

# Summary

In this thesis, we investigate the interaction of hydrodynamic modes of a molecular fluid with charged colloidal particles dispersed in it. To this end, we employ light- and x-ray scattering techniques to measure the static and dynamic structure factors of dense colloidal silica suspensions.

Dynamic light scattering experiments on charged colloidal suspensions at high densities have been hampered by the problem of multiple scattering in the past. Dynamic light scattering, or photon correlation spectroscopy, measures the temporal decay of the intensity correlation function of light that is scattered by the sample. From the decay rate of the intensity correlation function, the wave-vector dependent diffusion coefficient of the colloids can be obtained. Multiple light scattering occurs if the mean distance between two scattering events, the scattering mean free path, is substantially smaller than the sample size. In the case of multiple scattering, no wave-vector dependent information can be extracted from dynamic light scattering anymore. In chapter 2, we describe two new experimental techniques with which to overcome this limitation of traditional photon correlation spectroscopy: dynamic x-ray scattering (DXS) and cross-correlated dynamic light scattering with a single laser beam (CCDLS). Since the feasibility of these techniques has been demonstrated only on dilute systems or systems with slow dynamics, it is essential to assess their potential in the case of dense interacting suspensions. In chapter 3, we first compare dynamic x-ray scattering with the well-established technique of dynamic light scattering for an optically index matched sample, where multiple light scattering is absent. We show in this way that DXS yields accurate and reliable results on systems comparable to those conventionally studied with visible light. Then, having established the reliability of DXS, we use this multiple-scattering free technique as a reference to examine the performance of CCDLS. We demonstrate that CCDLS

is capable of efficiently suppressing the detection of multiply scattered light in the case of concentrated dispersions. However, there are practical limits to CCDLS, as becomes clear from a comparison with DXS for strongly multiply scattering samples.

In chapter 4, we apply a new combination of multiple-scattering free techniques, dynamic x-ray scattering, cross-correlated dynamic light scattering, and small-angle x-ray scattering, to dense suspensions of charged colloidal silica spheres. In this way, the wave-vector dependent diffusion coefficient as well as the static structure factor of the suspensions are determined purely experimentally, without taking recourse to any theoretical model beforehand. From the diffusion coefficient and the structure factor the ensemble averaged (effective) hydrodynamic interaction between the colloids, or hydrodynamic function, is obtained. We increase the range and strength of the direct electrostatic repulsion between the silica particles for a series of samples by deionizing the suspensions. The results on the hydrodynamic interaction are compared to the so-called fluctuation expansion theory, that successfully describes the behavior of hard spheres. For non-deionized systems, where the strength and range of the direct interaction is relatively small, we find reasonable agreement with the hard-sphere theory. As the range and strength of the direct interaction increases, a flattening of the wave-vector dependence of the hydrodynamic function with respect to the fluctuation expansion theory is observed. We model this flattening by an effective hydrodynamic interaction that is partially screened, in analogy to porous media and suspensions with (on average) fixed particles. The dominant term in the screened hydrodynamic interaction falls off with the inverse of the interparticle distance cubed; by contrast, it decays with the inverse of the interparticle distance in a hard-sphere system. We conclude that the apparent hydrodynamic screening is due to the strong direct interaction that prevents the particles from moving freely in response to the hydrodynamic field.

In chapter 5, we investigate another hydrodynamic mode of colloidal silica suspensions, namely high-frequency longitudinal sound waves in the suspending fluid. The attenuation and phase velocity of these sound waves is measured by means of Brillouin spectroscopy. The sound wavelength is comparable to the radius of the silica spheres, such that strong scattering occurs. The volume fraction of colloids is varied. The sound velocity at large scattering vectors is found to fall below that of the pure fluid, whereas it is larger than the velocity of the pure solvent at small wave vectors. The difference to the velocity of the pure solvent remains however small at all volume frac-

tions up to the random close packing limit. From the measurements of the sound velocity we conclude that the sound wave propagates predominantly in the fluid space in between the solid spheres, analogous to the slow sound mode in a porous medium. This behavior is attributed to the large acoustic contrast between the colloids and the suspending fluid. The sound attenuation increases linearly with volume fraction at relatively low concentrations of colloids, where the system is in a colloidal liquid state, but non-linearly at large volume fractions, where a colloidal solid is present. The attenuation is much larger in the linear regime than in comparable systems of glass spheres in water. We attribute this enhancement of the attenuation to viscous effects, since the viscous penetration depth is comparable to the sphere radius. Consequently, the non-linear dependence of the sound attenuation on volume fraction at high concentrations, where the viscous penetration depth becomes comparable to the separation between the sphere surfaces, is interpreted in terms of a viscous coupling of neighboring scatterers.

# Samenvatting

Het onderwerp van dit proefschrift is de dynamica van ladings gestabiliseerde colloïdale suspensies. Een colloïdale suspensie bestaat uit een moleculaire vloeistof, zoals bijvoorbeeld water, waarin grotere deeltjes zijn opgelost. De grotere deeltjes, ofwel colloïden, zijn ongeveer 1000 keer groter dan de moleculen van de vloeistof. Voorbeelden van colloïdale suspensies zijn verf, bloed, en mayonaise. In dit proefschrift bestuderen wij echter suspensies van kleine glazen bolletjes, met een straal van slechts 55 nm (1 nm is een-miljardste meter). Glas bestaat uit silicon dioxide, ofwel silica. Als silica colloïden in een polaire vloeistof worden opgelost, ontstaat er een elektrische lading op hun oppervlak. Dit komt omdat moleculen aan het oppervlak splitsen in een positief en een negatief geladen deel (ofwel “ion”), waarvan een deel in de vloeistof oplost. Het gevolg van deze processen is dat de silica colloïden elkaar afstoten. De sterkte een reikwijdte van deze afstotende kracht hangt af van de concentratie van ionen in de vloeistof, omdat deze ionen de lading van de colloïden “afschermen”. Afgezien van de al eerder genoemde ionen die afkomstig zijn van het oppervlak van de colloïdale deeltjes, dragen ook zout ionen tot de afscherming bij. Zout is bijna altijd aanwezig in een moleculaire vloeistof, tenzij de vloeistof special wordt behandeld om zout te verwijderen.

Bij kamertemperatuur staan de colloïden niet stil op een vaste positie, maar bewegen als gevolg van permanente botsingen met de vloeistof-moleculen. Bij lage dichtheiden kan zo’n colloïdale suspensie zelf weer als vloeistof worden beschreven, dus hij “vloeit”; dat betekent dat een bepaald colloïdaal deeltje door het hele systeem kan bewegen. Bij hoge dichtheiden ontstaat er echter een colloïdale vaste stof; in dit geval blijven de colloïden gemiddeld op een vaste positie, maar ze bewegen wel vanwege de warmtebeweging rond hun plaats. Door de beweging van de colloïden in de vloeistof ontstaat er een zogenaamde hydrodynamische wisselwerking tussen de colloïdale

deeltjes: een bewegend deeltje sleept als het ware vloeistof mee, waardoor een snelheidsveld in de omgeving van dit deeltje ontstaat. De beweging van de andere colloïden wordt beïnvloed door het snelheidsveld.

De structuur en dynamica van colloïdale suspensies kan worden bestudeerd met behulp van lichtverstrooiing. Colloïdale deeltjes verstrooien licht, net als bijvoorbeeld water druppeltjes in lucht (wolken) of vet druppeltjes in water (melk), omdat hun brekingsindex in het algemeen verschilt van die van de moleculaire vloeistof eromheen. De brekingsindex van een materiaal is de verhouding van de lichtsnelheid in vacuüm en de lichtsnelheid in het materiaal. Lichtgolven die op verschillende plaatsen in een colloïdale suspensie zijn verstrooid interfereren. Interferentie is een karakteristieke eigenschap van golven: golven kunnen elkaar versterken (constructieve interferentie) of juist uitdoven (destructieve interferentie). Als gevolg van de interferentie vertoont de intensiteit van het van een colloïdale suspensie verstrooide licht een bepaald patroon, tenminste als men een laser of een andere coherente lichtbron gebruikt. Dit interferentiepatroon wordt een specklepatroon genoemd. Een bepaald specklepatroon is karakteristiek voor een bepaalde configuratie van de colloïden. Als de configuratie in verband met de beweging van de colloïden verandert, verandert ook het specklepatroon. Door aan het specklepatroon tijdsopgeloste metingen te verrichten kan men dus informatie verkrijgen over de snelheid waarmee de colloïden bewegen. De hoofdstukken 3 en 4 van dit proefschrift gaan over dit soort tijdsopgeloste metingen aan suspensies van silica bolletjes. Bij deze metingen wordt gekeken hoe de intensiteit op een bepaalde plaats in het specklepatroon op een bepaalde tijdstip gecorreleerd is met de intensiteit op dezelfde plaats, maar op een andere tijdstip. Dit soort metingen noemt men “photonen correlatie spectroscopie”, of “dynamische lichtverstrooiing” (DLS).

Een probleem bij de DLS methode is dat zij alleen (voor ons) nuttige informatie oplevert wanneer het licht enkelvoudig wordt verstrooid binnen de colloïdale suspensie. In dat geval is het mogelijk, in combinatie met statische (tijdsafhankelijke) lichtverstrooiings metingen, de hydrodynamische wisselwerking tussen de colloïden te bepalen. De hydrodynamische wisselwerking vertraagd of versneld namelijk de beweging (“diffusie”) van de colloïden, en dat zie je terug in de intensiteitscorrelatie. Het doel van dit proefschrift is dit soort dynamische processen te onderzoeken voor ladings gestabiliseerde suspensies bij relatief hoge concentraties. Bij meervoudige verstrooiing wordt de relatie tussen de intensiteitscorrelatie en de dynamica van de colloïden echter verstoord, en DLS is dan geen geschikte methode meer.

Meervoudige verstrooiing betekent dat een bepaalde lichtgolf aan meer dan een deeltje binnen de suspensie wordt verstrooid. In hoofdstuk 3 worden twee nieuwe methodes onderzocht waarmee meervoudige verstrooiing kan worden onderdrukt: dynamische röntgen verstrooiing (DXS) en kruis-gecorrleerde dynamische lichtverstrooiing (CCDLS). DXS werkt op dezelfde manier als DLS, alleen met röntgen licht in plaats van zichtbaar licht. Röntgenstraling wordt veel minder verstrooid dan zichtbaar licht, waardoor meervoudige verstrooiing veel minder waarschijnlijk is. Bij CCDLS wordt de intensiteit op verschillende tijdstippen niet gecorrleerd met de intensiteit op dezelfde plaats, maar met de intensiteit op een andere (dichtbij) plaats. Men kan theoretisch laten zien dat enkelvoudig verstrooid licht veel meer bijdraagt aan zo'n kruiscorrelaat dan meervoudig verstrooid licht. In hoofdstuk 3 gebruiken wij DXS, waarvan bekend is dat meervoudige verstrooiing geen rol speelt, om te laten zien dat CCDLS in der daad werkt. Als de meervoudige verstrooiing te belangrijk wordt ten opzichte van de enkelvoudige verstrooiing gaat CCDLS echer mis een het is dan noodzaakelijk om alleen DXS te gebruiken.

In hoofdstuk 4 gebruiken wij een combinatie van CCDLS, DXS en statische röntgen metingen, om de hydrodynamische wisselwerking tussen silica colloiden te bepalen. De sterkte en reikwijdte van de directe, elektrostatische afstoting tussen de colloiden wordt gevarieerd door de zout concentratie in de vloeistof te veranderen. Op die manier is het mogelijk om de koppeling van de directe en hydrodynamische wisselwerking te bestuderen. De metingen worden vergeleken met een bekende theorie die het gedrag van ongeladen colloiden goed beschrijft. De meetresultaten komen goed met deze theorie overeen voor systemen met een relatief hoge zout concentratie, waar de directe wisselwerking meer op ongeladen bollen lijkt. Bij lage zout concentratie wijken de meetresultaten echter sterk af van de theorie. De afwijkingen wijzen op een verminderde invloed van hydrodynamische wisselwerkingen op groote afstanden, ofwel een effectieve afscherming van de hydrodynamische wisselwerking. Dit gedrag kan worden geïnterpreteerd door een sterke invloed van de directe wisselwerking, welke voorkomt dat de colloiden zich vrij kunnen bewegen in het hydrodynamische snelheidsveld. Een soortgelijk effect is bekend van poreuse materialen.

In hoofdstuk 5 bestuderen wij een ander aspect van de vloeistof dynamica in colloïdale suspensies, namelijk de voortplanting van geluidsgolven. Door de warmtebeweging van de moleculen is de dichtheid van een vloeistof op een bepaald tijdstip in het algemeen niet helemaal plaatsonafhankelijk, maar

er zijn bereiken met een iets hogere en met een iets lagere dichtheid dan gemiddeld. De evenwichtssituatie is echter een homogene dichtheid. Het systeem streeft de evenwichtsituatie toe, wat betekent dat het probeert de dichtheidsverschillen te verminderen, en dat gebeurt vaak via geluidsgolven. Een geluidsgolf is een opeenvolging van gebieden met lage en hoge dichtheid die door de vloeistof beweegt. Het is mogelijk om deze beweging met lichtverstrooiing te bestuderen, omdat de brekingsindex van een vloeistof van de dichtheid afhangt. Een geluidsgolf verstrooit dus licht, maar de verstrooiing is in dit geval veel zwakker dan de verstrooiing aan de colloïdale deeltjes. Ook is het zo dat de kleur, ofwel frequentie, van het van de geluidsgolven verstrooide licht verschilt van de oorspronkelijke kleur. Dit effect is bekend als “Doppler-effect” en komt door de speciale manier waarop de geluidsgolven bewegen. Door naar de frequentie-componenten van het verstrooide licht te kijken kan men informatie verkrijgen over de geluidssnelheid in de vloeistof en de geluidsdemping. Deze methode heet “Brillouin spectroscopie”. In hoofdstuk 5 wordt Brillouin spectroscopie toegepast op colloïdale silica suspensies. Als de golflengte van de geluidsgolven vergelijkbaar is met de straal van de colloïdale deeltjes, wordt de geluidssnelheid lager dan in de pure vloeistof. Dit komt omdat de geluidsgolf als het ware om de colloïdale deeltjes omheen moet bewegen. De oorzaak van dit effect is het feit dat de dichtheid van de colloïden en hun geluidssnelheid veel groter zijn dan in de vloeistof eromheen, wat leidt tot een concentratie van de geluidsenergie in de vloeistof. Dit verschijnsel is vergelijkbaar met de reflectie van een geluidsgolf aan bijvoorbeeld een wand. De oppervlakken van de colloïden vormen als het ware een heel gecompliceerde wand voor de geluidsgolven. De geluidsdemping neemt sterk toe als de concentratie van colloïden toeneemt, omdat de voortplanting van de geluidsgolven steeds meer wordt verstoord. De geluidsgolven verstrooien aan de colloïden, net als licht, omdat niet alleen de optische eigenschappen van de colloïden verschillen van die van de vloeistof, maar ook de akoestische eigenschappen, zoals al eerder genoemd. Een analyse van de concentratieafhankelijkheid van de geluidsdemping laat zien dat waarschijnlijk de viscositeit van de vloeistof een heel belangrijke rol speelt.