

Nauki fizyczne temat nr 10	Physical sciences topic No. 10
Mechanizmy relaksacji i samoorganizacji w diolach: w kierunku zrozumienia struktur supramolekularnych	Relaxation Mechanisms and Self-Organization in Diols: Toward Understanding Supramolecular Architecture
PhD supervisor: prof. dr hab. Sebastian Pawlus	
<p>Krótką charakterystyka założeń i celów badawczych</p> <p>Ciecze o strukturze opartej na wiązań wodorowych odgrywają kluczową rolę w naturze i technologii, a jednocześnie wykazują zachowania zaskakująco złożone. Wśród nich szczególnie interesującą grupę stanowią diole — cząsteczki zawierające dwie grupy hydroksylowe (OH). Ich właściwości lokują się pomiędzy prostymi alkoholami, tworzącymi krótkie łańcuchy wiązań wodorowych, a wielowodorotlenowymi związkami zdolnymi do budowy rozbudowanych sieci trójwymiarowych. Obecność dwóch grup OH umożliwia powstawanie wielu typów oddziaływań międzycząsteczkowych, prowadzących do powstawania zróżnicowanych struktur, niezwykle wrażliwych na subtelne zmiany geometrii cząsteczki.</p> <p>Współczesne techniki eksperymentalne i symulacje komputerowe pokazują, że niewielkie zmiany w orientacji obu grup OH mogą radykalnie zmieniać sposób organizacji cieczy — od struktur zwartych po układy bardziej nieuporządkowane. Ta wewnętrzna elastyczność odróżnia diole od alkoholi monohydroksylowych. Jednym z najbardziej charakterystycznych przykładów jest brak relaksacji Debye’a, czyli wolnego trybu kolektywnego, niemal zawsze obecnego w alkoholach z jedną grupą OH. Jego zanikanie świadczy, że dynamikę dioli determinują przede</p>	<p>Brief description of research assumptions and goals</p> <p>Hydrogen-bonded liquids play a central role in nature and technology, yet many of their fundamental behaviors remain difficult to describe. Among them, diols — molecules containing two hydroxyl (OH) groups — form a particularly intriguing class. Their properties place them between simple monohydroxy alcohols, which usually form short hydrogen-bonded chains, and polyhydroxy compounds capable of building extended three-dimensional networks. The presence of two OH groups allows diols to form multiple intermolecular connections, giving rise to structures that are highly diverse and extremely sensitive to small variations in molecular geometry. Modern experimental techniques and computer simulations show that even subtle changes in the relative orientation of the OH groups can reorganize the entire liquid, leading either to compact clusters or to more disordered arrangements. This internal flexibility fundamentally distinguishes diols from ordinary alcohols. A key example is the absence of Debye relaxation, a slow collective mode characteristic of nearly all monohydroxy alcohols. Its disappearance in diols indicates that their dynamics are dominated by local, rather than long-range cooperative, molecular motion. External perturbations reveal additional complexity. High pressure strengthens hydrogen</p>

wszystkim ruchy lokalne, a nie rozciągnięte w przestrzeni procesy kooperacyjne.

Dodatkową złożoność ujawnia wpływ czynników zewnętrznych. Wysokie ciśnienie wzmacnia wiązania wodorowe i może stabilizować konfiguracje, które nie powstają w warunkach normalnych. Z kolei umieszczenie cieczy w nanometrowych porach wymusza całkowicie odmienny sposób pakowania, prowadząc do powstawania warstw o różnej ruchliwości i tłumienia procesów obserwowanych w cieczy luzem. Diole, dzięki swojej dwufunkcyjnej budowie, reagują na takie zmiany szczególnie silnie, stanowiąc modelowy układ do badania oddziaływań wodorowych w warunkach skrajnych. Celem projektu jest stworzenie pierwszego systematycznego obrazu organizacji strukturalnej dioli oraz ich dynamiki molekularnej w różnych warunkach termodynamicznych. W badaniach zostaną połączone komplementarne techniki: szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna umożliwiająca śledzenie ruchliwości cząsteczek, kalorymetria do analizy przemian fazowych, spektroskopia w podczerwieni pozwalająca badać naturę wiązań wodorowych, a także rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego dostarczające informacji o korelacjach strukturalnych. Symulacje dynamiki molekularnej umożliwią wgląd na poziomie atomowym i pozwolą powiązać obserwacje eksperymentalne z mechanizmami mikroskopowymi.

Projekt obejmie porównanie dioli o różnej geometrii — liniowych, rozgałęzionych, cyklicznych oraz modyfikowanych chemicznie — w celu sformułowania ogólnych zasad opisujących zależność między budową cząsteczki a zachowaniem cieczy wiązanych wodorowo. Wyniki badań będą istotne nie tylko dla nauki podstawowej. Wiele nowoczesnych materiałów miękkich, wykorzystywanych m.in. w farmacji, elektronice organicznej czy technologiach funkcjonalnych, opiera się na kontrolowaniu mobilności molekularnej, procesów zeszklenia i stabilności struktur opartych na wiązaniach wodorowych.

Integracja danych eksperymentalnych i symulacyjnych pozwoli stworzyć przewidywalny

bonds and may stabilize molecular motifs that do not appear under ambient conditions. Confinement in nanometer-sized pores forces the liquid into new packing schemes, producing layers with distinct mobilities and suppressing relaxation processes characteristic of bulk systems. Because diols already possess inherently flexible hydrogen-bond networks, they are expected to respond particularly strongly to such changes in thermodynamic conditions.

The goal of this project is to establish the first systematic and unified understanding of how diols organize structurally and how their molecular dynamics evolve under various external influences. To achieve this, the study will integrate several complementary techniques: broadband dielectric spectroscopy to probe molecular mobility, calorimetry to detect phase transitions, infrared spectroscopy to characterize hydrogen bonding, and X-ray scattering to determine structural correlations. Molecular dynamics simulations will provide an atomistic view of the underlying mechanisms and allow direct comparison with experimental results. Applying this combined methodology to linear, branched, cyclic, and chemically modified diols will make it possible to identify the principles linking molecular geometry with the macroscopic behavior of hydrogen-bonded liquids.

The PhD student will conduct high-pressure dielectric studies of the selected diols, develop methods for analyzing the obtained data, and perform molecular dynamics simulations of associated liquids.

The project will be carried out in collaboration with researchers from the Henryk Niewodniczański Institute of Nuclear Physics of the Polish Academy of Sciences in Kraków.



<p>opis tego, jak niewielkie różnice w budowie cząsteczek prowadzą do znaczących zmian w makroskopowych właściwościach cieczy. Taka wiedza jest kluczowa dla projektowania nowych materiałów opartych na precyzyjnie kontrolowanych oddziaływaniach wodorowych. Doktorant lub doktorantka będzie prowadzić wysokociśnieniowe badania dielektryczne wybranych dioli, opracowywać metody analizy uzyskanych danych oraz wykonywać symulacje dynamiki molekularnej cieczy asocjacyjnych. Projekt będzie realizowany we współpracy z naukowcami z Instytutu Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego PAN w Krakowie.</p>	
<p>Planowany wkład w rozwój dyscypliny</p> <p>Znaczenie naukowe tych badań wykracza poza zakres nauki podstawowej. Wiele funkcjonalnych materiałów miękkich, w tym stosowanych w farmacji, elektronice organicznej czy zaawansowanych powłokach, opiera swoje działanie na precyzyjnym kontrolowaniu ruchliwości związanej z wiązaniami wodorowymi oraz procesów zeszklenia. Diole, dzięki swojej różnorodności strukturalnej i nietypowej dynamice, stanowią idealną platformę modelową do formułowania ogólnych zasad opisujących zachowanie cieczy asocjacyjnych.</p>	<p>Planned contribution to the development of the discipline</p> <p>The scientific relevance of this work extends beyond fundamental studies. Many functional soft materials, including those used in pharmaceuticals, organic electronics, and advanced coatings, rely on controlling hydrogen-bond-mediated mobility and glass formation. Diols, thanks to their structural diversity and unusual dynamic response, offer an ideal model platform for formulating general rules that govern the behavior of associated liquids.</p>
<p>Opis wymagań – wiedza, umiejętności i kompetencje społeczne kandydata</p> <p>Mile widziane umiejętności:</p> <ol style="list-style-type: none">1) Doświadczenie w badaniach cieczy, zwłaszcza cieczy przechłodzonych, z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej.2) Znajomość metod oraz aparatury stosowanej w szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.3) Wiedza z zakresu materiałów szklących, cieczy przechłodzonych oraz zjawisk relaksacji dielektrycznej.	<p>Description of requirements – knowledge, skills and social competences of the candidate</p> <p>Preferred skills:</p> <ol style="list-style-type: none">1) Experience in studying liquids, particularly supercooled liquids, using dielectric spectroscopy.2) Familiarity with experimental methods and instrumentation used in broadband dielectric spectroscopy.3) Knowledge of glass-forming materials, supercooled liquids, and dielectric relaxation phenomena.

