



UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT FIZYKI

PRACA DOKTORSKA:

WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNE I DYNAMICZNE ANIZOTROPOWYCH MODELI
ELIPSOIDALNYCH BADANE METODĄ SYMULACJI DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

mgr inż. Karol Liszka

PROMOTOR PRACY:

prof. dr hab. Marian Paluch

CHORZÓW 2024

W tym miejscu pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu pierwszemu promotorowi dr hab. inż. Andrzejowi Grzybowskiemu prof. UŚ, który ze względu na poważną i postępującą w niesamowitym tempie chorobę zmarł w marcu tego roku. Pragnę w tym miejscu pozostawić wyraz ogromnej wdzięczności za każdy dzień, który poświęcił na wspólną pracę, zawartą w niniejszej rozprawie. Miałem niesamowite szczęście mogąc trafić na tak życzliwego i pełnego zaangażowania, serdeczności, ale przede wszystkim dobrego serca człowieka. Panie Andrzeju, Dziękuję.

Całej grupie badawczej, a w szczególności mojemu drugiemu promotorowi prof. dr hab. Marianowi Paluchowi za wsparcie, życzliwość i wszelką pomoc, dr Kajetanowi Koperwasowi, dr Katarzynie Grzybowski i mgr inż. Filipowi Kaśkoszowi, za rozmowy i wspólną miłą pracę w ciągu ostatnich kilku lat.

Każdemu, kto mnie wspierał i wspomagał dobrym słowem, dziękuję.



Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badawczej były zrealizowane ze środków grantu MAESTRO 10 o numerze 2018/30/A/ST3/00323 ufundowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Spis Treści

1. PUBLIKACJE NAUKOWE STANOWIĄCE PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	4
2. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRACY BADAWCZEJ.....	5
2.1 Wstęp - Skalowanie termodynamiczne	5
2.2 Entropia cieczy przechłodzonych.....	10
3. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW	12
3.1 Metody wyznaczania wykładnika skalującego	14
3.2 Metoda Korelacji Wiriału i Energii potencjalnej.....	14
3.3 Metoda wyznaczania wykładnika z równania stanu	15
3.4 Kryterium izochroniczne	16
3.5 Podsumowanie metod wyznaczania wykładnika	16
3.6 Entropia	17
3.7 Porównanie z eksperymentami rzeczywistymi	18
3.8 Podsumowanie rozdziału	18
4. DALSZE PLANY BADAWCZE	20
5. PREZENTACJA OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW	21
5.1 Skalowanie gęstościowe translacyjnej i rotacyjnej dynamiki molekularnej w prostym elipsoidalnym modelu w pobliżu przejścia szklanego.....	21
5.2 Oświadczenia autorów.....	47
5.3 Skalowanie entropii dynamiki molekularnej w prototypowym anizotropowym modelu w pobliżu przejścia szklanego.....	50
5.4 Oświadczenia autorów.....	59
6. PODSUMOWANIE.....	63
7. BIBLIOGRAFIA.....	64
8. MATERIAŁY DODATKOWE.....	67

1. PUBLIKACJE NAUKOWE STANOWIĄCE PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

L.p.	Publikacja	„Impact Factor”	Punkty MNiSW
A1	Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. Liszka, K.; Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Paluch, M Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 4546.	5.6	140
A2	Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch, The Journal of Physical Chemistry B 2023 127 (23), 5334-5340	3.5	140

2. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRACY BADAWCZEJ

Poniższa praca doktorska jest poświęcona zbadaniu wpływu anizotropii molekularnej oraz anizotropii oddziaływań na własności fizykochemiczne substancji tworzących szkła. Badania zrealizowałem przy pomocy symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej z wykorzystaniem anizotropowego potencjału Gaya-Berna.

Szczególne uwagę poświęciłem weryfikacji podstaw teoretycznych skalowania gęstościowego, które stanowi obecnie jedną z wiodących idei badawczych w fizyce cieczy przechłodzonych i przejścia szklistego. Główną motywacją tych badań jest wdrożenie koncepcji stosowania anizotropowych modeli symulacji dynamiki molekularnej, w celu lepszego zrozumienia zjawiska powstawania fazy szklistej. Stosowane dotychczas w symulacjach komputerowych modele izotropowe okazały się niewystarczające w odzwierciedlaniu zachowania substancji rzeczywistych. Poniższa rozprawa próbuje odpowiedzieć na pytanie, dlaczego sugerowane podstawy teoretyczne skalowania termodynamicznego nie wytrzymują konfrontacji z wynikami skalowania termodynamicznego dla substancji rzeczywistych? Rozstrzygnięcie tego dylematu może stanowić ważny przyczynek do powstania kompletnej teorii przejścia ciecz-szkło i zjawisk zachodzących w jego pobliżu.

2.1 Wstęp - Skalowanie termodynamiczne

Skalowanie termodynamiczne nazywane również skalowaniem gęstościowym, ma znamiona uniwersalnej koncepcji, która może znacząco przyczynić się do opracowania modelu opisującego zachowanie dynamiki molekularnej w procesie witrifikacji cieczy[1][2][3][4]

Główną istotą koncepcji skalowania gęstościowego jest fakt, iż wielkości dynamiczne takie jak lepkość czy czasy relaksacji strukturalnej, odpowiednio dla izobarycznych czy izotermicznych eksperymentów mogą zostać ujednoczone na jednej krzywej skalującej. Krzywa ta jest funkcją jednej uniwersalnej zmiennej TV^γ (1) gdzie T oznacza temperaturę, V oznacza objętość a γ jest wykładnikiem skalującym, który zależy tylko i wyłącznie od badanego materiału. Z tego powodu jest on także często nazywany stałą

materiałową. Przykładowo funkcja ta przybiera postać: $\tau(T, V) = f(TV^\gamma)$ gdzie τ oznacza w tym przypadku strukturalny czas relaksacji.

Najważniejszą cechą tej idei jest możliwość opisu dynamiki układu za pomocą funkcji jednej zmiennej składającej się z dwóch wielkości termodynamicznych (objętość/gęstość i temperatura) i wykładnika skalującego γ . Zrozumienie co determinuje wartość wykładnika γ , czyli stałej materiałowej, stanowi szczególnie interesujący problem badawczy.

W 2001 roku po raz pierwszy wykazano skalowanie się danych eksperymentalnych, które powiązano z dobrze znanym już dotąd potencjałem Lennarda-Jonesa (LJ)[5], łącząc wartość wykładnika skalującego, wynoszącego wówczas 4, z członem odpychającym potencjału. Potencjał LJ można wyrazić za pomocą wzoru $U_{LJ} = \frac{A}{r^m} - \frac{A}{r^n}$ gdzie m i n

wynosi odpowiednio 12 i 6, a relacja wiążąca skalowanie z tym potencjałem to $\frac{m}{3}$, czyli

4. Znalazło to później swoje potwierdzenie przy próbie zastosowania innych wykładników potencjału Lennarda-Jonesa[6][7]. Rozbudziło to bardzo duże zainteresowanie wśród wielu grup badawczych, motywując ich do przetestowania zauważonego fenomenu skalowania danych na szerszej grupie materiałów oraz próby znalezienia powodu takiego zachowania. Koncepcja skalowania termodynamicznego została wówczas potwierdzona eksperymentalnie dla bardzo wielu cieczy, między innymi cieczy van der Waalsa, polimerów oraz cieczy jonowych[5][8][9][10][11][12][13][14].

Grupa fizyków teoretycznych zajęła się badaniem fenomenu skalowania gęstościowego w oparciu o symulacje komputerowe metodą dynamiki molekularnej stosując zasugerowany izotropowy potencjał Lennarda-Jonesa[15][16][17][18][19][20][21][22][23][24][25][26][27][28].

Część badaczy stosowała jeszcze prostszy potencjał oddziaływań tzw. efektywny potencjał krótkozasięgowy $U_{eff} = \frac{A}{r^{m_i}} + C_t$, który zawiera jedynie człon odpychający, ze

stałym wkładem przyciągającym C_t . Miało to swoje uzasadnienie w pierwszych eksperymentach, w których zauważono, że wartość gammy wiąże się bezpośrednio z wartością nachylenia członu odpychającego potencjału odwróconego prawa potęgowego

$U_{IPL} = \frac{A}{r^{m_{IPL}}}$. Jedną z najbardziej obiecujących metod badawczych pozwalających na

wyjaśnienie znaczenia wykładnika skalującego są symulacje dynamiki molekularnej.

Głównie dlatego, że umożliwiają one szczegółową weryfikację powyższych zagadnień poprzez badanie modeli układów molekularnych, dobrze zdefiniowanych pod względem struktury jak również oddziaływań między molekularnych i przede wszystkim dają wgląd w mikroskopową naturę dynamiki molekularnej, co w eksperymentach rzeczywistych jest nieosiągalne. Ścieżka ta została zapoczątkowana w 2008 roku przez grupę prof. J. Dyrego, co zaowocowało w niedługim czasie powstaniem teorii izomorfów[29][30]. W najbardziej ekscytującej w tamtym czasie teorii izomorfów, przy zastosowaniu specjalnych jednostek zredukowanych, udało się uzyskać skalowanie danych symulacyjnych i przedstawić związane z nim podstawy teoretyczne. W ramach tej teorii wykazano, że istnieje liniowa korelacja chwilowych uśrednionych po zespole wartości wiriału $\langle W \rangle$ z energią potencjalną $\langle U \rangle$ badanego systemu. Wypadkowo więc wiriał oznaczony jako $W = -\left(\frac{1}{3}\right) \sum_{i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla U(r_{ij})$ wykazuje perfekcyjną korelację z energią potencjalną, gdy $U = U_{IPL}$ gdyż $W(t) = \frac{m_{IPL}}{3} U(t)$ w danym czasie t [16]. Okazało się, że uśrednione nachylenie tych korelacji dla zadanych warunków objętościowych w różnych warunkach termodynamicznych pozwoliło uzyskać wartość wykładnika skalującego. Podejście to znalazło swoje uzasadnienie w pierwszych próbach symulacyjnych, lecz bardzo szybko okazało się, że skalowanie termodynamiczne działa tylko po zastosowaniu specjalnych jednostek zredukowanych zaproponowanych przez wspomnianą już grupę. Było to najpoważniejsze ograniczenie tej teorii co umożliwiło zastosowanie jej tylko do modeli symulacyjnych i tylko w warunkach stałej objętości, czyli kanonicznym zespole statystycznym. Użycie podstawowych jednostek symulacyjnych nie pozwalało uzyskać dobrego skalowania.

Podstawy teoretyczne powyższej idei korelacji wiriału i energii potencjalnej (WU) pozwoliły również wyprowadzić izotermiczne równanie stanu, nazywane początkowo równaniem stanu dla ciśnienia konfiguracyjnego[31][32][33][34]. Równanie to było później rozwijane w celu uzyskania bardziej uniwersalnej jego wersji, opisującej objętość badanego układu, wiążąc je równocześnie z wykładnikiem skalującym γ . Wyprowadzenie tego równania pozwoliło uzyskać ten sam wykładnik skalujący co korelacja WU. Równanie to w pełni odzwierciedlało dane wolumetryczne cząsteczek symulacyjnych, jak również dane eksperymentalne, w warunkach niskiej ściśliwości, w

pobliżu przejścia szklistego. Bardzo szybko równanie to stało się jednym z narzędzi służących do analizy dynamiki rzeczywistych cieczy przechłodzonych.

Ujawniło jednak ono duże rozbieżności pomiędzy danymi eksperymentalnymi, a danymi symulacyjnymi[31][32][33][52][54][55][56][57][59]. Badania te pokazały, że stosowanie równania stanu do analizy danych symulacyjnych zwraca poprawne wartości, co jest związane bezpośrednio z energią oddziaływań cząstek. Natomiast analiza danych eksperymentalnych skutkowała otrzymaniem gammy średnio dwukrotnie wyższej niż γ rzeczywiście skalująca wielkości dynamiczne badanych materiałów. Nie znajdowano dotychczas wyjaśnień takiego zachowania, które nie było widoczne w symulacjach komputerowych. Był to jeden z pierwszych momentów uświadamiających badaczy, że oddziaływania anizotropowe, nie ujęte w prostych modelach cieczy modelowanej potencjałem LJ mogą być odpowiedzią na zauważone odchylenia. Badania eksperymentalne prowadzone w tej tematyce nie dawały jednak precyzyjnych odpowiedzi na temat pochodzenia wykładnika, co doprowadziło również do wyznaczenia kryterium izochronicznego[35], przedstawionego za pomocą wzoru $\log_{10} T_{\tau} = \gamma \log_{10} \rho + C(\tau)$ gdzie $\tau = \text{stała}$.

Kryterium to wynika z faktu, że wykładnik skalujący jest niezmienny w danych warunkach izochronicznych – czyli w stałym czasie relaksacji układu. Wyznacza się go na podstawie zebranych już danych termodynamicznych i dynamicznych, gdzie dla stałego czasu relaksacji strukturalnej wyznacza się wartości objętości oraz temperatury. Następnie po zlogarytmowaniu tych wielkości i zastosowaniu regresji liniowej, wyznaczamy funkcję liniową, której nachylenie jest wartością wykładnika skalującego. Aby zmaksymalizować dokładność wyznaczonego współczynnika, wartości takie wyznacza się dla kilku czasów relaksacji, a następnie uśrednia wartość wykładnika. Kryterium to z powodzeniem zostało zastosowane do wielu różnych substancji eksperymentalnych, a także symulacyjnych. Warto wspomnieć, że kryterium izochroniczne nie wymaga stosowania jednostek zredukowanych, co było konieczne w przypadku teorii izomorfów. Nieskuteczność stosowania metody korelacji wiriału i energii potencjalnej, a także wykładnika wyznaczonego z równania stanu, doprowadziła badaczy do poniższych pytań. Co determinuje rozbieżność wykładnika skalującego dane dynamiczne rzeczywistych substancji w stosunku do wykładnika uzyskanego metodą dopasowania równania stanu, jeśli zakładamy, że reguła skalowania opiera się głównie na oddziaływaniach między molekularnych? Jeżeli γ w teorii izomorfów opiera się na

wiriale i energii potencjalnej, czyli fundamentalnych energetycznych właściwościach materiału, to w jaki sposób zamodelować potencjał oddziaływania między molekularnego, aby wykładnik wyznaczony tą metodą skutecznie skalował dane eksperymentalne rzeczywistych cieczy? Badacze zauważyli następnie, że odpowiedź na te pytania może znajdować się w oddziaływaniach izotropowych, których energie wynikają głównie z odległości między atomami i nie uwzględniają one energii wynikających z rotacyjnych stopni swobody molekuł. Rzeczywisty świat molekularny nigdy nie objawia się perfekcyjnie izotropowym kształtem uzyskiwanych struktur. Jednak świat fizyki teoretycznej w symulacjach komputerowych opiera się głównie na modelach izotropowych ze względu na prostotę użycia i mniejszą złożoność obliczeniową – stosunkowo krótki czas przeprowadzania eksperymentów. Biorąc pod uwagę wszystkie opisane powyżej próby, istnieją poważne przesłanki, które w tym kontekście nakazują rozważenie modeli anizotropowych, które lepiej odzwierciedlają właściwości fizykochemiczne substancji rzeczywistych. Rozwiązać ten problem można stosując oddziaływania, które determinują energię układu nie tylko na podstawie odległości, ale również na podstawie kierunku i zwrotu danej molekuly w przestrzeni. Jednym ze sposobów jest połączenie kilku atomów w większe sztywne ciała, modelując przy tym dowolny kształt, zaburzając przy tym prostą strukturę oddziałujących idealnych atomów. Problemem w tym podejściu okazują się jednak bardziej skomplikowane niż dotąd obliczenia wielkości dynamicznych, gdyż nie posługujemy się już pozycją danej cząstki, ale środkiem masy układu molekularnego. Oddziaływania kątowe wyznaczamy więc na podstawie kształtu zamodelowanego układu, co wprowadza dodatkowe czynniki mogące wpływać na wypadkową dynamikę. Ponadto modelowanie większych ciał za pomocą cząstek oddziałujących ze sobą nadal w sposób izotropowy, skutkuje badaniem tylko wpływu anizotropii kształtu, a nie anizotropii oddziaływania pomiędzy molekułami.

Ścieżka ta została wdrożona jako pierwsza skonstruowaniem sztywnego anizotropowego modelu molekuly w kształcie rombu, a następnie rozszerzona również o molekuly w kształcie tetraedru, obie zbudowane przy pomocy prostych cząstek oddziałujących ze sobą potencjałem LJ[36][37][38][39][40][41][42][43][44]. Alternatywnym sposobem jest zastosowanie czystego anizotropowego potencjału, jak na przykład potencjał Gaya-Berna[45], który był stosowany wówczas do badania ciekłych kryształów. Został on początkowo analitycznie sformułowany jako anizotropowa odmiana potencjału Lennarda-Jonesa, która umożliwia modelowanie kształtu molekuly za pomocą

parametrów energetycznych potencjału, co umożliwia uzyskanie anizotropowej molekuly oddziałującej z innymi molekułami z wykorzystaniem anizotropowego potencjału. Ścieżka związana z Gayem-Bernem zapoczątkowana została badaniami grupy prof. Austena Angella, który to przy pomocy odpowiedniej parametryzacji potencjału, zdołał uzyskać zachowanie cieczy przechłodzonej w jednoskładnikowej cieczy składającej się z elipsoid o danej długości. Badania temu poświęcone zostały opublikowane w 2012 roku w artykule[46] skupiającym się na poszukiwaniu idealnych szkielek i idealnych cieczy tworzących szkła. Z badań wynikało, że zastosowanie tego potencjału może pozwolić na skuteczne odwzorowanie termodynamicznych i wolumetrycznych danych w zerowym ciśnieniu.

Był to pierwszy raz, kiedy udało się uzyskać stan przechłodzenia w jednoskładnikowej cieczy w symulacji komputerowej, lecz niestety ścieżka ta nie została wtedy kontynuowana. Największą wadą wspomnianych badań była bardzo duża złożoność obliczeniowa wynikająca z obliczenia dodatkowych oddziaływań rotacyjnych. Największą zaletą zaś jest fakt, że badana molekula w stosunku do poprzednich izotropowych modeli wyróżnia się elipsoidalnym kształtem nie posiadając w sobie wewnątrz molekularnych sił, co sprowadza cały eksperyment tylko do zbadania wpływu anizotropii – w tym wypadku długości molekuly – na zachowanie się układów w warunkach termodynamicznych zbliżonych do przejścia szklistego.

Daje to idealną okazję do wdrożenia zaproponowanej parametryzacji, do głębszej analizy stanu cieczy przechłodzonej oraz ewaluacji przedstawionych powyżej zagadnień związanych z skalowaniem gęstościowym. Może to przyczynić się do odpowiedzi na pytania, których osiągnięcie nie było wcześniej możliwe ze względu na zaniedbanie anizotropii.

2.2 Entropia cieczy przechłodzonych.

Rola entropii w dynamice molekularnej cieczy przechłodzonych była szeroko dyskutowana od dziesięcioleci. Największy wpływ na formowanie się tej metodologii wyznaczania związku entropii ze skalowaniem miała koncepcja entropii konfiguracyjnej zaproponowana przez Adama i Gibbsa[47], w której za pomocą estymat danych eksperymentalnych możliwe było wyznaczenie wkładu konfiguracyjnego do entropii.

Było to niezwykle trudne zagadnienie, gdyż eksperymenty rzeczywiste nie pozwalają wydzielić danych wkładów do entropii spowodowanych na przykład energią wiązań w molekułach, wibracjami wewnątrz molekularnymi, czy chmurami elektronowymi. Teoria zasugerowana przez Adama i Gibbsa, opierała się na wyznaczeniu entropii

konfiguracyjnej jako entropii całkowitej cieczy pomniejszonej o entropię całkowitą kryształu. Mimo to bardziej popularna okazała się być zasugerowana przez Johariego[48] interpretacja entropii konfiguracyjnej jako entropii całkowitej układu w stanie ciekłym, pomniejszonej o wartość entropii całkowitej szkła. Innymi słowy była to entropia cieczy pomniejszona o wkład wibracyjny. Oba modele wymagają jednak stosowania pewnych estymat do wyznaczenia wartości entropii w eksperymentach rzeczywistych.

W symulacjach komputerowych metodą dynamiki molekularnej wyznaczenie wspomnianych wielkości wydawało się niemożliwe ze względu na niemożliwość poprawnego wyznaczenia pojemności cieplnej. Wymagało to znalezienia innego sposobu analizy tego problemu. Jednym z nich jest koncepcja entropii nadmiarowej, która to jest entropią całkowitą układu pomniejszoną o entropię gazu doskonałego[49].

Wspomniana już teoria izomorfów została wzbogacona o propozycję stosowania entropii nadmiarowej jako substytutu stosowania entropii konfiguracyjnej. Grupa badawcza, która zaproponowała tę metodę, zachęcała do jej stosowania[29][30][50][51] mimo wcześniejszych przesłanek, iż rola entropii nadmiarowej w eksperymentach rzeczywistych nie wydawała się grać dużej roli[52]. Entropia nadmiarowa okazała się jednak być interesującą alternatywą wyznaczania wykładnika skalującego, co znalazło swoje odzwierciedlenie w symulacjach komputerowych[50][51]. Okazało się bowiem, że wykładnik skalujący dane dynamiczne eksperymentów symulacyjnych, był też w stanie skalować entropię nadmiarową. Jak pokazały późniejsze eksperymenty rzeczywiste, teoria łącząca wykładnik skalujący z entropią nadmiarową nie przyniosła zamierzonych rezultatów. Mając na uwadze również pozostałe, wyżej wspomniane metody i teorie, rodzi się pytanie czy to nie izotropia modeli symulacyjnych zabiera nam tak istotne informacje w kontekście badania dynamiki cieczy przechłodzonych.

3. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

Głównym i zdecydowanie najważniejszym wynikiem mojej pracy jest potwierdzenie tezy o kluczowym znaczeniu anizotropii w badaniach cieczy przechłodzonych. Zastosowanie anizotropowego potencjału Gay-Berna, pozwalającego w swojej strukturze na szczegółową definicję parametrów energetycznych umożliwiło na precyzyjne określenie anizotropii, która w tym przypadku była stosunkiem długości do szerokości molekuly o kształcie elipsoidy. Przeprowadzenie wielu eksperymentów w bardzo szerokiej skali ciśnień i temperatur pozwoliło wydzielić kilka takich szczególnych przypadków anizotropii, w których jednoskładnikowa ciecz Gaya-Berna, wykazywała zachowanie cieczy przechłodzonej, z pominięciem zjawiska krystalizacji. Objawia się on zazwyczaj nieciągłością funkcji objętości od temperatury w przypadku danych wolumetrycznych. W moim przypadku przejście szkliste manifestuje się zmianą nachylenia funkcji objętości od temperatury i jest to zgodne z eksperymentami rzeczywistymi, w których przejście szkliste wyznacza się w ten sposób. Tym sposobem udało się uzyskać i zweryfikować przechłodzenie dla 4 różnych anizotropii z zakresu 1.3 do 1.45. Pozostałe długości (poniżej i powyżej wskazanych wartości) wykazywały tendencję do krystalizacji, lub innych przemian fazowych – szczególnie przy większych długościach molekuł. Faza ciała przyjmowała wtedy cechy przejawiające się głównie w ciekłych kryształach – fazy smektycznej i nematycznej. Zweryfikowałem to głównie za pomocą parametru porządku wyznaczanego szczególnie w badaniach ciekłych kryształów. Wyznacza się go badając kąt pomiędzy molekułami, a wyznaczonym jednym kierunkiem nazywanym potocznie directorem. Parametr porządku S przedstawia się następującym wzorem[53].

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle P_2(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{n}) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \frac{3}{2} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2} \right\rangle = \mathbf{n} \cdot \langle Q^\infty \rangle \cdot \mathbf{n}$$

Gdzie kierunkowy tensor 2 rzędu wyznaczamy jako: $Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_{\alpha\beta}^i$ gdzie

$$Q_{\alpha\beta}^i = \frac{3}{2} e_{i\alpha} e_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \quad \text{a } \alpha, \beta = x, y, z$$

Warto wspomnieć, że wektor kierunku \mathbf{n} na początku nie jest znany, ale po wykonaniu obliczeń zakłada się go jako wartość, która maksymalizuje wartość parametru porządku. Problem sprowadza się później do diagonalizacji macierzy Q , a wartość parametru porządku jest zarazem największą wartością własną tej macierzy.

Wnioskiem więc jest, że specyficzna anizotropia molekuł w cieczach rzeczywistych może ułatwić przeprowadzenie systemu do stanu przechłodzenia, a nawet zeszklenia, z pominięciem punktu krystalizacji czy przejścia przez fazę ciekłego kryształu. Porzucenie izotropowych modeli na rzecz potencjału anizotropowego wydaje się tu wręcz niezbędnym krokiem w celu dalszego rozwoju tej dziedziny fizyki materii skondensowanej.

W przypadku zastosowanego przeze mnie potencjału Gaya-Berna warto zwrócić uwagę na fakt, że jedynym elementem zmieniającym się w badanych modelach była zmiana długości molekuly. Tylko ten jeden parametr spowodował drastyczne zmiany w dynamice badanych układów. Poprzednie próby oparte na potencjale izotropowym, nawet po zastosowaniu mieszaniny 2 różnych typów molekuł nie wykazało takich efektów jak stosowanie anizotropii molekuł. W modelach izotropowych mimo osiągnięcia stanu cieczy przechłodzonej, niemożliwym było uzasadnienie zjawisk występujących w badaniu rzeczywistych substancji.

Grupa prof. A. Angella przeprowadziła proste badania własności wolumetrycznych[46] z zastosowaniem tego potencjału tylko w warunkach zerowego ciśnienia z pominięciem badania dynamiki układu. W moich badaniach pokazałem, że przejście szkliste nie tylko jest widoczne w danym zakresie anizotropii, ale również w szerokim zakresie ciśnień. Badane przeze mnie ciśnienia po przeliczeniu z jednostek symulacyjnych na jednostki układu SI pokazują, że badane układy mieszczą się w granicach od 0 do 200 MPa, co pokrywa wartości typowych eksperymentów rzeczywistych cieczy. Badania te pokazują duży potencjał zastosowania tego modelu.

Jednym z najważniejszych cech przeprowadzonych przeze mnie symulacji jest fakt, że po zrównoważeniu układu wszystkie symulacje wykonywałem w izobaryczno-izotermicznym zespole statystycznym NPT. Oznacza to, że równoważenie układu opierało się o ustalone ciśnienie i temperaturę, tak samo jak w eksperymentach rzeczywistych. Obowiązkowo trzeba zaznaczyć, że badany po raz pierwszy w tak szerokim zakresie potencjał Gaya-Berna, z uwzględnieniem danych dynamicznych wymagał potwierdzenia poprawności zachowania się cieczy w warunkach bliskich przejściu szklistemu. Analizy te pokazują w artykule A1, gdzie czasy relaksacji, wraz ze zbliżaniem się do przejścia szklistego ukazują zwiększenie skali czasowej dynamiki molekularnej, jak obserwuje się to w przypadku rzeczywistych cieczy. Czasy relaksacji wyznaczyłem na podstawie niekoherentnej funkcji rozpraszania

$$F_s(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))] \right\rangle$$

gdzie $\langle \rangle$ oznaczają średnią po zespole, \mathbf{r}_j oznacza wektor położenia i -tej molekuly w czasie t , N oznacza liczbę wszystkich molekuł w systemie a \mathbf{k} jest wektorem falowym wyznaczonym z pierwszego maksimum funkcji statystycznego współczynnika struktury $S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)] \rangle$ gdzie \mathbf{r}_j i \mathbf{r}_l oznaczają wektory położenia cząstek j oraz l [53].

Kolejnym bardzo ważnym wynikiem jest ewaluacja zaproponowanych w przeciągu ostatnich 20 lat teorii dotyczących źródła wykładnika skalującego, opisanych szczegółowo we wstępie niniejszej rozprawy. Podzielę tę część na sekcje, aby szczegółowo nakreślić problem i wskazać najistotniejsze wnioski.

3.1 Metody wyznaczania wykładnika skalującego

W tej sekcji opiszę, jak wpłynęło zastosowanie prostego anizotropowego potencjału na wartości wykładnika skalującego w zależności od zastosowanej metody do jego wyznaczenia.

3.2 Metoda Korelacji Wiriału i Energii potencjalnej.

Zaproponowana jako jedna z pierwszych metoda wyznaczania eksponenty skalującej na podstawie korelacji wiriału i energii potencjalnej wydawała się mieć bardzo solidne podstawy teoretyczne i bardzo szybko zyskała wielu zwolenników. Tymczasem należy zauważyć, że teoria ta zakładała przeprowadzanie eksperymentów w warunkach izochorycznych, to znaczy eksperymentów w warunkach stałej objętości. W symulacjach komputerowych nazywane jest to kanonicznym zespolem statystycznym, potocznie nazywanym NVT, gdzie N oznacza ustaloną liczbę cząstek, V ustaloną objętość a T ustaloną temperaturę. W eksperymentach rzeczywistych przeprowadzenie takich analiz jest niezwykle trudne, stąd też problem z odzwierciedleniem sugerowanych podstaw w przestrzeni rzeczywistej. Stosowany przeze mnie potencjał Gaya-Berna, nie zakładał przeprowadzania eksperymentów w warunkach izochronicznych z tego właśnie względu. Podstawą badań było jak najwierniejsze odwzorowanie eksperymentów rzeczywistych, co skutkowało zastosowaniem zespołu izotermiczno-izobarycznego NPT. Jest on najbardziej zbliżony do warunków rzeczywistych. Grupa naukowców tworząca teorię izomorfów jasno wskazuje, że proponowane przez nich metody działają tylko i wyłącznie

w przypadku zastosowania zespołu NVT, co już na starcie ukazuje brak uniwersalności jej stosowania. Poprzednie eksperymenty badające ciecze izotropowe KABLJ w zespole statystycznym NPT już wtedy pokazały niezgodność sugerowanej teorii z proponowanymi jej podstawami. Natomiast w celu weryfikacji tej teorii nie wystarczyło wskazać jej niezgodności w stosowaniu jej w warunkach NPT. Przeprowadziłem więc ponadto eksperymenty w warunkach stałej objętości w celu wyznaczenia wykładnika skalującego metodą korelacji WU. Otrzymane przeze mnie wartości wykładnika skalującego wykazały wyższe wartości w stosunku do wykładnika rzeczywiście skalującego otrzymane dane dynamiczne. W artykule A1 pokazałem, że zgodnie z przeprowadzonymi eksperymentami rzeczywistymi, stosowanie zaproponowanej teorii przynosi błędne wyniki wykładnika skalującego. Sugeruję, że powodem tego zachowania jest uwzględnienie anizotropii oddziaływań i kształtu molekuly. Dalsze wykorzystywanie modeli izotropowych do opisu zjawisk w pobliżu przejścia szklistego wydaje się wręcz błędne.

3.3 Metoda wyznaczania wykładnika z równania stanu

Kolejną obiecującą metodą w zakresie nie tylko eksperymentów symulacyjnych, ale również danych z pomiarów cieczy rzeczywistych było wyznaczanie wykładnika skalującego wprost z równania stanu. Szerokie perspektywy stosowalności tego równania wykazywały obiecujące rezultaty dogłębnych analiz rzeczywistych cieczy przechłodzonych. Niestety jednak wykładnik skalujący ciecze rzeczywiste wyznaczony z równania stanu często oscylował w granicach 2-krotności rzeczywistego, co pokazały też wyniki moich eksperymentów dając dokładnie taki sam rezultat okoliczności dwukrotności wykładnika skalującego dane dynamiczne. Dowodzi to bardzo dobremu odwzorowaniu zachowania cieczy przechłodzonych w eksperymentach symulacyjnych uwzględniających anizotropię. Zwracając uwagę na szczegóły, w artykule A1 dopasowanie równania stanu do danych było wręcz perfekcyjne, lecz podstawy teoretyczne tego zagadnienia nie leżą tylko i wyłącznie w strukturze materiału, ale również w zamodelowanych oddziaływaniach, co wydaje się bardzo ważnym z perspektywy ostatnich lat badań wnioskiem.

3.4 Kryterium izochroniczne

Jedyną skuteczną metodą wyznaczania wykładnika skalującego okazała się zaproponowana koncepcja – kryterium izochroniczne. Skuteczna w świecie rzeczywistym jak również symulacyjnym, posłużyła jako wartość referencyjna – prawidłowego wykładnika skalującego. Polega ona na wyznaczeniu wykładnika z nachylenia funkcji dopasowania danych gęstościowych w danym czasie relaksacji. Wynika ona z niezmienności wykładnika skalującego w różnych warunkach termodynamicznych w stałym czasie relaksacji. W artykule A1 pokazałem sposób wyznaczania wartości wykładnika skalującego na podstawie koncepcji kryterium izochronicznego, oraz udowodniłem, że metoda ta skutkuje otrzymaniem poprawnych wartości wykładnika skalującego, który zdecydowanie różni się od pozostałych wykładników wyznaczonych innymi metodami. W artykule A1 pokazuje poszczególne wartości wykładników oraz jakość skalowania dla każdej powyższej metody wyznaczania wykładnika γ . Warto ponadto wspomnieć, że poprawna eksponenta skalująca zmieniała się wraz ze wzrostem anizotropii. Jej tendencja do wzrostu była bezpośrednio związana ze wzrostem anizotropii, czyli długości molekuly, co sugeruje, że miara anizotropii może być kluczowym parametrem przy przechładzaniu układów. Niesie to ze sobą kolejny dowód na to, że pominięcie anizotropii w symulacji cieczy przechłodzonych, jest niepoprawnym sposobem modelowania tych cieczy.

3.5 Podsumowanie metod wyznaczania wykładnika

Spośród wszystkich tych interesujących metod, zastosowanie modelu anizotropowego w odróżnieniu od prostych modeli symulacyjnych pozwoliło na – odwzorowanie zachowania rzeczywistych cieczy oraz pokazanie skuteczności danych metod. Okazuje się, że stosowanie izotropowych modeli uwzględniających tylko translacyjne stopnie swobody jest niepoprawne. Jak pokazuję w artykule A1, dynamika cieczy przechłodzonych bezpośrednio wiąże się też z rotacyjnymi stopniami swobody, uwzględnionymi w moich symulacjach poprzez zastosowanie odpowiedniego potencjału międzymolekularnego. Można także zwrócić uwagę na tendencję do wzrostu wykładnika wraz ze wzrostem anizotropii. Nasuwa to wniosek, iż anizotropia jest również bezpośrednio związana z wartością stałej materiałowej, a także skutecznością doprowadzania materiału do zeszklenia. Potwierdza to po raz kolejny konieczność stosowania bardziej skomplikowanych modeli anizotropowych.

3.6 Entropia

Wspomniane we wstępie analizy entropii w modelach izotropowych nie dały jednoznacznych odpowiedzi na pytanie, jaką rolę odgrywają poszczególne koncepcje dotyczące entropii całkowitej, entropii nadmiarowej czy entropii konfiguracyjnej w globalnej skali czasowej dynamiki molekularnej, co doprowadziło mnie do podjęcia się tego tematu. Symulacje komputerowe anizotropowego potencjału Gaya-Berna dając wcześniej tak wiele odpowiedzi na nurtujące kwestie wydały się idealnym źródłem rozwiania wątpliwości związanych z entropią nadmiarową oraz entropią konfiguracyjną. Warto wspomnieć, że podobne analizy kalorymetryczne dla symulacyjnych modeli anizotropowych nigdy wcześniej nie były opublikowane, co otwiera nową potencjalną ścieżkę badań. Do przeprowadzenia odpowiedniej analizy po raz kolejny użyłem zespołu statystycznego NPT – utrzymując się idei jaknajwierniejszego odwzorowania rzeczywistych warunków. Aby wyznaczyć entropię nadmiarową i konfiguracyjną należało skorzystać ze wzoru na entropię całkowitą stosowaną w eksperymentach

rzeczywistych.
$$S(T, p) = S(T_r, p_r) + \int_{T_r}^T C_p(T, p_r) d \ln T - \int_{p_r}^p \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right) dp.$$
 Izobaryczna

pojemność cieplna $C_p(T, p_r)$ została wyznaczona w zerowym ciśnieniu.

Obliczenia pojemności cieplnej w symulacjach komputerowych[60][61][62] wydawały się wcześniej niemożliwe dla prostych modeli izotropowych, gdyż wartość ciepła właściwego stale rosła wraz ze zmniejszaniem się temperatury układu i przejście szkliste nie było widoczne[23]. Aby wyznaczyć pojemność cieplną w symulacjach komputerowych należy obliczyć wariancję entalpii dla danych warunków termodynamicznych co szczegółowo jest opisane w artykule A2. Poszukując odpowiedzi, dlaczego uzyskanie pojemności cieplnej jest tak skomplikowane przeprowadziłem szereg analiz. Doprowadziło mnie to do zaproponowanej przeze mnie odpowiedniej metody uśredniania wartości wariancji po zespole czasowym. Po zastosowaniu uśredniania – udało się uzyskać dobrze znany wzorzec zachowania się wartości pojemności cieplnej dla cieczy przechłodzonej, wraz z uwzględnieniem widocznego w tej zależności przejścia szklistego, co pokazuję w artykule A2. Następnie stosując powyższe równanie, można było wyznaczyć wartości entropii szkła oraz entropii cieczy przechłodzonej, co posłużyło później do dalszych analiz szczegółowo opisanych w artykule A2. Tym samym wartości entropii nadmiarowej zostały wyznaczone na podstawie tej samej entropii całkowitej w odniesieniu do entropii gazu doskonałego. Jak pokazuję w artykule A2 wykładnik

skalujący wcześniej entropie nadmiarową w modelach izotropowych, czyli wyznaczony metodami równania stanu czy korelacji WU, nie przyniósł oczekiwanych rezultatów w modelu anizotropowym. W eksperymentach rzeczywistych wykładnik skalujący entropię konfiguracyjną z powodzeniem skalował też czasy relaksacji strukturalnej[52][58][63][64]. Zgodnie z oczekiwaniem stosując definicję entropii konfiguracyjnej jako entropia całkowita pomniejszona o wkład wibracyjny, który w modelu Gaya-Berna wynosi 0 ze względu na brak oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, zastosowałem tę metodę do próby skalowania entropii konfiguracyjnej korzystając z wykładnika uzyskanego wcześniej metodą kryterium izochronicznego. Próba zastosowania tej teorii okazała się owocna i wykładnik skalujący entropię konfiguracyjną skalował również czasy relaksacji translacyjnej. Entropia nadmiarowa w stosunku do entropii gazu doskonałego z wykorzystaniem tego samego wykładnika nie wykazała skalowania gęstościowego. Niesie to ze sobą po raz kolejny wniosek, że anizotropia, jest kluczową własnością w analizach procesu witrifikacji cieczy.

3.7 Porównanie z eksperymentami rzeczywistymi

Wszystkie przeprowadzone przeze mnie eksperymenty symulacyjne metodą dynamiki molekularnej wykazują bardzo duże odzwierciedlenie zachowania cieczy rzeczywistych. Zaczynając od wielkości wolumetrycznych, a kończąc na poprawnym odzwierciedleniu dynamiki układu. Stosowanie metod teoretycznych opartych na prostych potencjałach izotropowych, które nie dawało oczekiwanych rezultatów w analizach eksperymentów rzeczywistych, w przypadku moich badań dawało te same wnioski nie tylko dla bazowych analiz w artykule A1, ale również szczegółowych analiz entropii w artykule A2.

3.8 Podsumowanie rozdziału

Prosty anizotropowy potencjał Gaya-Berna może być wystarczający do poprawnego odzwierciedlenia zachowania rzeczywistych materiałów tworzących szkła. Korelacja WU nie skaluje danych anizotropowych jak było to możliwe wcześniej w danych izotropowych. Kryterium izochroniczne daje poprawne wartości stałej materiałowej użytej do skalowania własności dynamicznych. Równanie stanu nie skaluje danych anizotropowych jak było to możliwe do osiągnięcia w modelach izotropowych. Stała materiałowa wzrasta wraz ze wzrostem anizotropii – długości molekuly. Stała

materiałowa może skalować dane rotacyjne jak również translacyjne. Entropia konfiguracyjna skaluje się z tym samym wykładnikiem co czasy relaksacji translacyjnej, potwierdzając wnioski z analiz eksperymentów rzeczywistych. Entropia nadmiarowa nie skaluje się z tym samym wykładnikiem. Anizotropia, jest kluczową własnością modeli cieczy przechłodzonych w odzwierciedlaniu fizykochemicznych właściwości rzeczywistych cieczy przechłodzonych

4. DALSZY PLANY BADAWCZE

Dalsze perspektywy badawcze opierają się głównie na rozszerzeniu badań o dodatkowe właściwości modelowanych molekuł. Celem jeszcze większego przybliżenia się do wyników eksperymentalnych, warto było by rozszerzyć molekuły anizotropowe o dodatkowe oddziaływania kulombowskie lub dipolowo-dipolowe, aby porównać dynamikę rotacyjną układów do wyników eksperymentów rzeczywistych. Uwzględnienie momentu dipolowego w modelu Gaya-Berna pozwoliło by wykazać istnienie zasugerowanych międzymolekularnych korelacji momentu dipolowego również w układach, w których anizotropia jest realizowana za pomocą analitycznej formy potencjału. Wyłącznie takie układy umożliwiają systematyczne zbadanie wpływu kształtu molekuły na wkład międzymolekularnej funkcji korelacji momentu dipolowego do funkcji korelacji całkowitego momentu dipolowego układu, która w eksperymentach rzeczywistych jest bezpośrednio mierzona w eksperymencie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Interesującym problemem wydaje się być również sprecyzowanie w jaki sposób obecność momentu dipolowego molekuły modyfikuje charakter jej ruchu rotacyjnego, który analizowałem między innymi w artykule A1. Ważnym elementem prowadzonych od lat badań jest badanie dynamicznej heterogeniczności, której stopień wraz ze zbliżaniem się do przejścia szklanego gwałtownie rośnie. W 1965 roku Adam i Gibbs zapostulowali istnienie kooperatywnych regionów rearanżacji (CRR), w obrębie których ruch molekuł odbywa się w sposób kooperatywny, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia czasu relaksacji strukturalnej i dywersyfikacji dynamiki poszczególnych molekuł. Ciekawym aspektem przyszłych badań wydaje się być systematyczna analiza wpływu kształtu molekuły na stopień dynamicznej heterogeniczności badanego układu.

5. PREZENTACJA OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

5.1 Skalowanie gęstościowe translacyjnej i rotacyjnej dynamiki molekularnej w prostym elipsoidalnym modelu w pobliżu przejścia szklistego

Tytuł: Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition

Autorzy: Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Kajetan Koperwas, Marian Paluch

Referencja: Int. J. Mol. Sci. 2022, 23(9), 4546; <https://doi.org/10.3390/ijms23094546>

Skrót:

W artykule pokazujemy, że prosty anizotropowy model cieczy przechłodzonej poprawnie odzwierciedla właściwości skalowania gęstościowego obserwowane w danych eksperymentalnych, co jest przeciwieństwem poprzednich badań przeprowadzanych na modelach izotropowych. Zaimplementowaliśmy dobrze znany potencjał Gay-Berna sparametryzowany odpowiednio do uzyskania przechłodzenia i przejścia szklistego w ciśnieniu zerowym, do zbadania właściwości wolumetrycznych i dynamicznych w warunkach cieczy przechłodzonej w podwyższonym ciśnieniu. W artykule skupiamy się na własnościach skalowania gęstościowego anizotropowego modelu cieczy przechłodzonej, do lepszego zrozumienia podstaw skalowania gęstościowego, która wykazuje cechy szerokiej stosowalności oraz uniwersalności, jak można było to zauważyć w bardzo wielu danych eksperymentalnych zebranych w okolicach przejścia szklistego dla różnych własności dynamicznych. Wynikiem tych badań okazuje się być inwariantność wykładnika skalującego γ w danej anizotropii kształtu molekuly, co z sukcesem pozwala zastosować idee skalowania, odpowiednio dla czasów relaksacji translacyjnej oraz rotacyjnej, rozważanych jako funkcja jednej zmiennej TV^γ . Te wykładniki, które z sukcesem skalują dane i są uzyskane z kryterium izochronicznego, różnią się od wykładników uzyskanych innymi metodami, takimi jak korelacja WU, czy wykładnika z równania stanu, uzyskanego z krótko zasięgowego intramolekularnego potencjału, co wykazuje dużą zgodność z wcześniejszymi próbami skalowania na danych eksperymentalnych. Nasze badania silnie sugerują, że do badań przejścia szklistego i cieczy przechłodzonych częściej należało by sięgać po modele anizotropowe w przeciwieństwie do od dekad szeroko stosowanych modeli izotropowych w studiowaniu dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych.



Article

Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition

Karol Liszka ^{1,2} , Andrzej Grzybowski ^{1,2,*} , Kajetan Koperwas ^{1,2} and Marian Paluch ^{1,2}

¹ Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, ul. 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland; karol.liszka@us.edu.pl (K.L.); kajetan.koperwas@us.edu.pl (K.K.); marian.paluch@us.edu.pl (M.P.)

² Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research, ul. 75 Pulku Piechoty 1a, 41-500 Chorzow, Poland

* Correspondence: andrzej.grzybowski@us.edu.pl

Abstract: In this paper, we show that a simple anisotropic model of supercooled liquid properly reflects some density scaling properties observed for experimental data, contrary to many previous results obtained from isotropic models. We employ a well-known Gay–Berne model earlier parametrized to achieve a supercooling and glass transition at zero pressure to find the point of glass transition and explore volumetric and dynamic properties in the supercooled liquid state at elevated pressure. We focus on dynamic scaling properties of the anisotropic model of supercooled liquid to gain a better insight into the grounds for the density scaling idea that bears hallmarks of universality, as follows from plenty of experimental data collected near the glass transition for different dynamic quantities. As a result, the most appropriate values of the scaling exponent γ are established as invariants for a given anisotropy aspect ratio to successfully scale both the translational and rotational relaxation times considered as single variable functions of density ^{γ} /temperature. These scaling exponent values are determined based on the density scaling criterion and differ from those obtained in other ways, such as the virial–potential energy correlation and the equation of state derived from the effective short-range intermolecular potential, which is qualitatively in accordance with the results yielded from experimental data analyses. Our findings strongly suggest that there is a deep need to employ anisotropic models in the study of glass transition and supercooled liquids instead of the isotropic ones very commonly exploited in molecular dynamics simulations of supercooled liquids over the last decades.

Keywords: density scaling; molecular anisotropy; glass transition; supercooled liquids; Gay–Berne model; molecular dynamics simulations



Citation: Liszka, K.; Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Paluch, M. Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 4546. <https://doi.org/10.3390/ijms23094546>

Academic Editor: Didier R. Long

Received: 21 March 2022

Accepted: 17 April 2022

Published: 20 April 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

A rapid slowdown in molecular dynamics of supercooled liquids approaching the glass transition has been intensively studied since the 1960s and still attracts a lot of research interest as a phenomenon strongly related to the glass transition, the commonly accepted theory of which is continuously sought after. Initially, due to measurement limitations, the experimental study of molecular dynamics timescale or other dynamic quantities such as viscosity or diffusivity was conducted mostly as a function of temperature at ambient pressure. Consequently, the theoretical models that attempted to explain the mystery of supercooled liquid dynamics did not consider the effect of pressure on the molecular dynamics near the glass transition. In this context, the original version of the prominent Adam–Gibbs model [1] should be mentioned.

A development of high-pressure measurement techniques enabled researchers to investigate molecular dynamics of supercooled liquids and the glass transition at elevated pressure. A few decades' worth of high-pressure measurements performed typically

in isobaric or isothermal conditions has shed new light on the properties of molecular dynamics near the glass transition [2]. The main outcome of these research efforts was a strong suggestion that the contemporary models of the glass transition and related phenomena should not neglect the pressure effect on molecular dynamics [2,3]. To respond to this challenge, several models have been formulated as functions of temperature T and pressure p [4–7]. However, it seems that the most promising approach is the density scaling idea also known as thermodynamic scaling, which has been widely explored since the beginning of the 21st century [2,3,8–10]. There are two crucial advantages of this idea over various other models: (i) An expected relation between macroscopic quantities determined from experimental data with intermolecular interactions that govern molecular dynamics at least in highly viscous systems, especially including supercooled liquids. (ii) Firm evidence of density scaling behavior demonstrated by experimental data analyses.

The link between the macroscopic phenomena and their underlying molecular mechanisms has been suggested via the exponent γ , which enables the scaling of various dynamic quantities measured in different thermodynamic conditions onto a single master curve according to the power density scaling (PDS) law that can be expressed for structural relaxation times τ as follows:

$$\tau = f(\rho^\gamma/T), \quad (1)$$

where the scaling function argument involves thermodynamic variables, the temperature T and the density ρ dependent in general on T and p , respectively, as well as the scaling exponent γ established as a material constant independent of thermodynamic conditions in a vast majority of known cases tested experimentally [2,3,10]. The PDS law has been validated by using measurement data collected mainly in the supercooled liquid state of many materials that belong to van der Waals liquids and ionic liquids, but also for polymer melts, and even oils [11,12] and some liquid crystal phases [13,14]. Thus, there are numerous experimental cases confirming the PDS law for different dynamic quantities such as viscosity, dc conductivity (in ionic liquids), structural relaxation time, segmental and chain relaxation time (in polymers), and even timescales of some other relaxation processes usually unrelated to the glass transition. On the other hand, it has been strongly suggested that the scaling exponent γ is related to an effective short-range intermolecular potential relevant to molecular dynamics of viscous systems, which is composed of a weak attractive term and a dominant repulsive term given by an inverse power law (IPL), $U_{IPL} \sim r^{-3\gamma}$, where r is an intermolecular distance [15–22].

The suggested important role of the scaling exponent γ aroused a lot of research interest aimed at working out methods for determining the scaling exponent value for a given material and better understanding its relation to the rules that govern molecular dynamics near the glass transition. Many observations of the scaling behavior of experimental data have led to the formulation of the density scaling criterion [23]:

$$\log_{10} T = \gamma \log_{10} \rho + C_\tau \text{ at } \tau = \text{const}, \quad (2)$$

where C_τ is a constant dependent on τ . This criterion considered in the entire experimental range constitutes a fundamental equation equivalent to the PDS law and provides a very useful method for finding the scaling exponent values, which enables us to establish the scaling exponent γ without applying auxiliary models such as the temperature–density versions of the Avramov and MYEGA models formulated in the density scaling regime. Consequently, one can investigate the density scaling properties in a way that is not burdened with specific assumptions going beyond the density scaling idea, which have been additionally made to construct the mentioned models of the thermodynamic evolution of dynamic quantities. On the other hand, extensive study of the theoretical grounds for the density scaling has been attempted by using molecular dynamics (MD) simulations based mainly on the isotropic models of supercooled liquids, which only involve the commonly known Lennard–Jones (LJ) potential, such as the Kob–Anderssen binary LJ [24] and Wanström binary LJ liquids [25]. As a result, the theory of isomorphs has been

formulated [26], which initially seemed to provide solid theoretical fundamentals for the density scaling of dynamic quantities determined from experimental data. However, a further development of the theory of isomorphs, which was accompanied with the extended simulation investigations still carried out mostly in isotropic models [27,28], has shown that there are some doubts about the theoretical significance for the experimental data analyses that are satisfactorily performed in terms of the PDS law. One of the conclusions drawn from the initial stage of works on the theory of isomorphs is the linear virial–potential energy (WU) correlation between the instantaneous values of the total system virial $\langle W \rangle$ and the total system potential energy $\langle U \rangle$, where the brackets $\langle \rangle$ mean the ensemble average. The WU correlation was expected at least in isochoric conditions, and invoking the effective intermolecular potential based on the IPL repulsive term, it was supposed to yield the scaling exponent value as a slope coefficient of this correlation [18,19,29]. Besides the theory of isomorphs, there was another theoretical attempt made in a phenomenological manner to formulate a uniform description of dynamic and thermodynamic properties near the glass transition based on the density scaling idea. According to the approach, the scaling exponent value could be evaluated as a fitting parameter of some equation of state (EoS) based on the assumption of the effective potential of the dominant IPL repulsive term for supercooled liquids [30–34].

A main motivation of the paper is a considerable discrepancy between the values of the exponents γ and γ_{EoS} commonly obtained from experimental data analyses, which can satisfy the PDS law given by Equation (1) and can be found by the fitting pressure–volume–temperature (pVT) data to the EoS given by Equation (3), respectively [2,10]. The analogous analyses based on the data collected from MD simulations in simple isotropic models, however, yield an equality of γ and γ_{EoS} to a good approximation, which well corresponds with the WU correlation results [33,34].

In this paper, we investigate the effect of anisotropy reflected in both the molecular shape and the intermolecular potential on the density scaling properties of the Gay–Berne (GB) model [35] well known in the computer simulations of liquid crystals, but also validated to study the supercooled liquid state and the glass transition at zero pressure by Kapko and Angell [36]. We perform MD simulations in this model in a wider thermodynamic range to explore the supercooled liquid state and the glass transition achieved at both zero and elevated pressure. Considering several anisotropy conditions well defined in the GB model, we thoroughly analyze the obtained volumetric data as well as the translational and rotational molecular dynamics to gain a better insight into the fundamentals for the density scaling idea.

2. Results and Discussion

2.1. Volumetric Data Analysis

Although our main interest in the pVT data collected from the NPT MD simulations performed in the GB model, which are described in detail in Section 3, concerns the density scaling properties, we first analyze the data to identify the glass transition curve. This is a very important task, because it is not easy to achieve the supercooling state for the exploited GB model due to its high tendency to crystallize, which has been useful to model liquid crystal phases. Kapko and Angell [36] established that it was possible to achieve the supercooling liquid state and the glass transition at zero pressure for an anisotropy aspect ratio α_r near 1.4 by using their parametrization in the GB model. We tested the GB systems of the aspect ratio between 1.2 and 1.6 in the pressure range between 0 and 20 and the temperature range between 0.1 and 2.0 in LJ units. Taking into account the occurrence of the glass transition and the typical behavior of the isobaric dependences of volume on temperature in the supercooled liquid state, we decided to limit our further simulation study to the aspect ratios, $1.3 \leq \alpha_r \leq 1.45$, and the thermodynamic range, $0.1 \leq T \leq 1.0$ and $0 \leq p \leq 5.0$. In the selected simulation range, neither translational nor rotational liquid crystal ordering has been detected, which has been confirmed by the obtained values of

the order parameter S_2 and the analysis of the radial distribution functions and rotational radial distribution functions as described in Section 3.

In the aforementioned thermodynamic range, we thoroughly investigated four GB systems of different anisotropy aspect ratios, $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 , carrying out the NPT MD simulations at pressures, $p = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5,$ and 5.0 . The pVT data collected from these simulations are presented in Figure 1, where the volume V denotes an inverse of the particle number density, that is, the average simulation box volume divided by the number of particles in the box. Moreover, in Figure 2a, an example of the method for determining the glass transition curve based of the pVT data for the aspect ratio $\alpha_r = 1.40$ is shown.

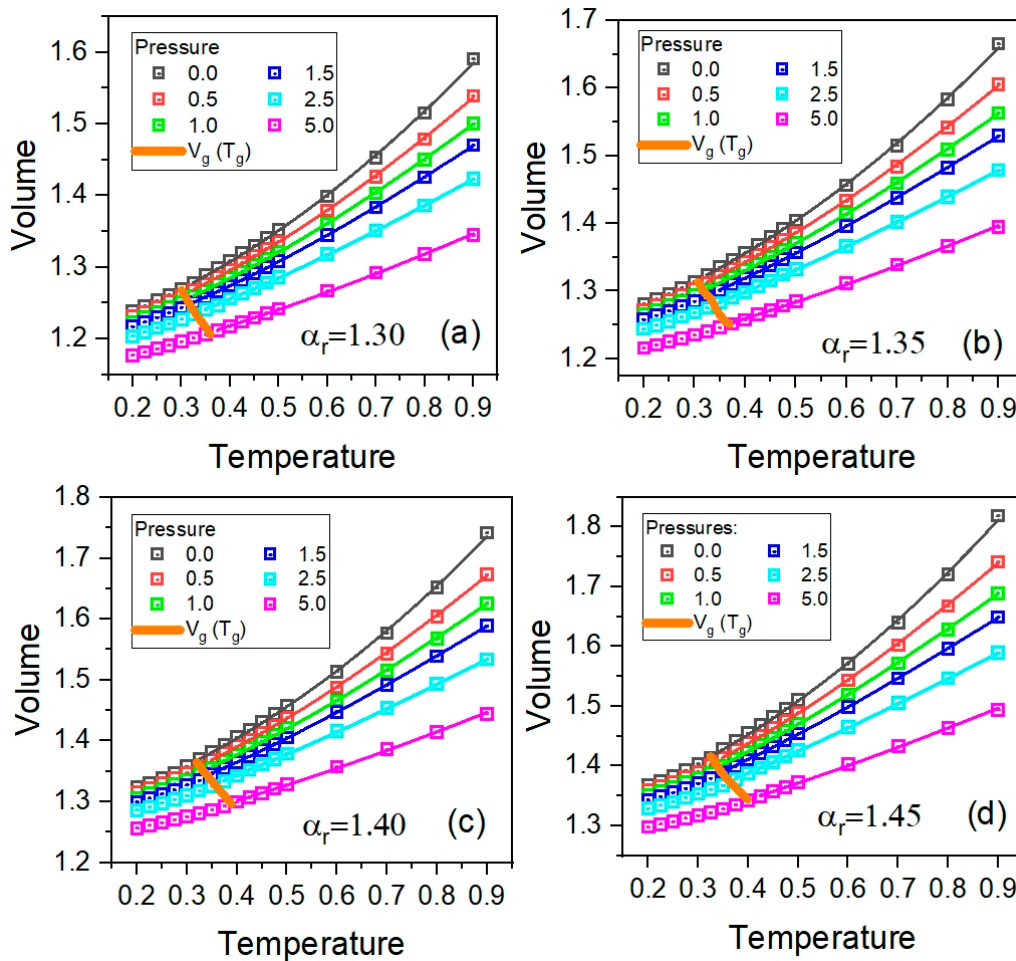


Figure 1. The plots of the isobaric dependences of the particle number volume V on temperature T in the glassy and supercooled liquids states in the GB model, which are presented in the panels for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively. The solid curves crossing the isobaric dependences V on T denote the glass transition curves and the solid curves along the dependences $V(T)$ present the fitting curves to the EoS given by Equation (3) with the values of its fitting parameters collected in Table 1.

Table 1. The values of the fitting parameters of Equation (3) established for all examined anisotropy aspect ratios in the supercooled liquid state in the GB model. The determination errors of the values of the EoS parameters are estimated as the standard deviation errors found from fitting all pVT simulation data to Equation (3) for a given anisotropy aspect ratio.

α_r	γ_{EoS}	A_0	A_1	A_2	b_0	b_1
1.30	8.62 ± 0.18	1.2693 ± 0.0005	0.347 ± 0.004	0.297 ± 0.007	67.3 ± 0.9	2.61 ± 0.04
1.35	8.62 ± 0.17	1.3166 ± 0.0006	0.390 ± 0.005	0.317 ± 0.008	62.4 ± 0.8	2.70 ± 0.04
1.40	8.66 ± 0.17	1.3679 ± 0.0006	0.426 ± 0.005	0.358 ± 0.009	58.7 ± 0.8	2.84 ± 0.04
1.45	8.69 ± 0.17	1.4157 ± 0.0007	0.466 ± 0.006	0.388 ± 0.011	56.6 ± 0.9	2.98 ± 0.05

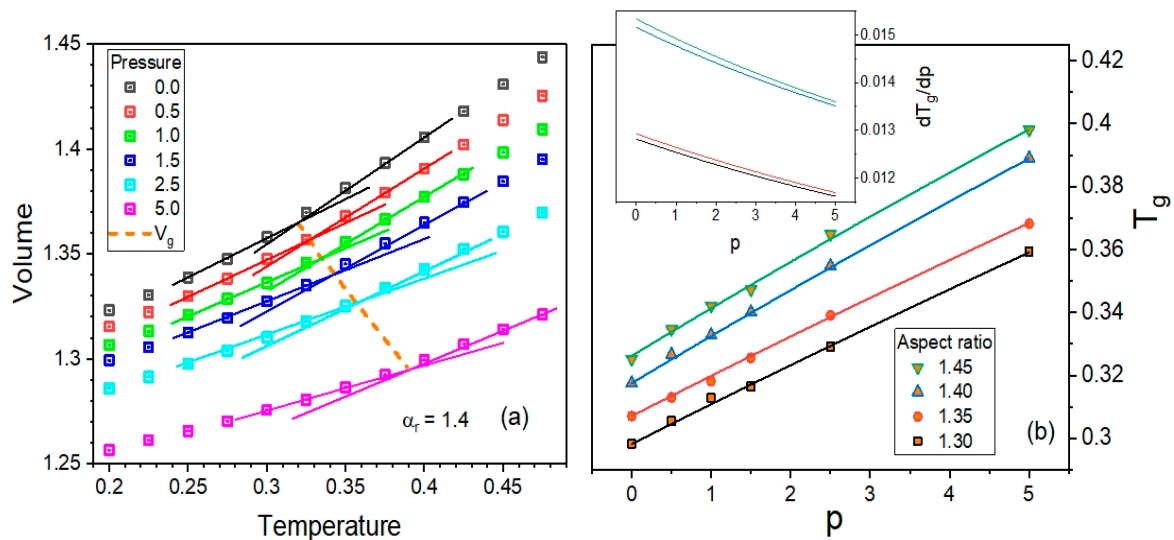


Figure 2. (a) Presentation of the method for determining the glass transition curve based on the pVT data for an aspect ratio equal to 1.40. (b) Plot of the dependences of the glass transition temperature T_g on pressure p for the examined anisotropy aspect ratios α_r . The solid curves represent fits to the Andersson–Andersson equation [37], and their derivatives calculated numerically are shown in the inset.

For all examined anisotropy aspect ratios, one can reliably identify the glass transition curves depicted by dashed lines in the panels of Figure 1. Since the glass transition T - p curve is an important characteristic of glass-forming liquids, the dependences of the glass transition temperature T_g on pressure p are additionally presented in Figure 2 for comparison. One can see that the dependences $T_g(p)$ increase with increasing p , which is a typical behavior known in most glass-forming materials. Moreover, the glass transition curve shifts to higher temperatures by increasing the anisotropy aspect ratio, which is a result that is worth considering in the experimental study of glass formers.

Based on the fitting curves of the dependences T_g on p to the Andersson–Andersson equation [37] commonly exploited to interpolate the experimental dependences $T_g(p)$ for many decades, it has also been possible to calculate numerically the pressure coefficient of the glass transition temperature, which is the derivative dT_g/dp that constitutes a key parameter of the Ehrenfest equations [38,39]. As can be seen in the inset to Figure 2b, the pressure coefficient of the glass transition temperature increases when increasing the anisotropy aspect ratio, and decreases with increasing pressure for a given anisotropy. The latter well corresponds to the earlier results obtained from experimental data analyses [40], while the former is the next issue worthy of consideration in the experimental investigations of glass formers.

After the determination of the pressure dependences of the glass transition temperature, we were able to carry out a volumetric data analysis limited to the supercooled liquid state to which one can apply the following equation of state, well interpreted in terms of the density scaling fundamentals [32]:

$$V(T, p) = V(T, p_0) \left[1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(p_0)} (p - p_0) \right]^{1/\gamma_{EOS}}, \quad (3)$$

where the exponent γ_{EOS} is a fitting parameter. Additionally, in Equation (3), the functions of temperature parametrization for volume and isothermal bulk modulus at the reference state (T, p_0) are given respectively as follows:

$$V(T, p_0) = \left[\sum_{l=0}^{l=2} A_l (T - T_0)^l \right]^{-1},$$

$$B_T(p_0) = b_0 \exp[-b_1(T - T_0)],$$

where $b_0 = B_{T_0}(p_0)$, $b_1 = b_1(p_0) = -\partial \ln B_T(T, p_0) / \partial T|_{T=T_0}$, $A_0 = \rho^{-1}(T_0, p_0)$, and $A_l = (1/l!) \partial^l \rho^{-1}(T, p_0) / \partial T^l|_{T=T_0}$ for $l = 1, 2$, are fitting parameters, and (T_0, p_0) is a fixed reference state point, which is usually chosen near the glass transition at ambient pressure. Herein, we have selected (T_0, p_0) at $p_0 = 0$ and the glass transition temperatures, $T_0 = T_g(p_0)$, established at 0.298, 0.307, 0.319, and 0.325 for the examined anisotropy aspect ratios $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40$, and 1.45 , respectively.

As a result, we obtained (see Figure 1) very good-quality pVT data fits to Equation (3); the values of its parameters for all examined anisotropy aspect ratios are collected in Table 1.

It should be stressed that the EoS has been derived in accordance with Euler's theorem for homogeneous functions on the assumption of the effective short-range effective intermolecular potential characterized by the dominant repulsive IPL term and a weak attractive background [30]. Hence, one might have expected that the repulsive potential term should have been as follows: $U_{IPL} \sim r^{-3\gamma_{EOS}}$. However, all known analyses of volumetric measurement data of supercooled liquids by using the EoS or its isothermal precursor yielded a value of γ_{EOS} for a given material usually two times greater than the value of γ which scaled dynamic quantities for the material in terms of the PDS law [30,32,34,41–43]. On the other hand, our earlier tests [33] performed by using the KABLIJ simulation model and its version limited only to the repulsive IPL potential term (KABIPL) with different exponents clearly show that $\gamma_{EOS} \approx \gamma$. Additionally, the values of γ_{EOS} and γ were consistent with the slope coefficients of the linear WU correlations established for the isotropic models. In the next section, we discuss this issue based on the data collected from our MD simulations reported herein for the GB anisotropic model.

2.2. Translational Dynamics

The molecular dynamics relevant to the glass transition is believed to be mainly related to structural relaxation in the case of prototypical supercooled liquids that belong to van der Waals liquids. In MD simulations that rely on simple isotropic models involving the LJ potential, the structural relaxation timescale data are typically sourced from the analysis of the incoherent self-scattering (ISS) function F_s , which actually reflects only translational relaxation dynamics due to no rotations in the isotropic systems that consist of unbound point particles. However, the GB model that consists of unbounded ellipsoidal particles provides a convenient opportunity to investigate separately both the translational and rotational dynamics, which is usually difficult to achieve by using experimental spectroscopic techniques. In this section, we focus on the study of the translational motions of the centers of mass of the ellipsoidal GB particles of different anisotropy aspect ratios.

Taking into account our MD simulation carried out in cubic simulation boxes on the assumption of three-dimensional periodic boundary conditions as well as the explored

supercooled liquid state characterized by neither liquid crystal nor crystal ordering, our simulation systems can be classified as isotropic ones. Hence, to determine the translational relaxation timescale of the unbounded ellipsoidal GB particles, one may apply a methodology that is analogous to that typically employed in finding the molecular dynamics timescale in the simulation models that consist of the unbounded point particles. Thus, we determine the translational relaxation time τ from the known formula, $F_s(\tau) = e^{-1}$, where the ISS function has been evaluated at the value of the wave vector, k , at which the first maximum of the static structure factor $S(k)$ occurs. In Section 3, additional information about the computation of the time correlation functions F_s is supplied.

From the aforementioned analysis of the ISS function at each state point (T, p) at which the NPT MD simulations were performed in the supercooled liquid state of the GB systems for all examined anisotropy aspect ratios, the translational relaxation times τ were determined. In this way, we obtained both the T - p and T - V dependences of τ , where the average values of the particle number volume V were found from the MD simulation in the NPT ensemble at each state point (T, p) . From the NPT MD simulations carried out along selected isobars at $p = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5,$ and 5.0 , one can easily plot both the isobaric dependences $\tau(T)$ and $\tau(V)$. The former are shown in Figure 3, with a separate panel for each anisotropy aspect ratio. The corresponding isobaric dependences $\tau(V)$ are presented in Appendix A. It is worth mentioning that the dependences plotted in Figures 3 and A1 well reflect the enormous slowdown in the molecular dynamics, which is characteristic of supercooled liquids approaching the glass transition.

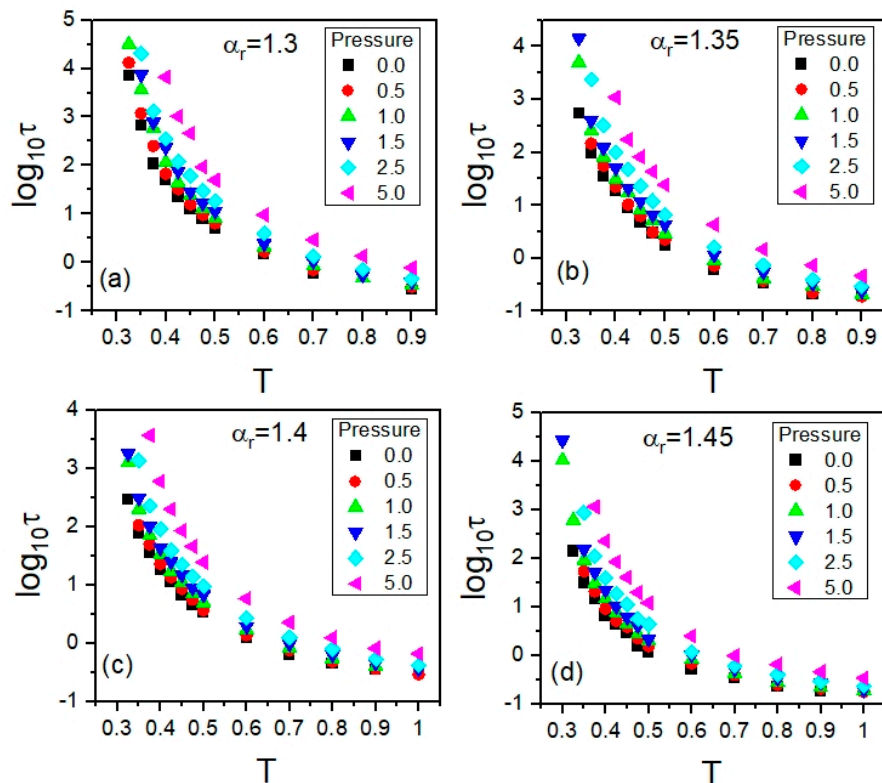


Figure 3. Plots of the isobaric dependences of translational relaxation times τ on temperature T in the supercooled liquid state in the GB model, which are presented in the panels for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

As already noted, the data collected from the NPT MD simulations enable us to analyze the temperature–volume dependences of translational relaxation times established straightforwardly from the simulations. Thus, we can easily test the quality of the density scaling of the timescale of translational molecular dynamics in terms of the PDS law given by Equation (1), where ρ is the particle number density equal to the inverse of the particle number volume V , i.e., $\rho = V^{-1}$.

In our first test of the density scaling in the GB model considered in the supercooled liquid state, we assume that $\gamma \approx \gamma_{EoS}$ in Equation (1). Consequently, we observe that the scaling curves $\tau(\rho^\gamma/T)$ valid at short translational relaxation times considerably diverge when slowing down translational molecular dynamics as shown in Figure 4 for each anisotropy aspect ratio. This result differs from those obtained for the simulation data collected in the isotropic models of supercooled liquids such as the KABLJ and KABIPL models that consist of point particles and even in the simple three-point particle model of ortho-terphenyl (OTP), which enabled us to successfully scale dynamic quantities using the scaling exponent γ_{EoS} . However, the experimental data measured for OTP in the supercooled liquid state have not yet provided such an opportunity [33].

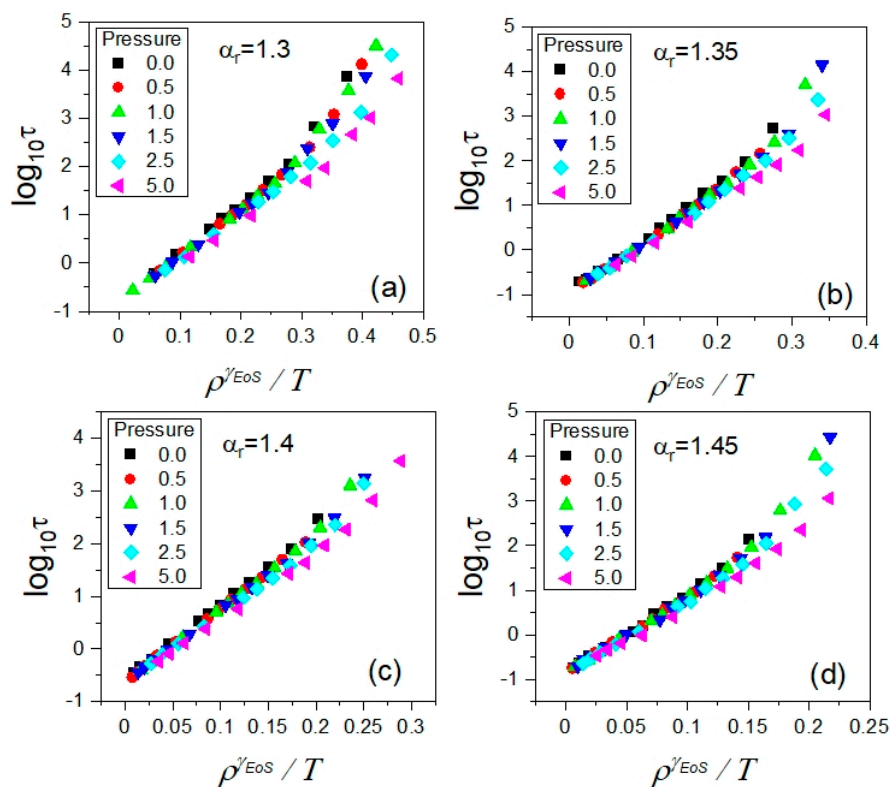


Figure 4. Plots of the attempts at employing the values of the density scaling γ_{EoS} found as the fitting parameter of the EoS given by Equation (3) in the implementation of the density scaling of translational relaxation times τ collected in the supercooled liquid state in the GB model for all tested anisotropy aspect ratios α_r , which are presented in the separate panels for different values of α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively. The values of γ_{EoS} are collected in Table 1.

Since the test of the density scaling represented in Figure 4 has failed, one could even suspect the invalidity of the density scaling of translational relaxation times in the supercooled liquid state in the GB model. To verify this issue, we used the fundamental formula that is the density scaling criterion. To apply Equation (2) to the dependences $\log_{10} \tau(T)$,

we followed a similar procedure that has been well tested in many analyses of experimental data. We selected several values of the translational relaxation times τ that are represented in the explored thermodynamic range, and then we established the temperatures T_τ at the crossing points of the isobaric temperature dependences of the translational relaxation timescale and the isochrones defined by $\tau = const$. The corresponding densities $\rho_\tau(T_\tau, p_\tau)$ can be calculated from the EoS, for instance from Equation (3). In addition, to enhance the reliability of the isochronal dependences $\log_{10} T_\tau$ vs. $\log_{10} \rho_\tau$, the analysis can be supported by some interpolations of the dependences $\log_{10} \tau(T)$ usually determined insufficiently densely from measurements. Such evaluations not shown herein were also employed in our analysis of the isochronal temperature–density dependences $\rho = V^{-1}$.

As shown in Figure 5, we established the isochronal correlations between $\log_{10} T_\tau$ and $\log_{10} \rho_\tau$, finding their high-quality linear fits characterized by a single value of their slope coefficient γ for a given anisotropy aspect ratio (see Table 2). It means that the values of γ determined from the density scaling criterion applied to the translational relaxation times τ should lead to their density scaling according to a function $\tau(\rho^\gamma/T)$. Indeed, the expected outcome was successfully achieved, as presented in Figure 6, which constitutes the next example of the fundamental significance of the density scaling criterion to the PDS law.

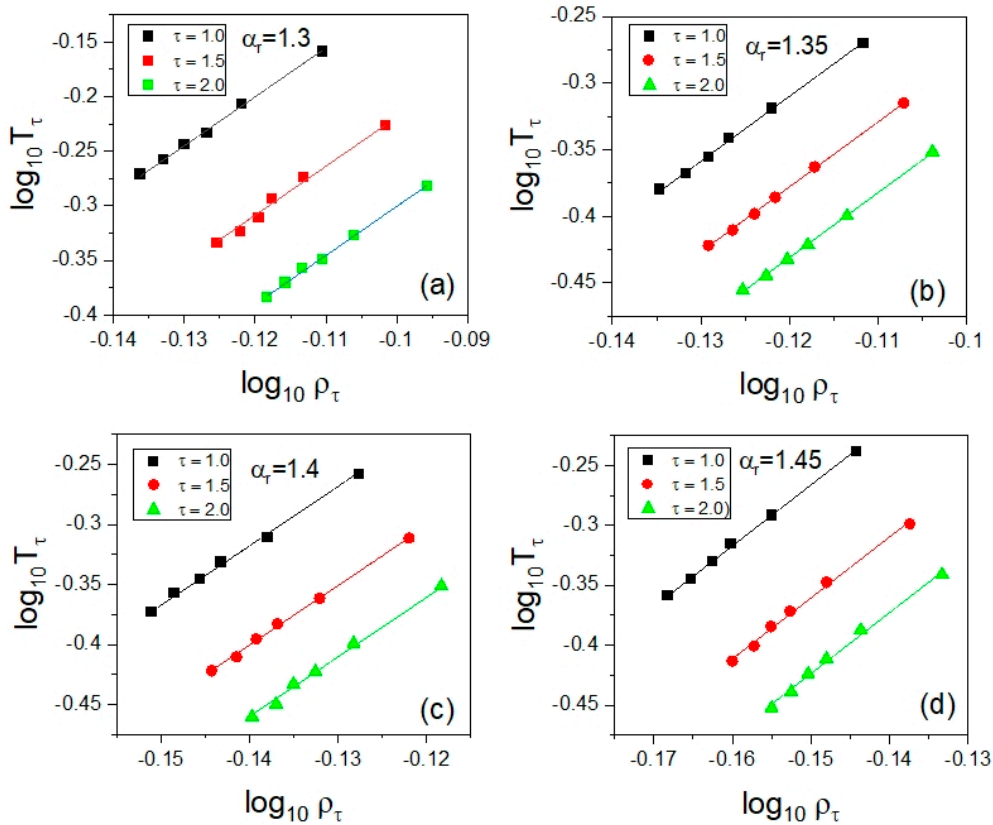


Figure 5. Presentation of the application of the density scaling criterion given by Equation (2) to the evaluation of the values of the scaling exponent γ based on the isochronal log–log dependences of T on ρ for each tested anisotropy aspect ratio α_r , in the GB model, which is shown in the separate panels for different values of α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively. The isochrones are determined at the selected constant values of the translational relaxation times τ in the supercooled liquid state.

Table 2. The values of the density scaling exponent γ evaluated according to the density scaling criterion for all examined anisotropy aspect ratios α_r as the slope coefficient of the linear isochronal correlations presented in Figure 5. The determination errors of the slope coefficient values are estimated as the standard deviation errors found from the linear regression of all the linear isochronal correlations shown in Figure 5 for a given anisotropy aspect ratio in accordance with the density scaling criterion expressed by Equation (2).

α_r	γ
1.30	4.52 ± 0.08
1.35	4.86 ± 0.04
1.40	4.95 ± 0.08
1.45	5.09 ± 0.08

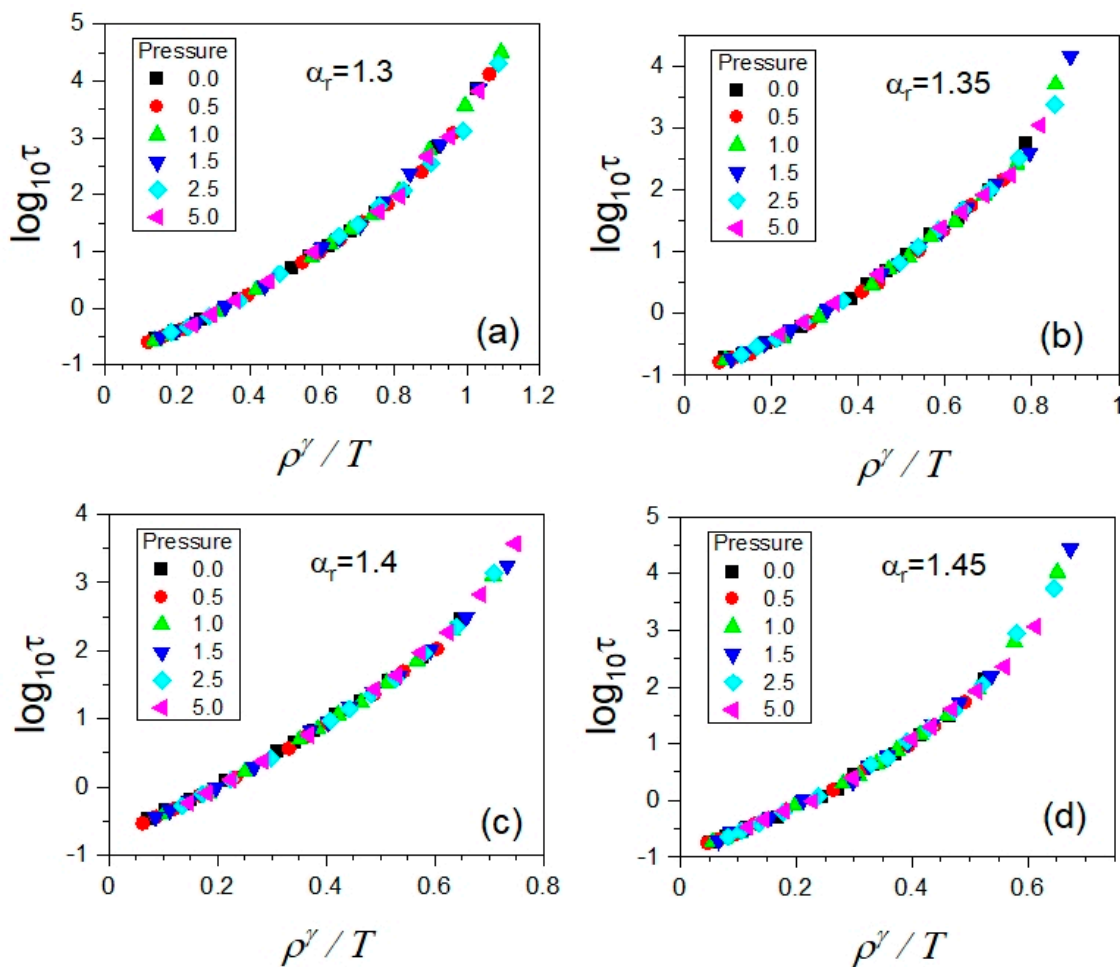


Figure 6. Plots of the density scaling of the translational relaxation times τ collected in the supercooled liquid state in the GB model, which is successfully carried out by using the values of the density scaling evaluated based on the density scaling criterion given by Equation (2). In the separate panels, there are the cases shown for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

In Appendix B, for the completeness of our comparative analysis of the density scaling ability, depending on the used scaling exponent γ_{EoS} or γ , we also consider the values of γ_{EoS} determined by fitting the simulation dependences $V(T, p^{conf})$ to a precursor of Equation (3), which involves the configurational pressure p^{conf} instead of the pressure p . Nevertheless, the analysis exploiting the other EoS (Equation (A1)) derived from the intermolecular potential dominated by the repulsive IPL term has not changed our conclusions that the molecular shape and intermolecular potential anisotropies that are characteristic of the GB model destroy the consistency between the values of γ_{EoS} and γ . It gives evidence that the simple ellipsoidal GB model well reflects this inconsistency commonly observed from the experimental data analyses contrary to the isotropic simulation models most often used to study properties of supercooled liquids in the MD simulations.

Previously, we also obtained such a discrepancy between the values of γ_{EoS} and γ in MD simulations in the rhombus-like molecules (RLM) model introduced by us [44]. The RLM model enables one to study a mean effect of the molecular anisotropy on the examined macroscopic quantities, including the impact exerted by intramolecular forces. Nevertheless, the force field exploited in the RLM model is mainly based on the LJ and Coulomb potentials, which are classified as isotropic. Consequently, a quantification of the molecular anisotropy degree is complicated in the RLM model [44,45]. However, the GB model employed in the MD simulations performed herein is characterized by a well-defined measure of both molecular shape and potential anisotropy, because the molecular shape anisotropy determined via axes of ellipsoidal molecules is straightforwardly reflected in the parameters of the GB potential. Thus, the results of MD simulations performed earlier in the RLM model and here in the GB model give firm evidence that the discrepancy between the values of γ_{EoS} and γ depends on the molecular anisotropy. For this reason, it cannot be reproduced in the manner obtained from measurement data if we exploit MD simulations in the simple isotropic models based on the LJ intermolecular potentials such as the KABLI and three-point-particle OTP models.

Since the density scaling of translational relaxation times has been very satisfactorily implemented in the supercooled liquid state in the anisotropic GB model, an interesting question arises as to whether the most effective values of the density scaling γ can also be deduced from the virial–potential energy correlation postulated in the initial version of the theory of isomorph [18,19,29]. This question is important, because the theory of isomorphs has had a lot of interest from researchers involved in the study of density scaling and has been widely discussed as providing the sought-after theoretical fundamentals for the density scaling idea.

In the initial works on the isomorph theory, a linear correlation of the instantaneous values of the average system virial $\langle W \rangle$ and the average system potential energy $\langle U \rangle$ has been suggested for model systems of supercooled liquids as the reason for the density scaling of their molecular dynamics [17]. Nevertheless, the initial studies conducted within the framework of the isomorph theory have undoubtedly shown that the slope coefficient of the linear WU correlation depends on density, indicating an isochoric character of the linear WU correlation, the slope coefficient γ_{WU} of which has been considered as the density scaling exponent [18,19,29,33]. The further development of the isomorph theory has suggested that the scaling exponent γ is state-point dependent, and even a few methods have been worked out for verifying the hypothesis based on the experimental data [46–50]. Although applications of the methods to analyze measurement data have indeed given evidence for the hypothesis of the state-point dependent scaling exponent, no one has achieved the density scaling of the dynamic quantities exploiting the state-point-dependent values of γ until recently. This problem definitely goes beyond our investigations reported herein, but it is worthy of mention that its solution most likely consists in finding a proper form of the scaling function, which would be different from the PDS law and enable one to utilize the state-point-dependent values of γ to scale the dynamic quantities. However, in this context, it should be stressed that even if we could meet this ambitious challenge in the future, the scaling exponent γ considered as a material

constant independent of thermodynamic conditions would not be neglected in the analyses based on the density scaling idea. This is because it would still be an effective value of γ averaged to a very good approximation in the case of many materials, which could valuably provide information about the main features of molecular dynamics simulations near the glass transition. Additionally, it is worth mentioning on this point that despite a phenomenological character of the theory of isomorphs, its origin being based on the simulation data rather than the experimental one has been promising from a cognitive point of view. However, the simulations [17–19,22,26–29] underpinning the isomorph theory were mainly carried out in the isotropic models based on the LJ potential or its generalized version consisting of the repulsive and attractive parts characterized by various exponents different from those typically assumed to equal 12 and 6, respectively.

For these reasons, we focus on the analysis of the WU correlation collected in the anisotropic GB supercooled liquid from the viewpoint of its potential application to determining the effective value of the scaling exponent γ , which would enable one to scale the dependences of the translational relaxation times $\tau(T, V)$ according to the PDS law. Based on the first argumentations presented within the framework of the isomorph theory, we decided to study the potential WU correlation in isochoric conditions. To do that, we performed additional MD simulations in the GB model in the NVT ensemble in which the WU correlation was earlier typically considered [17–19,29]. This approach ensured that the isochoric conditions were met at each selected volume for tested anisotropy aspect ratios. In each case of α_r , we fixed three different volumes ranged representatively over the supercooled liquid state to perform the NVT MD simulations in the GB model. As a result, at all fixed volumes, we obtained perfect linear WU correlations (depicted in the insets to Figure 7), the determination errors of slope coefficients of which are less than 0.001. As expected, the obtained values of the slope coefficients γ_{WU} for the isochoric linear WU correlations depend on the particle number density, $\rho = V^{-1}$, ranging as follows: $\langle 0.7299; 0.7874 \rangle$, $\langle 0.7042; 0.7576 \rangle$, $\langle 0.6803; 0.7299 \rangle$, and $\langle 0.7042; 0.8333 \rangle$ for the examined anisotropy aspect ratios $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40$, and 1.45 , respectively. Moreover, a decrease is observed in the values of γ_{WU} with increasing ρ resulting from a decrease in the simulation box volume. In the aforementioned ranges of ρ , the values of γ_{WU} change as follows: $\langle 6.164; 6.087 \rangle$, $\langle 6.217; 6.120 \rangle$, $\langle 6.258; 6.110 \rangle$, and $\langle 6.290; 6.065 \rangle$ for $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40$, and 1.45 , respectively. Hence, the sought-after effective values γ_{WU}^{eff} , which would be close to the values of γ followed from the density scaling criterion, might be some mean values that should be included in the value ranges of γ_{WU} estimated from the WU correlations for the considered anisotropy aspect ratios. Taking into account the value ranges of γ_{WU} compared with the values of the scaling exponent γ evaluated based on the density scaling criterion, it follows that such effective values γ_{WU}^{eff} shown in Table 3 have to be larger than the values of γ . Consequently, the attempt made at scaling the dependences $\tau(T, V)$ as functions $\tau(\rho^{\gamma_{WU}^{eff}}/T)$ shows a worse quality density scaling (Figure 7) than that achieved by using the density scaling exponent γ (Figure 6), especially at high translational relaxation times τ . This is quite reasonable if we consider the aforementioned decreasing dependence, $\gamma_{WU}(\rho)$, for a given anisotropy aspect ratio α_r .

Concerning the search for the effective scaling exponent γ_{WU}^{eff} based on the WU correlations, it should be noted that the special reduced units were suggested within the framework of the isomorph theory to ensure the density scaling of molecular dynamics. The units indeed enabled the improvement of the density scaling of dynamic and thermodynamic quantities collected in the isotropic models of supercooled liquid in the limited thermodynamic range [51]. However, the isomorph theory has been declared for Newtonian and Brownian dynamics in the canonical and microcanonical ensembles, i.e., the NVT and NVE ensembles, where E denotes the total system energy. Since the isomorph theory has not been worked out for the isothermal–isobaric ensemble (NPT), it is not justified to employ the reduced units of the isomorph theory to test the density scaling properties in the simulation data collected in the NPT ensemble. The same remark is valid for the experimental data usually measured in isobaric or isothermal conditions that well

correspond to the statistical ensemble defined by invariant thermodynamic variables p and T . Therefore, we neglected the reduced units of the isomorph theory in the density scaling study of the relaxation times determined herein from the NPT MD simulations.

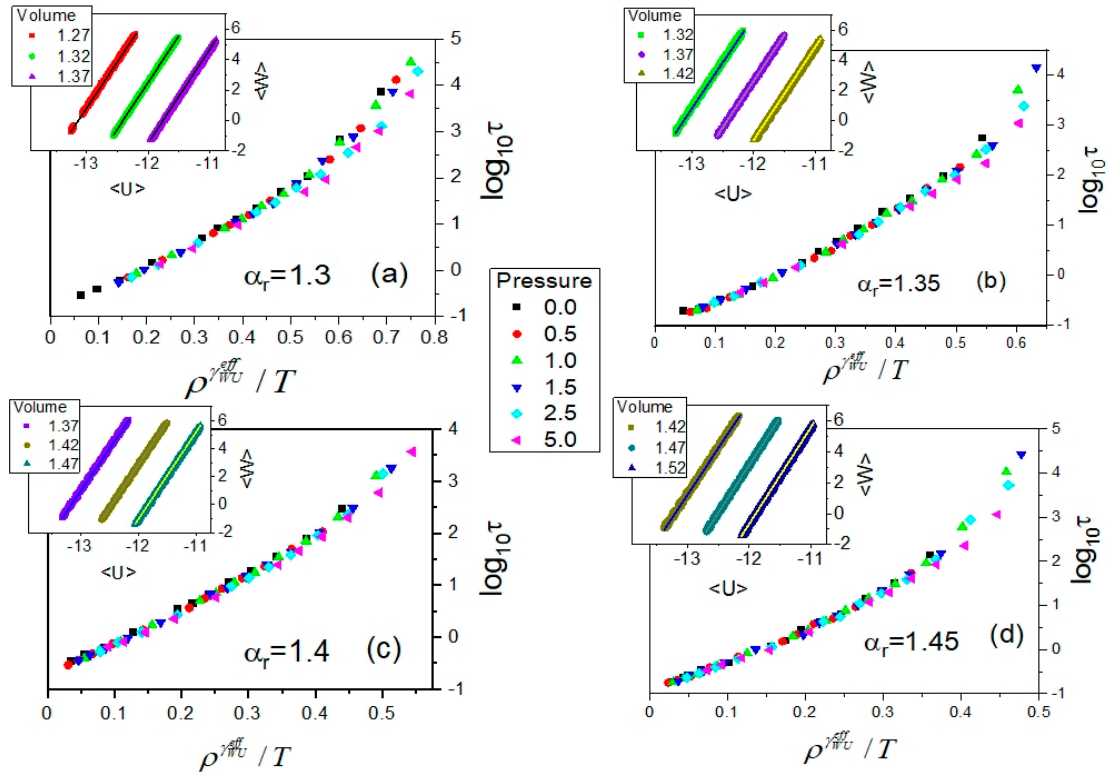


Figure 7. Plots of the attempts at employing the values of the density scaling γ_{WU}^{eff} found from the analysis of the WU correlation as its slope coefficient in the implementation of the density scaling of translational relaxation times τ collected in the supercooled liquid state in the GB model. In the separate panels, there are the cases shown for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively. In the insets to the subsequent panels, the tested isochoric WU correlations are represented at volumes (1.27, 1.32, 1.37), (1.32, 1.37, 1.42), (1.37, 1.42, 1.47), and (1.42, 1.47, 1.52) for $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 , respectively. The estimated values of γ_{WU}^{eff} used in the scaling plots are listed in Table 3.

Table 3. The effective values of the density scaling exponent γ_{WU}^{eff} evaluated as mean values of slope coefficients of the linear isochoric correlations presented in the insets in the panels of Figure 7 between the instantaneous values of the total system virial $\langle W \rangle$ and the total system potential energy $\langle U \rangle$ for all examined anisotropy aspect ratios α_r . The determination errors of the effective values of the density scaling exponent γ_{WU}^{eff} are the standard deviation errors of the mean value of the slope coefficient values of the isochoric linear dependences shown in the insets in the panels of Figure 7 for a given anisotropy aspect ratio.

α_r	γ_{WU}^{eff}
1.30	6.13 ± 0.01
1.35	6.17 ± 0.01
1.40	6.19 ± 0.01
1.45	6.19 ± 0.01

It is worth noting that our previous investigations of the scaling exponent γ_{WU}^{eff} performed [52] in the aforementioned RLM model also showed a discrepancy between the values of γ_{WU}^{eff} and γ that actually enables one to scale the diffusion coefficient and the structural relaxation time collected from the MD simulations in the NVT ensemble. Furthermore, we have argued there that the intramolecular interactions break the isochoric linear WU correlation. Comparing our earlier MD simulation study in the RLM model with our current one conducted in the GB model, one can claim that the molecular anisotropy makes the isochoric linear WU correlation useless in the determination of the effective scaling exponent even if such a correlation is found for a molecular system in a temperature–pressure range. There are also known model systems for which the WU linear correlation is not satisfied, for instance, due to intramolecular interactions, but the density scaling of dynamic quantities has been satisfactorily validated in those models [52–54]. All the facts seriously undermine the WU correlation applications in the analyses of the density scaling behavior.

2.3. Rotational Dynamics

To investigate the rotational molecular dynamics of the supercooled liquid state in the GB model, we calculated the standard time-dependent rotational autocorrelation function $C_2(t)$ based on the second order Legendre polynomial P_2 , which is additionally described in Section 3. However, to evaluate the timescale τ_{rot} of the rotational molecular dynamics at the same decay level of the relaxation function at which the timescale τ is determined for the translational molecular dynamics in the GB supercooled liquid, we assumed that a measure of τ_{rot} is the time satisfying the equation, $C_2(t) = e^{-1}$.

The rotational autocorrelation functions C_2 were calculated at the same state points (T, p) at which the ISS functions F_s were computed. The same NPT MD simulation runs were exploited to evaluate both the rotational and translational time-dependent autocorrelation functions C_2 and F_s at a given (T, p) ; comparative examples are presented in Section 3. Materials and Methods. As a result, we obtained the T - p and T - V dependences of τ_{rot} , where the average values of the particle number volume V were obtained from the MD simulation in the NPT ensemble at each state point (T, p) . Since the NPT MD simulations were carried out along selected isobars, in an analogous way to the translational relaxation times, one can plot both isobaric dependences, $\tau_{rot}(T)$ and $\tau_{rot}(V)$. The former dependences are shown in Figure 8 by using a separate panel for each anisotropy aspect ratio, while the corresponding isobaric dependences $\tau_{rot}(V)$ are presented in Appendix A. Thus, the thermodynamic evolutions of the timescales of rotational and translational molecular dynamics were explored in the same thermodynamic range. Taking this opportunity, we also tested the potential validity of the density scaling for rotational relaxation times τ_{rot} .

Since the translational and rotational motions were governed by the same GB potential in the exploited simulation model, the first attempt at scaling the dependences $\tau_{rot}(T, V)$ was made by using the values of the scaling exponent γ , leading to the scaling of the dependences $\tau(T, V)$. As argued in Section 2.2, the best density scaling of the latter has been achieved by exploiting the values of γ determined from the density scaling criterion, which are collected in Table 2. Employing these values of the scaling exponent γ in preparing the plots of the dependences $\tau_{rot}(T, V)$ as functions of the variable ρ^γ/T , we yielded a high-quality density scaling for each examined anisotropy aspect ratio, as shown in Figure 9. This finding constitutes a promising contribution to a better understanding of interrelations between different kinds of molecular motions, which is worth developing in the future.

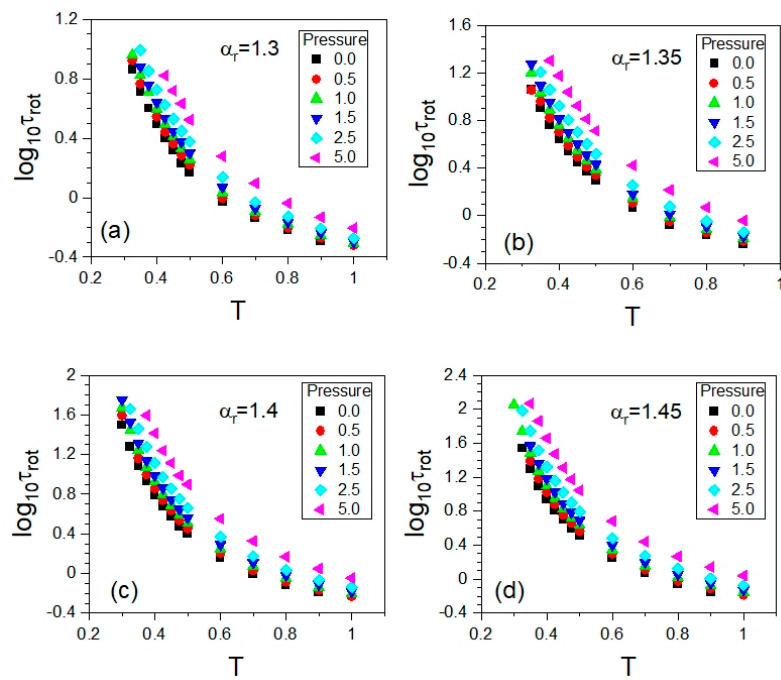


Figure 8. Plots of the isobaric dependences of rotational relaxation times τ_{rot} on temperature T in the supercooled liquid state in the GB model, which are presented in the panels for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

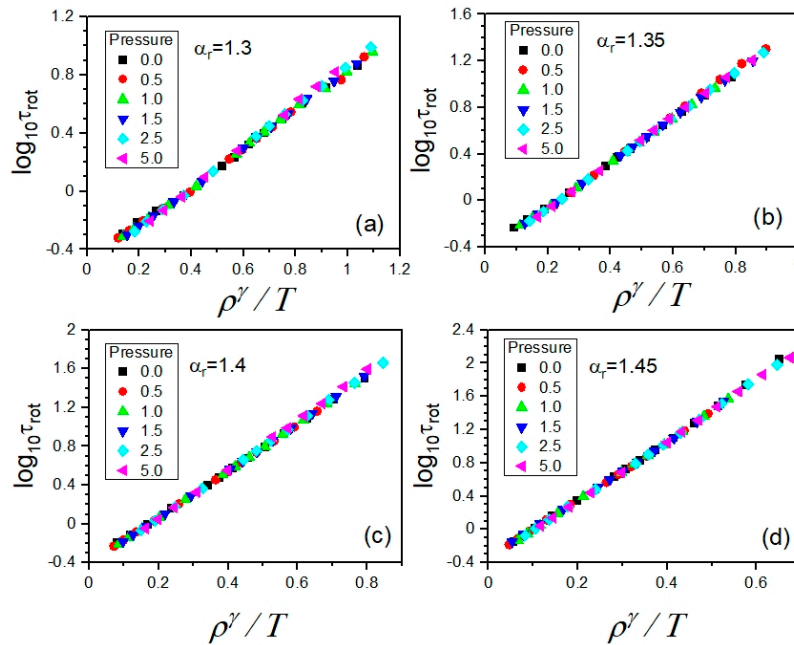


Figure 9. Density scaling of the isobaric dependences of rotational relaxation times τ_{rot} for different anisotropy aspect ratios α_r in the supercooled liquid state in the GB model. The values of the scaling

exponent γ are the same as those yielding the high-quality density scaling of the rotational relaxation times, which were determined from the density scaling criterion. In the separate panels, there are the cases shown for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

3. Materials and Methods

3.1. Simulations

All MD simulations were performed for 1000 ellipsoidal molecules of the same kind for a given molecular aspect ratio by using the LAMMPS package [55] within the GB potential implementation [56] available there, which relies on some earlier investigations of the GB model, e.g., [57,58]. As already mentioned, we parameterized the GB potential according to that suggested by Kapko et al. [36]. All simulation runs were computed on the GPU NVIDIA Tesla V100 cards at the double-precision level and three-dimensional periodic boundary conditions suitable for the cubic simulation box. We considered only prolate spheroids in the form of the biaxial ellipsoidal molecules, the molecular shape of which is characterized by a long molecular axis and a short molecular axis perpendicular to the long one, and the examined anisotropy aspect ratios α_r were determined by the quotients of the lengths of the long and short axes. All quantities used in and resulting from our MD simulations are expressed in accordance with typical LJ simulation units, and the volume V and the density ρ mean the particle number volume and the particle number density, respectively.

Within the LAMMPS package, the commonly known leap-frog algorithm was exploited at the time step $\Delta t = 0.001$ for all the simulation runs, setting the cutoff radius for interactions $r_{cut} = 3.2$. The standard Nosé–Hoover thermostat and barostat were used to satisfy the thermodynamic conditions in the NPT and NVT ensembles. The barostat and thermostat relaxation times were set to 1.0 and 0.1, respectively. The periods of equilibration and subsequent well-equilibrated simulation runs depended on the state point and became longer and longer on approaching the glass transition. The equilibration runs took minimum 10^6 time steps and the subsequent simulation runs exploited to collect the data for further analyses ranged from 10^5 to above 10^8 time steps. The supercooled liquid and glassy states were achieved, avoiding any crystalline ordering by cooling the isotropic liquid system, earlier simulated at a high temperature, $T = 2.0$. Functions used to monitor and analyze the molecular dynamics of the simulation systems are described in the next section.

3.2. Calculations

We coded most functions employed in analyses of the MD simulation results using Python programming language and its NumPy and CuPy packages based mainly on definitions of the functions presented in [59]. Only thermodynamic quantities were determined exploiting the LAMMPS package functionalities.

To verify whether a translational ordering occurs in the system, we applied the system radial distribution function defined as an ensemble average quantity in general as follows:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) \right\rangle, \text{ where } \mathbf{r}_{jl} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l. \quad (4)$$

Equation (4) has been implemented in our analyses according to the algorithm described in Section 3.2 in reference [59], which provides the dependence $g(r)$. All the obtained plots of the radial distribution function g on the distance r showed a behavior typical of disordered systems, as shown for a selected example in Figure 10a.

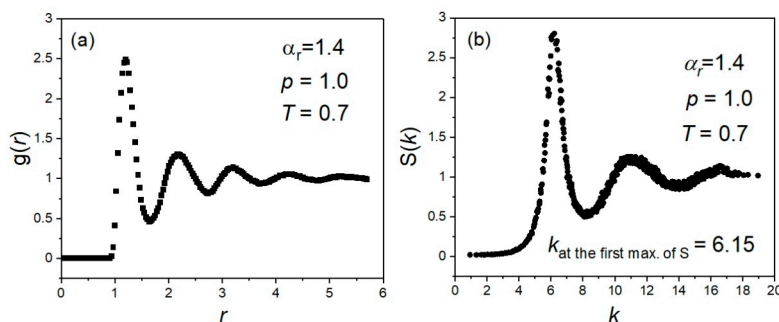


Figure 10. Presentation of (a) the radial distribution function plotted vs. the distance r and (b) the static structure factor plotted vs. the length of the wave vector k , selected as examples for the system of molecules of the aspect ratio $\alpha_r = 1.4$, simulated in the GB model in the NPT ensemble at the pressure $p = 1.0$ and the temperature $T = 0.7$.

To test whether an orientational ordering exists in the system, we used two functions: the order parameter S_2 and the second-rank pairwise orientational correlation function g_2 . The former is defined in the following way:

$$S_2 = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N P_2(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{n}) \right\rangle \quad (5)$$

where the brackets $\langle \rangle$ denote the ensemble average, the second order Legendre polynomial is expressed as $P_2(x) = 1.5x^2 - 0.5$, \mathbf{e}_j is a unit vector pointing along the long axis of the biaxial ellipsoidal i -th molecule, and \mathbf{n} is the so-called director [59]. The director \mathbf{n} has been obtained typically as the largest eigenvalue found from the diagonalization of the second-rank orientational order tensor:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{3}{2} e_{j\alpha} e_{j\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \text{ where } \alpha, \beta = x, y, z.$$

For all the exploited simulation runs, the obtained values of S_2 are close to zero and did not exceed 0.06, which shows that there is no orientational order in the examined systems. This has also been confirmed by the inspection of the second-rank pairwise orientational correlation function defined as the following ensemble average quantity:

$$g_2(r) = \left\langle P_2(\cos(\theta_{jl}(r))) \right\rangle \quad (6)$$

where P_2 is the second-order Legendre polynomial and $\theta_{jl}(r)$ denotes the angle between the long axes of the particles j and l lying in a narrow shell of center-of-mass separations $r_{jl} \approx r$ [60], which revealed very small fluctuations of decreasing amplitude, actually yielding $g_2(r) \approx 0$ to a very good approximation.

Thus, using the functions defined by Equations (4)–(6), we undoubtedly validated the isotropic ordering of all the simulation systems considered by us in the analyses presented herein.

As already stressed, in the study of translational motions, we focused on the movements of the centers of mass of the ellipsoidal GB particles of different anisotropy aspect ratios. For this reason, after confirming that there was no translational and orientational ordering in the investigated thermodynamic range of our bulk systems simulated in the standard cubic box, it was reasonable to evaluate the translational relaxation times τ based

on the commonly used assumption, $F_s(\tau) = e^{-1}$, where the time-dependent incoherent self-scattering (ISS) function can be given by the following formula [61]:

$$F_s(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))] \right\rangle \quad (7)$$

where the brackets $\langle \rangle$ denote the ensemble average, j represents an j -th particle among N particles of the system, \mathbf{r} indicates of the center of mass of a particle, and \mathbf{k} is the wave vector taken at the location of the first maximum of the static structure factor:

$$S(\mathbf{k}) = N^{-1} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)] \rangle, \quad (8)$$

where the wave vector $\mathbf{k} = (2\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ is determined using the simulation box length L and the integer numbers n_x, n_y, n_z . It is worth noting that the static structure factor is also a good measure of the degree of translational order in the centers of mass (p. 207, [59]). All the obtained dependences of the static structure factor S on the length of the wave vector, $k = |\mathbf{k}|$, have revealed a behavior typical of disordered systems, as shown for a selected example in Figure 10b.

The rotational relaxation times τ were estimated by using the time-dependent rotational autocorrelation function C_2 :

$$C_2 = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N P_2(\mathbf{e}_j(0) \cdot \mathbf{e}_j(t)) \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{3(\mathbf{e}_j(0) \cdot \mathbf{e}_j(t))^2 - 1}{2} \right) \right\rangle \quad (9)$$

on the assumption that $C_2(\tau_{rot}) = e^{-1}$ to consider the same decay level of both the rotational and translational relaxation functions. We verified that the rotational relaxation times determined in this manner well corresponded with those calculated by integration of the time-dependent autocorrelation function.

Examples of the series of the translational and rotational correlation functions F_s and C_2 obtained at a constant pressure ($p = 1.0$) are shown in Figures 11a and 11b, respectively.

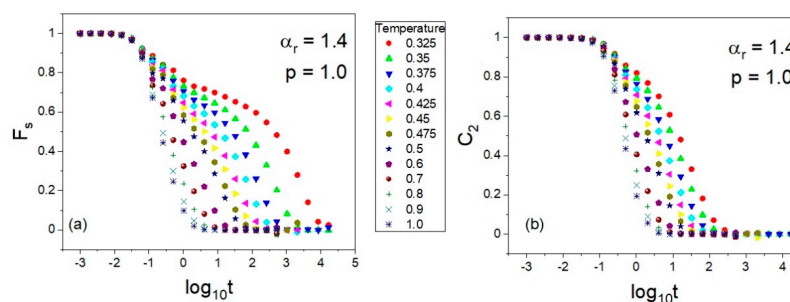


Figure 11. Examples of the translational (a) and rotational (b) time-dependent autocorrelation functions C_2 and F_s obtained respectively via Equations (7) and (9) from the NPT MD simulation data collected in the supercooled liquid state at the pressure $p = 1.0$ in the GB model of the molecules of the aspect ratio $\alpha_r = 1.4$.

4. Summary and Conclusions

For the first time, the single-component ellipsoidal Gay–Berne model has been successfully used in a simulation study of the supercooled liquid state and the glass transition at elevated pressure. Contrary to the single-component Lennard–Jones liquid model, the GB supercooled liquid is characterized by the sufficient glass formation ability in the thermodynamic range, giving the possibility of quite convenient investigations of the translational

and rotational molecular dynamics near the glass transition. It seems that this advantage of the GB model over the LJ one originates from the molecular anisotropy inherent in both the ellipsoidal shapes of interacting species and the anisotropic intermolecular potential of the GB model compared to the point interacting species and the isotropic intermolecular potential of the LJ model. However, the glass-forming ability of the single-component GB model is limited to small anisotropy aspect ratios α_r ranging from 1.3 to 1.5, and even the range of α_r has narrowed to 1.3–1.45 to avoid entirely a liquid crystal phase ordering in the explored temperature–pressure range, $0.1 \leq T \leq 1.0$ and $0 \leq p \leq 5.0$, in the LJ units. In case of higher values of α_r , the GB model is well suited to its typical applications, that is, to model different liquid crystal phases. One could suspect that the thermodynamic range of supercooling in the GB model might be extended by studying binary mixtures of ellipsoidal species of different α_r , which is worth testing in the future.

The pVT data investigations have led us to identify the glassy and supercooled liquid states in the T - p domain for the assumed parametrization of the anisotropic GB model. The glass transition curves $T_g(p)$ detected from the volumetric data analysis for $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40$, and 1.45 have shown a typical increasing behavior with increasing p , and an increase in the glass transition temperature T_g with increasing α_r . The latter constitutes a hypothesis that is worthy of further verification by using experimental data for glass-forming materials.

We thoroughly explored the density scaling properties in the supercooled liquid state in the anisotropic GB model. We confirmed the validity of the density scaling of translational and rotational relaxation times expressed by some functions $\tau(\rho^\gamma/T)$ and $\tau_{rot}(\rho^\gamma/T)$ in the GB supercooled liquids of four different anisotropy aspect ratios α_r , finding that the density scaling exponent γ is the same for τ and τ_{rot} at a given α_r and increases with increasing α_r . We have shown that the best way to evaluate the proper value of γ consists in the use of the density scaling criterion. It should therefore be treated as a macroscopic parameter related to the effective short-range intermolecular potential U_{eff} commonly suggested to comprise a dominant repulsive inverse power law term and a weak attractive background.

In accordance with the density scaling analyses of measurement data, but in contrast to the MD simulations in simple isotropic models of supercooled liquids, the proper value of γ is about two times smaller than the value of parameter γ_{EoS} found from fitting pVT data to a class of equations of state based on the effective intermolecular potential U_{eff} . It can be related to a difference in the sensitivity of different quantities to the mean field effect. Such an interpretation was earlier suggested for the macroscopic quantities analyzed using experimental data [62] and subsequently proposed based on the MD simulations in the RLM model [44,45]. The latter explicitly reflects the anisotropy effect on the molecular dynamics in the rhombus-like molecular shape, which implies an anisotropy of the effective intermolecular potential that, however, results mainly from a superposition of the isotropic interactions such as the LJ and Coulomb forces. In the GB model, both the molecular shape and intermolecular potential are explicitly anisotropic. Thus, the suggested interpretation of the discrepancy between γ and γ_{EoS} gains a firm confirmation in our study.

The possible support from the isomorph theory in the evaluation of the proper value of the scaling exponent γ has not been validated in the tested GB supercooled liquids. The values of the effective value of the scaling exponent γ_{WU}^{eff} based on the virial–potential energy correlations have led to worse quality density scaling of translational relaxation times than those obtained using the density scaling criterion. In addition, any application of the reduced units of the isomorph theory has not been permitted to improve the density scaling, because the isomorph theory did not work for the NPT ensemble, but only for the NVT and NVE ones. In this context, it is worth noting that the isothermal-isobaric ensemble reflects the experimental thermodynamic conditions in the best way, because the vast majority of measurements are carried out at constant pressure or constant temperature. Thus, a theory that is unable to consider the NPT ensemble may be insufficient to describe comprehensively the phenomena experimentally observed.

Our investigations of the supercooled liquid state and the glass transition in the anisotropic GB model clearly show that the anisotropic models constitute a promising alternative to the isotropic ones towards a better understanding and proper reflection of the physicochemical properties of the glass-forming materials.

Author Contributions: Conceptualization, A.G. and M.P.; methodology, A.G. and K.L.; software, K.L. and K.K.; validation, A.G., K.K., and M.P.; formal analysis, K.L. and A.G.; investigation, K.L. and A.G.; resources, A.G. and M.P.; data curation, K.L.; writing—original draft preparation, A.G. and K.L.; writing—review and editing, K.L., A.G., K.K., and M.P.; visualization, K.L.; supervision, A.G. and M.P.; project administration, M.P.; funding acquisition, M.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Polish National Science Centre, grant number 2018/30/A/ST3/00323.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available from the corresponding author upon request.

Acknowledgments: The authors are deeply grateful for the financial support from the Polish National Science Centre to implement the research project according to contract no. UMO-2018/30/A/ST3/00323 within the program MAESTRO 10.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The paper is in accordance with the topics intended for implementation in the research project approved by the funder.

Appendix A

In Figures 3 and 8, there are plots of the temperature dependences of the logarithms of the translational and rotational relaxation times, respectively. Herein, we present plots for dependences of the same timescales on the particle number volume V in Figures A1 and A2, respectively. The volumes were determined as the mean values directly from the simulation runs in the NPT ensemble. These volumes are also used in Figure 1 and employed in preparing all the scaling plots presented above in Figures 4, 6, 7 and 9.

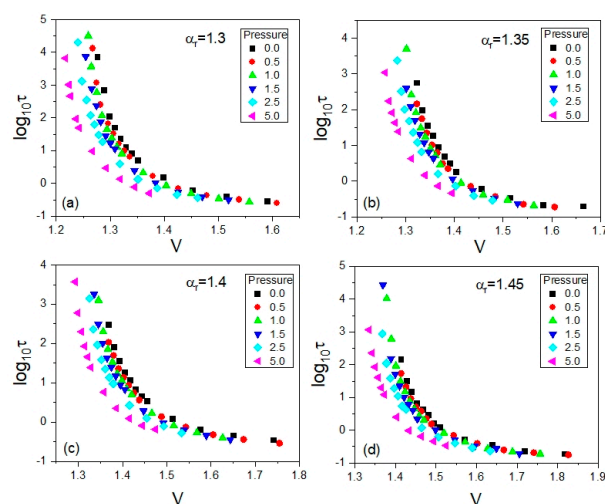


Figure A1. Plots of the isobaric dependences of translational relaxation times τ on the particle number volume V for different anisotropy aspect ratios α_r in the supercooled liquid state in the GB model. In the separate panels, there are the cases shown for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

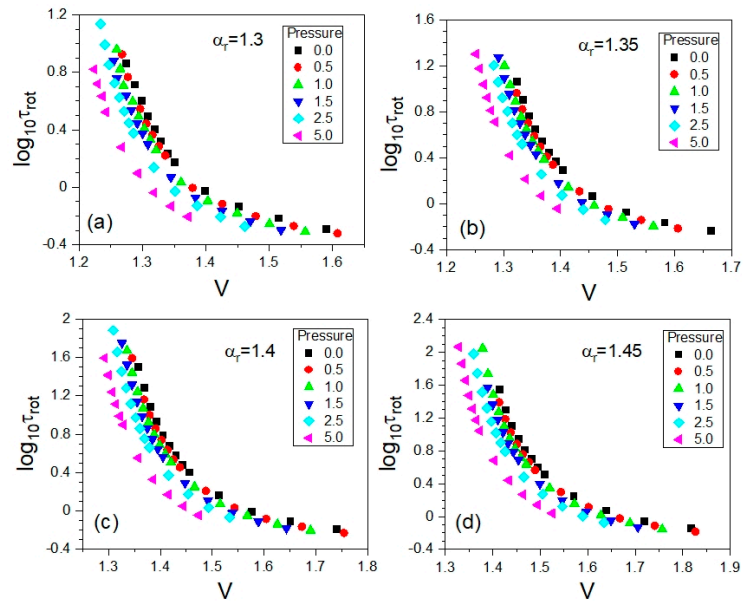


Figure A2. Plots of the isobaric dependences of translational relaxation times τ on the particle number volume V for different anisotropy aspect ratios α_r in the supercooled liquid state in the GB model. In the separate panels, there are the cases shown for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

Appendix B

In our analyses based on the equation of state, Equation (3) was exploited, because it was previously employed in many investigations of the measurement data collected for supercooled liquids. However, to complete the discussion of the scaling exponent obtained from fitting the pVT data as a parameter γ_{EOS} of the equation of state, we need to consider also the equation of state, which is analogous to Equation (3), but involves the configurational pressure, $p^{conf} = \langle W \rangle / \langle V_{box} \rangle$, instead of the total system pressure p , where $\langle V_{box} \rangle$ is the average volume of the simulation box. This is because an isothermal precursor of Equation (3) has been derived from the total system average virial $\langle W \rangle$ on the assumption of the homogeneous potential functions that meet Euler’s theorem, which can be well interpreted in the density scaling regime, and represented by the following formula [30,31]:

$$V(T, p^{conf}) = V(T, p_0^{conf}) \left[1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T^{conf}(p_0^{conf})} (p - p_0^{conf}) \right]^{1/\gamma_{EOS}} \tag{A1}$$

which can be parametrized similarly to Equation (3) with regard to temperature [32]:

$$V(T, p_0^{conf}) = \left[\sum_{l=0}^{l=2} A_l^{conf} (T - T_0)^l \right]^{-1},$$

$$B_T^{conf}(p_0^{conf}) = b_0^{conf} \exp[-b_1^{conf}(T - T_0)],$$

where $b_0^{conf} = B_{T_0}^{conf}(p_0^{conf})$, $b_1^{conf} = b_1^{conf}(p_0^{conf}) = -\partial \ln B_T^{conf}(T, p_0^{conf}) / \partial T|_{T=T_0}$, $A_0^{conf} = \rho^{-1}(T_0, p_0^{conf})$, and $A_l^{conf} = (1/l!) \partial^l \rho^{-1}(T, p_0^{conf}) / \partial T^l|_{T=T_0}$ for $l = 1, 2$, are fitting parameters, and (T_0, p_0^{conf}) is a fixed reference state point, which is usually chosen near the

glass transition at ambient pressure. Herein, we have selected (T_0, p_0^{conf}) at $p_0 = 0$ and the glass transition temperatures, $T_0 = T_g(p_0)$, established at 0.298, 0.307, 0.319, and 0.325 for the examined anisotropy aspect ratios $\alpha_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 , respectively. The corresponding values of the configurational pressure at the reference state were calculated according to the formula, $p_0^{conf} = p_0 - k_B T_0 \rho(T_0, p_0)$, which is valid for MD simulations in the GB model quantified in the LJ units taking the Boltzmann constant $k_B = 1$. The configurational pressure is not constant along an isobar determined at a constant pressure, as can be easily seen from the equation, $p^{conf} = p_0 - k_B T \rho$, which interprets the configurational pressure as the difference between the total system pressure and the kinetic contribution to the total system pressure. Thus, the dependences of the particle number volume V on T and p^{conf} , where $p^{conf} = \langle W \rangle / \langle V_{box} \rangle$, obtained from the simulation data collected in the GB model in the NPT ensemble, were fitted to Equation (A1) as a two-variable function. As a result, limiting the fitting procedure to the supercooled liquid state, we found very satisfactory fits represented by the fitting surfaces in Figure A3 with the values of the fitting parameters of Equation (A1) collected in Table A1. The values of γ_{EoS} obtained from fitting the $p^{conf} VT$ simulation data to Equation (A1) are slightly larger than those established from fitting the pVT simulation data to Equation (3) and considerably larger than those evaluated from the WU correlation. This explains why the density scaling not shown herein with the scaling exponent values γ_{EoS} listed in Table A1 is unsatisfying, similar to that shown in Figure 4, where we used the scaling exponent values γ_{EoS} listed in Table 1.

Table A1. The values of the fitting parameters of Equation (A1) established for all examined anisotropy aspect ratios in the supercooled liquid state in the GB model. The determination errors of the values of the EoS parameters are estimated as the standard deviation errors found from fitting all pVT simulation data to Equation (A1) for a given anisotropy aspect ratio.

α_r	γ_{EoS}	A_0^{conf}	A_1^{conf}	A_2^{conf}	b_0^{conf}	b_1^{conf}
1.30	8.92 ± 0.07	1.2693 ± 0.0002	0.349 ± 0.003	0.077 ± 0.012	62.1 ± 0.3	2.02 ± 0.01
1.35	8.94 ± 0.06	1.3155 ± 0.0002	0.393 ± 0.002	0.070 ± 0.012	57.7 ± 0.2	2.07 ± 0.01
1.40	8.96 ± 0.04	1.3553 ± 0.002	0.399 ± 0.005	0.061 ± 0.010	57.2 ± 0.6	1.86 ± 0.05
1.45	9.02 ± 0.06	1.4158 ± 0.0002	0.486 ± 0.004	0.036 ± 0.017	50.9 ± 0.3	2.27 ± 0.01

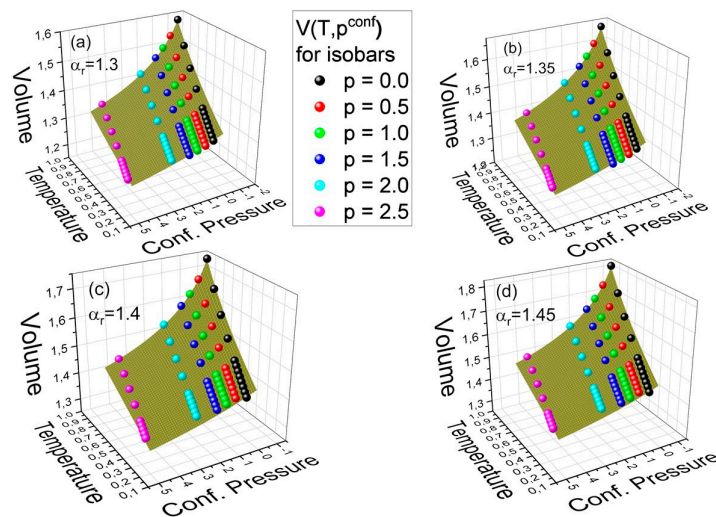


Figure A3. The plots of the dependences of the particle number volume V on temperature T and the configurational pressure p^{conf} in the supercooled liquids states in the GB model. The meshed surfaces

represent the fits to the EoS given by Equation (A1) with the value of its parameters collected in Table A1. In the separate panels, there are the cases shown for the different anisotropy aspect ratios α_r : (a) 1.30, (b) 1.35, (c) 1.40, and (d) 1.45, respectively.

References

- Adam, G.; Gibbs, J.H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139–146. [[CrossRef](#)]
- Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K.L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*; Kremer, F., Ed.; Advances in Dielectrics; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011.
- Roland, C.M.; Hensel-Bielowka, S.; Paluch, M.; Casalini, R. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1405–1478. [[CrossRef](#)]
- Casalini, R.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P.A.; Corezzi, S. Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam–Gibbs model. *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 031207. [[CrossRef](#)]
- Schwartz, G.A.; Tellechea, E.; Colmenero, J.; Alegria, A. Correlation between temperature–pressure dependence of the α -relaxation and configurational entropy for a glass-forming polymer. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 2616–2621. [[CrossRef](#)]
- Avramov, I. Pressure dependence of viscosity of glassforming melts. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *262*, 258–263. [[CrossRef](#)]
- Avramov, I.; Grzybowski, A.; Paluch, M. A new approach to description of the pressure dependence of viscosity. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 733–736. [[CrossRef](#)]
- Tölle, A. Neutron scattering studies of the model glass former ortho-terphenyl. *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 1473–1532. [[CrossRef](#)]
- Angell, C.A.; Klein, I.S. Prigogine and Defay say relax. *Nat. Phys.* **2011**, *7*, 750–751. [[CrossRef](#)]
- Grzybowski, A.; Paluch, M. Universality of Density Scaling. In *The Scaling of Relaxation Processes*; Kremer, F., Loidl, A., Eds.; Springer International Publishing AG: Berlin/Heidelberg, Germany, 2018; pp. 77–120.
- Paredes, X.; Fandiño, O.; Pensado, A.S.; Comuñas, M.J.; Fernández, J. Experimental density and viscosity measurements of di (2ethylhexyl) sebacate at high pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *44*, 38–43. [[CrossRef](#)]
- Grzybowski, A.; Lowe, A.R.; Jasiok, B.; Chorażewski, M. Volumetric and viscosity data of selected oils analyzed in the density scaling regime. *J. Mol. Liq.* **2022**, *353*, 118728. [[CrossRef](#)]
- Urban, S. High Pressure Investigations of Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*; Goodby, J.W., Collings, P.J., Kato, T., Tschierske, C., Gleeson, H., Raynes, P., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2014; Volume 2, pp. 443–486.
- Grzybowski, A.; Urban, S.; Mroz, S.; Paluch, M. Activation volume of selected liquid crystals in the density scaling regime. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 42174. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Roland, C.M.; Bair, S.; Casalini, R. Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124508. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Alba-Simionesco, C.; Tarjus, G. Temperature versus density effects in glassforming liquids and polymers: A scaling hypothesis and its consequences. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 4888–4894. [[CrossRef](#)]
- Pedersen, U.R.; Bailey, N.P.; Schröder, T.B.; Dyre, J.C. Strong Pressure-Energy Correlations in van der Waals Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 015701. [[CrossRef](#)]
- Bailey, N.P.; Pedersen, U.R.; Gnan, N.; Schröder, T.B.; Dyre, J.C. Pressure-energy correlations in liquids. I. Results from computer simulations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184507. [[CrossRef](#)]
- Bailey, N.P.; Pedersen, U.R.; Gnan, N.; Schröder, T.B.; Dyre, J.C. Pressure-energy correlations in liquids. II. Analysis and consequences. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184508. [[CrossRef](#)]
- Coslovich, D.; Roland, C.M. Thermodynamic Scaling of Diffusion in Supercooled Lennard-Jones Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1329–1332. [[CrossRef](#)]
- Coslovich, D.; Roland, C.M. Pressure-energy correlations and thermodynamic scaling in viscous Lennard-Jones liquids. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 014508. [[CrossRef](#)]
- Schröder, T.B.; Pedersen, U.R.; Bailey, N.P.; Toxvaerd, S.; Dyre, J.C. Hidden scale invariance in molecular van der Waals liquids: A simulation study. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 041502. [[CrossRef](#)]
- Paluch, M.; Grzybowska, K.; Grzybowski, A. Effect of high pressure on the relaxation dynamics of glass-forming liquids. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 205117. [[CrossRef](#)]
- Kob, W.; Andersen, H.C. Scaling Behavior in the β -Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1376–1379. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Wahnström, G. Molecular-dynamics study of a supercooled two-component Lennard-Jones system. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 3752–3764. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Gnan, N.; Schröder, T.B.; Pedersen, U.R.; Bailey, N.P.; Dyre, J.C. Pressure-energy correlations in liquids. IV. “Isomorphs” in liquid phase diagrams. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 234504. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Böhling, L.; Ingebrigtsen, T.S.; Grzybowski, A.; Paluch, M.; Dyre, J.C.; Schröder, T.B. Scaling of viscous dynamics in simple liquids: Theory, simulation and experiment. *New J. Phys.* **2012**, *14*, 113035. [[CrossRef](#)]
- Ingebrigtsen, T.S.; Böhling, L.; Schröder, T.B.; Dyre, J.C. Communication: Thermodynamics of condensed matter with strong pressure-energy correlations. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 061102. [[CrossRef](#)]

29. Schröder, T.B.; Bailey, N.P.; Pedersen, U.R.; Gnan, N.; Dyre, J.C. Pressure-energy correlations in liquids. III. Statistical mechanics and thermodynamics of liquids with hidden scale invariance. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 234503. [[CrossRef](#)]
30. Grzybowski, A.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Consequences of an Equation of State in the Thermodynamic Scaling Regime. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7419–7422. [[CrossRef](#)]
31. Grzybowski, A.; Haracz, S.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Density Scaling of Supercooled Simple Liquids near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11544–11551. [[CrossRef](#)]
32. Grzybowski, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M.; Swiety, A.; Koperwas, K. Density scaling in viscous systems near the glass transition. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 041505. [[CrossRef](#)]
33. Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Paluch, M. Scaling of volumetric data in model systems based on the Lennard-Jones potential. *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 031501. [[CrossRef](#)]
34. Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Swiety-Pospiech, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M. Activation volume in the density scaling regime: Equation of state and its test by using experimental and simulation data. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 054105. [[CrossRef](#)]
35. Gay, J.G.; Berne, B.J. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3316–3319. [[CrossRef](#)]
36. Kapko, V.; Zhao, Z.; Matyushov, D.V.; Angell, C.A. “Ideal glassformers” vs “ideal glasses”: Studies of crystal-free routes to the glassy state by “potential tuning” molecular dynamics, and laboratory calorimetry. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 12A549. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Andersson, S.P.; Andersson, O. Relaxation Studies of Poly(propylene glycol) under High Pressure. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2999–3006. [[CrossRef](#)]
38. Angell, C.A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935. [[CrossRef](#)]
39. Nieuwenhuizen, T.M. Ehrenfest relations at the glass transition: Solution to an old paradox. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1317–1320. [[CrossRef](#)]
40. Koperwas, K.; Grzybowski, A.; Tripathy, S.N.; Masiewicz, E.; Paluch, M. Thermodynamic consequences of the kinetic nature of the glass transition. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 17782. [[CrossRef](#)]
41. Grzybowski, A.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Comment on “Density scaling of the diffusion coefficient at various pressures in viscous liquids”. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 013501. [[CrossRef](#)]
42. Grzybowski, A.; Paluch, M.; Grzybowska, K.; Haracz, S. Communication: Relationships between Intermolecular potential, thermodynamics, and dynamic scaling in viscous systems. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 161101. [[CrossRef](#)]
43. Paluch, M.; Haracz, S.; Grzybowski, A.; Mierzwa, M.; Pionteck, J.; Rivera-Calzada, A.; Leon, C. A Relationship between Intermolecular Potential, Thermodynamics, and Dynamic Scaling for a Supercooled Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 987–992. [[CrossRef](#)]
44. Koperwas, K.; Grzybowski, A.; Paluch, M. The effect of molecular architecture on the physical properties of supercooled liquids studied by md simulations: Density scaling and its relation to the equation of state. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 014501. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Koperwas, K.; Grzybowski, A.; Paluch, M. Exploring the connection between the density-scaling exponent and the intermolecular potential for liquids on the basis of computer simulations of quasireal model systems. *Phys. Rev. E* **2020**, *101*, 012613. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Sanz, A.; Hecksher, T.; Hansen, H.W.; Dyre, J.C.; Niss, K.; Pedersen, U.R. Experimental Evidence for a State-Point-Dependent Density-Scaling Exponent of Liquid Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 055501. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Ransom, T.C.; Casalini, R.; Fragiadakis, D.; Holt, A.P.; Roland, C.M. Comment on “Experimental Evidence for a State-Point-Dependent Density-Scaling Exponent of Liquid Dynamics”. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *123*, 189601. [[CrossRef](#)]
48. Sanz, A.; Hecksher, T.; Hansen, H.W.; Dyre, J.C.; Niss, K.; Pedersen, U.R. Reply: “Experimental Evidence for a State-Point-Dependent Density-Scaling Exponent of Liquid Dynamics”. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *123*, 189602. [[CrossRef](#)]
49. Ransom, T.C.; Casalini, R.; Fragiadakis, D.; Roland, C.M. The complex behavior of the “simplest” liquid: Breakdown of density scaling in tetramethyl tetraphenyl trisiloxane. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 174501. [[CrossRef](#)]
50. Casalini, R.; Ransom, T.C. On the pressure dependence of the thermodynamical scaling exponent γ . *Soft Matter* **2020**, *16*, 4625–4631. [[CrossRef](#)]
51. Pedersen, U.R.; Schröder, T.B.; Dyre, J.C. Repulsive Reference Potential Reproducing the Dynamics of a Liquid with Attractions. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 157801. [[CrossRef](#)]
52. Koperwas, K.; Grzybowski, A.; Paluch, M. Virial-potential-energy correlation and its relation to density scaling for quasireal model systems. *Phys. Rev. E* **2020**, *102*, 062140. [[CrossRef](#)]
53. Puosi, F.; Chulkin, O.; Bernini, S.; Capaccioli, S.; Leporini, D. Thermodynamic scaling of vibrational dynamics and relaxation. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 234904. [[CrossRef](#)]
54. Bernini, S.; Puosi, F.; Leporini, D. Thermodynamic scaling of relaxation: Insights from anharmonic elasticity. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 135101. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. 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.; et al. LAMMPS—A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scale. *Comp. Phys. Commun.* **2022**, *271*, 108171. [[CrossRef](#)]

56. Brown, W.M.; Petersen, M.K.; Plimpton, S.J.; Grest, G.S. Liquid crystal nanodroplets in solution. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 044901. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Everaers, R.; Ejtehadi, M.R. Interaction potentials for soft and hard ellipsoids. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 041710. [[CrossRef](#)]
58. Berardi, R.; Fava, C.; Zannoni, C. A Gay–Berne potential for dissimilar biaxial particles. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 8–14. [[CrossRef](#)]
59. Allen, M.P.; Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed.; Oxford University Press: New York, NY, USA, 2017.
60. Lyulin, A.V.; Al-Barwani, M.S.; Allen, M.P.; Wilson, M.R.; Neelov, I.; Allsopp, N.K. Molecular Dynamics Simulation of Main Chain Liquid Crystalline Polymers. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4626–4634. [[CrossRef](#)]
61. Kuon, N.; Milischuk, A.A.; Ladanyi, B.M.; Flenner, E. Self-intermediate scattering function analysis of supercooled water confined in hydrophilic silica nanopores. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 214501. [[CrossRef](#)]
62. Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Kolodziejczyk, K.; Grzybowska, K.; Paluch, M. Spatially Heterogeneous Dynamics in the Density Scaling Regime: Time and Length Scales of Molecular Dynamics near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4273–4278. [[CrossRef](#)]


Chorzów, 18.06.2024

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Kajetan Koperwas, Marian Paluch, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 4546.

mój udział polegał na wykonaniu symulacji komputerowych, opracowaniu i przygotowaniu oprogramowania i metodologii niezbędnej do analizy nowych układów symulacyjnych, analizie i wizualizacji danych, dyskusji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Karol Liszka


Chorzów, 18.06.2024

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Kajetan Koperwas, Marian Paluch, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 4546.

mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników.

Kajetan Koperwas

Chorzów, 18.06.2024

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Kajetan Koperwas, Marian Paluch, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 4546.

mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników.



5.3 Skalowanie entropii dynamiki molekularnej w prototypowym anizotropowym modelu w pobliżu przejścia szklanego

Tytuł: Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition

Autorzy: Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, Marian Paluch

Referencja: J. Phys. Chem. B 2023, 127, 23, 5334–5340

Skrót

Dynamika i termodynamika systemów molekularnych w pobliżu granicy pomiędzy termodynamicznie nierównowagowym stanem szklanym, a stanem cieczy przechłodzonej jest wciąż niekompletnie zbadana i ich teoretyczne i symulacyjne modele wciąż nie oddają w pełni ich dynamiki mimo wielu wcześniejszych podejść. Ponadto, rola całkowitej entropii systemu, konfiguracyjnej entropii oraz entropii nadmiarowej w temperaturowo-ciśnieniowych lub temperaturowo-gęstościowych zależnościach od globalnej skali czasowej dynamiki molekularnej w stosunku do przejścia szklanego, jest kluczowym tematem intensywnie studiowanym od pół dekady. Dzięki zastosowaniu dobrze znanego prostego elipsoidalnego modelu, zastosowanego skutecznie do symulacji cieczy przechłodzonych i przejścia szklanego, ukazaliśmy nowe spojrzenie na różne perspektywy relacji pomiędzy entropią i dynamiką relaksacyjną systemów tworzących szkła, pokazując molekularne podstawy skalowania entropii na podstawie globalnej skali czasowej dynamiki molekularnej. Nasze symulacje w anizotropowym modelu cieczy przechłodzonej, które zawierają tylko rotacyjne i translacyjne stopnie swobody dają dowody na to, że całkowita entropia systemu jest wystarczająca do skalowania globalnej dynamiki molekularnej skali czasowej. Jest to zgodne z efektem skalowania dynamiki relaksacyjnej wywieranym przez entropie konfiguracyjna zdefiniowana jako całkowita entropia pomniejszona o wkład wibracyjny, co zostało wcześniej odkryte w danych pomiarowych w pobliżu przejścia szklanego. Ponadto sprzeciwiamy się sugestii sugerującej, że skalowanie jest niemożliwe do osiągnięcia przy użyciu entropii nadmiarowej, która jest entropią nadmiarowa w stosunku do entropii gazu doskonałego, co jest niezgodne z wcześniejszymi rezultatami osiągniętych w prostych modelach izotropowych cieczy przechłodzonych. Nasze odkrycia ostrzegają również przeciwko

opieraniu się i pokładaniu wiary w izotropowych modelach jako teoretycznych interpretacji fenomenu molekularnego, pomijając ich prostotę i popularność, ponieważ mogą niepoprawnie odzwierciedlać wiele fizykochemicznych właściwości systemów tworzących szkła.

Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition

Karol Liszka, Andrzej Grzybowski,* Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch



Cite This: *J. Phys. Chem. B* 2023, 127, 5334–5340



Read Online

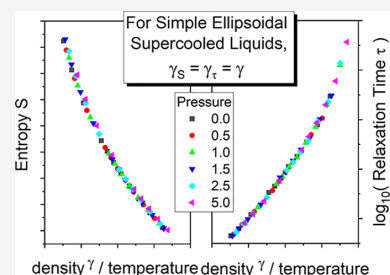
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Dynamics and thermodynamics of molecular systems in the vicinity of the boundary between thermodynamically nonequilibrium glassy and metastable supercooled liquid states are still incompletely explored and their theoretical and simulation models are imperfect despite many previous efforts. Among them, the role of total system entropy, configurational entropy, and excess entropy in the temperature–pressure or temperature–density dependence of global molecular dynamics (MD) timescale relevant to the glass transition is an essential topic intensively studied for over half of a century. By exploiting a well-known simple ellipsoidal model recently successfully applied to simulate the supercooled liquid state and the glass transition, we gain a new insight into the different views on the relationship between entropy and relaxation dynamics of glass formers, showing the molecular grounds for the entropy scaling of global MD timescale. Our simulations in the anisotropic model of supercooled liquid, which involves only translational and rotational degrees of freedom, give evidence that the total system entropy is sufficient to scale global MD timescale. It complies with the scaling effect on relaxation dynamics exerted by the configurational entropy defined as the total entropy diminished by vibrational contributions, which was earlier discovered for measurement data collected near the glass transition. Moreover, we argue that such a scaling behavior is not possible to achieve by using the excess entropy that is in excess of the ideal gas entropy, which is contrary to the results earlier suggested within the framework of simple isotropic models of supercooled liquids. Thus, our findings also warn against an excessive reliance on isotropic models in theoretical interpretations of molecular phenomena, despite their simplicity and popularity, because they may reflect improperly various physicochemical properties of glass formers.



INTRODUCTION

Despite many decades of research on the glass transition and related phenomena, a proper relation between molecular dynamics (MD) and thermodynamics of the systems approaching the glassy state is still hotly debated. One of the most inspiring aspects of these investigations has been the role of entropy in the thermodynamic evolution of MD timescale at least since 1965 when Adam and Gibbs (AG) formulated¹ their model linking changes in the MD timescale on varying thermodynamic conditions to those in the configurational entropy, S_{conf} . The AG conception sparked off a discussion about the proper estimation of S_{conf} in the case of molecular glass formers, which has been concluded in the most commonly accepted way by Johari,² who suggested that S_{conf} is the difference between the total system entropy of the melt (S) and the vibrational contribution to the entropy (S_{vib}) rather than from the glass than from the crystal. Over the last decades, experimental achievements of the high-pressure measurements of supercooled liquids have issued a challenge^{3–5} to the theoretical ideas earlier usually limited to the temperature effect on MD near the glass transition. The investigations of the dynamic and thermodynamic properties of supercooled liquids as functions of temperature T and pressure p (or alternatively, density $\rho = f_p(T, p)$) have enabled us to gain

a new insight into the relation between MD and thermodynamics of glass formers. Among other things, based on the analyses of measurement data, we have shown that the structural relaxation times τ can be scaled with S_{conf} ⁶ which complies with our temperature–volume extension⁷ of the originally temperature-dependent MYEGA model⁸ that was formulated by developing the AG model in terms of the constrain theory⁹ and the analysis of energy landscape.¹⁰ On the other hand, based on MD simulations mainly in the Kob–Andersen binary Lennard–Jones (KABLJ) liquid model,¹¹ which is a simple prototypical isotropic model of supercooled liquid, Dyre et al.^{12,13} showed that the structural relaxation times τ can be scaled with the excess entropy S_{ex} which is in excess of the ideal gas entropy S_{id} . This approach has made an attempt at finding a substitute for the configurational entropy, which cannot be evaluated based on such models that do not

Received: April 12, 2023

Revised: May 10, 2023

Published: May 31, 2023



involve vibrations like the KABLJ liquid. In addition, invoking the isomorph theory,¹⁴ which was developed and verified mainly by exploiting simple simulation models, the attempt of the excess entropy scaling of τ has been even extended to some experimental data,¹² although we earlier gave evidence that the structural relaxation times cannot be generally scaled with S_{ex} by analyzing measurement data for several glass formers belonging to various material groups.¹⁵ Thus, an essential question arises as whether there are some simple models that are able to better reflect the experimental results in simulations, and consequently shed a new light on the relationships between MD timescale and entropy. In this paper, we successfully answer the question and show how molecular interactions affect the entropy scaling.

■ SIMULATION MODEL AND COMPUTATIONAL METHODS

A promising candidate for proper reflecting and predicting the physicochemical properties of supercooled liquids could be a simple model of a well-defined anisotropy of molecular shapes and intermolecular interactions, which would give an opportunity to achieve the glass transition in the MD simulations. Angell and co-workers¹⁶ showed that the well-known Gay–Berne (GB) ellipsoidal model¹⁷ that satisfies the expected anisotropic characteristics can be used to simulate the supercooled liquid state and the glass transition at zero pressure. Very recently, we have confirmed that the single-component GB liquid can be supercooled and vitrified also at elevated pressure.¹⁸ What is more, the GB supercooled liquid systems have obeyed the power density scaling law, $\tau = f_{\tau}(\rho^{\gamma}/T)$, with a constant value of the scaling exponent γ for a given anisotropy aspect ratio $a_r = (\text{ellipsoid length})/(\text{ellipsoid width})$, which was successfully tested for $a_r = 1.30, 1.35, 1.40$, and 1.45 by using both the translational and rotational relaxation times (τ and τ_{rot}) determined from the MD simulations of 1000 ellipsoidal particles in the isothermal–isobaric (NpT) statistical ensemble along several isobars ($p = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5$, and 5.0 in LJ units). Therefore, the GB supercooled liquid very well comes up to the expectations of implementing a robust model to verify the entropy scaling behavior near the glass transition. It should be noted that we have established¹⁸ the translational relaxation times τ in the GB model from the time-dependent incoherent selfscattering function on the assumption that $F_s(t) = e^{-1}$ at $t = \tau$, which is typically employed also in the analyses of simulation data collected in simple isotropic models of supercooled liquids, exploiting its definition, $F_s(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))] \right\rangle$, where \mathbf{q} is the wave vector at the first maximum of the static structure factor, \mathbf{r}_i and \mathbf{r}_j indicate centers of mass for particles i and j , and the brackets $\langle \rangle$ denote the ensemble average of N particles. In this paper, we express all considered quantities in LJ units, which are the standard units in the GB simulation model. However, the isomorph theory units are neglected in our analyses, which is explained the next Section.

To follow the thermodynamics procedure for calculating the total system entropy S by using the measurement pressure–volume–temperature (pVT) data and the experimental isobaric heat capacity C_p at ambient pressure,

$$S(T, p) = S_r + \int_{T_r}^T C_p(T, p_r) d\ln T - \int_{p_r}^p (\partial V(T, p)/\partial T)_p dp \quad (1)$$

the total system entropy at a reference state, $S_r = S_r(T_r, p_r) = S(T_g(p_0), p_0)$, has been assumed at the glass transition temperature T_g at zero pressure $p_0 = 0$ to analyze the simulation data collected in the GB model. Such a reference state is often used in the case of glass-forming liquids (but at ambient pressure) instead of the melting point. To achieve a high-quality integration over pressure in eq 1, we exploit an equation of state originally derived to explore the volumetric data of supercooled liquids,^{19–21} which has been parametrized by using the pVT simulation data for the GB model at each examined anisotropy aspect ratio (eq 3 and Table 1 in ref 18). Other details of the calculations of total system entropy values are presented in the Supporting Information.

In addition, the thermodynamic formula for S given by eq 1 requires evaluating the temperature dependence of the heat capacity C_p at least at zero pressure in the case of the GB model. However, the heat capacity data, which are measured relatively easily by means of the calorimetric techniques, are nontrivial to evaluate from simulation data in simple models in order to properly reflect the temperature dependences of C_p near T_g obtained, e.g., from the differential scanning calorimetry measurements.²² For instance, the heat capacity values reported²³ for the KABLJ model considerably increased with decreasing temperature, and any step-like pattern in the temperature dependence of heat capacity, which is characteristic for the glass transition, was not observed. To overcome this problem, we have performed herein additional MD simulations in the GB model near the glass transition at zero pressure in the GB model of 1000 ellipsoids in the NpT ensemble in an analogous way to that reported in ref 18, but covering the temperature range every $\Delta T = 0.05$ between the temperatures 0.1 and 0.9 at zero pressure, and we applied an accurate averaging every 200 simulation time steps $\Delta t = 0.001$ to determine the isobaric heat capacity C_p from the variance of enthalpy H , that is by using the typical method for evaluating $C_p = (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) T^{-2} k^{-1}$ from MD simulations,²⁴ where the Boltzmann constant $k = 1$ in the LJ units and the brackets $\langle \rangle$ denote the ensemble average.

■ RESULTS AND DISCUSSION

From the viewpoint of MD simulation techniques, our analysis of the additional simulations has made progress in evaluating the heat capacity based on simple models, because we have been able to reproduce the step-like pattern in the temperature dependence of C_p at the glass transition as shown, e.g., for the anisotropy aspect ratio $a_r = 1.30$ in Figure 1. Since the dependences $C_p(T)$ measured near the glass transition have typically been approximated linearly in both the supercooled and liquid states, for instance, to calculate the integral over temperature in eq 1 in the case of supercooled liquid, we also analyze the temperature dependences of C_p determined from our MD simulations in the GB model in such a manner, but only in terms of the region of supercooling.

The values of parameters of the linear approximations, $C_p(T) = C_1 T + C_0$, for all examined a_r at zero pressure in the supercooled liquid state are collected in Table 1, which is sufficient to determine the integral with respect to temperature

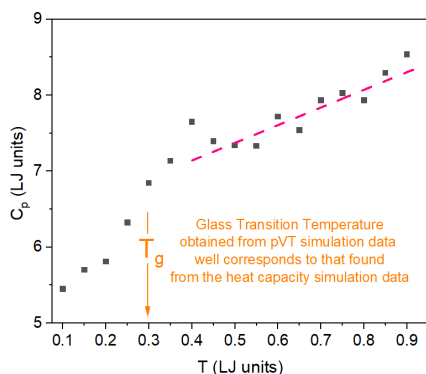


Figure 1. Plot of the isobaric heat capacity C_p per molecule versus temperature in the GB model at zero pressure for $a_r = 1.30$. Dashed line is a linear approximation of the dependence $C_p(T)$ in the supercooled liquid state. Values of its parameters are listed in Table 1.

Table 1. Values of the Parameters C_1 and C_0 of the Linear Approximations ($C_p(T) = C_1T + C_0$) Found for the Temperature Dependences of the Isobaric Heat Capacity C_p in LJ Units per Molecule Obtained from the MD Simulations in the GB Model for all Examined Anisotropy Aspect Ratios a_r in the Supercooled Liquid State at Zero Pressure

a_r	C_1	C_0
1.30	2.33 ± 0.32	6.21 ± 0.21
1.35	2.04 ± 0.32	6.59 ± 0.21
1.40	1.66 ± 0.47	7.02 ± 0.33
1.45	1.30 ± 0.47	7.49 ± 0.33

in eq 1. By using the values of the parameters collected in Table 1 for the dependence $C_p(T)$ at zero pressure and the values of the parameters of the equation of state found by fitting the pVT simulation data in the GB model to eq 3 in ref 18, which have listed in Table 1 in ref 18, we have found the total system entropy according to eq 1 for each examined anisotropy aspect ratio a_r at all state points at which the translational and rotational relaxation times have been previously established in ref 18 for the GB supercooled liquid systems. The obtained values of the total system entropy S for all examined anisotropy aspect ratios are presented as functions of the particle number volume V in Figure 2, which qualitatively very well reproduce such dependences found from eq 1 for measurement data of glass formers, for instance, reported in ref 15.

In the next step, we can calculate and verify the capabilities of the excess entropy S_{ex} to scale the MD timescale in the GB model near the glass transition. Based on the determined values of the total system entropy S , we can determine the values of the excess entropy $S_{ex} = S - S_{id}$, assuming that S_{id} is the entropy of diatomic ideal gas, which is an appropriate reference to the GB model that consists of unbounded ellipsoidal particles. The volume dependences of the excess entropy are shown in panels (a), (c), (e), and (g) of Figure 3, respectively, in the order of increasing anisotropy aspect ratio a_r of the examined GB supercooled liquids. Thus, we can test whether S_{ex} is able to scale the translational relaxation times τ established for these anisotropic systems in ref 18. However, before all further tests, it should be emphasized that it would be unjustified to use the isomorph theory units in analyzing the data collected from simulations in the NpT ensemble, because those units have never been approved for the isothermal-isobaric ensemble.^{14,18} Consequently, we have not employed those units in our analyses presented herein.

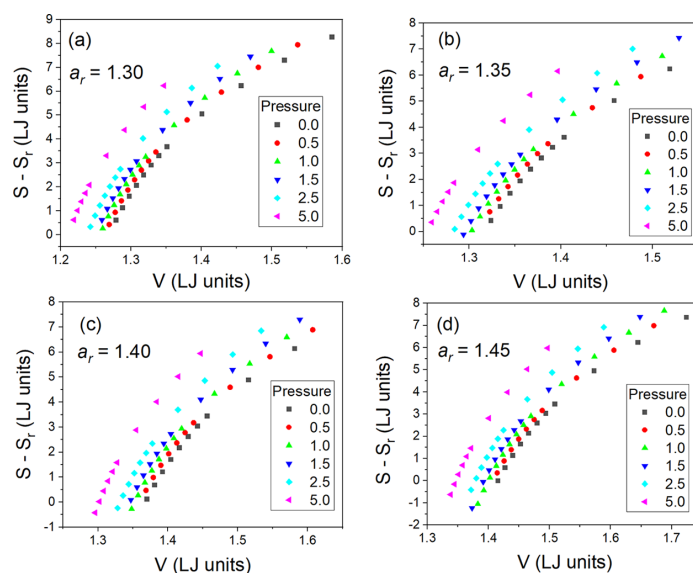


Figure 2. Plots of the total system entropy S evaluated from eq 1 by using simulation data collected in the supercooled liquid state of the GB model in several isobaric conditions (at pressure $p = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5$, and 5.0 in LJ units) and four different anisotropy aspect ratios $a_r = 1.30, 1.35, 1.40$, and 1.45 shown in panels (a), (b), (c), and (d), respectively. V denotes the particle number volume, whereas $S_i = S(T_g(p_0), p_0)$ at zero pressure $p_0 = 0$.

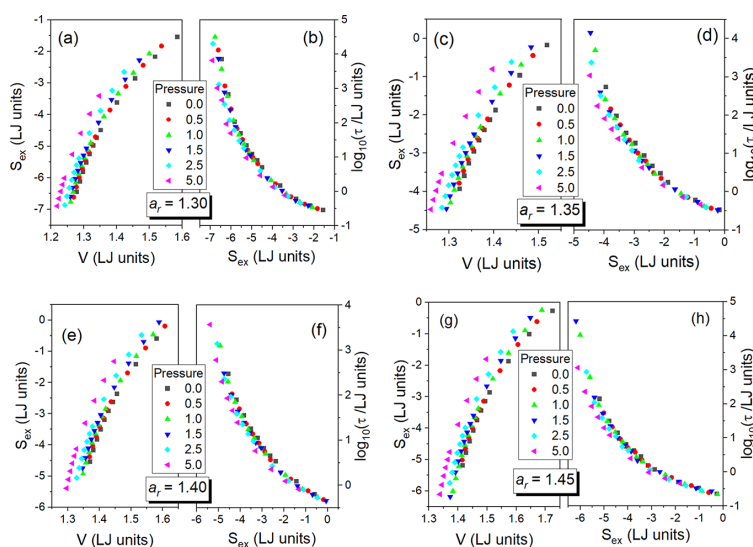


Figure 3. Plots of the excess entropy S_{ex} evaluated by using simulation data collected in the supercooled liquid state of the GB model on the assumption of the same reference state as that used to calculate the total system entropy S in several isobaric conditions (at pressure $p = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5,$ and 5.0 in LJ units) and four different anisotropy aspect ratios $a_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 shown in panels (a), (c), (e), and (g), respectively. Failed attempts made at scaling the translational relaxation times τ of the GB supercooled liquid systems with the excess entropy S_{ex} for $a_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 are presented in panels (b), (d), (f), and (h), respectively. V denotes the particle number volume. Data for τ are taken from ref 18.

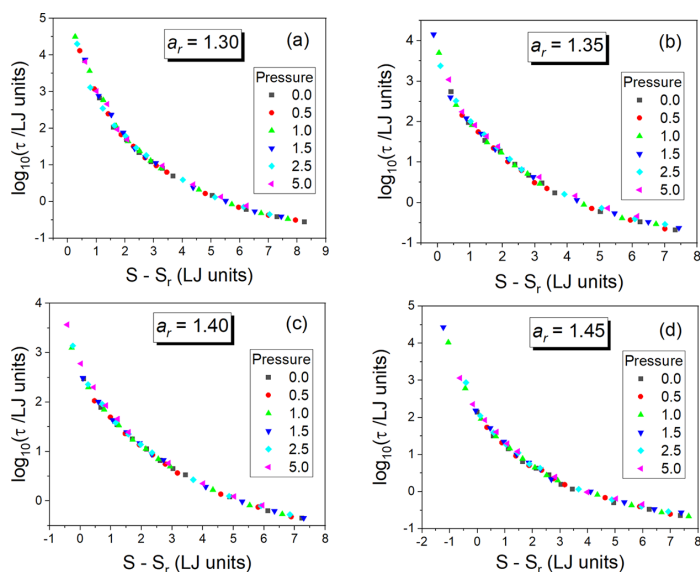


Figure 4. Illustration of the successful scaling of the translational relaxation times τ in the GB supercooled liquid systems with the total system entropy S for the anisotropy aspect ratios $a_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 shown in panels (a), (b), (c), and (d), respectively. V denotes the particle number volume, whereas $S_r = S(T_g(p_0), p_0)$ at zero pressure $p_0 = 0$. Data for τ are taken from ref 18.

As can be seen in panels (b), (d), (f), and (h) of Figure 3, the attempts made herein at excess entropy scaling the translational relaxation times τ earlier determined in ref 18 for the GB supercooled liquid systems have failed in the case of all examined anisotropy aspect ratios, revealing an increasing divergence from the scaling curve with increasing MD timescale τ , i.e., on approaching the glass transition. Hence, one can claim that there is no straightforward relation between

τ and S_{ex} in this simple anisotropic model of supercooled liquid. Nevertheless, this important finding does not exhaust the issue of the entropy scaling of MD near the glass transition despite the fact that the GB model does not include vibrations and we cannot examine the scaling capability of the configurational entropy.

Taking into account all previous research conducted on the total system entropy S of molecular supercooled liquids within

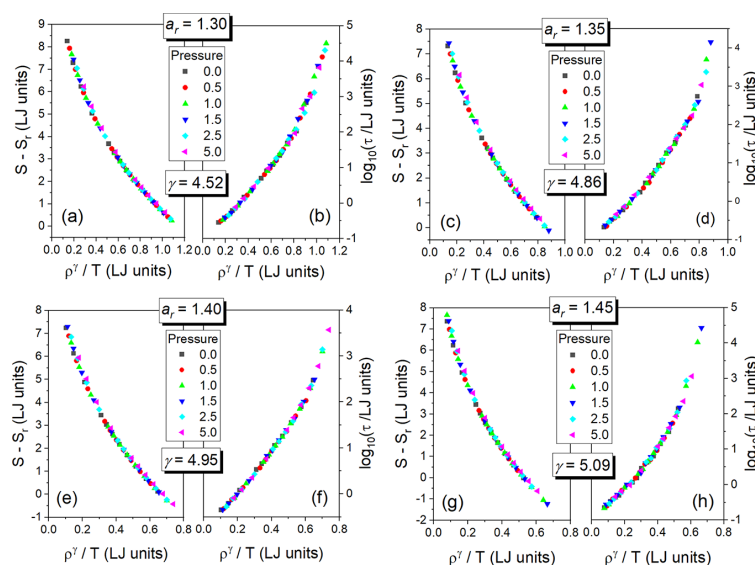


Figure 5. Density scaling plots of the total system entropy S in the GB supercooled liquid systems for the anisotropy aspect ratios $a_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 shown in panels (a), (c), (e), and (g), respectively. As assumed to prepare Figures 2 and 4, $S_r = S(T_g(p_0), p_0)$ at zero pressure $p_0 = 0$. For comparison, based on Figure 6 in ref 18, the density scaling plots of the translational relaxation times τ in the GB supercooled liquid systems with the same scaling exponent γ for a given anisotropy aspect ratio a_r are presented in panels (b), (d), (f), and (h) for $a_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 , respectively. Particle number density $\rho = V^{-1}$ is used in all panels.

the density scaling framework by using measurement data,^{15,25,26} one could suspect that S in the GB supercooled liquid should obey the power density scaling law, $S = f_s(\rho^{\gamma_s}/T)$, but the scaling exponent γ_s should be less than γ that enables the density scaling of τ , because γ_s was found to be more than two times less than γ for glass-forming materials belonging to different material groups. This additionally poses the question why the MD timescale could not be directly scaled with the total system entropy. However, our results presented in Figure 4 clearly show that τ can be very well scaled with S in the GB model in the supercooled liquid state for each examined anisotropy aspect ratio. Seemingly, this result could have been at odds with that experimental outcome. Nevertheless, our further argumentation shows that the total entropy scaling of the translational relaxation times in the explored anisotropic simulation model enables us to gain a better insight into molecular mechanisms that govern the scaling behavior of entropy and MD near the glass transition.

Since we have earlier found¹⁸ that $\tau = f(\rho^{\gamma}/T)$ and established herein that $\tau = h(S)$ in the GB supercooled liquid, one can suggest that the density scaling law, $S = f_s(\rho^{\gamma_s}/T)$, is valid for the total system entropy with the scaling exponent, $\gamma_s = \gamma$, which is the same as that for the translational relaxation time for a given anisotropy aspect ratio in this model. Indeed, this hypothesis finds its confirmation in the density scaling plots presented for S in panels (a), (c), (e), and (g) of Figure 5, which are compared to the density scaling plots for τ in panels (b), (d), (f), and (h) of this figure.

The achieved high quality of both the density scaling behaviors demands of us to consider their possible molecular mechanisms and consequences for our understanding of thermodynamics and MD of the system approaching the glass transition. To do that it is worth invoking the already mentioned interpretation of the configurational entropy, $S_{\text{conf}} =$

$S - S_{\text{vib}}$, suggested by Johari,² which implies that $S = S_{\text{conf}}$ in the systems without vibrations. The next point consists in the commonly assumed interpretation of the density scaling exponent γ in the case of its invariance for a given material, which is observed for the vast majority of measurement data. This interpretation relates the scaling exponent γ to the exponent of the dominant repulsive term ($\sim r^{-3\gamma}$) in an effective intermolecular potential valid for short intermolecular distances r in viscous molecular systems. Additionally considering that the molecular vibrations have been typically modeled (in the simplest harmonic case) by a quadratic potential ($\sim (r - r_0)^2$) about an equilibrium position r_0 , we may claim that the GB model reveals a nature of the density scaling of entropy near the glass transition, which also relies on molecular interactions. This conception becomes reasonable if we realize that such a quadratic potential is able to reduce the effective potential exponent 3γ in a manner suggested for other potential terms in Supporting Information to ref 27, which explains why $\gamma_s < \gamma$ if we analyze the experimental data.

CONCLUSIONS

Our analyses of the simulation data collected for the GB model in the supercooled liquid state clearly show that (i) the entropy that is in excess of the ideal gas entropy (S_{ex}) cannot scale the translational relaxation times τ , whereas (ii) the total system entropy can scale the MD timescale in the GB model and the scaling exponent γ for both S and τ is related to the same scaling exponent of the repulsive part of the effective short-range potential suggested to be responsible for the density scaling. By comparing point (ii) to the previous results of the density scaling of S determined from measurement data,^{15,25,26} one can conclude that the effective short-range potential that influences the density scaling of the total system entropy S is also affected among other interactions by intramolecular

vibrations and other intramolecular forces, which are commonly regarded to contribute negligibly small to the effective short-range potential classified as an intermolecular potential that is relevant to the density scaling of MD timescale. However, if a molecular system involved only translational and rotational motions without vibrations and other intramolecular motions, then its thermodynamics and global relaxation dynamics relevant to the glass transition should be governed by the same effective short-range intermolecular potential near the glass transition as established for the GB supercooled liquid. This nontrivial but well-grounded conclusion has been drawn by exploiting the simulation model characterized by a well-defined anisotropy of the molecular shape and the intermolecular potential, involving only the translational and rotational degrees of freedom. Thus, our simple involvement of the molecular anisotropy in MD leads to an entropic linkage between thermodynamics and MD near the glass transition. However, we show that anisotropic models depreciate the importance of the excess-entropy scaling reported by Rosenfeld²⁸ based on isotropic potentials, which has been widely applied with varying degrees of success to analyze different anisotropic molecular systems by many authors in the hope of providing a universal scaling picture of molecular phenomena. Instead of this rather artificial method in the case of anisotropic systems, we propose to simply remove the effect of irrelevant interactions on the global MD timescale to achieve a general relation between thermodynamics and global MD. Although the outcome of our findings has not yet considered special interactions such as hydrogen bonds and ionic interactions, which may change the pattern of the density scaling behavior,⁴ it makes much progress toward our better understanding of molecular mechanisms of liquid systems approaching the glass transition and the sought-after universality of their description, consequently increasing a credibility of theorist's dream^{29–31} to underlie physicochemical properties of liquids via scale-invariant potentials.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpbc.3c02429>.

Calculations of entropy values (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Andrzej Grzybowski – Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; orcid.org/0000-0002-5258-6926; Email: andrzej.grzybowski@us.edu.pl

Authors

Karol Liszka – Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland

Katarzyna Grzybowska – Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; orcid.org/0000-0002-0691-3631

Kajetan Koperwas – Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland

Marian Paluch – Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; orcid.org/0000-0002-7280-8557

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpbc.3c02429>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are deeply grateful for the financial support from the Polish National Science Centre received to implement the research project according to the contract no. UMO-2018/30/A/ST3/00323 within the program MAESTRO 10.

■ REFERENCES

- (1) Adam, G.; Gibbs, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139–146.
- (2) Johari, G. P. On the entropy equations for a liquid's relaxation time at high pressures. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 635–637.
- (3) Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*; Series: *Advances in Dielectrics*, Kremer, F., Series Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, Germany, 2011.
- (4) Grzybowski, A.; Paluch, M. Universality of Density Scaling. In *The Scaling of Relaxation Processes*; Kremer, F., Loidl, A., Eds.; Springer International Publishing AG, part of Springer Nature: Cham, Switzerland, 2018; pp 77–120.
- (5) Roland, C. M.; Hensel-Bielowka, S.; Paluch, M.; Casalini, R. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1405–1478.
- (6) Masiewicz, E.; Grzybowski, A.; Grzybowska, K.; Pawlus, S.; Pionteck, J.; Paluch, M. Adam-Gibbs model in the density scaling regime and its implications for the configurational entropy scaling. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13998.
- (7) Masiewicz, E.; Grzybowski, A.; Sokolov, A. P.; Paluch, M. Temperature-volume entropic model for viscosities and structural relaxation times of glass formers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2643–2648.
- (8) Mauro, J. C.; Yue, Y. Z.; Ellison, A. J.; Gupta, P. K.; Allan, D. C. Viscosity of Glass-Forming Liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 19780–19784.
- (9) Gupta, P. K.; Mauro, J. C. Composition Dependence of Glass Transition Temperature and Fragility. I. A Topological Model Incorporating Temperature-Dependent Constraints. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, No. 094503.
- (10) Naumis, G. G. Glass Transition Phenomenology and Flexibility: An Approach Using the Energy Landscape Formalism. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 4865–4870.
- (11) Kob, W.; Andersen, H. C. Scaling Behavior in the β -Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1376–1379.
- (12) Dyre, J. C. Perspective: Excess-entropy scaling. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, No. 210901.
- (13) Bell, I. H.; Dyre, J. C.; Ingebrigtsen, T. S. Excess-entropy scaling in supercooled binary mixtures. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4300.
- (14) Gnan, N.; Schroder, T. B.; Pedersen, U. R.; Bailey, N. P.; Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. IV. "Isomorphs" in liquid phase diagrams. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 234504.
- (15) Grzybowska, K.; Grzybowski, A.; Pawlus, S.; Pionteck, J.; Paluch, M. Role of entropy in the thermodynamic evolution of the time scale of molecular dynamics near the glass transition. *Phys. Rev. E* **2015**, *91*, No. 062305.
- (16) Kapko, V.; Zhao, Z.; Matyushov, D. V.; Angell, C. A. "Ideal glassformers" vs "ideal glasses": Studies of crystal-free routes to the glassy state by "potential tuning" molecular dynamics, and laboratory calorimetry. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 12A549.
- (17) Gay, J. G.; Berne, B. J. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3316–3319.

- (18) Liszka, K.; Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Paluch, M. Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 4546.
- (19) Grzybowski, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M.; Swiety, A.; Koperwas, K. Density scaling in viscous systems near the glass transition. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, No. 041505.
- (20) Grzybowski, A.; Haracz, S.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Density Scaling of Supercooled Simple Liquids Near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11544–11551.
- (21) Grzybowski, A.; Paluch, M.; Grzybowska, K. Consequences of an Equation of State in the Thermodynamic Scaling Regime. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7419–7422.
- (22) Mauro, J. C.; Loucks, R. J.; Sen, S. Heat capacity, enthalpy fluctuations, and configurational entropy in broken ergodic systems. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, No. 164503.
- (23) Pedersen, U. R.; Schröder, T. B.; Dyre, J. C. Repulsive Reference Potential Reproducing the Dynamics of a Liquid with Attractions. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, No. 157801.
- (24) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*, 2nd ed.; Oxford University Press: New York, USA, 2017.
- (25) Roland, C. M.; Casalini, R. Entropy basis for the thermodynamic scaling of the dynamics of o-terphenyl. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, No. 205118.
- (26) Casalini, R.; Roland, C. M. Effect of entropy on the dynamics of supercooled liquids: new results from high pressure data. *Philos. Mag. A* **2007**, *87*, 459–467.
- (27) Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Kolodziejczyk, K.; Grzybowska, K.; Paluch, M. Spatially Heterogeneous Dynamics in the Density Scaling Regime: Time and Length Scales of Molecular Dynamics near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4273–4278.
- (28) Rosenfeld, Y. Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems. *Phys. Rev. A* **1977**, *15*, 2545–2549.
- (29) Schröder, T. B.; Pedersen, U. R.; Bailey, N. P.; Toxvaerd, S.; Dyre, J. C. Hidden scale invariance in molecular van der Waals liquids: A simulation study. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, No. 041502.
- (30) Hoover, W. G.; Gray, S. G.; Johnson, K. W. Thermodynamic Properties of the Fluid and Solid Phases for Inverse Power Potentials. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1128–1136.
- (31) Hiwatari, Y.; Matsuda, H.; Ogawa, T.; Ogita, N.; Ueda, A. Molecular Dynamics Studies on the Soft-Core Model. *Prog. Theor. Phys.* **1974**, *52*, 1105–1123.

Chorzów, 18.06.2024

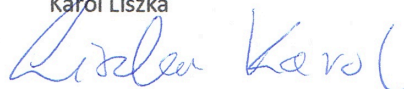
Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition; Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch; *The Journal of Physical Chemistry B* 2023 127 (23), 5334-5340,

mój udział polegał na wykonaniu symulacji komputerowych, opracowaniu i przygotowaniu oprogramowania i metodologii niezbędnej do analizy nowych układów symulacyjnych, analizy i wizualizacji danych, dyskusji otrzymanych wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Karol Liszka



Chorzów, 18.06.2024

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition; Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch; *The Journal of Physical Chemistry B* 2023 127 (23), 5334-5340,

mój udział polegał na analizie danych kalorymetrycznych oraz dyskusji otrzymanych wyników.

Katarzyna Grzybowska

Chorzów, 18.06.2024

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition; Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch; *The Journal of Physical Chemistry B* 2023 127 (23), 5334-5340,

mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników.

Kajetan Koperwas

Chorzów, 18.06.2024

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule:

Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition; Karol Liszka, Andrzej Grzybowski, Katarzyna Grzybowska, Kajetan Koperwas, and Marian Paluch; *The Journal of Physical Chemistry B* 2023 127 (23), 5334-5340,

mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników.



6. PODSUMOWANIE

Artykuły zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej poświęcone są zbadaniu wpływu anizotropii oddziaływań i anizotropii struktury na zachowanie dynamiki molekularnej cieczy tworzących fazę szklaną. Do tej pory, przytłaczająca większość eksperymentów symulacyjnych opierała się na izotropowych modelach, w których cząsteczki są sferyczne. Okazuje się jednak, że wyniki te są rozbieżne z danymi eksperymentalnymi w sposób jakościowy.

W powyższej rozprawie wykazałem, że stosowanie zamiast tego modeli opartych o oddziaływania anizotropowe, tj. oddziaływań uwzględniających rotację i kształt molekuł, można uzyskać zgodność wyników symulacyjnych z eksperymentem. Mówiąc szczegółowo wykazałem, że dane z symulacji komputerowych nie tylko odzwierciedlają zachowanie cieczy przechłodzonych, ale również prowadzą do tych samych wniosków, co analizy cieczy badanych drogą rzeczywistych eksperymentów. Wskazuję przede wszystkim, że wykładnik skalujący dane dynamiczne jest prawie dwukrotnie niższy niż ten wynikający z równania stanu dopasowanego do danych wolumetrycznych. Wartość wykładnika skalującego uzyskanego metodą korelacji wiriału i energii potencjalnej również nie skaluje danych i nie znajduje zastosowania w przypadku cieczy anizotropowych. Jednym z najważniejszych wniosków jest zauważalna duża korelacja pomiędzy anizotropią a wartością wykładnika skalującego. Ponadto, po raz pierwszy z sukcesem udało się wyznaczyć entropię konfiguracyjną w anizotropowym modelu symulacyjnym. Umożliwia to brak oddziaływań międzymolekularnych potencjału Gaya-Berna. Najistotniejszym wynikiem tych badań jest wykazanie, że entropia konfiguracyjna również podlega prawu skalowania gęstościowego, tak samo jak dynamika, tj. skaluje się z tym samym wykładnikiem. Pokazuję również, że entropia nadmiarowa, jako substytut entropii konfiguracyjnej zaproponowanej w teorii izomorfów, nie wykazuje skalowania z tym samym wykładnikiem. Najskuteczniejszą metodą wyznaczania współczynnika okazało się kryterium izochroniczne, co również potwierdza wcześniejsze wnioski z analiz eksperymentów rzeczywistych. Wszystkie wykonane przeze mnie eksperymenty symulacyjne prowadzą do wniosku, że anizotropia jest kluczową właściwością bezpośrednio wpływającą na zachowanie cieczy w procesie witrifikacji.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] C. A. Angell, I. S. Klein, *Nature Phys.* **7**, 750 (2011).
- [2] A. Grzybowski, M. Paluch, *Universality of Density Scaling*, chap. 4 (pp. 77–119) in *The Scaling of Relaxation Processes*, (Eds. F. Kremer, A. Loidl), Springer Nature, 2018.
- [3] G. Floudas, M. Paluch, A. Grzybowski, K. Ngai, *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*, (ed. Friedrich Kremer), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
- [4] C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1405 (2005).
- [5] Tölle A 2001 *Rep. Prog. Phys.* **64** 1473
- [6] Coslovich D and Roland C M 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 1329
- [7] Coslovich D and Roland C M 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 014508]
- [8] Dreyfus C, Le Grand A, Gapinski J, Steffen W and Patkowski A 2004 *Eur. Phys. J. B* **42** 309
- [9] Alba-Simionesco C, Cailliaux A, Alegria A, and Tarjus G 2004 *Europhys. Lett.* **68** 58
- [10] Pawlus S, Casalini R, Roland C M, Paluch M, Rzoska S J and Ziolo J 2004 *Phys. Rev. E* **70** 061501
- [11] Casalini R and Roland C M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014210
- [12] Reiser A, Kasper G and Hunklinger S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 094204
- [13] Reiser A, Kasper G and Hunklinger S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 019902(E)
- [14] Roland C M, Bair S and Casalini R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 124508
- [15] C. Alba-Simionesco, G. Tarjus, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4888 (2006).
- [16] U. R. Pedersen, N. P. Bailey, T. B. Schröder, J. C. Dyre, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015701 (2008).
- [17] N. P. Bailey, U. R. Pedersen, N. Gnan, T. B. Schröder, J. C. Dyre, *J. Chem. Phys.* **129**, 184507 (2008).
- [18] N. P. Bailey, U. R. Pedersen, N. Gnan, T. B. Schröder, J. C. Dyre, *J. Chem. Phys.* **129**, 184508 (2008).
- [19] D. Coslovich, C. M. Roland, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1329 (2008).
- [20] D. Coslovich, C. M. Roland, *J. Chem. Phys.* **130**, 014508 (2009).

- [21] T. B. Schröder, U. R. Pedersen, N. P. Bailey, S. Toxvaerd, J. C. Dyre, *Phys. Rev. E* **80**, 041502 (2009).
- [22] L. Berthier, G. Tarjus, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 170601 (2009).
- [23] U. R. Pedersen, T. B. Schröder, J. C. Dyre, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 157801 (2010).
- [24] L. Bøhling, T. S. Ingebrigtsen, A. Grzybowski, M. Paluch, J. C. Dyre, T. B. Schröder, *New J. Phys.* **14**, 113035 (2012).
- [25] A. Grzybowski, K. Koperwas, M. Paluch, *Phys. Rev. E* **86**, 031501 (2012).
- [26] A. Grzybowski, K. Koperwas, A. Swiety-Pospiech, K. Grzybowska, M. Paluch, *Phys. Rev. B* **87**, 054105 (2013)
- [27] A. Grzybowski, K. Koperwas, K. Kolodziejczyk, K. Grzybowska, M. Paluch, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 4273 (2013).
- [28] A. Grzybowski, K. Koperwas, M. Paluch. *J. Chem. Phys.* **140**, 044502 (2014).
- [29] Gnan N, Schröder T B, Pedersen U R, Bailey N P and Dyre J C 2009 *J. Chem. Phys.* 131 234504
- [30] Schröder T B, Gnan N, Pedersen U R, Bailey N P and Dyre J C 2011 *J. Chem. Phys.* 134 164505]
- [31] Grzybowski A, Paluch M and Grzybowska K 2009 *J. Phys. Chem. B* 113 7419
- [32] Grzybowski A, Haracz S, Paluch M and Grzybowska K 2010 *J. Phys. Chem. B* 114 11544
- [33] Grzybowski A, Grzybowska K, Paluch M, Swiety A and Koperwas K 2011 *Phys. Rev. E* 83 041505
- [34] Grzybowski A, Koperwas K and Paluch M 2012 *Phys. Rev. E* 86 031501
- [35] Paluch M, Grzybowska K and Grzybowski A 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* 19 205117
- [36] Koperwas K, Grzybowski A and Paluch M 2020 *Phys. Rev. E* 101 012613,
- [37] Koperwas K, Grzybowski A and Paluch M 2019 *J. Chem. Phys.* 150 014501
- [38] Koperwas K, Grzybowski A and Paluch M 2020 *Phys. Rev. E* 102 62140
- [39] Phan A D, Koperwas K, Paluch M and Wakabayashi K 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 24365–71
- [40] Koperwas K, Adrjanowicz K, Grzybowski A and Paluch M 2020 *Sci. Rep.* 10 283
- [41] Koperwas K and Paluch M 2022 *Phys. Rev. Lett.* 129 25501
- [42] Koperwas K, Kaśkosz F, Affouard F, Grzybowski A and Paluch M 2022 *Sci. Rep.* 12 9552

- [43] Kaśkosz F, Koperwas K and Paluch M 2022 *J. Mol. Liq.* 366 120321
- [44] Kaśkosz F, Koperwas K, Grzybowski A and Paluch M 2023 *J. Chem. Phys.* 158
- [45] Gay J G and Berne B J 1981 *J. Chem. Phys.* 74 3316
- [46] Kapko V, Zhao Z, Matyushov D V and Angell C A 2013 *J. Chem. Phys.* 138 12A549
- [47] Adam G and Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* 43 139
- [48] Johari G P 2003 *J. Chem. Phys.* 119 635
- [49] Rosenfeld Y 1977 *Phys. Rev. A* 15 2545
- [50] Dyre J C 2018 *J. Chem. Phys.* 149 210901
- [51] Bell I H, Dyre J C, Ingebrigtsen T S 2020 *Nat. Commun.* 11 4300
- [52] Grzybowska K, Grzybowski A, Pawlus S, Pionteck J and Paluch M 2015 *Phys. Rev. E* 91 062305
- [53] Allen M P and Tildesley D J 2017 *Computer Simulation of Liquids*, 2nd edn (New York: Oxford University Press)]
- [54] Grzybowski A, Paluch M and Grzybowska K 2010 *Phys. Rev. E* 82 013501
- [55] Grzybowski A, Paluch M, Grzybowska K and Haracz S 2010 *J. Chem. Phys.* 133 161101
- [56] Paluch M, Haracz S, Grzybowski A, Mierzwa M, Pionteck J, RiveraCalzada A and Leon C 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* 1 987
- [57] Paluch M, Masiewicz E, Grzybowski A, Pawlus S, Pionteck J and Wojnarowska Z 2014 *J. Chem. Phys.* 141 134507
- [58] Casalini R and Roland C M 2007 *Philos. Mag. A* 87 45
- [59] Grzybowski A, Kolodziejczyk K, Koperwas K, Grzybowska K and Paluch M 2012 *Phys. Rev. B* 85 220201(R)
- [60] Mauro J C, Loucks R J and Sen S 2010 *J. Chem. Phys.* 133 164503
- [61] Shirai K, Watanabe K and Momida H 2022 *J. Phys.: Condens. Matter* 34 375902
- [62] Shirai K, Watanabe K, Momida H and Hyun S 2023 *J. Phys.: Condens. Matter* 35 505401
- [63] Masiewicz E, Grzybowski A, Grzybowska K, Pawlus S, Pionteck J and Paluch M. 2015 *Sci. Rep.* 5 13998
- [64] Roland C M and Casalini R 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* 19 205118

8. MATERIAŁY DODATKOWE

Poniżej przedstawiony materiał dodatkowy stanowi uzupełnienie artykułu A2.

Entropy Scaling of Molecular Dynamics in a Prototypical Anisotropic Model near the Glass Transition

Karol Liszka,¹ Andrzej Grzybowski,^{1,*} Katarzyna Grzybowska,¹ Kajetan Koperwas,¹ and Marian Paluch¹

¹*Institute of Physics, University of Silesia in Katowice, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów, Poland.*

Corresponding Author

* Email: andrzej.grzybowski@us.edu.pl

SUPPORTING INFORMATION

Details of the Calculations of Total System Entropy Values

Following the procedure commonly used in the case of measurement data, to calculate the total system entropy according to its thermodynamic formula given by eq 1 in the main part of the article, we need to know at least the temperature dependence of the isobaric heat capacity $C_p(T)$ at a reference pressure and the temperature-pressure dependences of volume, $V(T,p)$, established from our simulation data collected in this article and our previous paper¹ (cited as ref. 18 in the main part of this article) from the molecular dynamics (MD) simulations in the isothermal-isobaric (NpT) statistical ensemble in the version of the Gay-Berne (GB) model²

(cited as ref. 17 in the main part of this article) earlier used by Kapko et al.³ (cited as ref. 16 in the main part of this article) to simulate the glass transition at zero pressure. It can be clearly seen from the representation, $\Delta S(T, p) = \int_{T_r}^T C_p(T, p_r) d \ln T - \int_{p_r}^p (\partial V(T, p) / \partial T)_p dp$, where $\Delta S(T, p) = S(T, p) - S_r$ at a reference state $S_r = S(T_r, p_r) = S(T_g(p_0), p_0)$, which has been assumed by us at the glass transition temperature T_g at zero pressure $p_0 = 0$. Such a reference state (but at ambient pressure) is often applied to calculate thermodynamic functions as entropy or enthalpy by using measurement data.

In the main part of the article, we show that we can linearly approximate the temperature dependence $C_p(T, p_r) = C_1 T + C_0$ in the supercooled liquid state in the GB simulation model, which is a common procedure for experimental data obtained from differential scanning calorimetry measurements of various materials near the glass transition. In the main part of the article, there are details of MD simulations performed for four anisotropy aspect ratios $a_r =$ (ellipsoid length/ellipsoid width) = 1.30, 1.35, 1.40, and 1.45 to find the heat capacity data C_p in the GB model near the glass transition at zero pressure $p_r = 0$ as well as values of the parameters C_1 and C_0 of its linear approximation in the supercooled liquid state (see Table 1 in the main part of this article). It is worth noting that the linear representation of $C_p(T, p_r)$ enables to derive analytically the indefinite integral with respect to temperature, which underlies the heat capacity contribution to the total system entropy as follows,

$$\int C_p(T, p_r) d \ln T = C_1 T + C_0 \ln T + const \quad (S1)$$

However, the pressure-volume-temperature (pVT) data needed to calculate the volumetric contribution to the total system entropy has been established earlier from our MD simulations in the GB model carried out in the NpT ensemble for four anisotropy aspect ratios $a_r = 1.30, 1.35, 1.40,$ and 1.45 near the glass transition that has been detected from the pVT

simulation data. We have explored 6 isobars at pressures $p = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 5.0$ in LJ units in the temperature range $0.2 \leq T \leq 0.9$ also in the LJ units by performing the MD simulations in the state points at $T \geq 0.5$ every 0.1 LJ temperature unit and every 0.025 LJ temperature unit at $T < 0.5$ along each isobar, which enabled us to determine accurately the glass transition temperature at each pressure, and then to identify the T - p domain of the supercooled liquid state in the GB model (see Figure 1 in ref. 1 cited as ref. 18 in the main part of this article). To satisfy the thermodynamic conditions in the NpT ensembles, we have used the standard Nosé-Hoover thermostat and barostat, the relaxation times of which have been set to 1.0 and 0.1, respectively. In the MD simulations, a known leap-frog algorithm has been employed at the timestep $\Delta t = 0.001$ in LJ units and the cutoff radius for interactions $r_{cut} = 3.2$ in LJ units. After at least 10^6 timesteps of equilibration runs, the simulation runs appropriate for determining physical quantities used in further analyses ranged from 10^5 to above 10^8 timesteps, depending on the state point. The longer simulations were necessary to achieve reliable results as the liquid approached the glass transition. It is worth noting that we have collected the simulation relaxation data and volumetric data at the same state points, and the equilibrium MD simulations have enabled us to determine properly the translational and rotational relaxation times in the supercooled liquid state in the GB model,¹ which is also briefly described in the main part of this article. However, the simulation volumetric data $V(T,p)$ found in the GB supercooled liquid state has been parametrized by using an equation of state (EoS) well designed by some of us⁴ (ref. 19 in the main part of this article) to describe pVT data of supercooled liquids,

$$V(T, p) = V(T, p_0) \left[1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(p_0)} (p - p_0) \right]^{1/\gamma_{EOS}}, \quad (S2)$$

where the exponent γ_{EOS} is a fitting parameter, and the following temperature functions are applied to parametrize the volume and isothermal bulk modulus at the state points (T, p_0) ,

$V(T, p_0) = A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2$ and $B_T(p_0) = b_0 \exp[-b_1(T - T_0)]$, where $b_0 = B_{T_0}(p_0)$,
 $b_1 = -\partial \ln B_T(T, p_0) / \partial T|_{T=T_0}$, $A_0 = V(T_0, p_0)$, $A_1 = \partial V(T, p_0) / \partial T|_{T=T_0}$, $A_2 = (1/2) \partial^2 V(T, p_0) / \partial T^2|_{T=T_0}$
 are fitting parameters, and (T_0, p_0) is a fixed reference state point chosen at $p_0=0$ and the glass
 transition temperatures, $T_0 = T_g(p_0)$. By fitting the simulation temperature-pressure
 dependences of the particle number volume to eq S2, we have established the values of the
 EoS fitting parameters,¹ which have been collected in Table 1 in ref. 1 cited as ref. 18 in the
 main part of this article, where the same symbols of the EoS parameters have been used as those
 in eq S2.

As shown in eq S1, one can easily calculate analytically the indefinite integral with
 respect to temperature, which contributes to the total system entropy. Although the EoS given
 by eq S2 is relatively complicated, it has turned out that the other contribution to the total system
 entropy S , which is the indefinite integral with respect to pressure, $\int (\partial V(T, p) / \partial T)_p dp$, can be
 also derived analytically as follows,

$$\begin{aligned}
 (\partial V(T, p) / \partial T)_p = & \left[1 + \frac{\gamma_{EOS} \exp[b_1(T - T_0)]}{b_0} (p - p_0) \right]^{-1/\gamma_{EOS}} \left\{ A_1 + 2A_2(T - T_0) \right. \\
 & \left. - \frac{(A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2) b_1 \exp[b_1(T - T_0)]}{b_0 + \gamma_{EOS} (p - p_0) \exp[b_1(T - T_0)]} (p - p_0) \right\} \quad (S3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int (\partial V(T, p) / \partial T)_p dp = & -\frac{\exp(-b_1 T)}{\gamma_{EOS} - 1} \left[1 + \frac{\gamma_{EOS} \exp[b_1(T - T_0)]}{b_0} (p - p_0) \right]^{-1/\gamma_{EOS}} \\
& \times \left\{ A_0 b_1 (b_0 \exp(b_1 T_0) + (p - p_0) \exp(b_1 T)) \right. \\
& - A_1 \left[(p - p_0) (\gamma_{EOS} - b_1(T - T_0)) \exp(b_1 T) + b_0 (1 - b_1(T - T_0)) \exp(b_1 T_0) \right] \\
& \left. - A_2 (T - T_0) \left[(2\gamma_{EOS} - b_1(T - T_0)) (p - p_0) \exp(b_1 T) + b_0 (2 - b_1(T - T_0)) \exp(b_1 T_0) \right] \right\} \quad (S4)
\end{aligned}$$

The analytical formula for the total system entropy S enhances the accuracy of our analyses that rely on both the total system entropy and the excess entropy S_{ex} , because the latter is defined by the difference, $S_{ex} = S - S_{id}$, where S_{id} has been assumed herein as the entropy of the diatomic ideal gas. Such an ideal gas constitutes the appropriate reference compared to the ellipsoidal particles of the GB model, which has been argued in the main part of this article.

REFERENCES

- (1) Liszka, K.; Grzybowski, A.; Koperwas, K.; Paluch, M. Density Scaling of Translational and Rotational Molecular Dynamics in a Simple Ellipsoidal Model near the Glass Transition. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 4546, DOI:[10.3390/ijms23094546](https://doi.org/10.3390/ijms23094546).
- (2) Gay, J. G.; Berne, B. J. Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3316-3319, DOI:[10.1063/1.441483](https://doi.org/10.1063/1.441483).
- (3) Kapko, V.; Zhao, Z.; Matyushov, D. V.; Angell, C. A. "Ideal glassformers" vs "ideal glasses": Studies of crystal-free routes to the glassy state by "potential tuning" molecular dynamics, and laboratory calorimetry. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 12A549, DOI:[10.1063/1.4794787](https://doi.org/10.1063/1.4794787)
- (4) Grzybowski, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M.; Swietly, A.; Koperwas, K. Density scaling in viscous systems near the glass transition. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 041505, DOI:[10.1103/PhysRevE.83.041505](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.041505).