



UNIwersytet Śląski  
w Katowicach

Instytut Fizyki

Praca doktorska

**DYNAMIKA MOLEKULARNA  
MODELOWYCH CIECZY VAN DER  
WAALSA W UJĘCIU OBJĘTOŚCI  
SWOBODNEJ I SKALOWANIA  
GĘSTOŚCIOWEGO**

mgr inż. Filip Kaśkosz

promotor pracy:  
prof. dr hab. Marian Paluch

promotor pomocniczy:  
dr Kajetan Koperwas

CHORZÓW 2024

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi prof. dr hab. Marianowi Paluchowi za włączenie mnie do zespołu badawczego, umożliwienie wykonania pracy doktorskiej w obrębie interesującej tematyki oraz ogromne wsparcie.

Serdeczne podziękowania składam promotorowi pomocniczemu dr Kajetanowi Koperwasowi za nieocenione zaangażowanie, ciągłą gotowość do współpracy i wszechstronną pomoc na drodze badań naukowych.

Jestem wdzięczny zespołowi badawczemu kierowanemu przez Jeppe C. Dyre z Uniwersytetu w Roskilde w Danii za możliwość odbycia stażu naukowego. Dziękuję również za możliwość wzięcia udziału w konferencjach w Chibie w Japonii oraz w Warszawie, dzięki którym miałem okazję podzielić się wynikami procesu badawczego.

Dziękuję rodzinie i przyjaciołom, w tym mojej Narzeczonej, za obecność, cierpliwość i wsparcie.

Składam podziękowania za wsparcie finansowe w postaci stypendium Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Maestro10 (grant nr UMO2018/30/A/ST3/00323), które przyczyniło się do powstania niniejszej rozprawy doktorskiej.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

# SPIS TREŚCI:

1. PUBLIKACJE NAUKOWE STANOWIĄCE PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
2. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRACY BADAWCZEJ
  - 2.1. WSTĘP
  - 2.2. DYNAMIKA MOLEKULARNA CIECZY PRZECHŁODZONYCH
  - 2.3. TERMODYNAMICZNE KONCEPCJE TŁUMACZĄCE SPOWOLNIENIE DYNAMIKI MOLEKULARNEJ CIECZY PRZECHŁODZONYCH
  - 2.4. SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE
3. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW
  - 3.1. OBJĘTOŚĆ SWOBODNA
  - 3.2. SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE
  - 3.3. PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ
4. PREZENTACJA OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW
  - 4.1. UKAZANIE ROLI OBJĘTOŚCI WYKLUCZONEJ W DYNAMICIE UKŁADÓW MOLEKULARNYCH POPRZEZ BEZPOŚREDNIE PODEJŚCIE OBLICZENIOWE
  - 4.2. POCHODZENIE WYKŁADNIKA SKALOWANIA GĘSTOŚCIOWEGO MOLEKUŁ WIELOATOMOWYCH I SZACOWANIE JEGO WARTOŚCI NA PODSTAWIE STRUKTURY CIECZY
  - 4.3. ODSZCZĘPSTWO OD BEZPOŚREDNIEJ ZALEŻNOŚCI MIĘDZY WYKŁADNIKIEM SKALOWANIA GĘSTOŚCIOWEGO, A POTENCJAŁEM ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH DLA UKŁADÓW MOLEKULARNYCH Z CZYSTO ODPYCHAJĄCYMI SIŁAMI MIĘDZYCZĄSTECZKOWYMI
5. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE
6. BIBLIOGRAFIA

# 1. PUBLIKACJE NAUKOWE STANOWIĄCE PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Niniejszą rozprawę doktorską pt. „DYNAMIKA MOLEKULARNA MODELOWYCH CIECZY VAN DER WAALSA W UJĘCIU OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ I SKALOWANIA GĘSTOŚCIOWEGO” stanowi zbiór spójnie tematycznych artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej.

L.p.	Publikacja	str.	Aktualny „impact factor” czasopisma	Aktualna liczba punktów MNiSW czasopisma
A1.	F. Kaśkosz, K. Koperwas, M. Paluch  <i>„The role of the excluded volume in the molecular dynamics for molecular systems revealed by the direct computational approach”</i>  <b>J. Mol. Liq.</b> (2022), 366, 120321.	30	6	100
A2.	F. Kaśkosz, K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch  <i>„The origin of the density scaling exponent for polyatomic molecules and the estimation of its value from the liquid structure”</i>  <b>J. Chem. Phys.</b> (2023), 158 (14), 144503.	42	4.304	100

A3.	F. Kaśkosz, K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch  <i>„The breakdown of the direct relation between the density scaling exponent and the intermolecular interaction potential for molecular systems with purely repulsive intermolecular forces”</i>  <b>J. Mol. Liq.</b> (2024)	50	6	100
-----	---	----	---	-----

Ponadto, jestem współautorem dwóch innych artykułów naukowych:

B1. *“Pressure Dependence of the Crystallization Rate for the S-Enantiomer and a Racemic Mixture of Ibuprofen”*, K. Koperwas, W. Tu, F. Affouard, K. Adrjanowicz, F. Kaśkosz, and M. Paluch, *Cryst. Growth Des.* 21, 7075 (2021).

B2. *“The Role of the Diffusion in the Predictions of the Classical Nucleation Theory for Quasi-Real Systems Differ in Dipole Moment Value”*, K. Koperwas, F. Kaśkosz, F. Affouard, A. Grzybowski, and M. Paluch, *Sci. Rep.* 12, 9552 (2022).

## **2. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRACY BADAWCZEJ**

### **2.1. WSTĘP**

Pomimo dekad badań, zrozumienie dynamiki molekularnej przechłodzonych cieczy szkłotwórczych i sformułowanie jej teoretycznego opisu wciąż stanowi otwarty problem fizyki materii skondensowanej. By znaleźć jego rozwiązanie, poza przeprowadzaniem standardowych eksperymentów, zaczęto wykorzystywać symulacje komputerowe, które dały nowy wgląd w mikroskopowe ruchy cząsteczek. Nieodpartą zaletą symulacji komputerowych jest możliwość uzyskania z nich informacji, które nie są dostępne standardowymi metodami. Ponadto, zastosowanie symulacji zaczęło się cieszyć szczególnym zainteresowaniem również ze względu na gwarantowane przez nie możliwości precyzyjnej konstrukcji układów molekularnych oraz kontroli poszczególnych parametrów wpływających na ich ewolucję. Początkowo, z uwagi na stosunkowo niską moc obliczeniową, prace symulacyjne dedykowane były prostym układom. Z czasem, postęp technologiczny umożliwił badania bardziej złożonych układów, które lepiej odzwierciedlają rzeczywiste molekuly.

Moje badania opierają się na symulacjach dynamiki molekularnej modelowych układów quasi-rzeczywistych. Przy stosunkowo prostej architekturze molekularnej zapewniającej ograniczenie wysiłku obliczeniowego, układy charakteryzuje istotna cecha rzeczywistych cząsteczek mianowicie anizotropia strukturalna. Głównym celem przeprowadzonych prac, których wyniki przedstawione są w artykułach A1-A3, jest weryfikacja obecnie funkcjonujących w literaturze teorii dotyczących dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych w ujęciu objętości swobodnej i skalowania gęstościowego oraz ich odniesienie do układów rzeczywistych molekuł. Motywacją dla podjętych starań jest panująca w literaturze niejednoznaczność natury i roli objętości swobodnej oraz brak pełnego opisu teoretycznego skalowania gęstościowego dynamiki molekularnej rzeczywistych cieczy w stanie przechłodzenia.

### **2.2. DYNAMIKA MOLEKULARNA CIECZY PRZECHŁODZONYCH**

Podczas dostatecznie szybkiego chłodzenia cieczy, proces krystalizacji może zostać zahamowany, w związku z czym, pomimo obniżania temperatury poniżej punktu topnienia, układ pozostaje w fazie ciekłej i osiąga stan przechłodzenia. Obniżanie temperatury jest wtenczas równoznaczne ze zmniejszaniem średniej energii kinetycznej cząsteczek. Alternatywnie, analogiczny stan można osiągnąć poprzez izotermiczne sprężanie. Wówczas przejście ze stanu zwykłej cieczy do metastabilnego stanu cieczy przechłodzonej następuje na skutek wzrostu ciśnienia, które

powoduje gęstsze upakowanie molekuł. Kompresja sprawia, że cząsteczki zbliżają się do siebie, a zatem objętość, w której mogą się poruszać jest ograniczana. Oba procesy przyczyniają się do spowolnienia dynamiki molekularnej cieczy, które w okolicach temperatury topnienia ma zazwyczaj charakter Arrheniusowski<sup>1</sup>, tzn. logarytmiczna zależność wielkości dynamicznych od temperatury (lub ciśnienia) jest liniowa. Natomiast w okolicach przejścia szklanego, trend spowolnienia dynamiki cieczy gwałtownie wzrasta i odbiega od liniowości. W związku z czym drobne zmiany temperatury lub gęstości skutkują drastycznym spowolnieniem dynamiki. Mając na celu wytłumaczenie nagłego spowolnienia dynamiki cieczy zaproponowano różne koncepcje.

### **2.3. TERMODYNAMICZNE KONCEPCJE TŁUMACZĄCE SPOWOLNIENIE DYNAMIKI MOLEKULARNEJ CIECZY PRZECHŁODZONYCH**

Historycznie, aby wytłumaczyć spowolnienie dynamiki cieczy przechłodzonych zaproponowano dwa konkurencyjne podejścia opierające się na entropii<sup>2,3</sup> oraz objętości swobodnej<sup>4-8</sup>. Pierwsze wprowadzone zostało przez Adama i Gibbsa<sup>2</sup>, którzy powiązali czas relaksacji strukturalnej będący dynamiczną właściwością układu z entropią konfiguracyjną, która jest wielkością termodynamiczną. Entropię konfiguracyjną otrzymuje się poprzez odjęcie entropii wibracyjnej od entropii całego układu. Pokazano, że zamiast rozpatrywania zależności dynamiki od temperatury i objętości, czas relaksacji można wyrazić funkcją pojedynczej zmiennej, którą jest entropia konfiguracyjna.<sup>9</sup> Innymi słowy, entropowa zależność czasu relaksacji w różnych warunkach termodynamicznych odzwierciedla jedną krzywą. Dyskusje i testy wykazały jednak, że założenia tej koncepcji pomijają oddziaływania występujące w rzeczywistych cieczach.<sup>10</sup> Owa krytyka przyczyniła się do wprowadzenia modyfikacji, w rezultacie której wykorzystano analogicznie zdefiniowaną wielkość, entropię nadmiarową (różnicę całkowitej entropii układu i entropii gazu idealnego). Rosenfeld<sup>11</sup> pokazał, że entropia nadmiarowa determinuje własności cieczy takie jak lepkość, dyfuzyjność oraz przewodnictwo cieplne. Podobnie do entropii konfiguracyjnej, entropia nadmiarowa również pozwala na jednoznaczne wyrażenie wielkości dynamicznych jedną zmienną, co określa się mianem skalowania Rosenfelda bądź skalowania entropowego. Wytłumaczenie i rozwinięcie skalowania Rosenfelda zostało dostarczone przez bazującą na entropii nadmiarowej teorię izomorfów<sup>12</sup>, która została sformułowana niecałe dwadzieścia lat temu i jest wciąż intensywnie rozwijana.

Drugą koncepcją wyjaśniającą spowolnienie cieczy jest koncepcja objętości swobodnej, która zakłada, że w objętości układu można wyodrębnić przestrzeń, w której cząsteczki mogą poruszać się bez przeszkód. Przewiduje się, że objętość swobodna jest rozszerzalna termicznie i podatna na sprężanie, więc wraz ze spadkiem temperatury i

wzrostem ciśnienia powinna się zmniejszać. Objętość swobodna jest zdefiniowana jako różnica objętości całego układu oraz objętości wykluczonej, przestrzeni zajmowanej przez atomy cząsteczek:

$$V_{free} = V - V' \quad (1)$$

Przestrzeń zajmowana przez atomy jest niedostępna dla innych elementów układu, co przypisuje się odpychaniu Pauliego wynikającemu z nakładania się najbardziej zewnętrznych chmur elektronowych należących do sąsiadujących atomów. Jednakże, dokładne określenie objętości zajmowanej przez chmury elektronowe jest trudne. Z tego powodu w literaturze zaproponowano różnorodne definicje szacowania niedostępnej objętości jako objętości van der Waalsa<sup>13</sup>, objętości twardego rdzenia<sup>5-7</sup>, objętości wykluczonej<sup>14</sup> czy objętości molekularnej<sup>15</sup>. W rezultacie, uzyskiwane wartości obliczanej objętości swobodnej różnią się w zależności od przyjmowanej definicji objętości wykluczonej. Na problem różnych interpretacji objętości wykluczonej zwrócił uwagę Bondi, który już w 1953 roku postulował jednoznaczne rozróżnienie pomiędzy różnymi objętościami swobodnymi i w konsekwencji wprowadził terminologię odzwierciedlającą fizyczne znaczenie szacowanych wielkości.<sup>16</sup> Bondi zaproponował, że objętość wykluczoną można oszacować na podstawie promieni „van der Waalsa” uzyskanych metodami dyfrakcji rentgenowskiej lub używając przekrojów poprzecznych zderzeń kinetycznych w gazie.<sup>13</sup> Inne metody proponowane w literaturze opierają się na wykorzystaniu parametru międzycząsteczkowego potencjału Lennarda-Jonesa<sup>14</sup>, metodach Monte Carlo<sup>17</sup> oraz eksperymencie spektroskopii czasu życia anihilacji pozytonów.<sup>8,18,19</sup> W fundamentalnej pracy<sup>20</sup>, Doolittle zdefiniował objętość wykluczoną jako stałą, równą objętości przypadającej na cząsteczkę układu w fazie ciekłej ekstrapolowanej do temperatury 0 K i zaproponował następujące równanie opisujące zależność lepkości  $\eta$  cieczy:

$$\log(\eta) = \log(A) + B \frac{V'}{V_{free}}, \quad (2)$$

gdzie  $A, B$  to stałe materiałowe. Co ciekawe, opierając się na założeniach fizyki statystycznej, Cohen i Turnbull<sup>15</sup> wyprowadzili formułę opisującą współczynnik dyfuzji o identycznej postaci co równanie (2), dzięki czemu nadali fizycznej interpretacji jej parametrom. Następnie, wykorzystując równanie (2) Williams, Landel i Ferry dokładnie opisali czasy relaksacji strukturalnej w pobliżu przejścia szklistego dla kilku materiałów szkło-twórczych.<sup>21</sup> Ostatnimi czasy, Lipson i White wprowadzili teoretyczne podejście do wyznaczenia objętości swobodnej opierające się na równaniu stanu, którego jednym z parametrów jest objętość wykluczona.<sup>6,22</sup> Na podstawie objętości swobodnych<sup>5</sup> uzyskanych z danych wolumetrycznych wykazali, że równanie Doolittle'a nie opisuje poprawnie czasu relaksacji strukturalnej nawet w warunkach ciśnienia



normalnego.<sup>6</sup> W konsekwencji, przedstawili model kooperatywnej objętości swobodnej i zaproponowali wyrażenie opisujące czas relaksacji strukturalnej  $\tau$  jako funkcję stosunku objętości wykluczonej do swobodnej i temperatury:

$$\log(\tau) = \log(\tau_{ref}) + \log(e) \left( \frac{V'}{V_{free}} \right) \left( \frac{T^*}{T} \right)^b, \quad (3)$$

gdzie  $\tau_{ref}, T^*, b$  to trzy parametry zależne od układu. Warto zauważyć, że równanie (3) zakłada, że czasy relaksacji strukturalnej w różnych warunkach termodynamicznych można przedstawić jako jedną krzywą wykorzystując zmienną  $\left( \frac{V'}{V_{free}} \right) \left( \frac{T^*}{T} \right)^b$ .

## 2.4. SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE

Alternatywną koncepcją mającą na celu sformułowanie opisu dynamiki cieczy, jest koncepcja skalowania gęstościowego.<sup>23,24</sup> Zgodnie z nią wielkość dynamiczną, np. czas relaksacji lub dyfuzyjność, zmierzona w różnych warunkach termodynamicznych można wyrazić za pomocą funkcji pojedynczej zmiennej,  $TV^\gamma$ , iloczynu temperatury i objętości podniesionej do potęgi  $\gamma$ , który jest wykładnikiem skalowania. Badania eksperymentalne<sup>25</sup> przeprowadzone dla ponad 100 rzeczywistych cieczy szklotwórczych wykazały, że wartość wykładnika skalowania jest zależna od substancji, co unaocniło, że  $\gamma$  jest parametrem materiałowym. Praktycznym zastosowaniem wykładnika skalowania jest możliwość wnioskowania w oparciu o jego wartość o względnym wpływie temperatury i objętości na dynamikę molekularną.<sup>25,26</sup> Fizyczna interpretacja wykładnika skalowania została zasugerowana na podstawie badań teoretycznych<sup>27,28</sup> oraz wyników symulacji komputerowych.<sup>29,30</sup> Dla mono-atomowego układu, którego oddziaływania opisano za pomocą potencjału o postaci odwrotnego prawa potęgowego<sup>27</sup>  $u_{IPL}(r) = Cr^{-m} + A$  ( $C$  – parametry potencjału,  $A$  – stała,  $r$  – odległość), wykładnik skalowania jest bezpośrednio powiązany z potencjałem w następujący sposób:  $\gamma = m/3$ . Przez analogię dokonano wyjaśnienia wartości wykładnika skalującego układ mono-atomowego o oddziaływaniach opisanych potencjałem Lennarda-Jonesa<sup>31</sup> ( $LJ$ ). Na krótkich dystansach, gdzie potencjał jest czysto odpychający, aż do charakterystycznej odległości, dla której ma on minimum, potencjał Lennarda-Jonesa został dopasowany za pomocą pojedynczego efektywnego  $u_{IPL,eff}(r)$ . Dopasowanie uwzględnia, że przyciągający człon potencjału modyfikuje krzywiznę członu odpychającego. W konsekwencji efektywny potencjał  $u_{IPL,eff}(r)$  opisuje odpychanie z wykładnikiem  $m_{eff} \approx 18$ , co wyjaśnia  $\gamma_{LJ} \approx 6$  raportowaną w literaturze jako wartość wykładnika skalującego dynamikę układu.<sup>32</sup> Warto w tym miejscu jednak wspomnieć o ograniczeniach tego podejścia. Po pierwsze, uwzględniana jest tylko ta

część  $LJ$ , która odpowiada potencjałowi czysto-odpychającemu, co implikuje mylny wniosek, że wyłącznie siły odpychające decydują o dynamice. Jeżeli rzeczywiście dynamiką rządzą jedynie siły odpychające, to zarówno rozpatrywany układ  $LJ$ , jak i odpowiadający mu układ  $LJ$  z potencjałem obcięty w jego minimum (tj. Weeks-Chandler-Andersen,  $WCA$ ) powinny mieć tę samą wartość wykładnika skalowania. Wykazano jednak, że zarówno temperaturowe zależności czasów relaksacji, jak i wykładniki skalowania układów różnią się od siebie, co podkreśla znaczenie roli przyciągania, której nie można pomijać.<sup>33–35</sup> Drugim istotnym wątkiem jest to, że metoda potencjału efektywnego nie jest stosowalna dla układów o anizotropii strukturalnej, która jest nieodłączną cechą rzeczywistych molekuł. Powodem, dla którego metoda sprawdziła się w przypadku układu mono-atomowego jest specyficzny rozkład potencjału scharakteryzowany symetrią sferyczną. Rozważając jednak układy rzeczywiste należy wziąć pod uwagę, że cząsteczki zwykle składają się z wielu atomów połączonych w różne struktury. Dodatkowo, choć niekoniecznie, atomy te mogą być różnego typu. Z tych powodów potencjał wokół rzeczywistych molekuł jest niejednorodnie rozdystrybuowany w różnych kierunkach. Dlatego prawidłowe przedstawienie nawet najprostszego układu anizotropowego (tj. dwuatomowego) za pomocą cząstki punktowej jest dużym wyzwaniem. Zadanie wymaga określenia punktu odniesienia, w którym potencjał powinien mieć swoje źródło i uwzględnienia, że wartość, jaką przyjmuje, zależy nie tylko od odległości, ale także od orientacji względem określonych kierunków. Ważne jest również, że rozważając oddziaływanie dwóch cząsteczek, każdy atom pierwszej cząsteczki oddziałuje na każdy atom drugiej zgodnie z zadanym potencjałem, dzięki czemu wywiera siły w określonych kierunkach. Zatem siły wynikające z oddziaływania pierwszej cząsteczki na poszczególne atomy drugiej zależą od wzajemnego ułożenia obu cząsteczek. Dlatego efektywny potencjał musi poprawnie odzwierciedlać siły wypadkowe między cząsteczkami.

Obiecującym i systematycznie rozwijanym podejściem, które wydaje się przewyższać powyższe problemy, jest wspomniana wcześniej teoria izomorfów, która zamiast rozpatrywać mikroskopowe własności cząsteczek, wykorzystuje wielkości opisujące makroskopowy układ.<sup>32,36–39</sup> Zgodnie z nią występowanie skalowania wynika z silnej korelacji pomiędzy, energią potencjalną  $U$  oraz wirialem  $W$  (konfiguracyjnym wkładem do ciśnienia). W przypadku mono-atomowego układu  $IPL$ , jego forma implikuje, że korelacja  $W - U$  jest idealnie liniowa, a jej współczynnik nachylenia jest równy dokładnie  $m/3$ . Biorąc pod uwagę bardziej złożone potencjały, których krzywizna ze względu na obecność członu przyciągającego zmienia się wraz z odległością, np. potencjał  $LJ$ , korelacja jest osłabiona. Teoria zakłada

jednak, że wystarczy, aby współczynnik korelacji był większy lub równy 0.9, a wtedy dla tak silnie skorelowanych układów wykładnik skalowania można wyznaczyć jako nachylenie zależności  $W - U$ . W ten sposób udało się uzyskać wykładnik skalowania m.in. dla mono-atomowego  $LJ$ , binarnej mieszaniny Koba-Andersena, oraz dla kilku układów molekuł ze sztywnymi wiązaniami.<sup>40-42</sup> Na przykładzie sztywnych molekuł przypominających hantle można stwierdzić, że nachylenie korelacji pozwala na wyznaczenie wykładnika skalującego dla układów anizotropowych. Z drugiej strony, temu stwierdzeniu zaprzeczają wyniki uzyskane dla mono-atomowego układu cząsteczek elipsoidalnych Gay-Berne'a.<sup>43</sup> Podobnie badanie układów quasi-rzeczywistych<sup>44</sup> (stosunkowo prostych cząsteczek anizotropowych o atomach tego samego typu i elastycznych wiązaniach) wykazało, że zależności całkowitego wiriału i energii potencjalnej są nieskorelowane, a zatem nie można jej przybliżyć funkcją liniową i wyznaczyć z niej wykładnika skalującego. Pokazano, że za brak korelacji odpowiadają wkłady do wiriału i energii potencjalnej pochodzące od oddziaływań wewnątrz-cząsteczkowych.

Dlatego skupiono się na wyodrębnionych wkładach do energii potencjalnej i wiriału pochodzących od oddziaływań międzycząsteczkowych  $W_{LJ}$  i  $U_{LJ}$ , które są w wysokim stopniu skorelowane. Niemniej jednak, nachylenie zależności  $W_{LJ}-U_{LJ}$  nie było tożsame z wartością wykładnika skalującego. Podejrzewano, że odpowiedzialna jest za to zmieniająca się wraz z odległością krzywizna potencjału międzycząsteczkowego (wykładnik efektywnego potencjału  $u_{IPL,eff}(r)$ , którym można dopasować potencjał  $LJ$  w wąskich zakresach na danych odległościach). Stąd, aby wyeliminować ten czynnik, skupiono się na analogicznym układzie, różniącym się od referencyjnego tylko tym, że wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe opisane były wyłącznie odpychającym potencjałem  $u_{IPL}(r)$ . Tym razem, wielkości dynamiczne układu udało się przeskalować z wykładnikiem równym wartości współczynnika nachylenia korelacji międzycząsteczkowego wiriału i energii potencjalnej. Dodatkowo, w tej samej pracy zbadano układ o innej strukturze, ale o analogicznie zdefiniowanych oddziaływaniach. Co zaskakujące, stwierdzono, że w przypadku obu układów, wykładnik skalujący dynamikę przyjmuje tę samą wartość. Postawiono zatem hipotezę sugerującą, że w przypadku cząsteczek  $IPL$  o jednym typie oddziaływań międzycząsteczkowych wartość wykładnika skalującego może nie być zależna od struktury cząsteczki. W rezultacie, uzyskane wyniki poparły ogólnie przyjęte stwierdzenie, że w oparciu o wykładnik skalujący można wnioskować na temat charakterystyki oddziaływań między-molekularnych.

Moja praca badawcza ma na celu odpowiedzieć czy podejścia dotyczące spowolnienia dynamiki cieczy oparte na objętości swobodnej oraz skalowaniu gęstościowym są ze sobą połączone. W jej ramach,

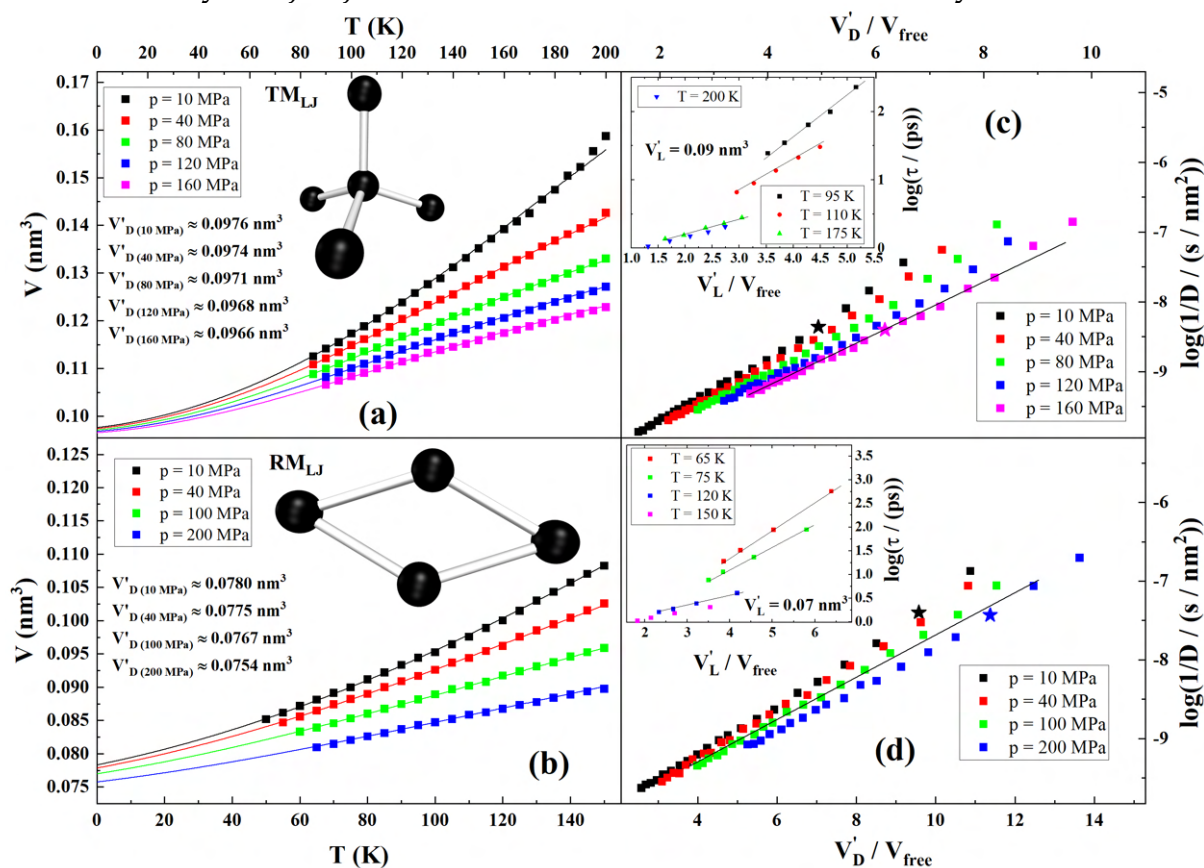
wyzaczyłem objętość wykluczoną z symulacji i stwierdziłem, czy istnieje relacja łącząca ją z potencjałem oddziaływań, a zatem z wykładnikiem skalowania. W dalszej części podjąłem tematykę pochodzenia wykładnika skalującego i wpływu architektury cząsteczki na jego wartość. Sprawdziłem, czy opierając się wyłącznie na potencjale oddziaływań międzycząsteczkowych można sformułować definicję wykładnika skalowania układów molekularnych. A zatem, zweryfikowałem czy wartość wykładnika skalowania gęstościowego jest dostateczną informacją pozwalającą na wnioskowanie na temat charakterystyki oddziaływań między-molekularnych.

# 3. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

## 3.1. OBJĘTOŚĆ SWOBODNA

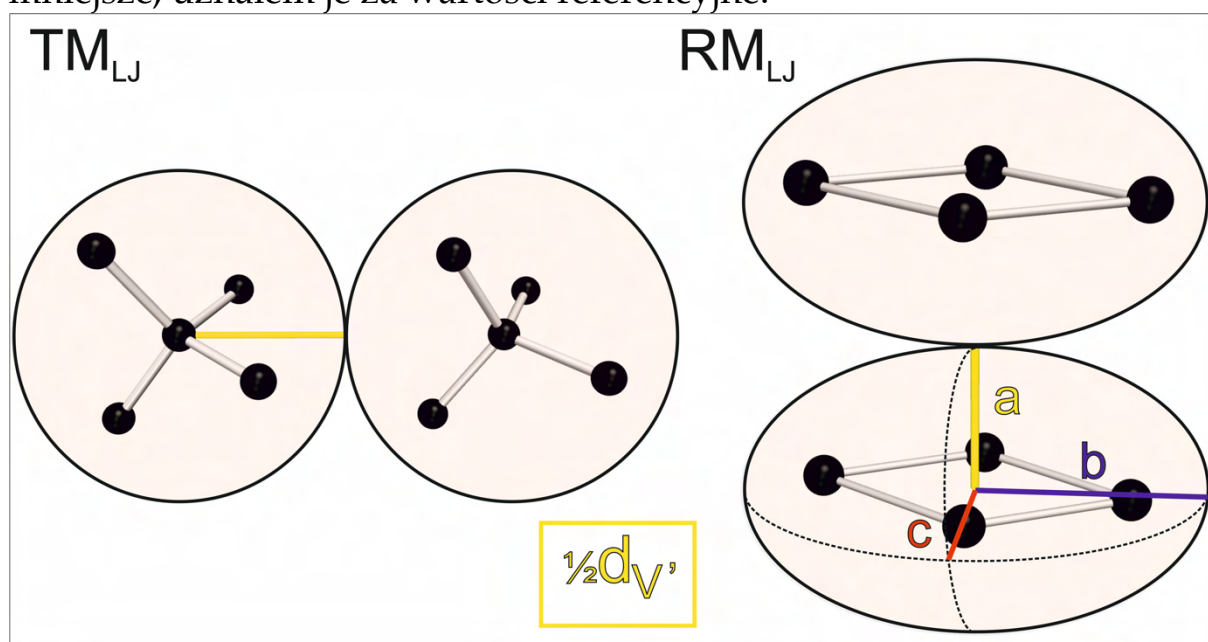
We wstępie wykazano, że różne podejścia dotyczące objętości swobodnej łączy wspólne założenie, że objętość wykluczona to najbliższe otoczenie molekuly, które nigdy nie jest eksplorowane przez pozostałe cząsteczki układu. Metodą, mogącą sprawdzić, czy oszacowana danym podejściem objętość wykluczona jest rzeczywiście nieosiągalna, są symulacje dynamiki molekularnej. Wynika to z bezpośredniej dostępności położenia wszystkich atomów (w trakcie całego przebiegu symulacji), pozwalających na zmierzenie osiaganych dystansów międzycząsteczkowych, które następnie można porównać z rozmiarami objętości wykluczonej.

W pracy A1 badam dwa modelowe układy quasi-rzeczywiste: romboidalny  $RM_{LJ}$  i tetraedryczny  $TM_{LJ}$ . Motywacją dla wybranych układów jest ich stosunkowo prosta, ale anizotropowa budowa, tj. cząsteczki mają różne struktury oraz składają się z jednego typu atomów. Ich schematy znajdują się we wstawkach części (a) i (b) wykresu 1.



WYKRES 1. W panelach (a) i (b) przedstawiono schematy struktur badanych układów  $TM_{LJ}$  i  $RM_{LJ}$ . Punkty reprezentują temperaturowe zależności objętości przypadającej na cząsteczkę układu uzyskane podczas chłodzenia w różnych warunkach izobarycznych. Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie równaniem stanu Taita, którego ekstrapolacja do 0 K określa objętość wykluczoną Doolittle'a,  $V_D^*$ . W panelach (c) i (d) współczynnik dyfuzji jest wyrażony jako funkcja stosunku objętości wykluczonej  $V_D^*$  i swobodnej. Proste czarne linie wskazują obszar liniowy. Punkty oznaczone symbolami gwiazdek wykorzystywane są w końcowej fazie pracy. Wstawki pokazują zależności czasów relaksacji od stosunku objętości wykluczonej Lipson  $V_L^*$  do objętości swobodnej. Wartości  $V_L^*$  wyznaczono jako wartości, dla których przedstawione zależności odpowiadające poszczególnym temperaturom charakteryzuje liniowość.

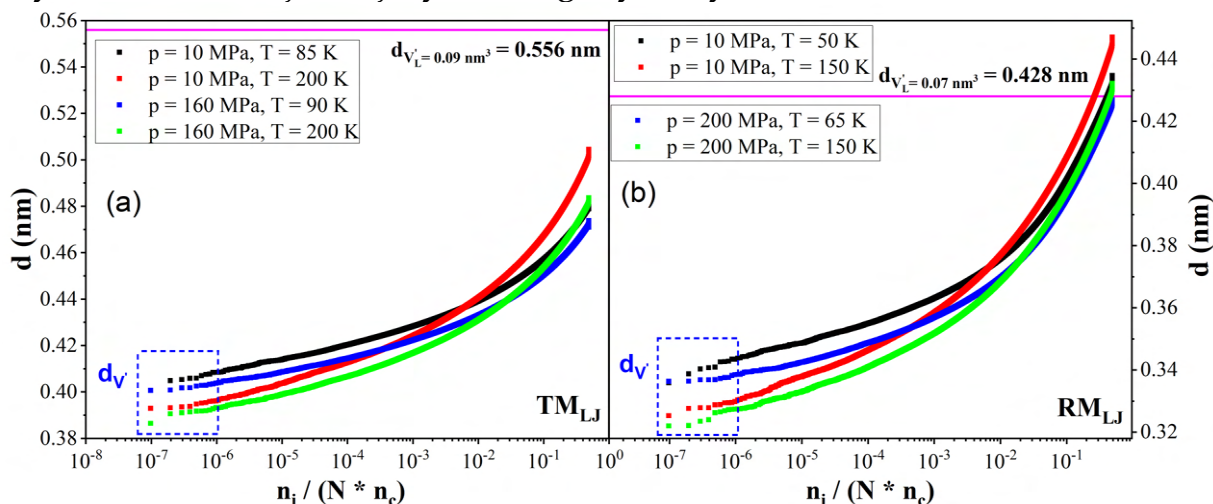
Układy w stanie ciekłym, w analogii do procedury eksperymentalnej zostały izobarycznie schłodzone, w ciśnieniach 10, 40, 100, 200 MPa (dla  $RM_{LJ}$ ) i 10, 40, 80, 120, 160 MPa (dla  $TM_{LJ}$ ) systematycznie obniżając temperaturę co 5 K. Uzyskana objętość układu przypadająca na cząsteczkę układu przedstawiona jest na wykresie 1 w sekcjach (a) i (b). Podążając za pomysłem Doolittle'a, izobaryczne zależności objętości układu od temperatury dopasowałem równaniem stanu, którego ekstrapolacja do temperatury 0 K wyznaczyła dla każdej izobary objętość wykluczoną  $V_D'$ . Korzystając ze średnio-zasięgowej funkcji niekoherentnego rozpraszania (intermediate incoherent scattering function, IISF) oraz przemieszczenia średniokwadratowego, we wszystkich punktach termodynamicznych wyznaczyłem czasy relaksacji i współczynniki dyfuzji. Po wstawieniu  $V_D'$  do równania (1), zweryfikowałem, że zgodnie z równaniem Doolittle'a, logarytmiczna zależność współczynnika dyfuzji od stosunku objętości wykluczonej do swobodnej jest liniowa tylko w określonym obszarze, patrz wykres 1 sekcje (c) i (d). Poza nim trend jest odmienny, nie-arrheniusowski. Z kolei, zgodnie z modelem Lipson, równanie (3), izotermiczne zależności czasu relaksacji od stosunku objętości wykluczonej do swobodnej powinny wykazywać charakterystyczne zachowanie liniowe z nachyleniami zależnymi od temperatury. W związku z tym objętość wykluczoną Lipson  $V_L'$  oszacowałem poprzez odpowiedni dobór jej wartości prowadzący do oczekiwanej liniowości (wstawki do sekcji (c), (d) wykresu 1). Porównanie otrzymanych objętości wykluczonych Doolittle'a i Lipson pokazuje, że wartości niewiele się różnią. Ze względu na to, że  $V_L'$  są nieznacznie mniejsze, uznałem je za wartości referencyjne.



WYKRES 2. Schemat sposobu wyznaczania objętości wykluczonej (zaznaczonej kolorem jasnoczerwonym) szacowanej jako objętość kuli i elipsoidy odpowiednio dla  $TM_{LJ}$  i  $RM_{LJ}$ . Żółtą linią oznaczona została połowa odpowiadającego objętości wykluczonej dystansu  $d_V'$  za który przyjęta jest odległość największego zbliżenia. Dla  $TM_{LJ}$  dystans  $d_V'$  jest promieniem kuli, a dla  $RM_{LJ}$  jest to długość najkrótszej półosi elipsoidy  $a$ .

W dalszej części moich badań zaproponowałem alternatywną metodę wyznaczenia objętości wykluczonej bezpośrednio z dystansów osiągniętych przez molekuly w trakcie ich największych zbliżeń (wykres 2). Dla każdego punktu termodynamicznego, obliczyłem odległości na jakie zbliżają się do siebie cząsteczki w trakcie trwania symulacji dynamiki molekularnej. Ze względu na to, że najkrótsze z nich są wartościami granicznymi, których cząsteczki nie przekraczają, wykorzystałem je do oszacowania objętości wykluczonej. W przypadku układu tetraedrycznego, kształt objętości wykluczonej przybliżyłem sferą otaczającą środek geometryczny cząsteczki. Podczas ewolucji układu dochodzi do największego zbliżenia dwóch cząstek  $TM_{LJ}$  w trakcie, którego osiągnięty przez nie dystans  $d_{V'}$  odpowiada średnicy sfery przybliżającej objętość wykluczoną. Mając wartość  $d_{V'}$  wyznaczenie objętości wykluczonej  $V'$  układu  $TM_{LJ}$  ogranicza się do obliczenia objętości kuli. Dla układu  $RM_{LJ}$ , ze względu na podłużny kształt cząsteczki romboidalnej, objętość wykluczoną molekuly przybliżyłem elipsoidą. Dystans największego zbliżenia  $d_{V'}$  dwóch cząsteczek romboidalnych odpowiada długości najkrótszej osi  $a$  elipsoidy, a długości pozostałych dwóch  $b, c$  wyznaczyłem w oparciu o rozmiary cząsteczek  $RM_{LJ}$  oraz parametr  $\sigma$  potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. Dla obu układów by uwzględnić statystykę, za wartość  $d_{V'}$  uznałem średnią z 10 najmniejszych dystansów (w niebieskiej ramce na wykresie 3).

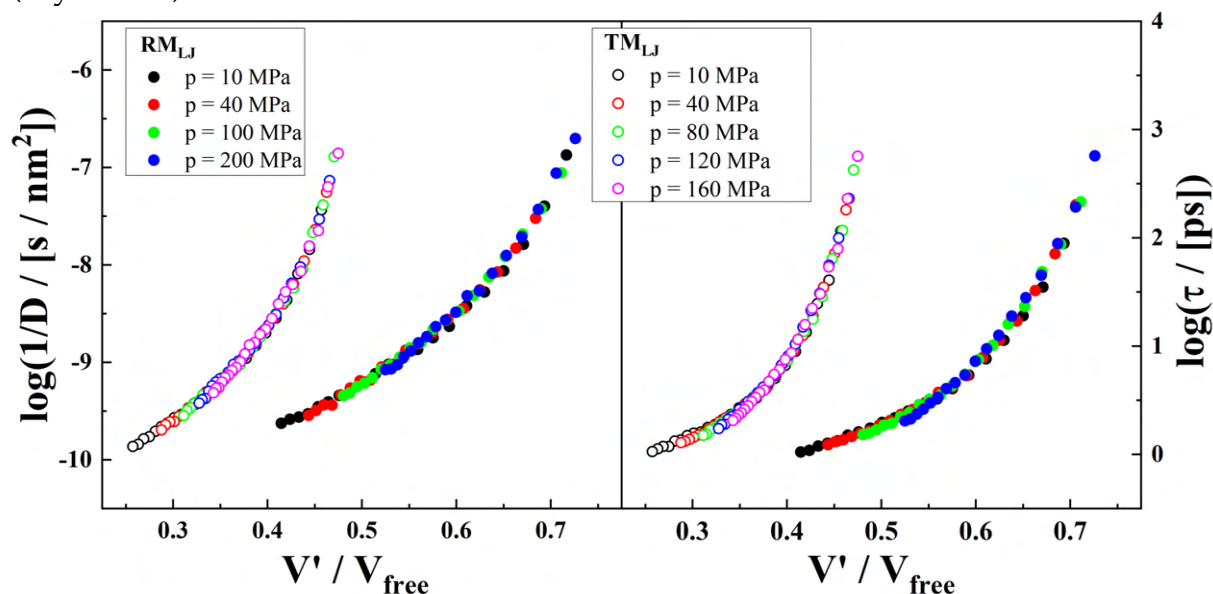
Oszacowane w ten sposób objętości wykluczone są znacznie mniejsze niż wielkości przewidywane za pomocą metod zaproponowanych przez Doolittle'a i Lipson. Przykładowo, w przypadku układu tetraedrycznego  $V'_L = 0.09 \text{ nm}^3$ , a objętość wykluczona wyznaczona z najmniejszych osiągniętych dystansów  $V' = 0.04 \text{ nm}^3$ .



WYKRES 3. Dystanse międzycząsteczkowe wyznaczone pomiędzy środkami mas molekuł przedstawione w porządku rosnącym po lewej stronie dla układu tetraedrycznego, a po prawej dla układu romboidalnego. Linia koloru magenta odpowiada charakterystycznemu dystansowi wynikającemu z objętości wykluczonej Lipson. Dystanse  $d_{V'}$  w niebieskiej ramce wykorzystane zostały do oszacowania objętości wykluczonej.

Wykres 3 przedstawia dystanse międzycząsteczkowe wyznaczone pomiędzy środkami mas cząsteczek, które zostały posortowane w porządku rosnącym ( $n_i$  to indeks w porządku, a  $n_c$  to liczba konfiguracji). Porównanie charakterystycznego dystansu  $d_{V'_L}$  odpowiadającego objętości wykluczonej Lipson (linia koloru magenta) z dystansami osiąganymi w symulacji uwidacznia, że cząsteczki zbliżają się na odległości mniejsze niż  $d_{V'_L}$  co najmniej około milion razy w trakcie każdej symulacji. Pokazuje to, że wielkości wyznaczone metodami Doolittle'a i Lipson nie są objętościami rzeczywiście niedostępnymi.

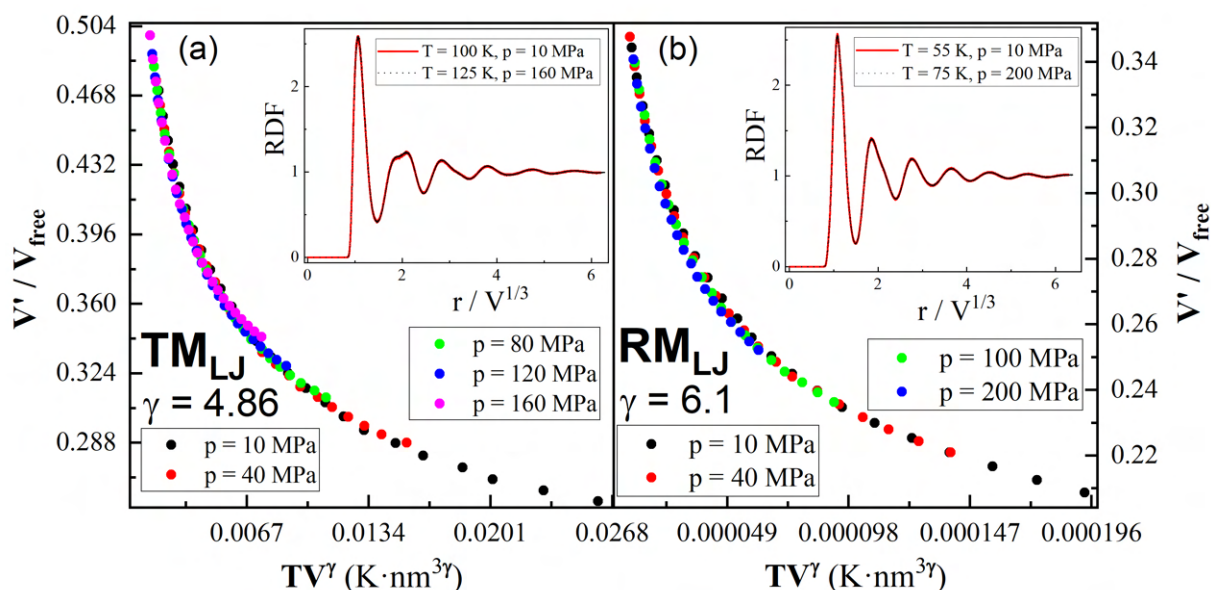
Biorąc pod uwagę, że odległość, na którą cząsteczki mogą się zbliżyć, maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz ciśnienia, wyznaczona na jej podstawie objętość wykluczona jest wielkością zależną od stanu. Co ciekawe, stosunek obliczonej przez mnie objętości wykluczonej do swobodnej pozwolił jednoznacznie wyrazić czasy relaksacji oraz dyfuzyjności, w związku z czym reprezentują je pojedyncze krzywe (wykres 4).



WYKRES 4. Skalowanie współczynników dyfuzji i czasów relaksacji przy użyciu stosunku objętości wykluczonych i swobodnych. Dane oznaczone pustymi i pełnymi kółkami odpowiadają  $TM_{LJ}$  i  $RM_{LJ}$ , a ich kolor wskazuje na różne zależności izobaryczne.

Innymi słowy, wielkości dynamiczne układu zostały zeskalowane wykorzystując zmienną  $\frac{V'}{V_{free}}$ . Wyjaśnienia uzyskanego skalowania wielkości dynamicznych przy pomocy objętości wykluczonej dostarcza teoria izomorfów, według której w diagramie fazowym znajdują się krzywe charakteryzowane równoczesną niezmienniczością dynamiki, struktury i niektórych wielkości termodynamicznych. Bezpośrednia relacja wyznaczonej przez mnie objętości wykluczonej ze strukturą układu wskazuje na to, że  $\frac{V'}{V_{free}}$  jest nowym niezmiennikiem izomorficznym do tej pory niepokazanym.





WYKRES 5. Stosunek objętości wykluczonej do swobodnej w funkcji zmiennej skalowania gęstościowego odpowiednio dla  $TM_{LJ}$  i  $RM_{LJ}$  w sekcjach (a) i (b). We wstawkach pokazano skalowanie zredukowanych funkcji rozkładu radialnego wyznaczonej dla środków mas cząstek. RDF obliczono w punktach (na wykresie 1 oznaczonych symbolami gwiazdki), dla których współczynnik dyfuzji, przyjmuje w przybliżeniu tę samą wartość.

W punktach termodynamicznych o tej samej dynamice, układ charakteryzuje taka sama struktura, co uwidacznia przekrywanie się zredukowanych funkcji rozkładu radialnego (radial distribution function,  $g(r)$ , RDF) wyznaczonego dla środków mas molekuł. Dlatego, że funkcja rozkładu radialnego odzwierciedla liczbę cząstek oddalonych o zadaną odległość od punktu odniesienia uwzględnia ona również zliczenia odpowiadające największym zbliżeniom molekularnym, których dystanse wykorzystane zostały do oszacowania objętości wykluczonej. W związku z czym, w punktach o takiej samej dynamice, stosunek objętości wykluczonej do swobodnej przyjmuje tę samą wartość co tłumaczy skalowanie, które się w jego oparciu uzyskuje.

W podobny sposób wielkości dynamiczne można wyrazić zgodnie z konceptem skalowania gęstościowego. Co istotne, skalowanie wykorzystujące stosunek objętości wykluczonej i swobodnej oraz skalowanie gęstościowe są uzyskane niezależnie od siebie. Dlatego w oparciu o wzajemną jednoznaczność wykazywaną przez współzależność  $\frac{V'}{V_{free}}$  i zmiennej skalowania gęstościowego  $TV^\gamma$ , można wnioskować o istnieniu relacji wykładnika skalowania gęstościowego ze stosunkiem objętości wykluczonej do swobodnej.

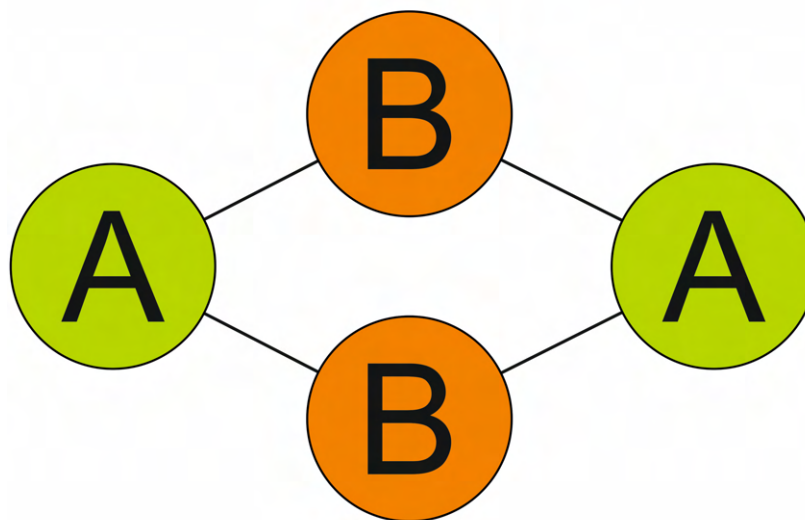
Ponadto, jak wcześniej wspomniano, teoria izomorfów została sformułowana bazując na termodynamicznej wielkości, entropii nadmiarowej, która pozwala w analogiczny sposób skalować dynamikę. W konsekwencji, wyniki pracy A1 wskazują, że dwa podejścia do wyjaśnienia spowolnienia dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych powszechnie uznawane za odrębne (oparte na entropii i objętości swobodnej) mogą być ze sobą powiązane.

### 3.2. SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE

Wyniki pracy A1 sugerują, że stosunek objętości wykluczonej do swobodnej zawiera informację dotyczącą wykładnika skalowania. Należy wspomnieć, że w standardowych eksperymentach, wyznaczenie  $\frac{v'}{v_{free}}$  w oparciu o dystanse międzycząsteczkowe nie jest możliwe. Niemniej jednak nic nie stoi na przeszkodzie, aby korzystając z danych eksperymentalnych rzeczywistych układów wyznaczyć wartość wykładnika skalującego  $\gamma$ , która powinna uwzględniać charakterystyczne cechy mikroskopowe cząsteczek. Kluczowe jest to, aby określić w jaki sposób wykładnik skalujący jest powiązany z architekturą molekularną, a zatem jak różne atomy składające się na cząsteczki wpływają na jego wartość.

Celem artykułu A2 jest określenie wpływu składu chemicznego cząsteczki na wykładnik skalujący dynamikę. Badanie dotyczy trzech układów romboidalnych o oddziaływaniach między-molekularnych opisanych różnymi potencjałami  $u_{IPL}$ . Układy mają dokładnie taką samą strukturę, ale inne składy cząsteczkowe tj. posiadają atomy różnych typów.

Pierwszy z analizowanych układów  $RM_{IPL,12-18-15}$  posiada dwa typy atomów  $A$  i  $B$ , w związku z czym, w układzie występują trzy różne oddziaływania międzycząsteczkowe o formie potencjału  $u_{IPL}$ , opisane potęgami  $m_{AA} = 12$ ,  $m_{BB} = 18$  oraz  $m_{AB} = 15$ . Schemat struktury molekularnej  $RM_{IPL,12-18-15}$  przedstawiony jest na wykresie 6.



WYKRES 6. Schemat struktury molekularnej  $RM_{IPL,12-18-15}$ .

Układ składający się z 2048 molekuł w stanie ciekłym został schłodzony w warunkach izobarycznych 50, 80, 160, 300, 500, 1000 MPa z obniżaniem temperatury co 5 K. Symulacja NPT pojedynczego punktu termodynamicznego trwała milion kroków czasowych, gdzie krok

czasowy był równy  $0,001 ps$ . Pierwsza połowa przebiegu symulacji poświęcona była równoważeniu, natomiast na podstawie danych zebranych w drugiej połowie oszacowana została średnia objętość układu. Następnie, w stałej objętości przeprowadzone zostały symulacje  $NVT$ , które trwały wystarczająco długo, aby zaobserwować całą relaksację średnio-zasięgowej funkcji niekoherentnego rozpraszania obliczonej dla środka mas cząsteczek.

Podążając za teorią izomorfów wykładnik skalowania gęstościowego  $\gamma$  można wyznaczyć z fluktuacji wiriału  $W$  oraz energii potencjalnej  $U$  tj. zależności  $\Delta W = \gamma \Delta U$ , gdzie  $\Delta$  oznacza różnicę wartości chwilowej i średniej. Jednakże dla  $RM_{IPL,12-18-15}$ , ze względu na oddziaływania wewnątrz-molekularne zależność  $W - U$  jest nieskorelowana. Dlatego wyodrębniłem człony wiriału i energii potencjalnej  $W_{IPL}$ ,  $U_{IPL}$  odpowiadające oddziaływaniom między-molekularnym:

$$W_{IPL}^{XY} = -\frac{1}{3} \sum_m \sum_{n>m} \sum_X \sum_Y \left( r_{mX,nY} \frac{du_{IPL}(r_{mX,nY})}{dr_{mX,nY}} \right)$$

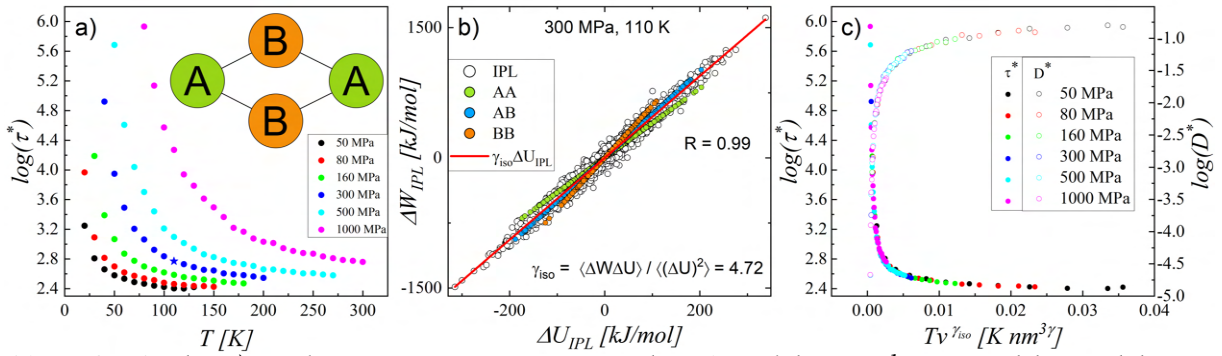
$$U_{IPL}^{XY} = \sum_m \sum_{n>m} \sum_X \sum_Y \left( u_{IPL}(r_{mX,nY}) \right)$$

gdzie sumowane są wkłady oddziaływań pomiędzy atomami  $X$  należącymi do molekuł  $m$  oraz atomami  $Y$  należącymi do molekuł  $n$ . Międzycząsteczkowy wiriał i energię potencjalną wyznaczyłem dla punktu termodynamicznego w którym  $p = 300 MPa$  i  $T = 110 K$ . Uzyskane wielkości przedstawione są na wykresie 7 w sekcji b), gdzie pojedynczy punkt odpowiada wartości wyznaczonej dla jednej konfiguracji. Zależność  $W_{IPL} - U_{IPL}$  wykazała wysoką korelację, a jej nachylenie  $\gamma_{iso}$  pozwoliło przeskalować zredukowane czasy relaksacji oraz dyfuzyjności układów (sekcja c) wykres 7). Redukcja jednostek została dokonana zgodnie z teorią izomorfów tak, że:

$$\tau^* = \frac{\tau}{V^{1/3} \sqrt{m_{mol}/(k_B T)}}$$

$$D^* = D \sqrt{\frac{m_{mol}}{k_B T}} V^{-1/3}$$

gdzie  $k_B$  to stała Boltzmann'a, a  $m_{mol}$  to masa cząsteczki. Należy wspomnieć, że różnice pomiędzy nachyleniami  $\gamma_{iso}$  zależności  $W_{IPL} - U_{IPL}$  w różnych punktach termodynamicznych są niewielkie. W konsekwencji, wartość  $\gamma_{iso}$  z dowolnego punktu ciśnienia i temperatury skaluje dynamikę.



WYKRES 7. W sekcji a) przedstawiona jest temperaturowa zależność zredukowanych czasów relaksacji. Fluktuacje międzycząsteczkowego wiriału oraz energii potencjalnej wyznaczone w punkcie termodynamicznym o temperaturze 110 K i ciśnieniu 300 MPa, sekcja b). W sekcji c) znajduje się skalowanie zredukowanych czasów relaksacji i współczynników dyfuzji w wykorzystaniu zmiennej skalowania gęstościowego o wykładniku równym  $\gamma_{iso}$  tj. nachyleniu zależności przedstawionej w sekcji b).

Wykorzystując zaobserwowaną liniowość  $W_{IPL} - U_{IPL}$  wyprowadziłem dokładną definicję wykładnika skalującego układów IPL:

$$\gamma = \frac{\sum_{XY} \gamma_{XY} \langle U_{IPL}^{XY} \rangle}{\sum_{XY} \langle U_{IPL}^{XY} \rangle} \quad (4)$$

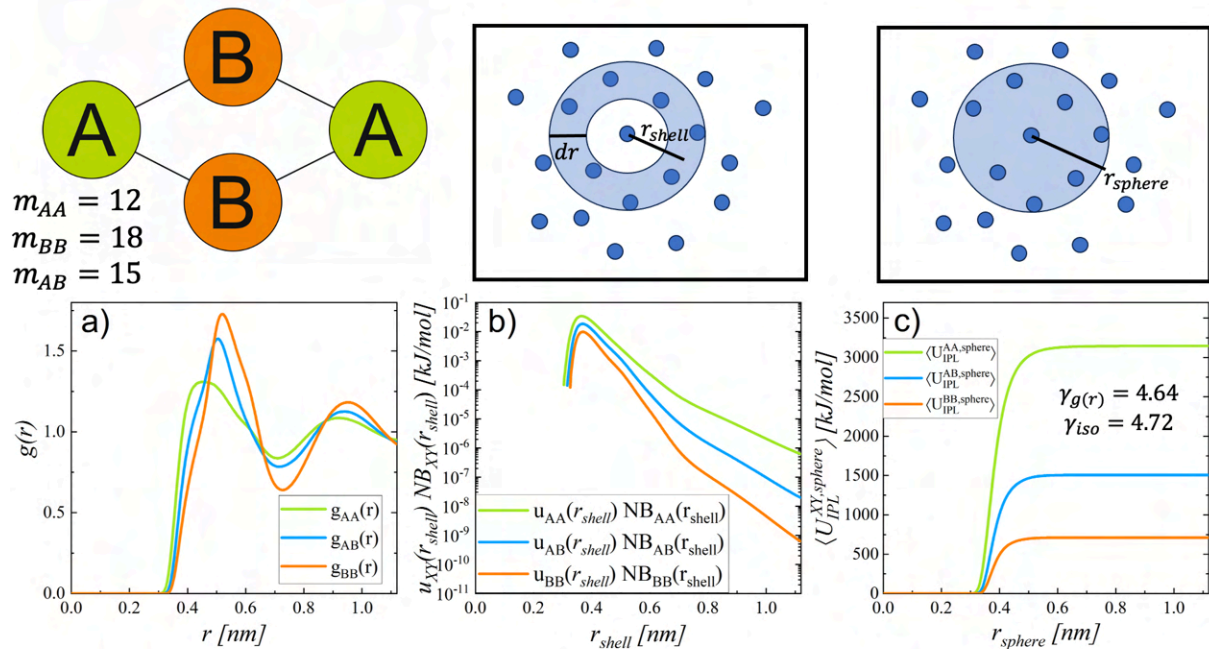
Zgodnie z zaproponowaną formułą wykładnik skalujący jest średnią ważoną wykładników  $\gamma_{XY}$  opisujących oddziaływania międzycząsteczkowe konkretnych typów atomów  $X$  i  $Y$ , gdzie wagami są odpowiadające tym oddziaływaniom średnie energie potencjalne  $\langle U_{IPL}^{XY} \rangle$ .

Forma wyrażenia (4) implikuje, że kluczową wielkością do wyznaczenia wykładnika skalującego jest energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych. Co istotne, międzycząsteczkową energię potencjalną można wyznaczyć w oparciu o strukturę układu wykorzystując np. funkcją rozkładu radialnego  $g(r)$ .

$$\langle U_{IPL}^{XY, sphere} \rangle(r_{sphere}) = \frac{N}{2} N_{at, XY} \rho_Y \int_0^{r_{sphere}} 4\pi r^2 g_{XY}(r) u_{XY}(r) dr$$

$N$  to liczba cząsteczek,  $N_{at}$  to łączna liczba atomów typów  $X$  i  $Y$ ,  $\rho$  to gęstość atomowa, a  $r_{sphere}$  to promień sfery, wewnątrz której znajdują się uwzględniane cząsteczki. Wyznaczone funkcje  $g_{XY}(r)$  odzwierciedlające liczbę atomów  $Y$  przy wzięciu położenia atomów  $X$  za punkt odniesienia przedstawione są na wykresie 8.a). Zależność struktury, a zatem funkcji  $g(r)$  od warunków termodynamicznych od razu tłumaczy raportowane w literaturze zmiany wartości wykładnika skalowania podczas zmian temperatury i gęstości. Dodatkowo, za największy wkład do międzymolekularnej energii potencjalnej odpowiadają oddziaływania cząsteczek znajdujących się najbliżej siebie. Przedstawia to zależność z wykresu 8.b), która ilustruje wkład do energii potencjalnej pochodzący od molekuł

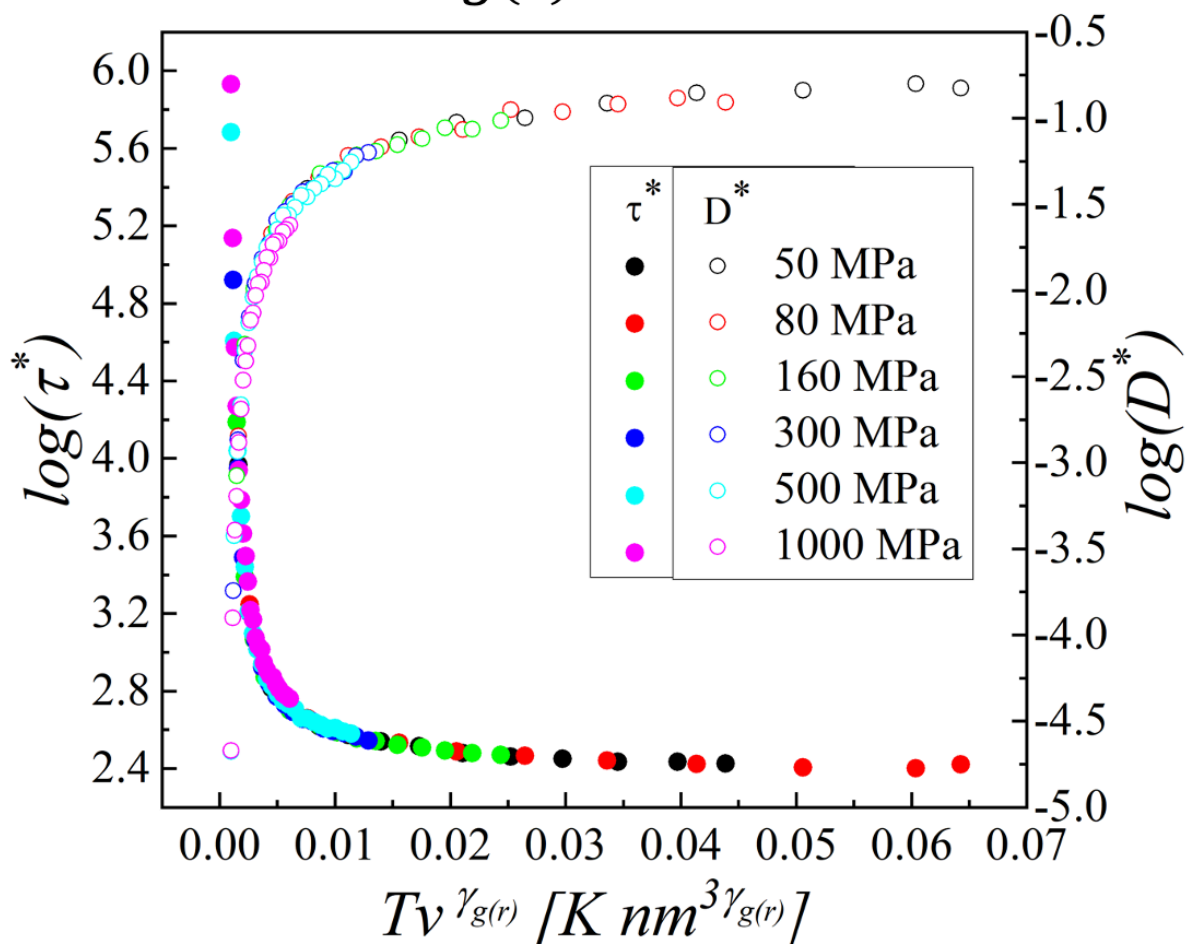
zlokalizowanych w powłoce o szerokości  $dr$  otaczającej punkt referencyjny w odległości  $r_{shell}$ . Analogicznej obserwacji można dokonać analizując wykres 8.c) przedstawiający energię potencjalną pochodzącą od molekuł zawartych w sferze o promieniu  $r_{sphere}$ . Oba wykresy pokazują, że wkład do energii potencjalnej od cząsteczek znajdujących się w odległościach większych niż  $5 \text{ \AA}$  jest marginalny. Na tej podstawie można stwierdzić, że za wartość wykładnika skalującego i dynamikę molekularną odpowiadają w szczególności interakcje najbliższe położonych cząsteczek.



WYKRES 8. W sekcji a) przedstawione są funkcje rozkładu radialnego dla konkretnych typów atomów. Sekcja b) pokazuje zależność wkładów do energii potencjalnej od molekuł zlokalizowanych w powłokach o szerokości  $dr$ , które znajdują się w odległości  $r_{shell}$  od punktu referencyjnego. Z kolei, zależność w sekcji c) odzwierciedla energię potencjalną pochodzącą od molekuł zawartych w sferze o promieniu  $r_{sphere}$ . Wartość  $\gamma_{g(r)}$  to wykładnik skalujący oszacowany w oparciu o międzycząsteczkowe energie potencjalne wyznaczone z funkcji  $g(r)$  z sekcji a).

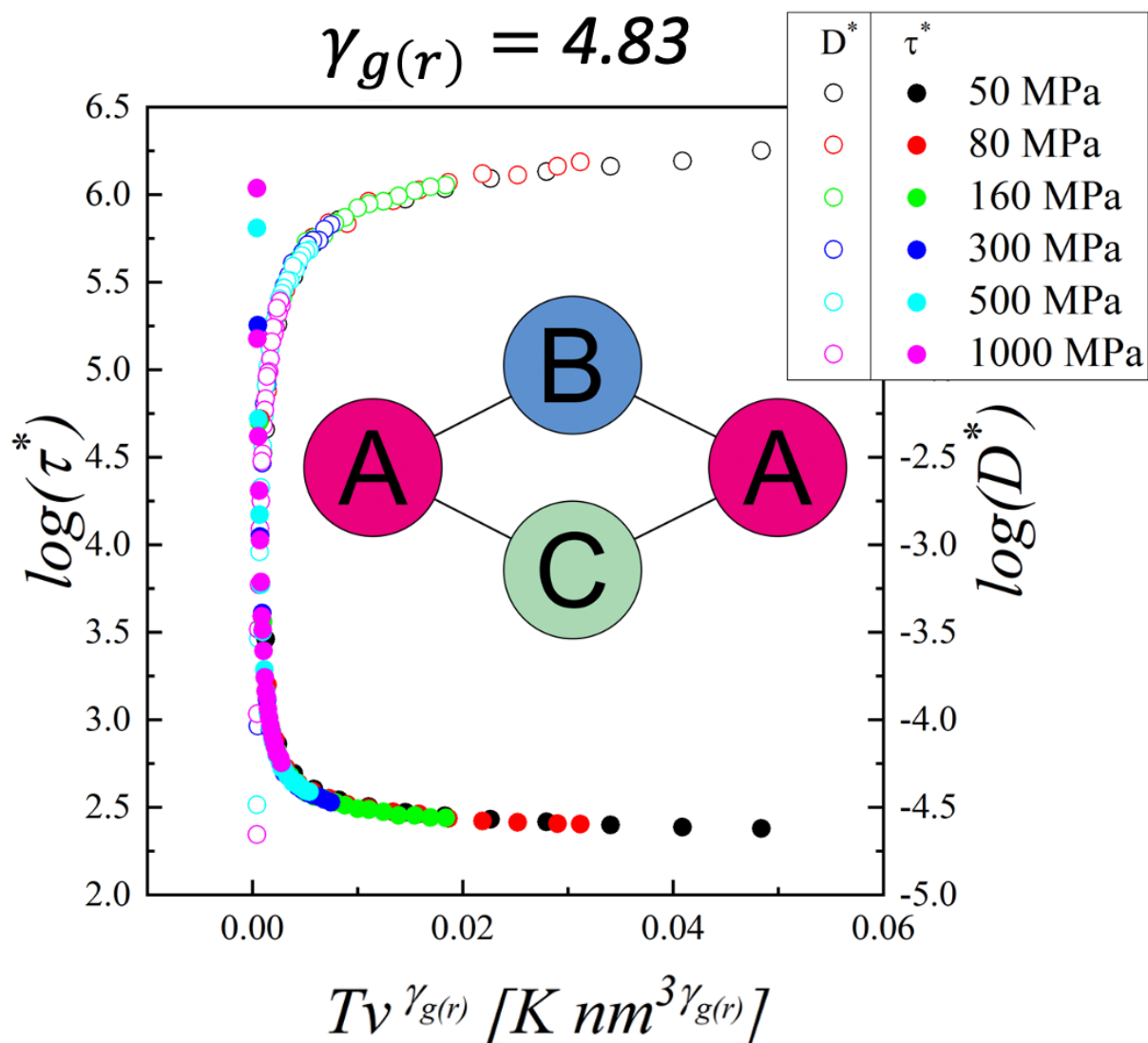
Używając funkcji rozkładu radialnego  $g_{XY}(r)$  wyznaczyłem średnie międzycząsteczkowe energie potencjalne  $\langle U_{IPL}^{XY} \rangle$ , a następnie wartość wykładnika skalującego  $\gamma_{g(r)}$ , która od wartości  $\gamma_{iso}$  różni się nieznacznie (o około 2%). Co istotne, wartość  $\gamma_{g(r)}$  z sukcesem skaluje wielkości dynamiczne (wykres 9).

$$\gamma_g(r) = 4.64$$



WYKRES 9. Skalowanie zredukowanych czasów relaksacji oraz współczynników dyfuzji układu  $RM_{IPL,12-18-15}$  w wykorzystaniu wykładnika skalującego  $\gamma_{g(r)}$  wyznaczonego w oparciu o funkcję rozkładu radialnego.

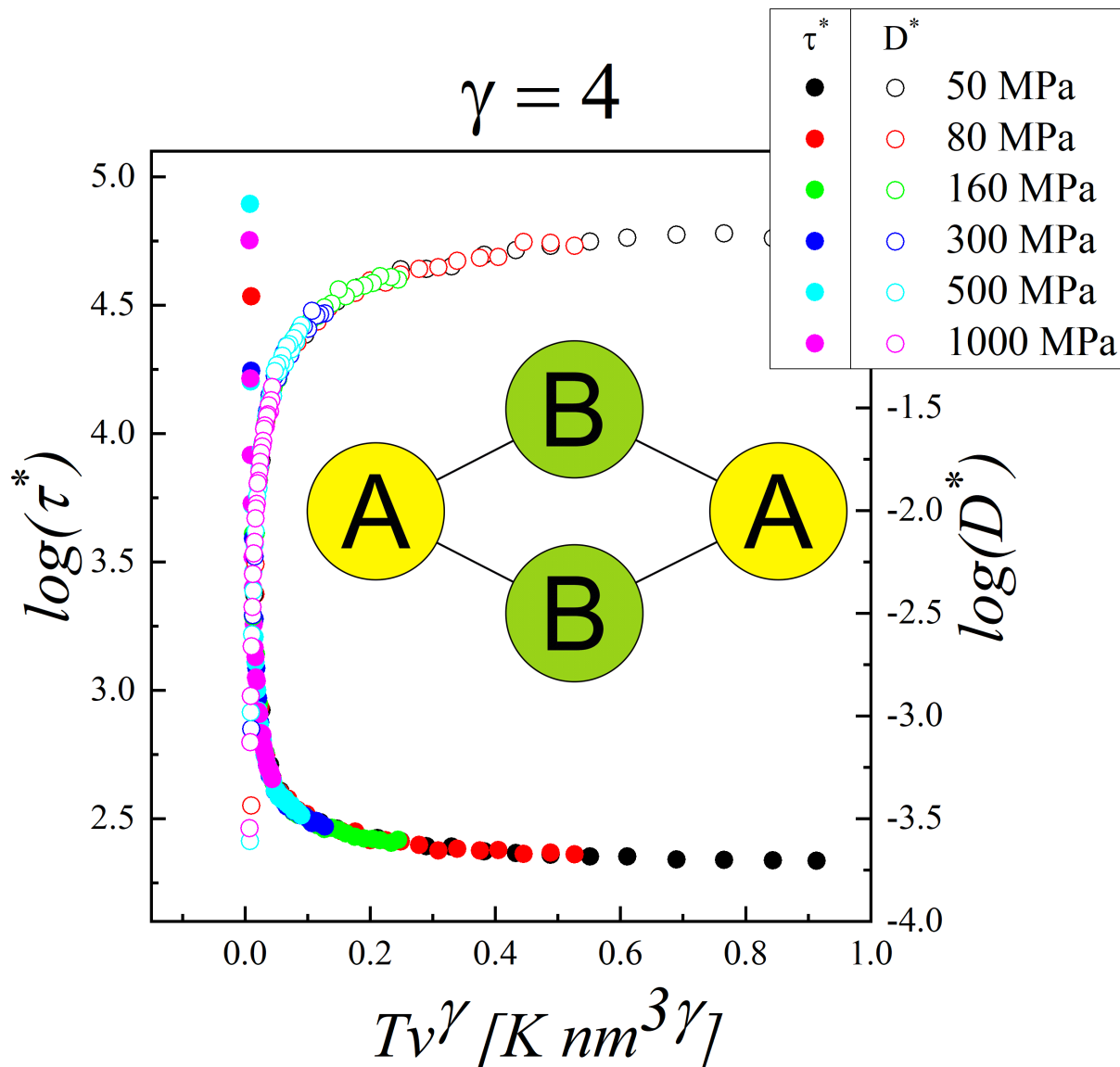
Aby potwierdzić poprawność równania (4) skonstruowałem bardziej skomplikowany układ,  $RM_{IPL,21-15-9-12-13-14}$ , który posiadał trzy typy atomów  $A, B, C$ , a zatem sześć różnych oddziaływań międzycząsteczkowych o wykładnikach  $m_{AA} = 21$ ,  $m_{BB} = 15$ ,  $m_{CC} = 9$ ,  $m_{BC} = 12$ ,  $m_{AB} = 13$  i  $m_{AC} = 14$ . Następnie, przeprowadziłem analogiczną procedurę symulacyjną by wyznaczyć wielkości dynamiczne oraz strukturalne układu. Podobnie do badań pierwszego układu, z uzyskanych funkcji rozkładu radialnego  $g(r)$  wyznaczyłem średnie energie potencjalne oddziaływań międzycząsteczkowych, a następnie wartość wykładnika skalującego  $\gamma_{g(r)}$ .



WYKRES 10. Skalowanie zredukowanych czasów relaksacji oraz współczynników dyfuzji układu  $RM_{IPL,21-15-9-12-13-14}$  w wykorzystaniu wykładnika skalującego  $\gamma_g(r)$  wyznaczonego w oparciu o funkcję rozkładu radialnego.

Uzyskane dla  $RM_{IPL,21-15-9-12-13-14}$  skalowanie (wykres 10) w wykorzystaniu  $\gamma_g(r)$  potwierdza słuszność formuły (4).

W tym momencie, należy wspomnieć, że równanie (4) ma istotne konsekwencje. Rozpatrując układy molekularne, których wszystkie atomy są opisane potencjałem  $u_{IPL}$  o takiej samej wartości wykładnika  $m$ , skalowanie dynamiki powinno zachodzić z  $\gamma = \frac{m}{3}$ , co wynika z możliwości wyciągnięcia wykładnika przed sumę oraz redukcję członów zawierających energie potencjalne. Pociąga to za sobą, że parametr  $C$  opisujący potencjał  $u_{IPL}$  nie powinien wpływać na wartość wykładnika skalującego. By to sprawdzić, skonstruowałem układ romboidalny  $RM_{IPL,2C}$  składający się z dwóch typów atomów takich, że ich międzycząsteczkowe oddziaływania mają ten sam wykładnik równy  $m_{AA} = m_{BB} = m_{AB} = 12$ , ale różne parametry  $C_{AA} = 2C_{BB} = \sqrt{2}C_{AB}$ .



WYKRES 11. Skalowanie zredukowanych czasów relaksacji oraz współczynników dyfuzji układu  $RM_{IPL,2C}$  w wykorzystaniu wykładnika skalującego przewidzianego przez równanie (4).

Otrzymane dla  $RM_{IPL,2C}$  czasy relaksacji oraz współczynniki dyfuzji wyznaczone w funkcji zmiennej skalowania gęstościowego o wykładniku równym 4 wyraźnie zbiegają się w jedną krzywą, co w porównaniu z wynikami dla  $RM_{IPL}$  potwierdza hipotezę o braku wpływu parametru  $C$  na wykładnik skalowania.

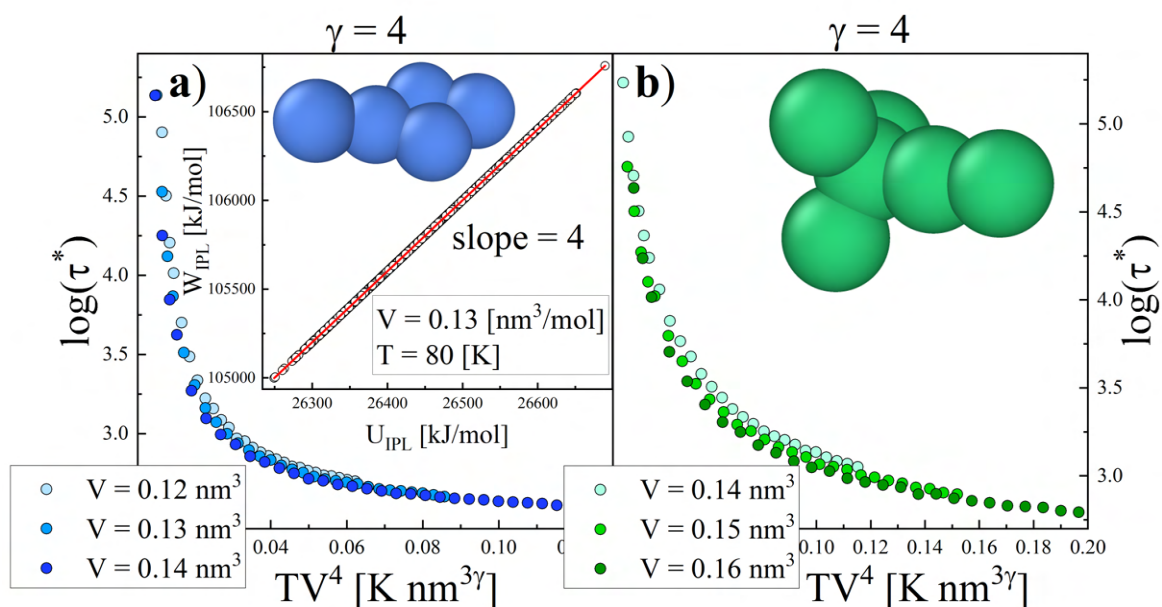
Ponadto, formuła (4) zakłada, że w przypadku molekuł, których wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe opisują potencjały  $u_{IPL}$  o tym samym wykładniku  $m$ , struktura cząsteczkowa nie wpływa na wykładnik skalujący. W związku z tym, wspomniane we wstępie wyniki uzyskane dla  $RM_{IPL}$  i  $TM_{IPL}$  w pracy<sup>45</sup> są zgodne z przewidywaniami równania (4). Trzeba jednak wspomnieć, że wspomniana konsekwencja jest mocno nieintuicyjna, ponieważ sugeruje, że niezależnie od kształtu molekuly, własności dynamiczne układu powinny się skalować z tą samą



wartością wykładnika  $\gamma$ . A zatem rozważając układy cząstek liniowych bądź sferycznych, względne zmiany temperatury i objętości powinny dokładnie tak samo modyfikować ich dynamikę.

Aby sprawdzić czy rzeczywiście niezależnie od struktury cząsteczki wartość  $\gamma$  jest, zgodnie z równaniem (4), taka sama dla cząsteczek złożonych z atomów jednego typu, artykuł A3 poświęcam kontynuacji badań molekularnych układów IPL. Poprzez dołączenie do struktur  $RM_{IPL}$  i  $TM_{IPL}$  dodatkowego atomu, skonstruowałem modelowe układy  $RM_{IPL,tail}$  i  $TM_{IPL,tail}$  dla których anizotropia strukturalna cząsteczek jest dużo wydatniejsza. W przypadku  $RM_{IPL,tail}$  dodatkowy atom jest przyłączony do atomu znajdującego się na końcu dłuższej przekątnej rombu, a w przypadku  $TM_{IPL,tail}$  dodatkowy atom jest związany z jednym z atomów bocznych. Wszystkie atomy składające się na cząsteczki są identyczne, a ich jedyne międzycząsteczkowe oddziaływanie jest opisane potencjałem  $u_{IPL}$  o wykładniku  $m = 12$ .

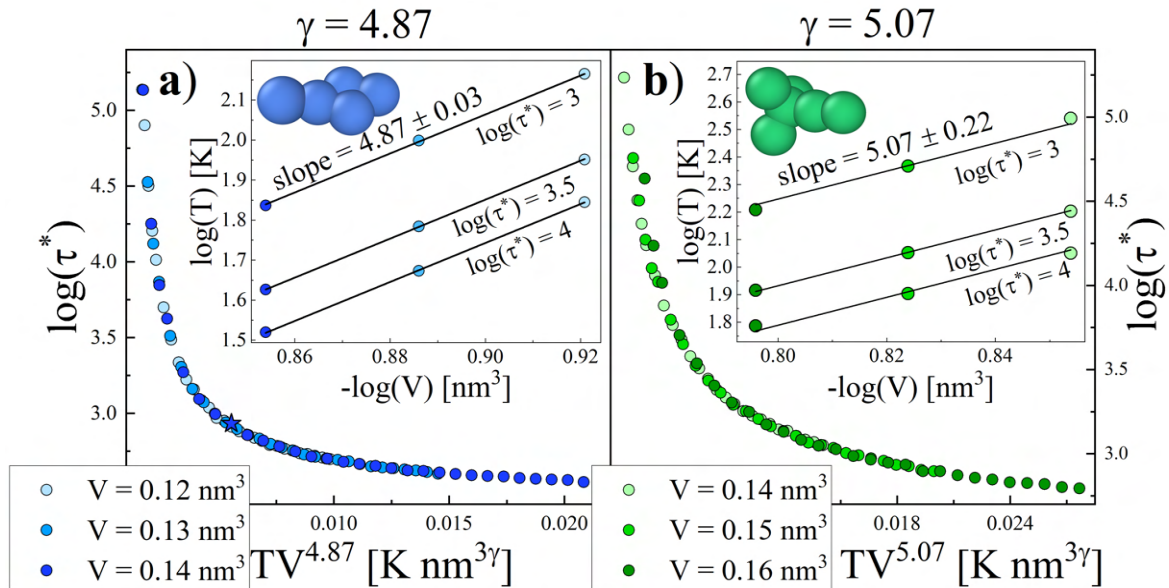
Analogicznie do prac A1 i A2, w pierwszym etapie badań przeprowadzone zostały symulacje dynamiki molekularnej. Układy składające się z 4000 molekuł poddane zostały symulacjom  $NVT$  w zakresie ciśnień od 0 do 100 MPa, który jest zwyczajowo eksplorowany w standardowych eksperymentach. Symulacja pojedynczego punktu termodynamicznego składała się z równowazenia układu i części poświęconej akwizycji danych, która trwała wystarczająco długo, aby zaobserwować całkowitą relaksację funkcji IISF.



WYKRES 12. Zależność zredukowanego czasu relaksacji od zmiennej skalowania gęstościowego z wykładnikiem przewidywanym przez równanie (4) dla  $RM_{IPL,tail}$  po lewej, a dla  $TM_{IPL,tail}$  po prawej. Wstawka a) zawiera zależność międzycząsteczkowego wirialu od energii potencjalnej. W obu wstawkach znajdują się schematy struktur molekuł.

Otrzymane czasy relaksacji wykreśliłem w funkcji zmiennej skalowania gęstościowego dla której zgodnie z równaniem (4) za wartość wykładnika

przyjąłem  $m/3 = 4$ . Czasy relaksacji nie zbiegają się jednak w jedną krzywą, co świadczy o tym, że wykładnik skalowania nie przyjmuje wartości wykładnika potencjału  $u_{IPL}$ . Żeby sprawdzić czy w ogóle można uzyskać skalowanie czasów relaksacji dla układów, do wyznaczenia wartości wykładnika użyłem kryterium skalowania  $\gamma = -\left(\frac{d(\log_{10}T)}{d(\log_{10}V)}\right)_{\tau^*=const}$ . W rezultacie uzyskane wartości  $4.87 \pm 0.03$  dla  $RM_{IPL,tail}$ , i  $5.07 \pm 0.22$  dla  $TM_{IPL,tail}$  z sukcesem przeskalowały czasy relaksacji (wykres 13).

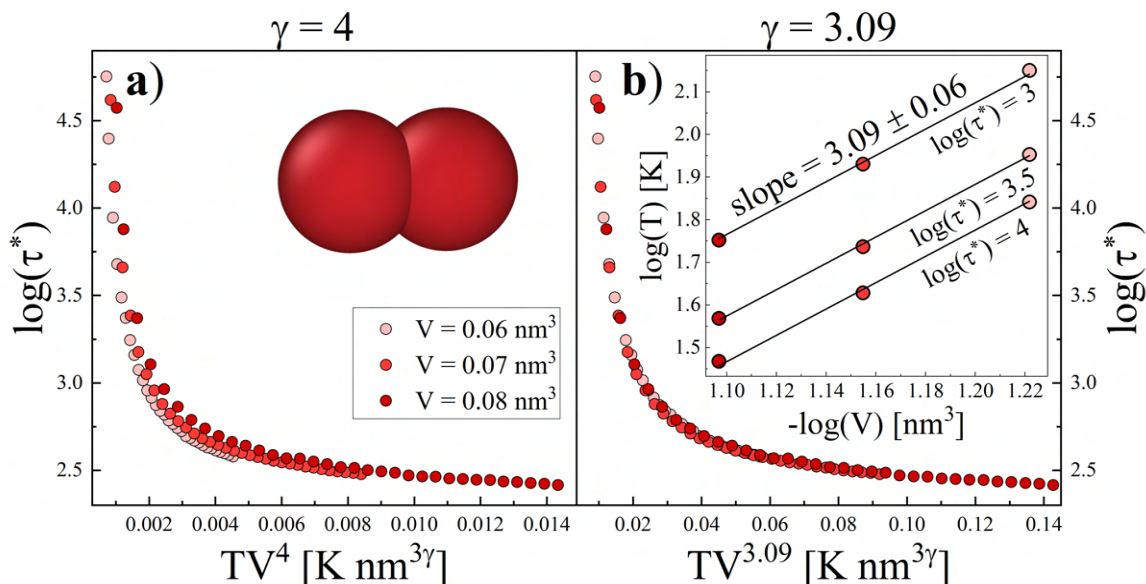


WYKRES 13. Skalowanie zredukowanych czasów relaksacji z wykorzystaniem wykładnika wyznaczonego z kryterium skalowania dla  $RM_{IPL,tail}$  po lewej, a dla  $TM_{IPL,tail}$  po prawej. Wstawki przedstawiają izochroniczne zależności temperatury od objętości, której nachylenie, zgodnie z kryterium skalowania, odpowiada wartości wykładnika skalującego.

Wyniki otrzymane dla tych dwóch nowych struktur nie są już zgodne z równaniem (4). Wykładnik skalujący nawet dla molekuł  $IPL$  z tylko jednym typem oddziaływań międzycząsteczkowych może przyjmować inne wartości niż ta odpowiadająca wykładnikowi potencjału  $u_{IPL}$ . Najprawdopodobniej, odpowiedzialna jest za to struktura molekularna, która wbrew poprzednim hipotezom wpływa na dynamikę cząstek  $IPL$ . Rozbieżność pomiędzy wartością wykładnika skalującego  $\gamma$ , a wykładnika potencjału  $m/3$  jednoznacznie wskazuje, że potencjał międzycząsteczkowy nie jest jedynym czynnikiem determinującym dynamikę układów molekularnych. W konsekwencji, opierając się wyłącznie na wartości wykładnika skalującego dynamikę nie można jednoznacznie określić charakterystyki oddziaływań międzycząsteczkowych nawet dla uproszczonych układów z czysto odpychającymi siłami międzycząsteczkowymi.

Co ciekawe, aby dokonać podobnych obserwacji anizotropia strukturalna cząsteczek nie musi być aż tak wydatna jak w przypadku  $RM_{IPL,tail}$  czy  $TM_{IPL,tail}$ . Badania molekularnego układu  $DB_{IPL}$

składającego się z dwóch identycznych atomów połączonych jednym sprężystym wiązaniem unaoczniają, że wykładnik skalujący może przyjmować inną wartość niż ta odpowiadająca wykładnikowi potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. Co ciekawe, w literaturze,  $\gamma < 4$  raportowano tylko dla silnie polarnych substancji i cieczy jonowych.<sup>46</sup> Tu należy podkreślić, że  $DB_{IPL}$  nie należy do żadnej z tych grup. Struktura  $DB_{IPL}$  przedstawiona jest we wstawce do wykresu 14.a).



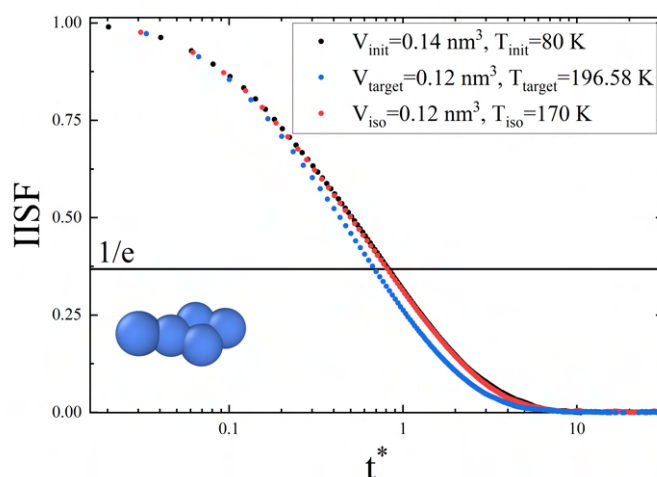
WYKRES 14. Zależności zredukowanego czasu relaksacji od zmiennej skalowania gęstościowego dla układu  $DB_{IPL}$ . W sekcji a) za wartość wykładnika przyjęta została wartość zgodna z równaniem (4), niemniej jednak czasy relaksacji nie schodzą się w jedną krzywą. Dodatkowo, we wstawce sekcji a) znajduje się schemat struktury molekularnej. Po prawej stronie, w sekcji b), we wstawce przedstawiona jest metoda wyznaczania wykładnika skalującego oparta na kryterium skalowania. Wyznaczony w ten sposób wykładnik skaluje zredukowane czasy relaksacji, co widoczne jest w głównej części wykresu.

Wyniki badań układów z artykułu A3 pokazują, że równanie (4) nie jest poprawne, bo nie przewiduje właściwej wartości skalującej dynamikę. Co więcej, wykładnika skalowania nie można wyznaczyć na podstawie międzycząsteczkowej zależności  $W - U$  będącej fundamentem dla formuły (4). W gruncie rzeczy, rezultaty badań układów bliższych rzeczywistym molekułom poddają w wątpliwość bezpośredni związek wykładnika skalowania z zależnością  $W - U$ .

W związku z brakiem możliwości wykorzystania zależności wiriału i energii potencjalnej do wyznaczenia wykładnika skalującego układów molekularnych, rozpoczęto poszukiwania nowych sposobów śledzenia niezmienniczości. Ostatnimi laty twórcy teorii izomorfów, opracowali metodę tak zwaną „siły molekularnej”, zgodnie z którą na podstawie pojedynczej konfiguracji uzyskanej z symulacji układu można znaleźć izomorficzne punkty termodynamiczne. Zakłada ona, że wkład dają tylko siły pochodzące od oddziaływań międzycząsteczkowych, bo siły wynikające z oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych redukują się. Stąd metoda nie uwzględnia oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych.

Niemniej jednak, metodę tę z powodzeniem zastosowano do układów atomowych i układów sztywnych cząsteczek.

W mojej pracy sprawdziłem, czy podejście to można z powodzeniem zastosować do cząsteczek posiadających wiązania elastyczne. Badanie przeprowadziłem dla układu  $RM_{IPL,tail}$ . Jako punkt startowy przyjąłem punkt termodynamiczny  $V_{init} = 0.14 \frac{nm^3}{mol}$ ,  $T_{init} = 80K$ , a jako punkt docelowy  $V_{target} = 0.12 \frac{nm^3}{mol}$ . Aby uwzględnić statystykę, przeanalizowane zostało 200 konfiguracji z symulacji zrównoważonego układu. Wykorzystując formułę na „siłę molekularną” wyznaczyłem temperaturę w stanie docelowym  $T_{target} = 196.58 K$ . Następnie, w docelowym punkcie termodynamicznym, przeprowadziłem symulację układu, aby zweryfikować jego charakterystykę bezpośrednio w odniesieniu do stanu początkowego.



WYKRES 15. Średnio-zasięgowa funkcja niekoherentnego rozpraszania w funkcji zredukowanego czasu dla układu  $RM_{IPL,tail}$ .

Porównanie funkcji IISF pozwala stwierdzić, że punkt startowy i docelowy nie charakteryzuje niezmiennicza dynamika. Szybszy zanik funkcji IISF obliczony dla punktu docelowego potwierdza, że temperatura wyznaczona metodą sił molekularnych jest zawyżona. Aby określić ilościowo przeszacowanie, wykorzystałem funkcję IISF dla jeszcze jednego punktu termodynamicznego, który ma niezmienniczą dynamikę z punktem początkowym i został określony na podstawie

wykładnika skalowania  $T_{iso} = T_{init} \left( \frac{V_{init}}{V_{target}} \right)^{\gamma=4.87} = 169.48 \approx 170 K$ .

Przeszacowanie temperatury uzyskanej metodą siły molekularnej dla  $RM_{IPL,tail}$  wynosi co najmniej  $26 K$ . W rezultacie, metoda „siły molekularnej” nie umożliwia wyznaczenia wykładnika skalowania dla  $RM_{IPL,tail}$ . Prawdopodobnie wynika to z faktu, że metoda nie uwzględnia oddziaływań wewnątrz-molekularnych, które mogą wpływać na dynamikę.

Podsumowując, punktem wyjścia było skalowanie gęstościowe oraz teoria izomorfów. Ta druga obejmuje metody do wyznaczania wykładnika skalującego  $\gamma$  z pojedynczej konfiguracji układu w danym stanie termodynamicznym. Udokumentowane w literaturze naukowej prace pokazały, że wspomniane metody oparte na zależności wiriału i energii potencjalnej bądź na „sile molekularnej” można z sukcesem zaaplikować dla prostych układów (pojedynczych atomów bądź sztywnych molekuł). Niemniej jednak, modelowanie fizyki w oparciu o proste modele było uzasadnione, gdy moc obliczeniowa komputerów była niska. Obecnie, ze względu na postęp technologiczny, możliwe jest wykonywanie symulacji modelowych układów uwzględniających wszystkie atomy molekuł, dzięki czemu ich wyniki lepiej odzwierciedlają zachowanie rzeczywistych substancji. Otwiera to szczególnie obiecującą perspektywę by rozwijane teorie zweryfikować dla układów bliższych rzeczywistym.

Moje badania zostały poświęcone próbie zastosowania teorii izomorfów, w tym metod wyznaczania wykładnika skalującego dla układów molekularnych opisanych czysto-odpychającymi potencjałami oddziaływań międzycząsteczkowych. Ich wyniki pokazały, że nawet w przypadku tak uproszczonych układów molekularnych, wartości uzyskiwane z zależności  $W - U$  jak i metody „siły molekularnej” nie odpowiadają wykładnikowi skalującemu. Konkludując, by właściwie opisać dynamikę rzeczywistych cieczy należało by teorię sformułować na nowo bądź obecną zmodyfikować w taki sposób, aby uwzględnić anizotropię i sprężystość wiązań.

### 3.3. PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ

Rezultaty prac przedstawionych w artykułach A1-A3 otwierają perspektywy dalszych badań mogących przysłużyć się do poszerzenia obecnego stanu wiedzy na temat dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych. Jedną z obserwacji dokonanych w pracy A1 było zauważenie rozprężenia współczynnika dyfuzji i czasu relaksacji, na co wskazuje stała proporcjonalności między tymi dwoma wielkościami, która zmienia się wraz z temperaturą i sprawia, że ich relacja jest nietrywialna. Kontynuując badania nad symulacjami układów modelowych można byłoby znaleźć przyczynę odejścia od relacji Stoke’a-Einsteina, które ma miejsce nawet dla tak uproszczonych układów jak te z pracy A1 i znaleźć odpowiedzialne za to czynniki.

W pracy pokazano również, że objętość wykluczona oszacowana poprzez przybliżenie kształtu cząsteczki elipsoidą o rozmiarach odpowiadających dystansom największych zbliżeń molekuł umożliwia jednoznaczne wyrażenie wielkości dynamicznych (czasu relaksacji i współczynnika dyfuzji). Co istotne, charakterystyczną odległość wyznaczono jako dystans pomiędzy środkami mas zbliżających się do siebie cząsteczek. W kontynuacji badań można by wziąć pod uwagę

dystanse osiągane między atomami różnych cząsteczek, na podstawie których oszacowanie objętości wykluczonej można by wykonać przez zsumowanie sfer otaczających atomy z uwzględnieniem fragmentów przekrywającej się przestrzeni. Oszacowanie objętości wykluczonej poprzez zastosowanie tak zmodyfikowanej metody byłoby precyzyjniejsze. W dalszej kolejności rozpatrzyć można by układy molekularne składające się z kilku rodzajów atomów mając na uwadze, że dystanse osiągane między różnymi typami atomów mogą być odmienne. Dodatkowo, określić by można zależność największych zbliżeń międzycząsteczkowych, które mogą zostać w układzie osiągnięte w danych warunkach termodynamicznych, od energii kinetycznej oraz energii związanej z wywieranym na układ ciśnieniem pozwalających na pokonanie potencjału odpychającego.

Dalsze prace badawcze można by również skupić wokół skalowania gęstościowego. W pracach A2 i A3 badane podejście wykorzystywało zmienną skalowania o postaci potęgowej tj. iloczynu temperatury i objętości podniesionej do potęgi  $\gamma$ , która jest wykładnikiem skalującym  $T \cdot V^\gamma$ . W literaturze jednak można znaleźć uogólnienie konceptu, które do skalowania wielkości dynamicznej wykorzystuje zmienną  $T \cdot h(V)$ , gdzie  $h$  to pewna funkcja objętości.<sup>47</sup> Jedną z interesujących ścieżek badawczych jest odnalezienie formy funkcji  $h(V)$  dla układów modelowych, porównanie jej z zależnością stosunku objętości wykluczonej do swobodnej i podjęcie próby odnalezienia połączenia funkcji  $h(V)$  z potencjałem oddziaływań.

Należy również podkreślić, że w tej pracy skalowanie gęstościowe dotyczyło wielkości dynamicznych będących miarą ruchów translacyjnych. Warto jednak zauważyć, że ze względu na anizotropię strukturalną, w trakcie ewolucji układu, składające się na niego cząsteczki poza ruchami postępowymi wykonują również rotacje względem szczególnych osi molekularnych, które w tej pracy zostały całkowicie pominięte. W związku z tym kolejne badania można by zogniskować wokół relaksacji rotacyjnych stopni swobody i sprawdzenia czy w ich przypadku można zastosować koncepcję skalowań.

## 4. PREZENTACJA OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

### 4.1 UKAZANIE ROLI OBJĘTOŚCI WYKLUCZONEJ W DYNAMICE UKŁADÓW MOLEKULARNYCH POPRZEZ BEZPOŚREDNIE PODEJŚCIE OBLICZENIOWE

**Autorzy:** F. Kaśkosz, K. Koperwas, M. Paluch

**Referencja:** J. Mol. Liq. (2022), 366, 120321

**Skrót:**

W artykule bezpośrednio weryfikujemy proponowane w literaturze metody wyznaczania objętości swobodnej. Wykorzystując komputerowe symulacje dynamiki molekularnej dwóch quasi-rzeczywistych układów modelowych, w możliwie najbardziej bezpośredni sposób szacujemy objętość wykluczoną, czyli wielkość niezbędną do obliczenia objętości swobodnej. Uzyskane przez nas wartości objętości wykluczonej okazują się być znacznie niższe od wyznaczonych rutynowo stosowanymi i ostatnio proponowanymi w literaturze metodami. Co więcej, nasze wyniki sugerują, że w przeciwieństwie do typowych modeli teoretycznych, objętość wykluczona jest parametrem zależnym od stanu. Pokazujemy również, że wielkości dynamiczne układów wykreślone w funkcji stosunku objętości wykluczonej do swobodnej wyznaczonych naszym podejściem schodzą się w jedną krzywą, co jest zgodne z teorią izomorfów.

#### OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA PUBLIKACJI WCHODZĄCEJ W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Jako współautor publikacji pt. *„The role of the excluded volume in the molecular dynamics for molecular systems revealed by the direct computational approach”* opublikowanej w roku 2022 w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids* oświadczam, że wkład Pana mgr Filipa Kaśkosz w jej powstanie wyniósł 70 %.

W trakcie powstawania publikacji doktorant był odpowiedzialny za konceptualizację pracy, badanie naukowe, analizę oraz wizualizację. Jest autorem wykresów oraz zasadniczej treści manuskryptu.





# The role of the excluded volume in the molecular dynamics for molecular systems revealed by the direct computational approach



F. Kaśkosz\*, K. Koperwas\*, M. Paluch

University of Silesia in Katowice, Institute of Physics, 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów, Poland  
Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research SMCEBI, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Poland

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 April 2022  
Revised 2 September 2022  
Accepted 6 September 2022  
Available online 11 September 2022

### Keywords:

Free volume  
Molecular dynamics  
Thermodynamic scaling

## ABSTRACT

In this paper, we directly verify the methods of determining the free volumes proposed in the literature. Using the computer simulations of the molecular dynamics for two quasi-real model systems we estimate, in the possibly most direct way, the excluded volume, which is a quantity crucial for the calculation of the free volume. The values of the excluded volume obtained by us turn out to be much lower than those calculated by routinely used and recently proposed methods in the literature. Moreover, our results suggest that, in contrast to the typical theoretical models, the excluded volume is a state-dependent parameter. We also show that the dynamic properties of the systems plotted versus the ratio of the excluded to the free volumes determined by our approach collapsed onto one curve, which is in line with the isomorphs theory.

© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

For decades, researchers have been trying to establish the single key physical quantity unambiguously describing and fully controlling the dramatic slowdown of structural relaxation. [1–5] Initially, two competing concepts rely on the variation of the configurational entropy [6,7],  $S_C$ , and the free volume,  $V_{free}$  [8–12], were proposed. Briefly, one can mention that the first concept was introduced by Adam and Gibbs [6], who connected structural relaxation times, a dynamical property of the system, to the thermodynamical one, i.e.,  $S_C$ . This model although not perfect and criticized over the last years is still well accepted by the community. [13–15] On the other hand,  $V_{free}$  approach assumes that in the entire system volume,  $V$ , one can distinguish the characteristic space corresponding to the given atoms and their immediate vicinity. The space occupied by those atoms is impenetrable for other system elements, which is assigned to the Pauli repulsion arising from the overlap of the outermost valence electrons density distributions belonging to neighbouring atoms. The occupied volume,  $V'$ , subtracted from the entire systems' volume results in the free volume.

$$V_{free} = V - V' \quad (1)$$

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [filip.kaskosz@us.edu.pl](mailto:filip.kaskosz@us.edu.pl) (F. Kaśkosz), [kajetan.koperwas@us.edu.pl](mailto:kajetan.koperwas@us.edu.pl) (K. Koperwas).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120321>

0167-7322/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Since the volume occupied by valence electrons is challenging to be precisely determined, the most common difference among obtained values of the calculated free volume results from the  $V'$  definition. The latter varies in the literature depending on the author's approach, i.e., the van der Waals volume [16], hard-core volume [8–10], excluded volume [17], and molecular volume [18] are used interchangeably. The problem of various  $V'$  interpretations was pointed out by Bondi, who already, in 1953, postulated the evident distinction among different  $V_{free}$  and consequently introduced the terminology reflecting the physical meaning of estimated quantities. [19] Bondi proposed that  $V'$  could be estimated from “van der Waals” radii obtained from X-ray diffraction methods or gas kinetic collisions cross-sections. [16] Other methods proposed in the literature are based on the use of the intermolecular Lennard-Jones potential's collision parameter [17], the Monte Carlo methods [20], and the PALS experiment (positron annihilation lifetime spectroscopy). [11,21,22] Interestingly, very recently, Lipson and White introduced a theoretical approach to determine the occupied volume, which gave the free volume theory a new life. The method is based on the Locally Correlated Lattice model [9,23], which provides the equation of state, from which the  $V'$  can be determined as a fit parameter. [8] It is also worth noting that the volumetric data have been employed in Doolittle's fundamental work, in which  $V'$  was defined as a constant equal to the system's volume in the liquid phase extrapolated to the 0 K temperature. On this basis, Doolittle tried to explain the molecular dynamics' slowdown by formulating the equation for the viscosity coefficient  $\eta$  [24]:



$$\log(\eta) = \log A + B \frac{V'}{(V - V')} \quad (2)$$

where  $A$  and  $B$  are material constants. Following Doolittle, the concept of the free volume was utilized in the explanation of the liquid's transport properties by Cohen and Turnbull, who derived a formula describing the diffusion coefficient  $D$  of molecularly simple liquids:

$$\log\left(\frac{1}{D}\right) = \log\left(\frac{1}{g u a u}\right) + \log e * b \frac{V'}{V_{free}} \quad (3)$$

where,  $g$  is a geometric factor,  $a$  approximately equals the molecular diameter [18] (quantity is roughly the diameter of the confined molecule's cage, which is bounded by its immediate neighbors),  $u$  is a mean gas kinetic velocity, and  $b$  is a parameter that takes into account the free volume overlap. Interestingly, the equation obtained by Cohen and Turnbull has the form identical to the empirical equation previously proposed by Doolittle for  $\eta(\frac{V'}{V-V'})$ . Subsequently, Williams, Landel, and Ferry substituted the calculated  $V_{free}$  into Doolittle's equation and accurately described the structural relaxation times in the vicinity of the glass transition for several glass-formers. [18,25] At this point it is worth noting that the validation of the Cohen and Turnbull equation for diffusion coefficient was reported for model systems as well. [17,26,27] However, for studied therein systems,  $V_{free}$  was not determined on the basis of volumetric measurements but using the generic van der Waals equation of state. The latter means that  $V_{free}$  can be expressed by the equilibrium pair correlation function, which depends on the thermodynamic conditions. [28] Following this, Laghaei et al. used the Lennard-Jones potential and the virial equation of state to calculate the free volume. As a consequence, the determined in this way excluded volume decreases when the temperature increases [17], which is in opposition to the original Doolittle's assumption that  $V' = const$ . The authors also proposed an interpretation for the free volume overlap factor present in the equation Eq. (3), which implies that, for simple model systems, the discussed equation is not only accurately fulfilled but also contains no adjustable parameter. On the other hand, White and Lipson basing on the free volumes obtained from volumetric data, demonstrated that Doolittle's equation does not even correctly describe the structural relaxation time  $\tau(\frac{V'}{V_{free}})$  at ambient pressure. [9] Afterward, introducing the cooperative free volume model, they proposed an expression describing the structural relaxation time  $\tau$  as a function of  $\frac{V'}{V_{free}}$  and temperature [9]:

$$\log(\tau) = \log(\tau_{ref}) + \log e * \left(\frac{V'}{V_{free}}\right) \left(\frac{T^*}{T}\right)^b \quad (4)$$

where  $\tau_{ref}$ ,  $T^*$ ,  $b$  are three system-dependent parameters. At this point, it should be noted that both Eq. (2) and (3) were mainly used to describe the data of the isobaric dependencies on  $V_{free}$ . Eq. (3) assumes that  $\log(\frac{1}{D})$  is a linear function of the ratio  $\frac{V'}{V_{free}}$  and does not directly include temperature dependency. On the other hand, White and Lipson's Eq. (4) express linear dependence of relaxation times on  $\frac{V'}{V_{free}}$  at isothermal conditions. In this case, the slope of the linear behavior of  $\tau(\frac{V'}{V_{free}})$  depends on the temperature, which was demonstrated for both experimental [9] and simulation data. [10].

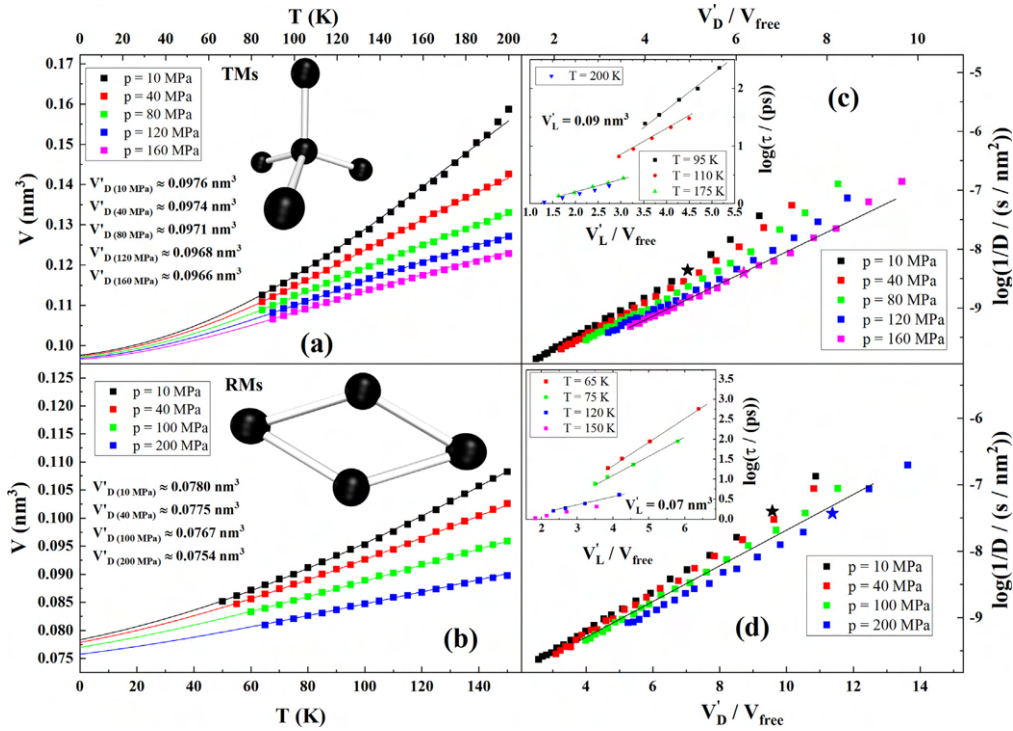
The mentioned examples show that the discussion on the role of the free volume in molecular dynamics is actively conducting in the literature, and the consensus seems to be far from achieved. Therefore, in this paper, we directly verify Doolittle's and Lipson's concepts. Interestingly, the results of our analysis of the inter-

molecular distances registered during the molecular dynamics simulations suggest that the molecules of the studied systems frequently approach each other at distances much smaller than those resulting from the excluded volumes estimated on the basis of the above theoretical concepts. Moreover, we estimate the excluded volume on the basis of the minimal intermolecular distances and examine whether it is, in fact, constant and independent of thermodynamic conditions.

## 2. Methods

Among countless computational studies performed on the simple model liquids for the last decades, the experiments considering the molecules interacting according to the Lennard-Jones (LJ) potential (or its approximation valid for short distances, i.e., soft-sphere potential) attract the most scientific interest. It is mainly due to the fact that the LJ (or soft-sphere) potential can be analytically derived for the van der Waals liquids. However, the simplicity of the discussed models makes them unable to reflect the most prominent feature of the real system, which is molecular anisotropy. The influence of the molecular anisotropy was investigated by appropriate modeling of intermolecular interactions considering the mutual orientation of the molecules, e.g., the systems described by Kihara [29,30], Gaussian overlap model [31,32], or Gay-Berne [33,34] potential. The conducted research proved that the form of intermolecular interactions and the shape of molecules, i.e., molecular anisotropy, determine the properties of the systems. This conclusion is in line with the simulations of two hard spheres connected by rigid bonds, i.e., the hard dumbbells model, which revealed that the behavior of these systems strongly depends on the bond length. [35–37] The importance of the anisotropy of particles was also strongly emphasized by Pfeleiderer, Milinkovic, and Schilling. [38] Based on the results obtained for hard ellipsoids, they stated that the molecule anisotropy is a sufficient source of disorder that prevents crystallization and develops the glass-like behavior manifested by the sudden increase in the structural relaxation time. [39–44] Hence, molecular anisotropy is crucial for studies devoted to the system's dynamics and its dependence on any intermolecular factor. At this point, it is worth mentioning that the most natural way of taking anisotropy into account is to consider all the molecules' atoms directly. It can be realized by considering existing molecular systems or by designing quasi-real molecules characterized by the proper spatial distribution of their atoms. A major advantage of using the latter is that they might reflect many key molecular properties (e.g., the structural anisotropy), keeping the tiny number of contributing atoms, which limits both the computational effort and the number of factors influencing the properties of the system. Taking this fact into account, the presented studies have been dedicated to quasi-real molecule systems. The first (of the two employed quasi-real systems) is designed on the basis of typical simple liquids, in which molecules consist of one atom interacting by radially symmetric potential. In this order, we use the recently studied model system comprised of tetrahedron-like molecules (TM). [45,46] The TM is constructed of 4 side atoms that surround the central one (the bond lengths, as well as angles between bonds, are identical). In contrast to TM, the second system is characterized by prominent structural anisotropy. The entirely flat rhombus-like molecules (RM) [47,48] are characterized by two diagonals. One is twice as long as the other, so keeping the identical bond length, two molecular axes can be distinguished. The schemes of the molecular structures were presented in Fig. 1a and 1b for TM and RM, respectively.

For the sake of simplicity, every atom of both RM and TM was identical. The interactions between atoms, the stiffness of the bonds, the angles, and the dihedrals, were set using values corre-



**Fig. 1.** The schemes of the structures of studied quasi-real systems are presented in panels (a) and (b), respectively, for TM and RM. The points represent the temperature dependencies of the volume per molecule obtained during the cooling of the studied systems under different isobaric conditions. The solid lines represent fits of the Tait equation of state. The extrapolation of the data to 0 K enables the determination of Doolittle's excluded volume  $V'_D$ . In panels (c) and (d), the diffusion coefficient is expressed as a function of the ratio between  $V'_D$  and the free volume. The straight black lines indicate the linear region. Points marked with star symbols are used in the final stages of the work. The insets show dependencies of relaxation times on the ratio between Lipson's excluded volume  $V'_L$  and free volume. The values of  $V'_L$  were determined as values for which the presented dependencies for each temperature are linear.

responding to carbon atoms in the benzene ring defined according to the OPLS all-atom force field. [49] The experimental procedure for both systems was analogous. Based on our recent studies [45], we carried out a series of computer simulations of molecular dynamics reflecting the cooling of the liquid system with the decrement of the temperature equal to 5 K. For this purpose, we used the GRO-MACS software. [50,51] All the simulations were performed in the conditions of constant pressure and temperature, which were provided by the Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein barostat [52,53] and the Nose-Hoover thermostat. [54–56] The applied timestep is equal to 0.001 ps, whereas each simulation run consisted of 10 million steps. It implies that studied systems persisted at given thermodynamic conditions for 10 ns, of which the first half was dedicated to equilibration, and the data were acquired for the last 5 ns. The cut-off parameter was set to 1.065 nm, which is the triple distance at which LJ potential between two non-bonded interacting atoms equals 0. For the TM, the cooling procedure covered pressures equal to 10, 40, 80, 120, and 160 MPa, while for RM, 10, 40, 100, and 200 MPa. The results of the cooling process are presented in Fig. 1a and 1b for TM and RM, respectively.

### 3. Results

To verify the correctness of Doolittle's and Lipson's approaches for quasi-real systems, the determination of the excluded volume, diffusion coefficient, and relaxation time is needed. Following Doolittle's idea, we fitted the isobaric temperature dependencies of the volume per molecule using the Tait equation of state [57–59],  $V(T, p) = (A_0 + A_1 * T + A_2 * T^2) * (1 - 0.0894 * \ln(1 + \frac{p}{b_0 + \exp(-b_1 + T)}))$ , where the term  $(A_0 + A_1 * T + A_2 * T^2)$  is the specific volume of liquid at reference pressure [60],  $A_0, A_1, A_2, b_0$  and  $b_1$  are material-dependent fit parameters, which are presented in Table 1.

Their extrapolation to the temperature of 0 K determines Doolittle's excluded volume  $V'_D$  for each pressure condition, see Fig. 1a and 1b for TM and RM, respectively. Then inserting the obtained values of  $V'_D$  into the Eq (1), the free volume was calculated. Next, we established the relaxation times for studied systems. Typically,  $\tau$  can be estimated by the calculation of the incoherent intermediate scattering function (IISF) for the center

**Table 1**  
Parameters of the Tait equation of state.

System	$A_0$ (nm <sup>3</sup> )	$A_1$ (nm <sup>3</sup> /K)	$A_2$ (nm <sup>3</sup> /K <sup>2</sup> )	$b_0$ (MPa)	$b_1$ (1/K)
TM	$(221.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}$	$(9.20 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$	$(1.40 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}$	$1.50 \pm 0.08$	$(24.30 \pm 0.40) \cdot 10^{-2}$
RM	$(163.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$(5.10 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	$(7.30 \pm 0.21) \cdot 10^{-7}$	$2.80 \pm 0.11$	$(18.30 \pm 0.23) \cdot 10^{-2}$

of the molecule's mass using the wave vector corresponding to the maximum of the structure factor. [61] Then the relaxation time is defined as the time for which the incoherent intermediate scattering function value is equal to  $e^{-1}$ . It is worth mentioning that in the panel of Fig. 1, the presented volumes correspond to the thermodynamic conditions in which determining  $\tau$  is possible, i.e., when the intermediate incoherent scattering function has reached values less than  $e^{-1}$ . Moreover, we calculate IISF for the times not longer than half of the simulation run. Thus, each system has been equilibrated for the time, which is at least two times longer than  $\tau$ . Subsequently, for all studied thermodynamic conditions, the diffusion coefficient  $D$  was estimated from the mean-square displacement using GROMACS software. The system's mean square displacement reaches a diffusive regime, which can be seen in the figure presenting the derivative of the logarithm of MSD of logarithm of time, which is presented in the Fig. S1 in supplementary material. At this point it is worth mentioning that examining both the relaxation and diffusion is justified because they do not meet the Stokes-Einstein relation, see Fig. S2 of supplementary material. Hence, the proportionality constant between  $\tau$  and  $D$  varies with the temperature [62] making that relationship between  $\tau$  and  $D$  is not trivial. In Fig. 1c and 1d, one can observe that the dependencies of diffusion constants on  $\frac{V'}{V_{free}}$  exhibit predicted by the Eq. (2) linearity only in a specific region (schematically indicated by a straight line). Apart from it the upward curvature of the function arises (see Fig. 1c and 1d). [9].

According to the Lipson model, Eq. (4), the isothermal representations of the relaxation time as the function of the volumetric ratio,  $\frac{V'}{V_{free}}$ , should exhibit the characteristic linear behavior with the temperature-dependent slopes. [10] Thus,  $V'$  can be estimated by suitable choice of its value leading to the expected linearity, see the insets c) and d) of Fig. 1. The established values of the Lipson excluded volumes  $V'_L$  are equal to  $0.09nm^3$  and  $0.07nm^3$  for TM and RM, respectively, and are a bit lower than the mean value of  $V'_D$  from extrapolation of volumetric data at various pressures. However, taking into account that during compression  $V'_D$  decreases,  $V'_D = V'_L$  would be obtained at high pressure, and therefore we decided to treat  $V'_L$  as a reference value for further analysis.

In the next step, we estimate inaccessible distance  $d_{V'_L}$  resulting from  $V'_L$ . By definition of the excluded volume, particles must not

approach each other at smaller distances. For TM, molecular anisotropy is not of significant relevance, so it's adequate to approximate the shape of its excluded volume by the sphere originating in the geometric center of the particle (the light red circle in Fig. 2). Then, considering that the excluded volumes belonging to the different molecules cannot overlap,  $d_{V'_L}$  for TM equals two times the sphere's radius (yellow line in the circle). In the case of RM, the excluded volume estimation is more complex because it possesses an anisotropic shape. However, the latter would be accurately described by an ellipsoid. Then, the shortest possible distance between geometric centers of the molecules equals twice the shortest semi-axis  $a$ , the yellow line in Fig. 2. To calculate  $a$  from  $V'_L$ , only the ratio between the semi-axes is needed. At this point, it is worth noting that for simple spherical molecules of which intermolecular interactions are described by Lennard-Jones potential, the size of a given molecule/atom is ascribed to the parameter  $\sigma$  of the Lennard-Jones potential, i.e., to the parameter which defines the distance at which Lennard-Jones potential is equal to 0. Consequently, we determined the intermolecular potential resulting from interactions that originate from 4 atoms along three main molecular axes. In this way, we obtained three different intermolecular potentials and three different values of  $\sigma$ , the ratio of which approximates the ratio between the semi-axes of the ellipsoid covering the rhomb-like molecule. The determined RM semi-axes ratio  $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}$  is equal to  $1 : 1.18 : 1.44$ .

Subsequently, as we already mentioned, we estimate the distance  $d_{V'_L}$  characteristic for  $V'_L$ , which defines the possibly minimal distance at which the centers of two molecules can come close. According to Lipson's (and Doolittle's) predictions, two molecules cannot approach each other at a distance closer than  $d_{V'_L} = 0.556nm$  for TM and  $d_{V'_L} = 0.407nm$  for RM.

Since the molecular dynamics simulations use and provide the exact positions of all atoms through the whole simulation run, one can directly verify whether the intermolecular distances smaller than  $d_{V'_L}$  are indeed inaccessible. To provide accurate statistics, data acquisition for a single 5 ns simulation run consists of 5000 configurations ( $n_c$ ) of 2048 ( $N$ ) molecules. Distances ( $d$ ) were calculated for each pair of molecules, and we took 1000 of the different smallest for each configuration. This ensured that we considered about 5 million molecular distances for each thermodynamic condition. Fig. 3 shows determined  $d$  sorted from the small-

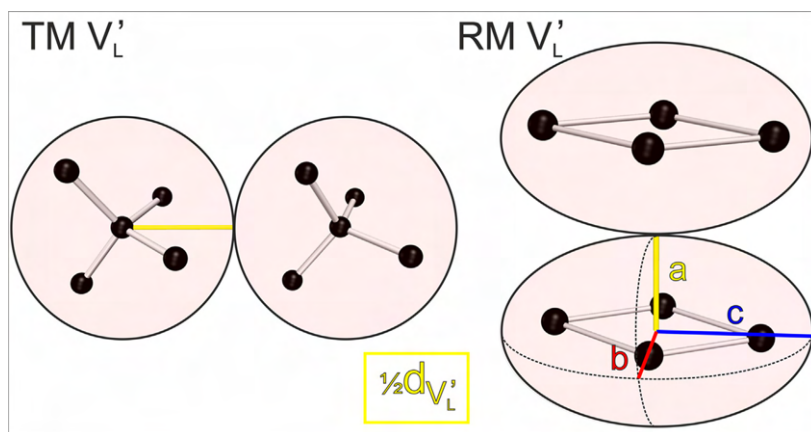
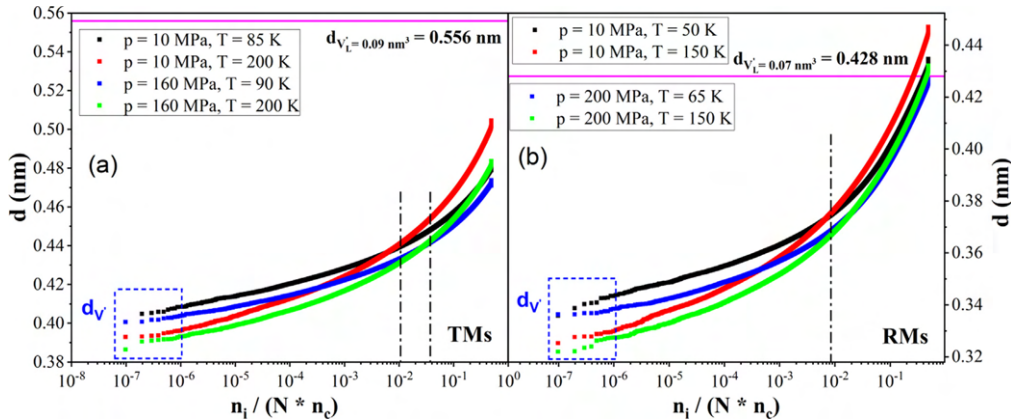


Fig. 2. Scheme of the method of determining the excluded volume (marked in light red) as a sphere and as an ellipsoid for TM and RM, respectively. The yellow line indicates half the inaccessible distance  $d_{V'_L}$ . For TM, it is the sphere's radius, and for RM, it is equal to the shortest semi-axis of the ellipsoid,  $a$ .



**Fig. 3.** Distances, measured between geometric centers of the molecules, sorted in ascending order, in a) and b) for TMs and RMs, respectively. The data were presented for the highest and the lowest, both pressure and temperature. The ordinal number (indices of the ascending order)  $n_i$  is divided by the number of configurations  $n_c$  and the number of molecules in the system  $N$ . Horizontal lines of the magenta color point out the values of the diameters,  $d_{V_L}$ , corresponding to Lipson excluded volumes determined from the straightening of the isothermal dependencies of relaxation times on  $\frac{V'}{V_{free}}$  (see insets of Fig. 1). Vertical dashed lines separate the data regions of different behaviors of  $d$ . The data within the blue dashed frame are the ten smallest intermolecular distances registered during the simulation runs.

est to the greatest and plotted as a function of the ordinal number,  $n_i$ , divided by the  $n_c$  and  $N$ . Since our study focuses on the smallest,  $d_{V_L}$ , Fig. 3 is presented on a logarithmic scale. The diameters of the Lipson excluded volume,  $d_{V_L}$ , are indicated with magenta horizontal lines.

Notably, looking at Fig. 3, it is immediately apparent that the molecules in the systems approach each other at a distance smaller than  $d_{V_L}$  at least around one million times during each simulation. It implies that, for each timestep, roughly about 200 molecules are much closer to each other than  $V_L$  enables. Hence, the inaccessible volume should be considered much smaller than  $V_L$ . It implies that Eq. (4) could not be fulfilled because linear trends would not be observed, which was verified by assuming  $V_L = 0.04nm^3$  ( $d_{V_L} = 0.42nm$ ) and  $V_L = 0.04nm^3$  ( $d_{V_L} = 0.36nm$ ) for TM and RM, respectively (results not presented).

#### 4. Discussion

Fig. 3 presents the closest molecular distances collected from simulations for the highest and the lowest conditions, both pressure and temperature. Comparing the data for the same pressure but different temperatures (black to red and blue to green), the two distinct regions can be observed and separated by vertical dashed lines. At the left of the line, the trends indicate that higher temperatures allow the molecules to come closer to each other. Consequently, we can expect that the excluded volume decreases with temperature, as shown in reference. [17] On the right side of the line, however, the trend changes. Since system volumes are higher at higher temperatures, most of the distances between the nearest molecules must be longer. This observation is consistent with the data obtained at the lowest pressure–temperature conditions (black) and highest pressure–temperature conditions (green), which converges at the right side of the vertical dash line because the volumes of the system are similar at these thermodynamic conditions, see also Fig. 1. Moreover, comparing data at constant temperature (red and green) the calculated values are lower with the higher pressure, which is probably due to the higher system density.

For further research, we propose calculating  $V'$  using the shortest distances detected in the simulations. The choice is natural

since, by definition, if two molecules even once come close to each other by a distance less than that corresponding to the excluded volume, this volume can no longer be considered as excluded. However, we have to take into account two issues. First, the evolution of molecules during simulation proceeds in the step-like behavior and strongly depends on the time step, i.e., the time is not continuous during the simulation. Thus, some artifacts leading to an overlap of the excluded volumes could occur. Second, during the simulation run, only some trajectories are collected, and therefore analysis based on the only one smallest intermolecular statistics could be burdened by the problem of insufficient statistics. Taking the above into account, we decided to base on the 10 minimal distances (enclosed in the blue frames in Fig. 3a, 3b). Then the inaccessibility condition is met, and the statistics could compensate for potential artifacts that may have occurred. According to the approximation from Fig. 2, we estimate TM excluded volume as a sphere with a diameter equal to the mean of the ten smallest distances. And for RM, using the estimated particle sizes ratio, we calculate the excluded volume as an ellipsoid volume, whose shortest diameter equals the mean value of the ten minimal distances. Subsequently, using Eq. (1), we determine  $\frac{V'}{V_{free}}$ . As one can see in Fig. 4, the ratio  $\frac{V'}{V_{free}}$  varies under different thermodynamic conditions.

Since  $\frac{V'}{V_{free}}$  increases with the pressure, the free volume tends to shrink more than the excluded volume contribution to the system. It is analogous to the approach assuming constant excluded volume. However, in our case, unlike Doolittle, the excluded volume is a state-dependent parameter, which implies that the relationship between volume and free volume is nonlinear. One can also notice that the obtained temperature dependences of  $\frac{V'}{V_{free}}$  can be described by the exponential function. This procedure implies that the discrepancies resulting from potentially insufficient statistics might be additionally minimized, making the “averaging” over all temperatures. Then, the data interpolated by the functions can be subsequently used to express the diffusion coefficient and the relaxation times for two studied model systems as a function of  $\frac{V'}{V_{free}}$ . Interestingly, as shown in Fig. 5a and 5b, data obtained for different pressures tend to collapse onto one curve.

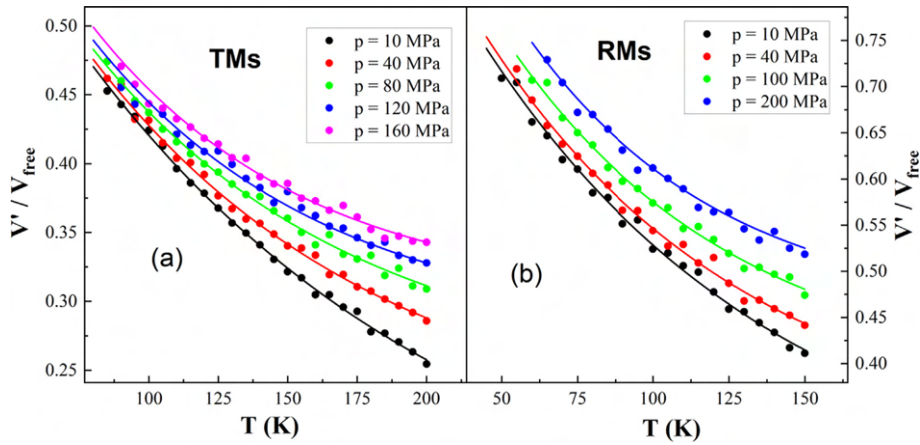


Fig. 4. The figure presents temperature dependencies of the excluded and free volumes ratio at different pressures for TMs (a) and RMs (b). The solid lines represent the fitting of the dependencies using exponential functions.

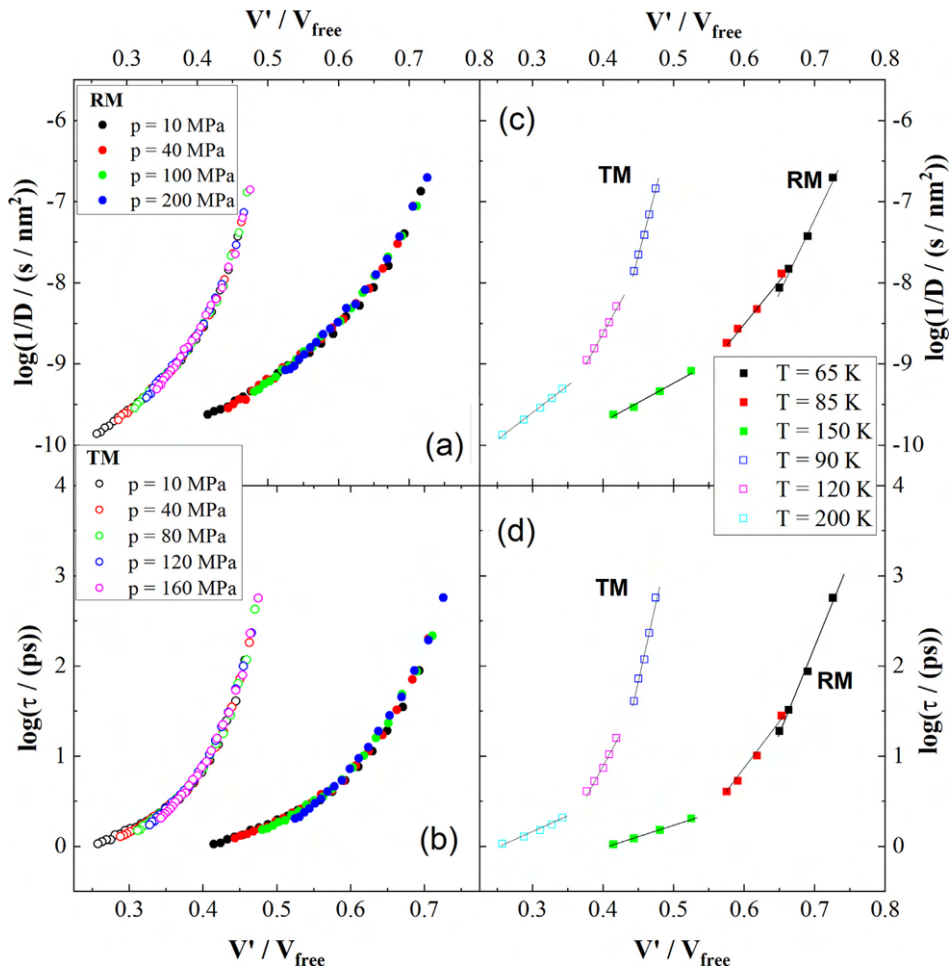


Fig. 5. The diffusion coefficients and relaxation times are expressed as a function of the  $V'/V_{free}$  at the figure's top and the bottom, respectively. In Fig. 5a, 5b, the data indicated by hollow and full circles correspond to TMs and RMs, and their color indicates different isobaric dependencies. Fig. 5c, 5d show the same data, with the difference that, by color, selected isothermal relationships are marked. The straight lines indicate the approximately linear behavior of isothermal dependencies of dynamic data.

Hence,  $V'$  estimated in the way we propose allows expressing the system's dynamics as a function of one variable,  $\frac{V'}{V_{free}}$ . It means that the contributions to the molecular motions resulting from the temperature and density are included exclusively in one scaling quantity i.e.,  $\frac{V'}{V_{free}}$ . In the limiting case of the intermolecular interactions of the hard-sphere-type, i.e., when the temperature does not affect the molecular dynamics and molecules are represented by the hard objects characterized by the constant  $V'$ , the ratio  $\frac{V'}{V_{free}}$  can be expressed as a function of the system density exclusively. [63].

At this point, we would like to draw readers' attention to the fact that the shown in Fig. 5a and 5b dependencies of  $\log(1/D)$  and  $\log \tau$  on  $\frac{V'}{V_{free}}$  are not linear. Hence, they cannot be properly described by Doolittle's equation. Moreover, our results are in contrast to Lipson Eq. (4) because the intercept of isothermal dependencies is not constant but exhibits evident temperature dependence (see Fig. 5c and 5d).

Subsequently, we explain why the scaling occurs. In Fig. 5, it can be seen that for different thermodynamic conditions characterized by  $D = const$  or  $\tau = const$ , the excluded to free volume ratios are identical,  $\frac{V'_1}{V_1 - V'_1} = \frac{V'_2}{V_2 - V'_2}$ , which can be presented in the form  $\frac{V'_1}{V_1} = \frac{V'_2}{V_2}$ . Assuming that the excluded volume is distributed as an ellipsoid  $V' = \frac{4}{3}\pi(\bar{a}\bar{b}\bar{c})r^3$  we finally get  $\frac{r'_1}{V_1^{1/3}} = \frac{r'_2}{V_2^{1/3}}$ . At this point, we would like to put readers' attention to the isomorph theory [64–68], which defines  $\frac{r}{V^{1/3}}$  as reduced distance, thus  $r'_1,RED = r'_2,RED$ . It is also worth mentioning that according to the isomorph theory, there are distinctive curves in the phase diagram called isomorphs for which dynamical, structural, and some thermodynamical properties take the same values (expressed in reduced units) despite different conditions such as temperature, volume, and pressure. The isomorph theory predicts as well that the radial distribution functions (RDF) calculated at the isomorph conditions are identical  $RDF\left(\frac{r_1}{V_1^{1/3}}\right) = RDF\left(\frac{r_2}{V_2^{1/3}}\right)$ . Since  $r'_1,RED = r'_2,RED$ , we can suspect that  $RDF\left(\frac{r'_1}{V_1^{1/3}}\right) = RDF\left(\frac{r'_2}{V_2^{1/3}}\right)$ . It is

verified in the inset of Fig. 6 where RDF determined for the isomorph conditions characterized by similar diffusion values (see Fig. 1) are presented. As one can observe, the two studied functions are indeed identical independently on  $r^{RED}$  thus, we can expect that also at  $r^{RED}$  the RDF values are similar. Given the above RDF scaling, we can expect that dynamic data scaling would still be observed even if the number of distances considered in excluded volume determination would be greater, and actually, that is the case. However, the greater the number of the considered distances, the greater their mean would be. Hence, the excluded volume would take a higher value and eventually lose its inaccessibility feature, which is crucial for considering it as the excluded volume.

It is also worth noting that the isomorphs are characterized by  $TV^\gamma = const$ , where  $\gamma$  is the material constant characterizing intermolecular interactions. [69–73]. Another consequence of the existence of isomorphs is the collapse of the system's dynamical properties onto one curve, which is a function of the single variable  $TV^\gamma$ . The latter is known as the thermodynamic or density scaling. Hence the isomorph conditions correspond to conditions of  $D = const$  or  $\tau = const$ .

Consequently, one can suspect that  $\frac{V'}{V_{free}}$  is constant along the isomorph, which implies that  $\frac{V'}{V_{free}}$  is a function of  $TV^\gamma$ , see Fig. 6. (the values of  $\gamma$  used for TM and RM systems were determined in our previous work [45]) Thus, the presented by us  $\frac{V'}{V_{free}}$  scaling can be explained by the isomorph theory.

It is also worth noticing that the scaling of the dynamic properties can be performed using so-called excess entropy, which was demonstrated by Rosenfeld in 1977. [74] A few years ago, Dyre presented an extensive overview of the excess-entropy scaling in which the author presented that this concept has its origin in the isomorph theory and that it applies to real systems and finds practical applications in the industry. [75] Since the excess entropy is a property defined analogously to the configurational entropy, which was proven to be constant at the isomorph conditions [76], we conclude that the free volume and the entropy approaches could be related. However, the crucial is a proper definition of the excluded volume.

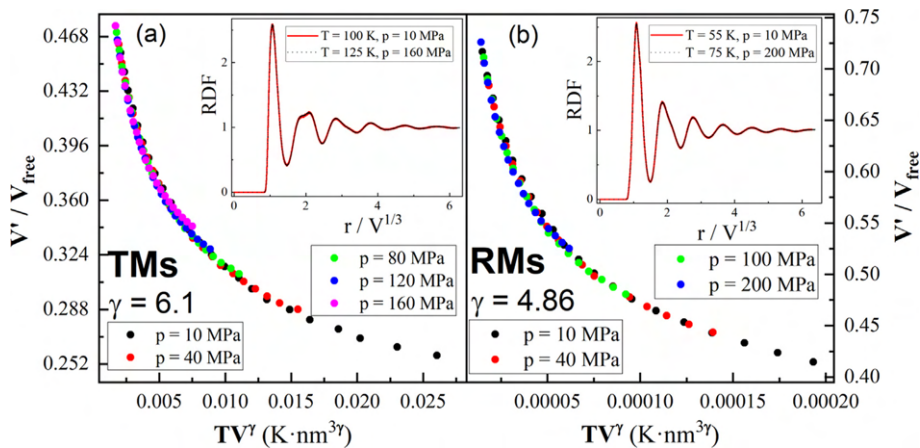


Fig. 6. The ratio between excluded and free volumes versus thermodynamic scaling variable for TM and RM in the a) and b) sections, respectively. In the insets, scaling of the radial distribution function for the centers of the molecules' mass was shown. RDFs were calculated for approximately the same values of the diffusion constant marked in Fig. 1 with a star symbol.

## 5. Summary

In this paper, we use the molecular dynamics simulations data to determine the closest intermolecular distances and then the excluded volume. Our results clearly show that the excluded volumes we determined are much smaller than those predicted by the methods previously proposed by Doolittle and Lipson. The latter is the most surprising and essential conclusion derived from our work. Consequently, any alternative method for estimating the excluded volume should treat the values obtained by the approach presented in this work as the upper limit for excluded volume. Our results show also that the higher temperature, the smaller values for the closest distances between molecules are registered within the system. Naturally, considering the temperature as a measure of the mean kinetic energy of the systems' molecules, it is obvious that the higher the molecule's kinetic energy, the closer distance to the neighbouring molecule may be achieved. It also implies that the excluded volume determined on this basis exhibits different temperature behavior than the system volume, and consequently, the thermal expansion of the free volume is steeper than that of the system volume. This result is in contrast to the typical assumption made in the literature. It turned out that the excluded to free volume ratio we estimate is invariant in isomorph conditions. Consequently, the dynamic properties data of considered systems plotted versus the volumetric ratio collapsed onto one curve. The obtained scaling occurrence could be explained using the isomorph theory. Since the isomorph theory also predicts the alternative scaling based on the entropy, our result suggests that the two commonly recognized as separated approaches to the explanation of the molecular dynamics slowdown in the vicinity of the glass transition (which are based on the free volume and the entropy) could be actually related.

### CRedit authorship contribution statement

**F. Kaškosz:** Conceptualization, Investigation, Formal analysis, Visualization, Writing – original draft. **K. Koperwas:** Supervision, Writing – review & editing. **M. Paluch:** Supervision, Writing – review & editing, Funding acquisition.

### Data availability

Data will be made available on request.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120321>.

### References

- [1] D. Gundermann, U.R. Pedersen, T. Hecksher, N.P. Bailey, B. Jakobsen, T. Christensen, N.B. Olsen, T.B. Schröder, D. Fragiadakis, R. Casalini, C. Michael Roland, J.C. Dyre, K. Niss, Predicting the density-scaling exponent of a glass-forming liquid from priginine-defay ratio measurements, *Nat. Phys.* 7 (2011) 816.
- [2] R. Casalini, C.M. Roland, Determination of the thermodynamic scaling exponent for relaxation in liquids from static ambient-pressure quantities, *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 085701.
- [3] K. Koperwas, A. Grzybowski, K. Grzybowska, Z. Wojnarowska, J. Pionteck, A.P. Sokolov, M. Paluch, Pressure coefficient of the glass transition temperature in the thermodynamic scaling regime, *Phys. Rev. E* 86 (2012) 041502.
- [4] K. Koperwas, A. Grzybowski, K. Grzybowska, Z. Wojnarowska, M. Paluch, Effects of dynamic heterogeneity and density scaling of molecular dynamics on the relationship among thermodynamic coefficients at the glass transition, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 024502.
- [5] K. Koperwas, A. Grzybowski, S.N. Tripathy, E. Masiewicz, M. Paluch, Thermodynamic consequences of the kinetic nature of the glass transition, *Sci. Rep.* 5 (2016) 17782.
- [6] G. Adam, J.H. Gibbs, On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 139.
- [7] R. Richert, C.A. Angell, Dynamics of glass-forming liquids. V. on the link between molecular dynamics and configurational entropy, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9016.
- [8] R.P. White, J.E.G. Lipson, Polymer free volume and its connection to the glass transition, *Macromolecules* 49 (11) (2016) 3987–4007.
- [9] R.P. White, J.E.G. Lipson, How free volume does influence the dynamics of glass forming liquids, *ACS Macro Lett.* 6 (2017) 529.
- [10] R.P. White, J.E.G. Lipson, Explaining the T, V-dependent dynamics of glass forming liquids: the cooperative free volume model tested against new simulation results, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 184503.
- [11] S. Cheng, Z. Wojnarowska, M. Musiał, S. Kolodziej, E. Drockenmüller, M. Paluch, Studies on ion dynamics of polymerized ionic liquids through the free volume theory, *Polymer (Guildf)* 212 (2021) 123286.
- [12] T.G. Fox, P.J. Flory, Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. influence of molecular weight, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581.
- [13] L. Berthier, M. Ozawa, C. Scalliet, Configurational entropy of glass-forming liquids, *J. Chem. Phys.* 150 (2019) 160902.
- [14] M. Wyart, M.E. Cates, Does a growing static length scale control the glass transition?, *Phys. Rev. Lett.* 119 (2017) 195501.
- [15] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, G. Tarjus, Can the glass transition be explained without a growing static length scale?, *J. Chem. Phys.* 150 (2019) 94501.
- [16] A. Bondi, Van der waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [17] R. Laghaei, A. Eskandari Nasrabad, B.C. Eu, Excluded volume in the generic van der waals equation of state and the self-diffusion coefficient of the lennard-jones fluid, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 154502.
- [18] M.H. Cohen, D. Turnbull, Molecular transport in liquids and glasses, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1164.
- [19] A. Bondi, Free volumes and free rotation in simple liquids and liquid saturated hydrocarbons, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 929.
- [20] T.X. Xiang, A computer simulation of free-volume distributions and related structural properties in a model lipid bilayer, *Biophys. J.* 65 (1993) 1108.
- [21] X.-J. Wang, X.-Y. Zhao, J.-W. He, T.W. Chan, X.-Z. Cao, S.-Z. Wu, Thermodynamic properties and free volume analyses of polycarbonates by a combined experimental and molecular simulation method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6578.
- [22] D. Hofmann, M. Entrialgo-Castano, A. Lerbet, M. Heuchel, Y. Yampolskii, Molecular modeling investigation of free volume distributions in stiff chain polymers with conventional and ultrahigh free volume: comparison between molecular modeling and positron lifetime studies, *Macromolecules* 36 (2003) 8528.
- [23] J.E.G. Lipson, R.P. White, Connecting theory and experiment to understand miscibility in polymer and small molecule mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 59 (10) (2014) 3289–3300.
- [24] A.K. Doolittle, Studies in newtonian flow. II. the dependence of the viscosity of liquids on free-space, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1471.
- [25] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701.
- [26] K. Rah, B. Chan Eu, Theory of thermal conductivity of dense simple fluids, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9370.
- [27] K. Rah, B.C. Eu, Free volume and density and temperature dependence of diffusion coefficients of liquid mixtures, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 65901.
- [28] A.E. Nasrabad, R. Laghaei, B.C. Eu, Modified free volume theory of self-diffusion and molecular theory of shear viscosity of liquid carbon dioxide, *J. Phys. Chem. B* 109 (16) (2005) 8171–8179.
- [29] T. Kihara, in *Advances in Chemical Physics*, Edited by I. Pri-Gogine, Vol. 5 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2007), Pp. 147–188., (n.d.).
- [30] L.G. MacDowell, B. Garzón, S. Calero, S. Lago, Dynamical properties and transport coefficients of kihara linear fluids, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4753.
- [31] B.J. Berne, P. Pechukas, Gaussian model potentials for molecular interactions, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4213.
- [32] G. Ayton, G.N. Patey, A generalized gaussian overlap model for fluids of anisotropic particles, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 9040.
- [33] J.G. Gay, B.J. Berne, Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3316.
- [34] J.T. Brown, M.P. Allen, E. Martín del Río, E.d. Miguel, Effects of elongation on the phase behavior of the gay-berne fluid, *Phys. Rev. E* 57 (6) (1998) 6685–6699.
- [35] C. Vega, P.A. Monson, Plastic crystal phases of hard dumbbells and hard spherocylinders, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 2696.
- [36] C. Vega, E.P.A. Paras, P.A. Monson, Solid-fluid equilibria for hard dumbbells via monte carlo simulation, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9060.
- [37] C. Vega, E.P.A. Paras, P.A. Monson, On the stability of the plastic crystal phase of hard dumbbell solids, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 8543.

- [38] P. Pfeleiderer, K. Milinkovic, T. Schilling, Glassy Dynamics in Monodisperse Hard Ellipsoids, *EPL (Europhysics Lett.)* 84 (2008) 16003.
- [39] T. Shen, C. Schreck, B. Chakraborty, D.E. Freed, C.S. O'Hern, Structural relaxation in dense liquids composed of anisotropic particles, *Phys. Rev. E* 86 (2012) 41303.
- [40] R. Vasanthi, S. Bhattacharyya, B. Bagchi, Anisotropic diffusion of spheroids in liquids: slow orientational relaxation of the oblates, *J. Chem. Phys.* 116 (2001) 1092.
- [41] M. Letz, R. Schilling, A. Latz, Ideal glass transitions for hard ellipsoids, *Phys. Rev. E* 62 (4) (2000) 5173–5178.
- [42] S. Kämmerer, W. Kob, R. Schilling, Dynamics of the rotational degrees of freedom in a supercooled liquid of diatomic molecules, *Phys. Rev. E* 56 (5) (1997) 5450–5461.
- [43] S. Kämmerer, W. Kob, R. Schilling, Test of mode coupling theory for a supercooled liquid of diatomic molecules. I. translational degrees of freedom, *Phys. Rev. E* 58 (2) (1998) 2131–2140.
- [44] S. Kämmerer, W. Kob, R. Schilling, Test of mode coupling theory for a supercooled liquid of diatomic molecules. II.  $q^2$ -dependent orientational correlators, *Phys. Rev. E* 58 (1998) 2141.
- [45] K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch, 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* 101 (1) (2020).
- [46] K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch, Virial–potential–energy correlation and its relation to density scaling for quasireal model systems, *Phys. Rev. E* 102 (2020) 62140.
- [47] K. Koperwas, K. Adrjanowicz, A. Grzybowski, M. Paluch, The role of the dipole moment orientations in the crystallization tendency of the van der Waals liquids – molecular dynamics simulations, *Sci. Rep.* 10 (2020) 283.
- [48] K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch, 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.* 150 (2019) 14501.
- [49] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11225.
- [50] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 435.
- [51] H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, GROMACS: a message-passing parallel molecular dynamics implementation, *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995) 43.
- [52] G.J. Martyna, D.J. Tobias, M.L. Klein, Constant pressure molecular dynamics algorithms, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 4177.
- [53] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Mol. Phys.* 87 (1996) 1117.
- [54] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* 52 (1984) 255.
- [55] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511.
- [56] W.G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695.
- [57] Tait, P. G. *Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger. Vol. 2, Part 4, Pp. 941–951 (HMSO, London 1888)*. (n.d.).
- [58] J.H. Dymond, R. Malhotra, The tait equation: 100 years On, *Int. J. Thermophys.* 9 (1988) 941.
- [59] L.A. Wood, Utility of the tait equation relating volume and pressure in the study of transitions in polymers, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 2 (1964) 703.
- [60] R. Casalini, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P.A. Rolla, S. Corezzi, Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the adam-gibbs model, *Phys. Rev. E* 63 (2001) 31207.
- [61] J. Horbach, W. Kob, Relaxation dynamics of a viscous silica melt: the intermediate scattering functions, *Phys. Rev. E* 64 (2001) 41503.
- [62] S. Wei, Z. Evenson, M. Stolpe, P. Lucas, C.A. Angell, Breakdown of the stokes-einstein relation above the melting temperature in a liquid phase-change material, *Sci. Adv.* 4 (2022) eaat8632.
- [63] E. de Miguel, E. Martín del Río, J.T. Brown, M.P. Allen, Effect of the attractive interactions on the phase behavior of the gay-berne liquid crystal model, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 4234.
- [64] N.P. Bailey, U.R. Pedersen, N. Gnan, T.B. Schröder, J.C. Dyre, Pressure-energy correlations in liquids. I. results from computer simulations, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 184507.
- [65] N.P. Bailey, U.R. Pedersen, N. Gnan, T.B. Schröder, J.C. Dyre, Pressure-energy correlations in liquids. II. analysis and consequences, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 184508.
- [66] T.B. Schröder, N.P. Bailey, U.R. Pedersen, N. Gnan, J.C. Dyre, Pressure-energy correlations in liquids. III. statistical mechanics and thermodynamics of liquids with hidden scale invariance, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 234503.
- [67] N. Gnan, T.B. Schröder, U.R. Pedersen, N.P. Bailey, J.C. Dyre, Pressure-energy correlations in liquids. IV. "isomorphs" in liquid phase diagrams, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 234504.
- [68] T.B. Schröder, N. Gnan, U.R. Pedersen, N.P. Bailey, J.C. Dyre, Pressure-energy correlations in liquids. V. isomorphs in generalized lennard-jones systems, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 164505.
- [69] S. Prestipino, F. Saija, P.V. Giaquinta, Phase diagram of softly repulsive systems: the gaussian and inverse-power-law potentials, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 144110.
- [70] A. Barros de Oliveira, P.A. Netz, T. Colla, M.C. Barbosa, Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 84505.
- [71] M. Engel, H.-R. Trebin, Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 225505.
- [72] W.P. Krekelberg, M.J. Pond, G. Goel, V.K. Shen, J.R. Errington, T.M. Truskett, Generalized Rosenfeld Scalings for Tracer Diffusivities in Not-so-Simple Fluids: mixtures and soft particles, *Phys. Rev. E* 80 (2009) 61205.
- [73] P. Gallo, F. Sciortino, Ising Universality class for the liquid-liquid critical point of a one component fluid: a finite-size scaling test, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 177801.
- [74] Y. Rosenfeld, Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems, *Phys. Rev. A* 15 (6) (1977) 2545–2549.
- [75] J.C. Dyre, Perspective: excess-entropy scaling, *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 210901.
- [76] E. Masiewicz, A. Grzybowski, K. Grzybowska, S. Pawlus, J. Pionteck, M. Paluch, Adam-gibbs model in the density scaling regime and its implications for the configurational entropy scaling, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13998.



# The role of the excluded volume in the molecular dynamics for molecular systems revealed by the direct computational approach

F. Kaśkosz<sup>1,2\*</sup>, K. Koperwas<sup>1,2\*</sup>, and M. Paluch<sup>1,2</sup>

1. University of Silesia in Katowice, Institute of Physics, 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów, Poland
2. Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research SMCEBI, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Poland

\* corresponding authors:    filip.kaskosz@us.edu.pl,    kajetan.koperwas@us.edu.pl

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

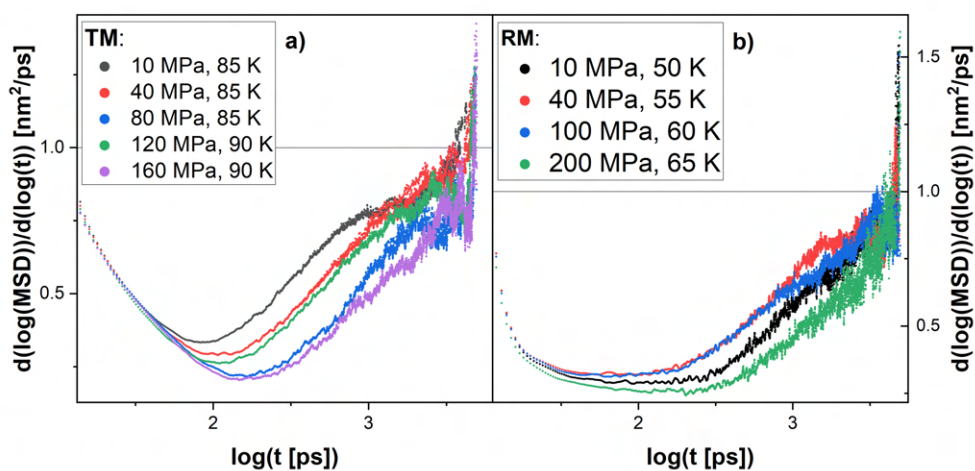


Fig. S1. The logarithmic derivative of the mean square displacement in time for TM and RM in the a) and b) sections, respectively.

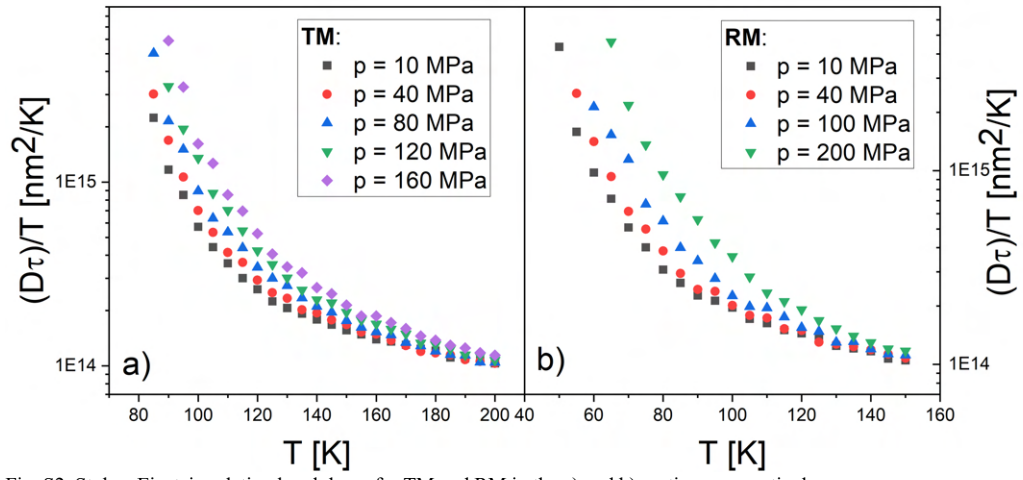


Fig. S2. Stokes-Einstein relation breakdown for TM and RM in the a) and b) sections, respectively.

## 4.2 POCHODZENIE WYKŁADNIKA SKALOWANIA GĘSTOŚCIOWEGO MOLEKUŁ WIELOATOMOWYCH I SZACOWANIE JEGO WARTOŚCI NA PODSTAWIE STRUKTURY CIECZY

**Autorzy:** F. Kaśkosz, K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch

**Referencja:** J. Chem. Phys. (2023), 158 (14), 144503

**Skrót:**

W tym artykule rozwikłamy problem interpretacji wykładnika skalowania gęstościowego dla molekuł wieloatomowych reprezentujących rzeczywiste cieczy van der Waalsa. Z naszych badań wynika, że wykładnik skalowania gęstościowego jest średnią ważoną wykładników potencjałów odpychających opisujących wszystkie międzyatomowe oddziaływania zachodzące pomiędzy cząsteczkami, gdzie energie potencjalne danych oddziaływań reprezentują jej wagi. Oznacza to, że energia potencjalna jest kluczową wielkością wymaganą do obliczenia wartości wykładnika skalowania gęstości dla rzeczywistych cząsteczek. Na koniec używamy dobrze znanej metody szacowania energii potencjalnej i pokazujemy, że wykładnik skalowania gęstościowego można z powodzeniem przewidzieć na podstawie struktury cieczy dla układów rzetelnie odwzorowujących cieczy rzeczywiste.

### OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA PUBLIKACJI WCHODZĄCEJ W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Jako współautor publikacji pt. „*The origin of the density scaling exponent for polyatomic molecules and the estimation of its value from the liquid structure*” opublikowanej w roku 2023 w czasopiśmie *The Journal of Chemical Physics* oświadczam, że wkład Pana mgr Filipa Kaśkosz w jej powstanie wyniósł 75 %.

W trakcie powstawania publikacji doktorant był odpowiedzialny za konceptualizację pracy, badanie naukowe, analizę oraz wizualizację. Jest autorem wykresów oraz zasadniczej treści manuskryptu.



# The origin of the density scaling exponent for polyatomic molecules and the estimation of its value from the liquid structure

Cite as: J. Chem. Phys. 158, 144503 (2023); doi: 10.1063/5.0141975

Submitted: 10 January 2023 • Accepted: 28 March 2023 •

Published Online: 14 April 2023



F. Kaškosz,<sup>a1</sup>  K. Koperwas,<sup>a1</sup>  A. Grzybowski,<sup>a1</sup>  and M. Paluch 

## AFFILIATIONS

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

<sup>a1</sup>Authors to whom correspondence should be addressed: [filip.kaskosz@us.edu.pl](mailto:filip.kaskosz@us.edu.pl) and [kajetan.koperwas@us.edu.pl](mailto:kajetan.koperwas@us.edu.pl)

## ABSTRACT

In this article, we unravel the problem of interpreting the density scaling exponent for the polyatomic molecules representing the real van der Waals liquids. Our studies show that the density scaling exponent is a weighted average of the exponents of the repulsive terms of all interatomic interactions that occur between molecules, where the potential energy of a given interaction represents its weight. It implies that potential energy is a key quantity required to calculate the density scaling exponent value for real molecules. Finally, we use the well-known method for potential energy estimation and show that the density scaling exponent could be successfully predicted from the liquid structure for fair representatives of the real systems.

Published under an exclusive license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0141975>

Over the past two decades, density scaling has received a lot of researcher's attention because it expresses the complex thermodynamics of the supercooled liquid as a function of only one variable using exclusively one parameter, the so-called density scaling exponent  $\gamma$ , which is directly related to the intermolecular interaction potential. This connection makes the density scaling law delivers insight into the effective microscopic interactions occurring between molecules. The latter is especially intriguing in the context of the studies on real materials because the hardly-to-be-obtained information on the intermolecular interactions can be straightforwardly deduced from the easily accessible macroscopic properties. However, a definition of  $\gamma$  for polyatomic molecules that actually mimic the real molecules is needed.

When the density scaling is observed, the dynamical property of the real liquid,  $X$ , e.g., the structural relaxation time, diffusion constant, or viscosity, is identical for all thermodynamic conditions characterized by the same value of the scaling argument,  $Tv^\gamma$  (where  $T$  is the temperature and  $v = V/N$  is the systems' volume per particle, i.e., the volume of system  $V$  divided by the number of the systems' particles  $N$ ). Consequently,  $X$  values collapse onto one master curve,

$$X = \mathcal{F}(Tv^\gamma). \quad (1)$$

However, the scaling property predicted by Eq. (1) is derived only for simple model systems consisting of the soft spheres,<sup>1,2</sup> which interact via the entirely symmetric intermolecular pair potential having the form of Inverse Power Law (IPL),<sup>3</sup>

$$u_{IPL}(r) = Cr^{-m} + A, \quad (2)$$

where  $r$  is the distance between interacting atoms,  $A$  represents the attractive background,  $C$  are potential parameters, and  $m$  is the exponent of the repulsive term directly related to the density scaling exponent,

$$\gamma = m/3. \quad (3)$$

Despite the fact that the above scaling property, initially called the quasi-universality<sup>4-9</sup> of IPL systems, is valid only for those extraordinarily simple model systems, it attracted significant scientific interest. It was, among others, because the density scaling has also been observed for simple systems described by the Lennard-Jones potential,<sup>10,11</sup> which is theoretically justified for real liquids. Furthermore, the researchers' excitement was even more stimulated by the reports on the density scaling correctness for more realistic model liquids.<sup>12-16</sup> The theoretical background for those findings is delivered by the virial  $W(\mathbf{R})$  and potential energy

$U(\mathbf{R})$  correlation,<sup>16,17</sup> which proportionality constant is identified as  $\gamma$ .<sup>18–21</sup> This correlation constitutes the framework of the isomorph theory and the concept of Roskilde-simple (R-simple) liquids.<sup>22</sup> The phase diagrams of R-simple liquids exhibit isomorphs, i.e., curves having constant invariant excess entropy. These curves, in turn, link thermodynamic states at which the particle distribution functions, normalized time-autocorrelation functions, and transport coefficients are identical when expressed in so-called reduced units. It also must be noted that the performed extensive computational experiments demonstrate that, generally,  $\gamma$  is not constant but depends on the thermodynamic conditions.<sup>23–25</sup>

However, the isomorphs are not found for polyatomic model systems with flexible bonds.<sup>26</sup> Nevertheless, an empirical scaling of the dynamics of those systems is still possible, and, therefore, the mentioned curves are called “pseudoisomorphs.” The latter is expected to be observed in real materials, for which the first report on the density scaling was delivered by Tölle, who analyzed the quasi-elastic neutron scattering data for canonical van der Waals liquid *ortho*-terphenyl and pointed out that the observed dynamic crossover could be characterized by an effective constant value resulted in the scaling variable  $Tv^4$ .<sup>27,28</sup> Next, Dreyfus successfully scaled rotational relaxation times obtained from light-scattering data for different isotherms of *ortho*-terphenyl, onto a single master curve as a function of  $Tv^4$ .<sup>29</sup> The numerous subsequent attempts to scale the dynamics of various glass formers revealed that the exponent of 4 could not be treated as a universal value for all systems.<sup>30–38</sup> Nevertheless, the latter does not change the fact that the density scaling of the molecular dynamics can be achieved for more than 100 glass formers<sup>39</sup> even at a wide range of pressures,<sup>40,41</sup> when  $\gamma$  between 2 and 7 is used. The above-mentioned experimental studies have led to the emergence of fundamental questions on the physical factors influencing  $\gamma$  and the way to predict its value for real systems, i.e., for systems in which molecules are constructed from many interacting centers. Intuitively, the diversity of  $\gamma$  values might be ascribed to the differences in some effective intermolecular interaction potential, which depends on the kind and arrangement of atoms creating the molecules. However, until now, the exact definition of  $\gamma$  for polyatomic molecules has not been proposed. It makes that desired prescription for  $\gamma$  estimation using some macroscopic characteristic of the system, ideally determined at a single thermodynamic state, is far from being achieved.

In this article, based on the simulations of the molecular dynamics of quasi-real model systems, we give an exact definition of  $\gamma$  for polyatomic systems, in which atoms interact by *IPL* potentials. Moreover, we propose a method for  $\gamma$  calculation, which uses the system's structure at a single thermodynamic state. Thereby, our studies provide solid grounds for explaining the origin of the density scaling exponent value for real materials.

The system we examine consists of quasi-real model molecules whose atoms are arranged in a rhombus shape (rhombus-like molecule, RM). The advantage of using RM results from the fact that they mimic the typical features of real molecules, i.e., structural anisotropy and flexibility, while their simplicity limits the number of factors impeding an understanding of the obtained results.<sup>43</sup> The system involves intra- and intermolecular interactions. The former consists of interactions resulting from bonds, valence angles, and dihedrals, while the latter corresponds to the pairs of non-bonded atoms. All the constants describing the stiffness of the bonds, angles,

and dihedrals were set on the basis of the parameters established by the Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS) all-atom force field<sup>42</sup> for the carbon atoms in the benzene ring. The potential energy function of the system can be described by the formula,

$$U(\mathbf{R}) = \sum_{\text{bonds}} \left( \frac{1}{2} k^{\text{bond}} (r_B(\mathbf{R}) - r_{B0})^2 \right) + \sum_{\text{angles}} \left( \frac{1}{2} k^{\text{angle}} (\theta(\mathbf{R}) - \theta_0)^2 \right) + \sum_{\text{dihedrals}} \left( \sum_{h=0}^5 C_h^{\text{RB}} (\cos(\phi(\mathbf{R}) - \pi))^h \right) + \sum_{\text{non-bonded atom pairs } m,n} u_{\text{IPL}}(\mathbf{R}),$$

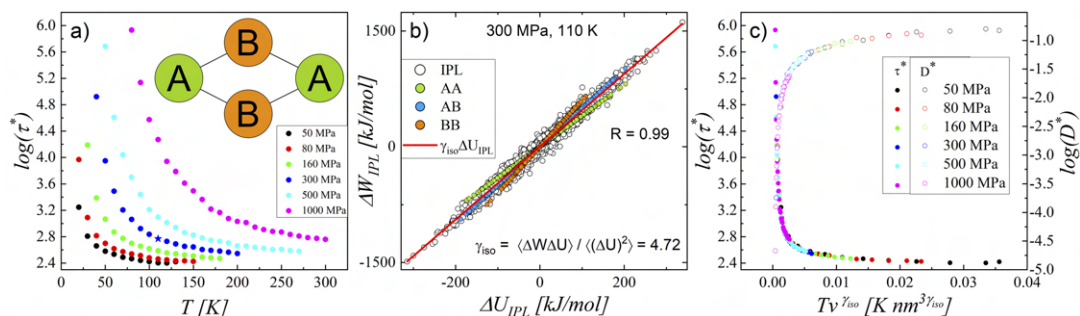
where  $k^{\text{bond}} = 392\,459.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol nm}^2}$ ,  $k^{\text{angle}} = 527.184 \frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^2}$  are stretching constants,  $C_h^{\text{RB}} = [30.334, 0.0, -30.334, 0.0, 0.0, 0.0] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  are constants for Ryckaert-Bellemans function,  $r_{B0} = 0.149\,82 \text{ nm}$ ,  $\theta_0 = [53.13^\circ, 126.87^\circ]$  are bond lengths and valence angles in equilibrium, and  $r_B, \theta,$  and  $\phi$  are bond lengths, valence angles, and dihedral angles for actual configuration described by  $3N$  dimensional vector  $\mathbf{R}$  of particles positions. Similarly to the intramolecular interactions, the nonbonded interactions were also set in correspondence to the mentioned carbon atoms, i.e., we took *LJ* potential parameters  $\epsilon = 0.292\,88 \text{ kJ/mol}$ ,  $\sigma = 0.355 \text{ nm}$ , and defined  $C = 4\epsilon\sigma^{12}$  ( $\epsilon$  characterizes a “depth” of the *LJ* potential, whereas  $\sigma$  sets a position of its minimum). To introduce the second type of atoms, we redefine  $m$  for 2 atoms lying alongside the shorter diagonal of the RM. The atoms of the new type interact by *IPL* with  $m = 18$ , whereas the mixed interactions are parameterized by  $m = 15$ . Moreover, it must be mentioned that the interaction potentials are truncated at relatively long distances,  $r_{\text{cut}} = 1.12 \text{ nm}$ , and shifted by the constants  $A$  to ensure that it is zero at the cut-off distance. As a consequence, the used pair potentials are as follows:

$$u_{XY}(r) = \begin{cases} C_{XY} r^{-m_{XY}} + A_{XY} & \text{if } r \leq r_{\text{cut}}, \\ 0 & \text{if } r > r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad \text{and } C_{XY} = 4\epsilon\sigma^{m_{XY}}$$

where  $X, Y$  indicate types of atoms.

In the first step of our studies, we performed a set of computer simulations of molecular dynamics using GROMACS software.<sup>48,49</sup> The system, which is composed of the 2048 RMs, was cooled down at isobaric conditions equal to 50, 80, 160, 300, 500, and 1000 MPa with the decrement of the temperature equal to 5 K, using Martyna–Tuckerman–Tobias–Klein barostat<sup>53,54</sup> and Nose–Hoover<sup>50–52</sup> thermostat. Each simulation run lasts for  $10 \times 10^6$  steps (with timestep  $dt = 0.001 \text{ ps}$ ). The first half of the simulation run was devoted to the system equilibration, whereas the average system volume was estimated from the data collected through the second half of the simulation. Then, we performed the *NVT* simulations, which lasted long enough to observe the entire relaxation of the incoherent intermediate scattering function (IISF)<sup>44</sup> calculated for the center of the molecule's mass. This procedure enabled estimation of the system relaxation time,  $\tau$ , which is defined as the time for which IISF reached the value equal to  $1/e$ . Subsequently, we reduced relaxation time according to  $\tau^* = \frac{\tau}{v^{1/3} \sqrt{m_{\text{mol}}/(k_B T)}}$ , where  $k_B$  is Boltzmann constant and  $m_{\text{mol}}$  is the molecule mass.<sup>20</sup> The results are presented in Fig. 1(a).

Following the isomorph theory, the density scaling exponent could be determined from the single thermodynamic state because it describes the correlation between fluctuations of total virial and total



**FIG. 1.** Panel (a) presents the reduced relaxation time determined at studied thermodynamic conditions covering a wide range of pressure and temperatures. The scheme of the RM is shown as an inset. Panel (b) depicts the fluctuations of the intermolecular virial and the intermolecular potential energy resulting from interatomic interactions for all particular non-bonded interactions and their sum. The resulting slope of the dependence is equal to 4.72, which has been determined from a single thermodynamic state,  $T = 110$  K and  $P = 3000$  MPa. The  $R$  parameter represents a correlation coefficient value. Panel (c) represents the density scaling of reduced relaxation times and diffusion constants.

potential energy,  $\Delta W = \gamma \Delta U$ , where  $\Delta$  denotes an instantaneous value of a given quantity minus its average value, and the virial<sup>46</sup> defined as  $W = -\frac{1}{3} \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} U$ . Similar to the total potential energy, the total virial has, apart from the non-bonded, terms resulting from intramolecular interactions. However, as we already mentioned, the correlation between the total  $W$  and total  $U$  is not fulfilled for the molecular systems with bonds. Our recent work describes this fact in detail showing that the correlation is impaired due to the intramolecular contribution terms.<sup>45</sup> Nevertheless, the crucial for further studies is that the  $W-U$  correlation is still observed for the components of virial and potential energy originating from the intermolecular interactions. Combining that with an observation coming from the examination of the RM consisting of four identical atoms interacting according to IPL with  $m = 12$ , which obey the density scaling law with  $\gamma = 4$ ,<sup>45</sup> it can be inferred that for the particular case of IPL potential, the density scaling exponent can be predicted from discussed correlation in the following way:

$$\gamma_{iso} = \frac{\langle \Delta W_{IPL} \Delta U_{IPL} \rangle}{\langle (\Delta U_{IPL})^2 \rangle}, \quad (4)$$

where  $\langle \rangle$  means constant-volume canonical averages,<sup>17</sup> and  $W_{IPL} = -\frac{1}{3} \sum_m \sum_{n>m} \sum_X \sum_Y \left( r_{mX,nY} \frac{dU_{IPL}(r_{mX,nY})}{dr_{mX,nY}} \right)$  and  $U_{IPL} = \sum_m \sum_{n>m} \sum_X \sum_Y (U_{IPL}(r_{mX,nY}))$  are total intermolecular virial<sup>46</sup> and total intermolecular potential energy resulting from non-bonded interactions between  $X$  th atom corresponding to  $m$ th molecule and  $Y$  th atom of  $n$ th molecule. In Fig. 1(b), we examine a single thermodynamic state, which is characterized by  $T = 110$  K and  $p = 300$  MPa, and as one can observe,  $\Delta W_{IPL}$  and  $\Delta U_{IPL}$  are almost perfectly correlated with slope equal to  $\gamma_{iso} = 4.72$ . This value enables accurate scaling of  $\tau^*$  and also the reduced diffusion constants,  $D^* = D \sqrt{\frac{m}{k_B T}} / \nu^{1/3}$  ( $D$  is determined from the mean square displacement), see Fig. 1(c). At this point, it has to be mentioned that consistently with the isomorph theory,  $\gamma_{iso}$  differs in various thermodynamic conditions. However, its variation is slight for the studied

system, and it does not significantly influence the quality of the density scaling ( $\gamma_{iso}$  varies between 4.63 at  $T = 20$  K and  $p = 80$  MPa and 4.80 at  $T = 300$  K and  $p = 1000$  MPa).

Since the examined herein RM system obeys the density scaling law, we focus on elucidating the origin of  $\gamma_{iso}$  value. The RM is characterized by three different types of interaction potentials,  $u_{AA}(r)$ ,  $u_{AB}(r)$ ,  $u_{BB}(r)$ , which are described by IPL with  $m$  equal to 12, 15, and 18 and none of those values leads directly to  $\gamma_{iso} = 4.72$ . From Fig. 1(b), we know that the linear relationship  $\Delta W_{IPL} = \gamma \Delta U_{IPL}$  is valid at any timestep  $i$ , thus

$$W_{IPL,i} - \langle W_{IPL} \rangle = \gamma (U_{IPL,i} - \langle U_{IPL} \rangle). \quad (5a)$$

Subtracting, we get

$$W_{IPL,i} + I = \gamma U_{IPL,i}, \quad (5b)$$

where  $I = -\langle W_{IPL} \rangle + \gamma \langle U_{IPL} \rangle$  is an intercept of the relationship between average values. Taking into account that within the studied system, one can distinguish, in general, four interactions we can reorganize the left side of Eq. (5b),

$$W_{IPL,i}^{AA} + W_{IPL,i}^{AB} + W_{IPL,i}^{BA} + W_{IPL,i}^{BB} + I = \gamma U_{IPL,i}, \quad (5c)$$

where  $W_{IPL,i}^{AA}$  is the intermolecular pair virial resulting from interactions between atoms of type  $A$  at time  $i$ . Because  $W_{IPL,i}^{AA}$  is a linear function of corresponding pair potential energy,  $U_{IPL,i}^{AA}$ , with the slope described by  $m$  parameter of given interaction potential, we can take advantage from  $W_{IPL,i}^{AA} = \gamma_{AA} U_{IPL,i}^{AA} - I_{AA}$ , which leads to

$$\begin{aligned} & (\gamma_{AA} U_{IPL,i}^{AA} - I_{AA,i}) + (\gamma_{AB} U_{IPL,i}^{AB} - I_{AB,i}) + (\gamma_{BA} U_{IPL,i}^{BA} - I_{BA,i}) \\ & + (\gamma_{BB} U_{IPL,i}^{BB} - I_{BB,i}) + I = \gamma (U_{IPL,i}^{AA} + U_{IPL,i}^{AB} + U_{IPL,i}^{BA} + U_{IPL,i}^{BB}), \end{aligned} \quad (5d)$$

and then, summing up the times we get

$$\gamma = \frac{\gamma_{AA} \sum_i (U_{IPL,i}^{AA}) + \gamma_{AB} \sum_i (U_{IPL,i}^{AB}) + \gamma_{BA} \sum_i (U_{IPL,i}^{BA}) + \gamma_{BB} \sum_i (U_{IPL,i}^{BB}) + \sum_i (I - I_{AA,i} - I_{AB,i} - I_{BA,i} - I_{BB,i})}{\sum_i (U_{IPL,i}^{AA} + U_{IPL,i}^{AB} + U_{IPL,i}^{BA} + U_{IPL,i}^{BB})}, \quad (5e)$$

where the term including all intercepts  $I$  vanishes. The sums of the potential energies in Eq. (5e) can be immediately replaced by the ensemble averages,

$$\gamma = \frac{\gamma_{AA} \langle U_{IPL}^{AA} \rangle + \gamma_{AB} \langle U_{IPL}^{AB} \rangle + \gamma_{BA} \langle U_{IPL}^{BA} \rangle + \gamma_{BB} \langle U_{IPL}^{BB} \rangle}{\langle U_{IPL}^{AA} \rangle + \langle U_{IPL}^{AB} \rangle + \langle U_{IPL}^{BA} \rangle + \langle U_{IPL}^{BB} \rangle}. \quad (6)$$

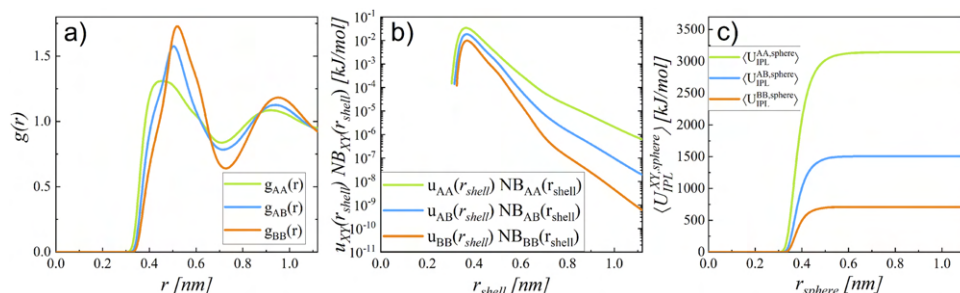
Interestingly, Eq. (6) is a weighted average of the exponents describing particular intermolecular interactions, with weights determined by an average total intermolecular potential energies originating from corresponding interactions. Hence, the latter is an exact interpretation of  $\gamma$  for many-atomic molecular systems described by IPL potentials.

The form of Eq. (6) leads to two important consequences. The first one is that if all interatomic interactions are described by the IPL with the same value of  $m$ , i.e., all the differences between interactions are included in various  $C$  and or  $A$  [see Eq. (2)], the straightforwardly resulted in  $\gamma$  should be equal to  $m/3$ . Naturally, in this case, the average total intermolecular potential energies  $\langle U_{IPL}^{XY} \rangle$ ,  $XY$  represents a type of interactions, differ from each other, but all of them implies the same value of  $\gamma$ . We test this prediction at the end of this paper. The second consequence, which, in our opinion, is more crucial from the point of view of the real molecules, refers to an example of molecules constructed from at least two atoms. Let us consider two kinds of molecules created from the same atoms but differently arranged. In such a case, the interatomic potentials for given atom–atom interactions are identical, predefined, and do not depend on the molecular structure. However, different molecular structures might imply that the same atom–atom interactions are mostly registered at different distances. Consequently, average total intermolecular potential energies  $\langle U_{IPL}^{XY} \rangle$  for interactions  $XY$  are expected to be different, which immediately implies different

$\gamma$  values. Hence, the determination of  $\langle U_{IPL}^{XY} \rangle$  is a key to determining  $\gamma$  for molecules composed of many different atoms. Ideally, the latter would be done using a macroscopic characteristic of the system, which is relatively easier to obtain than a microscopic one. We propose to employ the well-known pair-correlation function,  $g(r)$ , which enables estimation of the number of atoms separated by the given distance from the reference one. It is crucial because by knowing the number of atoms separated by a given distance and the value of the potential for that intermolecular distance, one can estimate their contribution to the total intermolecular potential energy. It is also worth noting that  $g(r)$  characterizes the structure of the system, and consequently, it will be different for the discussed situation of different molecules of identical atomic composition. Moreover,  $g(r)$  depends on the thermodynamic conditions. Thus, it naturally implies the reported variation in  $\gamma$  while the temperature and density are changed.

In the case of RM studied herein,  $g(r)$  can be calculated for four different pairs of atoms, but  $g_{AB}(r)$  and  $g_{BA}(r)$  are identical; therefore, in Fig. 2(a), we present only three functions.

It can be seen that  $A$ -type atoms are able to approach each other at the closest distances, which is due to the least steep potential shape ( $m_{AA} = 12$ ) observed at small intermolecular distances. On the other hand, the most narrow and prominent first peak is observed for atoms of type  $B$ ,  $m_{BB} = 18$ . However, for our studies, i.e., for the verification of Eq. (6), the crucial issue is to estimate the average total intermolecular potential energies. As we already mentioned, it can be done based on the average number of the  $Y$ -type atoms separated from  $X$ -type atoms by the distance between  $r_1$  and  $r_2$ ,  $NB_{XY}(r_1, r_2)$ . Employing  $g_{XY}(r)$ , we get that  $NB_{XY}(r_1, r_2) = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_Y g_{XY}(r) dr$ , where  $\rho_Y$  is the number density of  $Y$ -type of atoms. Subsequently, if we assume that the distance between  $r_1$  and  $r_2$  is relatively small ( $\Delta r = r_2 - r_1 = 0.002$  nm for our studies), the energy from considered interactions of type  $XY$  can be



**FIG. 2.** Panel (a) depicts the pair-correlation function calculated between different types of atoms. Panel (b) represents the contributions to the system's pair potential energy resulting from the neighbors of a selected atom located in a spherical shell at a distance  $r_{shell}$  and width  $\Delta r$ . Panel (c) shows how the intermolecular potential energy of particular interactions for many-atomic molecules changes considering subsequent spheres with increasing the radius,  $r_{sphere}$ .

treated as constant  $u_{XY}(r_{shell})$ , where  $r_{shell} = r_1 + \frac{\Delta r}{2}$ . In Fig. 2(b), we show the product of  $N_{BXY}(r_{shell})$  and  $u_{XY}(r_{shell})$ , which visualizes the contributions to the total pair potential energy resulting from the interaction between reference atom and its neighbors belonging to the subsequent spheres. At this point, it has to be mentioned that despite  $g_{XY}(r) = g_{YX}(r)$ ,  $N_{BXY}(r_{shell})$  might differ from  $N_{BYX}(r_{shell})$  due to the different number densities,  $\rho_Y \neq \rho_X$ . Similar to the results presented in Fig. 2(a),  $N_{BXY}(r_{shell})u_{XY}(r_{shell})$  for mixed interactions are identical for studied system; thus, we present only one of them. As one can see, the discussed contributions exhibit an evident peak for all interactions. The maxima of those peaks are observed at a similar distance due to identical  $\sigma$  for all potentials. It is also worth noting that the results are presented in the logarithmic scale because  $N_{BXY}(r_{shell})u_{XY}(r_{shell})$  significantly decreases when  $r_{shell}$  increases. It immediately suggests that contributions to average pair potential energy resulting from atoms separated by relatively long distances are irrelevant. Before we verify this prediction, it must be noted that to calculate the intermolecular potential energy of particular  $XY$  interactions for many-atomic molecules located in a volume enclosed by a sphere ( $U_{IPL}^{XY,sphere}$ ) of radius  $r_{sphere}$ , we have to consider the number of atoms belonging to the central molecule. In studied case, the RM is composed of two atoms of type A and two atoms of type B. Thus, each interaction occurs twice,  $N_{at,AA} = N_{at,AB} = N_{at,BA} = N_{at,BB} = 2$ . However, each interaction has to be taken into account only once, thus the factor  $N/2$  should be included. Finally, we obtain

$$\langle U_{IPL}^{XY,sphere} \rangle(r_{sphere}) = \frac{N}{2} N_{at,XY} \rho_Y \int_0^{r_{sphere}} 4\pi r^2 g_{XY}(r) u_{XY}(r) dr. \quad (7)$$

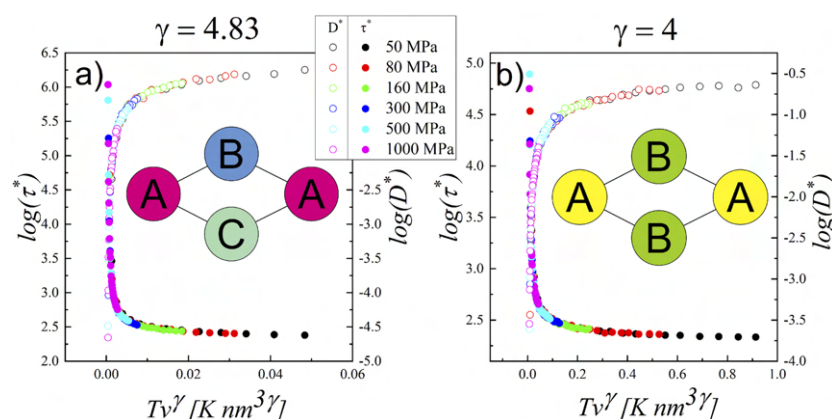
As it is presented in Fig. 2(c),  $\langle U_{IPL}^{XY,sphere} \rangle(r_{sphere})$  becomes practically constant when  $r_{sphere}$  is longer than 0.5 nm. It confirms that interactions between substantially separated molecules are not crucial for  $\gamma$  value. Interestingly, 0.5 nm does not seem to be a relatively long distance for the studied system because around 0.5 nm, the first peaks of  $g(r)$  are observed. This observation immediately explains the literature reports, suggesting that exclusively interactions between the nearest atoms are responsible for  $\gamma$  value.<sup>14,47</sup> Combining

Eqs. (6) and (7), from which we calculate the average total intermolecular potential energies  $U_{IPL}^{XY}$  using the distances up to cut-off radius, we get  $\gamma_g = 4.64$ , which is very close to that predicted by the isomorph theory and also leads to accurate density scaling (results not presented).

In this paragraph, we test our interpretation of  $\gamma$  and the method for estimating its value. For this purpose, we design a system, which is even more complex. The new RM is constructed from three different types of atoms, i.e., it consists of two atoms of type A and one of type B and C. See the inset in Fig. 3(a) where a scheme of the new RM is presented.

Due to such architecture, we can distinguish six different interatomic interactions with  $m_{AA} = 21$ ,  $m_{BB} = 15$ ,  $m_{CC} = 9$ ,  $m_{BC} = 12$ ,  $m_{AB} = 13$ , and  $m_{AC} = 14$ . The experiment's procedure was exactly the same as for the first RM system. The  $NVT$  simulation had been preceded by simulation at  $NPT$  carried out at a wide range of temperatures and pressures. The determined  $\tau^*$  and  $D^*$  can be scaled according to Eq. (1), see Fig. 3(a). Importantly, the used  $\gamma$  value is estimated employing Eq. (6), Eq. (7), and  $g(r)$  functions calculated at only one thermodynamic state, i.e.,  $T = 110$  K and  $p = 300$  MPa. This result confirms that the method proposed works for molecules composed of many atoms. Consequently, there are no obstacles to applying it to real systems. In this context, it is worth putting the reader's attention to the fact that the number density of molecules, which is used to estimate  $\langle U_{IPL}^{XY} \rangle$ , is a constant at a given thermodynamic state. Hence, according to Eq. (6) it can be canceled, which implies that only the chemical composition of the molecule and the structure of the liquid are required to apply the proposed methods. The potentials' parameters are already defined and included in force fields.

In the end, we would like to test the prediction of Eq. (6), according to which  $\gamma$  does not depend on the  $C$  parameter of the  $IPL$  potential when all interatomic interactions are parameterized using the same  $m$  value. Consequently, we examined the RM system, which is composed of two types of atoms, where  $C_{AA} = 2C_{BB} = \sqrt{2}C_{AB}$ . The  $\epsilon$  and  $\sigma$  are identical to those used in the already studied RM system, whereas  $m = 12$ . The scheme of the molecule is presented in Fig. 3(b). In this case, we also apply the afore-described



**FIG. 3.** The density scaling of RM molecules constructed from three different atoms, in which interaction potentials are described by various exponents of the repulsive term (a) and two different atoms of the same exponent of the repulsive term but the different pre-power factors (b). The schemes of molecules are presented as an inset. The density scaling values are obtained using Eqs. (6) and (7).



procedure of the experiment. As we presented in Fig. 3(b), the results for the studied system accurately scale with  $\gamma = 4.0$ , which is obtained by combining Eqs. (6), (7), and  $g(r)$  calculated at  $T = 110$  K and  $p = 300$  MPa. The identical value of  $\gamma$  was also reported by us in Ref. 45 for the analogic RM system characterized by the same  $C$  value for all atoms. Hence, we can state that the tested prediction is valid.

Summarizing, in this article, we deliver the exact interpretation of the density scaling exponent value for van der Waals systems composed of polyatomic molecules, in which atoms interact by IPL potentials. In this case,  $\gamma$  is a weighted average of the exponents describing particular intermolecular interactions, with weights determined by average total intermolecular potential energies originating from those interactions. Moreover, we prove that interactions between only the nearest atoms notably influence the density scaling and hence the dynamics, thermodynamics, and structure of the systems. Interestingly, following our idea, the well-known structure characteristic, i.e., pair correlation function, can be used to estimate the  $\gamma$  value. Notably, it is sufficient to determine this characteristic at only one thermodynamic state. Consequently, we believe that a comprehensive understanding of the origin of the density scaling exponent is at our fingertips.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are deeply grateful for the financial support from the Polish National Science Center within the framework of the Maestro10 project (Grant No. UMO2018/30/A/ST3/00323).

## AUTHOR DECLARATIONS

### Conflict of Interest

The authors have no conflicts to disclose.

## Author Contributions

**F. Kałkosz:** Conceptualization (equal); Formal analysis (equal); Investigation (equal); Visualization (equal); Writing – original draft (equal). **K. Koperwas:** Supervision (equal); Writing – review & editing (equal). **A. Grzybowski:** Supervision (supporting). **M. Paluch:** Funding acquisition (lead); Supervision (equal).

## DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding authors upon reasonable request.

## REFERENCES

- J. N. Roux, J. L. Barrat, and J.-P. Hansen, "Dynamical diagnostics for the glass transition in soft-sphere alloys," *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 7171 (1989).
- J.-L. Barrat and A. Latz, "Mode coupling theory for the glass transition in a simple binary mixture," *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4289 (1990).
- W. G. Hoover and M. Rossj, "Statistical theories of melting," *Contemp. Phys.* **12**, 339 (1971).
- Y. Rosenfeld, "Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems," *Phys. Rev. A* **15**, 2545 (1977).

- F. de J. Guevara-Rodríguez and M. Medina-Noyola, "Dynamic equivalence between soft- and hard-core Brownian fluids," *Phys. Rev. E* **68**, 011405 (2003).
- D. M. Heyes and A. C. Brañka, "The influence of potential softness on the transport coefficients of simple fluids," *J. Chem. Phys.* **122**, 234504 (2005).
- M. J. Pond, J. R. Errington, and T. M. Truskett, "Communication: Generalizing Rosenfeld's excess-entropy scaling to predict long-time diffusivity in dense fluids of Brownian particles: From hard to ultrasoft interactions," *J. Chem. Phys.* **134**, 081101 (2011).
- M. Schmiedeberg, T. K. Haxton, S. R. Nagel, and A. J. Liu, "Mapping the glassy dynamics of soft spheres onto hard-sphere behavior," *Europhys. Lett.* **96**, 36010 (2011).
- L. López-Flores, H. Ruiz-Estrada, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola, "Dynamic equivalences in the hard-sphere dynamic universality class," *Phys. Rev. E* **88**, 042301 (2013).
- J. E. Jones and S. Chapman, "On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature," *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **106**, 441 (1924).
- P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed. (Oxford University Press, Oxford, 1998).
- T. B. Schröder, U. R. Pedersen, N. P. Bailey, S. Toxvaerd, and J. C. Dyre, "Hidden scale invariance in molecular van der Waals liquids: A simulation study," *Phys. Rev. E* **80**, 041502 (2009).
- T. S. Ingebrigtsen, T. B. Schröder, and J. C. Dyre, "Isomorphs in model molecular liquids," *J. Phys. Chem. B* **116**, 1018 (2012).
- K. Koperwas, A. Grzybowski, and M. Paluch, "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* **101**, 012613 (2020).
- K. Liszka, A. Grzybowski, K. Koperwas, and M. Paluch, "Density scaling of translational and rotational molecular dynamics in a simple ellipsoidal model near the glass transition," *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 4546 (2022).
- U. R. Pedersen, N. P. Bailey, T. B. Schröder, and J. C. Dyre, "Strong pressure-energy correlations in van der Waals liquids," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015701 (2008).
- N. P. Bailey, U. R. Pedersen, N. Gnan, T. B. Schröder, and J. C. Dyre, "Pressure-energy correlations in liquids. I. Results from computer simulations," *J. Chem. Phys.* **129**, 184507 (2008).
- N. P. Bailey, U. R. Pedersen, N. Gnan, T. B. Schröder, and J. C. Dyre, "Pressure-energy correlations in liquids. II. Analysis and consequences," *J. Chem. Phys.* **129**, 184508 (2008).
- T. B. Schröder, N. P. Bailey, U. R. Pedersen, N. Gnan, and J. C. Dyre, "Pressure-energy correlations in liquids. III. Statistical mechanics and thermodynamics of liquids with hidden scale invariance," *J. Chem. Phys.* **131**, 234503 (2009).
- N. Gnan, T. B. Schröder, U. R. Pedersen, N. P. Bailey, and J. C. Dyre, "Pressure-energy correlations in liquids. IV. 'Isomorphs' in liquid phase diagrams," *J. Chem. Phys.* **131**, 234504 (2009).
- T. B. Schröder, N. Gnan, U. R. Pedersen, N. P. Bailey, and J. C. Dyre, "Pressure-energy correlations in liquids. V. Isomorphs in generalized Lennard-Jones systems," *J. Chem. Phys.* **134**, 164505 (2011).
- T. B. Schröder and J. C. Dyre, "Simplicity of condensed matter at its core: Generic definition of a Roskilde-simple system," *J. Chem. Phys.* **141**, 204502 (2014).
- E. Attia, J. C. Dyre, and U. R. Pedersen, "Extreme case of density scaling: The Weeks-Chandler-Andersen system at low temperatures," *Phys. Rev. E* **103**, 062140 (2021).
- R. Casalini and T. C. Ransom, "On the pressure dependence of the thermodynamical scaling exponent  $\gamma$ ," *Soft Matter* **16**, 4625 (2020).
- A. Sanz, T. Hecksher, H. W. Hansen, J. C. Dyre, K. Niss, and U. R. Pedersen, "Experimental evidence for a state-point-dependent density-scaling exponent of liquid dynamics," *Phys. Rev. Lett.* **122**, 055501 (2019).
- A. E. Olsen, J. C. Dyre, and T. B. Schröder, "Communication: Pseudoisomorphs in liquids with intramolecular degrees of freedom," *J. Chem. Phys.* **145**, 241103 (2016).
- A. Tölle, H. Schober, J. Wuttke, O. G. Randl, and F. Fujara, "Fast relaxation in a fragile liquid under pressure," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2374 (1998).

- <sup>28</sup>A. Tölle, "Neutron scattering studies of the model glass former *ortho*-terphenyl," *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1473 (2001).
- <sup>29</sup>C. Dreyfus, A. Aouadi, J. Gapinski, M. Matos-Lopes, W. Steffen, A. Patkowski, and R. M. Pick, "Temperature and pressure study of Brillouin transverse modes in the organic glass-forming liquid *ortho*-terphenyl," *Phys. Rev. E* **68**, 011204 (2003).
- <sup>30</sup>R. Casalini and C. M. Roland, "Thermodynamical scaling of the glass transition dynamics," *Phys. Rev. E* **69**, 062501 (2004).
- <sup>31</sup>C. Dreyfus, A. Le Grand, J. Gapinski, W. Steffen, and A. Patkowski, "Scaling the  $\alpha$ -relaxation time of supercooled fragile organic liquids," *Eur. Phys. J. B* **42**, 309 (2004).
- <sup>32</sup>C. Alba-Simionesco, A. Caillaux, A. Alegria, and G. Tarjus, "Scaling out the density dependence of the  $\alpha$  relaxation in glass-forming polymers," *Europhys. Lett.* **68**, 58 (2004).
- <sup>33</sup>S. Pawlus, R. Casalini, C. M. Roland, M. Paluch, S. J. Rzoska, and J. Ziolo, "Temperature and volume effects on the change of dynamics in propylene carbonate," *Phys. Rev. E* **70**, 061501 (2004).
- <sup>34</sup>R. Casalini and C. M. Roland, "Scaling of the supercooled dynamics and its relation to the pressure dependences of the dynamic crossover and the fragility of glass formers," *Phys. Rev. B* **71**, 014210 (2005).
- <sup>35</sup>A. Reiser, G. Kasper, and S. Hunklinger, "Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules," *Phys. Rev. B* **72**, 094204 (2005).
- <sup>36</sup>C. M. Roland, S. Bair, and R. Casalini, "Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids," *J. Chem. Phys.* **125**, 124508 (2006).
- <sup>37</sup>R. Casalini and C. M. Roland, "An equation for the description of volume and temperature dependences of the dynamics of supercooled liquids and polymer melts," *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3936 (2007).
- <sup>38</sup>C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, and R. Casalini, "Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure," *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1405 (2005).
- <sup>39</sup>R. Casalini and C. M. Roland, "Determination of the thermodynamic scaling exponent for relaxation in liquids from static ambient-pressure quantities," *Phys. Rev. Lett.* **113**, 085701 (2014).
- <sup>40</sup>E. H. Abramson, "Viscosity of fluid nitrogen to pressures of 10 GPa," *J. Phys. Chem. B* **118**, 11792 (2014).
- <sup>41</sup>T. C. Ransom and W. F. Oliver, "Glass transition temperature and density scaling in cumene at very high pressure," *Phys. Rev. Lett.* **119**, 025702 (2017).
- <sup>42</sup>W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- <sup>43</sup>K. Koperwas, K. Adrjanowicz, A. Grzybowski, and M. Paluch, "The role of the dipole moment orientations in the crystallization tendency of the van der Waals liquids—molecular dynamics simulations," *Sci. Rep.* **10**, 283 (2020).
- <sup>44</sup>J. Horbach and W. Kob, "Relaxation dynamics of a viscous silica melt: The intermediate scattering functions," *Phys. Rev. E* **64**, 041503 (2001).
- <sup>45</sup>K. Koperwas, A. Grzybowski, and M. Paluch, "Virial-potential-energy correlation and its relation to density scaling for quasireal model systems," *Phys. Rev. E* **102**, 062140 (2020).
- <sup>46</sup>M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- <sup>47</sup>F. Kaškosz, K. Koperwas, and M. Paluch, "The role of the excluded volume in the molecular dynamics for molecular systems revealed by the direct computational approach," *J. Mol. Liq.* **366**, 120321 (2022).
- <sup>48</sup>H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation," *Comput. Phys. Commun.* **91**(1), 43–56 (1995).
- <sup>49</sup>B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl, "GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation," *J. Chem. Theory Comput.* **4**(3), 435–447 (2008).
- <sup>50</sup>S. A. Nosé, "Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Mol. Phys.* **52**(2), 255–268 (1984).
- <sup>51</sup>S. A. Nosé, "Unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *J. Chem. Phys.* **81**(1), 511–519 (1984).
- <sup>52</sup>W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys. Rev. A* **31**(3), 1695–1697 (1985).
- <sup>53</sup>G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, "Constant pressure molecular dynamics algorithms," *J. Chem. Phys.* **101**(5), 4177–4189 (1994).
- <sup>54</sup>G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein, "Explicit reversible integrators for extended systems dynamics," *Mol. Phys.* **87**(5), 1117–1157 (1996).

### 4.3 ODSZCZĘPSTWO OD BEZPOŚREDNIEJ ZALEŻNOŚCI MIĘDZY WYKŁADNIKIEM SKALOWANIA GĘSTOŚCIOWEGO, A POTENCJAŁEM ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH DLA UKŁADÓW MOLEKULARNYCH Z CZYSTO ODPYCHAJĄCYMI SIŁAMI MIĘDZYCZĄSTECZKOWYMI

**Autorzy:** F. Kaśkosz, K. Koperwas, A. Grzybowski, M. Paluch

**Referencja:** <https://doi.org/10.48550/arXiv.2402.08444>

**Skrót:** W tej pracy kwestionujemy ogólnie przyjęte twierdzenie, że charakter oddziaływań międzycząsteczkowych można bezpośrednio określić na podstawie wykładnika skalowania gęstościowego. Pokazujemy, że wykładnik skalujący układów, których oddziaływania międzycząsteczkowe mają formę odwrotnego prawa potęgowego wyraźnie różni się w zależności od architektury molekularnej. Ponieważ układy te charakteryzuje dobrze określona międzycząsteczkowa zależność wiriału i energii potencjalnej, wyniki zaprzeczają przewidywaniom teoretycznym i wcześniejszym raportom. Co więcej, sugerujemy, że niedawno zaproponowana metoda „siły molekularnej” również zwraca wartość różniącą się od tej skalującej dynamikę. Finalnie, uzyskany wynik pozwala stwierdzić, że oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe wpływają na wartość wykładnika skalowania gęstościowego.

#### OŚWIADCZENIE WSPÓŁAUTORA PUBLIKACJI WCHODZĄCEJ W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Jako współautor publikacji pt. „*The breakdown of the direct relation between the density scaling exponent and the intermolecular interaction potential for molecular systems with purely repulsive intermolecular forces*” opublikowanej w roku 2024 w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids* oświadczam, że wkład Pana mgr Filipa Kaśkosz w jej powstanie wyniósł 80 %.

W trakcie powstawania publikacji doktorant był odpowiedzialny za konceptualizację pracy, badanie naukowe, analizę oraz wizualizację. Jest autorem wykresów oraz zasadniczej treści manuskryptu.



**Informacja dodatkowa:** Artykuł jest po pierwszej turze recenzji, która jest pozytywna. Recenzja została załączona na stronie 67.

# The breakdown of the direct relation between the density scaling exponent and the intermolecular interaction potential for molecular systems with purely repulsive intermolecular forces.

F. Kaśkosz<sup>1,2\*</sup>, K. Koperwas<sup>1,2\*</sup>, A. Grzybowski<sup>1,2</sup> and M. Paluch<sup>1,2</sup>

<sup>1.</sup> University of Silesia in Katowice, Institute of Physics, 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów, Poland

<sup>2.</sup> Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research SMCEBI, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Poland

\* corresponding authors: [filip.kaskosz@us.edu.pl](mailto:filip.kaskosz@us.edu.pl), [kajetan.koperwas@us.edu.pl](mailto:kajetan.koperwas@us.edu.pl)

## ABSTRACT

In this work, we question the generally accepted statement that the character of intermolecular interactions can be directly determined from the scaling exponent. We show that the scaling exponent evidently differs on the molecular architecture for pure inverse power law systems. Since these systems are characterized by a well-defined dependency between the intermolecular virial and potential energy, the results contradict theoretical predictions and previous reports. Moreover, we suggest that the recently proposed "molecular force" method also returns the value that varies from the one scaling the dynamics. Finally, the obtained result allows us to conclude that the value of the density scaling exponent for real liquids depends on intramolecular interactions.

## MANUSCRIPT

Many liquids have a glass-forming ability that often makes them capable of becoming supercooled, i.e., they may remain a liquid even when their temperature is lowered below the melting point. The supercooling state can be achieved by isobaric cooling, where a constant pressure ensures that the melting point is fixed, or the liquid can be isothermally compressed. In the second scenario, transformation from normal liquid to metastable state results from an increase in pressure, which causes the molecules to be more densely packed. In turn, lowering the temperature is equivalent to reducing the average kinetic energy of the molecules while increasing the pressure forces the molecules to get closer to each other, which decreases the volume in which the molecules can move. As a result of both processes, the liquid dynamics slowdown proceeds in the Arrhenius manner: the dependence of dynamic quantities on temperature (or pressure) is exponential.<sup>1</sup> In the supercooling regime, however, the dynamics slowdown trend changes and becomes non-exponential.<sup>2,3</sup> The critical factor determining the non-trivial nature of liquid dynamics is not fully defined<sup>4,5</sup>, but it is recognized that the temperature and volume effects are responsible. Which of them plays a more important role has been the subject of many works and widely discussed.<sup>6</sup> It was found that the temperature and volume relative influence differs among the substances. Moreover, it was suggested<sup>6</sup> that instead of defining the factor with the dominant role, one should rather consider some function of these properties to represent the dynamics properly. A breakthrough that contributed to simplifying the description of liquid dynamics is the density scaling concept.<sup>7,8</sup> According to this concept, dynamics under different thermodynamic conditions can be mapped into a single relationship. The dynamical quantities can be expressed using the function of a single variable,  $TV^\gamma$ , the product of temperature and volume raised to the power of the scaling exponent, from which inferences about the relative influence of temperature and volume on molecular dynamics can be made.<sup>6,9</sup> Experimental studies<sup>10</sup> performed for more than 100 real glass-forming liquids showed that the value of the scaling exponent varies for different substances, indicating that  $\gamma$  is a material parameter. A problem about what determines the value of the scaling exponent of molecular systems arose. Based on the theoretical research<sup>11,12</sup> and the results of the computer simulations<sup>13,14</sup>, the physical interpretation of the scaling exponent was suggested. For the simple monoatomic system whose interactions were described using a potential in the form of an inverse power law<sup>11</sup>

$U_{IPL}(r) = Cr^{-m} + A$  ( $C$  - potential parameters,  $A$  - attractive background constant,  $r$  - distance), the scaling exponent turned out to be related to the potential as follows:  $\gamma = m/3$ .

By analogy, the explanation of the scaling exponent value of the monoatomic system governed by the Lennard-Jones interaction potential  $U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ , ( $\epsilon$  - the potential well depth,  $\sigma$  - the distance at which the potential energy is zero) was made.<sup>15</sup> At short distances where the potential is purely repulsive, up to the characteristic radius where it has a minimum,  $U_{LJ}(r \leq 2^{1/6}\sigma)$  was fitted by a single effective  $U_{IPL}$ . The fit takes into account that the potential's attractive term modifies the curvature of the repulsive term. Consequently, the effective  $U_{IPL}$  potential describes the repulsion with exponent  $m_{eff} \approx 18$ , which explains  $\gamma_{LJ} \approx 6$ . However, at this point, the shortcomings of this consideration are worth mentioning. Only the part corresponding to the purely repulsive potential is taken into account, and this implies the misleading conclusion that repulsive forces exclusively determine the dynamics. If indeed the dynamics are governed only by repulsive forces, then both the considered  $LJ$  system and the corresponding system with  $LJ$  potential truncated at the minimum and shifted (i.e., Weeks-Chandler-Andersen, *WCA*) should have the same value of scaling exponent. However, it was shown that both the temperature dependences of the relaxation times and the scaling exponents of the systems are different from each other<sup>16-18</sup>, which emphasizes the importance of the role of attraction, which cannot be ignored. The second issue is that the effective potential method works only for the systems characterized by a potential distribution with spherical symmetry. In the case of real systems, it should be considered that molecules commonly consist of many atoms bound into different structures. Additionally, but not necessarily, these atoms can be of various types. Due to these reasons, the potential around the real molecules is non-uniformly distributed in different directions. Therefore, anisotropy is an inherent feature of real molecular systems that must be taken into account. In connection with this, it is highly challenging to correctly represent even the simplest anisotropic (i.e., diatomic) system by a point particle. The task requires specifying the reference point where the potential should have its source and considering that the value it takes depends not only on the distance but also on the orientation relative to some specific directions. It is also important that when considering the interaction of two molecules, each atom of the first one affects each atom of the second one according to a given potential, due to which it exerts forces in specific directions. Thus, the forces resulting from the impact of

the first molecule on individual atoms of the second one depend on the mutual arrangement of both molecules. Therefore, the effective potential must correctly reflect the net forces between molecules.

A promising and systematically developed approach that seems to overcome the aforementioned problems is the isomorph theory<sup>19-23</sup>, according to which the scaling occurrence results from a strong correlation between potential energy  $U$  and the configurational contribution to pressure virial  $W$ . In the case of the monoatomic  $IPL$  system, the characteristics of the potential imply that the  $W - U$  correlation is perfect, so its relationship is linear, and its slope coefficient is equal to  $m/3$ . Considering more complex potentials whose curvature due to the attractive term varies with distance, such as  $LJ$ , the correlation is weakened. However, the theory states that it is sufficient for the correlation coefficient to be greater than or equal to 0.9, and then for such highly correlated systems (Roskilde-simple liquids), the scaling exponent can be determined as the slope of the  $W - U$  dependence. In this way, the scaling exponent was successfully obtained for, among others, the monoatomic  $LJ$ , the Kob-Andersen binary  $LJ$  mixture, and some molecules with rigid bonds.<sup>24-26</sup> Considering the rigid dumbbells example, it can be concluded that the correlation slope allows the determination of a scaling exponent for anisotropic systems. On the other hand, the results obtained for the monoatomic Gay-Berne system of ellipsoidal-like molecules contradict this statement.<sup>27</sup> Similarly, the study of quasi-realistic systems<sup>28</sup>, i.e., rhombus-like  $LJ$  molecules with flexible bonds,  $RM_{LJ}$ , demonstrated that the scaling exponent cannot be determined from the dependency of the total  $W$  and  $U$  quantities because the contribution from their intramolecular interactions' terms significantly impairs the correlation.<sup>29</sup> Therefore, the focus was on the virial and potential energy terms derived from intermolecular interactions, for which high correlation is present. Nevertheless, the slope of their relationship does not provide a scaling exponent. It was suspected that the potential curvature (an exponent of the effective  $IPL$  potential that could match the  $LJ$  potential within narrow intervals at given distances) changing with distance was responsible for this. Hence, in order to eliminate this factor, the consequent studies focused on the simplified system  $RM_{IPL}$ , which differs from  $RM_{LJ}$  in the way that all intermolecular interactions were described by the purely repulsive potential,  $U_{IPL}$  with exponent  $m = 12$ . The dynamical quantities of  $RM_{IPL}$  were successfully scaled with an exponent equal to 4, i.e., with the value of the intermolecular virial and potential energy correlation slope. In the same work, a tetrahedral-shaped  $IPL$

system ( $TM_{IPL}$ ) was also investigated. Surprisingly, the density scaling exponent for  $TM_{IPL}$  was also found to be equal to 4, which suggested that in the case of  $IPL$  molecules, the value of the scaling exponent may not depend on the molecule's structure. This finding initiated further studies<sup>30</sup> of the  $IPL$  molecular systems with different potentials' parameters, as a result of which, an exact definition of the scaling exponent for polyatomic  $IPL$  molecules was obtained:  $\gamma$  is the weighted average of the exponents of potentials describing the particular intermolecular interactions, where the weights are the potential energies corresponding to these interactions.

In this work, we challenge the generally accepted statement that the scaling exponent can be exclusively identified with the intermolecular potential for real supercooled liquids. Studying the pure anisotropic  $IPL$  systems with different structures, which are characterized by the well-defined intermolecular  $W - U$  dependence, we show that the scaling exponent evidently differs on the molecular architecture, which contradicts theoretical predictions and previous reports. Consequently, our results clearly show that inferring the character of the intermolecular interactions basing on the density scaling exponent is not as straightforward as practiced in literature. In the final phase of the study, we attempt to determine the scaling exponent by applying the "molecular force" method, the failure of which suggests that the scaling exponent for real materials may be dependent on the intra-molecular interactions.

The systems we study in this work are constructed on the basis of  $RM_{IPL}$  and  $TM_{IPL}$ <sup>31-34</sup>, with one additional atom attached to their structures, from now on referred to as  $RM - tail_{IPL}$  and  $TM - tail_{IPL}$ . In the case of  $RM - tail_{IPL}$ , the additional atom is attached to the atom located at the end of the longer diagonal of the rhombus, and for  $TM - tail_{IPL}$ , the extra atom is bonded to one of the side atoms. Therefore, the atom attached as a tail can make up-down movements. The schemes of the molecular structures can be seen in the insets of FIG. 1.



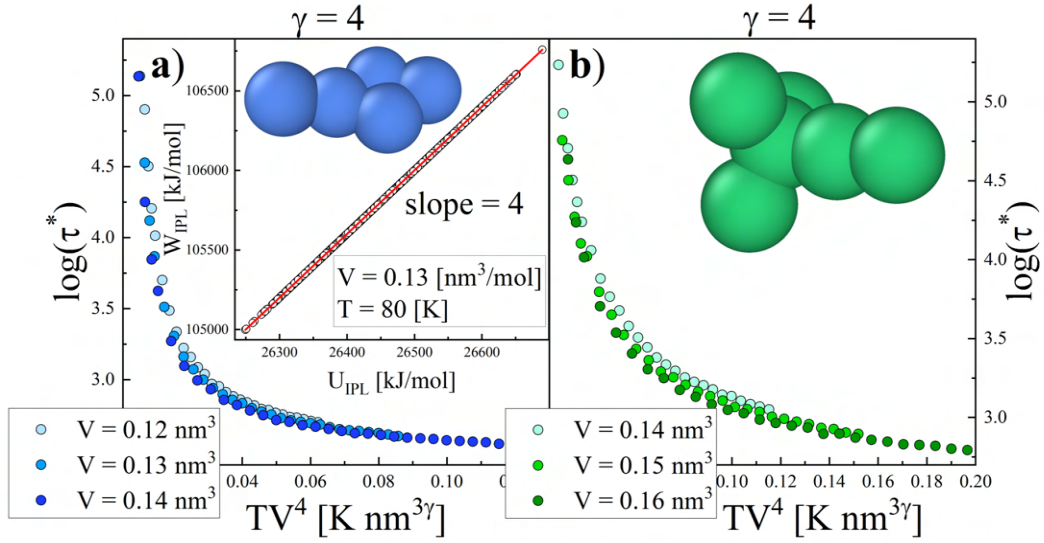


FIG. 1 Reduced relaxation times for mass centers of molecules as a function of the density scaling variable with an exponent determined from the correlation of the virial and potential energy corresponding to intermolecular interactions, see inset in a) section. Schematic representation of the molecular structure of RM - tail<sub>IP<sub>L</sub></sub> on the left and TM - tail<sub>IP<sub>L</sub></sub> on the right.

All constants describing intra-molecular interactions (stiffness of bonds, angles, and dihedrals) and inter-molecular interactions were set in correspondence to the Optimized Potentials for Liquid Simulations<sup>35</sup> (OPLS) all-atom force field for carbon atoms in the benzene ring. Molecules are composed of identical atoms with the following parameters:  $\epsilon = 0.2928 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ,  $\sigma = 0.355 \text{ nm}$ , and their nonbonded, intermolecular interaction is described by the  $U_{IP_L}$  potential with exponent  $m = 12$ , where  $C = 4\epsilon\sigma^m$ . The interaction potential  $U_{IP_L}$  is truncated at a distance  $r_{cut} = 1.065 \text{ nm}$  (which corresponds to a triple value of the  $\sigma$  parameter) and shifted by the constant  $A = -U_{IP_L}(r_{cut})$  to ensure it is equal to zero at the cut-off distance.

In the first stage of the research, we performed molecular dynamics simulations using the GROMACS software.<sup>36–38</sup> Systems consisting of 4000 molecules were examined in the pressure range from 0 to 100 MPa, customary for standard experiments. The procedure included cooling under isochoric conditions of  $V = 0.12, 0.13, 0.14 \frac{\text{nm}^3}{\text{mol}}$  (for RM - tail<sub>IP<sub>L</sub></sub>) and  $V = 0.14, 0.15, 0.16 \frac{\text{nm}^3}{\text{mol}}$  (for TM - tail<sub>IP<sub>L</sub></sub>) with a 10 K temperature decrement, using a Nose-Hoover thermostat.<sup>39</sup> The NVT simulations for a single thermodynamic point consisted of two parts. The first was devoted to the equilibration of the system lasting at least ten times

longer than the relaxation time  $\tau$ , which was determined from the incoherent intermediate scattering function ( $IISF$ )<sup>40</sup> calculated for the molecular centers of mass using the wave vector corresponding to the maximum of the structure factor. In the second part, a simulation was performed during which data was collected. The relaxation time  $\tau$  was estimated as the time after the  $IISF$  function takes the value  $1/e$ . Subsequently, because the isomorph theory assumes that scaling can be observed when the quantities of the system are considered in reduced units, the relaxation times were reduced according to the formula  $\tau^* = \frac{\tau}{V^{1/3} \sqrt{m_{mol}/(k_B T)}}$ , where  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $m_{mol}$  is the mass of the molecule.<sup>22</sup>

Then, due to the lack of correlation between total virial and potential energy, we calculated the  $W, U$  contributions resulting from intermolecular interactions.<sup>29,30,41</sup> The relationship is perfectly linear and has a slope coefficient equal to 4, see inset of FIG. 1a). The main parts of FIG. 1 show the relationship between the reduced relaxation times and the density scaling variable with exponent  $\gamma = 4$ , which does not collapse well onto one curve. Hence, the slope of the correlation does not give a scaling exponent. To check whether the relaxation times of the system can be scaled into one curve, we used the density scaling criterion that  $(TV^\gamma = const)_{\tau^*=const}$  and so  $\gamma = -\left(\frac{d(\log_{10} T)}{d(\log_{10} V)}\right)_{\tau^*=const}$ . Based on the Vogel-Fulcher-Tammann<sup>42-44</sup> ( $VFT$ ) function fit to the temperature dependence of the reduced relaxation times, we determined the temperature and volume conditions in which  $\tau^*$  is constant ( $\tau^* = 3, 3.5, 4$ ), see insets of FIG. 2. As a result, we obtained linear volume-temperature relationships with the slopes equal to:  $4.87 \pm 0.03$  for  $RM - tail_{IPL}$ , and  $5.07 \pm 0.22$  for  $TM - tail_{IPL}$ . Consequently, in the main parts of FIG. 2, we confirmed that the reduced relaxation times can be scaled into a single curve with the exponent equal to the

slope obtained from the density scaling criterion. Unless a slight deviation for long relaxation times may be observed for  $TM - tail_{IPL}$ .

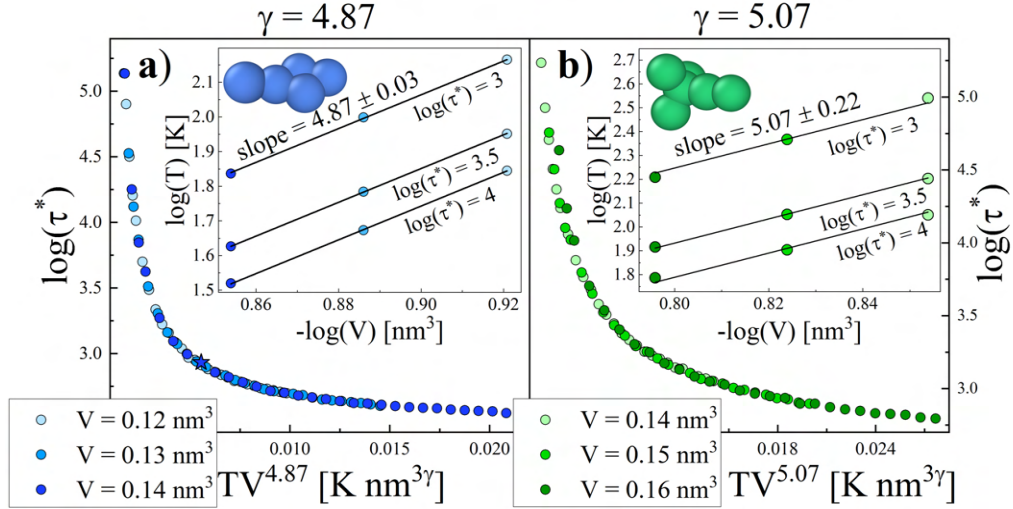


FIG. 2 Reduced relaxation times for mass centers of molecules as a function of the density scaling variable with an exponent determined from the density scaling criterion, see insets.  $RM - tail_{IPL}$  in the a) section and  $TM - tail_{IPL}$  in the b) section. The point marked with the star symbol is used in testing the molecular force method.

The above result confirms that the scaling exponent for  $IPL$  molecular systems with only one type of intermolecular interaction may have a different value than the  $m$  exponent of the  $IPL$  potential. A possible explanation is that the scaling exponent is structure-dependent. The molecular architecture including intra-molecular interactions fixes the positions of the atoms in space. The  $U_{IPL}(r)$  of individual atoms are isotropic, but summing them, taking into account their distribution in space, causes the effective potential to be characterized by anisotropy, which can be treated as a disturbance modifying the value of the scaling exponent in such a way that it departs from  $m/3$ . The discrepancy between the scaling exponent and the  $IPL$  potential exponent confirms that the intermolecular potential is not the only factor determining the scaling exponent for molecular systems. Therefore, based on the scaling exponent, we cannot directly infer the characteristics of the intermolecular interaction potential, even for simplified molecular systems, i.e., with purely repulsive intermolecular interactions.

The molecular system described by the  $IPL$  potential for which the scaling exponent was obtained from the  $W - U$  correlation is a rigid dumbbell.<sup>24</sup> In our work, inspired by the above example, we check whether the  $W - U$  relationship will allow us to determine the scaling exponent when we consider an analogous system but with a flexible bond.

Appropriately, we designed the  $DB_{IPL}$  symmetric dumb-bell system, which are described by the same parameters of inter-molecular interactions as tailed systems. The only intra-molecular interaction is a harmonic bond between two identical atoms characterized by the same length, and the same bond stretching constant as the bond for the tetrahedral system. To consider the analogous pressure range, we performed the simulations for the system consisting of 5000 molecules in constant volume conditions  $V = 0.06, 0.07, 0.08 \frac{\text{nm}^3}{\text{mol}}$ . The simulation procedure and the analysis of the obtained data were identical, as in the case of systems with tails. Using the dependency of relaxation times calculated from *IISF*, we determined a scaling exponent for  $DB_{IPL}$  equal to 3.09, see FIG. 3. For real molecules,  $\gamma < 4$  was observed for extremely polar systems.<sup>45</sup> In the case of  $DB_{IPL}$ , the system is non-polar, yet the scaling exponent takes a value relatively much smaller than 4.

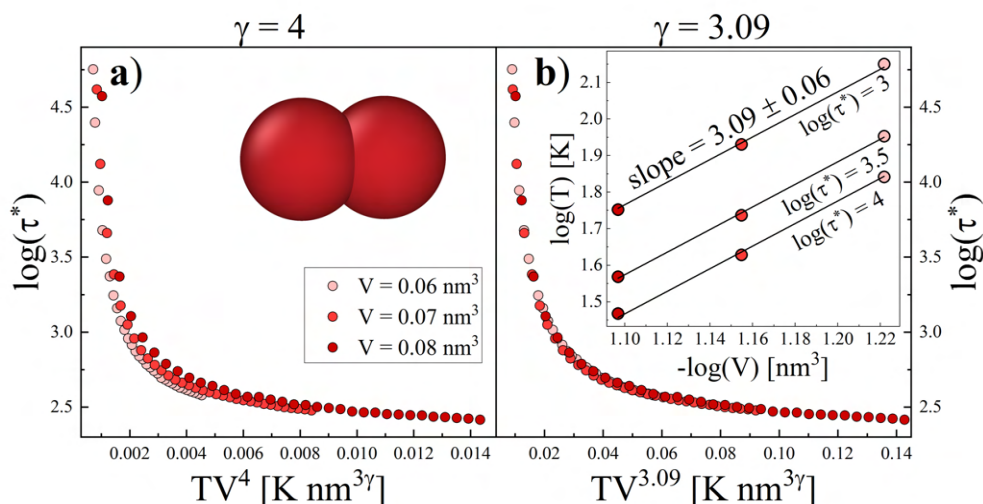


FIG. 3 Reduced relaxation times for mass centers of molecules as a function of the density scaling variable with an exponent determined from the correlation of the virial and potential energy corresponding to intermolecular interactions on the left and from the density scaling criterion on the right. The inset of section a) shows the scheme of the  $DB_{IPL}$  molecular structure, and the inset of section b) shows the density scaling criterion.

In FIG. 3, it can be seen that the relaxation times collapse well to one curve when using the exponent determined from the scaling criterion while the  $W - U$  correlation does not provide a scaling exponent. Similar result is presented in the work on the system of molecules of Lennard Jones chains with flexible bonds.<sup>41,46</sup> It was suggested that for systems with harmonic bonds the phase diagram curves with invariant structure and dynamics be called pseudoisomorphs. This is because the invariance for molecular systems is approximate. Namely, it can be found for the dynamics and structure of the centers of mass, but it is highly

impaired for the atomic structure and dynamics, especially for systems with flexible bonds. Due to the inability to use the virial and potential energy relationships to determine the scaling exponent of molecular systems, a search for new ways of tracking invariance began.

One of the recently developed approaches is the so-called “force method”<sup>25,47</sup>, according to which, based on a single configuration obtained from a system simulation, it is possible to find isomorphic thermodynamic points. Briefly speaking, let's consider a starting configuration containing information about the atoms' position in the system. Its isotropic rescaling allows for obtaining a target configuration whose structure is enlarged or shrunk in the same way in all directions. In reduced units, both configurations are structurally identical. According to the theory, for both states (starting and target) to be isomorphic, the reduced forces exerted by the system on its atoms in both states should also be the same. In consequence, considering a system with the density  $\rho_{init}$  in the starting configuration characterized by the vector  $\mathbf{R}_{init} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)_{init}$  of the  $N$  atom's positions, for a given target density  $\rho_{target}$ , we can create a target configuration  $\mathbf{R}_{target} = \left(\frac{\rho_{init}}{\rho_{target}}\right)^{1/3} \mathbf{R}_{init}$  and estimate the target temperature from the equation  $T_{target} = \frac{|\mathbf{F}(\mathbf{R}_{target})|}{|\mathbf{F}(\mathbf{R}_{init})|} \left(\frac{\rho_{init}}{\rho_{target}}\right)^{1/3} T_{init}$ , where  $|\mathbf{F}(\mathbf{R})|$  is a length of the vector of forces exerted by the system on its atoms. As a result, the obtained states of the system at the initial and target conditions should be isomorphic. Consequently, on their basis, the scaling exponent can be determined from the formula  $\left(\frac{\rho_{target}}{\rho_{init}}\right)^{\gamma+1/3} = \frac{|\mathbf{F}(\mathbf{R}_{target})|}{|\mathbf{F}(\mathbf{R}_{init})|}$ . This method has been successfully applied to atomic systems and systems of rigid molecules.<sup>25,47</sup>

Now, we check whether this approach can be successfully applied to molecules with flexible bonds. The method will be tested for our system  $RM - tail_{PL}$ . As the starting point, we choose the thermodynamic point  $V_{init} = 0.14 \frac{nm^3}{mol}$ ,  $T_{init} = 80K$ , and as the target state  $V_{target} = 0.12 \frac{nm^3}{mol}$  that is about 17% more than the starting density. The starting point used in testing the molecular force method is marked in FIG. 2a) with the star symbol. In the case of molecular systems, configuration rescaling cannot be made at the atomic level because it would change the bond lengths. Due to that, the arrangement of individual molecules is left the same as in the starting configuration, and only the positions of the centers of mass are rescaled. To take statistics into account, we analyzed 200 configurations from the equilibrated

system simulation. In the molecular systems case, only forces from non-bonded interactions of surrounding molecules contribute because the forces resulting from intra-molecular interactions reduce. Hence, the method does not take into account intra-molecular interactions. Using the formula  $T_{target} = \frac{|F(R_{target})|}{|F(R_{init})|} \left( \frac{\rho_{init}}{\rho_{target}} \right)^{1/3} T_{init}$ , we determined temperature in the target state  $T_{target} = 196.58 K$ . Consequently, we simulated the system at the target thermodynamic point to verify the system's characteristics directly in reference to the starting state. In the FIG. 4, we compare the dynamics via *IISF* for the centers of mass as a function of reduced time for  $RM - tail_{IPL}$ .

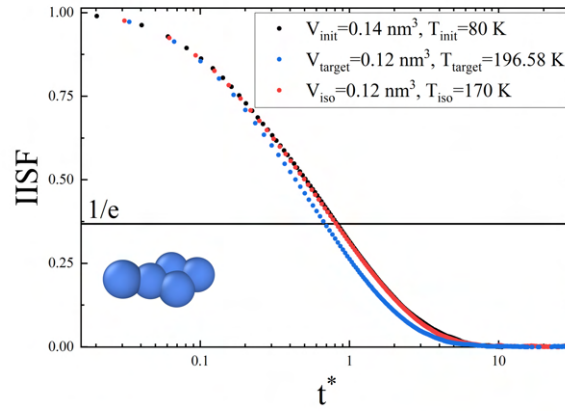


FIG. 4 Incoherent intermediate scattering function for centers of mass in function of the reduced time calculated for  $RM - tail_{IPL}$  at points: starting, target, and determined from the density scaling criterion. The relaxation time is determined as the time the *IISF* function gets the value  $1/e$ .

FIG. 4 shows that the functions are different, so the starting and the target points are not characterized by invariant dynamics. The faster decay of the *IISF* function calculated for the target point confirms that the temperature determined using the molecular force method is overestimated. To quantify the overestimation, we placed the *IISF* function in the figure for one more thermodynamic point, which has invariant dynamics with the starting point and was determined based on the scaling exponent ( $T_{iso} = T_{init} \left( \frac{V_{init}}{V_{target}} \right)^{\gamma=4.87} = 169.48 \approx 170K$ ). As a result, the overestimation of the temperature obtained from the molecular force method for our system is at least 26 K.

Summarizing, this work focused on verifying the generally accepted claim that the density scaling exponent is directly related to the intermolecular potential. Within it, we carried out detailed studies of molecular systems characterized by harmonic intramolecular

interactions and no intermolecular attraction. We checked that the methods using the interaction potential, i.e., virial-potential energy correlation and molecular force, did not enable us to determine the scaling exponent for our systems. The values of the scaling exponent of the tested systems evidently deviate from the *IPL* potential exponent (slope of the intermolecular virial-potential energy correlation). However, considering the previous works dedicated to simple systems, we claim that for molecular systems, the exponent of the intermolecular potential (*IPL*) of atom-atom interaction is only a base value for the scaling exponent. Finally, relying solely on the intermolecular potential of atom-atom interaction is insufficient to determine the scaling exponent of the molecular systems, and that, in turn, highlights the possible importance of their structural anisotropy and intramolecular interactions. In conclusion, it must be emphasized that based on the scaling exponent's value, we cannot directly infer the characteristics of the intermolecular potential of real liquids.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

In order to commemorate the late Andrzej Grzybowski, the author wants to thank him for his considerable help, supportive discussions, and guidance that made this work possible. The authors are deeply grateful for the financial support by the National Science Centre of Poland within the framework of the Maestro10 project (Grant No. UMO-2018/30/A/ST3/00323).

#### REFERENCES

- (1) ANDRADE, E. N. D. A. C. The Viscosity of Liquids. *Nature* **1930**, *125* (3148), 309–310. <https://doi.org/10.1038/125309b0>.
- (2) Ediger, M. D.; Angell, C. A.; Nagel, S. R. Supercooled Liquids and Glasses. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 13200–13212. <https://doi.org/10.1021/jp953538d>.
- (3) Angell, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W. Relaxation in Glassforming Liquids and Amorphous Solids. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (6), 3113–3157. <https://doi.org/10.1063/1.1286035>.
- (4) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. Supercooled Liquids and the Glass Transition. *Nature* **2001**, *410* (6825), 259–267. <https://doi.org/10.1038/35065704>.
- (5) Dyre, J. C. Colloquium: The Glass Transition and Elastic Models of Glass-Forming Liquids. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78* (3), 953–972. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.953>.

- (6) Casalini, R.; Roland, C. M. Thermodynamical Scaling of the Glass Transition Dynamics. *Phys. Rev. E* **2004**, *69* (6), 062501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.062501>.
- (7) Tölle, A.; Schober, H.; Wuttke, J.; Randl, O. G.; Fajara, F. Fast Relaxation in a Fragile Liquid under Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (11), 2374–2377. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2374>.
- (8) Tölle, A. Neutron Scattering Studies of the Model Glass Former Ortho -Terphenyl. *Reports Prog. Phys.* **2001**, *64* (11), 1473.
- (9) Casalini, R.; Roland, C. M. Scaling of the Segmental Relaxation Times of Polymers and Its Relation to the Thermal Expansivity. *Colloid Polym Sci* **2004**, *283*:107. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1156-6>.
- (10) Casalini, R.; Roland, C. M. Determination of the Thermodynamic Scaling Exponent for Relaxation in Liquids from Static Ambient-Pressure Quantities. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113* (8), 085701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.085701>.
- (11) Hoover, W. G.; Rossj, M. Statistical Theories of Melting. *Contemp. Phys.* **1971**, *12* (4), 339–356. <https://doi.org/10.1080/00107517108205268>.
- (12) Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press, 1976.
- (13) Roux, J. N.; Barrat, J. L.; Hansen, J. P. Dynamical Diagnostics for the Glass Transition in Soft-Sphere Alloys. *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1* (39), 7171–7186. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/39/028>.
- (14) Barrat, J.; Latz, A. Mode Coupling Theory for the Glass Transition in a Simple Binary Mixture. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 4289. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/18/026>.
- (15) Weeks, J. D.; Chandler, D.; Andersen, H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (12), 5237–5247. <https://doi.org/10.1063/1.1674820>.
- (16) Berthier, L.; Tarjus, G. Nonperturbative Effect of Attractive Forces in Viscous Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (17). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.170601>.
- (17) Coslovich, D.; Roland, C. M. Density Scaling in Viscous Liquids: From Relaxation Times to Four-Point Susceptibilities. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (15), 151103. <https://doi.org/10.1063/1.3250938>.
- (18) Attia, E.; Dyre, J. C.; Pedersen, U. R. Extreme Case of Density Scaling: The Weeks-Chandler-Andersen System at Low Temperatures. *Phys. Rev. E* **2021**, *103* (6), 62140.



- <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.062140>.
- (19) 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* (18), 184507. <https://doi.org/10.1063/1.2982247>.
- (20) 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* (18), 184508. <https://doi.org/10.1063/1.2982249>.
- (21) 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* (23), 234503. <https://doi.org/10.1063/1.3265955>.
- (22) 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* (23), 234504. <https://doi.org/10.1063/1.3265957>.
- (23) Schröder, T. B.; Gnan, N.; Pedersen, U. R.; Bailey, N. P.; Dyre, J. C. Pressure-Energy Correlations in Liquids. V. Isomorphs in Generalized Lennard-Jones Systems. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (16), 164505. <https://doi.org/10.1063/1.3582900>.
- (24) Ingebrigtsen, T. S.; Schröder, T. B.; Dyre, J. C. Isomorphs in Model Molecular Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (3), 1018–1034. <https://doi.org/10.1021/jp2077402>.
- (25) Sheydaafar, Z.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling Properties of Liquid Dynamics Predicted from a Single Configuration: Small Rigid Molecules. *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127* (15), 3478–3487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01574>.
- (26) Veldhorst, A. A.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling of the Dynamics of Flexible Lennard-Jones Chains. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (5), 54904. <https://doi.org/10.1063/1.4888564>.
- (27) 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* (9). <https://doi.org/10.3390/ijms23094546>.
- (28) 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* (1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.012613>.

- (29) 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* (6), 62140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.062140>.
- (30) Kałkosz, F.; Koperwas, K.; Grzybowski, A.; Paluch, M. The Origin of the Density Scaling Exponent for Polyatomic Molecules and the Estimation of Its Value from the Liquid Structure. *J. Chem. Phys.* **2023**, *158* (14), 144503. <https://doi.org/10.1063/5.0141975>.
- (31) 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* (1), 14501. <https://doi.org/10.1063/1.5050330>.
- (32) 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* (1), 012613. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.012613>.
- (33) Koperwas, K.; Adrjanowicz, K.; Grzybowski, A.; Paluch, M. The Role of the Dipole Moment Orientations in the Crystallization Tendency of the van Der Waals Liquids – Molecular Dynamics Simulations. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 283. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57158-4>.
- (34) Kałkosz, F.; Koperwas, K.; Paluch, M. The Role of the Excluded Volume in the Molecular Dynamics for Molecular Systems Revealed by the Direct Computational Approach. *J. Mol. Liq.* **2022**, *366*, 120321. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120321>.
- (35) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225–11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>.
- (36) Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. GROMACS: A Message-Passing Parallel Molecular Dynamics Implementation. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *91* (1), 43–56. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E).
- (37) Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (3), 435–447. <https://doi.org/10.1021/ct700301q>.
- (38) Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E.

- GROMACS: High Performance Molecular Simulations through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. *SoftwareX* **2015**, 1–2, 19–25.  
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>.
- (39) Nosé, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 (1), 511–519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>.
- (40) Horbach, J.; Kob, W. Relaxation Dynamics of a Viscous Silica Melt: The Intermediate Scattering Functions. *Phys. Rev. E* **2001**, 64 (4), 41503.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.041503>.
- (41) Veldhorst, A. A.; Dyre, J. C.; Schrøder, T. B. Scaling of the Dynamics of Flexible Lennard-Jones Chains: Effects of Harmonic Bonds. *J. Chem. Phys.* **2015**, 143 (19), 194503. <https://doi.org/10.1063/1.4934973>.
- (42) Vogel, H. The Temperature Dependence Law of the Viscosity of Fluids. *Phys. Zeitschrift* **1921**, 22 (645–646).
- (43) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, 8 (339–355).
- (44) Tammann, G.; Hesse, W. The Dependency of Viscosity on Temperature in Hypothermic Liquids. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 156 (245–257).
- (45) Casalini, R.; Ransom, T. C. On the Experimental Determination of the Repulsive Component of the Potential from High Pressure Measurements: What Is Special about Twelve? *J. Chem. Phys.* **2019**, 151 (19), 194504. <https://doi.org/10.1063/1.5123614>.
- (46) Olsen, A. E.; Dyre, J. C.; Schrøder, T. B. Communication: Pseudoisomorphs in Liquids with Intramolecular Degrees of Freedom. *J. Chem. Phys.* **2016**, 145 (24), 241103.  
<https://doi.org/10.1063/1.4972860>.
- (47) Schrøder, T. B. Predicting Scaling Properties from a Single Fluid Configuration. *Phys. Rev. Lett.* **2022**, 129 (24), 245501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.245501>.



**Temat** \*\*\*SPAM\*\*\* Decision on submission to Journal of Molecular Liquids  
**Od** Journal of Molecular Liquids <em@editorialmanager.com>  
**Nadawca** <em.molliq.0.8bfcab.541a6743@editorialmanager.com>  
**Do** Filip Kaśkosz <filip.kaskosz@us.edu.pl>  
**Odpowiedź do** Journal of Molecular Liquids <support@elsevier.com>  
**Data** 2024-06-11 14:37

Manuscript Number: **MOLLIQ-D-24-02902**

The breakdown of the direct relation between the density scaling exponent and the intermolecular interaction potential for molecular systems with purely repulsive intermolecular forces.

Dear Mr Kaśkosz,

Thank you for submitting your manuscript to Journal of Molecular Liquids.

I have completed my evaluation of your manuscript. The reviewers recommend reconsideration of your manuscript following minor revision and modification. I invite you to resubmit your manuscript after addressing the comments below. Please resubmit your revised manuscript by **Aug 10, 2024**.

When revising your manuscript, please consider all issues mentioned in the reviewers' comments carefully: please outline every change made in response to their comments and provide suitable rebuttals for any comments not addressed. Please note that at your revised submission may need to be re-reviewed.

To submit your revised manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/molliq/>, and navigate to the "Submissions Needing Revision" folder under the Author Main Menu.

Research Elements (optional)

This journal encourages you to share research objects – including your raw data, methods, protocols, software, hardware and more – which support your original research article in a Research Elements journal. Research Elements are open access, multidisciplinary, peer-reviewed journals which make the objects associated with your research more discoverable, trustworthy and promote replicability and reproducibility. As open access journals, there may be an Article Publishing Charge if your paper is accepted for publication. Find out more about the Research Elements journals at [https://www.elsevier.com/authors/tools-and-resources/research-elements-journals?](https://www.elsevier.com/authors/tools-and-resources/research-elements-journals?dgcid=ec_em_research_elements_email)

Journal of Molecular Liquids values your contribution and I look forward to receiving your revised manuscript.

Kind regards,

Artur Valente

Editor-in-Chief

Journal of Molecular Liquids

Editor and Reviewer comments:

Reviewer #1: In this work, the authors compare the correlation coefficient between the configurational contribution to the pressure virial,  $W$ , and the potential energy,  $U$ , in different rhombus-like, tetrahedral-shaped and dumbbell-like flexible molecular systems, with the scaling exponent,  $\gamma$ , obtained from the simple scaling between reduced relaxation time and  $TV^\gamma$ . The disagreement between these two parameters allows them to consider the idea that the  $W-U$  correlation does not provide the proper scaling exponent, and therefore the scaling exponent is not solely dependent on intermolecular interactions, as broadly considered in the literature. This agrees with some work that also question this relationship, as reviewed by the authors. The authors hypothesize that, consequently, structural anisotropy and/or intramolecular interactions play a fundamental role on the scaling behaviour.

Probably, my only comment concerning the content of this interesting manuscripts regards this last part of the summary of the manuscript. Someone may have the feeling that, according to this work, intermolecular is not important to determine the scaling exponent, as the authors remark the disagreement between the two types of calculations. My

question, to clarify it, would be: even though the values do not match (I mean, W-U correlation and scaling from tau vs  $TV^\gamma$ ), is there a correlation between the value obtained from W-U correlation and the scaling exponent obtained from tau vs  $TV^\gamma$ ? Also, and I guess this may be subject of a future work, is there any idea about how intramolecular interactions may affect the scaling exponent? This may be relevant in view of their assumption of the "possible importance of their structural anisotropy and intramolecular interactions" to determine the scaling exponent and the sentence in the abstract that "the obtained result allow us to conclude that the value of the density scaling exponent for real liquids depends on intramolecular interactions".

Apart from that, I would like to mention the inclusion of an acknowledgment to A. Grzybowski, while, at the same time, he is an author of the work, if I am not mistaken. I wonder whether this is a mistake of done on purpose.

So, with all said, I would like to recommend this work for publication, when including at least some discussion on the raised ideas.

More information and support

FAQ: How do I revise my submission in Editorial Manager?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28463/supporthub/publishing/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28463/supporthub/publishing/)

FAQ: How can I reset a forgotten password?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/)

For further assistance, please visit our customer service site:

<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

At Elsevier, we want to help all our authors to stay safe when publishing. Please be aware of fraudulent messages requesting money in return for the publication of your paper. If you are publishing open access with Elsevier, bear in mind that we will never request payment before the paper has been accepted. We have prepared some guidelines (<https://www.elsevier.com/connect/authors-update/seven-top-tips-on-stopping-apc-scams>) that you may find helpful, including a short video on Identifying fake acceptance letters (<https://www.youtube.com/watch?v=o5l8thD9XtE>). Please remember that you can contact Elsevier's Researcher Support team (<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>) at any time if you have questions about your manuscript, and you can log into Editorial Manager to check the status of your manuscript ([https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/)). #AU\_MOLLIQ#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

---

*In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. ([Remove my information/details](#)). Please contact the publication office if you have any questions.*

## 5. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWO-BADAWCZE

Efektom prowadzonej przeze mnie pracy naukowej są publikacje A1-A3. Przyczyniła się ona również do powstania dwóch innych artykułów naukowych, B1-B2, które opublikowane zostały w czasopiśmie znajdujących się na liście filadelfijskiej. W przeciwieństwie do badań wykonanych w ramach artykułów A1-A3, których głównym obiektem jest dynamika cieczy przechłodzonych, artykuły B1-B2 dotyczą tendencji do krystalizacji. Niemniej jednak, podobnie do wcześniejszych prac, metodologia badań również obejmuje symulacje dynamiki molekularnej. W obu pracach, badania przebiegu procesu krystalizacji zostały przeprowadzone w ramach klasycznej teorii nukleacji (KTN). Do zastosowania KTN niezbędne jest wyznaczenie charakterystycznej wielkości tzw. swobodnej energii interfejsu pomiędzy ciałem stałym a cieczą. W tym celu wykorzystano metodę fluktuacji kapilarnych, a na podstawie uzyskanych wartości oszacowano tempa tworzenia się zarodków krystalicznych, wzrostu kryształu oraz całkowitej krystalizacji.

Praca B1 dotyczy wpływu momentu dipolowego na tendencję do krystalizacji. Badanie zostało poświęcone dwóm modelowym układom romboidalnym, które charakteryzuje mniejszy i większy (odpowiednio 3.22 i 4.83 Debye) moment dipolowy skierowany wzdłuż krótszej przekątnej cząsteczki. Modelowanie momentu dipolowego opiera się na umieszczeniu ładunków punktowych na szczególnych atomach cząsteczki. Zmiana wartości ładunków wiąże się ze zmianą wartości momentu dipolowego podczas gdy jego kierunek jak i struktura molekularna obu cząsteczek pozostają takie same. Dzięki temu, porównanie wyników symulacji obu układów wyszczególnia rolę wartości momentu dipolowego w procesie krystalizacji. Rezultaty uwidaczniają, że wyższa wartość momentu dipolowego odpowiada za przejście układu do fazy krystalicznej w wyższych temperaturach oraz za szybsze tempo tego procesu.

Z kolei, w pracy B2 zbadano wpływ ciśnienia na szybkość krystalizacji substancji ibuprofenu złożonej wyłącznie z enancjomeru S cząsteczek oraz jej racemicznej mieszaniny z enancjomerem R. Przeprowadzone badania eksperymentalne wykazały, że w ciśnieniu normalnym S-ibuprofen krystalizuje szybciej niż mieszanina racemiczna. Zauważono również, że wraz ze wzrostem ciśnienia szybkość krystalizacji maleje w obu układach, ale jest ona bardziej widoczna w przypadku enancjomeru S. Do wyjaśnienia dokonanych obserwacji wykorzystane zostały symulacje dynamiki molekularnej. Dzięki temu miałem okazję zapoznać się z symulacjami substancji rzeczywistych, gdzie ich modelowanie zostało wykonane poprzez konstrukcję układów uwzględniających wszystkie atomy składające się na cząsteczki oraz zastosowanie parametrów pola siłowego Optimized Potentials for Liquid

Simulations – All Atoms (OPLS-AA). Analiza uzyskanych z symulacji wyników umożliwiła stwierdzenie, że tę zaobserwowaną eksperymentalnie tendencję można zrozumieć w oparciu o przewidywania KTN. Wyniki sugerują, że za trend odpowiedzialna jest swobodna energia interfejsu pomiędzy ciałem stałym a cieczą. Wzrost ciśnienia, w przypadku obu układów (S-ibuprofenu i mieszaniny racemicznej), wpływa na swobodną energię interfejsu w zupełnie inny sposób, a wykryte różnice odpowiadają doświadczalnie zaobserwowanym zmianom w całkowitych tempach krystalizacji.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) ANDRADE, E. N. D. A. C. The Viscosity of Liquids. *Nature* **1930**, *125* (3148), 309–310. <https://doi.org/10.1038/125309b0>.
- (2) Adam, G.; Gibbs, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (1), 139–146. <https://doi.org/10.1063/1.1696442>.
- (3) Richert, R.; Angell, C. A. Dynamics of Glass-Forming Liquids. V. On the Link between Molecular Dynamics and Configurational Entropy. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (21), 9016–9026. <https://doi.org/10.1063/1.476348>.
- (4) Fox, T. G.; Flory, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21* (6), 581–591. <https://doi.org/10.1063/1.1699711>.
- (5) White, R. P.; Lipson, J. E. G. Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition. *Macromolecules* **2016**, *49* (11), 3987–4007. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00215>.
- (6) White, R. P.; Lipson, J. E. G. How Free Volume Does Influence the Dynamics of Glass Forming Liquids. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (5), 529–534. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00179>.
- (7) White, R. P.; Lipson, J. E. G. Explaining the T,V-Dependent Dynamics of Glass Forming Liquids: The Cooperative Free Volume Model Tested against New Simulation Results. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147* (18), 184503. <https://doi.org/10.1063/1.5001714>.
- (8) Cheng, S.; Wojnarowska, Z.; Musiał, M.; Kolodziej, S.; Drockenmuller, E.; Paluch, M. Studies on Ion Dynamics of Polymerized Ionic Liquids through the Free Volume Theory. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *212*, 123286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123286>.
- (9) 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* (1), 13998. <https://doi.org/10.1038/srep13998>.
- (10) Dyre, J. C.; Hechsher, T.; Niss, K. A Brief Critique of the Adam–Gibbs Entropy Model. *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, *355* (10), 624–627. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.039>.
- (11) Rosenfeld, Y. Relation between the Transport Coefficients and the Internal Entropy of Simple Systems. *Phys. Rev. A* **1977**, *15* (6), 2545–2549. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.15.2545>.
- (12) Dyre, J. C. Perspective: Excess-Entropy Scaling. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149* (21), 210901. <https://doi.org/10.1063/1.5055064>.
- (13) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- (14) Laghaei, R.; Eskandari Nasrabad, A.; Eu, B. C. Excluded Volume in



- the Generic van Der Waals Equation of State and the Self-Diffusion Coefficient of the Lennard-Jones Fluid. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (15), 154502. <https://doi.org/10.1063/1.2185643>.
- (15) Cohen, M. H.; Turnbull, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31* (5), 1164–1169. <https://doi.org/10.1063/1.1730566>.
- (16) Bondi, A. Free Volumes and Free Rotation in Simple Liquids and Liquid Saturated Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58* (11), 929–939. <https://doi.org/10.1021/j150521a001>.
- (17) Xiang, T. X. A Computer Simulation of Free-Volume Distributions and Related Structural Properties in a Model Lipid Bilayer. *Biophys. J.* **1993**, *65* (3), 1108–1120. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(93\)81156-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(93)81156-1).
- (18) Wang, X.-J.; Zhao, X.-Y.; He, J.-W.; Chan, T. W.; Cao, X.-Z.; Wu, S.-Z. Thermodynamic Properties and Free Volume Analyses of Polycarbonates by a Combined Experimental and Molecular Simulation Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (25), 6578–6588. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01008>.
- (19) Hofmann, D.; Entrialgo-Castano, M.; Lerbret, A.; Heuchel, M.; Yampolskii, Y. Molecular Modeling Investigation of Free Volume Distributions in Stiff Chain Polymers with Conventional and Ultrahigh Free Volume: Comparison between Molecular Modeling and Positron Lifetime Studies. *Macromolecules* **2003**, *36* (22), 8528–8538. <https://doi.org/10.1021/ma0349711>.
- (20) Doolittle, A. K. Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *J. Appl. Phys.* **1951**, *22* (12), 1471–1475. <https://doi.org/10.1063/1.1699894>.
- (21) Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (14), 3701–3707. <https://doi.org/10.1021/ja01619a008>.
- (22) Lipson, J.; White, R. Connecting Theory and Experiment To Understand Miscibility in Polymer and Small Molecule Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 140728083524003. <https://doi.org/10.1021/je5002818>.
- (23) Tölle, A.; Schober, H.; Wuttke, J.; Randl, O. G.; Fujara, F. Fast Relaxation in a Fragile Liquid under Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (11), 2374–2377. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2374>.
- (24) Tölle, A. Neutron Scattering Studies of the Model Glass Former Ortho-Terphenyl. *Reports Prog. Phys.* **2001**, *64* (11), 1473.
- (25) Casalini, R.; Roland, C. M. Determination of the Thermodynamic Scaling Exponent for Relaxation in Liquids from Static Ambient-Pressure Quantities. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113* (8), 085701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.085701>.
- (26) Casalini, R.; Roland, C. M. Thermodynamical Scaling of the Glass

- Transition Dynamics. *Phys. Rev. E* **2004**, *69* (6), 062501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.062501>.
- (27) Hoover, W. G.; Rossj, M. Statistical Theories of Melting. *Contemp. Phys.* **1971**, *12* (4), 339–356. <https://doi.org/10.1080/00107517108205268>.
- (28) Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press, 1976.
- (29) Roux, J. N.; Barrat, J. L.; Hansen, J. P. Dynamical Diagnostics for the Glass Transition in Soft-Sphere Alloys. *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1* (39), 7171–7186. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/39/028>.
- (30) Barrat, J.; Latz, A. Mode Coupling Theory for the Glass Transition in a Simple Binary Mixture. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 4289. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/18/026>.
- (31) Weeks, J. D.; Chandler, D.; Andersen, H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (12), 5237–5247. <https://doi.org/10.1063/1.1674820>.
- (32) 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* (18), 184507. <https://doi.org/10.1063/1.2982247>.
- (33) Berthier, L.; Tarjus, G. Nonperturbative Effect of Attractive Forces in Viscous Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (17). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.170601>.
- (34) Coslovich, D.; Roland, C. M. Density Scaling in Viscous Liquids: From Relaxation Times to Four-Point Susceptibilities. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (15), 151103. <https://doi.org/10.1063/1.3250938>.
- (35) Attia, E.; Dyre, J. C.; Pedersen, U. R. Extreme Case of Density Scaling: The Weeks-Chandler-Andersen System at Low Temperatures. *Phys. Rev. E* **2021**, *103* (6), 62140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.103.062140>.
- (36) 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* (18), 184508. <https://doi.org/10.1063/1.2982249>.
- (37) 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* (23), 234503. <https://doi.org/10.1063/1.3265955>.
- (38) 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* (23), 234504. <https://doi.org/10.1063/1.3265957>.
- (39) Schröder, T. B.; Gnan, N.; Pedersen, U. R.; Bailey, N. P.; Dyre, J. C. Pressure-Energy Correlations in Liquids. V. Isomorphs in

- Generalized Lennard-Jones Systems. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (16), 164505. <https://doi.org/10.1063/1.3582900>.
- (40) Ingebrigtsen, T. S.; Schröder, T. B.; Dyre, J. C. Isomorphs in Model Molecular Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (3), 1018–1034. <https://doi.org/10.1021/jp2077402>.
- (41) Sheydaafar, Z.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling Properties of Liquid Dynamics Predicted from a Single Configuration: Small Rigid Molecules. *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127* (15), 3478–3487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01574>.
- (42) Veldhorst, A. A.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling of the Dynamics of Flexible Lennard-Jones Chains. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (5), 54904. <https://doi.org/10.1063/1.4888564>.
- (43) 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* (9). <https://doi.org/10.3390/ijms23094546>.
- (44) 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*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.012613>.
- (45) 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* (6), 62140. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.062140>.
- (46) Casalini, R.; Ransom, T. C. On the Experimental Determination of the Repulsive Component of the Potential from High Pressure Measurements: What Is Special about Twelve? *J. Chem. Phys.* **2019**, *151* (19), 194504. <https://doi.org/10.1063/1.5123614>.
- (47) Veldhorst, A. A.; Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Scaling of the Dynamics of Flexible Lennard-Jones Chains: Effects of Harmonic Bonds. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (19), 194503. <https://doi.org/10.1063/1.4934973>.