

PPSM - Soutenance de thèse

13 juin 2019 - 14h00

Auditorium D. Chemla (bâtiment de l'institut d'Alembert)

Zhengyu ZHANG

Directeurs de thèse : Robert Pansu, Anne Spasojevic

«Nucléation induite par laser dans un mélangeur microfluidique coaxial»



La cristallisation est une des opérations élémentaires du génie chimique. Les matières produites sont extraites par cristallisation et purifiées par recristallisation. Mais la nucléation du cristal reste un mystère et la théorie classique de la nucléation est battue en brèche par de nombreuses données expérimentales. Nous avons construit un dispositif microfluidique de précipitation par mélange de solvants pour produire de manière continue et observer la formation d'un grand nombre de cristaux. La molécule étudiée est le DBDCS dont les cristaux sont fluorescents mais pas la molécule. Le germe sera ainsi le premier objet lumineux du mélange.

Nous avons calculé la thermodynamique du mélange ternaire DBDCS/1,4-dioxane(diox)/eau à partir de ce qui est connu pour le mélange diox/eau et de la courbe de solubilité du DBDCS dans diox/eau, dans le cadre d'un modèle de solution régulière. Il permet de calculer les conditions de la décomposition spinodale ($[DBDCS] = 59$ fois la saturation) du mélange ternaire en une phase liquide hypothétique de DBDCS pratiquement pur dans un mélange diox/eau.

Nous observons cette phase dans une expérience de précipitation après 6ms de mélange. La mesure du volume de cette phase liquide confirme qu'elle est pratiquement pure. L'apparition de cette phase liquide nécessite une forte sursaturation. Celle-ci fait suite à la diffusion de l'eau qui repousse et concentre le DBDCS au centre du dispositif. L'étude du temps mis à atteindre la concentration critique en fonction de la concentration initiale en DBDCS dans le flux central permet d'obtenir une valeur de 50 à 70 fois la saturation pour la concentration critique d'apparition de la phase liquide DBDCS. Le produit de cette décomposition spinodale est un nuage de gouttelettes sub-micrométriques. Mais le gradient

PPSM

ENS Paris-Saclay – 61 avenue du Président Wilson
94235 Cachan Cedex – France

Tél : +33 1 47 40 53 38 – Fax : +33 1 47 40 24 54

e-mail : secretariat@ppsm.ens-cachan.fr

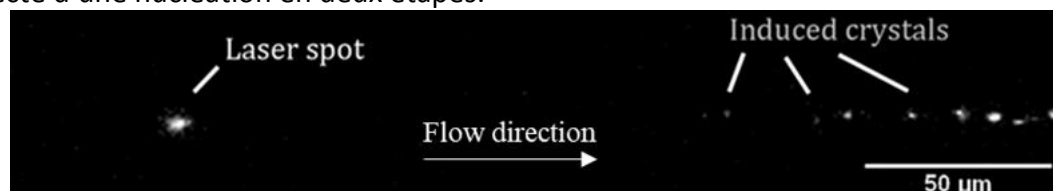
site web : <http://www.ppsm.ens-cachan.fr>

de potentiel chimique peut, dans certaines conditions, regrouper ces nano-gouttes en un chapelet de gouttes micrométriques de même taille.

Lorsque l'anti-solvant n'est pas de l'eau pure, mais un mélange diox/eau, la barrière de potentiel ne l'emporte pas sur l'entropie de la diffusion, ce que montre la répartition de la fluorescence résiduelle des molécules (rendement $< 10^{-4}$). Sur des temps de l'ordre de 5s, on observe la formation et la croissance de cristaux dans un mélange localement homogène. La simulation numérique indique que dans ces conditions la sursaturation relative ne dépasse pas 3,5. L'imagerie rapide et la fluorescence permettent d'observer les cristaux un par un. Trois polymorphes différents sont identifiables par leur durée de vie : les phases vertes et bleues déjà observées et une phase de courte durée de vie. Ces cristaux présentent une vitesse de croissance moyenne proportionnelle à la concentration locale.

En focalisant un laser sur les nuages de nano-gouttes, on observe un effet de pince optique capable de rassembler ces gouttes. En focalisant ce laser dans la zone de supersaturation maximale dans des conditions de nucléation spontanée, on observe une multiplication du nombre de cristaux formés d'un facteur cinq. Nous sommes en présence d'une nucléation induite par laser. Ces cristaux présentent la même vitesse de croissance, la même distribution en nombre des polymorphes, que les cristaux obtenus spontanément. Cette nucléation induite par laser est donc très douce et induit un changement minimal du mécanisme de la nucléation. Un effet de pince optique qui concentre localement les précurseurs du germe et augment transitoirement la sursaturation pourrait avoir cet effet.

Cette nucléation induite par laser permet de localiser la nucléation. Au point focal du laser NPLIN, nous observons l'accumulation d'une phase de durée de vie de fluorescence courte, donc peut être désordonnée. Elle disparaît après le passage dans le laser pendant qu'une phase de grande durée de vie (la phase verte) croit lentement. Ce serait une observation directe d'une nucléation en deux étapes.

**PPSM**

ENS Paris-Saclay – 61 avenue du Président Wilson
94235 Cachan Cedex – France

Tél : +33 1 47 40 53 38 – Fax : +33 1 47 40 24 54

e-mail : secretariat@ppsm.ens-cachan.fr

site web : <http://www.ppsm.ens-cachan.fr>