



**DUTCH  
ASSOCIATION  
FOR  
CRYSTAL  
GROWTH**

nederlandse vereniging voor kristalgroei

# FACET

DACG Newsletter

February 2023  
Issue 1/2023

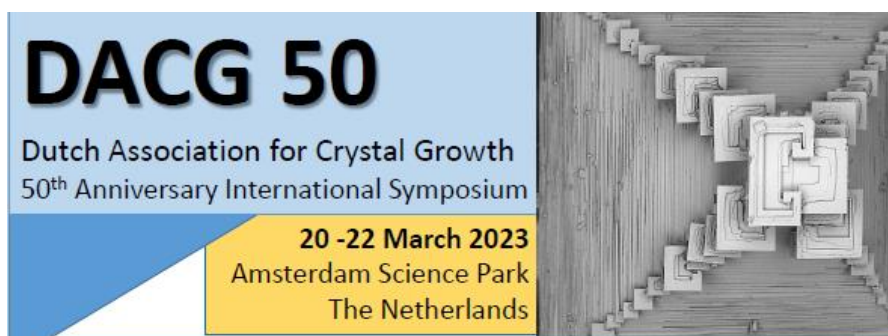
FACET  
Newsletter of the Dutch  
Association for Crystal Growth  
(DACG), section of the KNCV and  
the NNV.

**Editor:**

Dr. Marketta Uusi-Penttilä

**Editorial office:**

Dr. Marketta Uusi-Penttilä  
Aspen Oss B.V.  
Postbus 98  
5340 AB Oss  
The Netherlands  
tel (06) 1191 1745  
muusipenttila@nl.aspenpharma.com



<b>CONTENT:</b>	<b>PAGE:</b>
ANNOUNCEMENTS DACG50	2
ANNOUNCEMENTS continued	5
DACG50: Linksom of rechtsom met kristallen	7
DACG50: Maak het met mineralen!	12
REPORT OF DACG SPRING SYMPOSIUM	16
RECENT PUBLICATIONS & THESES	19

## **DACG Secretary**

Prof.Dr. Antoine van der Heijden  
Leeghwaterstraat 39  
2628 CB Delft

## **DACG board**

Dr. Carmen Guguta (Technobis)	president
Prof.Dr. Antoine van der Heijden (TUD)	secretariat
Dr. Hans te Nijenhuis (Malvern Panalytical)	treasurer
Dr. Hugo Meekes (RU)	webmaster
Dr. Marketta Uusi-Penttilä (Aspen Oss)	FACET

## **From the editor**

Dear all,  
Our 50<sup>th</sup> anniversary symposium, DACG50, is just around the corner. See the announcement and read the related articles inside this newsletter.

Your ideas are welcome, and as always, it is easy to contribute to the FACET. Just send an email to the editor: Marketta Uusi-Penttilä

Looking forward to seeing you at DACG50!  
*Marketta Uusi-Penttilä*

## Announcement

# **DACG50 - 50th Anniversary of Dutch Association for Crystal Growth**

**20-22 March 2023**

On January 7, 1972, the Dutch Association for Crystal Growth was officially founded as the national organization of crystal growers in the Netherlands. This Spring, we will celebrate our 50 years jubilee (one year late due to well-known reasons). In this FACET you will find the announcement of our three-day symposium in Amsterdam (20-22 March 2023). The organizing committee, consisting of Burak Eral (Delft University of Technology), Noushine Shahidzadeh (University of Amsterdam) and Elias Vlieg (Radboud University Nijmegen), has put together a program that provides ample opportunity for fruitful discussions and dialogues between experts from different fields of crystallization and that will incite collaborations at the international level between the different disciplines in the area of nucleation, crystal growth and self-assembly. The 3-day symposium will feature invited talks by renowned researchers from our neighbouring countries, contributed talks, poster sessions and an industrial exhibition.

Please have a look at the announcement and register for this event! You will find more information at [www.dacg50.nl](http://www.dacg50.nl).

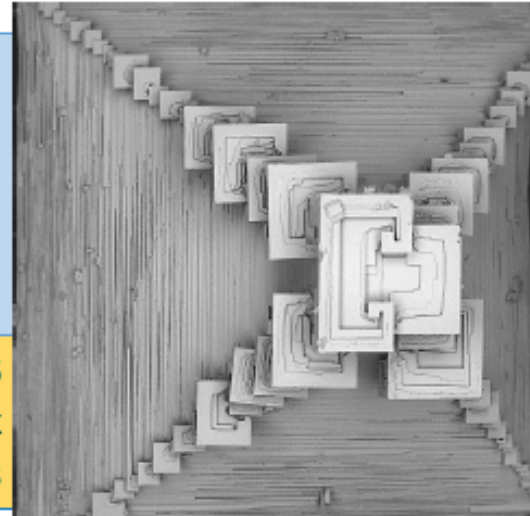
We are looking forward to meeting you in Amsterdam.

*The DACG Board.*

# DACG 50

Dutch Association for Crystal Growth  
50<sup>th</sup> Anniversary International Symposium

**20 -22 March 2023**  
Amsterdam Science Park  
The Netherlands



## The Event

For the Celebration of the 50<sup>th</sup> anniversary of the **Dutch Association for Crystal Growth**, we are pleased to invite you to participate in this international gathering that aims to cover all aspects of crystal growth and provide ample opportunity for discussion.

We invite participants to submit abstracts for contributed talks and/or posters. See website for details: <https://dacg50.nl>

## Invited lecturers

**Matthias Bickermann** – IKZ, Berlin, Germany  
**Kimberly Dick** – Univ. of Lund, Sweden  
**Marjatta Louhi-Kultanen** – Aalto Univ., Finland  
**Hans te Nijenhuis** – Panalytical, The Netherlands  
**Wim Noorduyn** – AMOLF and Univ. of Amsterdam, The Netherlands  
**Marc Prat** – Univ. of Toulouse, France  
**Sally Price** – Univ. College London, UK  
**Michael Zaworotko** – Univ. of Limerick, Ireland  
**Bart Zwijnenburg** – Nobian, The Netherlands

## Topics

- Fundamentals of nucleation and growth
- Micro and nanofluidic systems
- Novel crystalline materials
- Biominerals
- Industrial crystallization

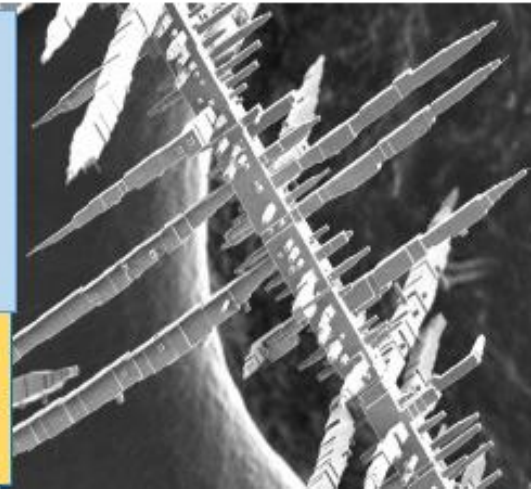




# DACG 50

Dutch Association for Crystal Growth  
50<sup>th</sup> Anniversary International Symposium

**20 -22 March 2023**  
Amsterdam Science Park  
The Netherlands



## Participation

Owing to generous sponsoring from the DACG, the meeting fee is € 250. The meeting has room for a maximum of 150 participants, including a limited number of master students that can participate for € 125, if selected.

## Deadlines

**31 January 2023**  
Abstract submission  
**15 February 2023**  
Notification of abstract acceptance  
**28 February 2023**  
Registration

## Organizing Committee

**Prof. Noushine Shahidzadeh**  
University of Amsterdam  
**Prof. Elias Vlieg**  
Radboud University  
**Dr. Burak Eral**  
Delft University  
**Rose Pham**  
University of Amsterdam



More information:  
Website: <https://dacg50.nl>  
E-mail: [t.p.a.pham@uva.nl](mailto:t.p.a.pham@uva.nl)

Announcement

## EFCE Working Party on Crystallization

European Federation of Chemical Engineering - Crystallization (efce.info)

### News

With the retirement of Peter Daudey, DACG has nominated Burak Eral to represent the Netherlands in the Working Party on Crystallization.

### Events



#### 22nd International Symposium on Industrial Crystallization - (ISIC2023)

The next International Symposium on Industrial Crystallization will be held in Glasgow (UK) on 5-8 September 2023.

THE CALL FOR PAPERS IS OPEN.

Deadline for abstract submission: **1 March 2023**



30<sup>th</sup> August - 1<sup>st</sup> September

#### 28th International Workshop on Industrial Crystallization

The 28th International Workshop on Industrial Crystallization will be held in Stockholm (Sweden) on Aug 30-Sept 1 2023 (BIWIC 2023).

THE CALL FOR PAPERS IS OPEN.

Abstract submission deadline: **3 April 2023**



#### ECCE14 & ECAB7

The **WP on Crystallization** is organizing a satellite event at the next European Congress on Chemical Engineering (ECCE) with the following title: ***The Pharma Challenge: a cross-cutting perspective from the WPs CAPE, Crystallization and Thermodynamics and Transport Properties.***

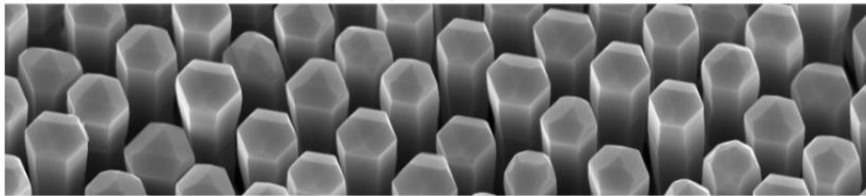


## Announcement

Take a look at <https://www.aanmelder.nl/139910>. The project also has job openings.

### **INTERNATIONAL WORKSHOP ON 2H HEX-SiGe AND RELATED MATERIALS**

Eindhoven, The Netherlands  
5-6 April 2023



The workshop will focus on the following topics:

- Growth of hex-SiGe nanowires and nanowire branches
- Planar growth of hex-SiGe and integration on silicon
- Transmission electron microscopy of hex-SiGe
- Defects in hex-SiGe
- Stimulated emission in hex-SiGe: Towards lasing.
- Laser cavity design
- DFT calculations on the bandstructure, band offsets, etc.
- Observation of 1.5 ns radiative lifetime in hex-Ge
- Raman spectroscopy
- Surface passivation. Nonradiative recombination.
- Ohmic contacts
- Hex-SiGe quantum wells and quantum dots
- Towards a hex-SiGe single photon emitter

The workshop is organized by dr. Jos Haverkort (TU/e), Prof. Erik Bakkers (TU/e), dr. Laetitia Vincent (CNRS/Univ. Paris Saclay), Prof. Jonathan Finley (TUM), Heinz Schmid (IBM), Prof. Silvana Botti (FSU Jena) and dr. Marcel Verheijen (TU/e). The location is on the campus of the Eindhoven University of Technology in Eindhoven in “de Zwarte Doos” (<https://www.dezwartedoos.nl/homeeng>).

DACG – 50<sup>th</sup> anniversary

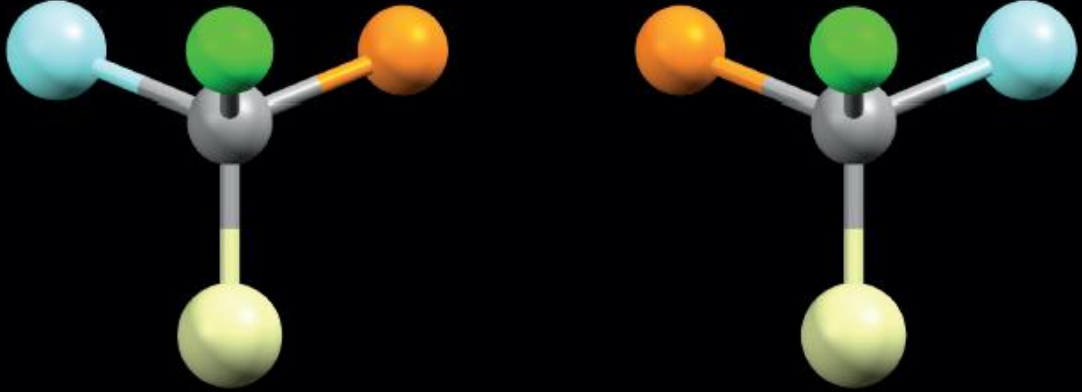
## Linksom of rechtsom met kristallen

*By Hugo Meekes en Elias Vlieg*

Published originally at NTvN in September 2022 and reproduced in the FACET with the permission of NTvN Editorial Board and the authors.

ONDERZOEK

# Linksom of rechtsom met kristallen



Figuur 1. Koolstof, het centrale atoom in dit schema, heeft typisch vier bindingen met oriëntaties zoals hier weergegeven. Als aan elke binding een andere groep van atomen zit (hier weergegeven door een atoom met een andere kleur), zijn er een linkshandige en een rechtshandige versie van deze groep mogelijk die elkaars spiegelbeeld zijn, maar die elkaar niet kunnen overlappen. Het centrale koolstofatoom is dan een zogenoemd chiraal centrum.

24 | Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde | September 2022

Auteurs: Hugo Meekes en Elias Vlieg

**ONDERZOEK**

**Complexe moleculen zijn vaak chiraal. Dat wil zeggen: ze komen in een links- en een rechtshandige vorm voor. Kristallisatie geeft diverse mogelijkheden om een mengsel van chirale moleculen te zuiveren of zelfs te converteren naar de gewenste chirale vorm. Een recent ontdekte en verrassende methode geeft zelfs 100% zuiverheid en 100% opbrengst.**

### Chiraliteit

Chiraliteit is een eigenschap die in veel takken van de wetenschap belangrijk is. Een object is chiraal als het verschilt van zijn spiegelbeeld. Handen en schroeven zijn goede voorbeelden (chiraliteit is vernoemd naar het Griekse woord voor hand). Ook moleculen kunnen chiraal zijn. De meest voorkomende manier is in organische verbindingen met een koolstofatoom met vier bindingen, zie figuur 1. Als die vier bindingen allemaal naar een verschillende groep of atoom gaan, is het bijbehorende molecuul verschillend naar zijn spiegelbeeld en wordt het asymmetrische koolstofatoom een chiraal centrum genoemd. De twee spiegelbeeldmoleculen worden enantiomeren genoemd. Omdat alle fysische wetten spiegelsymmetrisch zijn, met uitzondering van de zwakke wisselwerking die op de schaal van moleculen verwaarloosbaar is, zullen de fysisch-chemische eigenschappen zoals smeltpunt en oplosbaarheid van de enantiomeren identiek zijn, ondanks het feit dat ze een verschillende structuur hebben.

Ondanks deze spiegelsymmetrie blijkt de levende natuur voor één type chiraliteit gekozen te hebben. Zo zijn (vrijwel) alle natuurlijke aminozuren linkshandig. Het onderscheid tussen links- of rechtshandig wordt gemaakt op grond van de draairichting van lineair gepolariseerd licht dat door een oplossing van deze moleculen schijnt. Louis Pasteur gebruikte dit in 1848 toen hij de moleculaire oorsprong van de chiraliteit in de natuur ontdekte: natuurlijk wijnsteenzuur is linkshandig. Als wijnsteenzuur gesynthetiseerd wordt, ontstaan links- en rechtshandige moleculen in gelijke hoeveelheden (een racemisch mengsel) en is er geen verandering van de draairichting. Het is nog steeds niet duidelijk of de 'keuze' van de natuur voor een specifieke chiraliteit gebaseerd is op toeval of een determi-

nistische oorsprong heeft. Op koolstof gebaseerd leven elders in het heelal heeft misschien de andere chiraliteit dan het leven op aarde.

Los van deze fundamentele vraag heeft de voorkeurschiraliteit van de natuur ook belangrijke praktische consequenties. Het menselijk lichaam is chiraal, niet alleen omdat het hart links zit, maar op biochemisch niveau, en reageert daarvoor verschillend op links- of rechtshandige moleculen. Van het molecuul limoneen ruikt de rechtshandige versie naar sinaasappels, de linkshandige naar terpentijn. Voor medicijnen geldt hetzelfde: de actieve stof is meestal chiraal en typisch heeft één van de enantiomeren de gewenste medicinale eigenschappen en is de ander niet actief of, veel ernstiger, schadelijk. Het is daarom belangrijk om chiraal zuivere medicijnen te maken. Als een farmaceutische stof onder normale omstandigheden wordt gesynthetiseerd, zullen echter beide enantiomeren in gelijke hoeveelheden ontstaan. Dan is chirale zuivering nodig, een proces dat resolutie wordt genoemd.

### Resolutie

Chirale resolutie kan via diverse routes lopen [1], maar hier zullen we alleen methodes bespreken die van kristallen gebruikmaken. Typisch zal de kristallisatie van de betreffende moleculen vanuit een oplossing plaatsvinden. Chirale moleculen kunnen op twee manieren kristalliseren, zie figuur 2. Meestal blijkt het energetisch gunstig te zijn dat de links- en rechtshandige moleculen gemeenschappelijk een kristal vormen, een zogenoemd racemisch kristal. In slechts ongeveer 10% van de gevallen ontstaat een racemisch conglomeraat: de kristallen bestaan uit óf 100% rechtshandige óf 100% linkshandige moleculen. Dit wordt ook wel spontane resolutie genoemd. Pasteur onderzocht met wijnsteenzuur



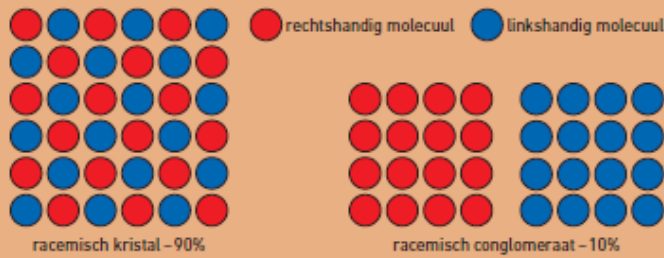
**Hugo Meekes (1959)** studeerde natuurkunde aan de RUN, waar hij ook promoveerde. Sindsdien is hij werkzaam als universitair docent aan dezelfde universiteit in het Institute for Molecules en Materials, waar hij onderzoek doet aan verschillende aspecten van kristalgroei. [h.meekes@science.ru.nl](mailto:h.meekes@science.ru.nl)



**Elias Vlieg (1961)** studeerde natuurkunde aan de RUG en promoveerde aan de UL aan onderzoek uitgevoerd op AMOLF. In 1998 werd hij hoogleraar Vaste Stof Chemie aan de RUN en richt zich op kristalgroei. Hij is tevens directeur van het Onderwijsinstituut voor Moleculaire Wetenschappen. [e.vlieg@science.ru.nl](mailto:e.vlieg@science.ru.nl)

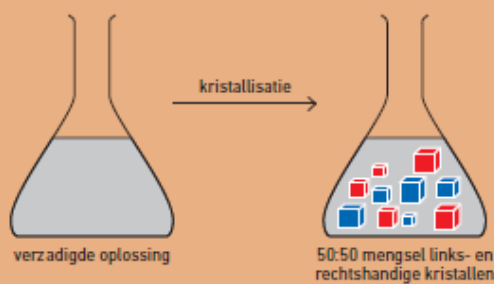


**ONDERZOEK**

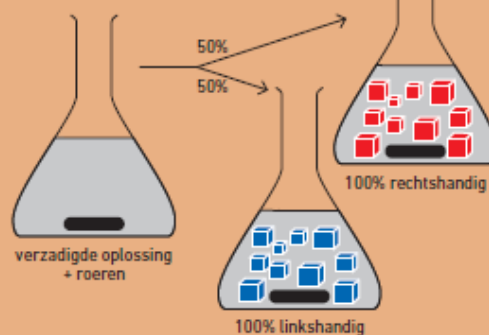


Figuur 2. Mengsels van chirale moleculen kunnen (hoofdzakelijk) op twee manieren kristalliseren. In 90% van de gevallen blijken ze gemeenschappelijk een kristal te vormen, een zogenoemd racemisch kristal. In de overige 10% vormen de moleculen chiraal zuivere kristallen; dit wordt een racemisch conglomeraat genoemd. In dit artikel gaat het alleen om deze laatste groep van materialen.

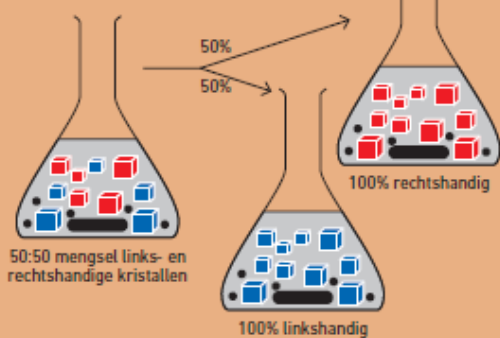
**a) normale kristallisatie**



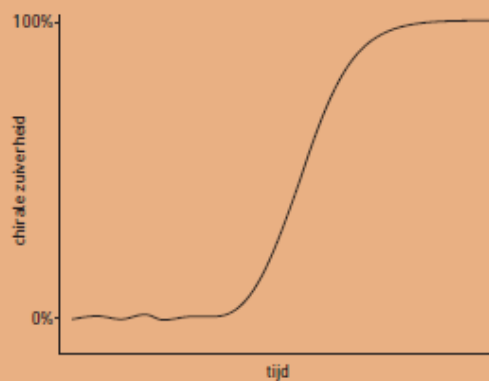
**b) kristallisatie tijdens roeren**



**c) malen van kristallen**



Figuur 3. Drie variaties van experimenten met chirale kristallen, onder racemisatie condities, dat wil zeggen linkshandige en rechtshandige moleculen kunnen in de oplossing in elkaar worden omgezet. a) Tijdens normale kristallisatie worden de links- en rechtshandige kristallen in gelijke hoeveelheden gevormd. b) Door te roeren is het mogelijk om alle kristallen te laten ontstaan uit het allereerst gevormde kristal, dat of links- of rechtshandig is. c) Cristobal Viedma ontdekte dat het mogelijk is om met een mengsel van links- en rechtshandige kristallen te beginnen en dan door krachtig roeren en vermalen alle kristallen om te zetten naar één chiraliteit.



Figuur 4. Het typische verloop van de chirale zuiverheid tijdens het Viedma-deracemisatieproces. Aanvankelijk blijft de samenstelling van de kristallen dicht in de buurt van een racemisch mengsel, maar na een voldoende sterke fluctuatie neemt de zuiverheid exponentieel toe en converteert alle vast stof naar één chirale vorm. De tijdschaal van het proces is dagen.

**ONDERZOEK**

een systeem met conglomeraatgedrag. In dit geval was er een subtiel verschil in de macroscopische vorm van de kristallen, die elkaars spiegelbeeld vormen, en kon hij met een pincet en microscoop de twee soorten scheiden: het eerste voorbeeld van resolutie. Via deze route is de maximale opbrengst 50%, want slechts de helft van de moleculen heeft de gewenste chiraliteit.

**Deracemisatie**

In principe is een hogere opbrengst mogelijk als er een manier is om het ongewenste enantiomeer om te zetten in zijn spiegelbeeld. Dit is zeker lang niet altijd mogelijk, maar met behulp van een katalysator blijkt het toch vaak mogelijk om condities te vinden waarin chirale moleculen in een oplossing van chiraliteit kunnen wisselen, een proces dat racemisatie wordt genoemd. Deze racemisatie is, enigszins paradoxaal, noodzakelijk voor de totale omzetting van alle moleculen in een specifieke chirale vorm, een proces dat deracemisatie wordt genoemd.

We gaan in het vervolg uit van specifieke omstandigheden waarin (1) de moleculen als conglomeraat kristalliseren en (2) racemisatie in oplossing plaatsvindt. Er is in 2005 door de Spaanse geoloog Cristobal Viedma door toeval een heel bijzondere deracemisatieroute ontdekt [2], maar om dit uit te leggen beginnen we met eenvoudige kristallisatie, zie figuur 3a. Om kristallen te maken van moleculen in een oplossing, moet deze oplossing oververzadigd gemaakt worden. Dit kan bijvoorbeeld door indampen of door het verlagen van de temperatuur. Als dit gewoon in een bekersglas of erlenmeyer wordt gedaan, zullen er veel kristallen worden gevormd waarvan de helft linkshandig en de andere helft rechtshandig is. Als de kristallen worden geoogst via filtratie, is de chirale zuiverheid 0%. (Eventueel zou via de pincetmethode van Pasteur toch nog resolutie gerealiseerd kunnen worden.)

Er is, vrij eenvoudig, een veel interessanter kristallisatieproces mogelijk, zie figuur 3b. De vorming van een kristal gaat altijd via kiemvorming en dat is meestal een laatste stap. Tijdens

**NEDERLANDSE VERENIGING VOOR  
KRISTALGROEI VIJFTIG JAAR**

"In de laatste jaren is er een groeiende belangstelling waar te nemen voor fundamenteel en toegepast onderzoek op het gebied van de kristalgroei. Een aantal personen in Nederland, werkzaam op dit gebied heeft de behoefte gevoeld aan meer informatie omtrent elkaars werkzaamheden en is daardoor gekomen tot de oprichting van een 'Contactgroep voor kristalgroei'."

Met deze woorden deed de Nederlandse kristalgroei-gemeenschap voor het eerst van zich spreken in 1970 in het NtvN. Hoewel kristallen al millennia lang de aandacht van de mens hadden getrokken, en het wetenschappelijk onderzoek aan kristallen al enkele eeuwen bestond, was het onderzoek aan de nucleatie en groei van kristallen een vakgebied van slechts enkele decennia oud.

Toepassingen van éénkristallen in de radiocommunicatie en halfgeleider-technologie vanaf de jaren 1940 resulteerden in een toename van het onderzoek naar de kunstmatige groei van materialen als kwarts, germanium en silicium. In deze tijd was er een beter begrip van kristalstructuren ontstaan door ontwikkelingen op het gebied van röntgendiffractie en elektronenmicroscopie.

Een kleine twintig jaar later had het onderzoeksterrein, mede door de toegenomen mogelijkheden tot theoretische modelvorming met behulp van computersimulaties, zich ontwikkeld tot een zelfstandig vakgebied naast de kristallografie. In 1972 is de Nederlandse Vereniging voor Kristalgroei opgericht, als sectie van de NNV en de KNCV. Na vijftig jaar is de vereniging nog steeds een podium voor uitwisseling van ideeën en discussies op het gebied van kristalgroei en kristallisatie in brede zin. Ter gelegenheid van dit jubileum staan er in dit nummer en een later nummer dit jaar twee artikelen die de tegenwoordige aandachtsgebieden op het gebied van kristalgroei illustreren.

Hans te Nijenhuis, Nederlandse vereniging voor kristalgroei (NWKG / DACC)

de kristallisatie is er natuurlijk altijd één kristal dat als eerste, via primaire kiemvorming, ontstaat en dat kristal is dan óf linkshandig óf rechtshandig. Door de kristallisatie langzaam te laten verlopen, zodanig dat er niet meteen meerdere primaire kiemen met beide chiraliteiten vormen, kan het eerste kristal als bron dienen van zogenoemde secundaire kiemen: afgebroken stukjes die verder kunnen uitgroeien en ook weer de bron van nieuwe kiemen kunnen zijn. Dit proces kan worden gestimuleerd door flink in de oplossing te roeren, zodat het eerste kristal botst met de wanden en de roerstaaf. Op deze manier kunnen alle kristallen dezelfde chiraliteit hebben en is een opbrengst en zuiverheid van 100% mogelijk. Dit kan dankzij de racemisatie in de oplossing, want anders zou de oververzadiging van de niet-gekristalliseerde enantiomeer uiteindelijk zo hoog worden dat ook deze vorm uitkristalliseert.

Dit proces wordt totale spontane resolutie genoemd. In de helft van de gevallen zal het eindresultaat linkshandig zijn en in de andere helft rechtshandig,

zodat bij herhaling van de experimenten geen symmetriebreking optreedt. Het proces is overigens wel te sturen door niet de spontane vorming van een kiemkristal af te wachten, maar door een of meer entkristallen van de gewenste chiraliteit van tevoren toe te voegen. Spontane resolutie verloopt niet altijd perfect: tijdens het proces kan soms toch de andere enantiomeer ontstaan, en zal het eindproduct een chirale zuiverheid hebben die tussen 0 en 100% ligt.

Ten slotte bespreken we de methode van Viedma, zie figuur 3c. Hier beginnen we met een racemische slurry van links- en rechtshandige kristallen in een verzadigde oplossing (het eindpunt van figuur 3a), dat vervolgens langdurig en krachtig wordt geroerd zodanig dat de kristallen worden vermalen tot een fijn poeder. Het vermalen wordt gestimuleerd door het toevoegen van glasparsels. Na verloop van tijd blijkt, zeer verrassend, dat alle kristallen zich omvormen tot één chirale variant, waarbij bij herhaling van de experimenten de helft van de gevallen linkshandig eindigt en de ander

## ONDERZOEK

helpt rechtshandig. De oplossing is in dit eindstadium racemisch vanwege de aanwezigheid van de katalysator. Deze omzetting is onverwacht: hoe kan een mengsel van kristallen zich zo spontaan omzetten tot één draairichting? Aanvankelijk werd het experiment van Viedma daarom met ongeloof ontvangen, maar door reproductie en andere voorbeelden bleek dit wel degelijk een werkende deracemisatiemethode te zijn. Het oorspronkelijke experiment van Viedma betrof overigens de stof  $\text{NaClO}_3$  die achiraal is in oplossing, maar wel links- of rechtsdraaiende kristallen geeft. In dat geval is er geen katalysator nodig voor de racemisatie, in tegenstelling tot de situatie bij chirale moleculen [3].

### Mechanisme

Inmiddels is er een model gevonden dat het Viedmaproces goed beschrijft en dat gebaseerd is op vier essentiële elementen:

1. **Racemisatie** van de chirale moleculen. Alleen op deze manier kunnen de moleculen van de ongewenste chiraliteit naar de gewenste variant worden omgezet.
2. **Ostwaldrijping**. Dit is een bekend fenomeen uit de kristalgroei: vanwege hun relatief gunstige oppervlakte-energie groeien grote kristallen ten koste van kleine. Theoretisch evolueert een mengsel van kristallen uiterst langzaam naar het eindresultaat van één enkel en dus chiraal zuiver kristal, en dit is een mogelijk mechanisme voor de chirale selectie bij de vorming van leven op aarde.
3. **Malen**. Door het roeren en de glasparels worden met name de grote kristallen weer vernalen tot kleinere. In combinatie met Ostwaldrijping ontstaat zo een dynamisch evenwicht met een specifieke verdeling van de kristal grootte met veel uitwisseling van materiaal.
4. **Groei via clusters**. Vaak wordt bij kristalgroei uitgegaan van groei per molecuul, maar voor een beschrijving van het Viedma-deracemisatieproces blijkt het essentieel te zijn dat kleine clusters kunnen worden

opgenomen door grotere kristallen met dezelfde chiraliteit. Dit proces geeft een positieve terugkoppeling: zodra er van één chiraliteit een meerderheid is, is de kans op het inbouwen van clusters met deze chiraliteit groter en lossen deze dus minder op, waarmee de betreffende moleculen niet langer zullen racemiseren.

De combinatie van deze vier processen beschrijft het experimenteel gevonden gedrag: bij de start met een racemische samenstelling duurt het heel lang (dagen) voordat er een voldoende grote fluctuatie optreedt die het proces een specifieke kant opstuurt. Daarna, dankzij de positieve terugkoppeling, gaat het steeds sneller en neemt de zuiverheid exponentieel toe, zie figuur 4. Zonder sturing geeft het Viedmaproces een willekeurig eindresultaat (de richting van het roeren blijkt geen rol te spelen), maar via diverse routes kan het eindresultaat gecontroleerd worden, onder andere door het toevoegen van chirale additieven of, het eenvoudigst, het starten met een samenstelling die verrijkt is in de gewenste chiraliteit.

### Toepassing

Het Viedmaproces is een robuuste methode om volledig chiraal zuivere verbindingen te verkrijgen via kristallisatie met hoge opbrengst [4]. Toch wordt het (nog) niet commercieel toegepast, onder andere vanwege de beperkende eisen dat de moleculen zowel racemiseerbaar moeten zijn als ook als conglomeraat moeten kristalliseren. Hier wordt nog veel onderzoek naar gedaan en het lijkt erop dat met voldoende inspanning er vaak variaties van het beoogde molecuul te vinden zijn die wel aan de eisen voldoen en in een vervolgstap kunnen worden omgezet in het eindproduct. Dit is recentelijk gedemonstreerd voor een malariamedicijn [5]. De methode wordt aantrekkelijker als hij sneller gaat. Er is inmiddels een variatie op het Viedmaproces gevonden die het malen vervangt door cycli van oplossen en groei door temperatuurvariatie [6]. Dat gaat circa vier keer

sneller dan de Viedmaroute.

De commercieel meest gebruikte zuiveringsmethode, diastereomere resolutie, gebruikt ook kristallen. In dit proces wordt een chiraal zuivere verbinding toegevoegd die met zowel het links- als het rechtshandige molecuul een kristal kan vormen. Deze kristallen zijn dus niet spiegelsymmetrisch en kunnen via fysisch-chemische routes gescheiden worden. Het Viedmaproces en variaties daarop hebben ten opzichte hiervan het voordeel van een hogere zuiverheid en opbrengst. Het is daarom te verwachten dat voor nieuwe verbindingen ook het Viedmaproces als route vergeleken gaat worden met de gebruikelijke diastereomere route en voor diverse gevallen gunstiger zal zijn.

### Conclusie

De allereerste chirale scheiding door Louis Pasteur maakte gebruik van kristallen en dit geldt ook voor de commercieel meest gebruikte resolutiemethoden. Het is bijzonder dat er ook na meer dan 150 jaar onderzoek nog verrassende en veelbelovende nieuwe routes worden gevonden voor chirale zuivering. De twee deracemisatiemethodes, Viedma-rijping en het gebruik van temperatuurcycli, zijn in die zin meer dan veelbelovend, namelijk robuust, met een 100% opbrengst en 100% chirale zuiverheid.

### REFERENTIES

1. H. Lorenz en A. Seidel-Morgenstern, *Processes to separate enantiomers*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1218 (2014).
2. C. Viedma, *Chiral Symmetry Breaking During Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling*, *Phys. Rev. Lett.* **94** 065504 (2005).
3. W.L. Noorduin, Y. Izumi, A. Millemaggi, M. Leeman, H. Meekes, W.J.P. van Enckevort, R.M. Kellogg, B. Kaptein, E. Vlieg en D.G. Blackmond, *Emergence of a single solid chiral state from a nearly racemic amino acid derivative*, *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1158 (2008).
4. L.-C. Söğütoglu, R. Steendam, H. Meekes, E. Vlieg en F. Ruijter, *Viedma ripening: A reliable method to reach single chirality*, *Chem. Soc. Rev.* **44** 6723 (2015).
5. A.H.J. Engwerda, R. Maassen, P. Tinnemans, H. Meekes, F.P.J.Y. Ruijter en E. Vlieg, *Attrition-enhanced deracemization of the antimalarial drug Mefloquine*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 1670 (2019).
6. K. Suwannasang, A.E. Flood, C. Rougeot en G. Coquerel, *Using Programmed Heating-Cooling Cycles with Racemization in Solution for Complete Symmetry Breaking of a Conglomerate Forming System*, *Cryst. Growth Des.* **13** 3498 (2013).



DACG – 50<sup>th</sup> anniversary

# Maak het met mineralen!

By Wim Noorduin

Published originally at NTvN in December 2022 and reproduced in the FACET with the permission of NTvN Editorial Board and the author.

Auteur: Wim Noorduin

# Maak het met mineralen!

**Overal om ons heen groeien organismen fantastisch gevormde materialen uit simpele mineralen, maar met uitzonderlijke eigenschappen. Botten die zowel sterk als licht van gewicht zijn, schelpen die harde inslagen doorstaan en zeesterren met gemineraliseerde ogen. Als we geïnspireerd door biomineralisatieprocessen zelf kunstmatige reacties kunnen ontwikkelen, opent dit ongekende mogelijkheden richting materialen die momenteel nog moeilijk of zelfs onmogelijk zijn om te maken.**

**K**oralen, botten, maar ook de skeletten van microscopisch kleine organismen hebben prachtige welingen, patronen en hiërarchische structuren. Door zulke complexe ordeningen lukt het organismen om ordinare bouwstenen te organiseren in gestructureerde materialen met uitzonderlijke eigenschappen. Al deze materialen zijn opgebouwd uit microscopisch kleine kristallen van veel voorkomende mineralen zoals carbonaat en fosfaat. Ook al vinden we deze biomineralen overal, hoe organismen deze mineralen laten groeien is nog verre van duidelijk. Dat is niet alleen intrigerend als fundamenteel vraagstuk. Als we geïnspireerd door zulke biomineralisatieprocessen zelf kunstmatige reacties kunnen ontwikkelen, opent dit ook ongekende mogelijkheden richting materialen die momenteel nog moeilijk of zelfs onmogelijk zijn om te maken. In dit artikel verkennen we hoe het mogelijk is om met simpele reacties zelf complexe vormen te assembleren en

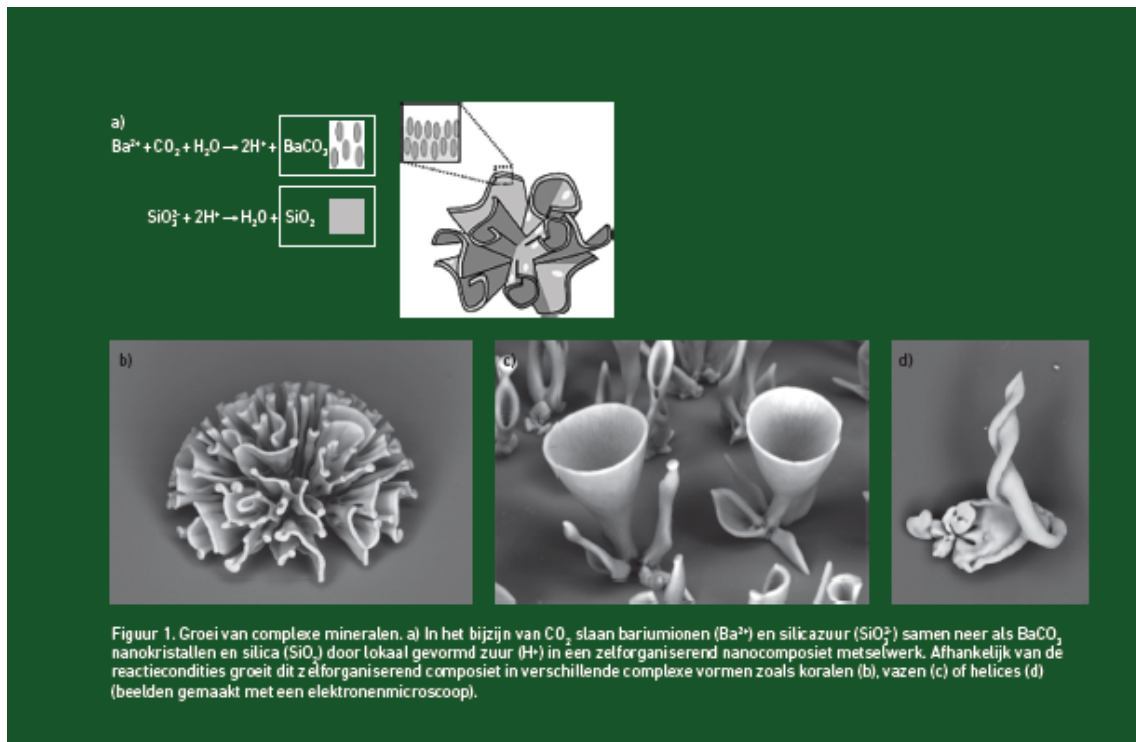
nemen we de eerste stappen richting functionele materialen.

Op dit moment is het al mogelijk om zeer complexe vormen te groeien zoals helices en koraalachtige structuren (figuur 1). Je kunt zelfs precies sturen hoe de structuur groeit en ook de eerste functionele materialen zijn al op deze manier geassembleerd, en dat allemaal op microscopische lengteschalen.

Het assembleren van deze bijzondere microscopische vormen kan met een simpele neerslagreactie van bariumcarbonaat en silica in water. Door  $\text{CO}_2$  uit de lucht te laten diffunderen in een waterige oplossing met oplosbare barium- ( $\text{Ba}^{2+}$ ) en silica- ( $\text{SiO}_3^-$ ) ionen, ontstaat een bariumcarbonaat-zout ( $\text{BaCO}_3$ ) dat zeer slecht oplosbaar is en daarom neerslaat als kristal. Tijdens deze reactie wordt lokaal zuur ( $\text{H}^+$ ) gevormd. Hierdoor zakt de pH-waarde waardoor  $\text{SiO}_3^-$  polymeriseert en neerslaat als silica ( $\text{SiO}_2$ ) op de net gevormde kristallen. Door de polymerisatiereactie wordt het net gevormde zuur gebruikt, waardoor de pH-waar-

de omhooggaat en er weer nieuwe bariumcarbonaatkristallen kunnen neerslaan. De oscillerende zuurgraad zorgt er dus voor dat bariumcarbonaat nanokristallen en silica om en om neerslaan. Hierbij ontstaat vanzelf een nanocomposiet metselwerkje van bariumcarbonaat bouwsteentjes die bij elkaar worden gehouden door een dun silica cementlaagje. Hoewel de reactie heel eenvoudig is om uit te voeren, is het mogelijk om een grote diversiteit aan complexe zelforganiserende vormen te laten groeien zoals helices en koraal- en vaasachtige structuren (figuur 1b).

Opmerkelijk genoeg lijken deze draaiende, ronde vormen in niets op de typische hoekige, strakke, facetten die we gewend zijn van normale kristallen. En dat terwijl de composieten voor het grootste gedeelte zijn opgebouwd uit kristallen. Bij gewone kristallen wordt de vorm in grote mate bepaald door de beperkingen van de symmetrie van de kristalstructuur, waardoor typisch gefacetteerde vormen ontstaan. Bij de zelforgani-



serende nanocomposieten speelt de kristalstructuur maar een zeer beperkte rol bij het ontstaan van de vorm. De truc is dat de dunne laag silica als een soort cement tussen de kristallen zit waardoor de kristallen minder strak geordend zijn en daardoor de groeirichting minder beperken. Lokale chemische concentraties zijn nu bepalend voor de groeirichting, waardoor in plaats van hoekige vlakken, juist gewelfde, bijna organisch uitziende vormen ontstaan.

Maar hoe groeien de complexe vormen zoals helices en vazen? Hierover is nog niet alles bekend. Wel is het duidelijk dat de aanvoer van CO<sub>2</sub> en zuur, en de aangroeiende structuur die de diffusie van deze componenten beïnvloedt, zorgen voor een complex samenspel dat bepaalt in wat voor vorm de composiet wordt georganiseerd. Bij hoge pH-waarden groeit de nanocomposiet richting de CO<sub>2</sub>-aanvoer om in vazen en koraalachtige vormen neer te slaan. Bij lagere pH-waarden domineert de silicapolymersatie en groeien structuren juist weg van de

**“Lokale chemische concentraties zijn bepalend voor de groeirichting, waardoor in plaats van hoekige vlakken, juist gewelfde, bijna organisch uitziende vormen ontstaan.”**

CO<sub>2</sub>-aanvoer. Hierdoor krullen ze op in helices.

De neerslagreactie is heel gevoelig voor concentratieveranderingen in CO<sub>2</sub> en zuurgraad. Hierdoor is het mogelijk om de groei van de composiet te sturen door de reactiecondities aan te passen (figuur 2). Simpelweg de pH verlagen door zuur toe te voegen, zorgt er al voor dat helices groeien in plaats van koraalvormen. Ook is het mogelijk om tijdens de

groei de reactiecondities aan te passen en zo subtiel de groei te sturen.

Door bijvoorbeeld iets meer CO<sub>2</sub> in de oplossing te laten diffunderen kunnen paaltjes splitsen in vaasjes. Omdat de reactiecondities overal in de oplossing veranderen, wordt de groei van een heel landschap van microscopisch kleine structuren gestuurd (figuur 2b). De groei van individuele vormen kan ook worden gestuurd door juist heel lokaal de reactiecondities aan te

## NEDERLANDSE VERENIGING VOOR KRISTALGROEI VIJFTIG JAAR

"In de laatste jaren is er een groeiende belangstelling waar te nemen voor fundamenteel en toegepast onderzoek op het gebied van de kristalgroei. Een aantal personen in Nederland, werkzaam op dit gebied heeft de behoefte gevoeld aan meer informatie omtrent elkaars werkzaamheden en is daardoor gekomen tot de oprichting van een 'Contactgroep voor kristalgroei'."

Met deze woorden deed de Nederlandse kristalgroei-gemeenschap voor het eerst van zich spreken in 1970 in het *NtW*. Hoewel kristallen al millennia lang de aandacht van de mens hadden getrokken, en het wetenschappelijk onderzoek aan kristallen al enkele eeuwen bestond, was het onderzoek aan de nucleatie en groei van kristallen een vakgebied van slechts enkele decennia oud.

Toepassingen van eenkristallen in de radiocommunicatie en halfgeleider-technologie vanaf de jaren 1940 resulteerden in een toename van het onderzoek naar de kunstmatige groei van materialen als kwarts, germanium en silicium. In deze tijd was er een beter begrip van kristalstructuren ontstaan door ontwikkelingen op het gebied van röntgendiffractie en elektronenmicroscopie.

Een kleine twintig jaar later had het onderzoeksterrein, mede door de toegenomen mogelijkheden tot theoretische modelvorming met behulp van computersimulaties, zich ontwikkeld tot een zelfstandig vakgebied naast de kristallografie. In 1972 is de Nederlandse Vereniging voor Kristalgroei opgericht, als sectie van de NNV en de KNCV. Na vijftig jaar is de vereniging nog steeds een podium voor uitwisseling van ideeën en discussies op het gebied van kristalgroei en kristallisatie in brede zin. Ter gelegenheid van dit jubileum staan er in dit nummer en een later nummer dit jaar twee artikelen die de tegenwoordige aandachtsgebieden op het gebied van kristalgroei illustreren.

Hans te Nijenhuis, Nederlandse vereniging voor kristalgroei (NVKG / DACG)

passen. Met behulp van een speciale lichtgevoelige reactie kan precies in een lichtspot  $\text{CO}_2$  worden gemaakt. Deze fotochemisch gegenereerde  $\text{CO}_2$  reageert meteen om bariumcarbonaat- en silicacomposiet te vormen. Door kleine lichtpatronen kan dus heel lokaal de neerslagreactie worden geactiveerd, zodat composieten precies op belichte locaties worden gepositioneerd. Omdat de composiet alleen in het licht vormt, is het ook mogelijk om de contouren van de composiet te sturen zodat bijvoorbeeld een driehoek groeit (figuur 2c en d). Kortom, door het manipuleren van de lokale  $\text{CO}_2$ -concentratie ontstaat in feite een fysisch/chemisch gestuurde samenwerking met de zelforganiserende mineralisatie waarbij we de groei vrijlaten als het kan en sturen als het gewenst is, om zo het mineraal exact volgens een vooropgesteld ontwerp te assembleren.

### Gestuurde zelfassemblage

Met deze gestuurde zelfassemblage van vormen komen we een stap dichtbij het maken van functionele

materialen. Dit is alleen niet triviaal. Helaas hebben bariumcarbonaat en silica samen weinig praktische eigenschappen. Maar we kunnen dit probleem overwinnen door gebruik te maken van de unieke nanocomposietstructuur van deze zelfgeassembleerde materialen. De nanokristallen in de composiet zijn door hun kleine afmetingen zeer reactief, waardoor het mogelijk is om de barium- en carbonationen uit te wisselen voor andere ionen. Op deze manier kan stap voor stap de chemische samenstelling van de nanokristallen compleet worden aangepast. De dunne silicaaagjes helpen tijdens die uitwisselingsreactie om de nanokristallen klein te houden en zorgen er tegelijkertijd voor dat de macroscopische vorm behouden blijft. Door eerst de gewenste vorm te groeien en vervolgens de samenstelling aan te passen door uitwisselingsreacties, hebben we ook al de eerste zelfgeassembleerde materialen met functionele eigenschappen gemaakt (figuur 3). Koraalachtige vormen zijn bijvoorbeeld zeer aantrekkelijk als katalysatoren vanwege de grote reactie-

oppervlakte die ze hebben. Door deze koralen eerst te groeien van bariumcarbonaat en vervolgens om te zetten in bijvoorbeeld een geschikte katalysatorsamenstelling zoals kobaltoxide, kunnen katalysatoren worden gemaakt om lange koolstofketens op te bouwen uit koolstofmonoxide en waterstof. De afmetingen van de nanokristallen kunnen hierbij zelfs worden afgestemd om zo de lengte van de koolstofketen te sturen en daardoor te kiezen of een brandstof- of wasachtig product wordt gemaakt.

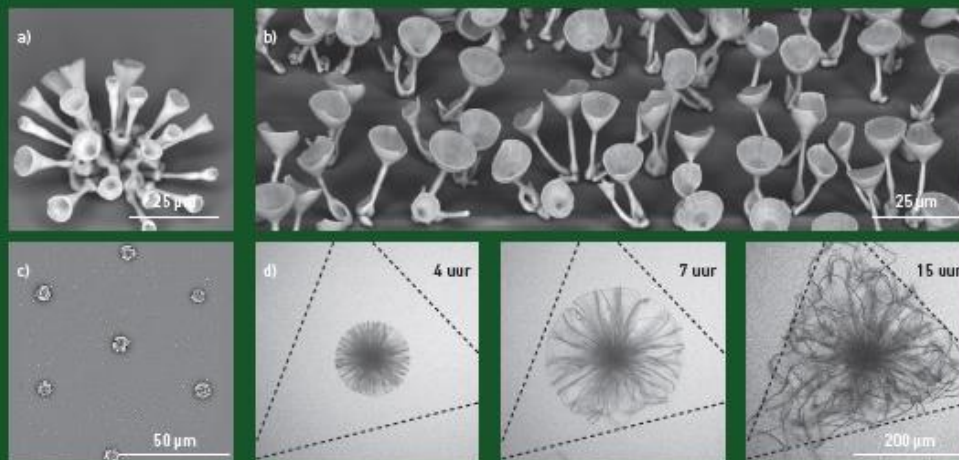
Intrigerend genoeg werken deze uitwisselingsreacties, net als in natuurlijke fossilisatieprocessen, ook op materialen die onder biologische controle zijn gegroeid. Zo kunnen schelpen die oorspronkelijk zijn gemaakt van kalk (calciumcarbonaat) worden omgezet in een lichtgevend halfgeleider. Een groot praktisch verschil met natuurlijke fossilisatieprocessen is dat deze uitwisselingsreactie niet op geologische tijdschalen gebeurt, maar al in enkele seconden klaar is (figuur 3b). Deze kruisbestuiving van biologische processen en kunstmatige reacties opent ook mogelijkheden voor nieuw onderzoek. Enerzijds kunnen we door beter inzicht en controle over kunstmatige zelforganisatie wellicht ook begrijpen hoe ingenieuze biologisch gestuurde processen complexe biomineralen opbouwen. Anderzijds bieden zelforganiserende mineralen ook fundamenteel nieuwe manieren om zeer complexe functionele materialen te laten groeien uit simpele bouwstenen. Simpel is het bouwen met mineralen dus zeker niet, maar fascinerend is het des te meer.

**Wim Noorduyn** is groepsleider bij AMOLF en bijzonder hoogleraar aan de UvA.  
noorduyn@amolf.nl

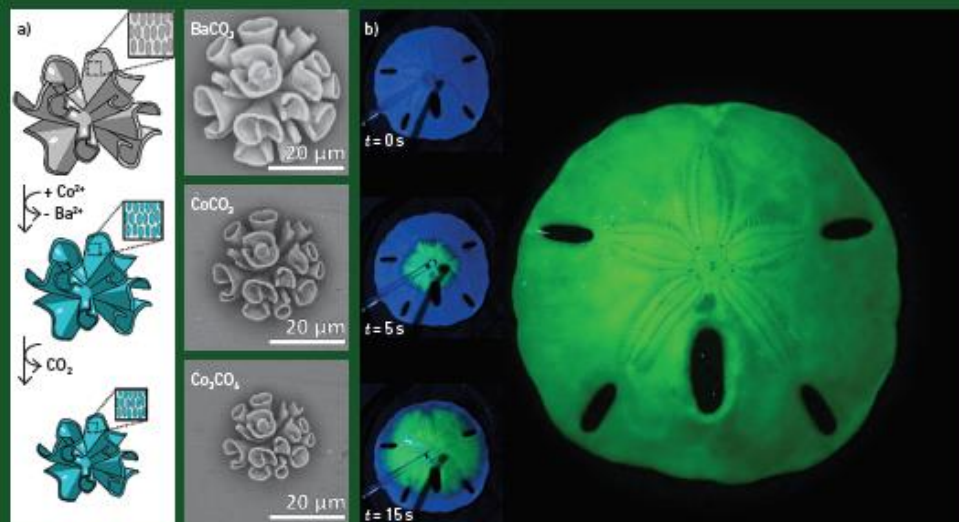
### REFERENTIES

- 1 W. L. Noorduyn et al., Rationally Designed Complex, Hierarchical Microarchitecture, *Science* 340, 832 (2013).
- 2 H. C. Hendrikse et al., Shape-Preserving Chemical Conversion of Architected Nanocomposites, *Advanced Materials* 32, 2003999 (2020).
- 3 M. H. Bistervels, Light-controlled nucleation and shaping of self-assembling nanocomposites, *Advanced Materials* 34, 210784 (2022).





Figuur 2. Sturen van zelforganiserende composieten. Door de reactiecondities aan te passen tijdens de groei, kunnen complexe patronen en vormen worden gemaakt zoals koralen die uitgroeien als vazen (a), waarbij grote velden van vergelijkbare structuren worden gevormd (b). Door met een lichtgevoelige reactie lokaal  $\text{CO}_2$  te genereren, kunnen structuren exact worden geplaatst op belichte posities (c) of gegroeid worden binnen een afgebakende contour met licht (d) (aangegeven met de zwarte stippellijn in een tijdserie van (optische) microscopiebeelden).



Figuur 3. Onafhankelijk controle over vorm en samenstelling van zelforganiserende composieten. Door een serie van ionuwtwisselingen kan de chemische samenstelling van de composit helemaal worden aangepast terwijl de originele vorm behouden blijft. a) In twee stappen worden de  $\text{BaCO}_3$ -nanokristallen volledig vervangen door kobaltoxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) om zo een katalysator materiaal te verkrijgen (de koraalvorm krimpt doordat  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kleiner is dan  $\text{BaCO}_3$ ). b) Deze omzettingen werken ook op natuurlijk mineralen, zoals het skelet van een zee-egel die in enkele seconden wordt omgezet van kalk in een perovskiet halfgeleider van methylammonium-loodbromide die onder ultravioletbestraling groen licht geeft.

# DACG Fall Symposium 2022

*21 October 2022, Technobis, Alkmaar*

On 21 October 2022, the DACG organized its fall symposium and annual meeting at Technobis Crystallization Systems in Alkmaar. The local organizers were Carmen Guguta with her Technobis team. The team had decorated the venue prominently with red, white and blue balloons to introduce our new logo!



Carmen Guguta (DACG chairperson) opened the symposium. The morning session was chaired by Hugo Meekes and the afternoon session by Danny Stam.



*Carmen Guguta (DACG chairperson)*



*The session chairs: Hugo Meekes and Danny Stam*

The first lecture was given by Jyoti Yadav from Technobis Crystallization systems. She demonstrated the power of Crystal16 and Crystalline for solubility measurements, studying the thermodynamics, MSZW, and crystal habit of ascorbic acid. She showed us, for example, the shape change from cubic crystals in water to needle/rod shaped crystals when more alcohol was added into the system. Jyoti's presentation was followed by Elias Vlieg (Radboud University Nijmegen). He told us about the importance of cocrystals and how to find cocrystals. Artificial Neural Networks are a good starting point for finding cocrystals when nothing is known about the substance. However, the best approach is to combine experiments with link-prediction and Artificial Neural Networks.



*Jyoti Yadav (Technobis Crystallization systems): Effect of solvent composition on solubility, thermodynamics, MSZW, and crystal habit of ascorbic acid*



*Elias Vlieg (Radboud University Nijmegen): Artificial neural networks for co-crystal prediction*

Next Peter Daudey (Delft University of Technology) took us along for his journey of lifelong learning on crystallization. We followed him from nucleation of Ammonium sulphate, scale-down of forced circulation NaCl crystallization, fouling and fines removal during continuous crystallization, pseudo-Boehmite precipitation, pharmaceutical batch crystallization by seeding and the DSTI crystallization skid studies in cooperation with several universities and industrial partners. Peter's presentation was followed by an excellent lunch, DACG annual meeting and a Technobis Crystallization Systems company tour. It was interesting to see where the Technobis instruments are assembled and tested.



*Peter Daudey (Delft University of Technology): Why spend so much time on crystallization?*



*Mihaela Pop (TeraCrystal): Solid form screening enhanced by advanced tools for the characterization of pharmaceutical compounds*

After the tour Michaela Pop (TeraCrystal) told us about advanced tools used in solid form screening. She demonstrated the potential of electron diffraction for characterization of pharmaceutical compounds. Next Mariëtte Wolthers (Utrecht University) explained the asymmetric dependence between the nucleation and growth of calcium carbonate and the solution stoichiometry. This study is part of the EU-funded CRYSTAL CLEAR project. Mariëtte was followed by Giuditta Perversi (Maastricht University). Microstructural control is key for performance and durability of functional materials. Giuditta showed us how size and microstructure can be controlled in crystallization from deep-eutectic solvents.





*Mariëtte Wolthers (Utrecht University): The impact of solution stoichiometry on the nucleation and growth of calcium carbonate*

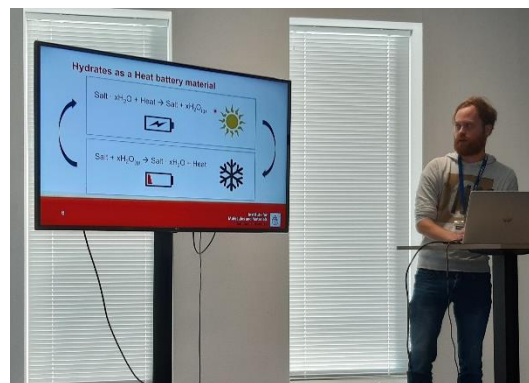


*Giuditta Perversi (Maastricht University): Size and micro-structure control in crystallization from deep-eutectic solvents*

After a coffee break Marcel Rost (Leiden University) told us about Pt(1 1 1) oxidation and spoke wheels or maybe spook wheels. “We know where the nuclei must grow, but how do they know it?” The last presentation of the symposium program was given by Wessel Kooijman (Radboud University Nijmegen). He demonstrated how to “simply” identify suitable double salt sulfate hydrates for thermochemical heat storage applications based on energy density, dehydration temperature, water vapor pressure during hydration and number of cycles.



*Marcel Rost (Leiden University): Non-random island nucleation in the electrochemical roughening on Pt(1 1 1)*



*Wessel Kooijman (Radboud University Nijmegen): Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage*

Once again, we enjoyed a well-organized symposium with a varied program. On behalf of the DACG board, we would like to acknowledge Carmen Guguta and her Technobis Crystallization Systems team for organizing this successful symposium and for hosting the DACG community in Alkmaar.

*Marketta Uusi-Penttilä*

## Recent publications

- Sjoerd W. van Dongen, Imane Ahlal, Michel Leeman, Bernard Kaptein, Richard M. Kellogg, Iaroslav Baglai, and Willem L. Noorduin, [Chiral Amplification through the Interplay of Racemizing Conditions and Asymmetric Crystal Growth](#), *J. Am. Chem. Soc.* **145** (2023), 1, 436–442.

### Affiliations

- AMOLF, Science Park 104, 1098 XG, Amsterdam, The Netherlands.
- Symeres, Kadijk 3, 9747 AT, Groningen, The Netherlands.
- InnoSyn BV, Urmonderbaan 22, 6167 RD, Geleen, The Netherlands.
- Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Science Park 904, 1098 XH, Amsterdam, The Netherlands.

Amplification of enantiomeric excesses (ee) is routinely observed during chiral crystallization of conglomerate crystals for which the enantiomers undergo racemization in solution. Although routes comprising a combination of crystal growth and dissolution are frequently used to obtain enantiopure molecules, crystal growth by itself has rather been considered as a source of enantiomeric erosion and discounted as a potential source of enantiomeric amplification. Counterintuitively, we here demonstrate striking enantiomeric amplification during crystal growth for clopidogrel and tert-leucine precursors. Based on a mechanistic framework, we identify that the interplay between racemization and crystal growth rates elicits this surprising effect. The asymmetric amplification of the solid phase ee can be enhanced by increasing the mass of grown material relative to the product, such that small amounts of seeds of only 60% ee already result in virtually exclusive growth of the majority phase. These results impact our understanding of asymmetric amplification mechanisms during crystallization and offer a tangible basis for practical production of enantiopure molecules.

- Wim Noorduin, [Maak het met mineralen!](#), *Ned. Tijdschrift voor Natuurkunde*, **88** (2022) Sept. 24–28.

### Affiliation

- Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands

Overall om ons heen groeien organismen fantastisch gevormde materialen uit simpele mineralen, maar met uitzonderlijke eigenschappen. Botten die zowel sterk als licht van gewicht zijn, schelpen die harde inslagen doorstaan en zeesterren met gemineraliseerde ogen. Als we geïnspireerd door biomineralisatieprocessen zelf kunstmatige reacties kunnen ontwikkelen, opent dit ongekende mogelijkheden richting materialen die momenteel nog moeilijk of zelfs onmogelijk zijn om te maken.

- Li, H. I.T. Hauge, M. A. Verheijen, E. P.A.M. Bakkers, R. T. Tucker, L. Vincent, C. Renard, [Hexagonal silicon-germanium nanowire branches with tunable composition](#), *Nanotechnology*, **34** (2023) 015601.

#### Affiliations

- Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, Eindhoven, 5600 MB, Netherlands
- Eurofins Materials Science Netherlands, High Tech Campus 11, Eindhoven, 5656 AE, Netherlands
- Department of Electrical & Computer Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta T6G 2V4, Canada
- Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, F-91120, Palaiseau, France

Hexagonal SiGe-2H has been recently shown to have a direct bandgap, and holds the promise to be compatible with silicon technology. Hexagonal Si and Ge have been grown on an epitaxial lattice matched template consisting of wurtzite GaP and GaAs, respectively. Here, we present the growth of hexagonal Si and SiGe nanowire branches grown from a wurtzite stem by the vapor–liquid–solid growth mode, which is substantiated by *in situ* transmission electron microscopy. We show that the composition can be tuned through the whole range of stoichiometry from Si to Ge, and the possibility to realize Si and SiGe heterostructures in these branches.

- Jason Jung, Sander G. Schellingerhout, Markus F. Ritter, Sofieke C. ten Kate, Orson A.H. van der Molen, Sem de Loijer, Marcel A. Verheijen, Heike Riel, Fabrizio Nichele, Erik P.A.M. Bakkers, [Selective Area Growth of PbTe Nanowire Networks on InP](#), *Advanced Functional Materials*, **32** (2022), 51.

#### Affiliations

- Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, Eindhoven, 5600 MB, Netherlands
- IBM Research Europe, 8803 Rüschlikon, Switzerland
- University of Twente, Drienerlolaan 5, Enschede 7522 NB, The Netherlands
- Eurofins Materials Science Netherlands, High Tech Campus 11, Eindhoven, 5656 AE, Netherlands

Hybrid semiconductor–superconductor nanowires are promising candidates as quantum information processing devices. The need for scalability and complex designs calls for the development of selective area growth techniques. Here, the growth of large scale lead telluride (PbTe) networks is introduced by molecular beam epitaxy. The group IV–VI lead-salt semiconductor is an attractive material choice due to its large dielectric constant, strong spin-orbit coupling, and high carrier mobility. A crystal re-orientation process during the initial growth stages leads to single crystalline nanowire networks despite a large lattice mismatch, different crystal structure, and diverging thermal expansion coefficient to the indium phosphide (InP) substrate. The high quality of the resulting material is confirmed by Hall bar measurements, indicating mobilities up to  $5600 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ , and Aharonov–Bohm experiments, indicating a low-temperature phase coherence length exceeding  $21 \mu\text{m}$ . Together, these properties show the high potential of the system as a basis for topological networks.



- Mattinen, M., Gitty, F., Coleman, E., Vonk, J., Verheijen, M. A., Duffy, R., Kessels, W. M. M. & Bol, A. A., Atomic Layer Deposition of Large-Area Polycrystalline Transition Metal Dichalcogenides from 100 °C through Control of Plasma Chemistry, *Chemistry of Materials*. **34** (2022), 16, p. 7280-7292 p.

#### Affiliations

- Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, Eindhoven, 5600 MB, Netherlands
- Tyndall National Institute, University College Cork, Lee Maltings, Dyke Parade, Cork, T12 R5CP, Ireland
- Eurofins Materials Science Netherlands, High Tech Campus 11, Eindhoven, 5656 AE, Netherlands

Two-dimensional transition metal dichalcogenides, such as MoS<sub>2</sub>, are intensely studied for applications in electronics. However, the difficulty of depositing large-area films of sufficient quality under application-relevant conditions remains a major challenge. Herein, we demonstrate deposition of polycrystalline, wafer-scale MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, and WS<sub>2</sub> films of controlled thickness at record-low temperatures down to 100 °C using plasma-enhanced atomic layer deposition. We show that preventing excess sulfur incorporation from H<sub>2</sub>S-based plasma is the key to deposition of crystalline films, which can be achieved by adding H<sub>2</sub> to the plasma feed gas. Film composition, crystallinity, growth, morphology, and electrical properties of MoS<sub>x</sub> films prepared within a broad range of deposition conditions have been systematically characterized. Film characteristics are correlated with results of field-effect transistors based on MoS<sub>2</sub> films deposited at 100 °C. The capability to deposit MoS<sub>2</sub> on poly(ethylene terephthalate) substrates showcases the potential of our process for flexible devices. Furthermore, the composition control achieved by tailoring plasma chemistry is relevant for all low-temperature plasma-enhanced deposition processes of metal chalcogenides.

- E. Vlieg, The structure of solid-liquid interfaces, *J. Cryst. Growth*, **597** (2022) 126850, 1-8.

#### Affiliation

- Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands

A full understanding of crystal growth requires knowledge of interfacial processes at the atomic length and time scales. No single method can provide this, but a combination of tools should be able to. Finding consistency among the unsurpassed structural accuracy of X-ray diffraction, the local structure information from modern microscopy tools and the results from molecular dynamics computer simulations is a route to achieve reliable knowledge. This route starts at well-behaved, smooth interfaces and eventually leads to the local structure and dynamics at steps and kinks.

Here examples are presented of the current capabilities of X-ray diffraction to reveal the structure of solid-liquid interfaces and how this can interact with complementary methods. Using these state-of-the-art tools, the prospects for a more complete understanding of crystal growth processes are excellent.

- Hugo Meekes, Elias Vlieg, Linksom of rechtsom met kristallen, *Ned. Tijdschrift voor Natuurkunde*, **88**, (2022) Sept. 24–28.

#### Affiliation

- Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands

Complexe moleculen zijn vaak chiraal. Dat wil zeggen: ze komen in een links- en een rechtshandige vorm voor. Kristallisatie geeft diverse mogelijkheden om een mengsel van chirale moleculen te zuiveren of zelfs te converteren naar de gewenste chirale vorm. Een recent ontdekte en verrassende methode geeft zelfs 100% zuiverheid en 100% opbrengst.

- Maxime D. Charpentier, Jan-Joris Devogelaer, Arnoud Tijink, Hugo Meekes, Paul Tinnemans, Elias Vlieg, René de Gelder, Karen Johnston, and Joop H. ter Horst, Comparing and quantifying the efficiency of cocrystal screening methods for Praziquantel, *Cryst. Growth & Des.*, **22** (2022) 5511-5525.

#### Affiliations

- EPSRC Centre for Innovative Manufacturing in Continuous Manufacturing and Crystallization (CMAC), University of Strathclyde, Technology and Innovation Centre, 99 George Street, Glasgow G1 1RD, U.K.
- Radboud University, Institute for Molecules and Materials, Applied Materials Science - Heyendaalseweg 135, 6525 AJ, Nijmegen, The Netherlands
- Laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives, Université de Rouen Normandie, Place Emile Blondel, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France

Pharmaceutical cocrystals are highly interesting due to their effect on physicochemical properties and their role in separation technologies, particularly for chiral molecules. Detection of new cocrystals is a challenge, and robust screening methods are required. As numerous techniques exist that differ in their crystallization mechanisms, their efficiencies depend on the cofomers investigated. The most important parameters characterizing the methods are the (a) screenable cofomer fraction, (b) cofomer success rate, (c) ability to give several cocrystals per successful cofomer, (d) identification of new stable phases, and (e) experimental convenience. Based on these parameters, we compare and quantify the performance of three methods: liquid-assisted grinding, solvent evaporation, and saturation temperature measurements of mixtures. These methods were used to screen 30 molecules, predicted by a network-based link prediction algorithm (described in *Cryst. Growth Des.* 2021,21(6), 3428–3437) as potential cofomers for the target molecule praziquantel. The solvent evaporation method presented more drawbacks than advantages, liquid-assisted grinding emerged as the most successful and the quickest, while saturation temperature measurements provided equally good results in a slower route yielding additional solubility information relevant for future screenings, single-crystal growth, and cocrystal production processes. Seventeen cocrystals were found, with 14 showing stability and 12 structures resolved.

- R. Aninat, A. Hovestad, F. van Zelst, F.J. van den Bruele, J.J. Schermer, J. Emmelkamp, E. Vlieg, H. Lindén, M. Theelen, In-situ X-ray diffraction annealing study of electroplated and sputtered Cu-In-Ga precursors for application to sequential Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> processes, *Thin Solid Films*, **758** (2022) 139399.

#### Affiliations

- Solar Technologies and Applications, TNO/Solliance, Eindhoven, The Netherlands
- Applied Materials Science, Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Nijmegen, The Netherlands
- Solid State Chemistry, Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Nijmegen, The Netherlands

We study by in-situ X-ray diffraction (XRD) in a unique, custom-made furnace mimicking an industrial setup, the effect of pre-annealing on electroplated and sputtered thin films of Cu-In-Ga, as precursor material for Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS)-based solar cells. In the first part of the paper, the properties of the as-deposited precursors are investigated. We propose a mechanism to explain how indium, despite being deposited before gallium, systematically ends up on top of the stack. The shelf time at room temperature is also shown to strongly affect the metallic phases present in the precursor, unlike sputtered precursors where only minor changes can be observed. These results are then used as input for the second part of the paper. In the second part, pre-annealing experiments up to 550 °C are carried out on the electroplated and sputtered precursors at atmospheric pressure in an inert N<sub>2</sub> atmosphere and analysed by in-situ XRD. We find that above the decomposition temperature of Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> (310 °C) and below around 520 °C, mainly Cu<sub>9</sub>(In,Ga)<sub>4</sub> is left in all precursors, regardless of the phases initially present at room temperature or whether the samples were electroplated or sputtered. We validate these findings for a fast heating ramp to 350 °C, followed by a dwell, as is commonly applied in many CIGS fabrication processes. The implications of these results to high quality CIGS manufacturing are then discussed.

- F. Cappelluti, A. Tukiainen, T. Aho, F. Elsehrawy, N. Gruginskie, M. van Eerden, G. Bissels, A. Tibaldi, G. J. Bauhuis, P. Mulder, A. Khalili, E. Vlieg, J. J. Schermer, M. Guina, Quantum Dot-Based Thin-Film III–V Solar Cells, In: Yu, P., Wang, Z. (eds) *Quantum Dot Optoelectronic Devices. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*, vol 27. Springer, Cham.

#### Affiliations

- Department of Electronics and Telecommunications, Politecnico di Torino, Torino, Italy
- Optoelectronics Research Centre, Physics Unit, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Tampere University, Tampere, Finland
- Institute for Molecules and Materials, Radboud University, Nijmegen, The Netherlands
- tf2 devices B.V., Nijmegen, The Netherlands

In this work, we report our recent results in the development of thin-film III–V solar cells fabricated by epitaxial lift-off (ELO) combining quantum dots (QD) and light management structures. Possible paths to overcome two of the most relevant issues posed by quantum dot solar cells (QDSC), namely, the degradation of open circuit voltage and the weak photon harvesting by QDs, are evaluated both theoretically and experimentally. High open circuit voltage QDSCs grown by molecular beam epitaxy are demonstrated, both in wafer-based and ELO thin-film configuration. This paves the way to the implementation in the genuine thin-film structure of advanced photon management approaches to enhance the QD photocurrent and to further optimize the photovoltage. We show that the use of light trapping is essential to attain high-efficiency QDSCs. Based on transport and rigorous electromagnetic simulations, we derive design guidelines towards light-trapping enhanced thin-film QDSCs with efficiency



higher than 28% under unconcentrated light, ambient temperature. If photon recycling can be fully exploited, 30% efficiency is deemed to be feasible. Towards this goal, results on the development and integration of optimized planar and micro-patterned mirrors, diffractive gratings and broadband anti-reflection coatings are presented.

- M.J. Rost, Nucleation and Growth of Nano-Islands during Surface Reactions or Alloying with Increased Lattice Constant, *Journal of The Electrochemical Society*, **170** (2022) 012504.

#### Affiliation

- Huygens-Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University, 2333 CA Leiden, The Netherlands

Several processes lead to a self-organization with a regular structure on a surface. Many systems are well understood and even applied in industry to create samples with unique material, optical, and electronic properties. However, the behavior of some systems is still surprising and the underlying atomic processes are still a mystery. The repetitive formation and lifting of chemical reactions, during oxidation, nitridization, or sulfidization, as well as surface- and binary-alloy formation, and the exchange process in electrochemical atomic layer deposition, leads to ordered nano-islands growth, although the reason is unknown. Here we show that only two ingredients are required leading to such a behavior. Firstly, the surface reaction/alloying exhibits a larger lattice constant than the original, clean surface, resulting in surface stress and atoms that are pushed out on top of the terrace. Secondly, upon restoration/reduction, these expelled atoms have problems finding back their original positions resulting in a flux of adatoms and vacancies per cycle. The peculiar "nucleation & growth" in these systems differs significantly from standard, well-established models and theories. A precursor phase nucleates and grows in the early stages of the reaction to build up the critical surface stress leading to the expelled adatoms. The system is structurally fully reversible upon restoration before this critical stress is reached. In the irreversible nucleation stage adatoms are created in between the precursor structure leading to the self-organization. Using the oxidation-reduction cycles on Pt(111) as an example, we explain all peculiar nucleation & growth aspects. The precursors are the so-called "place-exchange" atoms that form rows or spokes on the surface. The combination of simultaneous adatom and vacancy growth nicely describes the surface evolution: applying our new model to the experimental data fits the entire evolution over 170 cycles with only three fit parameters. Finally, we present an overview of other systems, all showing similar behavior, indicating the generality of the above described process.

- F. Valls Mascaró, I.T. McCrum, M.T.M. Koper, M.J. Rost, [Nucleation and Growth of Dendritic Islands during Platinum Oxidation-Reduction Cycling](#), *Journal of The Electrochemical Society*, **169** (2022) 112506.

#### Affiliations

- Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, 2333 CC Leiden, The Netherlands
- Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Clarkson University, Potsdam New York 13699, United States of America
- Huygens-Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University, 2333 CA Leiden, The Netherlands

Platinum is the model catalyst in fuel cells because of its high activity toward oxygen reduction and hydrogen oxidation. However, its applicability is limited due to the degradation of the catalyst under operating conditions. This degradation process has been extensively studied by repeatedly oxidizing and reducing the electrode, which leads to the roughening of the surface due to the nucleation and growth of platinum nano-islands. Although the general picture of this surface roughening is well known, the atomic details concerning the nucleation and early growth of the islands are still under debate. In this work, we use Density Functional Theory (DFT) to calculate formation energies and diffusion barriers of an adatom, in both the unoxidized and the oxidized state, with the aim to provide further insight into the nucleation phenomena. Moreover, we analyze from STM images obtained experimentally the shape of the nano-islands during the first stages of growth. Our results show not only that the islands form during the reduction of the surface, but also that they grow with a dendritic island shape, similar to the platinum islands formed in vacuum by Molecular Beam Epitaxy (MBE).

- S. Polat, H.B. Eral, [Effect of hyaluronic acid on the struvite crystallization: A structural, morphological, and thermal analysis study](#), *J. Cryst. Growth*, **592** (2022), 126734.

#### Affiliations

- Process & Energy Department, Faculty of Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology, 2628 CB Delft, The Netherlands
- Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Marmara University, 34854 İstanbul, Turkey

The struvite crystals constitute one of the common types of urinary stones. Such stones are also referred as “infection stones” due to their tendency to cause infections in urinary tract. A considerable effort has been placed to identify natural or synthetic crystal-growth modifiers for this kind of urinary stone in literature, yet macromolecules commonly found in urine have been underexplored. In the present study, we experimentally focus on how hyaluronic acid, a protein commonly found in urine, alters the struvite crystallization in aqueous solution and in an artificial urine media. By gradually adding ammonium dihydrogen phosphate to a solution containing magnesium chloride hexahydrate, reactive crystallization is carried out in a well-mixed and thermostated vessel at 37 °C. The resulting struvite crystals are characterized structurally by XRD and FTIR as well as morphologically and in terms of their surface charge. In addition, the thermal decomposition behavior of the struvite with and without hyaluronic acid and released volatile products were simultaneously investigated using a TGA/FTIR system. The average activation energy calculated using the Friedman method was  $49.2 \pm 5.1$  kJ/mol. The results of the kinetic and thermodynamic analyses showed that decomposition of the struvite crystals was endothermic and followed the multiple stage reaction mechanism.

- S.D. Shingte, O. Altenburg, P.J.T. Verheijen, H.J.M. Kramer, H.B. Eral, Microfluidic Platform with Serpentine Geometry Providing Chaotic Mixing in Induction Time Experiments, *Cryst. Growth Des.*, **22** (2022), 7, 4072–4085.

#### Affiliations

- Process & Energy Department, Delft University of Technology, Leeghwaterstraat 39, 2628 CA Delft, The Netherlands;
- Van't Hoff Laboratory for Physical and Colloid Chemistry, Debye Institute, Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands
- Biotechnology Department, Delft University of Technology, 2629 HZ Delft, The Netherlands

We present a droplet microfluidic platform mixing the contents of the droplet chaotically in microfluidic induction time measurements, a promising method for quantifying nucleation kinetics with minute amounts of solute. The nucleation kinetics of aqueous potassium chloride droplets dispersed in mineral oil without surfactants is quantified in the presence and absence of chaotic mixing. We demonstrate the ability of the proposed platform to dictate droplet size, to provide a homogeneous temperature distribution, and to chaotically mix the droplet contents. Chaotic mixing in induction time measurements is facilitated by the motion of droplets through serpentine micromixer bends, while the extent of mixing is controlled by how much droplets move. Different nucleation kinetics are observed in experiments where the droplets are static, mixed, and in motion. We hypothesize that the droplet motion induces formation of a thin-liquid Bretherton film surrounding the droplets. The thin film shields droplets from solid boundaries that are more efficient heteronucleant surfaces compared to liquid–liquid interfaces. We observed that repeated microfluidic induction time measurements, particularly with moving droplets, produce significantly distinct cumulative nucleation probability curves, indicating that the measured nucleation kinetics depend strongly on the details of the experimental procedure, which we discuss in detail. Finally, we compare the microfluidic experiments to well-mixed, milliliter volume, turbidity-based measurements in the context of classic nucleation theory.

- F. Ibis, M.A. Nuhu, F. Marques Penha, T.S. Yu, A.E.D.M. van der Heijden, H.J.M. Kramer, H.B. Eral, [Role of Hyaluronic Acid on the Nucleation Kinetics of Calcium Oxalate Hydrates in Artificial Urine Quantified with Droplet Microfluidics](#), *Cryst. Growth Des.*, **22** (2022), 6, 3834–3844.

#### Affiliations

- Complex Fluid Processing, Process & Energy Department, Delft University of Technology, Leeghwaterstraat 39, 2628 CB Delft, The Netherlands
- Van't Hoff Laboratory for Physical and Colloid Chemistry, Debye Institute, Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands
- Department of Chemical Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Teknikringen 42, SE100-44 Stockholm, Sweden

The increasing prevalence of urolithiasis in industrialized societies triggered considerable interest in how various species found in urine regulate the nucleation and growth of common kidney stone constituents such as calcium oxalate (CaOx). Yet, the role macromolecules play in kidney stone formation is often overlooked due to their low concentration in urine. In this study, we investigate the nucleation kinetics of CaOx in artificial urine with droplet-based microfluidic induction time measurements at varying concentrations of oxalate and hyaluronic acid (HA), a polysaccharide commonly found in urine. The formation of two pseudo-polymorphic forms of calcium oxalate crystals, calcium oxalate monohy-



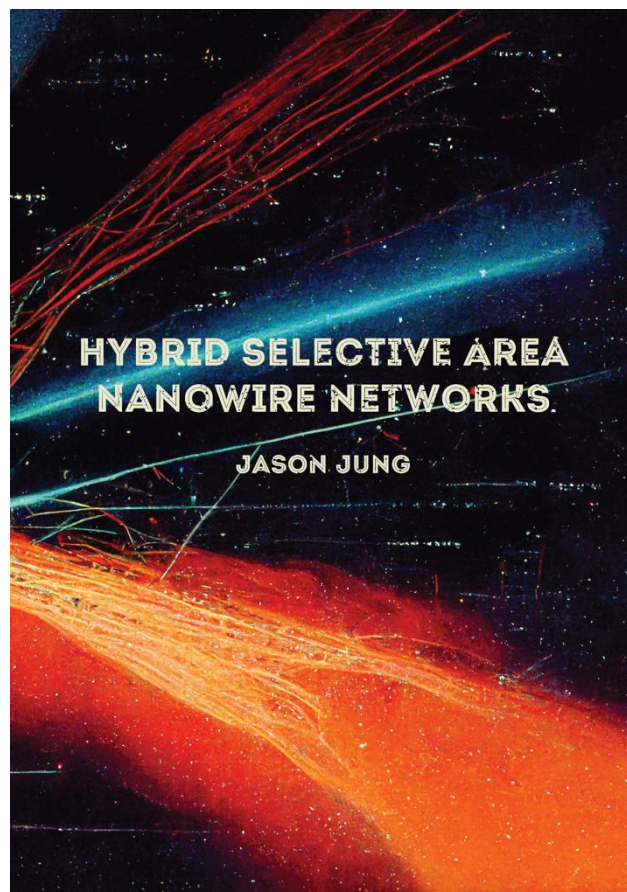
drate (COM) and calcium oxalate dihydrate (COD), are carefully monitored using polarized light microscopy in induction time experiments. COM and COD nucleated concomitantly in artificial urine yet with distinct kinetics. Our results indicate that higher oxalate concentrations favor the formation of COD, the metastable form, over COM, the most stable form. Moreover, COD is also the fastest nucleating form in droplets under studied conditions. Furthermore, increasing the concentration of HA at fixed calcium and oxalate concentrations favored the nucleation of COM. We observed that in droplets where COM nucleated first, COD was not formed within the experimental time scale. However, in the droplets where COD appeared first, COM crystals were also observed later. We hope our findings shed light on the role macromolecules such as HA plays in dictating the pseudo-polymorphic form of CaOx and guide next generation treatments.

## PhD thesis

- Jason Jung, Hybrid Selective Area Nanowire Networks  
PhD defense: 13 December 2022, Eindhoven University of Technology, Eindhoven

Promoter: prof. dr. Erik Bakkers

Co-promoter: dr. Marcel A. Verheijen



Quantum computation promises to revolutionise information technology by making types of classically intractable problems solvable. The biggest obstacle to this yet to be realised technology is posed by errors. Largely driven by its suggested inherent fault tolerance, topological quantum computation has emerged as a compelling variant. A proposed material platform is based on semiconductor nanowires with strong spin-orbit Rashba interaction coupled to a conventional s-wave superconductor. Under a suitable magnetic field, this hybrid system is predicted to undergo a topological phase transition, with non-abelian quasiparticles appearing at the ends of the wire in the form of Majorana bound states. The required ability to braid these particles necessitates networks of nanowires, further amplifying the challenge for material scientists.

This thesis investigates selective area growth as an approach to create hybrid semiconductor-superconductor in-plane nanowire networks. Two semiconductors are studied, InSb and PbTe. They combine many sought-after properties including strong spin-orbit coupling, a large Landé g-factor, and a high carrier mobility. The initial development of large-scale InSb networks allows for building upon prior experience with the well-established material. At the same time, PbTe possesses a particularly

high static dielectric constant, suppressing long-range tails of Coulomb potentials and shielding fluctuations caused by charge impurities and dislocations. This property conceals disorder in the material, amongst the biggest challenges faced by the field. A newly uncovered growth mode involving a crystal reorientation process, facilitates single-crystalline epitaxy of PbTe layers on InP despite a large lattice mismatch, difference in crystal structure, and diverging thermal-expansion coefficients between the two materials. Selective area growth is then used to restrict the PbTe epitaxy to nanowire networks. The high quality of the resulting material is confirmed by transport experiments. Finally, the epitaxial growth of superconductors is explored to create the hybrid structures necessary to potentially host non-abelian anyons. A growth technique integrating shadow deposition with selective area growth is established, facilitating reproducible and scalable epitaxy of superconducting islands on nanowire networks. Together, these advances create a highly promising material platform for the next wave of Majorana based experiments.