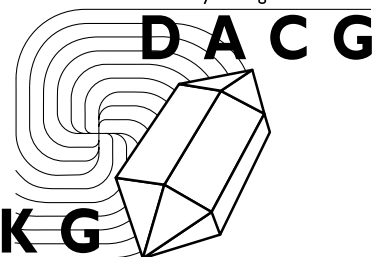


FACET

dutch association for crystal growth



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

NVKG

nederlandse vereniging voor kristalgroei

mei 2002
nummer 1

FACET

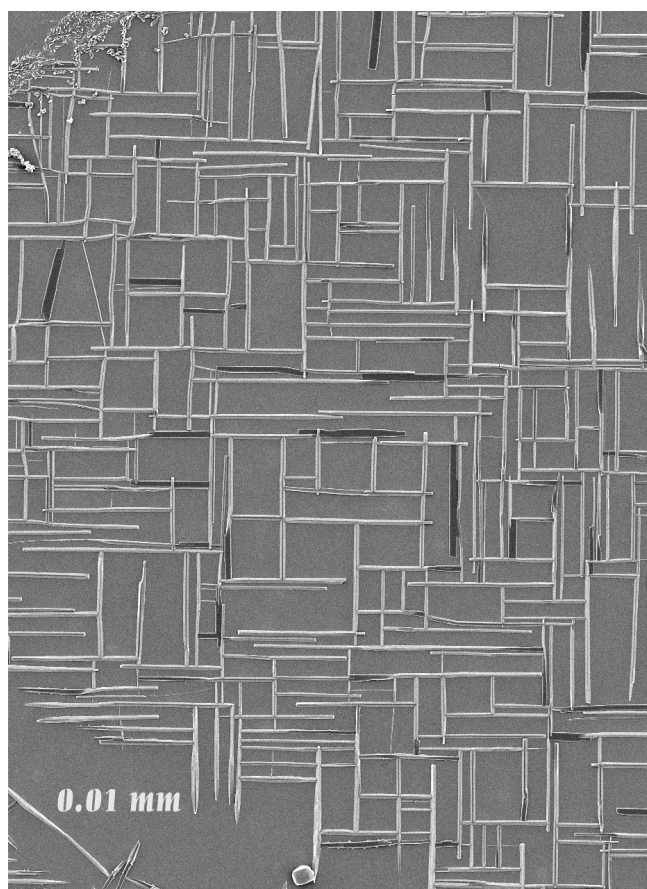
informatieblad van de NVKG
sectie van de KNCV en de NNV

redactie

J.W.M. Frenken

Redactieadres

Prof.dr. J.W.M. Frenken
Kamerlingh Onnes Laboratorium
Universiteit Leiden
Postbus 9504
2300 RA Leiden
tel (071) 5275603 (5480)
fax (071) 5275404
frenken@phys.leidenuniv.nl



inhoud

redactioneel 2

kristalgroeimarkt:

21 juni 2002, KUN, NIJMEGEN

3

aankondiging kristalgroei prijs 4

recente proefschriften 4

Secretariaat NVKG

Prof dr JPJM van der Eerden
Universiteit Utrecht
Scheikunde, sectie Grensvlakken
Padualaan 8
3584 CH Utrecht
Tel: 030 - 2533125
Fax: 030 - 2533946
E-mail: J.P.J.M.vanderEerden@chem.uu.nl

Bestuur NVKG

Dr ir HJM Kramer	voorzitter
Prof dr JPJM van der Eerden	secretaris
Dr R Geertman	penningmeester
Prof dr JWM Frenken	FACET
Prof dr E Vlieg	lid
Dr RFP Grimbergen	lid
Dr F Heinrichsdorff	lid

Omslagfoto

“Kristallografische Mondriaan”, opgenomen met de scanning electronen microscoop. We zien hier geïntendeerde alizarine kristalletjes (een organische kleurstof) op een {100} NaCl substraat. De naaldrichting van de alizarine kristallen wijzen in de twee symmetrisch equivalente <011> richtingen. De kristalletjes zijn gegroeid door sublimatie vanuit de gasfase bij een temperatuur van zo'n 75 °C.

Op de afdeling Vaste Stof Chemie van de KUN is onlangs gestart met een project om de epitaxiale groei van organische kristallen op anorganische substraten te bestuderen. In eerste instantie gebeurt dit via de groei van georiënteerde drie-dimensionale kiemetjes, die later aan elkaar groeien tot een éénkristal. Het grote voordeel van deze methode ten opzichte van de gebruikelijke heteroepitaxie via de groei van gesloten films over het gehele oppervlak, is dat hier de roosterparameters van het substraat en de gegroeide laag best enkele procenten (tot 10 %!) mogen afwijken. Het is de bedoeling om op deze wijze grotere kristallen te groeien van materialen die normalerwijze niet gekristalliseren. Bovendien kan men op deze wijze nieuwe polymorfen geforceerd nucleëren. Voor de onderzoekers is natuurlijk het verkrijgen van fundamentele kennis van kiemvormingsprocessen in complexe systemen het belangrijkste.

Foto aangeleverd door: Sander Kleine, Mirjam Leunissen en Willem van Enckevort, Universiteit Nijmegen.

Redactioneel

Voor u ligt de eerste FACET van dit jaar. In deze FACET vindt u het programma van de NVKG-kristalgroeiemarkt bij de KUN in Nijmegen op 21 juni 2002 en de eerste aankondiging van de jaarvergadering en excursie bij DSM te Geleen op 8 november 2002

Zoals gebruikelijk doet de redactie op deze plaats een oproep naar input. 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:
(<http://www.kncv.nl/secties/kkn/index.html>)

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.

Joost Frenken

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: klik op het logo, of 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.

Kristalgroeimarkt NVKG

Vrijdag, 21 juni 2002

Faculteit Natuurwetenschappen, Katholieke Universiteit Nijmegen,
Collegezaal N4, Toernooiveld 1, Nijmegen

Sluitingsdatum aanmelding presentaties: 7 juni 2002

meldt u aan als spreker!

Wij nodigen iedereen van harte uit voor de NVKG kristalgroeimarkt die dit jaar gehouden wordt op vrijdag 21 juni 2002 bij de Katholieke Universiteit Nijmegen in Collegezaal N4. Zoals het een markt betaamt, is er ruimte voor presentaties door velen uit zowel de academische als industriële sfeer. De hoofdlesing zal door **Prof. Daan Frenkel** gegeven worden; de samenvatting van zijn lezing staat hieronder weergegeven. Voor de overige presentaties kan iedereen zich tot uiterlijk 7 juni per email aanmelden bij Elizabeth Salem (salem@sci.kun.nl): graag titel en voorkeur voor poster of praatje vermelden. Ook deelnemers die geen presentatie willen geven verzoeken wij om zich via hetzelfde adres aan te melden, zodat wij badges kunnen maken en de lunches kunnen bespreken.

Uit de aanmeldingen zal een selectie gemaakt worden voor de lezingen; het definitieve programma en een routebeschrijving zijn vanaf 12 juni op de volgende website te vinden: www-vsc.sci.kun.nl. Naast de lezingen bestaat het programma uit een postersessie en wordt de markt met een borrel afgesloten om ca. 15.15 uur. Lunch en borrel worden u aangeboden door de afdeling Vaste Stof Chemie, zodat er geen kosten voor de deelnemers zijn.

Wij zien u graag op 21 juni a.s.

De organisatoren,

Jan van Kessel, Elizabeth Salem en Elias Vlieg

NSRIM afdeling voor Vaste Stof Chemie, KUN

Samenvatting lezing door Prof. D. Frenkel, FOM-Instituut AMOLF, Amsterdam

Was Ostwald right?

The earliest stage in the formation of crystals from solution is the emergence of a critical nucleus. While the properties of this critical nucleus play a crucial role in the Classical Theory of Nucleation, it was thus far not possible to observe this nucleus directly in either experiment or simulation. This situation is now changing on both fronts. In my talk I shall demonstrate that it is now possible to compute absolute nucleation rates directly by computer simulation, even when the actual rates are as low as one nucleus per cubic centimeter per month! These simulation reveal some unexpected properties of the critical nucleus.

In my talk, I shall review what simulation tells us about the pathway for colloidal crystallization and vitrification.

Jaarvergadering / Excursie NVKG 2002

Vrijdag, 8 november 2002, DSM

Thema:

Crystallization in Life Sciences

Organisator:

Dr. Reinier Grimbergen

nadere aankondiging volgt

NVKG kristalgroeprijs 2002

Dit jaar zal opnieuw de NVKG prijs voor kristalgroei, bestaande uit een oorkonde en een geldbedrag van € 1000, worden toegekend aan een jonge onderzoeker voor hoogstaand wetenschappelijk onderzoek op het gebied van de kristalgroei. De prijs is bedoeld voor de auteur van het beste proefschrift of van een daarmee gelijkwaardige serie wetenschappelijke publicaties (bijvoorbeeld opgesteld in een industriële context). Het proefschrift dient na 1 januari 1999 met succes te zijn verdedigd aan een Nederlandse universiteit. Voor de toekenning van de prijs komen Nederlanders in aanmerking en niet-Nederlanders die hun onderzoek in Nederland hebben verricht.

De kandidaat, met een leeftijd van maximaal 35 jaar tijdens de uitreiking, moet hebben getoond te beschikken over grote bekwaamheden als onderzoeker alsmede over wetenschappelijke originaliteit en productiviteit.

Bovendien moet de kandidaat een goed inzicht hebben in de problemen op het vakgebied van

de kristalgroei. De toekenning van de prijs geschiedt door het bestuur van de NVKG op basis van een aanbeveling door een selectiecommissie van drie deskundigen. De uitreiking van de prijs zal plaatsvinden tijdens de NVKG jaarvergadering, die op 8 november 2002 gehouden zal worden bij DSM, Geleen.

Het bestuur van de NVKG geeft aan iedereen de gelegenheid om geschikte kandidaten schriftelijk voor te dragen. Een voordracht, met daarin de naam van de kandidaat, een korte argumentatie waarom de betrokkene in aanmerking komt, een kort curriculum vitae en een lijst van publicaties en/of drie exemplaren van het proefschrift, dient **uiterlijk 11 oktober 2002** toegezonden te worden aan de voorzitter van de selectiecommissie: Prof.dr. Elias Vlieg, NSRIM afdeling Vaste Stof Chemie, Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen (email: vlieg@sci.kun.nl).

De kandidaatstelling dient vertrouwelijk te worden behandeld.

RECENTE PROEFSCHRIFTEN

Jacco van de Streek (*klik [hier](#) voor elektronische samenvatting*)

Titel proefschrift	Molecular Modelling of the Crystal Structures of Long-Chain Compounds
Gepromoveerd	19 december 2001, KUN Nijmegen
Promotoren	Prof. Dr. E. Vlieg and Prof. Dr. P. Bennema

The discrepancies between molecular modelling and experiment concerning the crystal structures, densities and relative stabilities of long *n*-alkanes is shown to be caused by thermal motion (chapter 2). Mimicking dynamic thermal motion by increasing the static Van der Waals radii of carbon and hydrogen solves the problems for all even *n*-alkane and most triacylglycerol crystal-structures. We call this adapted potential the Thermal Motion Force Field (TMFF).

Thermal motion adequately solves the problems connected with the molecular modelling of the crystal structures of *n*-alkanes and adding charges does not change the results (chapter 3). Apparently, charges do

not play a role in modelling the structures or the relative energies of the crystal structures of *n*-alkanes. Several methods for calculating 'the' point charges of *n*-alkanes are compared; only one yields physically realistic charges, at the expense of 20 additional charge centres for a molecule as simple as *n*-C₂₀H₄₂.

Having dealt with the chains of *n*-alkanes, what is left are the end groups. They are the groups that meet in between two layers of parallel alkyl-chains and as such determine the third dimension of every *n*-alkane or triacylglycerol crystal structure. Interactions between two methyl groups are compared to interactions between either two chlorine atoms or two bromine atoms (chapter 4). The experimental data are scarce, the quantum-mechanical

model oversimplified and the features sought for subtle. Definite conclusions can therefore not be drawn, but it seems justified to say that attempts to obtain crystals of TAG molecules in which all methyl groups have been replaced by either a chlorine or a bromine atom should yield isomorphous crystal structures with improved crystallographic properties.

n-Alkanes and triacylglycerols have so much in common, that the major part of *n*-alkane crystal structures is present in triacylglycerol crystal structures without modification. Filling out the remaining gaps with portions from other TAG crystal structures followed by energy minimisation lead to a consistent model for the β '-2 crystal structure of 10.12.10 (chapter 5). A homologously isomorphous crystal structure of an isomorphous analogue was known for the β '-2 crystal structure of 16.18.16. Complemented with the molecular conformation from another crystal structure, this provided a good starting model for Rietveld refinement (chapter 6). Therefore, this thesis is the first to actually feature two polymorphs, rather than separate crystal structures, for a triacylglycerol family. Molecular modelling seems to agree on the

experimentally observed relative stability of the two polymorphs. In the light of chapter 2, however, it is surprising that it should be the longest member of this series which is repeatedly reported to crystallise in β polymorph, whereas this should be more common for the shorter members.

CSD searches show that the alkyl chains in the crystal structures of almost all long chain compounds are parallel. This renders the crystal structures of each series homologously isomorphous. Therefore, polymorph predictions of long-chain compounds can be carried out using a short member (chapter 7). This speeds up the computations and improves the sampling of the polymorphic phase-space. Furthermore, it is shown that the results obtained for the triclinic and monoclinic polymorphs of even *n*-alkanes are consistent with the remaining three polymorphs. The conformation of the ester fragment in TAGs is shown to be independent of the crystal structure, and a possible application of this knowledge to arrive at a better description of the electrostatics of a TAG molecule is described.

Marcel Rost ([klik hier](#) voor elektronisch proefschrift)

Titel proefschrift Energetics of the Au(110)-Surface: One Reason for Many Structures
Gepromoveerd 15 november 2001, Universiteit Leiden
Promotor Prof.dr. J.W.M. Frenken

In this thesis scanning tunnelling microscopy observations were presented for a clean metal surface: Au(110). Due to its missing row reconstruction, Au(110) can occur in two different 'phases'. In contrast to usual surfaces, we observed a variety of different step and island structures, all appearing on the Au(110)-surface, and all resulting directly or indirectly from the missing-row reconstruction. We used statistical mechanics to interpret the experimental data, and obtained detailed information on the dynamics and the energetics of these structures. Equipped with this knowledge, we could explain the observed

structures, their shapes, their unusual variety, their relation to each other, and their temporal evolution behaviour. The high mobility of Au atoms made it impossible for us to observe the phase transitions, known as deconstruction and roughening in real space with the STM. However, based on the energetics, measured at low temperatures, we could make predictions about these two transitions.

In chapter 1 a new STM-design is presented that combines the advantages in stability and thermal drift compensation of the present microscope with the positioning freedom, which is offered by the so-called 'Beetle'-type

STM. A new architecture of the UHV-system will allow future STM measurements with better resolution, and with more versatility with respect to crystal preparation and imaging conditions.

In chapter 3 we observed an unusual, symmetric, equilibrium shape of islands on Au(110): almond-like with two sharp corners. We found that the 'cheapest' way to connect these islands is by means of a step network structure (*fish-scale-pattern*), which avoids the formation of both domain boundaries and high-energy steps. The network consists of 'termination' and 'crossing' sites, which allow the surface to accommodate any slope and slope variation. The dynamic behaviour of the almond-shaped islands revealed not only an unusual time dependence but showed also that each level in a multilayer island structure cannot be described independently of all other levels in the structure. Although the peculiar almond shape was predicted by an earlier theoretical treatment of Au(110), the energy values obtained by applying this theory to our data were outside the range for which the theory was valid. In chapter 4 we formulated a more appropriate approximation, as well as an exact free energy expression, and showed that the equilibrium shape should indeed be similar to that of an almond.

Chapter 5 described the formation of domain boundaries at locations of 'termination' and 'crossing' sites in the network structures at relatively low temperatures. By making use of the free energy description deduced in chapter 4, we derived the formation energy of two of the four possible types of domain boundaries. The combination of our experimentally obtained energies with theory allows us to predict the transition temperatures. These temperature values are in reasonable agreement with experimental observations. Although we observed these domain boundaries, we cannot explain the deconstruction transition on the basis of the domain boundary formation observed here. Instead, this transition requires the formation and introduction of antiphase domains into the

well-ordered, missing-row reconstructed surface. In chapter 8 we observed an artificially created different structure, which exactly fulfills the antiphase domain condition. Close to the transition temperature we expect this structure to nucleate at the domain boundaries.

In chapter 6 we succeeded, in the creation of vacancy islands on Au(110) with only one-fold internal symmetry (one mirror plane), in contrast with the two-fold symmetry of the surface itself (two perpendicular mirror planes). Along one direction, two oppositely located steps differ in structure and therefore also in energy; in particular, the energy of the expensive step is about four times as high as the energy of the opposite one. One naturally expects that avoiding the high-energy step would make the island shape asymmetric. However, the observed island shapes were totally symmetric. In chapter 7 we extended our free energy description of chapter 4 to the case of the asymmetric islands and deduced the condition for a symmetric contour of a crystal with asymmetric internal structure. This condition is indeed fulfilled on the Au(110)-surface. A popular method to determine the (free) energy ratios of steps or facets is to measure the ratios of their distances to the center of the island or crystal. The two-dimensional islands, observed here, are the first example for the failure of this concept. Analysing the outer contour of these vacancy islands, one would come to the incorrect result that the step energies of the two oppositely located steps are equal! Symmetrically shaped crystals do not necessarily exhibit a symmetric internal structure.

We further observed in chapter 8 that the vacancy islands on Au(110) evolve in time via a variety of pathways. This stands in contradiction to usual observation and is found to be a consequence of the broken structural symmetry. The time evolution of vacancy islands on surfaces occurs via diffusion; an island can move as a whole as atoms are transported from one step edge to another. The total energy of two encountering islands is

lowered, if they fuse together and form a new, larger island. This is because of the reduction in total step length. In contrast with this, we found that vacancy islands on Au(110) group in pairs. Sometimes the total step length is even increased during this pairing process. This unusual behavior is a consequence of a structural reconfiguration. The pairing allows two higher-energy steps (one for each island) to transform into two 'cheaper' steps. But this transformation keeps the two islands from fusing together to form a compact structure. Before reaching the state of a pair, the islands exhibited an unusual variety of island-island

encounters, which was again a consequence of the broken structural symmetry of the islands.

We found that the lowest-energy vacancy pair, a so-called *bound line pair* allows the surface to introduce antiphase domains in the otherwise perfectly, missing-row reconstructed, flat terrace. Therefore, we speculate that this particular structure plays an important role in the deconstruction transition. Based on the energies involved, we expect also these antiphase domains to adopt an almond-like shape.

(see thesis for table 8.2)

Table 8. 2: Characteristic quantities for Au(110). 'Thesis' stands for values obtained in this thesis, and EAM for Embedded Atom Model calculation. The energies are counted (i): per atomic spacing along the $[1\bar{1}0]$ -direction, and (ii): per MRR period along the $[001]$ -direction.

In table 8.2 all energy values obtained for Au(110) are summarised. Comparing our experimentally obtained values with those from theory or from other experiments, we find that all values stand in reasonable agreement. This thesis clearly demonstrates the power of the STM: atomic scale objects and structures can be studied and their energetics and dynamics can be quantified. In our case, this enables

detailed predictions about phase transitions (deconstruction and roughening) as well as the important structures, which are expected to be involved, even though the high atom mobility prevents us from studying these transitions directly. The quantitative information obtained on the atomic scale with the STM allows one to interpret and predict all aspects of the surface morphology and its temperature dependence.

Raoul van Gastel (klik [hier](#) voor elektronisch proefschrift)

Titel proefschrift The Atomic Slide Puzzle, Vacancy-Mediated Diffusion of a Surfactant
Gepromoveerd 8 november 2001, Universiteit Leiden
Promotor Prof.dr. J.W.M. Frenken

De metingen die in dit proefschrift staan beschreven zijn uitgevoerd om een beter begrip te krijgen van de surfactant werking van indium atomen op een Cu(001) oppervlak. Een surfactant, zoals er vaak naar gerefereerd wordt in de kristalgroeiliteratuur, is een zeer kleine hoeveelheid van een bepaalde stof die op een oppervlak wordt gedeponerd en ervoor zorgt dat de kristalgroei netjes laag voor laag plaatsvindt. Geïnspireerd door eerder uitgevoerde röntgendiffractiemetingen [30] en verstoorde-hoek-correlatiemetingen (PACS) van de Rijksuniversiteit Groningen [5]

hebben wij met een zogeheten scanning tunneling microscoop (STM) het gedrag van individuele indiumatomen bestudeerd op atomaire schaal. Onze metingen verschaffen een nieuw inzicht in de manier waarop indiumatomen worden ingebouwd in de eerste laag van het kristal en staan ons toe de röntgendiffractiemetingen en verstoorde-hoek-correlatiemetingen te herinterpreteren. De speciale microscoop waarmee deze in-situ metingen zijn uitgevoerd staat beschreven in hoofdstuk 2.

In hoofdstuk 3 bekijken we het inbouwen van het indium in de eerste laag op een atomaire schaal. Omdat de beweeglijkheid van de indiumatomen op het oppervlak direct na het deponeren veel te hoog is om de beweging nog met de STM te kunnen zien, zijn deze experimenten uitgevoerd bij een zeer lage temperatuur. Bij die lage temperatuur kunnen we het inbouwen van het indium stap voor stap bekijken. In hoofdstuk 3 geven we ook een kritische vergelijking tussen onze STM-metingen en de verstoorde-hoek-correlatie metingen.

Als de indiumatomen eenmaal ingebouwd zitten in de eerste laag van het oppervlak, nemen we met de STM een bijzonder effect waar. Ondanks het feit dat de indiumatomen ogenschijnlijk zitten verankerd in de eerste laag van het kristal, zijn ze toch nog in staat om te bewegen. De metingen die we presenteren in hoofdstuk 5 laten zien dat de in de eerste laag van het kristal ingebouwde indiumatomen niet alleen zeer beweeglijk zijn, maar dat ze ook nog eens op een zeer opvallende manier door het oppervlak bewegen. Uit onze metingen valt af te leiden dat de beweging van de indiumatomen veroorzaakt wordt door een zeer lage dichtheid aan oppervlakte-vacatures, missende atomen in het oppervlak. Deze vacatures bewegen zo snel dat hun aanwezigheid verborgen blijft voor onze microscoop. Ze zijn echter wel degelijk verantwoordelijk voor de abnormale beweging van de indiumatomen heel sterk op die van een schuifpuzzel, waarbij een verzameling stenen van plaats verwisseld kan worden door ze in een lege plek te schuiven [69]. In hoofdstuk 4 ontwikkelen we twee verschillende manieren om de metingen van hoofdstuk 5 getalsmatig te analyseren.

De beweging van individuele vacatures kan niet direct met onze microscoop waargenomen worden, daarvoor is zij veel te snel. Om de beweging van individuele vacatures toch waar te kunnen nemen moeten we er bij een veel

lagere temperatuur naar kijken. Echter, de vorming van deze éénatoomsgaten hangt óók sterk af van de temperatuur. En bij die temperaturen waarbij we met de microscoop naar de beweging van vacatures kunnen "kijken", is de vorming van vacatures al totaal tot stilstand gekomen. Om dit probleem op te lossen hebben we een aantal experimenten uitgevoerd, beschreven in hoofdstuk 6, waarbij we bij een lage temperatuur op een kunstmatige manier vacatures proberen te maken. Deze metingen bleken niet alleen nuttig als pilot-studie om te zien of het kunstmatig maken van vacatures mogelijk is, het leidde ook tot nieuwe inzichten in de beweging van koper-adatomen, individuele atomen op het oppervlak.

De surfactantwerking van de indiumatomen tijdens het aangroeien van het koperkristal is het onderwerp van hoofdstuk 7. De metingen die in dit hoofdstuk beschreven staan, laten zien dat de surfactantwerking van de indiumatomen voornamelijk het gevolg is van een mobiliteitsverhogend effect van de indiumatomen. Koper-adatomen die in de buurt van een ingebouwd indiumatoom over het oppervlak diffunderen, doen dit met aanzienlijk minder moeite dan adatomen die ver weg van een indiumatoom zitten. Het stimuleren van de laag-voor-laag groei door de indiumatomen is daarmee vooral het gevolg van het effect dat indium effectief de temperatuur op het oppervlak verhoogt.

Het belangrijkste resultaat van het werk dat beschreven staat in dit proefschrift is de atomaire schuifpuzzel, het diffusiemechanisme waardoor atomen in de eerste laag van een kristal kunnen worden verplaatst. Het schuifpuzzelmechanisme kan al bij kamertemperatuur leiden tot een zeer grote beweeglijkheid van oppervlakte-atomen en toont daarmee de onjuistheid aan van het traditionele beeld van het "statische oppervlak".
