

Summary

Laponite, the monocrystalline colloidal disc we disperse in demineralised water, forms a unique system amidst the mesoscopic gel or glass formers. The gel formation is reversible in the sense that it can be brought back reproducingly to a well-defined initial state under shear, provided the shear amplitude is high enough. Polyelectrolytes like gelatine form thermotropic gels that are reversible under temperature variation. Unlike polymers, the laponite particle has a well-defined disc-like shape of nanometer dimensions with a high aspect ratio. Hence the laponite system is a mesoscopic model system of very thin discs. The charge density on the discs is fixed due to the underlying crystalline structure; a layered silicate which closely resembles the natural clay mineral hectorite in both structure and composition. As a result of the presence of charge balancing ions the clay platelets interact via a screened-Coulomb potential with a quadrupolar symmetry. The range of this interaction can be varied reproducibly by varying the salt concentration.

Preparing the system in a low-viscosity sol state, it becomes more and more viscous as the time after preparation progresses until in the gel phase the suspension behaves elastically at small shear rates. In this thesis we have followed and characterised this sol-gel transition in the time domain by measurements of the dynamic and static structure factor by experimental light scattering and small-angle X-ray scattering. The physical picture emerging from the dynamic structure factor is a fast local rearrangement (re-orientations) of particles followed by the slower collective rearrangement (translations) over larger distances. As the gelation proceeds only the translational component slows down considerably, at least five orders of magnitude in time, until at the gelation point the sample becomes an elastic gel. We are able to define the gelation point unambiguously as the point in time where a fixed speckle pattern is formed by the laser light scattered from the gelating system. The amplitude of the speckle pattern, fixed in space but growing with the distance beyond the gel-point, can be considered the order parameter of the transition.

The algebraic behaviour of the dynamic structure factor around the gel point showed a clear signature of the structural glass transition: an algebraic decay with a long-time cut-off that stretches towards infinity as the gel-point is approached. However, in the framework of modern theories we need a multi-parameter master function in order to derive the desired physical parameters quantitatively. Even then the results are not decisive in discriminating between pure β relaxation or the combined α - β relaxation picture of Götze. For that purpose we have used a novel measurement procedure, called wavelet analysis, that analyses the detected intensity fluctuations locally in time. Wavelet analysis enables us to accurately determine the exponent related to the algebraic decay of the dynamic structure factor and follow the critical divergence of both the short and long-time cut-offs of the algebraic decay, without the use of any model. We were the first to establish experimentally the relations between the associated exponents, postulated in the theories of the glass transition. Wavelet analysis proved to be not just a valuable tool in dynamic light scattering experiments, but in this case an essential and necessary tool to extract the desired physical parameters accurately, without the bias of a model fit to the data. The results of wavelet analysis refuted the assumption of stretched exponential decay of the correlation functions for the first time.

Measurement of the static structure factor over four orders of magnitude in length-scale, from the single particle dimensions to a hundred times the interparticle separation, showed the absence of clusters of particles. Right from the start of the entire gelation process a characteristic algebraic wavevector dependence of the static structure factor is measured, where in time only the exponent decreases continuously. The large length-scale structure of the sol is observed to be the similar in the gel phase; the sol is not comparable to a simple liquid but can be considered a low-viscosity precursor of the gel. There is not a preferred length scale observed at any time during the gelation process. The gelation therefore cannot be one of aggregation, where in time a distribution of clusters grow in size.

We have shown unambiguously that the gel is a fractal network with random particle orientation and not, as has been suggested, with short-range orientational order which one expects from the quadrupolar symmetry of the interaction. Measurement of the form factor after applying shear to the suspensions reveals an orientational ordering of the colloidal discs parallel to the flow field. However, this orientational order disappears on a time-scale comparable to the gelation time. Hence the nematically ordered is not the equilibrium state. Based on our findings we have suggested that, rather than aggregation, local reorientation is the mechanism behind the phenomenon

of gelation in time. Local reorientation releases stress by means of density fluctuations while at the same time the viscosity diverges. The continuous reorganisation of the clay network can be interpreted as a co-operative self-delaying process that freezes the system in the glassy phase before entering the liquid crystalline phase.

The sol-gel transition in the time domain has all the characteristics of the structural glass transition. Here mechanical shear is the external field, in contrast to temperature, pressure, or density. The experimental evidence points to an ageing phenomenon, i.e., the out of equilibrium evolution of a system quenched into a glassy state, a phenomenon encountered with spin glasses and undercooled liquids. There is now a renewed interest from theoretical side for this ageing process and the relation with the glass transition. This system of colloidal discs looks very promising to study experimentally this relation and the glass transition in general.

Nederlandse Samenvatting

Laponite is een synthetisch klei in poedervorm verkrijgbaar bestaande uit monokristallijne kleischijfjes van colloïdale afmetingen. Een suspensie, of dispersie, van deze deeltjes in gedemineraliseerd water vormt een uniek systeem temidden van de mesoscopische gel of glasvormers. Suspensies van laponite vertonen na preparatie een continue ontwikkeling in de tijd, van een laagvisceuze sol-toestand naar een elastische vaste stof. Dit gelatieproces is omkeerbaar in de zin dat de gel op een reproduceerbare manier kan worden teruggebracht naar een welgedefinieerde begintoestand door middel van afschuifkrachten, onder de voorwaarde dat de sterkte van deze afschuifkrachten groot genoeg is. Polyelectrolieten zoals gelatine daarentegen vormen thermotropische gels welke kunnen worden teruggebracht naar een welgedefinieerde begintoestand door verhogen van de temperatuur boven een zekere waarde. In tegenstelling tot polymeren hebben de kleideeltjes van laponite een goedgedefinieerde schijfvorm met nanometer afmetingen en een zeer hoge aspectratio (diameter-dikte verhouding van 25). Dit maakt het laponite-in-water-systeem tot een mesoscopisch modelsysteem van dunne schijfjes, of dunne plaatjes. De ladingsverdeling aan het oppervlak van de kleischijfjes wordt bepaald door de onderliggende kristalstructuur van de deeltjes; een gelaagde silicaat welke qua structuur en samenstelling sterk lijkt op het natuurlijke kleimineraal hectoriet. Ladingscompenserende ionen, aanwezig in de suspensie, omringen het geladen kleideeltje waardoor de kleiplaatjes wisselwerken volgens een zogenaamde “afgeschermd Coulomb-potentiaal” met een quadrupolaire symmetrie. Het bereik van deze interactie kan nauwkeurig worden gevarieerd door de concentratie zouten in de oplossing aan te passen.

Nadat het klei-water systeem nauwkeurig is geprepareerd in de laagviskeuze sol-toestand wordt de suspensie steeds viskeuzer naarmate de tijd na preparatie verstrijkt, totdat de geltoestand is bereikt waar de suspensie zich gedraagt als een elastische vaste stof. Deze “sol-gel overgang” in het tijdsdomein hebben wij gevolgd en gekarakteriseerd door experimentele meting van de dynamische en statische struc-

tuurfactor met lichtstrooïing en kleine-hoek Röntgenstrooïing. Het fysische beeld dat volgt uit de gemeten dynamische structuurfactor is op korte tijdschalen een locale herrangschikking van de kleischijfjes (reorientatie) gevolgd door een veel tragere collectieve beweging van de deeltjes (translatie) over langere afstanden. Terwijl het gelatiepocess voortschrijd in de tijd wordt alleen een toename waargenomen van de karakteristieke tijdschaal van de translationele component van de dynamische structuur factor. Deze tijdschaal neemt toe met minimaal vijf ordes van grootte, totdat het gelatiepunt wordt bereikt. We zijn erin geslaagd om dit gelatiepunt onweerlegbaar vast te stellen als het tijdstip na preparatie vanaf waar op de muren rondom de opstelling een stilstaand “speckle”-patroon is waar te nemen zoals gevormd door het verstrooide laserlicht. De amplitudo, of beter, het contrast van het spikkelpatroon groeit met de tijd en kan worden gezien als de ordeparameter van de overgang.

Het algebraïsch gedrag van de dynamische structuurfactor rond het gelpunt is een duidelijke weerspiegeling van de structurele glasovergang: een algebraïsch verval welke drastisch wordt afgekapt bij de lange correlatietijden. Dit afkappunt divergeert naar oneindig wanneer het gelpunt nadert. Echter, om de gewenste fysische parameters van de overgang kwantitatief vast te leggen binnen het raamwerk van de moderne theorieën hebben we een modelfunctie nodig met meerdere aanpasbare parameters. Zelfs in dat geval kunnen de resultaten geen onderscheid maken tussen een zuivere β -relaxatie of de combinatie van α en β -relaxatie zoals voorgesteld door Götze. Speciaal voor dat doel hebben we een nieuwe analysemethode toegepast, bekend als de wavelet-analyse, welke fluctuaties in de gemeten intensiteit van het verstrooide laserlicht lokaal op de tijd-as analyseert. Wavelet-analyse stelt ons in staat om gedurende het gehele tijdstraject van gelatie de exponent van het algebraïsch vervallende deel van de dynamische structuurfactor nauwkeurig vast te leggen, en tegelijkertijd de kritieke divergentie van zowel de korte als lange tijdsafkap van het algebraïsche deel te volgen zonder gebruik te maken van enig model of fitfunctie. We zijn er als eerste in geslaagd om de relaties tussen de gerelateerde exponenten, zoals gepostuleerd door de moderne theorieën van de glasovergang, experimenteel hard vast te leggen. Wavelet-analyse bleek niet alleen een waardevolle techniek te zijn in dynamische lichtstrooi experimenten in het algemeen. In dit geval bleek wavelet-analyse een essentiële methode te zijn om de gewenste fysische parameters nauwkeurig te bepalen zonder gebruik te maken van vergelijkingen van modelfuncties met de gemeten data. De geldigheid van de beschrijving van de dynamische structuurfactor zoals gemeten vlak voor het gelpunt met de zogenaamde “stretched exponential decay” is door ons met overtuigende argumenten voor het eerst verworpen. Deze argumenten zijn verkregen met wavelet-analyse.

De combinatie van experimentele statische lichtstrooi metingen en Röntgen strooi metingen bestrijkt meer dan vier orden van grootte in de ruimtelijke schaal, van de afmetingen van een enkel kleischijfje tot meer dan honderd maal de gemiddelde afstand tussen de deeltjes. Metingen van de statische structuurfactor brachten voor het eerst de afwezigheid van pakketjes van kleideeltjes aan het licht. Alreeds vanaf het begin van het gehele gelatieproces wordt in de statische structuurfactor een algebraïsche relatie met de golfvector gemeten. Alleen de gerelateerde exponent blijkt in de tijd een continu neerwaarts gedrag te vertonen. We hebben waargenomen dat bij de langere lengteschalen de structuur van de sol-toestand dezelfde is als de structuur van de gel-toestand; de sol-toestand is dus niet vergelijkbaar met een simpele vloeistof maar moet worden gezien als een laagviskeuze voorloper van de onvermijdelijke gel. Tijdens het gelatieproces wordt er nimmer een karakteristieke lengteschaal in het colloïdale systeem waargenomen. Dientengevolge kan de gelatie van onze klei-water suspensies niet verklaard worden door een aggregatieproces, waarbij in de tijd clusters van deeltjes groeien door het aankleven van deeltjes.

We hebben onweerlegbaar aangetoond dat de gel een fraktaal netwerk van colloïdale deeltjes is waarbij de kleischijfjes willekeurig georiënteerd staan en niet, zoals door anderen gesuggereerd, een orientationele ordening vertonen. Deze waarneming staat in tegenstelling met een kortedraachts orientationele ordening zoals werd verwacht op basis van de quadrupolaire symmetrie van de elektrostatische interactie. Nadat er afschuifkrachten aan het werk zijn geweest op de suspensies tonen metingen van de vormfactor aan dat de kleideeltjes zich orientationeel ordenen parallel aan het stromingsveld. Echter, deze ordening is geen eeuwig leven beschoren en verdwijnt op tijdschalen welke vergelijkbaar zijn met de gelatietijd. De nematisch geordende toestand is dus niet de evenwichtstoestand. Op basis van onze waarnemingen hebben wij gesuggereerd dat, anders dan aggregatie, de locale reorientatie van de colloïdale kleideeltjes het mechanisme is achter het fenomeen van gelation in de tijd. Deze locale reorientatie bevrijdt het systeem van spanningsvelden en frustratie door middel van dichtheidsfluctuaties maar laat tegelijkertijd de viscositeit divergeren. Het continue herrangschikken van het netwerk van kleideeltjes kan worden gezien als een gezamenlijk en zelfvertragend mechanisme dat er zorg voor draagt dat het systeem invriest in de glastoestand nog voordat de geordende “vloeibaar-kristallijne” toestand kan worden bereikt.

De sol-gel overgang zoals waargenomen in het tijdsdomein vertoont alle karakteristieke weerspiegelingen van en sterke gelijkenissen met de structurele glasovergang. In het geval van laponite wordt het externe veld gevormd door afschuifkrachten,

in tegenstelling tot systemen waar de temperatuur, druk of dichtheid het externe veld vormt. De resultaten verkregen uit fysische experimenten duiden op een verouderingsproces zoals wordt waargenomen aan de zogenaamde spinglazen en aan onderkoelde vloeistoffen. Bij een verouderingsproces neemt men de ontwikkeling waar van een systeem dat plotseling buiten evenwicht is geplaatst en zich vanaf dat moment bevindt in een glasachtige toestand. Vanuit de theoretische wereld is er een vernieuwde belangstelling voor dit verouderingsproces en de relatie met de glasovergang. Het door ons bestudeerde systeem van colloïdale kleiplaatje-in-water belooft een goede kandidaat te zijn om deze relatie, en de glas overgang in het algemeen, experimenteel te bestuderen.