

UN SPECTROMETRE DE MASSE POUR LA MESURE DE NANOPARTICULES AEROPORTEES : VERS UNE ARCHITECTURE MINIATURE

A. Reynaud^{*1,2}, T. Fortin³, V. Çumaku^{1,3}, S. Hentz^{1,2} et C. Masselon^{3,4}

¹Université Grenoble Alpes, 38000 Grenoble, France

²CEA, LETI, MINATEC Campus, 38054 Grenoble, France

³CEA, IRIG, Health Department, 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

⁴Inserm, UMR_S 1292, 38054 Grenoble, France

*Courriel de l'orateur : adrien.reynaud@cea.fr

TITLE

Mass spectrometer for airborne nanoparticles: toward a miniaturized architecture

RESUME

Grâce à une technologie innovante, l'architecture NEMS-MS (*NanoElectroMechanical System-Mass Spectrometry*) est capable de mesurer la masse de nanoparticules d'origines naturelles ou artificielles dans une gamme (MDa-GDa) difficilement accessible en spectrométrie de masse conventionnelle. Sa miniaturisation lui permettrait de s'exporter hors du laboratoire mais nécessite d'adapter la lentille aérodynamique utilisée pour focaliser les particules sur le capteur NEMS. Ce travail présente donc la caractérisation numérique de la lentille du système – validée expérimentalement – et propose une méthode d'optimisation tenant compte des paramètres système (pression, débit) pour sa miniaturisation.

ABSTRACT

Thanks to an innovative technology, the NEMS-MS (*NanoElectroMechanical System-Mass Spectrometry*) is capable of measuring the mass of natural or artificial nanoparticles in a challenging range for conventional mass spectrometry (MDa-GDa). Its miniaturization would allow performing measurements outside of the laboratory but requires adapting the aerodynamic lens used to focus particles on the NEMS sensor. Thus, this work presents the numerical study of the lens and proposes an optimization method for its miniaturization, considering the system parameters (pressure, flowrate).

MOTS-CLES : NEMS, nanoparticules, capteur, lentille aérodynamique/ **KEYWORDS:** NEMS, nanoparticles, sensor, aerodynamic lens

1. INTRODUCTION

La masse est une propriété fondamentale de la matière qu'il peut être ardu de mesurer, en particulier pour les molécules et les nanoparticules. Dans ce but, la spectrométrie de masse conventionnelle, qui repose sur l'utilisation d'un champ électromagnétique pour manipuler des ions, est un outil inestimable. L'analyse du rapport masse sur charge m/z permet d'identifier les analytes avec fiabilité. Néanmoins, les particules les plus massives doivent porter un grand nombre de charges électriques pour être détectées, ce qui complexifie l'analyse des spectres.

Pour relever ce défi, différentes solutions ont émergé et parmi elle, la NEMS-MS (*NanoElectroMechanical-System Mass Spectrometry*) propose une architecture permettant de s'affranchir de la contrainte de la charge électrique en analysant des particules neutres, et ce grâce à deux de ses organes. Le premier est le capteur, constitué d'un réseau de nano-poutres résonnantes qui ne nécessitent pas de charger les particules pour en mesurer la masse (Sage et al., 2015). Le second est l'utilisation d'une lentille aérodynamique permettant de déposer les analytes sur le capteur en utilisant uniquement un flux de gaz porteur et l'inertie des particules. L'opération conjointes de ces deux organes a été démontrée avec succès en 2018 en mesurant les capsides du bactériophage dans un gaz vecteur avec un écart de 2.5% par rapport à la masse calculée sur la base de leur composition en protéines et acides nucléiques (Dominguez-Medina et al., 2018). Ces mesures ont été faites sur un premier prototype de spectromètre de masse à nano-résonateurs dont l'encombrement ne permet pas d'envisager des mesures hors du laboratoire. Sa miniaturisation serait cependant souhaitable pour permettre l'échantillonnage de nanoparticules *in situ*.

La miniaturisation du système NEMS-MS nécessite de réduire la taille de l'ensemble de ses constituants, ce qui inclue le système de pompage. Cet aspect représente une contrainte forte puisque les pressions de travail s'en trouvent directement affectées, dégradant les performances de la lentille aérodynamique actuellement en service. Comme dans les travaux d'autres auteurs (Kiesler et al., 2019; Lee et al., 2008; Worbs et al., 2021), le dimensionnement d'une lentille adaptée à ces nouvelles conditions occupe une place primordiale dans la conception d'un nouveau système. Par conséquent, le développement des outils nécessaires à l'optimisation d'une nouvelle lentille est une étape clef pour miniaturiser le système avec succès. Après avoir donné une vue

d'ensemble de l'architecture de l'instrument, nous présenterons la caractérisation numérique et expérimentale de la lentille aérodynamique. Enfin, une stratégie pour dimensionner efficacement l'ensemble du système sera proposée.

2. ARCHITECTURE DU SYSTEME

Afin de réduire le bruit sur la mesure de leur fréquence de résonance, les nano-poutres doivent être actionnées sous vide de $10^{-4} - 10^{-5}$ Torr, ce qui implique de leur transférer des nanoparticules intactes, initialement sous forme de solution colloïdale, depuis la pression ambiante (cf. Figure 1 (a)). Pour cela, l'échantillon est nébulisé grâce à un nanoESI (*ElectroSpray Ionization*) et l'aérosol produit pénètre dans le système par un capillaire de $254 \mu\text{m}$ de diamètre qui est chauffé à environ 200°C pour évaporer la fraction volatile rémanente à la surface des particules. L'échantillon entre alors dans le premier étage de l'analyseur, qui est maintenu à une pression de ~ 150 Torr et sous hélium. Puis, les particules sont focalisées par la lentille aérodynamique pour former un étroit faisceau. Le premier étage du pompage différentiel est situé à la sortie de la lentille et est maintenu à $\sim 10^{-2}$ Torr par une pompe turbomoléculaire. Enfin, les particules pénètrent dans la chambre qui accueille le réseau de 20 nano-poutres (cf. Figure 1 (d)), maintenue à $\sim 10^{-5}$ Torr par une seconde pompe turbomoléculaire.

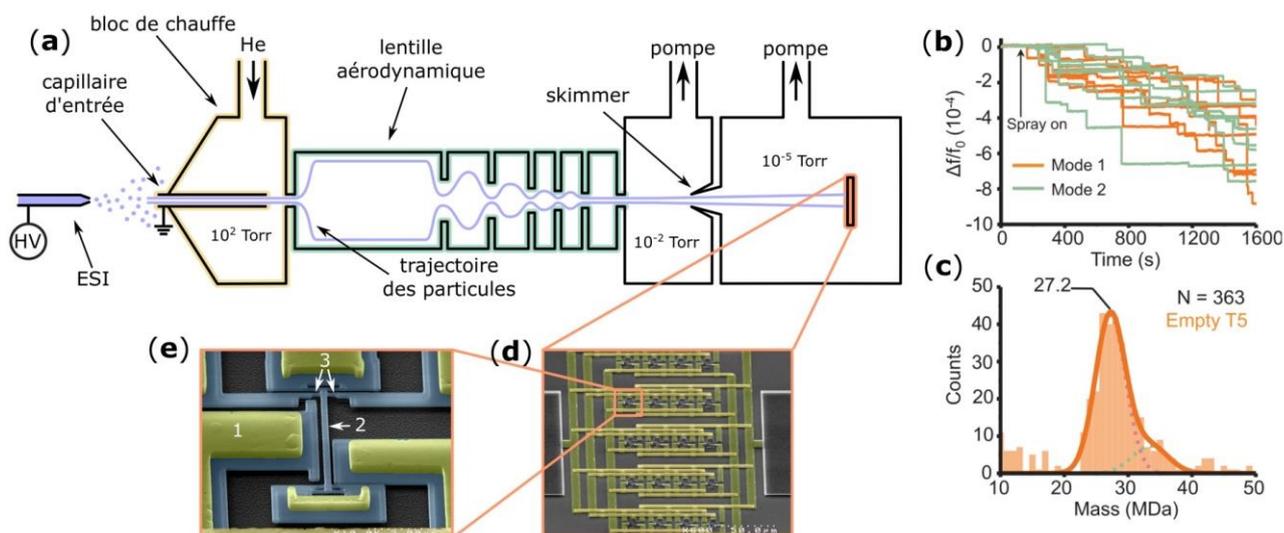


Figure 1. Architecture du système de spectrométrie de masse NEMS-MS. (a) Schéma des différents étages. (b) Décalage en fréquence relative en fonction du temps pour plusieurs poutres (c) Spectre de masse de capsid de bactériophage sans génome, d'après (Dominguez-Medina et al., 2018) (d) Micrographie MEB du réseau de 20 NEMS. (e) Micrographie MEB d'une unique poutre résonnante avec : 1 : l'électrode d'actionnement ; 2 : une nano-poutre ($10 \times 0.3 \times 0.160 \mu\text{m}$) ; 3 : nanojauge piézorésistives.

Les nano-poutres sont maintenues à leur fréquence de résonance par une boucle fermée alimentée par un actionnement électrostatique et une mesure de la fréquence par des jauges piézorésistives (cf. Figure 1 (b)). Lorsqu'une particule de masse Δm se dépose à leur surface, la masse de l'oscillateur augmente, provoquant une diminution brusque de leur fréquence de résonance Δf . Or, Δf dépend de Δm mais également de la position x du dépôt sur la poutre. Pour déterminer ces deux inconnues et reconstruire un spectre de masse (cf. Figure 1 (c)), les poutres doivent être actionnées avec leur deux premiers modes de vibration.

3. CARACTERISATION DE LA LENTILLE AERODYNAMIQUE

La conception d'une lentille aérodynamique vise en premier lieu à minimiser l'angle du faisceau de particules pour un diamètre de particule donné. Pour optimiser la lentille, (Wang et al., 2005) proposent des lignes directrices sur lesquelles une partie de ce travail est basé et qui a donné lieu à la géométrie actuellement en service. Afin d'étudier les performances de la lentille, une étude expérimentale a été réalisée par (Dominguez-Medina et al., 2018), qui a estimé l'angle solide à $\Omega = 7.8 \times 10^{-5} \text{sr}$ – correspondant à un dépôt gaussien d'écart type $\sigma = 0.2 \text{ mm}$.

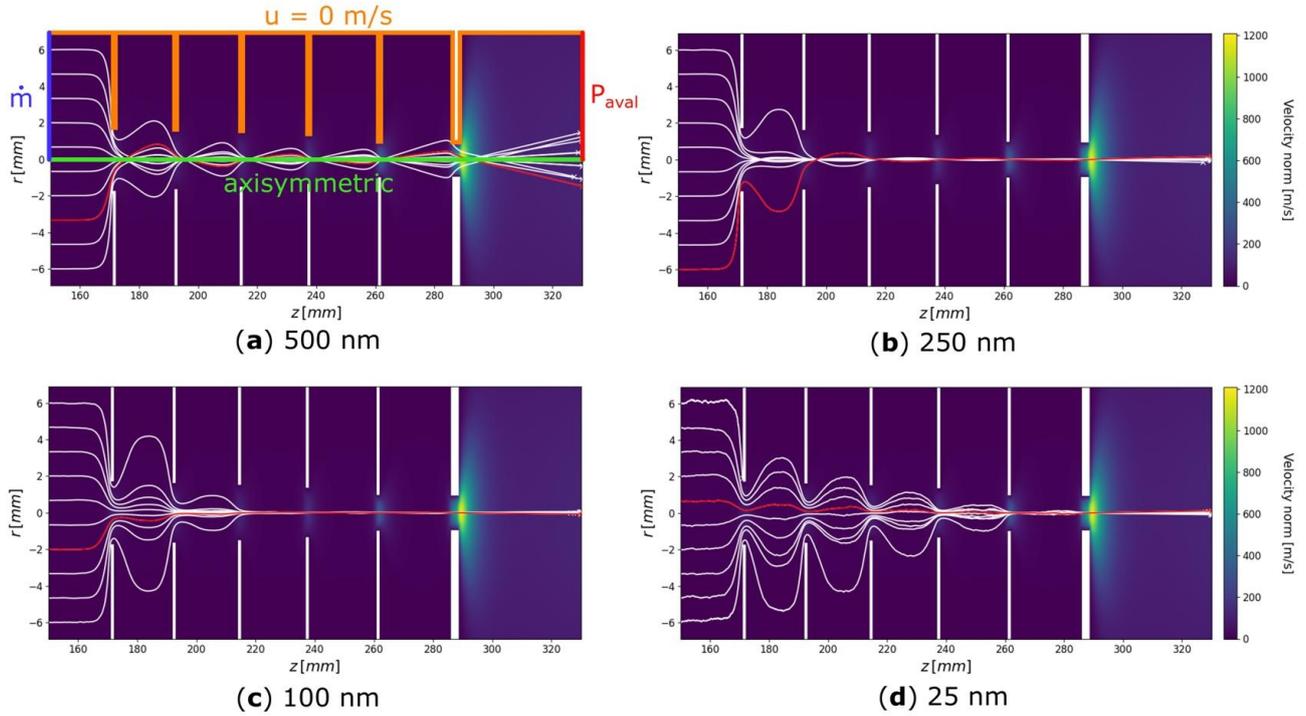


Figure 2. Calculs de trajectoires pour différentes tailles de particules de densité 1060 kg/m^3 . La trajectoire rouge représente celle dont la position à la sortie du domaine est la plus éloignée de l'axe de la lentille.

Le débit d'hélium traversant la lentille a été estimé à $\dot{m} \approx 3.8 \times 10^{-7} \text{ kg/s}$ et à $\dot{m} \approx 1.7 \times 10^{-7} \text{ kg/s}$ lorsque le capillaire d'entrée est maintenu à 20°C et à 200°C , respectivement. Ces calculs sont réalisés grâce à une modélisation macroscopique du système de vide, basée sur la vitesse des pompes turbomoléculaires, les conductances entre les différents étages et les pressions mesurées expérimentalement. Le débit massique est ensuite utilisé comme condition à l'entrée du domaine de calcul pour résoudre les équations de Navier-Stokes compressibles, laminares, visqueuses, stationnaires et axisymétriques grâce au solveur de COMSOL Multiphysics. Les conditions aux limites sont représentées sur la Figure 2 (a). Les champs de vitesse, pression et densité sont ensuite été injectés dans un solveur lagrangien codé en Python, résolvant l'équation du mouvement et tenant compte de la force de traînée et la diffusion brownienne.

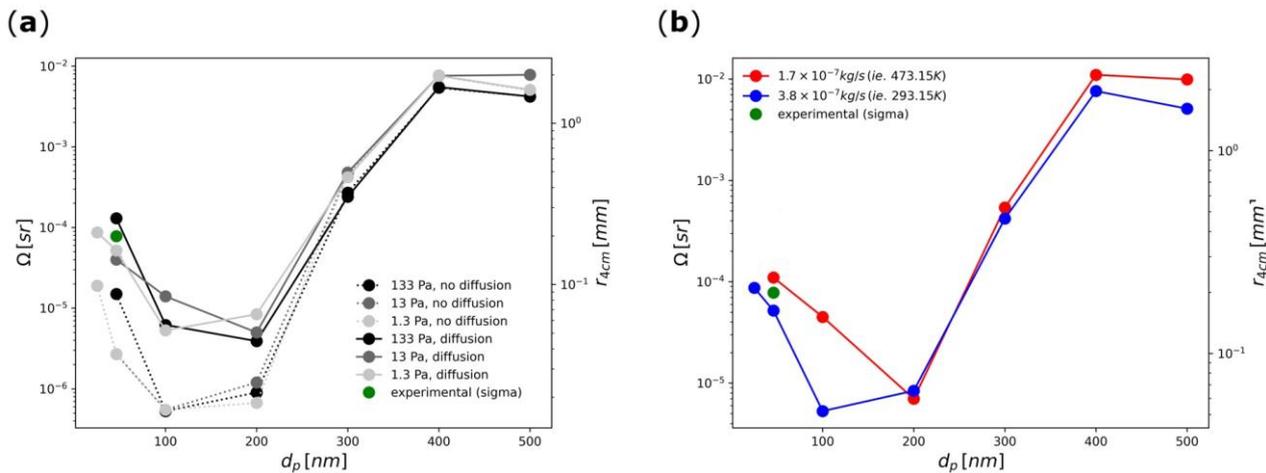


Figure 3. Etude de sensibilité de la performance de la lentille en fonction (a) de la pression et de la diffusion brownienne et (b) du débit massique pour $P_{aval} = 1.3 \text{ Pa}$ d'après les simulations numériques. L'angle solide Ω est converti en rayon de faisceau à une distance de 4 cm de la sortie de la lentille, qui est représenté sur l'axe des ordonnées secondaire.

Pour évaluer les performances de la lentille, l'angle solide correspondant à la trajectoire la plus éloignée de l'axe (cf. Figure 2) a été calculé pour différents diamètres de particule d_p et pour différentes pressions P_{aval} , qui n'affecte que peu la focalisation dans la gamme étudiée (cf. Figure 3 (a)). La lentille jouit d'une focalisation optimale pour les particules de densité proche de 1 (e.g. particules modèles de latex ou de polystyrène), de diamètre compris entre $100 - 200 \text{ nm}$ mais se dégrade rapidement en-deçà de cette taille. La diminution du

débit massique, en revanche, entraîne la détérioration de la focalisation des particules plus petites que 200 nm (cf. Figure 3 (b)), ce qui s'explique par leur plus faible inertie et leur capacité accrue à suivre les lignes de courant, c'est-à-dire que leur nombre de Stokes diminue et s'éloigne de la condition sur le nombre de Stokes $St \approx 1$, pour laquelle la lentille a été dimensionnée.

4. VERS UN SPECTROMETRE MINIATURE

La prédiction du modèle pour l'angle solide de particules de 46 nm est proche des mesures expérimentales réalisées avec des particules de polystyrène de même densité. Cette étape constitue par conséquent la validation du modèle numérique, qui est actuellement utilisé afin de développer une nouvelle lentille pour un système miniaturisé. Or, dans la présente étude la capacité de pompage et la géométrie de la lentille sont fixés par les contraintes du premier prototype NEMS-MS. La miniaturisation de la lentille implique une optimisation de plusieurs paramètres couplés, incluant notamment la capacité de pompage, le débit massique et la géométrie de la lentille. La stratégie itérative représentée sur la Figure 4 formalise les interactions entre les pressions à l'échelle du système (macroscopique), la fluidique à l'intérieur de la lentille, le calcul de trajectoire et des paramètres de focalisation (microscopique).

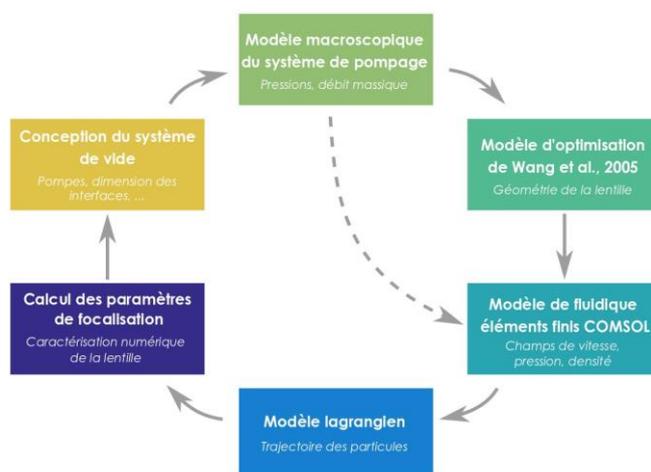


Figure 4. Diagramme pour l'optimisation de la lentille aérodynamique couplé avec la conception globale du système miniNEMS-MS.

REMERCIEMENTS

M. Bastien Pellegrin et M. Sébastien Artous sont vivement remerciés pour les discussions scientifiques portant sur cette étude. Le PTC-ID du CEA est également remercié pour le support apporté à ce projet.

REFERENCES

- Dominguez-Medina, S., Fostner, S., Defoort, M., Sansa, M., Stark, A.-K., Halim, M. A., Vernhes, E., Gely, M., Jourdan, G., Alava, T., Boulanger, P., Masselon, C., & Hentz, S. (2018). Neutral Mass Spectrometry of Virus Capsids above 100 Megadaltons with Nanomechanical Resonators. *Science*, 362(6417), 918–922. <https://doi.org/10.1126/science.aat6457>
- Kiesler, D., Bastuck, T., Kennedy, M. K., & Kruis, F. E. (2019). Development of a high flow rate aerodynamic lens system for inclusion of nanoparticles into growing PVD films to form nanocomposite thin films. *Aerosol Science and Technology*, 53(6), 630–646. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1587149>
- Lee, K.-S., Cho, S.-W., & Lee, D. (2008). Development and experimental evaluation of aerodynamic lens as an aerosol inlet of single particle mass spectrometry. *Journal of Aerosol Science*, 39(4), 287–304. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.10.011>
- Sage, E., Brenac, A., Alava, T., Morel, R., Dupré, C., Hanay, M. S., Roukes, M. L., Duraffourg, L., Masselon, C., & Hentz, S. (2015). Neutral Particle Mass Spectrometry with Nanomechanical Systems. *Nature Communications*, 6(1), 6482. <https://doi.org/10.1038/ncomms7482>
- Wang, X., Kruis, F. E., & McMurry, P. H. (2005). Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles. *Aerosol Science and Technology*, 39(7), 611–623. <https://doi.org/10.1080/02786820500181901>
- Worbs, L., Roth, N., Lübke, J., Estillore, A. D., Xavier, P. L., Samanta, A. K., & Küpper, J. (2021). Optimizing the geometry of aerodynamic lens injectors for single-particle coherent diffractive imaging of gold nanoparticles. *ArXiv:2105.15084 [Physics]*. <http://arxiv.org/abs/2105.15084>