纤维素不同，无定形的半纤维素中含有较多可及羟基，对水分子更敏感。一般而言，半纤维素上的羟基对水分完全可及。然而，利用红外光谱技术联用重水置换法探究半纤维素与水分的相互作用时发现，葡甘露聚糖和木聚糖在高湿条件下仍有约15%的羟基对水分不可及[32]。此外，位于不同碳位上的羟基对水分的响应程度不同，例如甘露糖基C_6位上的羟基与水分的结合更密切[32]。

水分作用下，半纤维素分子链会发生结构变化。学者们在GLYCAM06力场下模拟了不同水分状态下木聚糖的结构变化，发现含水木聚糖分子体系的平均密度随水分增加呈先上升后下降的趋势[24]。研究表明，低含水率条件下，水分首先容纳于半纤维素内部的固有孔隙，增加了含水木聚糖分子体系的平均密度；而高含水率条件下，水分润胀导致体系平均密度降低，同时水分子在木聚糖周围的短程分布减少，二者发生相分离，水分子聚集形成水分子团簇且木聚糖发生自聚集。更有研究在悬浮液中观察到低取代度木聚糖的自聚集现象，且在适当条件下形成有序的结晶结构[33]。为进一步解明水分作用下半纤维素结构的动态演变，学者们在CHARMM力场下模拟了木聚糖分子在不同化学环境下的构象变化，发现当木聚糖与纤维素亲水面结合时，木聚糖分子链呈扁平、带状的双重螺旋(Two-fold helical screw, 2-fold)构象；而在水溶液中，木聚糖的首选构象是卷曲的立体螺旋(Three-fold helical screw, 3-fold)形式[34]。

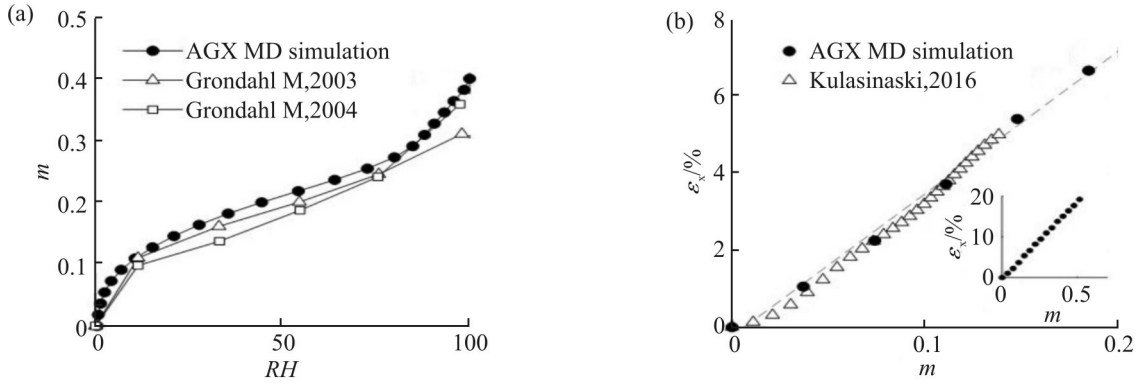


Fig. 4 Comparison of (a) the sorption isotherm and (b) uniaxial swelling strain versus moisture content of xylan from MD simulation with experimental data[26] (circles show simulated data, while triangles and squares depict experimental data. The dashed line is a linear fit for the simulation data, and the inset in (b) shows swelling strain across a wider moisture range)

另一方面，水分还可以改变半纤维素水合体系内部的氢键作用和力学性能。在GROMOS 53a6力场下模拟针叶材中木聚糖类半纤维素与水分的相互作用，发现半纤维素分子链原有氢键的断裂或形成并非水分增加过程中改变半纤维素性能的唯一因素，进入木材细胞壁中水分的不同状态也很关键[26]。在含水率为0%~18%范围内，水分子与邻近吸着位点的氢键数量逐渐接近饱和，少量水分子以团簇形式存在于细胞壁中，直至水分含量到达30%时，水分子团簇数量显著增加，该现象可进一步解释含水率在30%以上时，水分对半纤维素各项性能的持续影响。Fig.3为半纤维素水合体系在含水率（m）为0.15和0.3时水分分布的快照，直观展现出水分对半纤维素的润胀作用和水分子团簇的分布状态。

此外，由于高分子结构组装的多样性，模拟结果和实验值随着模型搭建的参数不同而存在一定差异。因此，必须对数值模型进行验证，特别是与现有实验数据进行比较。Fig.4为木聚糖吸附等温线、单轴湿胀应变的模拟数据与实验直测数据的相互验证。模拟数据与实验结果一致，证明初始结构建立以及模拟水分吸着过程的有效性。

2.1.3　纤维素-半纤维素界面与水分的相互作用：吸湿初期，水分进入细胞壁时首先容纳于固有孔隙；当体系内部水分含量增加，高分子链之间会形成新的孔隙以容纳更多水分[1]。这期间，水分更倾向容纳于纤维素-基质的结合界面，纤维素与基质之间的氢键被纤维素-水分、基质-水分之间的氢键所代替[28]。有模拟结果表明，亲水性较强的半乳葡甘露聚糖和纤维素表面的氢键数量下降最为显著[1]。在GROMOS 53a6力场下进一步模拟由半乳葡甘露聚糖和纤维素构成的结构模型与水分的相互作用中发现，低含水率条件下水分子首先容纳于结合界面的孔隙处并与2种聚糖相互作用，增加了结晶纤维素与邻近半乳葡甘露聚糖之间的吸引力，使二者更加紧密地结合在一起，最终导致结构模型发生收缩；随着体系中水分含量的增加，越来越多的水分子分布于结合界面，削弱了结晶纤维素和半乳葡甘露聚糖的相互作用，聚糖分子链的流动性增强，即水分增加过程中与纤维素表面结合的半乳葡甘露聚糖分子链排列变松散[20]。

一般认为水分难以进入纤维素结晶区内部，对结晶结构的影响较小。实际上，纤维素的结晶结构会受到周围缠绕的半纤维素和相邻微纤丝之间相互作用的影响而发生形变。在GLYCAM06H力场下模拟以纤维素为骨架、无定形半纤维素与纤维素紧密结合的结构模型和水分的相互作用中发现，在5%左右的低含水率域，水分子进入无定形物质，使其分子链重新排列，从而释放对纤维素结晶结构的拉力，促进了纤维素表面分子链的有序排列，具体表现为位于纤维素表面的羟基由tg构象转变为gt构象，同时结晶纤维素内部以tg构象形式存在的羟基含量提高，见Fig.5(a)；含水率增至15%左右，微纤丝束之间产生足够容纳水分的空间，水分子形成团簇结构，无定形基质发生软化；含水率进一步增加，基质变形更加剧烈，产生更多容纳水分的空间，微纤丝束进一步润胀，微纤丝间距、微纤丝束直径增加[2]。与实验数

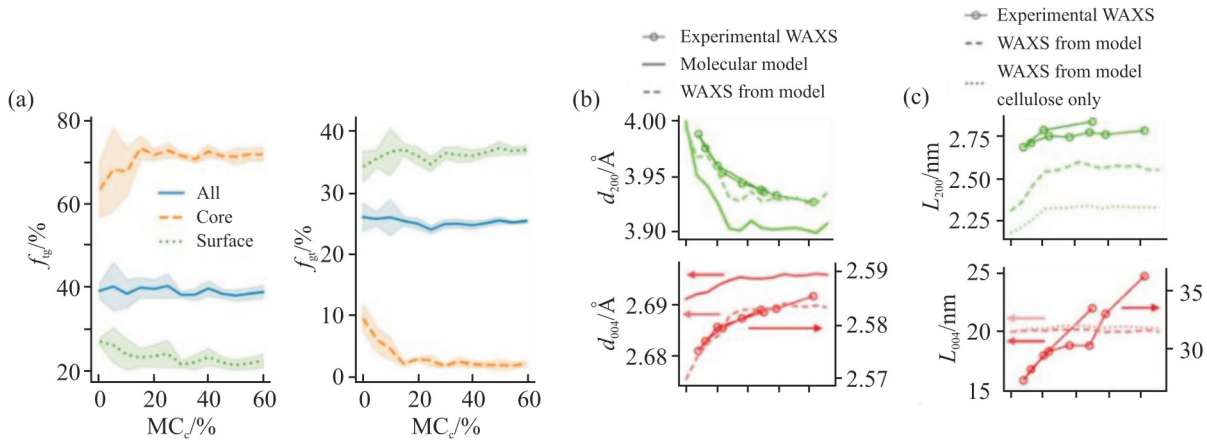


Fig. 5 (a) Variation in hydroxymethyl conformation on the surface and interior of cellulose under the influence of moisture; comparison between (b) the lattice spacings (d_{hkl}) and (c) grain crystal size (L_{hkl}) obtained from WAXS experiment and simulation results[2]

据一致，见Fig.5(b)和Fig.5(c)。

另一方面，学者们在CHARMM36力场下模拟比较了葡甘露聚糖、木聚糖2种典型半纤维素与纤维素结合界面对水分的响应情况[28]，发现进入葡甘露聚糖-纤维素结合界面的水分更易与周围水分子形成H_2O—H_2O氢键连接，而受邻近活性基团的束缚较小，流动性更强。而构成木聚糖的木糖基属于戊糖，由于缺乏C_6位，无法与纤维素链建立紧密的分子间氢键$O_2H\cdots O_6$连接，并且在分子间作用力下向内蜷曲，使得分子链间产生较大空隙，为水分提供容纳空间的同时，对水分产生较大束缚，故扩散系数小。

2.2 木质素与水分的相互作用

与纤维素、半纤维素等聚糖相比，针对木质素与水分的相互作用关系研究有赖于分子模型及适用力场的及时进步，目前学界尚未明确木质素与水分的互作机制。借助原位红外光谱技术，有学者认为木质素上含有许多活性基团，包括羟基（酚羟基、醇羟基）、羰基和羧基等[35]，其中水分更容易与酚羟基建立氢键连接，其次是羰基[36]。有学者在CHARMM力场下模拟了木质素和水分的相互作用，发现水分引起木质素动力学性质（均方位移、回转半径等）变化的同时，不同木质素单体对水分的响应也存在差异，例如含水状态下S型木质素单体比G型弛豫运动更快[37]。此外，由于木质素上羟基与水分之间的氢键作用，围绕羟基的水分流动性显著下降；而分布在甲氧基周围的水分流动性与液态水相比表现出轻微的降低，这归因于在疏水作用下水分子会围绕甲氧基聚集分布，并且甲氧基的存在会阻碍水分子与木质素上羟基的相互作用，因此木质素内部水分子的扩散速率随甲氧基含量的增加而增加[38]。

但木质素在木材细胞壁中并非舒展的线型结构，而是在高度交联和分子间氢键的作用下自组装成相对疏水的纳米级网状结构[39]。通过动态核极化核磁共振技术，学者们观测到木质素与纤维素疏水面存在直接接触，并认为木材细胞壁中各组分相互连接、相互渗透的复杂结构使得水分通过与聚糖相互作用，稳定分布在含有疏水性芳香环的木质素周围[39]。与此同时，学者们在GROMOS 53a6力场下模拟由纤维素、葡甘露聚糖、木质素组成的细胞壁模型与水分的相互作用中发现，水分作用下孔体积增加的同时，木质素基质发生收缩以进行补偿，即发生了负向应变，因此水分增加过程中木质素内部形成更多的氢键[24]。

2.3 木质素-聚糖结合界面与水分的相互作用

在木材细胞壁中，木质素一方面可以与半纤维素中的某些糖基通过醚键、酯键和糖苷键等化学键连接在一起，形成木质素-聚糖复合体；另一方面，木质素可自发形成相对疏水、无定形的纳米结构，并通过复杂的空间缠结、氢键以及范德华力与聚糖建立物理连接[39]。但目前尚未明晰木质素的分子结构以及木质素与其他组分之间的具体结合方式，针对木质素-聚糖结合界面对水分的响应机理的研究结果仍存在争议。

由于木质素和纤维素分子结构的差异，二者之

间的结合并不紧密，因此水分会引发木质素-纤维素、木质素-半纤维素之间原有的氢键连接发生断裂[24]。Zhang等[1]利用GROMOS 53a6力场完善了木材次生壁结构模型的构建，模拟体系包含结晶纤维素、半乳葡甘露聚糖、木聚糖、非缩合型木质素、缩合型木质素等组分，其中半乳葡甘露聚糖与缩合型木质素混合构成基质1与纤维素微纤丝结合，木聚糖与非缩合型木质素混合构成基质2填充于纤维素微纤丝束。模型与真实木材细胞壁结构较为贴切。在此基础上，模拟研究水分作用下木材细胞壁高分子结构的动态演变规律，发现分子体系中水分含量增加，基质1-纤维素、基质2-纤维素之间的氢键数量呈下降趋势，佐证了水分对木质素-聚糖原有氢键连接的破坏作用。另一方面，有学者对仿生自组装木质纤维薄膜的吸湿性能展开研究，认为木质素和半纤维素之间形成的共价网络有利于提高其保水性并容纳更多水分，尤其在高湿环境下更为显著[40]。因此，木质素-聚糖结合界面和水分的互作情况可能与高分子间的协同增效有关，未来需进一步展开研究。

3　结语与展望

本文主要介绍了MD模拟的一般过程，综述了分子动力学模拟在木材细胞壁组分对水分响应方面的研究进展。MD模拟通过模拟分子体系运动，揭示了分子间相互作用规律，深化了对水分引发细胞壁组分结构变化、特别是高分子构象变化的理解，为木材与水分相互作用机理提供了重要理论基础。但分子动力学模拟应用于木材科学领域的研究尚不成熟，同时由于木材细胞壁结构的复杂性和差异性，目前分子动力学模拟尚仅发挥着实验研究的补充作用，今后可在以下几方面不断发展进步。

（1）面对复杂的木材细胞壁结构，计算机模拟将成为木材科学领域中不可缺少的重要工具，加快发展原位表征手段、分子模拟和理论计算的联合使用是必然趋势，特别是木质素对水分的响应以及木质素-聚糖结合界面与水分的相互作用等方面仍需开创性探索工作。

（2）对木材-水分互作机理的精确解译可逐步由静态向动态转变，深入研究木材在水分作用下如何产生与其结构特性高度适应的分子结构等；通过探索分子运动规律，揭示木材细胞壁各组分的分子结构及各组分间结合界面结构在水分作用下的经时响应机制。

（3）对于研究体系的解读角度，一方面可从内因维度拆分细胞壁，比较各组分对水分的响应特征，形成由个体到整体的解读；另一方面从外因维度，将整个体系纳入全含水率范围进行系统研究，系统阐释水分对木材细胞壁结构的影响规律与机制。

参考文献：

[1] Zhang C, Chen M Y, Keten S, *et al*. Hygromechanical mechanisms of wood cell wall revealed by molecular modeling and mixture rule analysis[J]. Science Advances, 2021, 7: abi8919.

[2] Paajanen A, Zitting A, Rautkari L, *et al*. Nanoscale mechanism of moisture-induced swelling in wood microfibril bundles[J]. Nano Letters, 2022, 22: 5143-5150.

[3] Li J Y, Ma E N. 2D time-domain nuclear magnetic resonance (2D TD-NMR) characterization of cell wall water of *Fagus sylvatica* and *Pinus taeda* L[J]. Cellulose, 2022, 29: 8491-8508.

[4] Jing S S, Wu L P, Siciliano A P, *et al.* The critical roles of water in the processing, structure, and properties of nanocellulose[J]. ACS Nano, 2023,17: 22196-22226.

[5] Beaumont M, Jusner P, Gierlinger N, *et al*. Unique reactivity of nanoporous cellulosic materials mediated by surface-confined water[J]. Nature Communications, 2021, 12: 2513.

[6] Etale A, Onyianta A J, Turner S R, *et al.* Cellulose: a review of water interactions, applications in composites, and water treatment [J]. Chemical Reviews, 2023, 123: 2016-2048.

[7] Penttilä P A, Altgen M, Carl N, *et al.* Moisture-related changes in the nanostructure of woods studied with X-ray and neutron scattering[J]. Cellulose, 2019, 27: 71-87.

[8] Salmén L, Stevanic J S, Holmqvist C, *et al.* Moisture induced straining of the cellulosic microfibril[J]. Cellulose, 2021, 28: 3347-3357.

[9] Plaza N Z. On the experimental assessment of the molecular-scale interactions between wood and water[J]. Forests, 2019, 10: 616.

[10] Jarvis M C. Hydrogen bonding and other non-covalent interactions at the surfaces of cellulose microfibrils[J]. Cellulose, 2023, 30: 667-687.

[11] Ponzecchi A, Thybring E E, Digaitis R, *et al.* Raman micro-

spectroscopy of two types of acetylated *Norway spruce* wood at controlled relative humidity[J]. Frontiers in Plant Science, 2022, 13: 986578.

[12] Guo X, Qing Y, Wu Y, *et al.* Molecular association of adsorbed water with lignocellulosic materials examined by micro- FTIR spectroscopy[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 83: 117-125.

[13] Nishiyama Y H, Langan P, Chanzy H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose Iβ from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 9074-9082.

[14] Gomes T C F, Skaf. Cellulose- Builder: A toolkit for building crystalline structures of cellulose[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 1338-1346.

[15] 赵东, 汪云燕, 赵健, 等. NaCl对杉木中水分子扩散影响的机理研究[J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(7): 140-148.
Zhao D, Wang Y Y, Zhao J, *et al*. Mechanism of NaCl effect on diffusion of water molecules in Cunninghamia lanceolata[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(7): 140-148.

[16] Berglund J, Mikkelsen D, Flanagan B M, *et al.* Wood hemicelluloses exert distinct biomechanical contributions to cellulose fibrillar networks[J]. Nature communications, 2020, 11: 4692.

[17] Foley B L, Tessier M N, Makeneni S, *et al.* GLYLIB programmers' libraries[EB/OL]. Athens: Complex Carbohydrate Research Center, University of Georgia. http://glycam.org.

[18] Jin K, Qin Z, Buehler M J. Molecular deformation mechanisms of the wood cell wall material[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2015, 42: 198-206.

[19] 张婷婷. 不同种类木质素热解的反应分子动力学模拟[D]. 北京: 中国科学院, 2020.
Zhang T T. Pyrolysis simulations of various lignin molecular modelsby reaxff molecular dynamics[D]. Beijing: Chinese Academy of Science, 2020.

[20] Zhang C, Chen M Y, Coasne B, *et al.* Hygromechanics of softwood cellulosic nanocomposite with intermolecular interactions at fiber-matrix interface investigated with molecular dynamics[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 228: 109449.

[21] 王存新. 蛋白质模拟——原理、发展和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2016.

[22] Tong Z H, Zeng S Q, Tang H Y, *et al.* A room temperature dissolution solvent and its mechanism for natural biopolymers: hydrogen bonding interaction investigation[J]. Green Chemistry, 2023, 25: 5086-5096.

[23] Chen P, Wohlert J, Berglund L, *et al*. Water as an intrinsic structural element in cellulose fibril aggregates[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13: 5424-5430.

[24] Ramamohan P, Furó I, Wohlert J. Timescales for convergence in all-atom molecular dynamics simulations of hydrated amorphous xylan[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 286: 119263.

[25] Kulasinski K, Derome D, Carmeliet J. Impact of hydration on the micromechanical properties of the polymer composite structure of wood investigated with atomistic simulations[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2017, 103: 221-235.

[26] Zhang C, Coasne B, Guyer R, *et al.* Moisture-induced crossover in the thermodynamic and mechanical response of hydrophilic biopolymer[J]. Cellulose, 2020, 27: 89-99.

[27] Trentin L N, Pereira C S, Silveira R L, *et al.* Nanoscale wetting of crystalline cellulose[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 4251-4261.

[28] Cresswell R, Dupree R, Brown S P, *et al.* Importance of water in maintaining softwood secondary cell wall nanostructure[J]. Biomacromolecules, 2021, 22: 4669-4680.

[29] 苑世领, 张冬菊, 张恒. 分子模拟[M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.

[30] Engelund E T, Thygesen L G, Svensson S, *et al.* A critical discussion of the physics of wood- water interactions[J]. Wood Science and Technology, 2013, 47: 141-161.

[31] Lindh E L, Terenzi C, Salmén L, *et al*. Water in cellulose: evidence and identification of immobile and mobile adsorbed phases by H- 2 MAS NMR[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19: 4360-4369.

[32] Kulasinski K, Salmén L, Derome D, *et al*. Moisture adsorption of glucomannan and xylan hemicelluloses[J]. Cellulose, 2016, 23: 1629-1637.

[33] Bosmans T J, Stepan A M, Toriz G, *et al.* Assembly of debranched xylan from solution and on nanocellulosic surfaces [J]. Biomacromolecules, 2014, 15: 924-930.

[34] Busse-Wicher M, Gomes T C F, Tryfona T, *et al.* The pattern of

xylan acetylation suggests xylan may interact with cellulose microfibrils as a twofold helical screw in the secondary plant cell wall of *Arabidopsis thaliana*[J]. The Plant Journal, 2014, 79: 492-506.

[35] Guo X , Yuan H M, Xiao T, *et al*. Application of micro-FTIR spectroscopy to study molecular association of adsorbed water with lignin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 1038-1043.

[36] Gordobil O, Herrera R, Poohphajai F, *et al*. Impact of drying process on kraft lignin: lignin-water interaction mechanism study by 2D NIR correlation spectroscopy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 159-169.

[37] Vural D, Gainaru C, O'Neill H, *et al*. Impact of hydration and temperature history on the structure and dynamics of lignin[J]. Green Chemistry, 2018, 20: 1602-1611.

[38] Vu T, Chaffee A, Yarovsky I. Investigation of lignin-water interactions by molecular simulation[J]. Molecular Simulation, 2002, 28: 981-991.

[39] Kirui A, Zhao W C, Deligey F, *et al.* Carbohydrate-aromatic interface and molecular architecture of lignocellulose[J]. Nature Communications, 2022, 13: 538.

[40] Muraille L, Pernes M, Habrant A, *et al*. Impact of lignin on water sorption properties of bioinspired self-assemblies of lignocellulosic polymers[J]. European Polymer Journal, 2015, 64: 21-35.

Progresses on Interaction Between Wood Cell Wall and Water Promoted by Molecular Dynamics Simulation

Jiajia Xu, Jingyu Li , Runhua Zhang, Erni Ma

(*School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China*)

ABSTRACT: Wood is a typical natural polymer, understanding the role of water on the micro-nanostructure of wood at molecular scale is a key and challenging topic in the field of wood-water interaction. In the paper, the general process of molecular dynamics(MD) simulation was briefly introduced. Based on this, the applications of MD simulation in the field of wood-water interaction in recent years were emphatically summarized, with the latest research progress concerning the interaction between cell wall components, including cellulose, hemicellulose, lignin and their interfaces with water, and the future perspective was also suggested to facilitate a comprehensive understanding of the interaction mechanism between wood and water.

Keywords: wood; cell wall; water; interaction; molecular dynamics simulation