

FORMALIZM CZTEROPUNKTOWEJ FUNKCJI KORELACJI W BADANIACH DYNAMIKI MOLEKULARNEJ RZECZYWISTYCH I MODELOWYCH CIECZY PRZECHŁODZONYCH

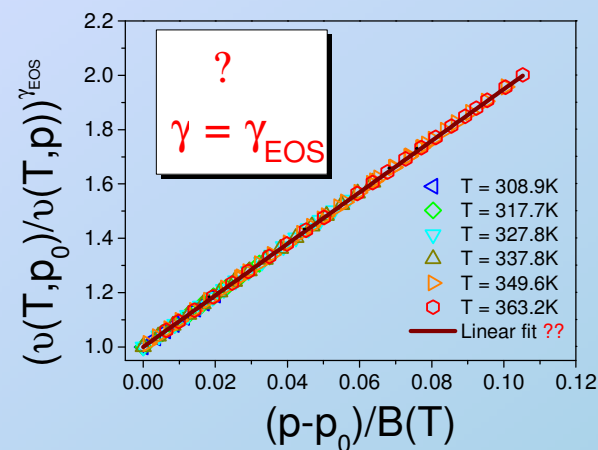
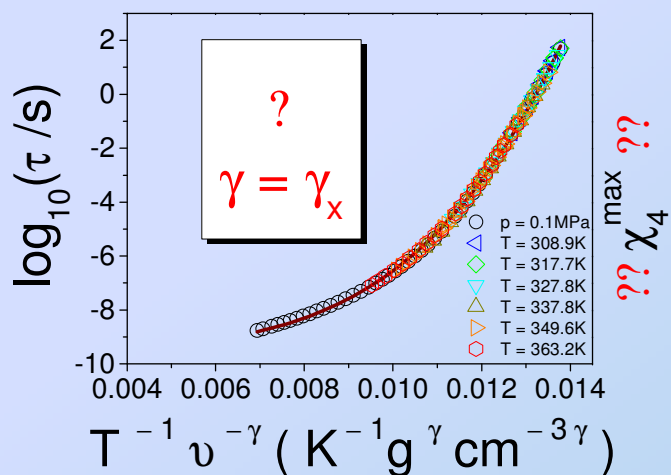
ANDRZEJ GRZYBOWSKI



Uniwersytet Śląski



Śląskie Międzyuczelniane
Centrum Edukacji i Badań
Interdyscyplinarnych
w Chorzowie



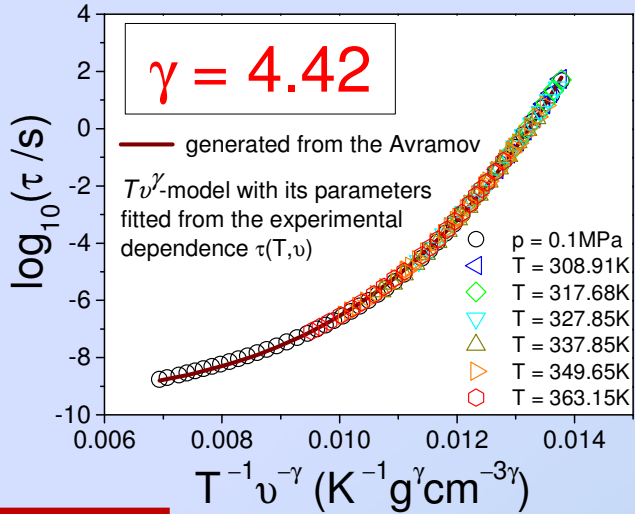
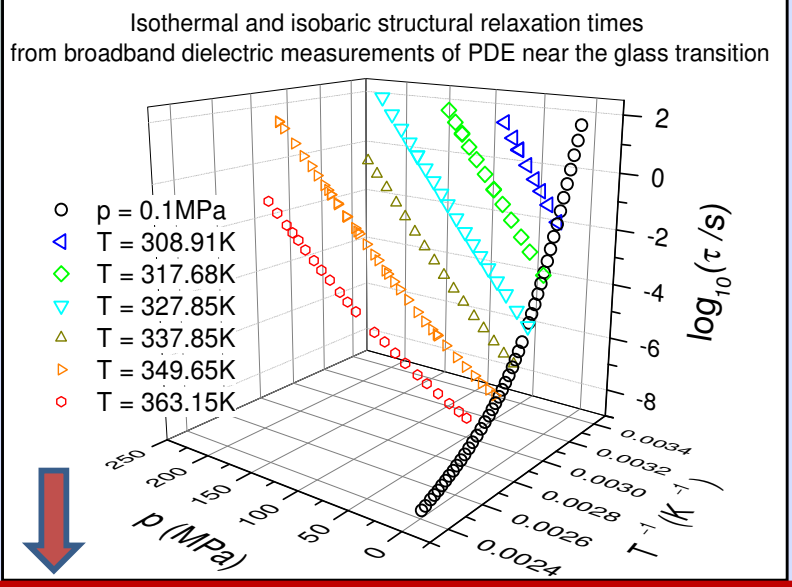
Marian Paluch
Katarzyna Grzybowska
Żaneta Wojnarowska
Kajetan Koperwas
Karolina Kołodziejczyk

University of Tennessee (USA)
Alexei Sokolov

*Leibniz Institute of Polymer Research
Dresden (Germany)*

Jürgen Pionteck

Związek między dynamiką i termodynamiką w ramach koncepcji skalowania termodynamicznego



Oddziaływania międzymolekularne LJ

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{m_{LJ}} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{n_{LJ}} \right]$$

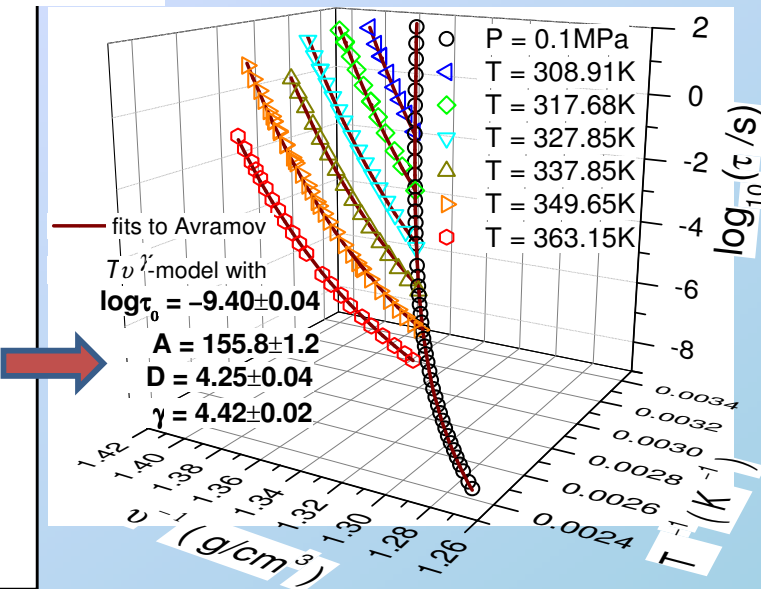
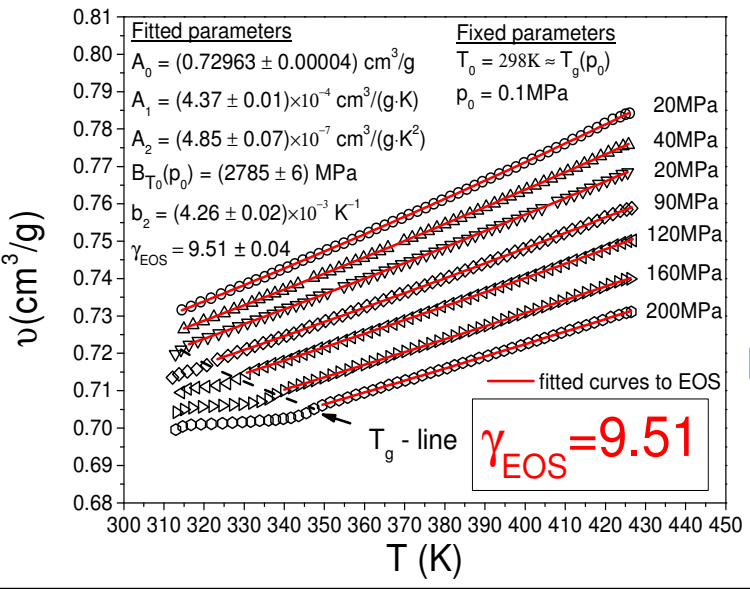
należy rozważyć w krótkozasięgowym przybliżeniu $U_{LJ}(r) \approx U_{IPL}(r)$

$$v(T, p) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{-1}(p_0)(p - p_0) \exp(b_2(T - T_0)) \right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

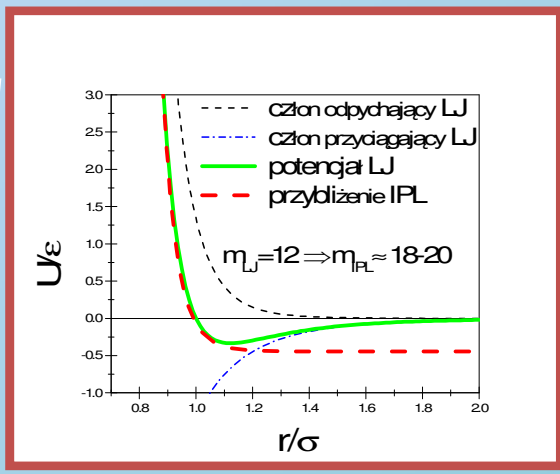
$$\tau = \tau_\infty \exp \left[\left(\frac{A}{Tv^\gamma} \right)^D \right]$$

$$U_{IPL}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{IPL}}{r} \right)^{m_{IPL}} - A_t$$

[A. Grzybowski et al., Phys. Rev. E **83**, 041505 (2011)]



$$m_{IPL} = 3\gamma, A_t \approx \text{const}$$



TESTY Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANYCH Z SYMULACJI

[A. Grzybowski *et al.*, Phys. Rev. E **86**, 031501 (2012)]

- Symulacje MD w modelu Koba-Andersena cieczy binarnej Lennarda-Jonesa (KABLJ)
- 1000 cząsteczek A i B w proporcji 80:20

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right]$$

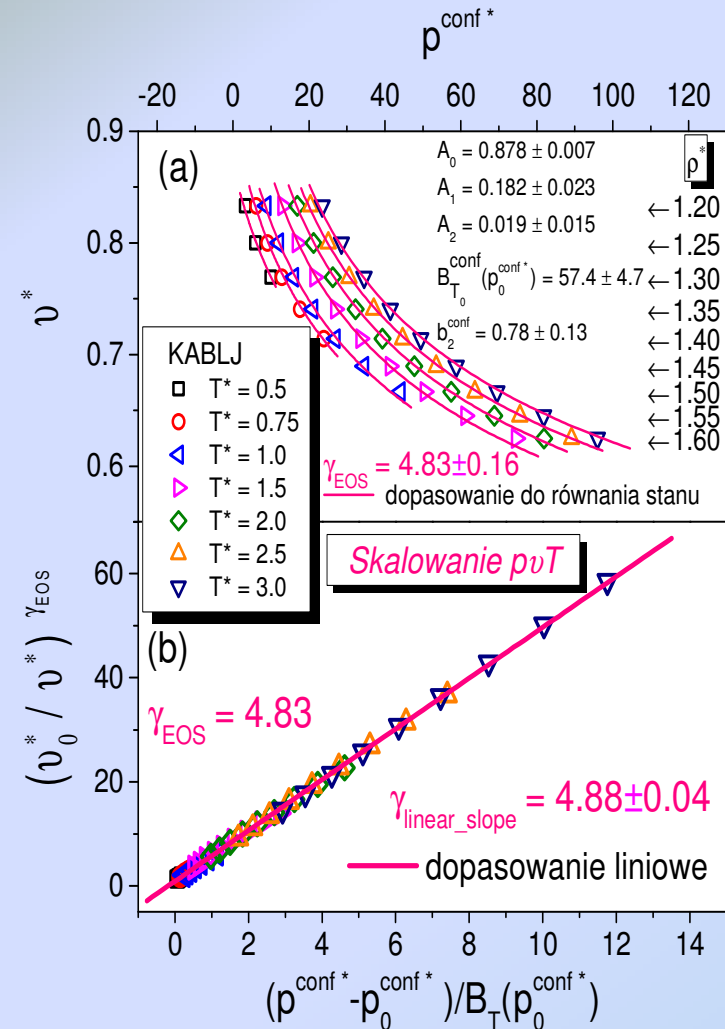
$\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 0.5$	$\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 0.88$
$\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA} = 1.5$	$\sigma_{AB}/\sigma_{AA} = 0.8$
$M_A = M_B$	$M_A = 1.0$
$\sigma_{AA} = 1.0, \epsilon_{AA} = 1.0$	$r_c = 2.5\sigma_{AA}$

- Symulacje NVT w stanie równowagi
- Bardzo szeroki zakres $0.5 \leq T^* \leq 3.0$ $T^* = k_B T / \epsilon_{AA}$ $k_B = 1.0$
- $1.2 \leq \rho^* \leq 1.6$ $\rho^* = N/V^* = \rho \sigma_{AA}^3$
- Krok czasowy $\Delta t^* = 0.001$ w jednostkach LJ $t^* = t / [\sigma_{AA} (M_A / \epsilon_{AA})^{0.5}]$
- Przynajmniej $4 \cdot 10^5$ kroków czasowych równoważenia
- Przynajmniej 10^8 kroków czasowych po zrównoważeniu.
Dla długich czasów relaksacji symulacja niemal 10^{10} kroków czasowych.
- Program RUMD napisany na GPU.

TESTY Z WYKORZYSTANIEM DANYCH OTRZYMANYCH Z SYMULACJI

[A. Grzybowski *et al.*, Phys. Rev. E **86**, 031501 (2012)]

$$\alpha(T, p^{conf}) = \frac{A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2}{\left[1 + \gamma_{EOS} B_{T_0}^{conf} (p_0^{conf}) (p^{conf} - p_0^{conf}) \exp(b_2(T - T_0)) \right]^{1/\gamma_{EOS}}}$$

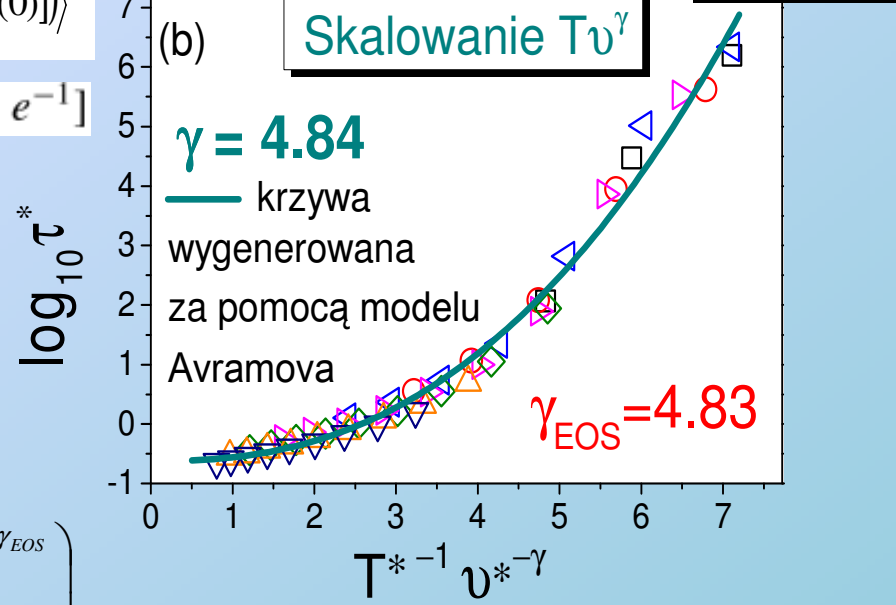
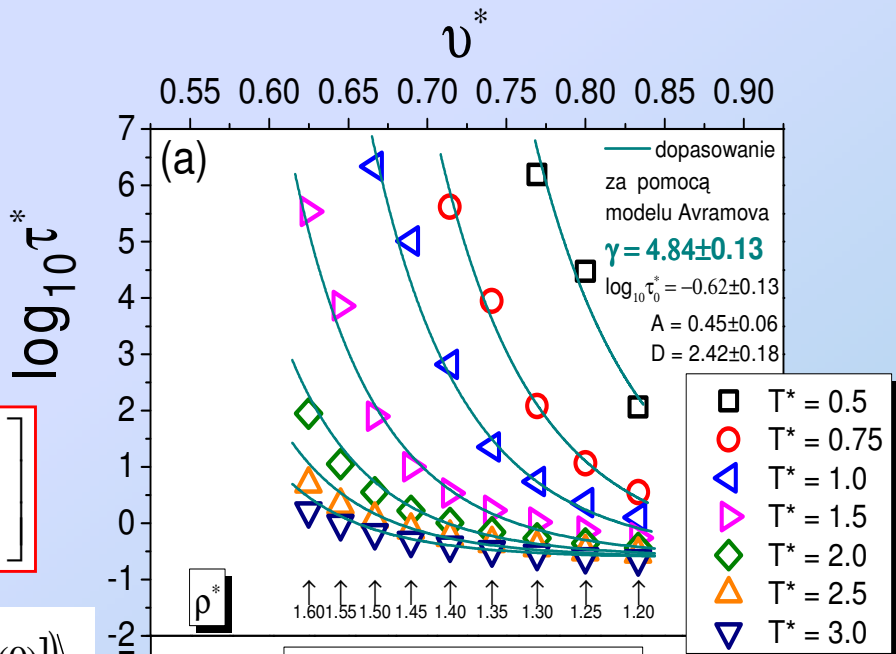


**KABLJ
12-6**

$$\tau^* = \tau_0^* \exp\left[\left(\frac{A}{T^* \nu^* \gamma}\right)^D\right]$$

$$F_S = \frac{1}{N} \sum_i \langle \cos(\mathbf{q}^* \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]) \rangle$$

$[\tau^* = t^* \text{ if } F_S(q^*, t^*) = e^{-1}]$



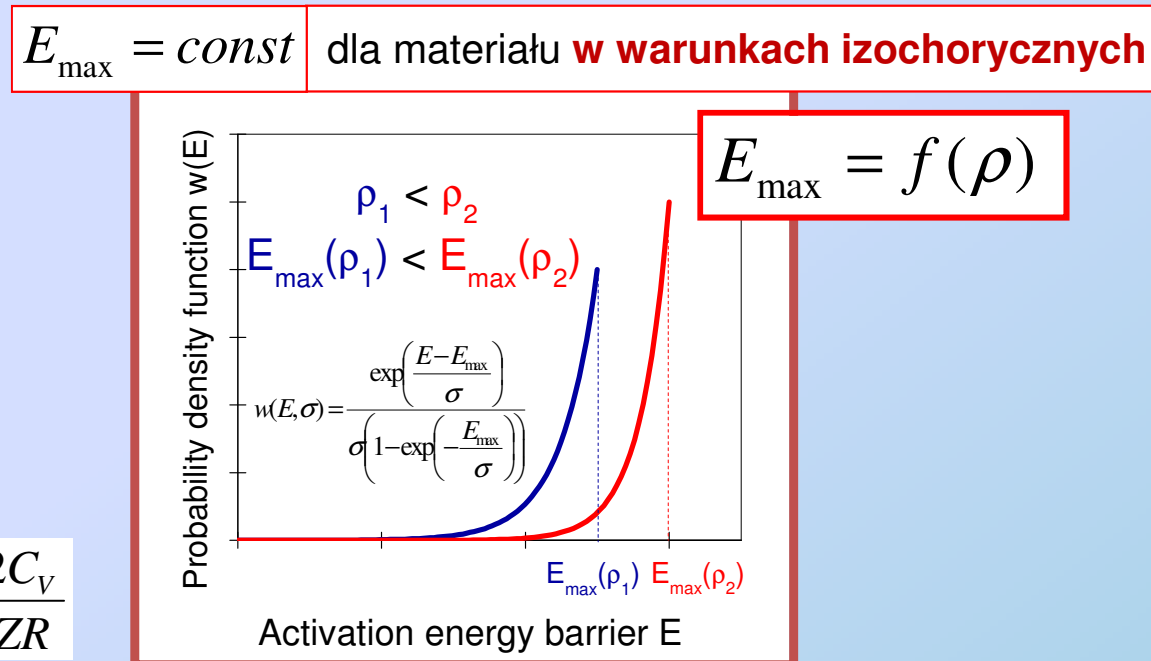
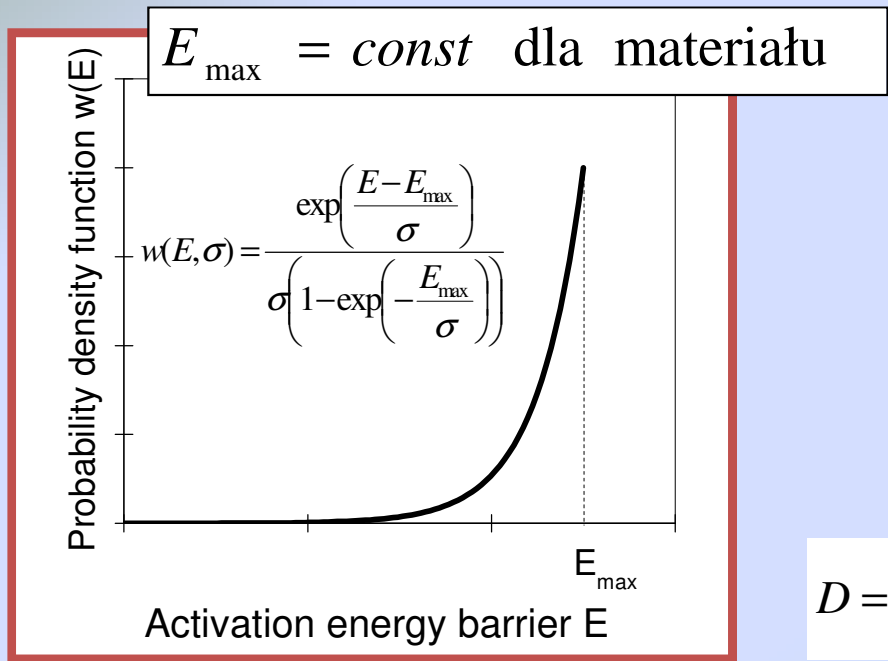
$$p^{conf} \equiv p - \frac{NkT}{V} = p - \frac{RT\rho}{M} = \frac{\langle W \rangle}{V} = \frac{\langle W \rangle \rho}{M} = \frac{RT\rho}{M} \phi \left(\frac{1}{kT} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma_{EOS}} \right)$$

$$\langle W \rangle = \langle -(1/3) \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U \rangle \text{ i } \langle U \rangle \approx Ar^{-m_{IPL}} + const, \quad m_{IPL} \approx 3\gamma_{EOS} \Rightarrow \langle U \rangle \sim \rho^{\gamma_{EOS}} \text{ i } \langle W \rangle \sim \rho^{\gamma_{EOS}}$$

Temperaturowo-objętościowa wersja entropowego modelu Avramova

R. Casalini et al., J. Chem. Phys. **125**, 014505 (2006)
 R. Casalini, C.M. Roland, J. Non-Cryst. Solids **353**, 3936 (2007)

Nasza propozycja lepiej dopasowująca założenia modelu Avramova do własności dynamicznych substancji rzeczywistych
 A. Grzybowski et al., J. Chem. Phys. **133**, 161101 (2010)



$$D = \frac{2C_V}{ZR}$$

$$A = \left(\frac{E_{\max}}{\sigma_r}\right)^{1/D} T_r V_r^\gamma$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\left(\frac{A}{TV^\gamma}\right)^D\right]$$

$$E_{\max}(V) = A_E \left(\frac{V_r}{V}\right)^{\gamma_E}$$

$$A = \left(\frac{A_E}{\sigma_r}\right)^{1/D} T_r V_r^\gamma$$

$$\gamma = \frac{C_P/C_V - 1}{T\alpha_p}$$

$$\gamma_G \equiv \frac{V\alpha_p}{C_V \kappa_T} = \frac{C_P/C_V - 1}{T\alpha_p}$$

Nasza poprawka

$$\gamma = \frac{\gamma_E}{D} + \gamma_G$$

Z tej teorii wynika $\gamma = \gamma_G$

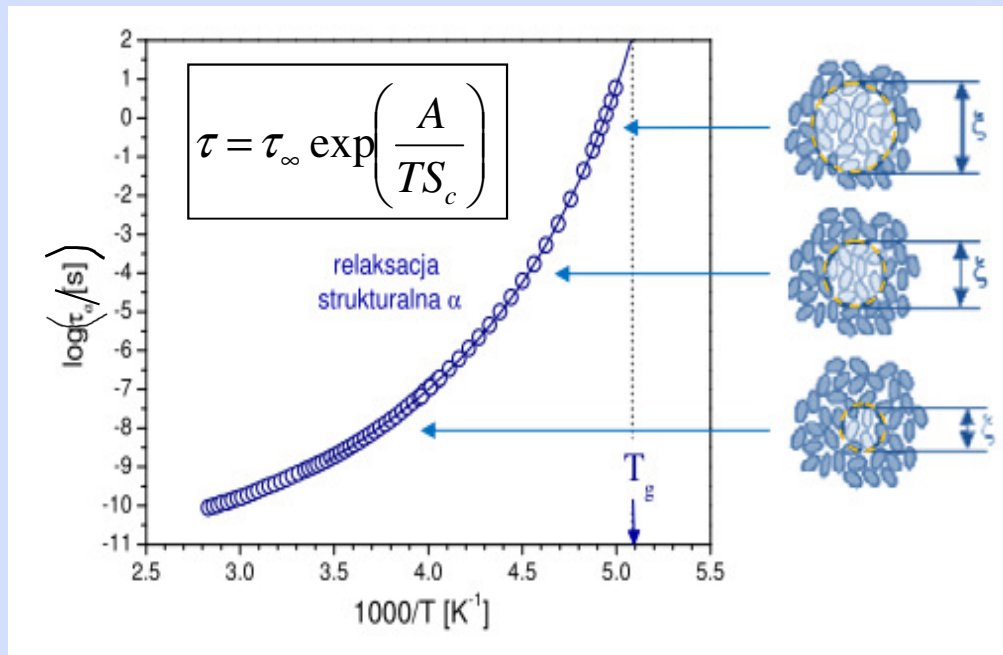
ale z danych eksperymentalnych $\gamma_G \ll \gamma$

Pozytywnie zweryfikowana hipoteza głównie dla przechłodzonych rzeczywistych cieczy van der Waalsa oraz modelu KABLJ $\gamma_E = \gamma_{EOS}$

Heterogeniczność dynamiczna w pobliżu przejścia ciec-z szkło

- Model Adama-Gibbsa – koncepcja CRR (Cooperative Rearrangement Regions)

[G Adam, J. H. Gibbs, J. Chem Phys. B **43**, 139 (1965)]



- Heterogeniczność dynamiczna

4-punktowa funkcja korelacji gęstości

$$G_4(r, t) = \langle \rho(0, 0) \rho(0, t) \rho(r, 0) \rho(r, t) \rangle - \langle \rho(0, 0) \rho(0, t) \rangle \langle \rho(r, 0) \rho(r, t) \rangle$$

2-punktowa funkcja korelacji uśredniona przestrzennie po każdej realizacji

$$\tilde{C}(t) = \langle \rho(0, 0) \rho(0, t) \rangle - \langle \rho(0, 0) \rangle \langle \rho(0, t) \rangle$$

4-punktowa podatność dynamiczna

$$\chi_4(t) = \int G_4(r, t) dr = N \left[\langle \tilde{C}^2(t) \rangle - \langle \tilde{C}(t) \rangle^2 \right] \quad \chi_4^{\max} = v_{corr}$$

rozkład gęstości

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$$

funkcja niespójnego samorozpraszania średnioterminowego (incoherent intermediate self-scattering function)

$$F_s(k, t) = N^{-1} \sum_i \langle \cos \vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \rangle$$

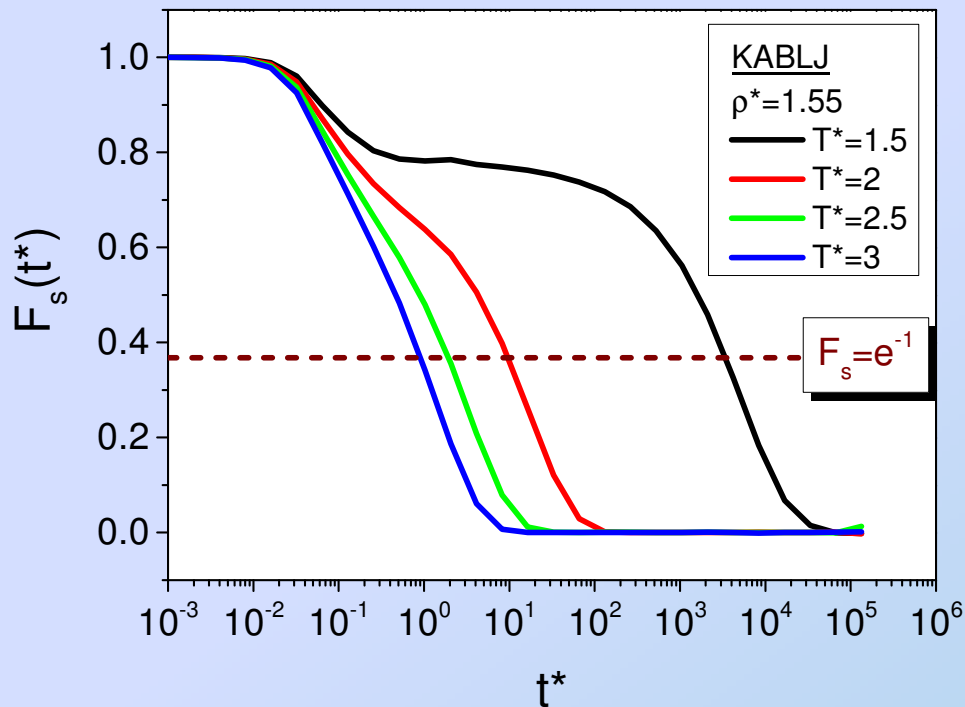
wariancja fluktuacji funkcji F_s

$$\chi_4(t) = N \left[\left\langle \left(N^{-1} \sum_i \cos \vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right)^2 \right\rangle - \left\langle N^{-1} \sum_i \cos \vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right\rangle^2 \right]$$

Heterogeniczność dynamiczna w pobliżu przejścia ciec-z szkło

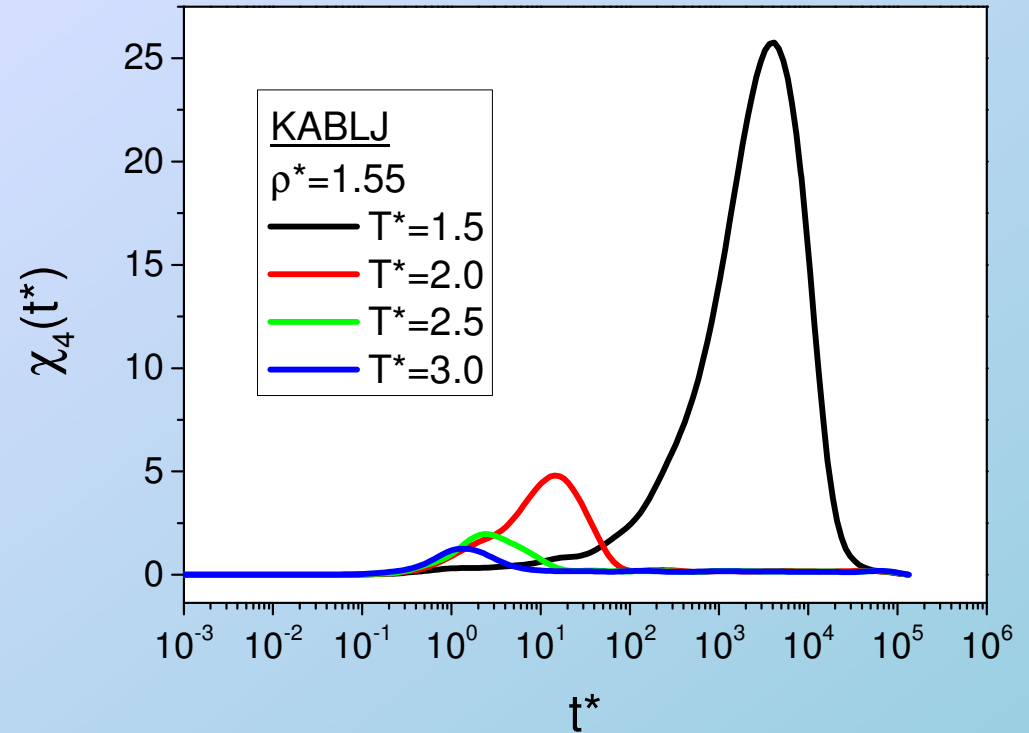
funkcja niespójnego samorozpraszania średnioterminowego
(*incoherent intermediate self-scattering function*)

$$F_s(k, t) = N^{-1} \sum_i \left\langle \cos \vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right\rangle$$



4-punktowa podatność dynamiczna
(*four-point dynamic susceptibility function*)

$$\chi_4(t) = N \left[\left\langle \left(N^{-1} \sum_i \cos \vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right)^2 \right\rangle - \left\langle N^{-1} \sum_i \cos \vec{k} \cdot [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] \right\rangle^2 \right]$$



Wpływ ciśnienia na heterogeniczność dynamiczną w różnych warunkach termodynamicznych

Funkcja Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa jako dwupunktowa czasowa funkcja korelacji

$$\chi_4(t) \approx \frac{k_B T^2}{\Delta c_p} (\chi_T(t))^2$$

where $\chi_T(t) = \frac{\partial \Phi(t)}{\partial T}$

If $\Phi(t) = \exp\left(-\left(t/\tau_\alpha\right)^{\beta_{KWW}}\right)$

$$\chi_4^{\max} \approx \left(\frac{\partial \Phi(x)}{\partial x}\right)_{x=1} \left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \ln T}\right) \frac{1}{T}$$

where $x = t/\tau_\alpha$

[L. Berthier *et al.*, Science **310**, 1797 (2005)]

$$\chi_4^{\max} \approx \left(\frac{\beta_{KWW}}{e}\right)^2 \frac{k_B}{\Delta c_p} \left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha(T, p)}{\partial \ln T}\right)^2$$

PHYSICAL REVIEW B **85**, 220201(R) (2012)

Effects of lowering temperature and raising pressure on the spatially heterogeneous dynamics of glass-forming van der Waals liquids

A. Grzybowski, K. Kolodziejczyk, K. Koperwas, K. Grzybowska, and M. Paluch
Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland
 (Received 25 January 2012; revised manuscript received 25 May 2012; published 26 June 2012)

Here we study how changes in temperature and pressure affect the dynamic heterogeneity in glass formers by using dielectric, volumetric, and heat capacity experimental data for two typical supercooled van der Waals liquids, 1,1'-bis (*p*-methoxyphenyl) cyclohexane (BMPC) and *o*-terphenyl (OTP). We demonstrate that these thermodynamic variables are not equivalent. We find that changes in temperature exert a stronger influence on heterogeneous dynamics than those in pressure, and the degree of heterogeneity in different thermodynamic conditions is mirrored in some way in corresponding structural relaxation times.

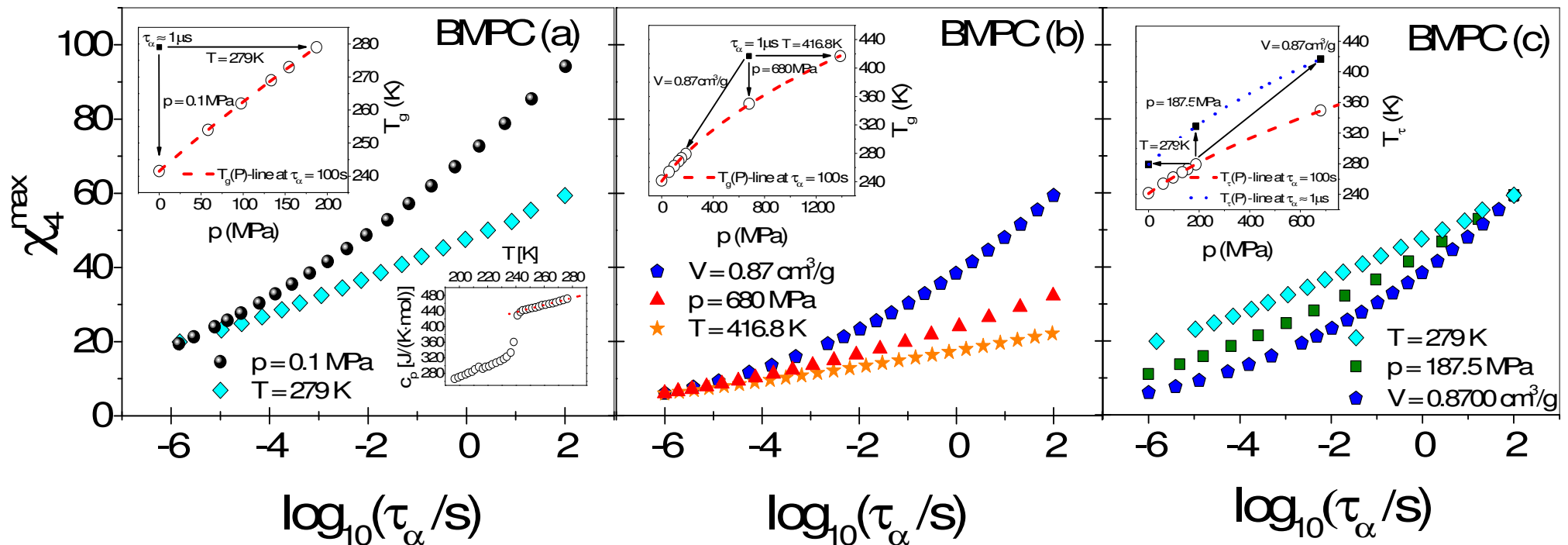
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.220201

PACS number(s): 64.70.pm, 61.43.-j, 64.70.Q-

$$\Delta c_p(T, p) = c_p^{\text{liquid}} - c_p^{\text{glass}} = \Delta c_p(T, p_0) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right) dp$$

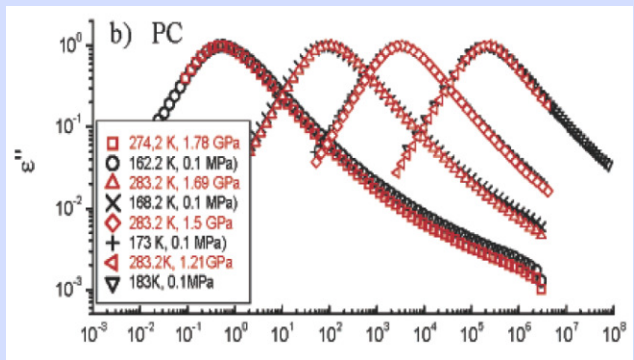
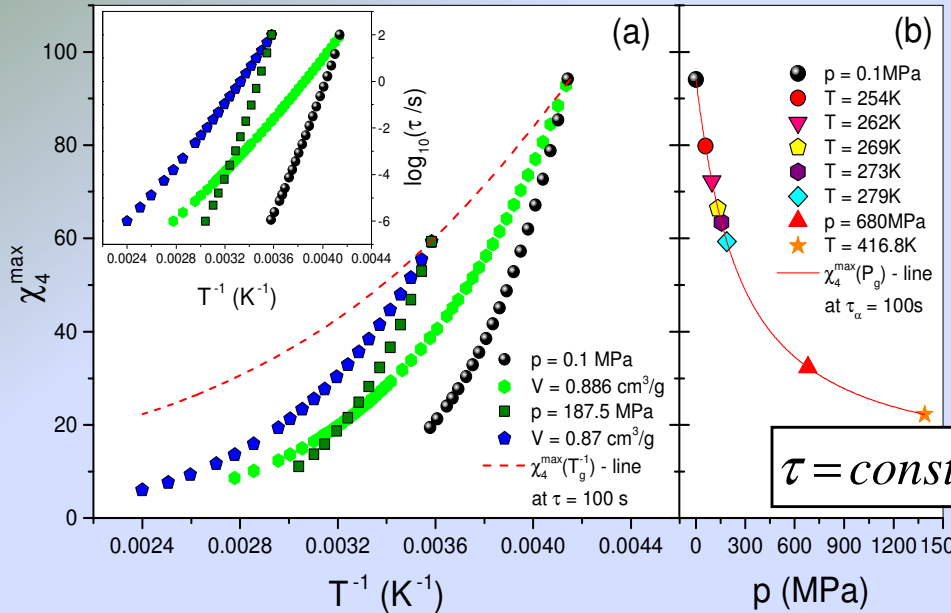
$$c_p^{\text{glass}} = \text{const}$$

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left[\left(\frac{A}{T v^\gamma(T, p)}\right)^D\right]$$



Wpływ ciśnienia na heterogeniczność dynamiczną w warunkach izochronicznych

[A. Grzybowski *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 220201(R) (2012)]



$\tau = const$
 \Downarrow
 $\beta_{KWW}(T, p) = const$
 [K. L. Ngai *et al.*, J. Chem. Phys. B **109**, 17356 (2005)]

$\tau = const \Rightarrow \chi_4^{\max}(T, p)$ maleje, gdy p rośnie

$\tau \neq f(\chi_4^{\max})$

Jaka więc powinna być relacja między τ i χ_4^{\max} ?

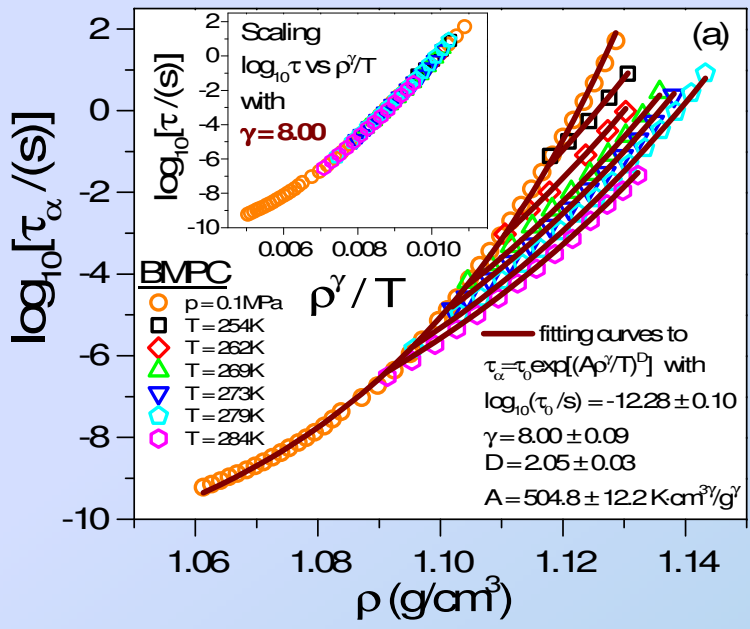
Jeśli $\tau = g(\rho^\gamma / T)$ i $\chi_4^{\max} = h(\rho^{\gamma_\chi} / T)$, to $\rho^\gamma / T = C(\tau)$ gdy $\tau = const$ i $\rho^{\gamma_\chi} / T = C(\chi_4^{\max})$ gdy $\chi_4^{\max} = const$,

wówczas $\tau = g(\rho^{\Delta\gamma} f(\chi_4^{\max}))$, gdzie $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_\chi$ i $f = h^{-1}$

[A. Grzybowski *et al.*, arXiv:1302.5136v2 [cond-mat.soft]]

Skalowanie $\tau = g(\rho^\gamma / T) = \tau_0 \exp[(A\rho^\gamma / T)^D]$

Skalowanie $\chi_4^{\max} = h(\rho^{\gamma_\chi} / T) = (\chi_4^{\max})_0 (A_\chi \rho^{\gamma_\chi} / T)^{D_\chi}$



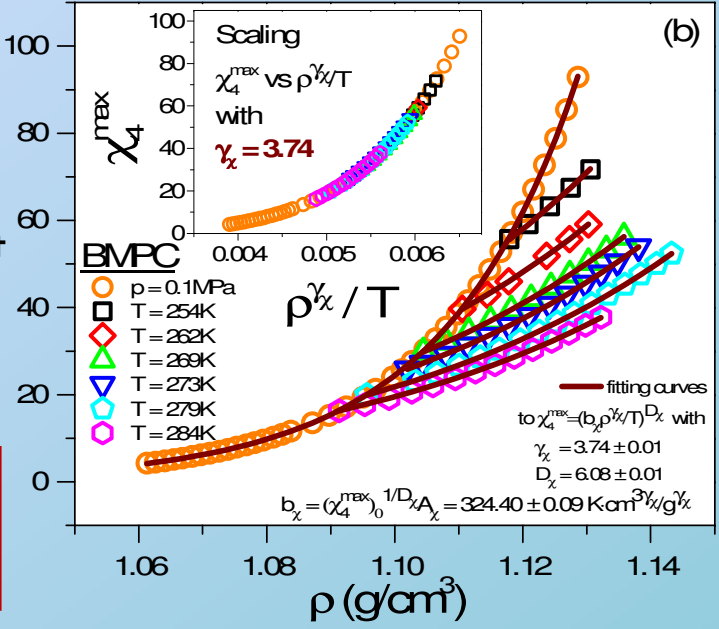
$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left[\left(\rho^{\Delta\gamma} (\chi_4^{\max}) / (\chi_4^{\max})_0\right)^{1/D_\chi} A / A_\chi\right]^D$$

$$\gamma > \gamma_\chi$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta\gamma > 0$$

$$\chi_4^{\max} = (\chi_4^{\max})_0 \left(\rho^{-\Delta\gamma} (\ln(\tau / \tau_0))^{1/D} A_\chi / A\right)^{D_\chi}$$



Heterogeniczność dynamiczna w przypadku skalowania termodynamicznego

Skale czasu i przestrzeni charakterystyczne dla dynamiki molekularnej w pobliżu przejścia ciec-szkło

Dla cieczy rzeczywistych: $\Delta\gamma > 0$.

Obserwujemy rozbieżność τ i χ_4^{\max} .

Funkcja jednej zmiennej $\chi_4^{\max}(\tau_\alpha)$ nie istnieje

$$\chi_4^{\max} = (\chi_4^{\max})_0 (\rho^{-\Delta\gamma} (\ln(\tau_\alpha / \tau_0))^{1/D} A_\chi / A)^{D_\chi}$$

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp[(A\rho^\gamma / T)^D]$$

$$\chi_4^{\max} = (\chi_4^{\max})_0 (A_\chi \rho^{\gamma_\chi} / T)^{D_\chi}$$

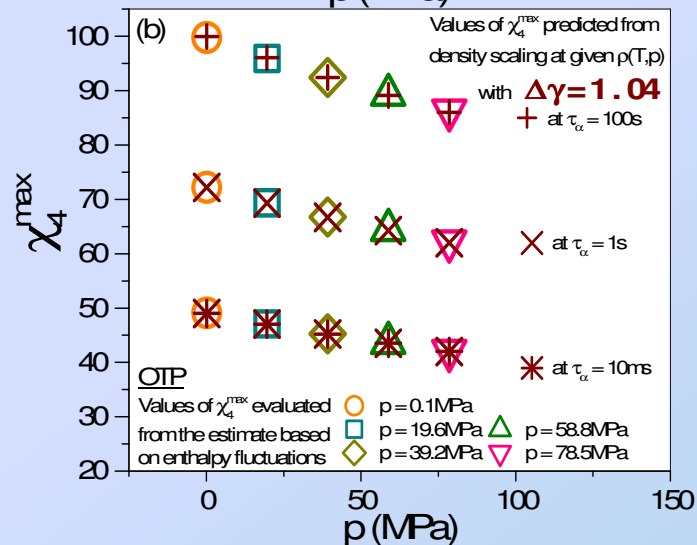
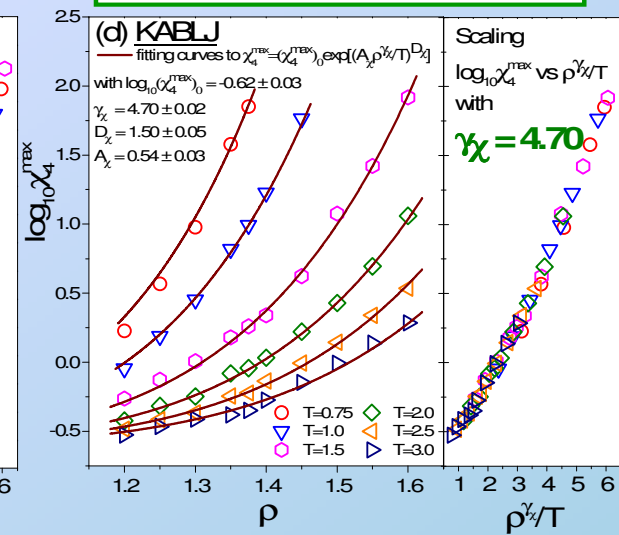
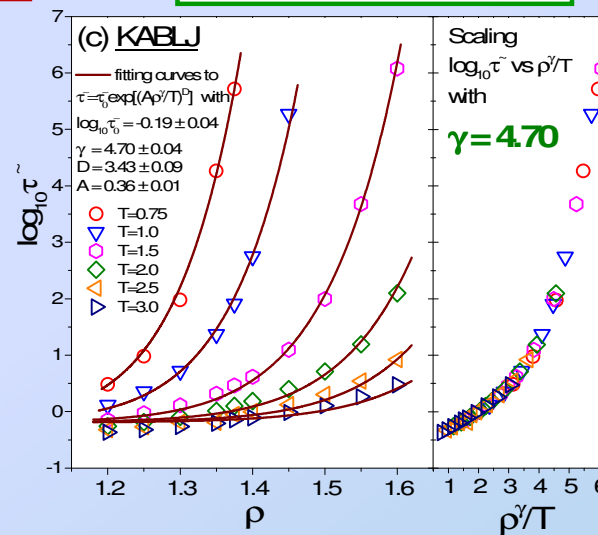
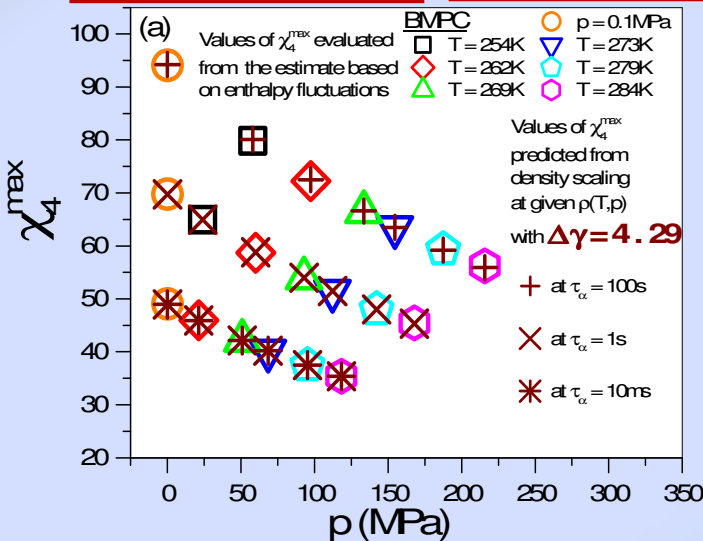
Dla modelu KABLJ: $\Delta\gamma = 0$.

Funkcja jednej zmiennej $\chi_4^{\max}(\tau_\alpha)$ istnieje

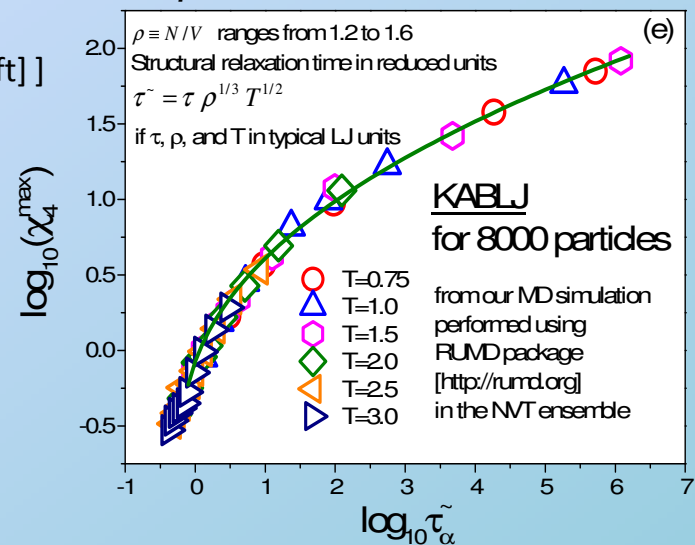
$$\chi_4^{\max} = (\chi_4^{\max})_0 \exp\left[\left(\ln(\tau_\alpha / \tau_0)\right)^{1/D} A_\chi / A\right]^{D_\chi}$$

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left[(A \rho^\gamma / T)^D\right]$$

$$\chi_4^{\max} = (\chi_4^{\max})_0 \exp\left[(A_\chi \rho^{\gamma_\chi} / T)^{D_\chi}\right]$$



[A. Grzybowski *et al.*,
arXiv:1302.5136v2 [cond-mat.soft]]



Wpływ fluktuacji temperatury i gęstości na heterogeniczność dynamiczną w warunkach podwyższonego ciśnienia

Effect of Temperature and Density Fluctuations on the Spatially Heterogeneous Dynamics of Glass-Forming Van der Waals Liquids under High Pressure

K. Koperwas,¹ A. Grzybowski,¹ K. Grzybowska,¹ Z. Wojnarowska,¹ A. P. Sokolov,² and M. Paluch¹

¹Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

²Department of Chemistry, University of Tennessee Knoxville, Knoxville, Tennessee 37996, USA

(Received 10 April 2013; published 18 September 2013)

In this Letter, we show how temperature and density fluctuations affect the spatially heterogeneous dynamics at ambient and elevated pressures. By using high-pressure experimental data for van der Waals liquids, we examine contributions of the temperature and density fluctuations to the dynamics heteroge-

$$\chi_4^{NPT}(t) = k_B T^2 \underbrace{(\chi_T^{NPT}(t))^2}_{\chi_4^H} / c_p + \chi_4^{NPH}(t)$$

χ_4^H - due to enthalpy fluct.

$$\chi_4^{NPT}(t) = k_B T^2 (\chi_T^{NPT}(t))^2 / c_v + \rho^3 k_B T \kappa_T (\chi_\rho^{NPT}(t))^2 + \chi_4^{NVE}(t)$$

χ_4^T - due to thermal fluct. χ_4^ρ - due to density fluct.

$$(\chi_4)^{\max} \approx (\chi_4^H)^{\max} \approx (\chi_4^T)^{\max} + (\chi_4^\rho)^{\max}$$

[L. Berthier *et al.*, *Science* **310**, 1797 (2005);
Phys. Rev. E **76**, 041510 (2007)]

$$(\chi_4^H)^{\max} \approx \frac{k_B T^2}{\Delta c_p} \left(\frac{\beta_{KWW}}{e} \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T} \right)_p^2$$

$$(\chi_4^T)^{\max} \approx \frac{k_B T^2}{\Delta c_v} \left(\frac{\beta_{KWW}}{e} \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T} \right)_v^2$$

$$(\chi_4^\rho)^{\max} \approx k_B T \kappa_T \rho^3 \left(\frac{\beta_{KWW}}{e} \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \rho} \right)_T^2$$

$$\Delta c_p = c_p^{liquid} - c_p^{glass}$$

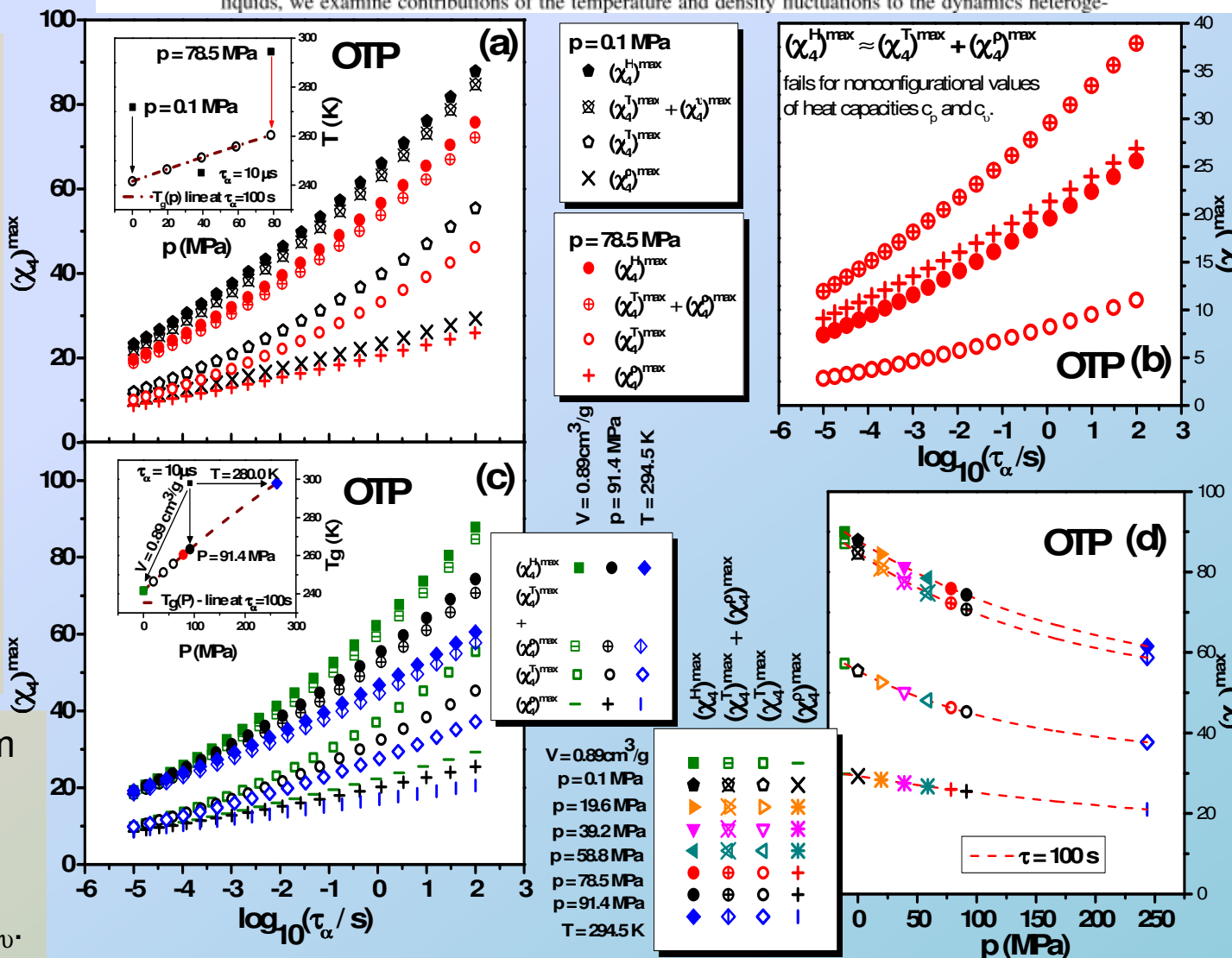
$$\Delta c_v = c_v^{liquid} - c_v^{glass}, \quad c_v = c_p - v T \alpha_p^2 / \kappa_T$$

$$\alpha_p = \frac{\partial \ln v}{\partial T} \Big|_p, \quad \kappa_T = - \frac{\partial \ln v}{\partial p} \Big|_T$$

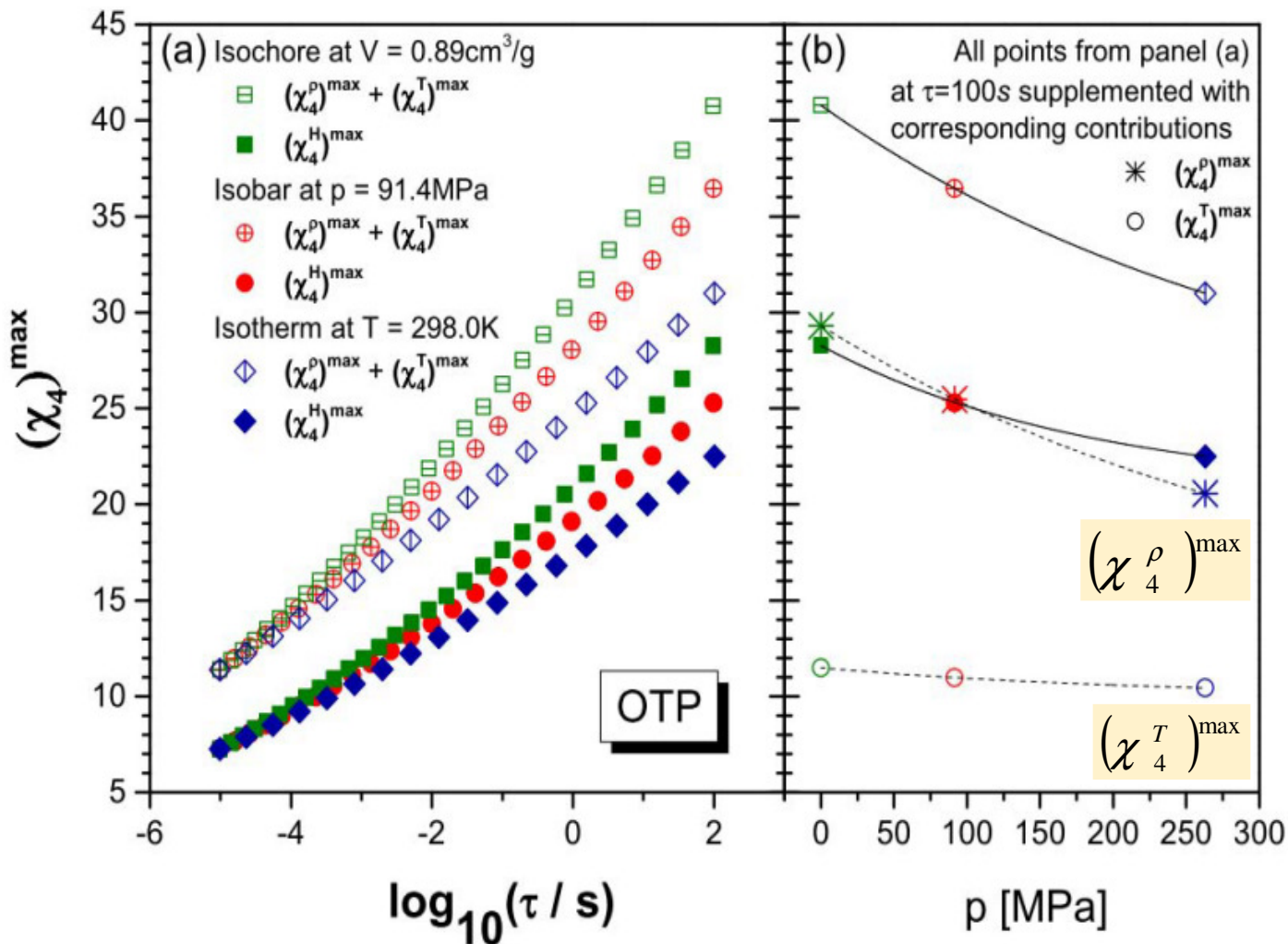
Dla danych zmierzonych w wysokim ciśnieniu potwierdziliśmy relację

$$(\chi_4^H)^{\max} \approx (\chi_4^T)^{\max} + (\chi_4^\rho)^{\max}$$

używając w estymatach Δc_p and Δc_v .



Dlaczego estymaty χ_4^{\max} wykorzystujące c_p i c_v są mniej wiarygodne niż ich odpowiedniki z Δc_p i Δc_v ?



$$(\chi_4^H)^{\max} \approx \frac{k_B T^2}{c_p} \left(\frac{\beta_{KWW}}{e} \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T} \Big|_p \right)^2$$

$$(\chi_4^T)^{\max} \approx \frac{k_B T^2}{c_v} \left(\frac{\beta_{KWW}}{e} \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T} \Big|_v \right)^2$$

$$(\chi_4^{\rho})^{\max} \approx k_B T \kappa_T \rho^3 \left(\frac{\beta_{KWW}}{e} \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \rho} \Big|_T \right)^2$$

$$(\chi_4^{\rho})^{\max} \gg (\chi_4^T)^{\max}$$

Wpływ fluktuacji gęstości wyraźnie większy niż fluktuacji temperatury

To wynik **niefizyczny** dla cieczy van der Waalsa

Dlaczego obserwujemy spadek estymowanego χ_4^{\max} ze wzrostem ciśnieniem w $\tau = \text{const}$?

$$\chi_4^{\text{NPT}}(t) = \underbrace{k_B T^2 (\chi_T^{\text{NPT}}(t))^2 / c_p}_{\chi_4^H - \text{due to enthalpy fluct.}} + \chi_4^{\text{NPH}}(t)$$

$$\chi_4^{\text{NPT}}(t) = \underbrace{k_B T^2 (\chi_T^{\text{NVT}}(t))^2 / c_v}_{\chi_4^T - \text{due to thermal fluct.}} + \underbrace{\rho^3 k_B T \kappa_T (\chi_\rho^{\text{NPT}}(t))^2}_{\chi_4^\rho - \text{due to density fluct.}} + \chi_4^{\text{NVE}}(t)$$

$$(\chi_4^H)^{\max} \approx (\chi_4^T)^{\max} + (\chi_4^\rho)^{\max}$$

$$(\chi_4^H)^{\max} = \frac{k_B}{\Delta c_p} \left(\frac{\beta_{\text{KWW}}}{e} \ln 10 \right)^2 m_p^2$$

$$(\chi_4^T)^{\max} = \frac{k_B}{\Delta c_v} \left(\frac{\beta_{\text{KWW}}}{e} \ln 10 \right)^2 m_v^2$$

$$(\chi_4^\rho)^{\max} = k_B T \kappa_T \rho \left(\frac{\beta_{\text{KWW}}}{e} \ln 10 \right)^2 m_T^2$$

$$m_p = \left(\frac{\partial \log_{10} \tau}{\partial (T_\tau / T)} \right)_{P=\text{const}} \Big|_{T=T_\tau}$$

$$m_v = \left(\frac{\partial \log_{10} \tau}{\partial (T_\tau / T)} \right)_{V=\text{const}} \Big|_{T=T_\tau}$$

$$m_T = \left(\frac{\partial \log_{10} \tau}{\partial (V_\tau / V)} \right)_{T=\text{const}} \Big|_{V=V_\tau}$$

Analiza dla $\tau = \text{const}$

Jeśli zachodzi skalowanie

$$m_p = m_v (1 + \gamma T_g \alpha_p(T_g))$$

$$\tau(\rho^\gamma / T)$$

$$\gamma = \text{const}$$

$$m_T = \gamma m_v$$

$$P \uparrow \Rightarrow m_p \downarrow$$

$$\beta_{\text{KWW}} = \text{const}$$

$$m_T = \text{const} \quad m_v = \text{const}$$

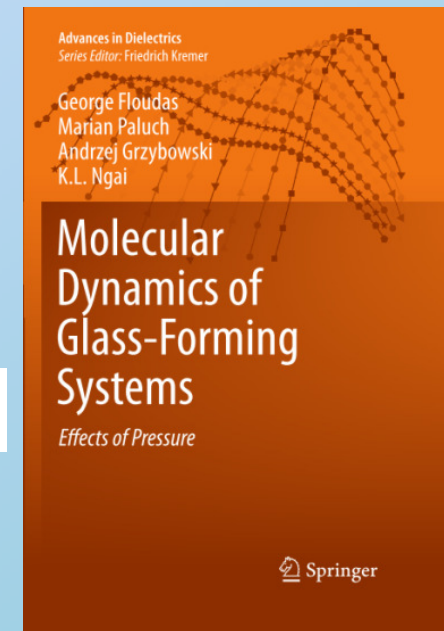
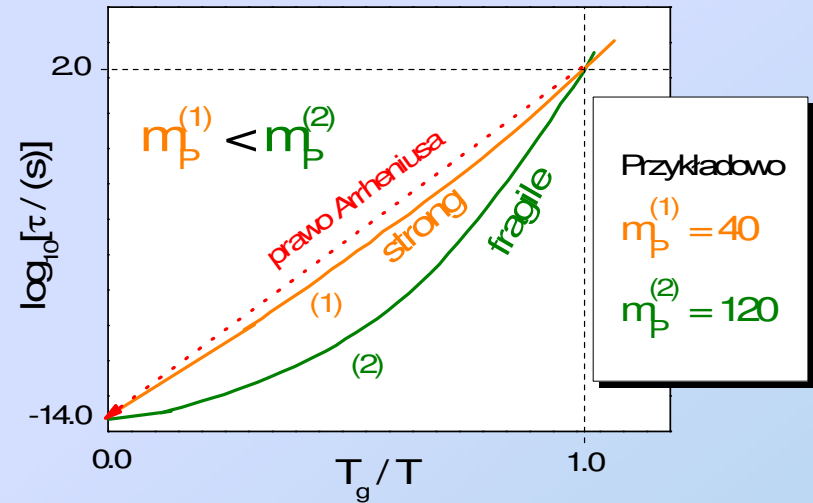
$$P \uparrow \Rightarrow T_g \alpha_p(T_g) \downarrow$$

Zatem kluczowa jest analiza

$$\Delta c_p$$

$$\Delta c_v$$

$$T \kappa_T \rho$$



Wnioski

- koncepcja heterogeniczności dynamicznej w pobliżu przejścia ciec-z szkło, mająca swój początek w opisie CRR przez Adama i Gibbsa, została znacząco rozwinięta poprzez zastosowanie formalizmu czteropunktowej funkcji korelacji.
- Nasza wysokociśnieniowa analiza estymat objętości korelacji zdefiniowanej jako maksimum czteropunktowej podatności dynamicznej χ_4^{\max} daje zaskakujący wynik dla cieczy rzeczywistych: ***skale czasowe i przestrzenne charakterystyczne dla dynamiki molekularnej w pobliżu przejścia ciec-z szkło są rozbieżne.***
- W konsekwencji nie jest możliwe skalowanie termodynamiczne czasów relaksacji strukturalnej τ i objętości korelacji χ_4^{\max} za pomocą tego samego wykładnika skalującego γ , co jest sprzeczne z teorią izomorfów grupy prof. Dyre [J. Chem. Phys. **131**, 234504 (2009)], stanowiącą obecnie najciekawsze teoretyczne uzasadnienie skalowania $f(\rho^\gamma/T)$.
- Chociaż różne wykładniki skalujące dla τ i χ_4^{\max} są sprzeczne z teorią izomorfów, to sam fakt skalowania się χ_4^{\max} może stanowić podstawę modyfikacji teorii izomorfów w celu uzyskania rzeczywistej unifikacji opisu zjawisk fizycznych w pobliżu przejścia ciec-z szkło.