

聚 N,N -二乙基丙烯酰胺低聚物水溶液的分子动力学研究^{*}

方 建¹ 卞凤玲¹ 赵继华¹ 周 霞¹ 沈伟国^{1,2**}

(¹ 兰州大学化学化工学院 兰州 730000) (² 华东理工大学化学系 上海 200237)

摘 要 对 50 个单元构成的聚 N,N -二乙基丙烯酰胺(PDEA)低聚物的水溶液体系进行了分子动力学的研究,分别模拟了 300 K 时的伸展链、310 K 时的伸展链以及紧缩链与水构成的体系,对溶液中 PDEA 周围溶剂水分子的分布情况以及水分子形成氢键的情况进行了统计,结果表明在 PDEA 周围的水产生了比本体水更有序的结构,形成了更多的氢键,这种有序结构维持到第二水合层甚至更远.发生相分离后,PDEA 与水分子形成的氢键大部分未被破坏,水合层中每个水分子形成的氢键数也没有明显变化,但水合层(形成有序结构的水分子)内水分子数目的减少使得总的氢键数目减少,从而造成体系能量增加及熵增加.同时还研究了聚合物及水分子的自扩散系数,表明 PDEA 影响周围水分子结构的同时,对水的动力学性质也产生了很大影响.

关键词 聚 N,N -二乙基丙烯酰胺,分子动力学,氢键,低临界溶解温度

聚 N,N -二乙基丙烯酰胺(PDEA)是温度敏感性聚合物^[1],当其水溶液温度超过低临界溶解温度(LCST)时会发生相分离,聚合物链由无规线团向实心球转变,这种转变不仅是高分子物理研究中的一个基本问题,而且还与蛋白质分子链的折叠和 DNA 链的堆积组装等生物过程有关^[2,3].人们利用光度法、量热、核磁共振、荧光、光散射、中子散射及红外等各种手段^[1,4~8]来研究这一相变过程.

PDEA 的相分离是一吸热过程,Idziak^[1]和 Gan^[9]用示差扫描量热监测了 PDEA 的相分离过程,并获得了相变过程中的焓变值.一般认为,体系焓增加是由于溶液在相分离时聚合物与溶剂水之间的氢键(HB)受到破坏^[10].Madea^[8]通过 IR 研究 PDEA 水溶液的相分离过程,却认为聚合物与水之间的氢键在相变后基本保留了下来,不是造成体系焓增加的主要原因,并推测焓增加的主要原因是乙基周围有序水之间的氢键受到破坏.

Tamai 用分子动力学模拟了聚 N -异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)凝胶体系^[11,12],获得了体系中水的结构及动态性质. Longhi 用分子动力学方法模拟了 PNIPAM 的低聚物水溶液体系^[13],得到了溶液在 LCST 以上和以下的微观性质以及相应的变化. PDEA 与 PNIPAM 的 LCST 接近,但只能作为质子受体与水形成氢键,在一些性质方面又表现出

与 PNIPAM 的差异,而 PDEA 水溶液的动力学模拟尚鲜见文献报道.为了从微观上进一步了解温度敏感性聚合物水溶液在 LCST 以下及以下的性质变化,本文对 PDEA 水溶液进行了分子动力学研究,统计了水分子及其形成的氢键在聚合物周围的分布及聚合物和水分子的扩散等性质.

1 模拟方法

在模拟中使用 Tinker 软件包^[14],采用 OPLS 力场参数^[15]、NVT 系综、立方单元和周期性边界条件.对水分子使用 TIP3P 模型^[16].模拟中在考虑非键相互作用时,采用最小像力约定.对长程静电作用,使用 Ewald 加和方法;控制温度使用 Berendsen 热浴方法.模拟中设定体系由一个聚合物分子和 6103 个水分子构成,其中聚合物分子由 50 个单元构成.模拟了 300 K、310 K 时 PDEA 链构象相对伸展的 2 个水溶液体系(简称伸展链体系)及 310 K 时 PDEA 链构象相对紧缩的水溶液体系(简称紧缩链体系).模拟步长为 1 fs、模拟时间为 2000 ps,每 300 fs 记录一次,对最后 300 ps 的数据进行分析.

2 结果与讨论

2.1 溶剂在聚合物周围的分布

PDEA 属于双亲性的聚合物,当温度低于

^{*} 2007-12-12 收稿,2008-03-14 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20473035,20603014)和上海市科委纳米专项基金(基金号 0652nm010)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: shenwg@lzu.edu.cn

LCST 时,PDEA 与水有较强的相互作用,为了更清楚了解其与水的相互作用,考察了水在聚合物周围的分布情况.对于某一溶剂原子(如图 1 中 HW,代表溶剂水分子中的氢原子),计算它与聚合物分子中所有原子的距离,找到和它距离最近一个原子(如图 1 中 plmO,代表聚合物分子中的氧原子),然后把 HW 和 plmO 的距离($r_{\text{plmO-HW}}$)定为该溶剂原子(HW)与聚合物的距离(距聚合物表面的氧/氢原子的距离);同样 OW(代表溶剂水分子中的氧原子)与聚合物的距离是 $r_{\text{plmH-OW}}$ (见图 1),plmH 代表聚合物分子中的氢原子,离 OW 最近.

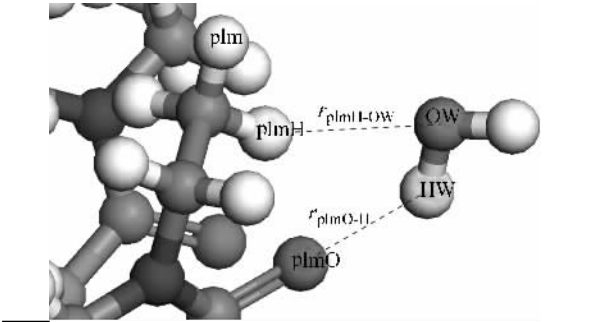


图 1 Schematic diagram of the distances between solvent atoms and the polymer

对水中的氧原子和氢原子按其 在 聚 合 物 周 围 出 现 的 距 离 以 0.01 nm 为 间 隔 划 分 为 多 个 区 间,对每个区间进行数目统计(氢原子的数目除以 2,以便和氧原子比较),对 1000 条记录取平均,得到距聚合物距离在这一区间($(r \pm 0.005)$ nm 范围)内出现该原子的数目, $N_{\text{plmO-OW}}(r)$ 、 $N_{\text{plmO-HW}}(r)$ 、 $N_{\text{plmH-OW}}(r)$ 和 $N_{\text{plmH-HW}}(r)$,分别对离聚合物的距离作图得图 2.从图中看到, $N_{\text{plmH-OW}}$ 、 $N_{\text{plmH-HW}}$ 的曲线远高于 $N_{\text{plmO-OW}}$ 、 $N_{\text{plmO-HW}}$,也就是说溶剂出现在聚合物中氢原子(plmH)周围的概率要远大于出现在氧原子(plmO)周围的概率,而氢原子都是连接到聚合物中非极性的骨架链和乙基上的,所以尽管 PDEA 属于双亲性聚合物,溶剂主要与聚合物的非极性基团发生范德华作用.

第一水合层因直接与聚合物相互作用而受到普遍关注,为了方便对这部分水进行讨论,首先需要确定第一水合层的范围.从图 2 中可见在聚合物周围,溶剂水中氧原子和氢原子分布的第一个谷的位置均出现在 0.44 nm 附近,因此把此距离以内作为第一水合层.据此统计得到第一水合层水分子的数目为 604 个,这一数目大于 Longhi^[13]对 PNIPAM 溶液的模拟得到的相应数值(435),这

是因为 PDEA 的侧链比 PNIPAM 的大,与水接触的面积也较大的缘故.

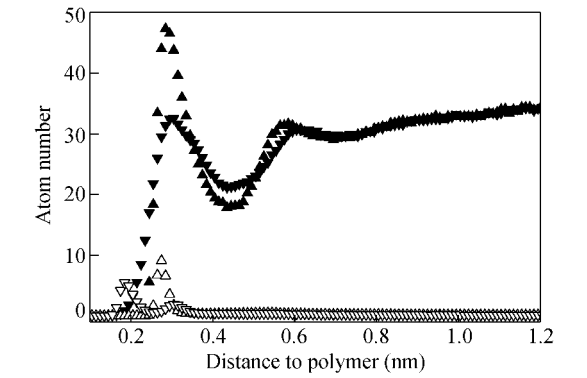


图 2 The distribution of atoms in water surrounding the PDEA $N_{\text{plmO-HW}}$ (∇); $N_{\text{plmO-OW}}$ ($\triangle$); $N_{\text{plmH-OW}}$ ($\blacktriangle$); $N_{\text{plmH-HW}}$ ($\blacktriangledown$)

2.2 PDEA 水溶液体系的氢键数目与氢键能

普遍认为氢键对温敏性聚合物水溶液体系非常重要,Longhi^[13]在 PNIPAM 溶液体系的模拟中对体系中第一水合层水的氢键做了重点讨论.氢键为与电负性较大的原子(称为质子给体,用符号 D 表示,通常为 F、Cl、O、S、N 等)成键的氢原子,与邻近的电负性较大带孤对电子的原子(称为质子受体,用符号 A 表示,通常为 F、Cl、O、S、N 等)之间所产生的一种强的非键作用.形成氢键 D—H...A 要求质子给体和质子受体足够接近,DHA 偏离线性较小.在不同的文献中采用的生成氢键的标准有差异,本文中采用文献[17]的标准 $r_{\text{AD}} \leq 0.35$ nm ; $\angle \text{DHA} \geq 150^\circ$.

为了考察在 PDEA 周围的水形成氢键的情况,对水分子形成的氢键按水分子距聚合物的距离进行了统计(用与统计水分子在聚合物周围的分布相似的方法),为方便起见,近似用氧原子位置代表水分子的位置(氧原子占水分子近 90% 的质量).用距离 r 处的氢键数和平均每个水分子形成氢键数目对距离 r 作图得图 3.由于水分子的热运动,平均每个水分子参与的氢键数在 2.4 左右.从图 3 中可看到每个水分子形成氢键的数目的极大值并未出现在离 PDEA 邻近处,在聚合物 0.27 nm 以内,其数值甚至低于平均值,可能是这部分水分子与聚合物的作用较强而受到限制,不能更好的与其它水分子形成氢键.平均每个水分子参与的氢键数目的极大值出现在距离聚合物 0.42 nm 及 0.70 nm 附近,如果用平均每个水分子参与的氢键数目来考察聚合物分子对水的结构的影响,聚合物对水分子结构的影响达到了第二水

合层以外,对 PDEA 溶液体系只统计第一水合层的水分子形成的氢键数目变化并不能完全反映 PDEA 周围的水分子受到的影响。

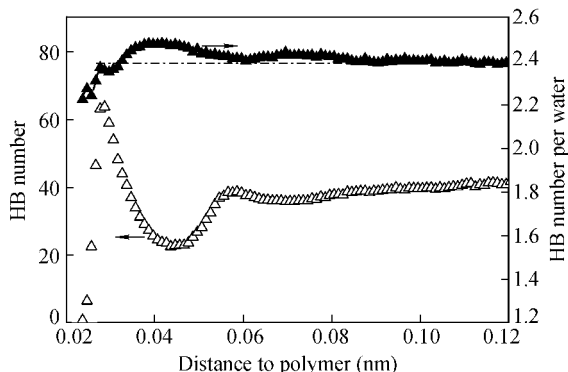


图 3 Variation of the number of hydrogen bond (HB) (Δ), the average number of HB per water molecule ($\blacktriangle$) with the distance of water to polymer in PDEA aqueous solution at 300 K

从图 3 中可看到在距离 PDEA 表面 1.0 nm 以外,每个水分子形成的氢键趋于定值,以它作为参照(图中虚线,此时受 PDEA 影响很小),图中虚线以上的面积明显大于虚线以下的面积,说明在聚合物存在时,水分子间形成的氢键数增加了.对 1000 条记录的统计平均结果表明聚合物与水之间形成了 36 个氢键,而且在距聚合物 1.0 nm 以内的水分子比处于 1.0 nm 以外同样数量的水分子多形成了 42 个氢键.可见由于聚合物的存在,不但聚合物与水之间形成的氢键,而且水分子之间形成了更多的氢键,两者都使体系的能量(焓)降低.但是,由于在聚合物周围的水分子形成了更多氢键,使得氢键的限定作用加强,导致这部分水分子的自由度减少,体系的熵减少.因此 PDEA 的溶解是焓有利而熵不利的。

考虑到氢键键能对体系也有影响,我们对这些氢键的能量也进行了统计,使用 DREIDING 力场中氢键键能的计算公式,把氢键键能表示为氢键几何构型的函数^[18],我们逐个计算了体系中每个氢键的键能和每个水分子参与的氢键能,将每个水分子参与的氢键能除以 2 作为每个水分子的氢键能(除以 2 是因为每个氢键由 2 个分子形成).用与统计水分子在聚合物周围的分布相似的方法,统计在离聚合物距离为 $(r \pm 0.005)$ nm 范围内每个氢键的平均键能及每个水分子的平均氢键能,分别与 r 作图得图 4.图中显示每个氢键的平均键能在聚合物周围出现增大情况,反映出聚合物对周围水的结构的影响.图中每个水分子的平

均氢键能大于每个氢键的平均键能是因为平均每个水分子参与了约 2.38 个氢键,减半考虑仍有 1.19 个氢键。

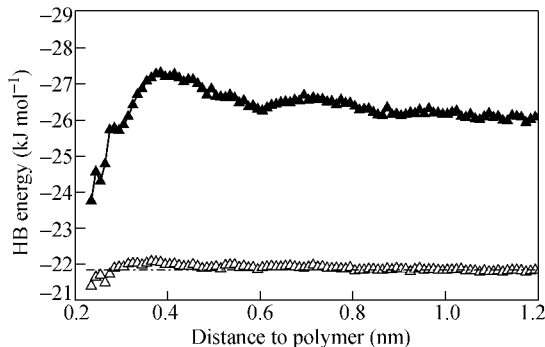


图 4 Variation of the HB energy per HB (Δ) and HB energy per water molecule ($\blacktriangle$) with the distance of water to polymer in PDEA aqueous solution at 300 K

2.3 300 K 及 310 K 时水分子形成氢键情况比较

PDEA 在相分离过程中伴随着吸热现象,普遍认为这反映了体系中部分氢键被破坏,而被破坏的这部分氢键的来源是聚合物与水之间的氢键还是水合层水分子之间的氢键尚有一定争议.由于分子动力学尚无法模拟聚合物溶液相分离的整个过程,我们构建了 3 个体系分别代表相变温度以下、相变温度以上聚合物链收缩前以及相变温度以上聚合物链收缩后体系的状态,希望通过对形成氢键情况的比较,得到相变焓的来源。

图 5 给出了温度在 LCST 以下(300 K)与温度在 LCST 以上(310 K)伸展链体系中的水分子数目、平均每个水分子参与的氢键数目与距聚合物距离的关系,从图中可看出,在 PDEA 链的伸展程度相似时,周围水分子的分布情况也很相似,虽然 310 K 时体系中每个水分子参与的氢键数目均小于 300 K 时,但两温度下氢键数目的差值在距离 PDEA 较远处与 PDEA 表面附近基本一致,即 PDEA 周围水合层内的水受温度的影响与非水合层内水的相似,说明在链构象不变的情况下,氢键势能不会在 LCST 附近出现显著变化。

图 6 为 310 K 时伸展链与紧缩链体系中溶剂水中的氧原子与氢原子在聚合物周围的分布情况(a 为在聚合物的氧原子周围的分布,b 为在聚合物氢原子周围的分布).从图中看到,两种不同链构象下,由 $N_{\text{plmO-OW}}$ 、 $N_{\text{plmO-HW}}$ 代表的在 PDEA 氧原子周围水的数目差别很小,而 $N_{\text{plmH-OW}}$ 、 $N_{\text{plmH-HW}}$ 所代表的水在 PDEA 的非极性基团周围的数目差别较大,表明在链收缩过程中,链中非极性基团减少

了与水的接触.统计还得到 310 K 时链收缩后,第一水合层的水分子数从 600 减少为 480(减少了 20%).

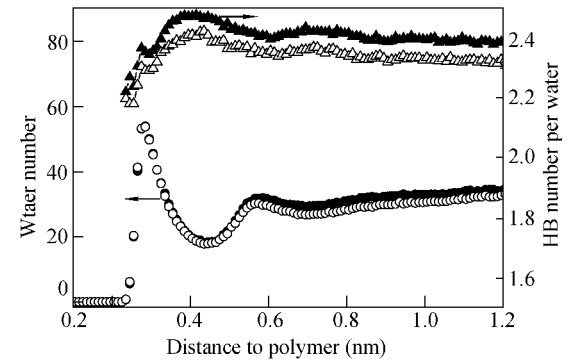


图 5 Variation of the water number (circle), the average number of HB per water molecule (triangle) with the distance of water to polymer in PDEA aqueous solution for the extended chain at 300 K (full symbols) and 310 K (open symbols)

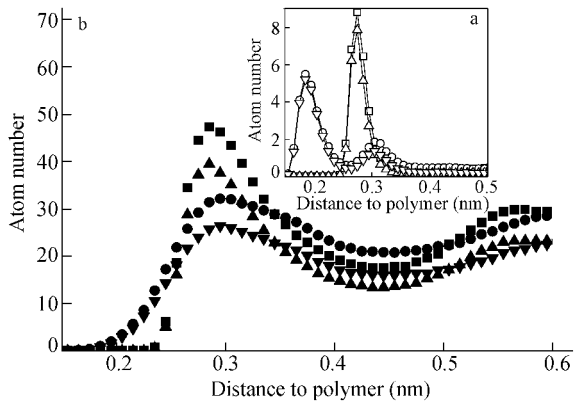


图 6 The distribution of atoms in water surrounding the PDEA in PDEA aqueous solution for the extended chain ($N_{\text{plmO-OW}}$ ($\square$); $N_{\text{plmO-HW}}$ ($\circ$); $N_{\text{plmH-OW}}$ ($\blacksquare$); $N_{\text{plmH-HW}}$ ($\bullet$)) and compact chain ($N_{\text{plmO-OW}}$ ($\triangle$); $N_{\text{plmO-HW}}$ (∇); $N_{\text{plmH-OW}}$ ($\blacktriangle$); $N_{\text{plmH-HW}}$ ($\blacktriangledown$)) at 310 K
a) The proximal atom in PDEA is oxygen; b) The proximal atom in PDEA is hydrogen.

图 7 是 310 K 时伸展链与紧缩链体系中水分子数及平均每个水分子参与的氢键数与距聚合物距离的关系,图 8 是 310 K 时伸展链与紧缩链体系中每个氢键的平均键能及每个水分子的平均氢键能与距聚合物距离的关系.从两个图中可以看出,在两种不同链构象下,每个水分子参与的平均氢键数(图 7)、平均氢键能(图 8)随离聚合物距离的变化规律都比较接近,但链紧缩后水合层内水分子的数量减少了,导致体系中总氢键数目的减少,体系能量(焓)增加,与 Idziak^[1]用 DSC 的测定

结果一致.由于链收缩过程焓增加不利于过程进行,因而促使这一过程发生的原因只能是熵,这可能是在链收缩过程中聚合物附近形成有序结构的水分子数减少会导致体系的混乱度增加即熵增加,所以链收缩为熵驱动的过程.

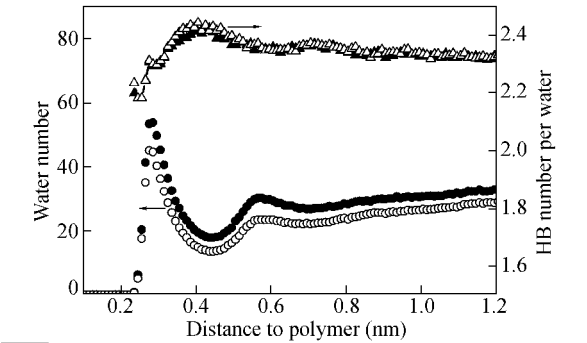


图 7 Variation of the water number (circle), the average number of HB per water molecule (triangle) with the distance of water to polymer in PDEA aqueous solution for the extended chain (full symbols) and the compact chain (open symbols) at 310 K

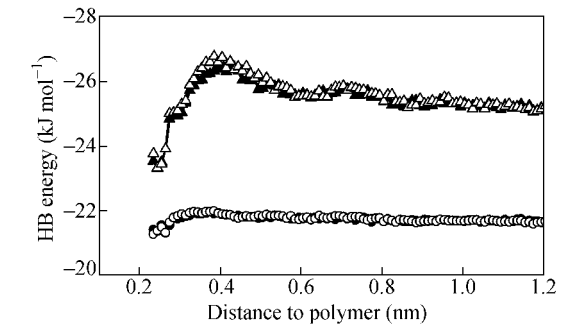


图 8 Variation of the HB energy per HB (circle), HB energy per water molecule (triangle) with the distance of water to polymer in PDEA aqueous solution for the extended chain (full symbols) and the compact chain (open symbols) at 310 K

为便于比较,在模拟中伸展链体系与紧缩链体系除聚合物链伸展程度不同外其它条件保持一致.统计得到 PDEA 伸展链与水形成的氢键数为 35,紧缩链与水形成的氢键数为 33,聚合物与水形成的氢键数目减少了 2 个,证实了通过 IR 研究得到的在相变后聚合物与水之间的氢键基本保持了下来^[8].与伸展链体系相比,在紧缩链体系中的总的氢键减少了 9 个,而聚合物与水形成的氢键数目的减少只占体系中氢键减少的 2/9,更多氢键减少是来源于水分子间氢键的减少.对体系能量的统计得到 310 K 时紧缩链体系的总能量比伸展链体系的总能量大 159 kJ mol⁻¹,即体系中的聚合物链由伸展向紧缩转化的过程中体系能量会增加 159 kJ mol⁻¹,聚合物由 50 个单元组成,相

当于每个单元增加了 3.2 kJ mol^{-1} ,与通过 DSC^[1]实验测得这一数值为 2.9 kJ mol^{-1} 比较接近.而聚合物链由伸展向紧缩转化会引起约 188 kJ mol^{-1} 的氢键能量变化,与 159 kJ mol^{-1} 之差可能是聚合物链的疏水相互作用引起的.可以认为体系的焓变主要是氢键数量减少引起的.

2.4 PDEA 及溶剂的自扩散系数

为了了解聚合物在溶剂中的运动及聚合物对周围溶剂水分子的影响,我们对溶液体系中 PDEA 及水的自扩散系数 D 进行了统计,自扩散系数通过 Einstein 方程^[19] 计算:

$$\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle = 6Dt$$

方程的左边代表以时间为变量的均方位移, $r_i(0)$ 和 $r_i(t)$ 为每个时间段起始时刻及 t 时刻的质心

坐标,我们以 1.5 ps 作为时间段长度 t ,这样可兼顾到第一水合层的存在时间和应用 Einstein 方程所需的时间^[20],统计结果如表 1 所示.结果表明第一水合层的扩散系数小于非第一水合层的扩散系数,说明聚合物周围的水形成有序结构的同时,其移动能力也因形成更多的氢键而下降;而聚合物分子由于远大于溶剂分子,其扩散系数远小于溶剂分子.300 K 时体系中第一水合层水的 $D = 4.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$,与氧化三甲胺体系的模拟结果 $D = 4.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ 相等^[21],略高于 Longhi 模拟的 PNIPAM 溶液体系的相应数值 $3.8 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ ^[13],说明 PDEA 与水的相互作用略弱于 PNIPAM 与水的相互作用.

Table 1 The radius of polymer and the self-diffusion coefficient of polymer and water

	PDEA $\times 10^5$ ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$)	First-shell water $\times 10^5$ ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$)	Non-first shell water $\times 10^5$ ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$)	Gyration radius (nm)	Hydrodynamic radius (nm)
PDEA solution at 300 K	0.079	4.5	6.5	2.6	3.3
PDEA solution at 310 K (with extended chain)	0.088	4.9	7.0	2.6	2.9
PDEA solution at 310 K (with compact chain)	0.092	4.7	7.1	1.3	2.8

另外,从表 1 中自扩散系数的数值可以看出,当伸展链体系的温度由 300 K 变化到 310 K 时,PDEA 的自扩散系数增长的幅度大于溶剂自扩散系数在相同温度区间的增长,这可能是由于聚合物链在升温过程中不光自身的热运动加剧,而且与 PDEA 一起运动的水分子数目减少.在 310 K 时,紧缩链体系中 PDEA 的自扩散系数大于伸展链的自扩散系数,也可用紧缩链体系中与 PDEA 一起运动的水分子数目减少来解释.同时,310 K 时紧缩链体系中第一水合层水的自扩散系数小于

伸展链系统中相应的数值,这可能是链收缩后的链间空隙对进入其中的水有较强约束,致使第一水合层水的自扩散系数总体上减小.从表 1 中还可看出聚合物链在收缩前后,均方旋转半径(R_g)变化较大,而流体力学半径(R_h)的变化要小得多,在相变前后 R_g/R_h 会出现明显的变化,与 PNIPAM 溶液中相转变时的变化规律类似^[6].

致谢 感谢华盛顿大学的 Jay W. Ponder 提供的 Tinker 软件包.

REFERENCES

1 Idziak I, Avoce D, Lessard D, Gravel D, Zhu X X. *Macromolecules*, 1999, 32 :1260 ~ 1263
2 Takahashi M, Yoshikawa K, Vasilievskaya V V. *J Phys Chem B*, 1997, 101 :9396 ~ 9401
3 Doniach S, Garel T, Orland H. *J Chem Phys*, 1996, 105 :1601 ~ 1608
4 Ohta H, Ando I, Fujishige S, Kubota K, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1991, 29 :963 ~ 968
5 Walter R, Ricka J, Quellet C, Nyffenegger R, Binkert T. *Macromolecules*, 1996, 29 :4019 ~ 4028
6 Wang X, Qiu X, Wu C. *Macromolecules*, 1998, 31 :2972 ~ 2976
7 Lee L T, Cabane B. *Macromolecules*, 1997, 30 :6559 ~ 6566
8 Maeda Y, Higuchi T, Ikeda I. *Langmuir*, 2002, 35 :10172 ~ 10177
9 Gan L H, Cai W S, Tam K C. *Eur Polym J*, 2001, 37 :1773 ~ 1778
10 Schild H G. *Prog Polym Sci*, 1992, 17 :163 ~ 249
11 Tamai Y, Tanaka H, Nakanishi K. *Macromolecules*, 1996, 29 :6750 ~ 6760
12 Tamai Y, Tanaka H, Nakanishi K. *Macromolecules*, 1996, 29 :6761 ~ 6769
13 Longhi G, Lebon F, Abbate S, L Fornili S. *Chemical Physics Letters*, 2004, 386 :123 ~ 127

- 14 Ren P, Ponder J W. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 5933 ~ 5947
- 15 Jorgensen W L, Tirado-Rives J. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 1657 ~ 1666
- 16 Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura D, Impey R W, Klein M L. *J Chem Phys*, 1983, 79: 926 ~ 935
- 17 Xu H, Berne B J. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 11929 ~ 11932
- 18 Dahiyat B I, Gordon D B, Mayo S L. *Protein Sci*, 1997, 6: 1333 ~ 1337
- 19 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987. 257 ~ 264
- 20 Bonanno G, Noto R, Fornili S L. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, 94: 2755 ~ 2762
- 21 Fornili A, Civera M, Sironi M, Fornili S L. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 4905 ~ 4910

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF A MODEL OLIGOMER FOR POLY(*N,N*-DIETHYLACRYLAMIDE) IN WATER

FANG Jian¹, BIAN Fengling¹, ZHAO Jihua¹, ZHOU Xia¹, SHEN Weiguo^{1,2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(² Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PDEA) is a temperature sensitive polymer, whose aqueous solution separates into two phases when the temperature excess the lower critical solution temperature (LCST), accompanying with the collapse of the chains. The purpose of this work was to distinguish the different explanations of the energy change during transition and to investigate the microscopic details of the PDEA-water interaction related to single-chain conformational changes occurring across the LCST. The molecular dynamics (MD) was used to simulate the aqueous solutions of thermoresponsive PDEA molecules with 50 units at 300 K and 310 K for the compact and extended chain conformations, and the number of hydrogen bonds (HB) in the solution was analyzed in more detail. The MD simulations were performed by using the Tinker program with the force field OPLS. The simulation system consisted of 6103 TIP3P water molecules surrounding one PDEA molecule. In order to maintain simulations within the canonical ensemble (NVT), the Berendsen thermostat was used. The integration step was set to be 1 fs, and coordinates were saved every 0.3 ps. The total simulation time including the equilibration and production run, in which statistical data were gathered, was 2000 ps, where the last 300 ps of each simulation was utilized as the production run period. After the simulation, the trajectory files can be analyzed as required. Analyses of trajectories show that the water molecules mainly contact with the nonpolar groups of PDEA. The average number of HB per water molecule varies with the distance of water to polymer in the PDEA aqueous solution. The water molecules form more hydrogen bonds and are in the more ordered structure in the first shell and the second shell around the polymer than those in the bulk water. When the polymer chain transfers from the extended conformation to the compact one, the number of water molecules in the first shell, especially the number of water molecules surrounding the nonpolar groups of PDEA, reduces accompanying with the decrease of the HB number in the solution. As a result, both the enthalpy and entropy of the solution increase. It supports the assumption that the energy change mainly comes from the alternation of the number of hydrogen bonds between water molecules in the first-shell. The self-diffusion coefficients of polymer molecules and water molecules were also been discussed. The value of self-diffusion coefficient for water molecules surrounding the PDEA is smaller than that in the bulk water, and the value of self-diffusion coefficient for PDEA increases as the polymer chain is compacted.

Keywords Poly(*N,N*-diethylacrylamide), Molecular dynamics, Hydrogen bond, Lower critical solution temperature