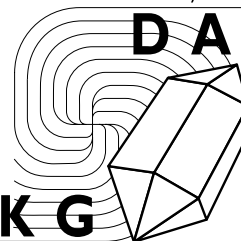


FACET

i n f o r m a t i e b l a d v a n d e

dutch association for crystal growth

DACG



NVKG

nederlandse vereniging voor kristalgroei

17 oktober 2005

nummer 2

FACET

informatieblad van
de NVKG, sectie van
de KNCV en de NNV

redactie

R. van Gastel

Redactieadres

dr. R. Van Gastel
VasteStofFysica
Universiteit Twente
Postbus 217

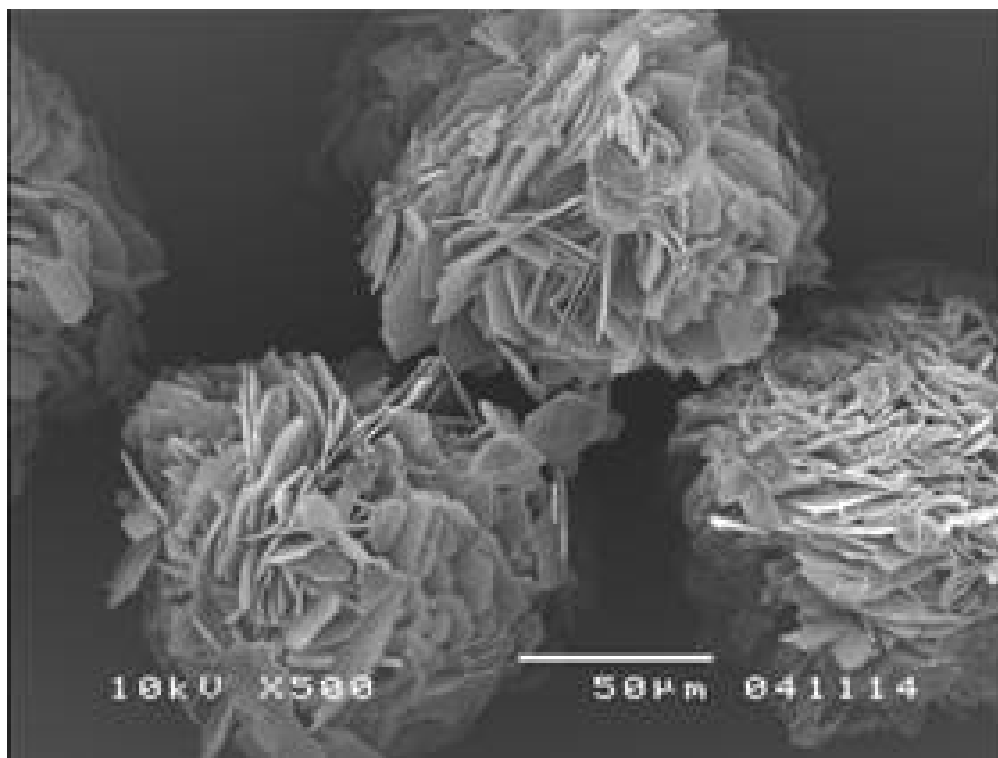
7500 AE Enschede

tel (053) 4893106 (3147)

fax (053) 4891101

R.vanGastel@tnw.utwente.nl

inhoud:



Redactioneel 2

**“Nano-Crystallization” symposium en
NVKG najaarsvergadering 2005 3**

BACG/DACG meeting 2006 4

Agenda algemene ledenvergadering 6

Jaarverslag 2004/2005 6

Notulen ALV 2004 8

Recente proefschriften 9

Congressen en symposia 14

Secretariaat NVKG

Prof.dr. J.P.J.M. van der Eerden
Universiteit Utrecht
Condensed Matter and Interfaces
P.O. Box 80000
3508 TA Utrecht
Tel: 030 - 2533125
Fax: 030 - 2532403
E-mail: J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl

Bestuur NVKG

dr. ir. H. Kramer	voorzitter
prof.dr. J. van der Eerden	secretaris
dr. R. Geertman	penningmeester
dr. R. van Gastel	FACET/www
prof.dr. E. Vlieg	lid
dr.ir. L. van Oord	lid
dr. G. Bögels	lid

Omslagfoto/Cover

SEM afbeelding van twee polymorfe structuren van L-glutamic acid: de metastabiele alpha fase (prisma's) en de stabiele beta fase (spherulieten). De afbeelding is gemaakt in het kader van onderzoek naar polymorfie in precipitatie-processen aan de [TU Delft](#) (voor een gedetailleerde beschrijving, zie verderop in deze FACET de proefschriftsamen-vattingen). De figuur is aangeleverd door Mark Roelands ([TNO/TU Delft](#))

Redactioneel

Voor u ligt de tweede FACET van het jaar 2005. In deze FACET vindt u o.a. een agenda en uitnodiging voor het NVKG najaarssymposium en algemene ledenvergadering 2005, die op 11 november zal plaatsvinden bij Albemarle Catalysts in Amsterdam. Het topic van deze bijeenkomst zal "Nano-crystallization" zijn. Het kristalgroei-symposium van de NVKG, dat dit voorjaar gehouden werd aan de Universiteit Twente, was een zeer geslaagde bijeenkomst waar in totaal 31 deelnemers een divers programma aanschouwden, met zowel voordrachten uit het fundamentele onderzoek aan de kristalgroei, als ook bijdragen met focus op de industriële/toegepaste aspecten daarvan. We hopen U ook in november weer van harte welkom te mogen heten voor een inspirerende kristalgroei-bijeenkomst. Het volledige

programma voor de najaarsbijeenkomst treft U verderop in deze issue van de FACET aan. Een van de hoogtepunten van deze bijeenkomst zal o.a. de uitreiking van de tweejaarlijkse NVKG kristalgroei-prijs zijn. Een vast item op deze plek is de oproep voor input voor de FACET. Wat kunt u bijdragen ?

- Aankondigingen van lezingen, symposia en congressen (niet alleen de activiteiten die u zelf organiseert, maar ook activiteiten waarover u langs andere weg bent geïnformeerd)
- Verslagen van (kristalgroei)-conferenties
- Artikelen (mag ook heel kort zijn!) over een opmerkelijke ontdekking
- Advertenties: bijvoorbeeld i.v.m. vacature
- Omslagfoto's (met toelichting). Telkens zal de beste ingezonden foto op de omslag van de FACET worden afgedrukt samen met een korte toelichting aan de binnenzijde van het blad. Bovendien zullen de foto's op de fotogalerij van onze webstek worden gepost.

De drempel voor uw bijdragen is *zeer laag*: aanleveren kan per brief, fax, [e-mail](#), of telefoon. En we staan natuurlijk open voor alle direct of indirect met de NVKG verwante onderwerpen. De sluitingsdatum voor kopij voor de volgende FACET is vrijdag 14 april 2006.

[Raoul van Gastel](#)

Elektronische FACET

Bij voorkeur sturen wij u de FACET op in de vorm van een PDF-file, die als attachment wordt toegevoegd aan een e-mail bericht. Voor de "digibeten" onder ons: een PDF-file kan probleemloos op *elke computer* worden gelezen. Hiervoor hebt u het programma Acrobat Reader nodig, dat *gratis* op uw computer wordt gezet vanaf de website van de firma Adobe: surf naar <http://www.adobe.com>.

Staat u nog niet op onze elektronische verzendlijst, geef uw e-mail adres dan a.u.b. even aan [ons](#) door!

Net zoals de vorige elektronische FACETten, bevat ook dit exemplaar weer handige, automatische links voor web en e-mail.

DACG symposium “Nano-crystallization” and annual meeting

Datum: Vrijdag, 11 November 2005
Venue: Albemarle Catalysts, Amsterdam
Nieuwendammerkade 1-3
1022 AB Amsterdam

Aanmelding: Via het aanmeldingsformulier op de [NVKG-website](#). Het aantal aanmeldingen is begrensd op 45 en geschiedt op basis van “first come, first serve”. Aanmelding sluit op maandag 7 november om 1200h. Voertaal is Engels.

PROGRAMMA

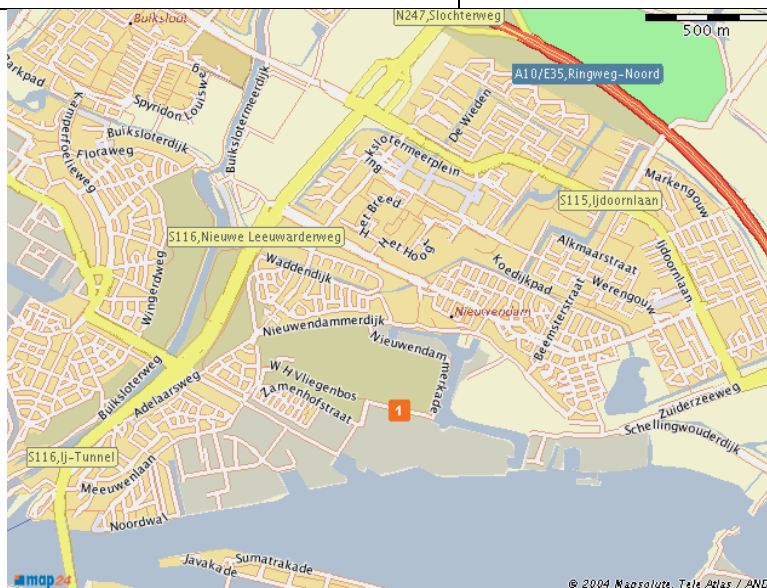
9:00-9:30	Reception + coffee, meeting room 4.03	
9:30-10:15	Nanomaterials as flame retardants for polymers: Challenges and opportunities	René Herbiet (Albemarle Catalysts)
10:15-10:45	Gibbsite: from mineral nano crystals to liquid crystals	Daniël vd Beek (UU)
10:45-11:00	Koffie/thee	
11:00-11:30	FCC crystalline nanomaterials (alumina, clays, zeolites)	Erik LaHeij (Albemarle Catalysts)
11:30-12:00	Announcement and Award Ceremony for the DACG Crystal Growth Prize 2005, followed by Prize Lecture	
12:00-12:30	Annual meeting of the DACG	Chair: Herman Kramer
12:30-13:00	Lunch	
13:00-13:30	Alumina based Hydro Processing Catalysts: control of structure on nano-scale	Peter Daudey (Albemarle Catalysts)
13:30-14:00	Polymorphism in Precipitation Processes	Mark Roelands (TNO)
14:00-16:00	Tour through both FCC and HPC catalyst plants	
16:00-17:00	Drinks	

Route

De site van Albemarle Catalysts is als volgt te bereiken:

Per auto via de ring A10, afslag S116 (Volendam, A'dam-Noord), linksaf naar Amsterdam (dit is de weg naar de IJ-tunnel). Hier wordt aan de weg gewerkt, het is een beetje een rommeltje. Let op: de maximum snelheid is 50 km/h en i.v.m. met wegwerkzaamheden wordt zeer frequent gecontroleerd (en ook dubbele boetes).

Na 2 km bij de stoplichten linksaf de van Hasseltlaan op. Bij de rotonde rechtdoor. U ziet dan de fabrieken aan het eind. De ingang vindt u door linksom het fabrieksterrein te rijden. Parkeren en u bij de portier melden.



Per OV: Vanaf Amsterdam Centraal lopen bussen naar halte Meeuwenlaan, A'dam Noord. Daarna een wandeling van 10 minuten. Per taxi kan ook. Door de IJ-tunnel naar Noord, eerste afslag rechts en alsmaar rechtdoor rijden.



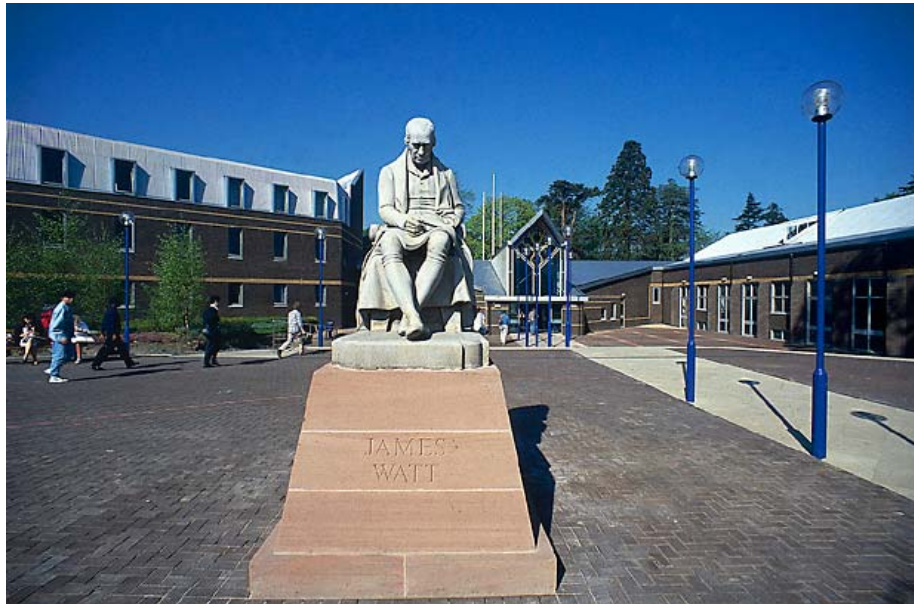
British Association for Crystal Growth

Conference 2006

Dutch Association for Crystal Growth



Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh
Sunday 10 – Tuesday 12 September 2006



Heriot-Watt University was established by Royal Charter in 1966, commemorating two champions of Scottish technology, commerce and education: **George Heriot**, financier to King James VI & I and **James Watt**, the great 18th century Scottish engineer and steam power pioneer.

The conference will be held at the Edinburgh (Riccarton) Campus of Heriot-Watt University, set in beautiful parkland six miles west of Edinburgh city centre.

As in previous years the Conference will include the **BACG Annual General Meeting**, presentation of the **BACG Annual lecture** and the **BACG Young Scientist Award**, plenary talks from invited speakers and both invited and contributed papers presented in a number of dedicated sessions as detailed overleaf.

Conference Programme & Call for Papers

The 2006 Conference, which will be a joint meeting with the Dutch Association for Crystal Growth (DACG / NVKG) will commence with registration on Sunday 10th September and finish on the afternoon of Tuesday 12th September.

Specialist Symposia

Session chairs

1. Crystal growth fundamentals

Joost Frenken (email: frenken@Physics.LeidenUniv.nl) and
Elias Vlieg (email: E.Vlieg@sci.kun.nl)

2. Pharmaceuticals and fine chemicals

Linda Seton (email: L.Seton@livjm.ac.uk) and
Rob Geertman (email: rob.geertman@diosynth.com)

3. Hydrodynamics and scale-up

Derek Wilkinson (email: d.Wilkinson@hw.ac.uk) and
Herman Kramer (email: h.j.m.kramer@wbmt.tudelft.nl)

4. Crystallization inhibition and scale formation

Anne Neville (email: a.Neville@leeds.ac.uk) and
Bahman Tohididi (email: Bahman.Tohididi@pet.hw.ac.uk)

5. Oxides and bulk growth

Stuart Abel (email: j.s.abell@bham.ac.uk) and
Tony Vere (email: a.w.vere@crystalconsortium.co.uk)

6. Mineral surfaces and bio-mineralization

Nora de Leeuw (email: uccanhd@ucl.ac.uk) and
Robert Hammond (email: r.b.hammond@leeds.ac.uk)

Abstracts for consideration for either oral or poster presentation should be forwarded to the lead symposia chairs (underlined) as detailed above. The deadline for receipt is Friday 14 July 2006.

BACG Annual Lecture

This years BACG Annual Lecture will be given by:

Matteo Mayer, BU Salt, Akzo Nobel Chemicals **Salt Production Technology**

Conference Committee

Gillian Thomson (conference chair), Heriot-Watt University, email g.b.Thomson@hw.ac.uk
Herman Kramer, T U Delft (co-chair) Kevin Roberts, University of Leeds
Tim Joyce, University of Liverpool Elias Vlieg, University of Nijmegen

Conference Secretariat and fees

Alison Whiteley, Conference Secretariat, CPD Unit, Faculty of Engineering, Houldsworth Building (SPEME), University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK. Email: cpd@engineering.leeds.ac.uk

BACG/NKVG Members fee, including en-suite B&B accommodation package	£220
Non-Members fee, including accommodation package	£280
Student Members / Retired Members fee, including accommodation package	£100
Day Delegate fee (registration, lunch & tea/coffee)	£100

For full details & updates, including plenary & invited speakers for the symposia, see the BACG website: <http://www.bacg.org.uk/>

AGENDA ALGEMENE LEDENVERGADERING 2005

Tijdstip: Vrijdag 11 november 2005, 1200h
Locatie: Albemarle Catalysts, Amsterdam

1. **Opening**
2. **Notulen jaarvergadering 2004**
3. **Jaarverslag 2004/2005**
4. **Financieel Jaarverslag 2004/2005**
5. **Mededelingen bestuur**
6. **Activiteiten 2006**
7. **Verkiezing bestuursleden**
Aftredend: Rob Geertman (penningmeester) en Herman Kramer (voorzitter)
Voorstel nieuwe leden: Dr. J. Arsić (penningmeester) en Dr. ir. J. ter Horst
Voorstel nieuwe voorzitter: Elias Vlieg als opvolger van Herman Kramer
8. **Rondvraag**
9. **Sluiting**

JAARVERSLAG NVKG (NOVEMBER 2004 – NOVEMBER 2005)

Secretariaat:

Prof. dr. J.P.J.M. van der Eerden
Universiteit Utrecht
Scheikunde, Condensed Matter and Interfaces
Princetonplein 1, Utrecht
P.O.Box 80.000, 3508 TA Utrecht
Tel: 030 - 2533125
Fax: 030 - 2533946
E-mail: J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl

Ledenbestand:

Het ledenaantal is momenteel 130.

Bestuur:

De taakverdeling binnen het bestuur was als volgt:

Dr. ir. H.J.M. Kramer	Voorzitter
Prof. dr. J.P.J.M. van der Eerden	Secretaris
Dr. R. Geertman	Penningmeester
dr. R. van Gastel	FACET
Prof. dr. E. Vlieg	Lid
Dr. ir. L. van Oord	Lid
Dr. G.J. Bögels	Lid

Het bestuur heeft een maal vergaderd in het verslagjaar. Besluitenlijsten van de bestuursvergaderingen zijn gepubliceerd in FACET.

Verenigingsblad

Het verenigingsblad FACET verschijnt gewoonlijk twee maal per jaar en is bedoeld om de communicatie binnen de kristallisatiewetenschap in Nederland te bevorderen. Het blad bevat onder meer samenvattingen van relevante proefschriften, 'mooie' plaatjes uit kristalgroeionderzoek en data van congressen en activiteiten die voor kristalgroeiers interessant zijn. Initiatieven, besluiten en plannen van de NVKG worden in de FACET gepubliceerd. De FACET wordt zoveel mogelijk elektronisch verspreid. In 2004 is de FACET een maal verschenen. Leden van de NVKG worden uitgenodigd kopij in te leveren.

Webpagina

Op de webpagina www.dacq.nl wordt informatie gegeven over de structuur en activiteiten van de NVKG. Verder zijn alle nummers van FACET sinds 2000 in elektronische vorm beschikbaar en worden links naar de Nederlandse onderzoeksgroepen op het gebied van kristallisatie en naar buitenlandse zusterverenigingen gegeven. Suggesties voor aanvullingen zijn welkom en kunnen aan Joost Frenken worden doorgegeven.

Jaarvergadering en excursie 2004

Deze zijn gehouden op vrijdag 26 november 2004 bij Diosynth te Oss. De organisatie was in handen van Rob Geertman. Dr. Peter van Hoof heeft een inleiding verzorgd over de rol van polymorfisme in the farmaceutische industrie. Daarna hebben diverse onderzoekers werk gepresenteerd. De dag werd afgesloten met een rondleiding langs diverse kristalgroeisystemen van Diosynth.

Kristalgroeisymposium 2005

Deze jaarlijkse bijeenkomst werd in 2005 op 18 juni georganiseerd door Raoul van Gastel aan de TU Twente. Het kristalgroeisymposium is vooral bedoeld om jonge onderzoekers kennis te laten nemen van elkaars werk. Er was een inspirerende gastbijdrage van Frank Meyer zu Heringdorf van de Universiteit Duisburg-Essen over groei van dunne pentaceen films. Ook de lezingen van Nederlandse onderzoekers waren van een hoog wetenschappelijk niveau en de onderwerpen bestreken een breed spectrum van technologie tot theorie. Een rondleiding over MESA+ en een borrel sloten de dag af.

Jaarvergadering en excursie 2005

Deze worden gehouden op vrijdag 11 november 2005 bij Albemarle in Amsterdam. De organisatie is in handen van Peter Daudey. Het programma is georganiseerd rond het thema "nano-crystallization". Vanuit de technologie van de productie en toepassing van zeer kleine deeltjes zullen Peter Daudey, Erik LaHeij en René Herbiet presentaties geven. Verder zullen diverse onderzoekers werk presenteren. De dag zal worden afgesloten met een rondleiding en de uitreiking van een groepsfoto.

Kristalgroeprijds

Besloten is om de kristalgroeprijds eens per twee jaar, in de oneven jaren, uit te reiken. De volgende prijs, voor 2005 zal tijdens de jaarvergadering 2005 worden uitgereikt aan een jonge onderzoeker voor hoogstaand wetenschappelijk onderzoek op het gebied van de kristalgroei. De selectiecommissie gaat daarbij uit van recente publicaties in de open literatuur en proefschriften.

Ondersteunende activiteiten

De NVKG stimuleert dat voor kristalgroei belangrijke congressen in en/of mede door Nederland georganiseerd worden. Daartoe geeft het bestuur advies en ondersteuning aan leden die bij de organisatie van dergelijke evenementen betrokken zijn. In het verslagjaar heeft het bestuur steun gegeven aan pogingen om het industriële kristallisatiecongres ISIC 2008 in Nederland te organiseren. Deze pogingen zijn met succes bekroond, en het bestuur geeft morele en financiële steun. Hiertoe is de Stichting ter bevordering van de Kristalgroeicongressen gereactiveerd. Bovendien is een aantal bestuursleden inmiddels betrokken bij de organisatie van ISIC 2008. Het bestuur ondersteunt ook de organisatie van een gezamenlijke meeting van de Britse en Nederlandse Kristalgroeiverenigingen in 2006. Verder geeft de NVKG soms bescheiden financiële ondersteuning aan wetenschappelijke symposia die van groot belang zijn voor de kristalgroeiwetenschap.

Het bestuur werkt aan de instelling van een kristalgroeiwedstrijd voor middelbare scholieren. In België is een dergelijk initiatief een groot succes gebleken.

NOTULEN ALGEMENE LEDENVERGADERING 2004

Tijdstip & locatie: 26 november 2004 bij Diosynth te Oss

Aanwezig: bestuur en ongeveer 35 leden

1. **Opening**

De voorzitter opent de vergadering met excuses voor het te laat verzenden van de agenda en het voorstel voor nieuwe leden van het bestuur.

2. **Notulen vorige jaarvergadering**

De notulen van de jaarvergadering 2003 worden ongewijzigd goedgekeurd.

3. **Jaarverslag 2003/2004**

Het jaarverslag wordt goedgekeurd. Peter Daudey merkt op dat de website (www.dacg.nl) niet up-to-date is. Joost Frenken beaamt dat en legt uit dat geringe input vanuit de vereniging daaraan mede debet is. Zijn beoogd opvolger zal hieraan extra aandacht geven.

4. **Financieel Jaarverslag 2003/2004**

Rob Geertman legt uit dat er extra kosten zijn gemaakt voor de gastspreker bij de jaarvergadering 2003. De kosten voor contributie-inning worden gedrukt doordat Rob zelf de acceptgiro's gaat drukken. Daar er geen commentaar is uit de zaal en ook niet van de kascommissie wordt de penningmeester gedechargeerd.

5. **Mededelingen bestuur**

* In 2005 zal er weer een kristalgroeprijns worden uitgereikt. Kandidaten kunnen worden voorgedragen bij Elias Vlieg.

* Het aantal en de kwaliteit van de activiteiten van de vereniging stemmen tot tevredenheid.

* Inbreng, in de vorm van kopij, voor FACET en de website zijn nog altijd erg mager.

* Het opschonen van het ledenbestand heeft geleid tot een daling van het aantal leden, nu stijgt dat aantal weer.

6. **Activiteiten 2005**

De volgende activiteiten staan gepland voor 2005:

Kristalgroeidag 2005: Mogelijke kandidaten zijn Leiden en Twente, dit wordt nog gepolst.

Jaarvergadering 2005: Nog niet gepland. De mogelijkheid dat Peter Daudey gastheer zal zijn wordt onderzocht.

September 2006: gezamenlijke ontmoeting is gepland met BACG in Glasgow.

Kristalgroeprijns: kandidaten worden voorgedragen bij de voorzitter van de jury, Elias Vlieg. Deze gaat na of de exposure van de prijs wat verhoogd kan worden, bijvoorbeeld door aan te sluiten bij activiteiten in het kader van het World Year of Physics.

Kristalgroeiwedstrijd: Elias Vlieg onderzoekt wat de mogelijkheden zijn om een kristalgroeiwedstrijd te organiseren voor middelbare scholieren, hiervoor zal hij informatie verzamelen over de gevolgde werkwijze in België, waar zo'n wedstrijd al een aantal jaren met veel succes wordt georganiseerd.

7. **Bestuurssamenstelling**

Het bestuur stelt voor Lianne van Oord aan te wijzen als opvolger van Reinier Grimbergen en Raoul van Gastel als opvolger van Joost Frenken. Dit zal nog eens aan de leden bekend gemaakt worden per e-mail. In geval er geen bezwaar komt, zullen deze kandidaten bij de eerstvolgende bestuursvergadering hun plaats innemen. Mochten er wel bezwaren geuit worden dan zal een extra ledenvergadering bijeen worden geroepen.

De voorzitter bedankt de aftredende leden. De voorzitter deelt mee dat hij statutair zou moeten aftreden. De vergadering gaat ermee akkoord dat hij nog een jaar extra aanblijft.

8. **Rondvraag**

Peter van Hoof wil graag contributie betalen. Rob Geertman meldt dat diverse adressen blijkbaar nog onjuist waren, waardoor veel enveloppen onbestelbaar bleken. Dit zou nu verbeterd moeten zijn. Gert-Jan Bögels suggereert om voortaan bij NVKG-activiteiten de volledige ledenlijst klaar te leggen, en de leden te vragen om eventuele correcties aan te geven.

9. **Sluiting**

De voorzitter sluit de vergadering met dank voor de bijdragen.

Recente proefschriften

Markus Travaille "Nucleation of Calcite on Organic Monolayers"

Promotores: Prof. Dr. H. van Kempen en Prof. Dr. R.J.M. Nolte
Co-promotores: Dr. J.A.A.W. Elemans en Dr. P. Hendriks
Radboud University Nijmegen
Verdedigd op: 28-04-2005

Orientation of Calcite Crystals on SAMs Self-Assembled Monolayers (SAMs) of carboxylic acid terminated thiols with even chain length on Au(111) lead to the epitaxial nucleation of calcite on the {012} face.¹ When silicon, coated with chromium or titanium is used as a support for Au(111) films, less oriented Au(111) films are obtained, which results in {011} oriented calcite crystals ($I=2-5$) on SAMs of thiols with even chain length.² The orientation of the {012}

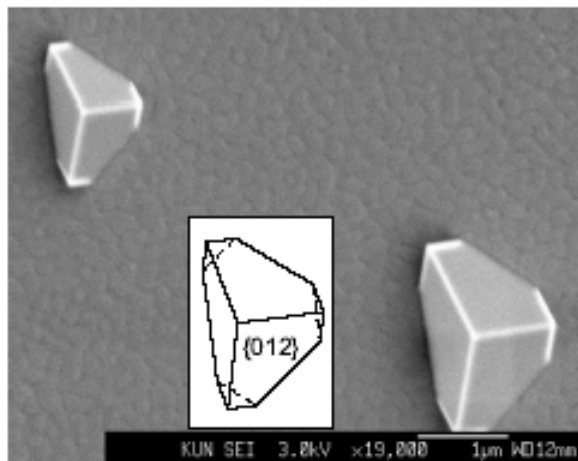


Figure 1: SEM image of {012} oriented calcite crystals nucleated on a SAM of thiols with even chain length. The inset shows a computer generated calcite crystal cut off by a {012} face.

calcite crystals was measured with X-ray diffraction techniques and with Scanning Electron Microscopy (SEM). Figure 1 shows a typical SEM image with a computer generated calcite crystal with the {012} orientation parallel to the substrate. The single crystalline domains of the Au(111) film are smaller than the crystal, but the single crystalline mica support gives rise to an epitaxial relation between the Au(111) film and the mica support. This results in a highly oriented polycrystalline Au(111) film, leading to an in-plane orientation of the calcite crystal over the entire sample (8x8 mm²).

In-plane Orientation of Calcite Crystals with respect to SAM

The SEM image of Figure 1 shows that the crystals are aligned in-plane with respect to each other and the substrate. This is caused by an epitaxy between the SAM and the calcite crystals, which can be observed because of the epitaxy between the mica and the Au(111) film which is propagated to the SAM. The resulting epitaxial relation between the Au(111) film and the calcite crystals is measured by X-ray diffraction and in this way a 2-dimensional model of the in-plane orientations between the SAM and the calcite crystals can be constructed. This is possible because the orientation

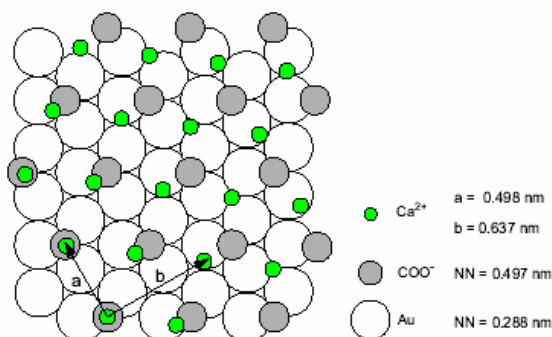


Figure 2: Schematic drawing of the lattices of the Au(111) plane, the carboxylic acid endgroups of the SAM, and the carbonate ions of the calcite lattice. The lattice match in the *a*-direction is almost perfect, but there is a large mismatch in the *b*-direction.

of the lattice of the SAM with respect to the Au(111) nearest neighbor orientation is well-known.³ The X-ray diffraction measurements confirmed the model of Aizenberg *et al.*⁴ who proposed that the in-plane orientation of the calcite crystals would be such that there is a lattice match between the SAM and the calcite lattice in one direction.

It is well-known that the crystalline nature of the SAM is only present over small domains with a size of approximately 15x15 nm², separated by disordered boundaries.³ The critical cluster size of the calcite crystals, however, is estimated to range from 2-15 growth units. This means that the crystalline domains are roughly 100x larger than the critical clusters, which explains the large influence of the SAMs even when there is no macroscopic interface between the crystal and the SAM. The critical cluster size is even smaller than the often reported pitches in the SAM which have a size of about 5x5 nm². This means that the existence of pitches is not relevant for the description of the interaction between the SAM and the calcite clusters.

Influence of Crystallization Method

The use of three different crystallization methods showed that there is no influence of the crystallization techniques on the results presented above. Mixing of solutions containing NaHCO_3 and CaCl_2 allows the calculation of the initial driving force of the solution when the pH is measured *in situ*. The 'CO₂ in' method is the most convenient to demonstrate the influence of a particular substrate, since it is the easiest to use. *In situ* pH measurements have shown that the solution pH ranges from 6-10 during the precipitation of calcite for both techniques described above. The pH at which the precipitation starts is above pH= 8, since the driving force for nucleation is too small for lower pH-values, as a result of the influence of the pH on $[\text{CO}_3^{2-}]$.

pH dependence of Heterogeneous Nucleation Barrier

The use of carboxylic acid terminated SAMs leads to the formation of {012} oriented calcite. The {012} crystal plane is either Ca^{2+} - or CO_3^{2-} -terminated, which leads to a very high surface free energy of this crystal face. The SAM has to compensate for this surface free energy and molecular modelling calculations have shown that this is only possible when the SAM is fully ionized. Carboxylic acids are weak acids and are only ionized when the pH of the solution is above the pK_a value of the SAM, the value at which 50% of the carboxylic acid groups in the SAM is ionized. The pH dependence of the ionization degree of the SAM, combined with the pH dependence of the driving force, leads to a strong influence of the pH on the heterogeneous nucleation barrier. A change in the pH of a solution with a constant composition will therefore lead to a change in the heterogeneous nucleation barrier. The nature of the pH influence depends on the solution composition and on the size of the acidic substrate with respect to the volume of the solution. For biological environments, this influence can be rather strong since these usually crystallize calcite in small volumes at a relatively low pH, conditions at which the influence of the pH is maximal. The pH of the solutions which are used in our experiments is so high that the SAM can be considered as fully ionized, and therefore the heterogeneous nucleation barrier is at its lowest value for this given system. Changes in the pH will therefore only lead to changes in the driving force and not in the interfacial energy between the calcite {012} face and the SAM.

Kinetic Preference for {012}-{015} instead of {001} Orientation

The negative charge of SAMs leads to the complexation of Ca^{2+} ions that form a monolayer on ionized SAMs.⁵ This suggests that a Ca^{2+} -terminated face would preferentially nucleate on a SAM. There are two calcite faces that are Ca^{2+} terminated, the {001} and the {012} face. The {001} face has a hexagonal calcite lattice with the same

lattice constant and hexagonal symmetry as the SAM. From this it would be expected that negatively charged SAMs would lead to the nucleation of {001} instead of {012}-{015} oriented calcite crystals. In Figure 3 the bulk structures of

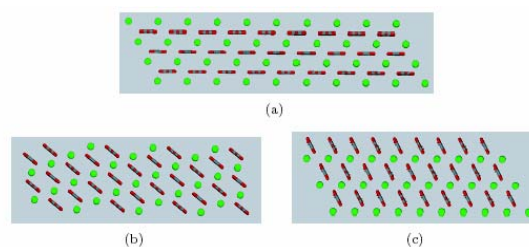


Figure 3: Side views of calcite slabs viewed in the direction parallel to the plane of the CO_3^{2-} ions with different orientations. (a) {001} Oriented calcite (b) {015} Oriented calcite, where the angle between the CO_3^{2-} ions and the substrate normal is 52° . (c) {012} Oriented calcite, where the angle between the CO_3^{2-} ions and the substrate normal is 27° .

three different nucleation planes of calcite are shown: {001} oriented calcite, which has the best match with the substrate, and the experimentally observed {012} and {015} orientations. The obvious difference between these orientations is the angle of the CO_3^{2-} ions with the normal to the substrate. For {001} oriented calcite, this angle is 90° , while for the {012} and {015} oriented calcite, these angles are 27° and 52° , respectively. Aizenberg has suggested that the orientation of the carboxylic acid groups in the SAM matches the orientation of the CO_3^{2-} groups in the {015} face.⁴ However, the orientation of the functional groups in the SAM is very flexible and they could be matched with the orientation of the CO_3^{2-} groups in the {012} face as well.^{1,6} Molecular modelling results revealed that the distribution of the orientations of the carboxylic acid groups is rather broad in the presence of water, Ca^{2+} and HCO_3^- ions, which suggests that it is unlikely that the mechanism, proposed by Aizenberg, is alone responsible for the very selective nucleation of a specific crystal face. A fully ionized SAM leads to the formation of a monolayer of Ca^{2+} ions with HCO_3^- ions on top (see Figure 4). These results clearly show that the HCO_3^- ions form an angle with the

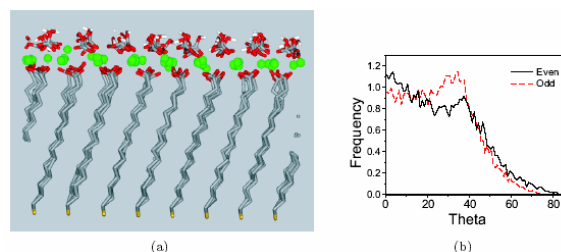


Figure 4: (a) Structure of a SAM of 15-mercaptopentadecanoic acid at 300 K with the

R30.($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) structure, with several monolayers of water, Ca^{2+} and HCO_3^- ions. The water molecules are not shown for clarity. (b) Statistics of the orientation of the HCO_3^- ions on top of SAMs of thiols with odd and even chain length in contact with several monolayers of water, Ca^{2+} and HCO_3^- ions. The angles are measured between the plane of the HCO_3^- ion and the Au[111] axis. The mean values for these angles θ are 26.9° and 26.3° for thiols of even and odd chain length, respectively.

substrate normal which is relatively close to the angle between the substrate normal and the plane of the CO_3^{2-} ions in the {012} and {015} faces, respectively. A large fraction of the HCO_3^- ions has an angle with the substrate normal that is smaller than 50° . The release of a proton of the HCO_3^- ions, simultaneously with the proximity of Ca^{2+} ions from the solution could, in this way, trigger the nucleation of {012} or {015} oriented calcite. The stress between the substrate and the nucleus as a result of the lattice mismatch can be relatively easily accommodated by the SAM and/or the nucleus, because of the small size of the critical clusters (2-15 growth units). The formation of {001} oriented calcite crystals, however, would require the HCO_3^- ions to release a proton and change orientation. This change in orientation is hindered by its neighbor ions as a result of the relatively dense packing of the HCO_3^- ions, and is probably kinetically unfavorable. This might explain the kinetic preference for the formation of {012}-{015} oriented calcite crystals. It will therefore be of great interest to confirm this hypothesis by in situ measurement of the orientations of the HCO_3^- ions on top of the SAM.

Elongation of Crystals

The calcite crystals that are nucleated on carboxylic acid terminated SAMs are elongated in the direction of the lattice match between the {012} face and the SAM. This elongated shape is a non-equilibrium shape of calcite rhombohedrons. In Figure 5 the difference between elongated and non-elongated crystals is shown. The precise origin

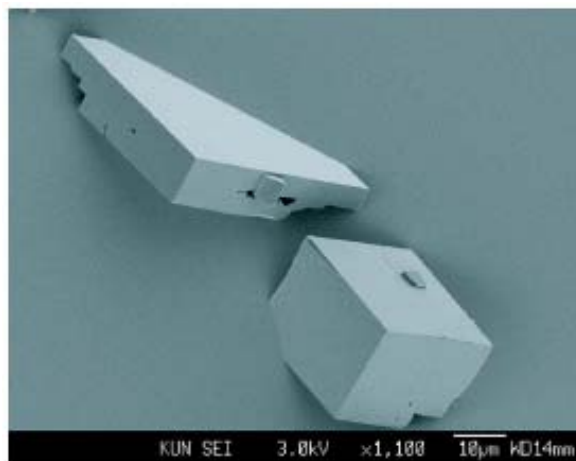


Figure 5: SEM image of two calcite crystals with different aspect ratios. The more cubic crystal has a shape close to the equilibrium shape. The elongated crystal has a non equilibrium shape.

of this elongation is not yet known, although measurements of the growth rates at constant driving force revealed that there is evidence that the elongation is related to an influence of the SAM on the growth rates. The resulting anisotropic growth rates of the calcite crystals, combined with an influence of a possibly elongated shape of the nucleus are probably responsible for the elongation of the calcite crystals.

'Odd-Even' Effect

The nucleation of calcite on SAMs of carboxylic acid terminated thiols with odd chain length leads to different results than for the case of thiols with even chain length. The results for SAMs of thiols with odd chain length vary from experiment to experiment and seem to depend critically on the sample preparation, while the results of SAMs of thiols with even chain length are extremely reproducible. Aizenberg reported a preferred calcite {111} ($l=3-9$) orientation on SAMs of thiols with odd chain length on Au(111),² which was confirmed in some of our experiments, but most of the time SAMs of thiols with odd chain length did not lead to reproducible results or a random orientation of the crystals. Molecular modelling calculations showed that the interfacial energy between SAMs of thiols with even chain length and the calcite {012} face is lower than for SAMs of thiols with odd chain length. This difference gives rise to a 5% lower heterogeneous nucleation barrier for calcite on SAMs of thiols with even chain length, which is not very large, but sufficient to favor the nucleation of calcite crystals on SAMs of these thiols.

Knowledge Creation in a University Research Institute

While knowledge creation lies at the heart of scientific research, the role of knowledge typically remains implicit in studies of the practices and the management of that research. This thesis examines which critical success factors (CSF's) define successful research and should therefore provide the hooks for management aimed at enhancing the effectiveness of knowledge creation. Based on Nonaka's knowledge spiral (or SECI model), it examines how processes of knowledge creation contribute to the existence or absence of success as indicated by these CSF's. It presents the outcomes of an in-depth exploration of the workings of the knowledge spiral in a university research institute. It identifies what are the critical success factors at the individual, group and institutional level and how these are related to the SECI processes (socialization, externalization, combination and internalization). The research shows the outstanding but undervalued importance of socialization processes, whereas the most widely recognized tokens of success in academic

research, given its focus on output, lie in externalization. The other two processes, combination and internalization, are shown to play a more supportive role. It also shows that, while research success is typically defined at the interplay of all three levels identified, in the case organization none of the four knowledge creation processes appears to run smoothly at the institutional level. This is an unmistakable sign of lacking success in the overall knowledge creation, as this level is generally considered important for lifting the knowledge creation cycles to a higher level. The thesis discusses the management implications of these findings and gives suggestions as to how knowledge management practices and programs may help lift some of the barriers identified.

References

- [1] Travaille, A. M., Donners, J. J. J. M., Gerritsen, J. W., Sommerdijk, N. A. J. M., Nolte, R. J. M., and van Kempen, H. *Adv. Mater.* **14**, 492 (2002).
- [2] Han, Y. J. and Aizenberg, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3668 (2003).
- [3] Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [4] Aizenberg, J., Black, A. J., and Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4500 (1999).
- [5] Li, J., Liang, K. S., Scoles, G., and Ulman, A. *Langmuir* **11**, 4418 (1995).
- [6] Travaille, A. M., Kaptijn, L., Verwer, P., Hulsken, B., Elemans, J. A. A. W., Nolte, R. J. M., and van Kempen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11571 (2003).

Mark Roelands

“Polymorphism in precipitation-processes”

Promotor: Prof.Dr.Ir. P.J. Janssens

Technische Universiteit Delft

Verdedigd op: 11-10-2005

Polymorfie is het verschijnsel dat verbindingen kunnen precipiteren in meerdere kristalstructuren die weer verschillende eigenschappen hebben. Slechts één van deze fasen structuren is thermodynamisch stabiel terwijl de andere structuren metastabiel zijn. De vorming van de metastabiele fase kan echter kinetisch voordeliger zijn. Deze wordt gewoonlijk gevolgd door een transformatie naar de stabielere fase. Dit verschijnsel is meer dan een eeuw geleden opgetekend door Ostwald toen hij zijn stappenregel formuleerde.

Naast metastabiele kristallijne fasen worden ook wel metastabiele amorfie fasen waargenomen, in het bijzonder voor verbindingen opgebouwd uit ionen (zouten). Voor moleculaire verbindingen worden amorfie fasen echter zelden gerapporteerd. Wel wordt soms ontmenging waargenomen waarbij

twee vloeistoffasen ontstaan die weer metastabiel zijn ten opzichte van de kristallijne fase.

Precipitatie-processen bieden de mogelijkheid om een zeer hoge drijvende kracht te creëren onder welke condities de vorming van metastabiele fasen wordt begunstigd. De hoge oververzadiging resulteert in zeer snelle primaire kiemvorming volgens een homogeen dan wel heterogeen mechanisme. Kiemvorming als proces wordt gekenmerkt door een sterk niet-lineaire afhankelijkheid van de oververzadiging en van de oppervlaktetenspanning. Door deze parameters te variëren kan de vorming van verschillende polymorfen mogelijk worden gemanipuleerd. De verschijnselen kiemvorming en polymorfie tijdens precipitatie-processen worden ingeleid in **Hoofdstuk 1**.

De oververzadiging voor precipitatie-processen kan worden gecreëerd door middel van een chemische reactie, pH verschuiving of door een anti-solvent toe te voegen. Voor alledrie de methodes is menging van vloeistoffen vereist. Voor dit project is een speciale opstelling ontworpen en gebouwd met als doel het bereiken van zeer snelle volledige menging. Als onderdeel van het ontwerp is een computational fluid dynamics studie uitgevoerd van de menging in een Y-menger met een brede inlaathoek. Deze studie wordt beschreven in **Hoofdstuk 2**. Een van de belangrijkste conclusies van deze studie was dat de menging in de Y-menger onvoldoende snel zou verlopen om een homogene oververzadiging in de uitstroombuis te creëren. Om dit probleem te ondervangen, is daarom met succes een statische menger ingebouwd in de uitstroombuis, resulterend in intensieve menging.

De opstelling bestaande uit een mengerbuisreactor is vervolgens gebruikt om de moleculaire verbinding Ethylene Diamine Tetra Azijnzuur (H_4EDTA) onder steady-state condities te precipiteren door het aanzuren van een oplossing in water van het natrium-zout van deze verbinding. In **Hoofdstuk 3** worden metingen gepresenteerd van de stationaire kiemvormingssnelheid als functie van de oververzadiging. Het toetsen van de metingen aan de klassieke kiemvormingstheorie leverde sterke aanwijzingen op dat het proces verloopt volgens een heterogeen kiemvormingsmechanisme.

Vervolgens is de proefondervindelijk bepaalde kiemvormingssnelheid voor H_4EDTA vergeleken met in de literatuur beschreven metingen aan een aantal zouten en moleculaire verbindingen. In **Hoofdstuk 4** worden de toegepaste experimentele technieken bediscussieerd. De experimenteel bepaalde kiemvormingssnelheden worden gebruikt om het vermoedelijke mechanisme (homogeen of heterogeen) af te leiden en deze worden vergeleken met het mechanisme dat verwacht mag

worden op grond van de theorie. Ofschoon voor sommige verbindingen in theorie een homogeen kiemvormingsmechanisme mogelijk is, wordt het bewijs voor zo'n mechanisme slechts gevonden voor twee zouten. Voor de andere metingen is een heterogeen kiemvormingsmechanisme waarschijnlijker. Het hoofdstuk wordt afgesloten met een aantal verklaringen waarom een homogeen kiemvormingsmechanisme zelden experimenteel wordt waargenomen.

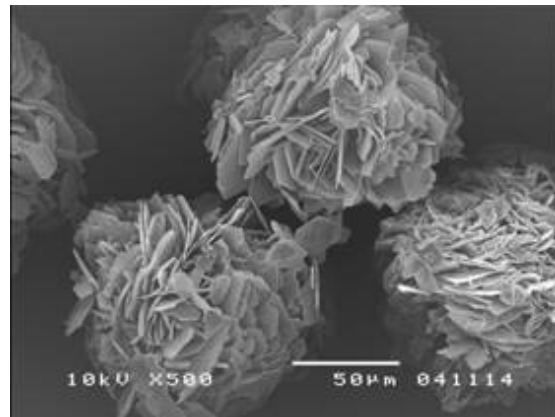
De vorming van polymorfe kristallen tijdens anti-solvent precipitatie van L-Histidine wordt beschreven in **Hoofdstuk 5**. Het aandeel van de metastabiele polymorfe fase B in de gevormde kristallen kan worden verhoogd door de oververzadiging en de volumefractie ethanol in het oplosmiddelmengsel te verhogen. Om de experimentele resultaten te verklaren, zijn in een procesmodel de kiemvormings- en groei snelheden van de verschillende polymorfen gemanipuleerd. Overeenstemming tussen simulaties en experimentele resultaten kan worden verkregen door relatieve oppervlaktespanning te variëren.

In **Hoofdstuk 6** wordt de vorming onderzocht van de polymorfen van een andere verbinding: L-Glutaminezuur. Deze verbinding wordt geprecipiteerd door het aanzuren van een oplossing in water van het natrium-zout waarbij de oververzadiging wordt gevarieerd. In een vervolgstap wordt het effect van narroeren van de voorgemengde oplossingen onderzocht. Er zijn sterke aanwijzingen dat in niet-nageroerde oplossingen ontmenging optreedt, resulterend in de vorming van druppels van een zeer metastabiele fase. Deze druppels transformeren vervolgens naar de stabiele kristallijne beta fase. Wanneer wel nageroerd wordt, kiemt de metastabiele kristallijne alfa fase rechtstreeks vanuit de oplossing, mogelijk vanaf het oppervlak van de roerder volgens een heterogeen kiemvormingsmechanisme.

De precipitatie-processen die worden beschreven in dit proefschrift worden gekenmerkt door de vorming van een zeer hoge overzadiging door snelle menging. Onder deze omstandigheden is het veelal niet de thermodynamisch stabiele fase maar de metastabiele fase die het snelst kiemt en groeit. De metastabiele fase kan kristallijn zijn maar ook een vloeibare fase lijkt mogelijk. Het is niet ondenkbaar dat de vorming van zeer metastabiele druppels die snel overgaan naar een meer stabiele kristallijne fase vaker voorkomt maar zelden wordt opgemerkt.

Om tijdens precipitatie de gewenste polymorfe fase te vormen, dient de kiemvormingsarbeid gemanipuleerd te worden met als doel een hogere kiemvormingssnelheid voor de gewenste polymorf. Dit kan mogelijk bereikt worden door de oververzadiging te variëren. Een andere mogelijke stuurparameter is de oppervlaktespanning. Door

een heterogeen kiemoppervlak ('template') te introduceren kan mogelijk de kiemvormingsarbeid selectief worden verlaagd voor de gewenste fase.



Afbeelding: twee polymorfe structuren van L-glutamic acid: de metastabiele alpha fase (prisma's) en de stabiele beta fase (sferulieten)

AANKONDIGING CONGRESSEN EN SYMPOSIA

NVKG Najaarssymposium en Algemene Ledenvergadering,
11 November 2005, Amsterdam, organisator: P. Daudey
Zie de aankondiging in dit nummer en de NVKG website: <http://www.dacg.nl>

13th Annual Dutch Scanning Probe Microscopy Symposium,
4 November 2005, Eindhoven
Organisator: dr. P. Koenraad, Technische Universiteit Eindhoven

NVKG Kristalgroeisymposium,
Voorjaar 2006
Nadere informatie volgt....

BACG/DACG Conference 2006,
10-12 September 2006, Edinburgh, United Kingdom
For more info: <http://www.bacg.org.uk/>

International Conference on Crystal Growth ICCG 15,
12-17 Augustus 2007, Salt Lake City, Utah, USA
Co-chairs R. Feigelson and G. Stringfellow

International Summer School on Crystal Growth ISSCG 13,
5-10 Augustus 2007, Park City, Utah USA,
Co-chairs J. DeYoreo and C. Wang
