

De nouveaux outils pour la métrologie : de la physique des quanta aux nanotechnologies

**MEASUREMENT
& STANDARDS**
Keys to **COMPETITIVENESS**
and A SAFER WORLD

Club **nano**Métrologie

Laboratoire national de métrologie et d'essais

- Un peu d'histoire : des définitions d'unités qui évolue au cours du temps
- L'utilisation de nano- et micro-structures pour élaborer de nouveaux étalons :
 - ✓ Avènement de la métrologie électrique quantique
 - ✓ Redéfinition du kilogramme
 - ✓ Vers un nouveau SI
- Développement d'une nouvelle métrologie pour l'étude des nanomatériaux :
nanométrie
 - ✓ Contexte et enjeu
 - ✓ La plate-forme CARMEN du LNE



« Le bois se vendait à la *corde*; le charbon de bois à la *tonne* ; le charbon de terre à la *bacherelle* ; l'ocre au *tonneau*, et le bois de charpente à la *marque* ou à la *solive*. On vendait les fruits à cidre à la *poissonnée* ; le sel au *muid*, au *sétier*, à la *mine*, au *minot*, au *boisseau* et à la *mesurette* ; la chaux se vendait au *poignon*, et le minerai à la *razière*. On achetait l'avoine au *picotin* et le plâtre au *sac*; on se procurait le vin à la *pinte*, a la *chopine*, à la *camuse*, à la *roquille*, au *petit pot* et à la *demoiselle*. On vendait l'eau-de-vie à la *potée* ; le blé au *muid* et à l'*écuellée*. L'étoffe, les tapis et la tapisserie s'achetait à l'*aune carrée* ; le bois et les prés se comptaient en *perches*... Les longueurs étaient mesurées en *toise* et en *pied du Pérou*, lequel équivalait à un *pouce*, une *logne* et huit *points* du *pied du roi* -pied du roi qui se trouvait être celui du roi Philictère, celui de Macédoine et celui de Pologne... A Marseille, la *canne* pour les draps était plus longue que celle pour la *sopie* d'environ un quatorzième. Quelle confusion ! 7 à 800 noms... »

Denis Guedj, *La Méridienne*, 1792-1799, 1987, p 9-10.

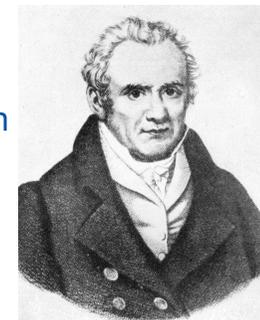
1576 Les Etats généraux demandent que « par toute la France, il n'y ait qu'une aune, qu'un pied, qu'un poids et qu'une mesure »

1775 Turgot propose à Condorcet de s'atteler au problème de l'unification des poids et mesures.

1789 Une commission des poids et mesures se réunit sous la constituante.
Monge, Lavoisier, Hauy, Laplace.
« mesure du quart nord du méridien terrestre, fabrication d'un mètre étalon
18 germinal an III, première loi relative aux poids et mesures.

1799 mise en place en France d'un système métrique cohérent.

1875 signature de la Convention du mètre.



G. Monge



Marie Jean de Caritat,
baron de Condorcet



La définition du mètre

Définition du mètre de 1799-1983 (!) : dix millionième partie de la distance entre l'équateur et le pôle mesurée le long de la surface de la terre

Mesure de la dix-millionième partie du quart du méridien terrestre (1792-1798) par triangulation entre Dunkerque et Barcelone.



Prototype du mètre
(1889, Pavillon de Breteuil)



Jean-Baptiste
Joseph Delambre



Pierre-François
Méchain



La définition de la seconde

Première définition : 1799-1960 (!) la seconde est définie comme la fraction $1 / 86400$ du jour solaire moyen : $1 \text{ s} = (1 / 86400) \text{ jour solaire moyen}$.

- Le jour solaire est la durée qui s'écoule entre deux passages consécutifs du soleil dans le plan méridien d'un lieu. Le **jour solaire vrai** varie de près de 30 minutes au cours de l'année.
- La vitesse de rotation de la Terre sur elle-même dépend de sa distance au Soleil qui varie lorsque le centre de la Terre décrit son orbite elliptique.
- L'angle que forme le plan équatorial terrestre et le plan de l'orbite elliptique (plan de l'écliptique) varie également.



La définition de la seconde

En 1960, la 11^{ème} Conférence Générale des Poids et Mesures décide d'utiliser le mouvement orbital de la Terre autour du Soleil (révolution de la Terre étudiée dans le référentiel héliocentrique) pour définir l'unité de temps :

Deuxième définition de la seconde : (1960-67) La seconde de T.E. (Temps des Ephémérides) est définie comme la fraction $1 / 31\,556\,925,9747$ de l'année tropique commençant le 0 janvier 1900 à 12 h de Temps des Ephémérides :

$$1 \text{ s} = (1 / 31\,556\,925,9747) \text{ année tropique 1900 commençant le 0 janvier 1900 à 12 h de TE.}$$

- Le Temps des Éphémérides, TE, est obtenu comme solution de l'équation qui donne la longitude moyenne géométrique du Soleil : $L = 279^{\circ}41'48,04'' + 129.602.768,13'' T + 1,089'' T^2$
- T est compté en siècles juliens de 36525 jours des éphémérides
- L'origine de T est datée le 0 janvier 1900 à 12h TE, à l'instant où la longitude moyenne du Soleil a pris la valeur $279^{\circ}41'48,04''$.



La 11ème Conférence Générale des Poids et Mesures finalise le SI en 1960 !

Système cohérent et rationalisé qui couvre l'ensemble du champ disciplinaire de la mesure physique

Noms et grandeurs des Unités de base SI

Grandeur physique	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité SI
longueur	mètre	m
masse	kilogramme	kg
temps	seconde	s
courant électrique	ampère	A
température thermodynamique	kelvin	K
quantité de matière	mole	mol
intensité lumineuse	candela	cd

Grandeur physique	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité SI	Définition de l'unité SI
force	newton	N	kg.m.s^{-2}
pression	pascal	Pa	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}(=\text{N.m}^{-2})$
énergie	joule	J	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}$
puissance	watt	W	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}(=\text{J.s}^{-1})$
charge électrique	coulomb	C	A.s
potentiel électrique	volt	V	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}.\text{A}^{-1}(=\text{J.A}^{-1}.\text{s}^{-1})$
résistance électrique	ohm	Ω	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}.\text{A}^{-2}(=\text{V.A}^{-1})$
Conductance électrique	siemens	S	$\text{kg}^{-1}.\text{m}^2.\text{s}^3.\text{A}^2(=\text{A.V}^{-1}=\Omega^{-1})$
Capacité électrique	farad	F	$\text{A}^2.\text{s}^4.\text{kg}^{-1}.\text{m}^{-2}(=\text{A.s.V}^{-1})$
Flux d'induction magnétique	weber	Wb	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{A}^{-1}(=\text{V.s})$
inductance	henry	H	$\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{A}^{-2}(=\text{V.s.A}^{-1})$
Induction magnétique	tesla	T	$\text{kg.s}^{-2}.\text{A}^{-1}$



LE VOLT (V)

« Le volt est la force électromotrice entre deux points d'un conducteur supportant un courant de 1 ampère quand la puissance dissipée entre ces deux points est de 1 watt ».

ETALON DE REALISATION

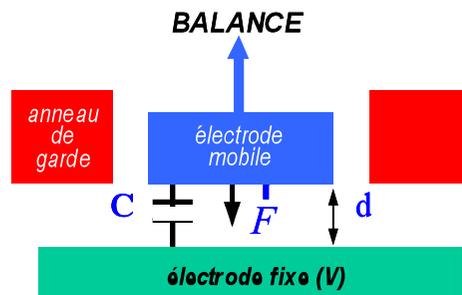


Schéma de principe de l'électromètre de Kelvin (LCIE)

Principe : mesurer la force électrostatique qui s'exerce entre les armatures d'un condensateur

$$\Rightarrow V = \sqrt{\frac{2mgx}{C}}$$

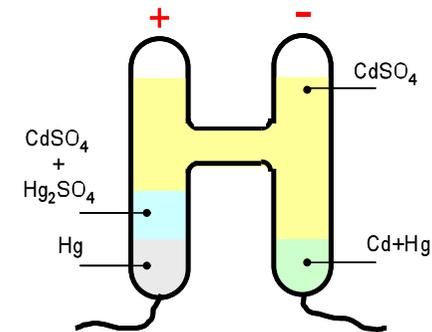
Incertitude relative (LCIE) : $3 \cdot 10^{-6}$ pour $V=10 \text{ kV}$



ETALON DE REPRESENTATION

transfert vers les utilisateurs

Les piles étalons



Pile Weston (1891) la pile au Cd

f.e.m : 1.01864 V à 20°C (avec une dispersion de 10µV).

références à diode zener



Tension de sortie : 1 V ; 1.018 V ; 10 V

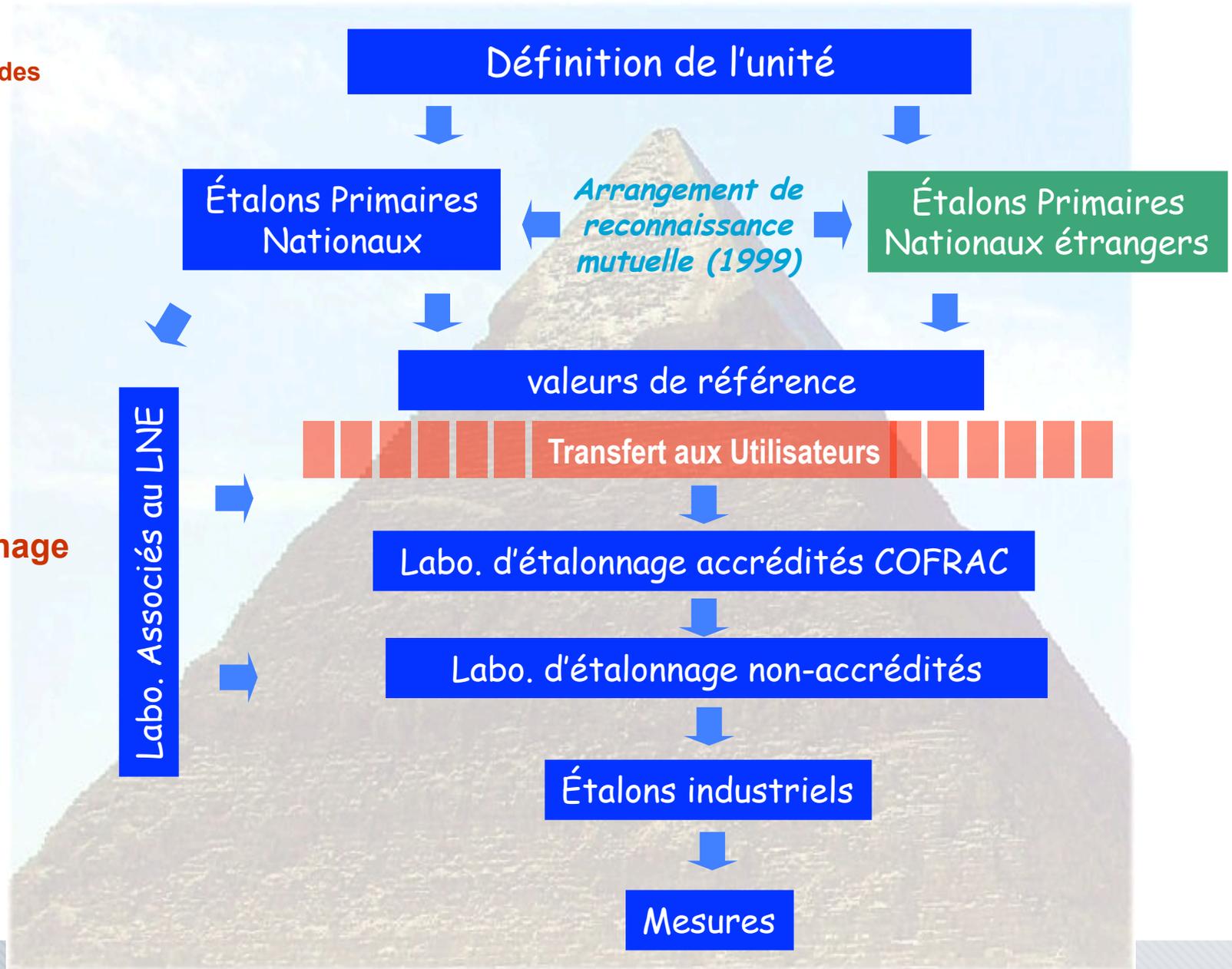
CIPM
(comité International des Poids et Mesures)

Instituts Nationaux de **M**étrologie

Labo. d'étalonnage

Entreprises

Utilisateurs



LNE-SYRTE
(Systèmes de Référence Temps-Espace)
OBSERVATOIRE DE PARIS
Temps-Fréquences

FEMTO-ST
Temps-Fréquences

LNE-INM
(Institut National de Métrologie)
CNAM
Métrologie dimensionnelle
Masse et grandeurs apparentées
Radiométrie-photométrie
Température et grandeurs
Thermiques

**Observatoire
de
Besançon**
Temps-Fréquences



ENSAM
Pression Dynamique

LADG
Débitmétrie gazeuse

Trapil
Débitmétrie des
hydrocarbures liquides

IRSN
Dosimétrie des neutrons

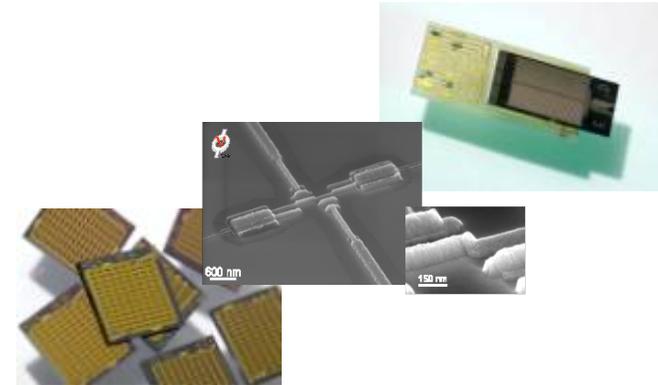
LNE-LNHB
(Laboratoire National Henri Becquerel)
CEA
rayonnements ionisants

CETIAT
Hygrométrie, Débitmétrie
Liquide, Anémométrie



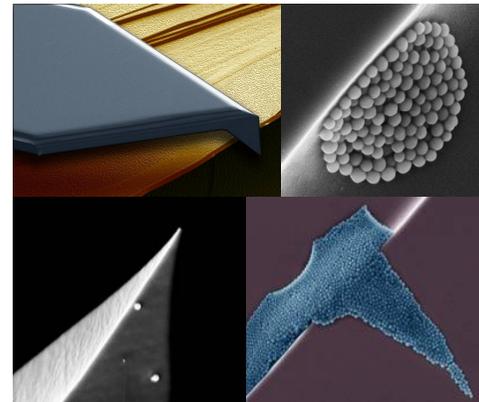
■ Utilisation de Micro- et Nanostructures pour l'élaboration de nouveaux étalons

- ✓ Métrologie électrique quantique
- ✓ Redéfinition du kilogramme: Balance du Watt
- ✓ Fin du SI actuel ?



■ Nécessité de développer une métrologie adaptée pour la mesure à l'échelle du nanomètre : nanométrie.

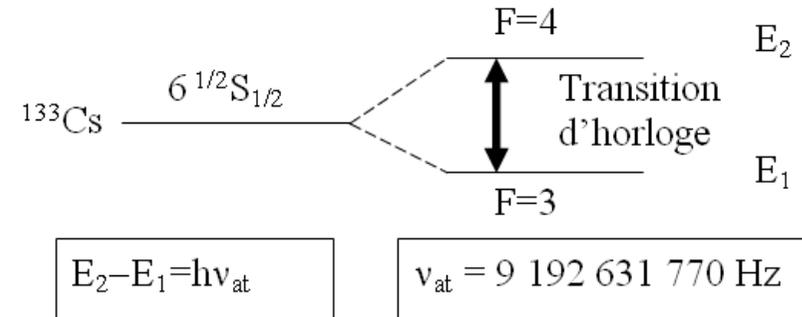
- ✓ Contexte et enjeu
- ✓ La plate-forme CARMEN



La définition de l'étalon de référence évolue avec les moyens technologiques !

Nouvelle définition de la seconde: 13^e CGPM (1967/68 Résolution 1)

La seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.



Mètre: 17^e CGPM (1983 Résolution 1)

le mètre est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de 1/299 792 458 de seconde.

c est fixé. Constante de conversion, relie temps et espace.

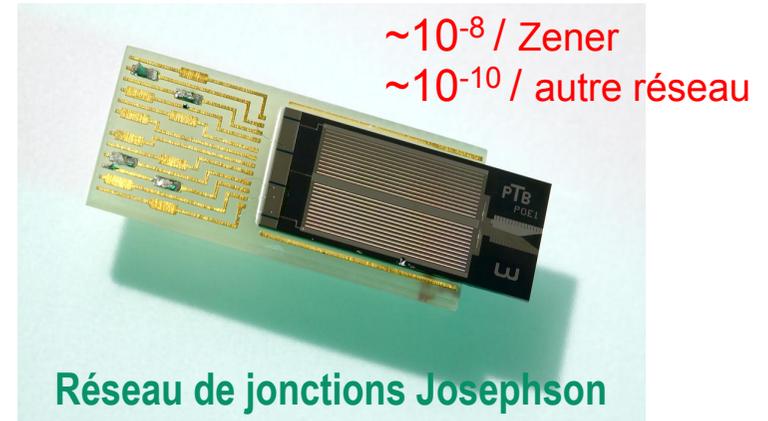
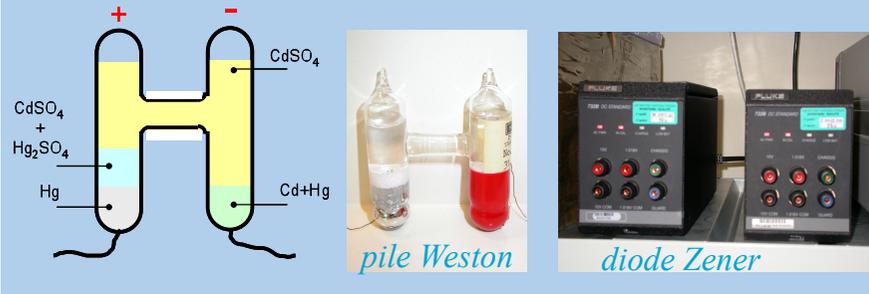
A partir des années 70, les INMs ont essayé de tirer partie des phénomènes Quantiques (*effet Hall quantique* et *effet Josephson*) afin d'élaborer des étalons de représentation :

bas niveaux d'incertitudes, grande stabilité dans le temps, grande reproductibilité.

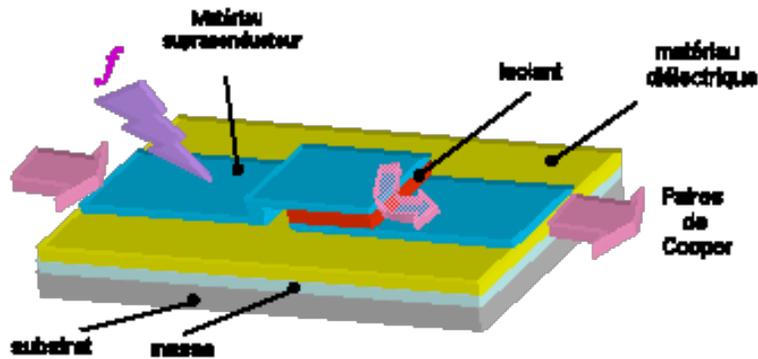
ils sont fondés sur des lois de la *physique quantique* bien établies.



Etalon de conservation de la tension

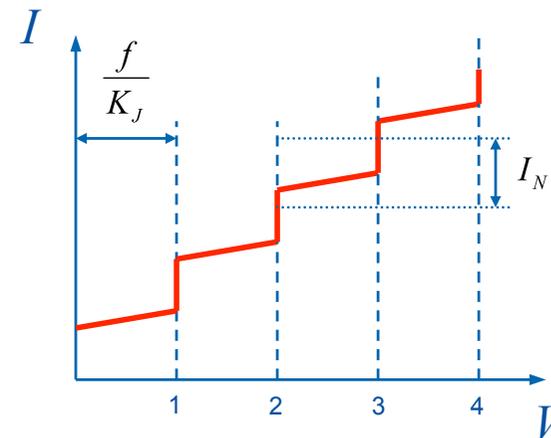


Effet Josephson (prix Nobel 1973)



Jonction Josephson à couches minces

soumise à un rayonnement EM de fréquence f (qques GHz), le courant de paires se synchronise avec f et il apparaît une V^{DC} aux bornes de la jonction.



$$V = N \cdot \frac{1}{K_J} \cdot f$$

marches de Shapiro

sur la caractéristiques courant-tension, apparition de marches de tension à des multiples entiers de la valeur

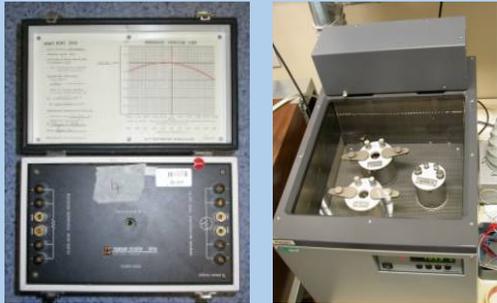
microdispositifs 4,2 K !

$$K_J \equiv 2e/h$$

$$K_{J-90} = 483597,9 \text{ GHz/V}$$

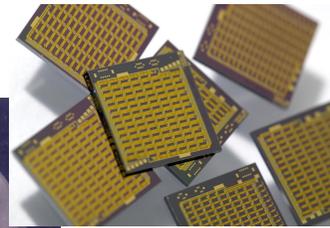
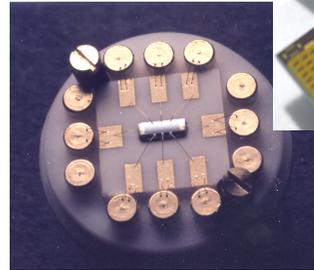
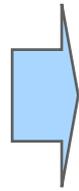


Étalon de conservation de la résistance



TEGAM 10 000 Ω

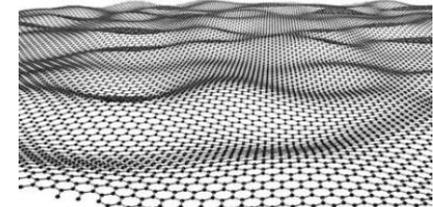
CSIRO 1 Ω



Incertitudes
~ 10⁻¹⁰



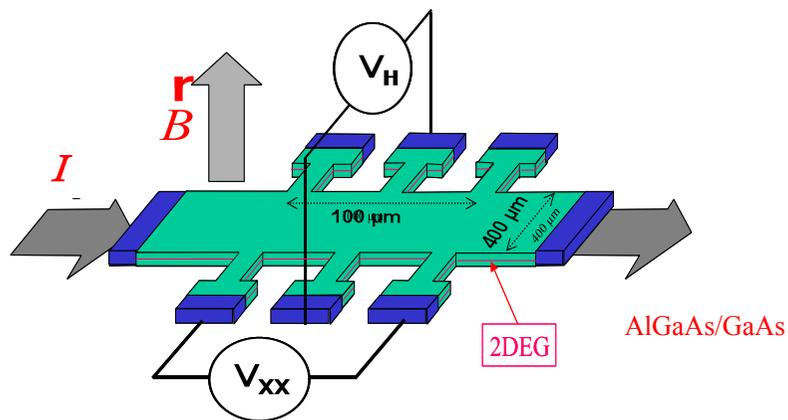
Étude de l'EHQ dans le graphène !!



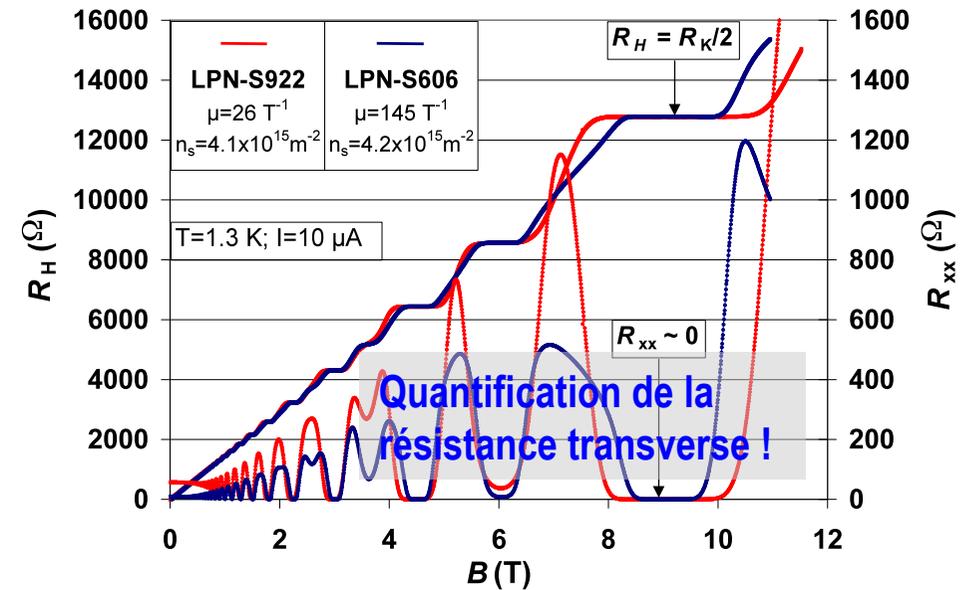
Bobine 20 T

barre de Hall / réseaux QHARS

Effet Hall quantique (prix Nobel 1985)



B= 8-12 T T=1,5 K

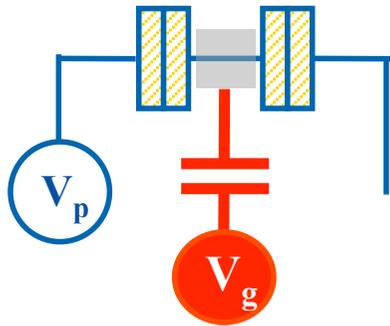


$$R_{xy} = R_H = R_K/i \text{ (i}^{\text{ème}} \text{ plateau)} \quad R_{xx} \rightarrow 0$$

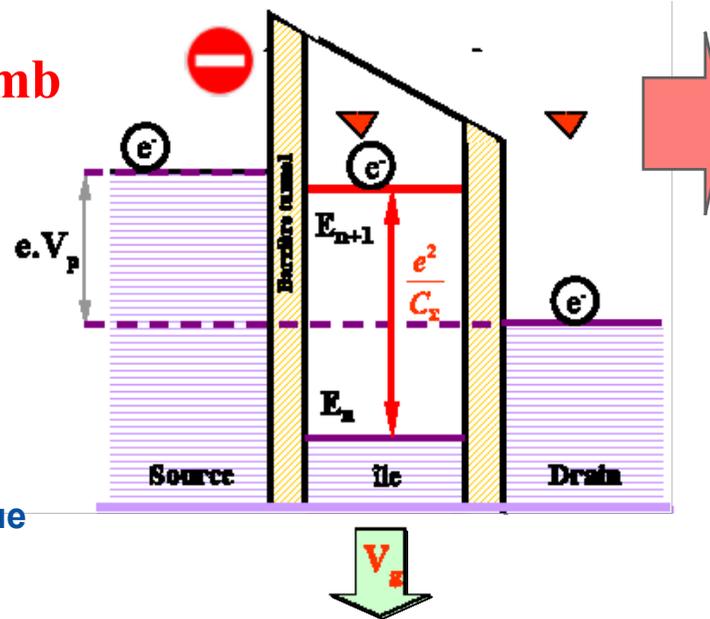
$$R_K \equiv h/e^2 \quad R_{K-90} = 25812,807\Omega$$



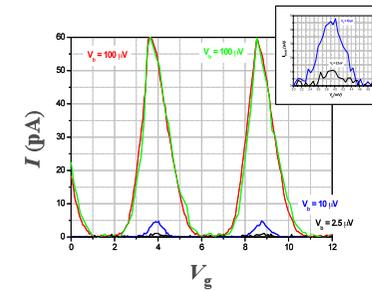
Blocage de Coulomb



transistor mono-électronique

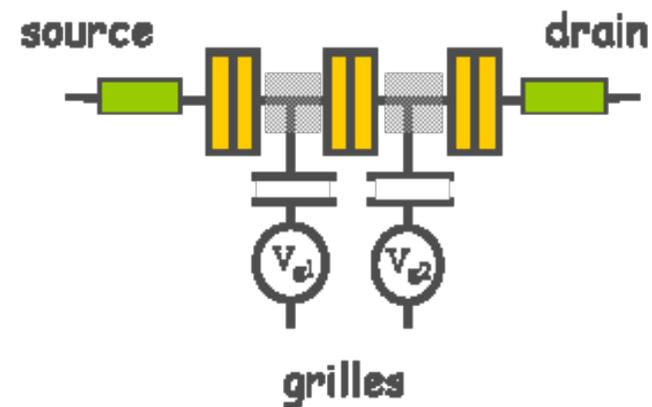
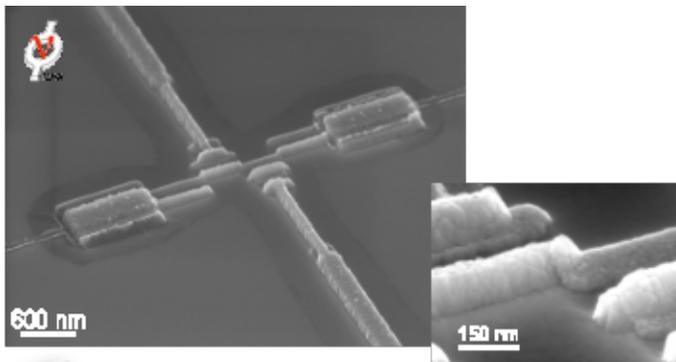


Émergence de l'électronique à 1 électron (dispositifs SET) !!

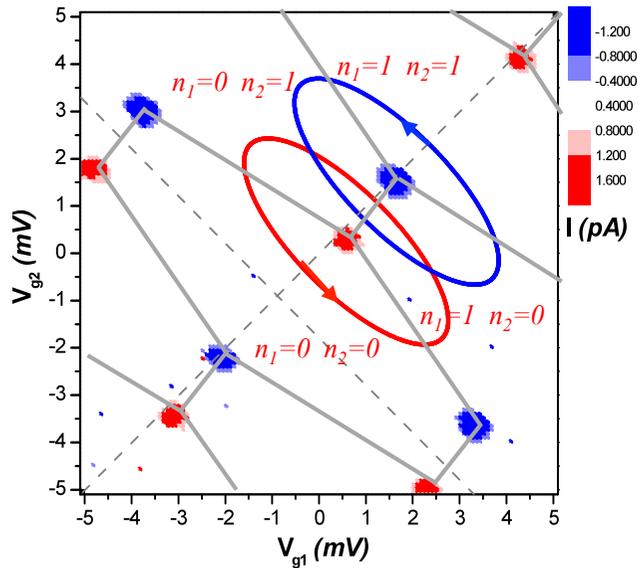


- Très basses températures
- dimension des jonctions $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm} \times 2-3 \text{ nm}$ $C_j=100 \text{ aF}$

La pompe LNE / LPN de type R



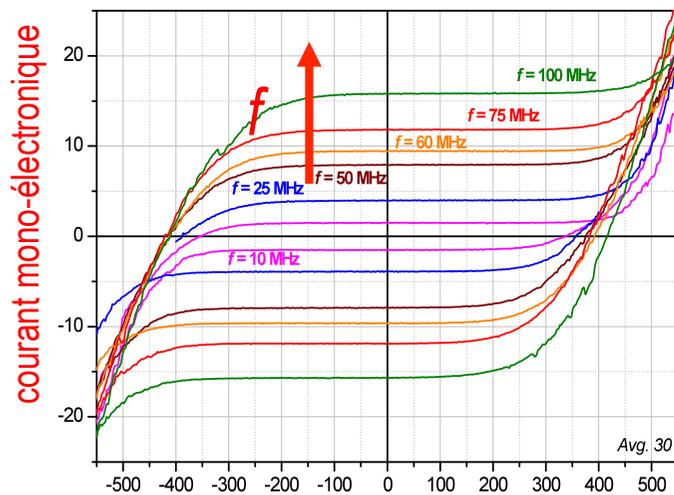
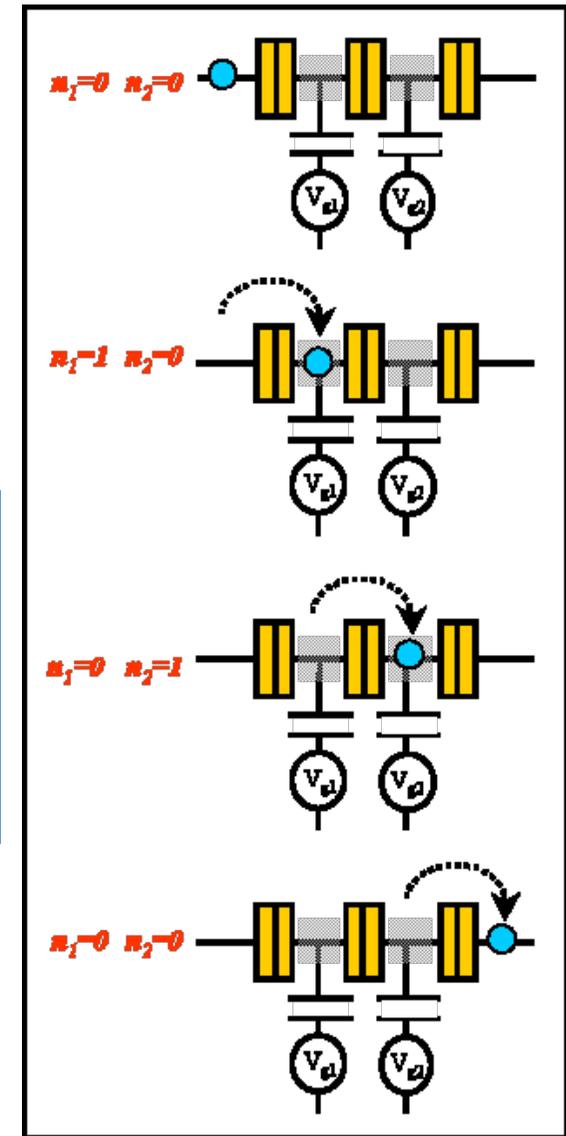
La pompe à électron



$$\begin{cases} V_{g1} = V_{g1DC} + A \cos(2\pi f t) \\ V_{g2} = V_{g2DC} + A \cos(2\pi f t + \Phi) \end{cases}$$

$$I = e \cdot f$$

- $Q_X = 1,602\ 168\ C$
- écart inférieur à $5 \cdot 10^{-6}$ avec CODATA
- $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-5}$ (incertitude relative)
- $f_{pump} = 22,65\ MHz$
- $I_{pump} = 3,6289\ pA$

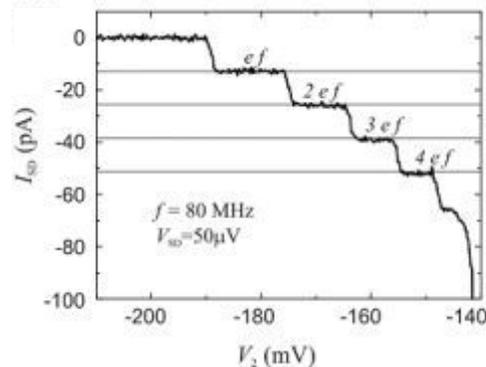
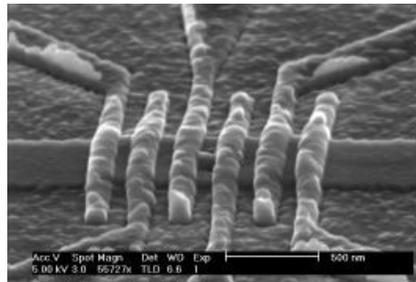


tension de polarisation



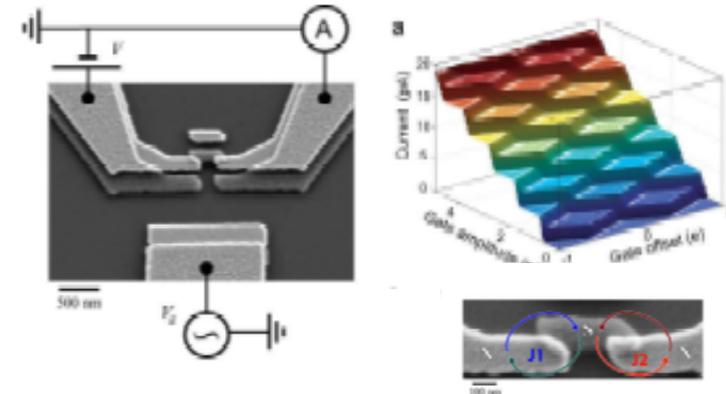
Autres dispositifs étudiés dans le cadre du projet européen REUNIAM...

fil quantique d'hétérostructure (2DEG)
(PTB, NPL, Cambridge)



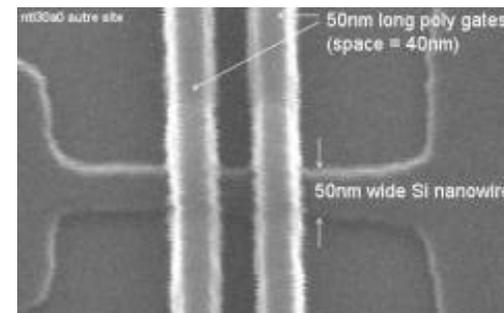
Les électrons surfent...
...sur la vague de potentiel !!!

transistor mono-électronique hybride (N/S)
(TKK, Finlande)



... ANR-POESI

fil quantique de silicium
(CEA, LETI Grenoble)



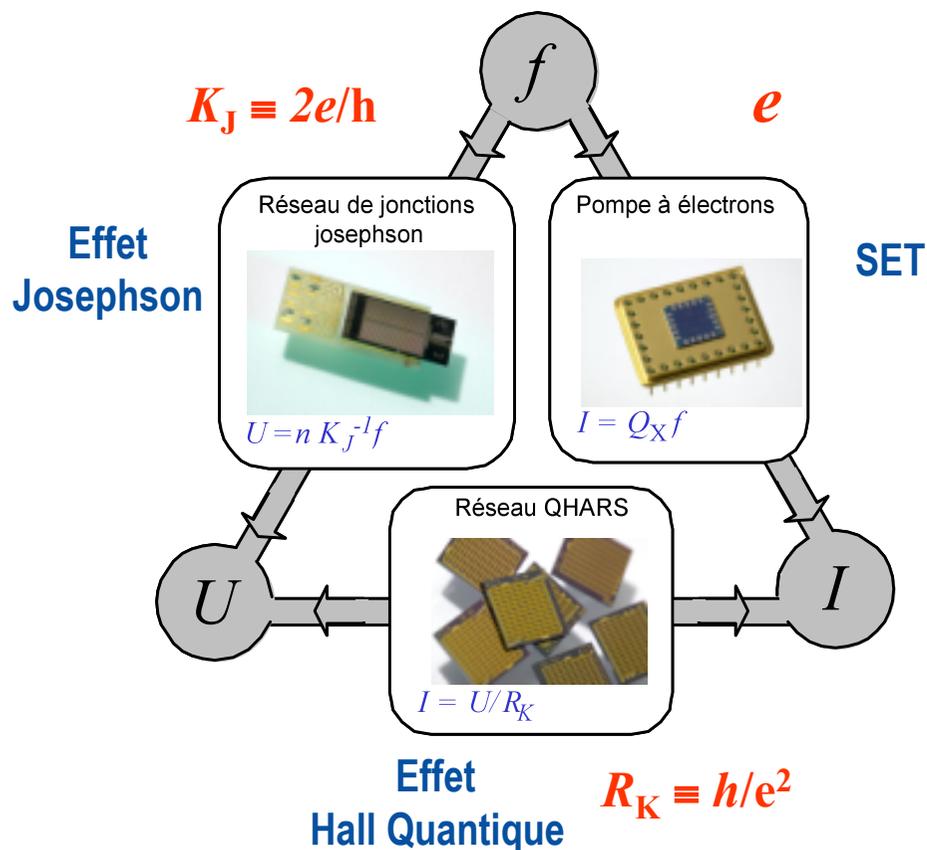
Augmentation du courant mono-électronique (nA)
et maîtrise des erreurs de transfert



le triangle métrieologique

mettre en œuvre une loi d'Ohm...
au niveau quantique...

$$U_J = R_H \cdot G_{CCC} \cdot I_{pump}$$



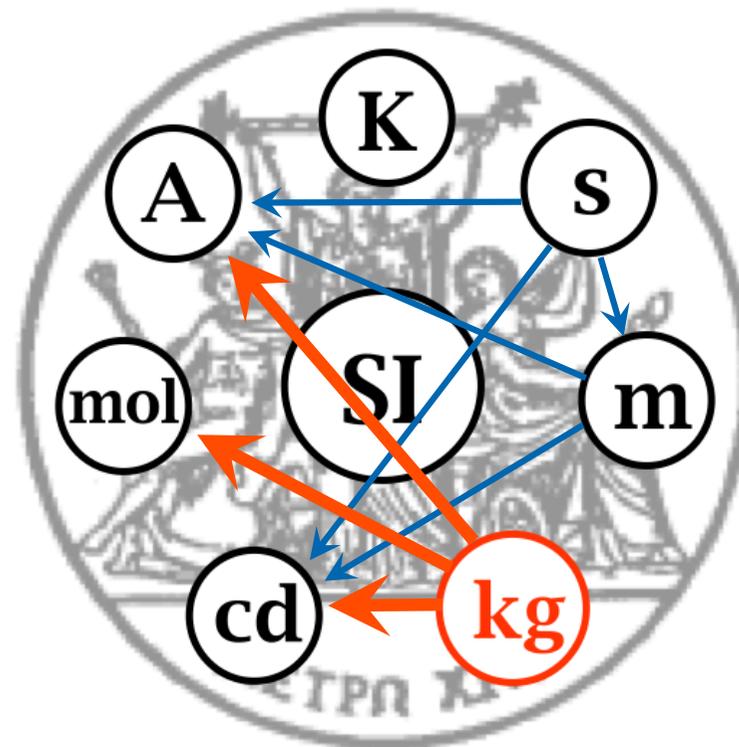
Définition dans le SI : *1 kg est égal à la masse du prototype international du kilogramme.*

1^{ère} CGPM - 1889 / 3^{ème} CGPM - 1901



prototype international
du kilogramme (κ)

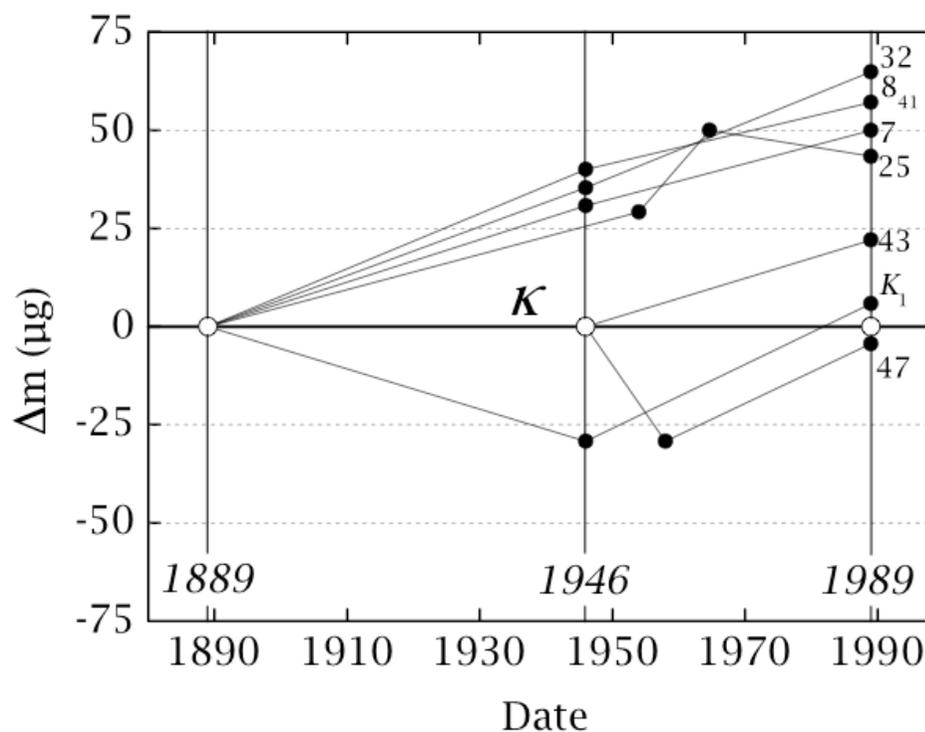
- 1 kg exactement
- Cylindre Ptlr
- diamètre = hauteur



D'autres unités
dépendent du kg



Stabilité de K : 3 comparaisons depuis 1889



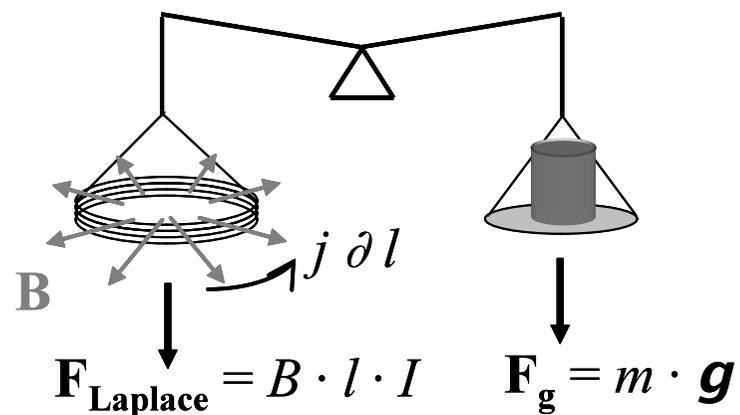
Dispersion relative de 5×10^{-8}

1×10^{-7} avec l'ensemble des étalons nationaux



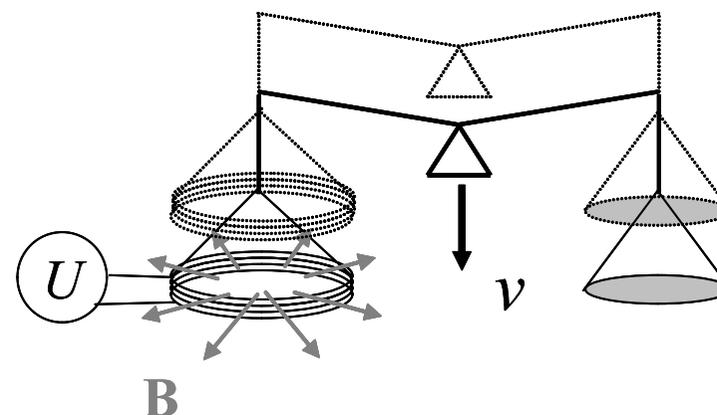
Principe de l'expérience proposé par Brian Kibble en 1975

Phase statique



$$F_z = mg = Bli$$

Phase dynamique



$$\varepsilon = -Blv$$

$$mgv = \varepsilon i = \frac{\varepsilon V}{R}$$



Redéfinition du kilogramme – La Balance du Watt

$$mgv = \varepsilon i = \frac{\varepsilon V}{R}$$

Mesures de vitesse, accélération de la pesanteur et de masse à 10^{-9} près.

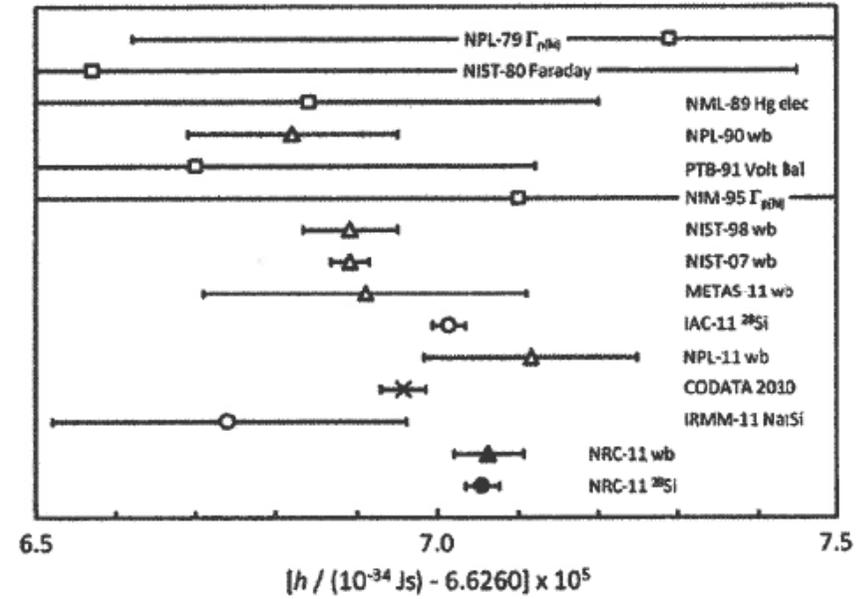
Mesures
Métrologie électrique quantique

$$\begin{cases} V = \frac{n_1 f_1}{K_J} \\ R = \frac{k R_K}{i} \\ \varepsilon = \frac{n_2 f_2}{K_J} \end{cases}$$

$$A = \frac{n_1 f_1 n_2 f_2 i}{k}$$

$$mgv = \frac{A}{K_J^2 R_K}$$

$$\frac{m}{h} = \frac{A}{4gv}$$



NPL, NIST, METAS, NRC

$$h_{\text{NIST 2007}} : 7,5 \times 10^{-8}$$

$$h_{\text{NPL 2007}} : 6,6 \times 10^{-8}$$

$$h_{\text{METAS 2011}} : 25 \times 10^{-8}$$

$$h_{\text{NRC 2012}} : 4,3 \times 10^{-8}$$



- réunion de la CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures) en 2017
- préparation d'une réforme du S.I.
- perspective d'un système d'unités fondé exclusivement sur des constantes fondamentales : e , α , h , k_B ...

Vers un nouveau S.I. !!

~~unités de base du S.I.~~

Grandeurs physiques	Nom de l'unité SI	Symbole de l'unité SI
longueur	mètre	m
masse	kilogrammes	kg
temps	seconde	s
courant électrique	ampère	A
température thermodynamique	kelvin	K
quantité de matière	mole	mol
intensité lumineuse	candela	cd

Un nb restreint de constantes de la physique...

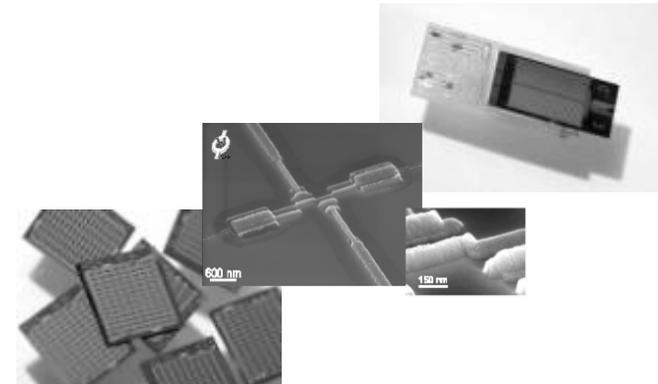
$e, \alpha, h, k_B \dots$

...qui revêtent un caractère universel



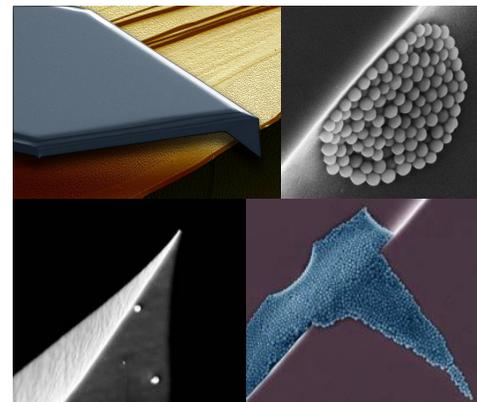
■ Utilisation de Micro- et Nanostructures pour l'élaboration de nouveaux étalons

- ✓ Métrologie électrique quantique
- ✓ Redéfinition du kilogramme: Balance du Watt
- ✓ Fin du SI ?



■ Nécessité de développer une métrologie adaptée pour la mesure à l'échelle du nanomètre : nanométrie.

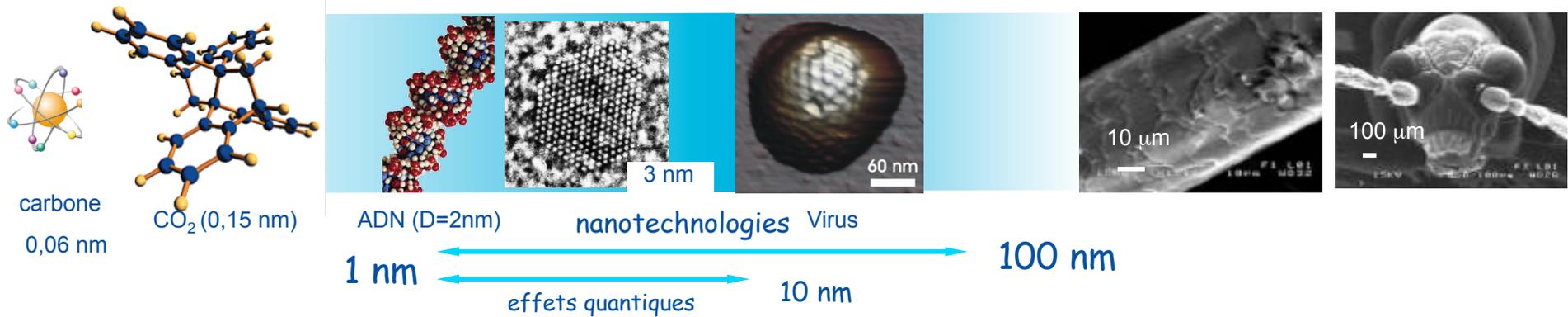
- ✓ Contexte et enjeu
- ✓ La plate-forme CARMEN



Nanomatériaux, nanoparticules... des définitions pas encore *stabilisées*



Entre l'atome et le matériau massif... des définitions provisoires ?



ISO/TC 229 (International Organisation for Standardisation)

Nanomatériaux

une ou plusieurs dimensions caractéristiques externe dans le domaine du nanomètre ou composé de parties nanométriques ou surface ayant des motifs nanométriques

ISO/TC 229 – CEN/TC 352 (European Standardisation Committee)

Nanoscale

Size range from approximatively 1 nm to 100 nm.

SCENHIR (EU Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health risks)

Nanoscale

A feature characterised by dimensions of the order of 100 nm or less.

OECD

Nanoscale

Size range typically between 1 nm and 100 nm

ACC (American Chemistry Council) propose d'exclure :

Materials that do not have properties that are novel/unique/new compared to the non nanoscale form of a material of the same composition.

USA définition non officielle « engineered nanoscale material » :

The term « nanoscale » is generally used to refer to the scale measured in nanometers. (...) nanoscale is the size range between the atomic/molecular state and the bulk/macro state. This is generally, but not exclusively, below 100 nm and above 1 nm... »



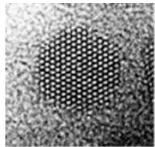
Nanomatériaux

(une ou plusieurs dimensions caractéristiques externe dans le domaine du nanomètre ou composé de parties nanométriques ou surface ayant des motifs nanométriques)
ISO/NP TS 12144

Nano-Objets

(une ou plusieurs dimensions caractéristiques externe dans le domaine du nanomètre)
ISO/TS 27687

Nanoparticules
(3D nano.)

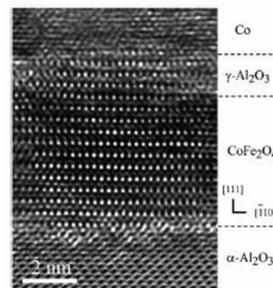


Couche mince
nanoplate
(1D nano.)

Nanofil
Nanofiber
(2D nano.)



Nanofil InP (LPN)



(Coll. C. Gatel, CEMES/CNRS).

Matériaux NanoStructuré

(Aucune des dimensions externes ne sont dans le domaine nanométrique mais le matériau est composé de parties nanométriques ou surface ayant des motifs nanométriques)
ISO/WD TS 12921

Nanocomposite

Surface Structurée

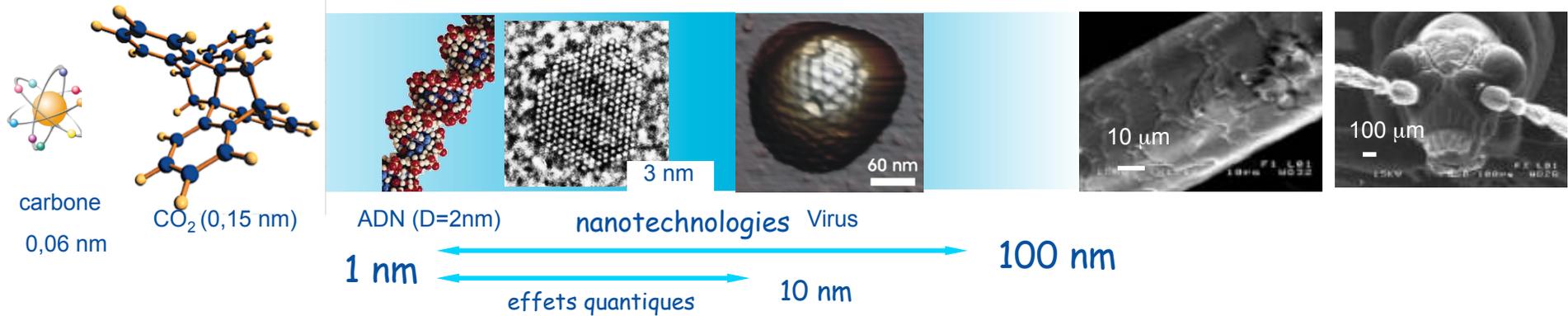
Nanomatériau
Assemblé

Nanoparticules
Cœur-coquille

Aggrégation/agglomérat
NanoStructuré



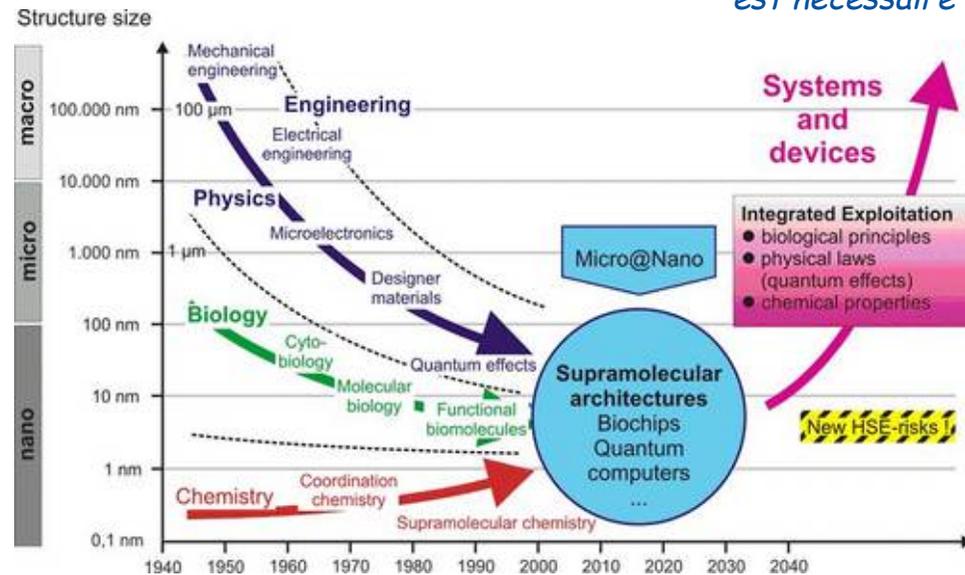
Nanotechnologie / NanoScience : une démarche pluridisciplinaire



Mise au point d'un bio-détecteur qui permet la détection de brins d'ADN en ajustant le pic de résonance du plasmon de surface de nanoparticules d'or en suspension. Ce travail peut être envisagé comme un problème impliquant la physique quantique, la chimie, la biologie et enfin la microtechnologie.

Schmid.G, et al.: Nanotechnology-Assessment and Perspectives, Springer, Heidelberg (2006)

...un domaine où l'approche pluridisciplinaire est nécessaire



Des propriétés Originales et Fonctionnelles



propriétés de surface

Lorsque la taille diminue, les effets de surface deviennent prédominants, grande interaction entre la nanoparticule et l'environnement → réactivité chimique.

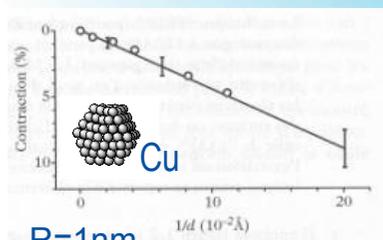
R=2nm



50% atomes en surface

500 atomes

propriétés cristallographiques



R=1nm

2% de contraction

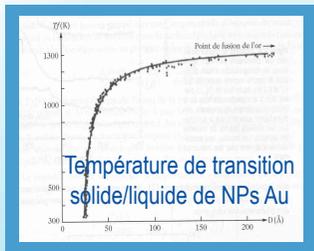
3,35 J/m² de contrainte de surface

6,7 Gpa !! Pression exercée par le réseau cristallin

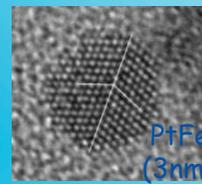
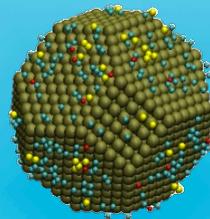
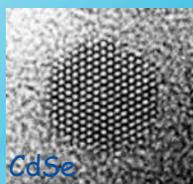
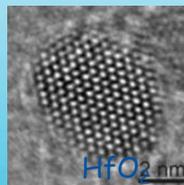
Contraction du réseau cristallin et réduction du paramètre de maille



propriétés thermodynamiques



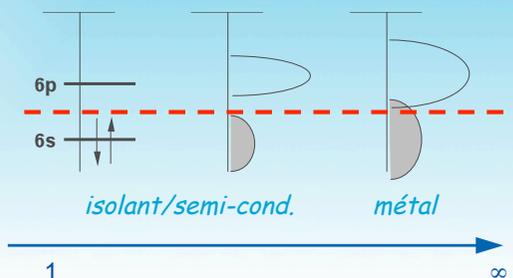
- abaissement de la T° de transition de changement de phase.
- domaine de coexistence des phases plus important.
- diminution de la chaleur latente.



Cubo octaèdre à faces hexagonales. Représentation d'un agrégat métallique comportant environ 3000 atomes

propriétés électroniques

Transition isolant - métal
atome agrégat matériau massif

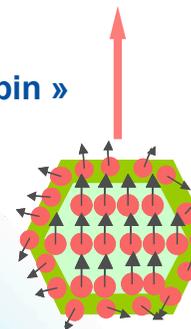


Mercure [Xe].4f¹⁴.5d¹⁰.6s²

propriétés magnétiques

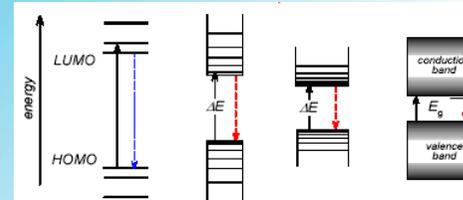
« macro-spin »

moment magnétique non nul

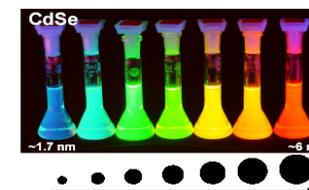
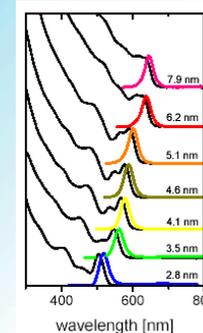


La nanoparticule (ou agrégat) se comporte comme un nano-aimant monodomaine : super-paramagnétisme

propriétés optiques



effet de confinement quantique



D_m

« effet lotus »



NanoConstruction Products



NanoElectronics



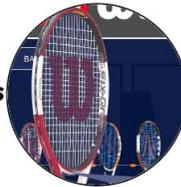
BioNano Products & Biomedicine



Emballage alimentaire



NanoSporting Goods



Nano-Research to Product Categories



NanoTextiles



Nanotechnology is rapidly advancing, with more than 300 nanoproducts already on the market.

NanoEnergy & Defense



NanoTransportation



NanoConsumer Goods & Cosmetics



Produits cosmétiques



La nanométrie: définition et besoins



- La nanométrie a été récemment identifiée comme un domaine clé pour le développement des nanosciences, des nanotechnologies et du marché des nanomatériaux.
- La mesure à l'échelle du nanomètre est devenue critique pour la mise en place de **système de contrôle de qualité** en production et dans les **études de toxicité et éco-toxicité**.

Fiabilité, reproductibilité et comparabilité des mesures de caractérisation

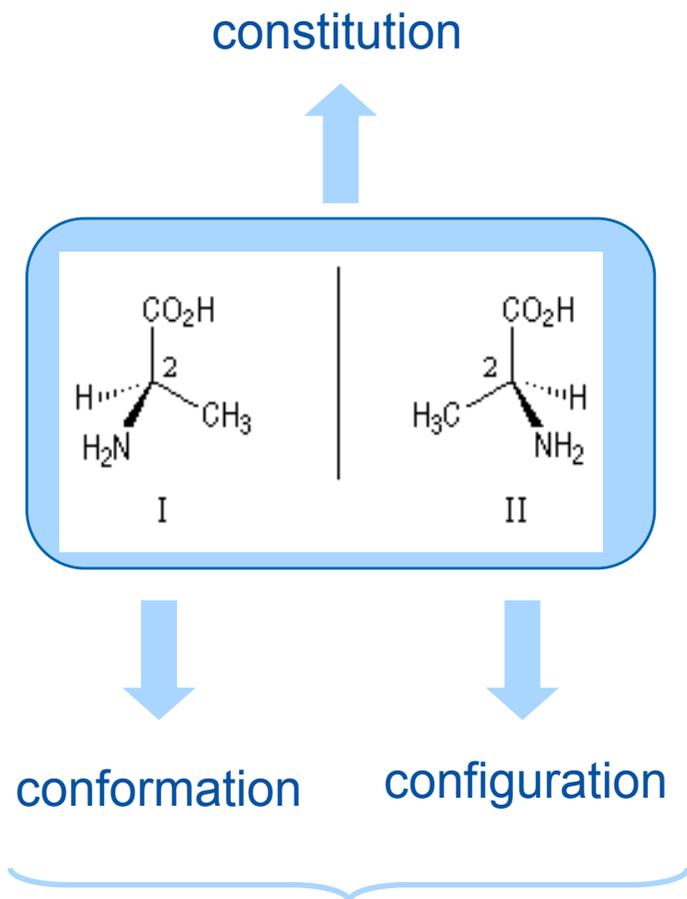
- Les techniques de mesure existantes à l'échelle micrométrique ou moléculaire sont souvent difficilement applicables à l'échelle du nanomètre.
- Besoins : **méthodes de mesure fiables, étalons, traçabilité, instruments adaptés, méthodes d'échantillonnage.**
- Il n'existe pas de **filière nano** en France mais la nanométrie a été identifiée comme un élément structurant qui favorisera la mise en place d'une telle filière.



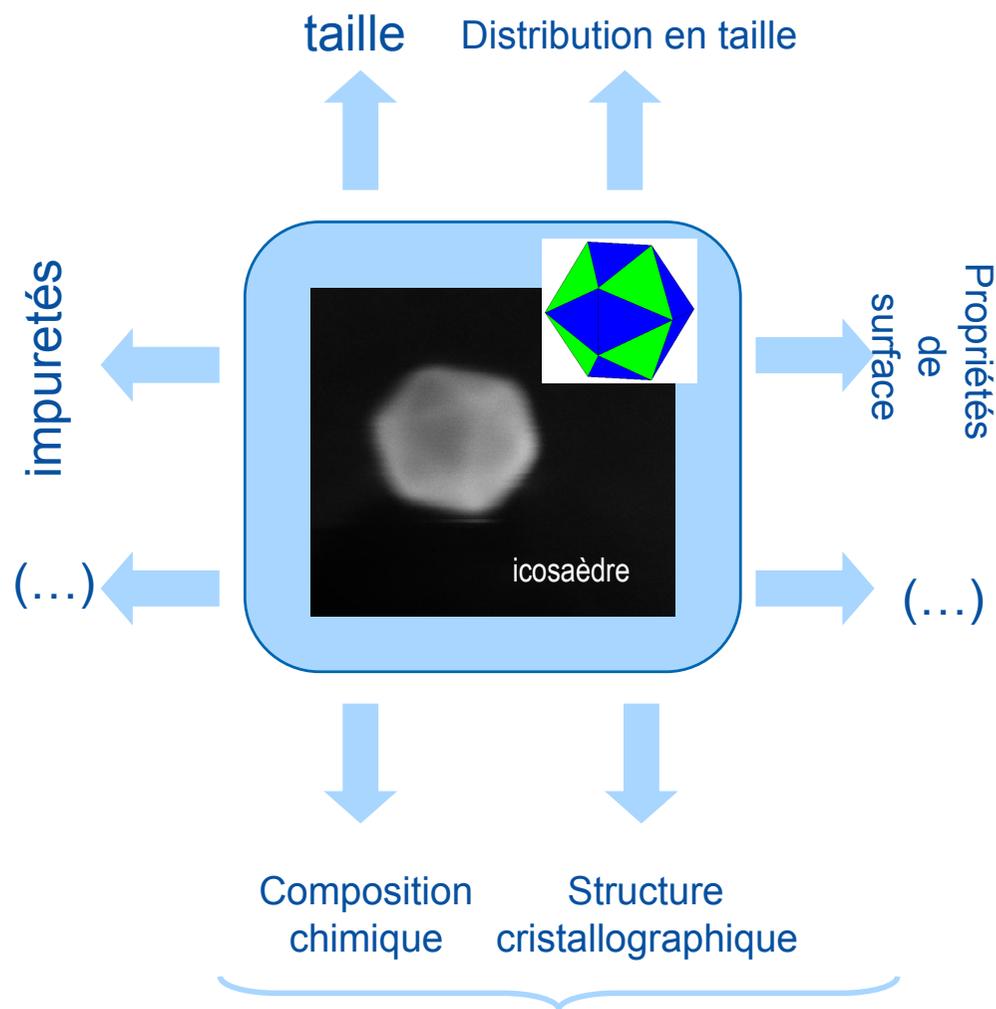
Comment *identifier* et *caractériser* une nanoparticule ?



Identification d'une nanoparticule : de quel objet parle-t-on ?



Constitution de familles de molécules
(propriétés, évaluation des risques...)



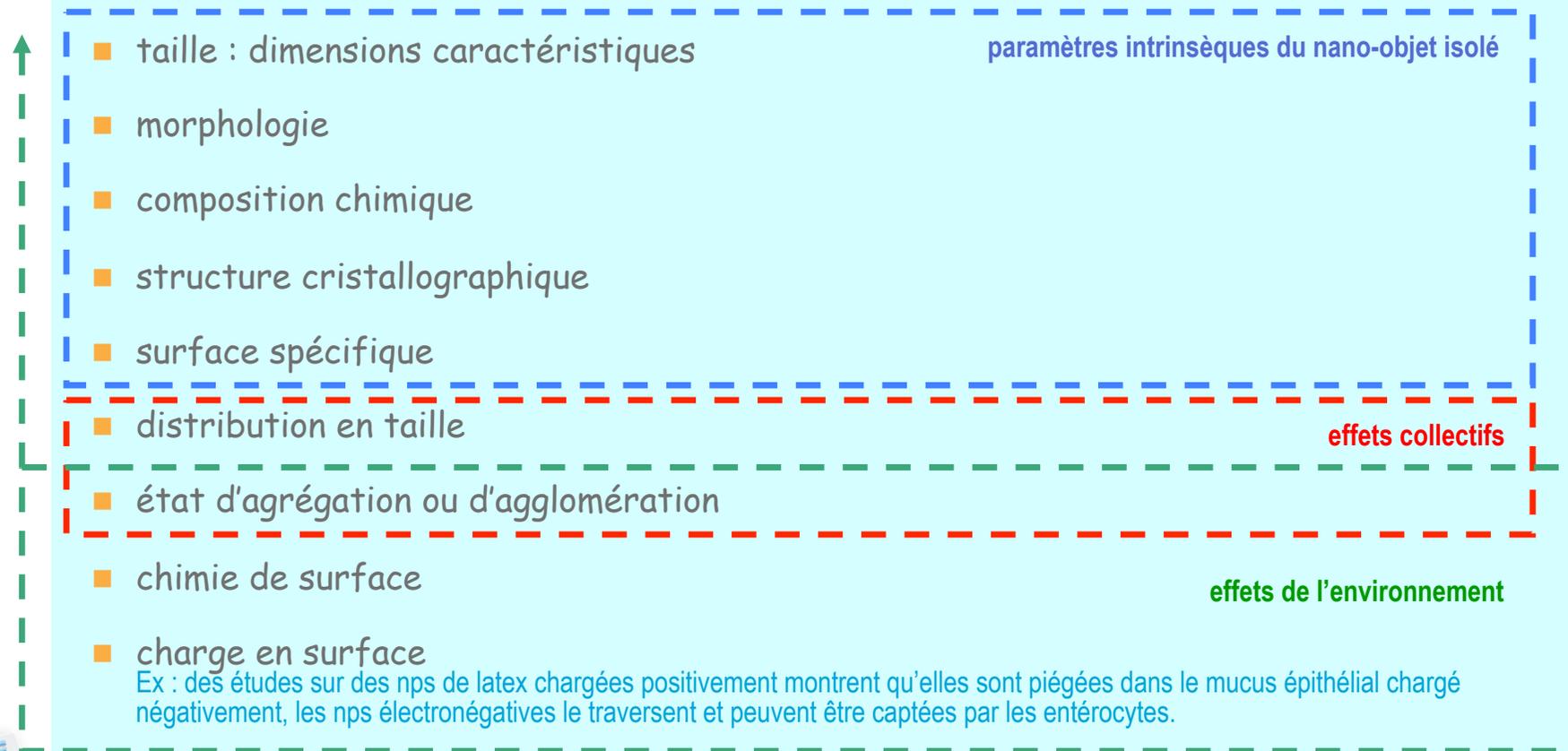
Pas de constitution de familles
de nanoparticules à ce jour



- La constitution de grande famille est très difficile...
- Constitution d'une fiche d'identité de la nanoparticule étudié.

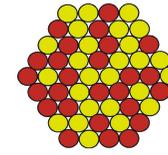
SCENIHR Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
AFNOR

ISO TC 229

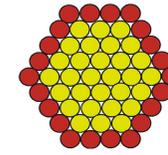


- Composition chimique et répartition des atomes dans la NP.

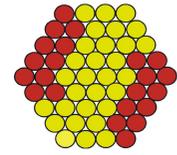
Cas d'un alliage (AgCu) / d'un dopage ($Cd_{1-x}Mn_xS$)



Alloy



Core-Shell



Cluster-in-Cluster

<http://www.usask.ca/chemistry/groups/scott/research.html>

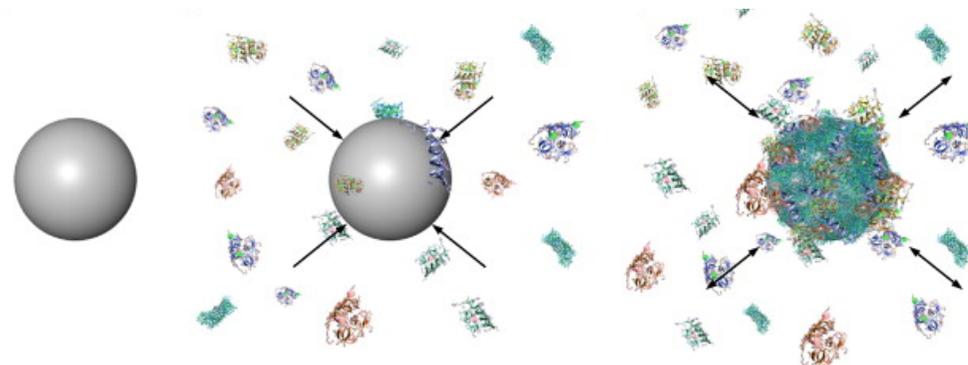
- ✓ Limite de détection les plus faibles possibles.
- ✓ Les meilleures résolutions spatiales.
- ✓ Techniques utilisées : secondary ion mass spectroscopy (SIMS), time of flight (ToF) SIMS, Auger electron spectroscopy, energy dispersive X-Ray analysis, X-ray fluorescence, absorption X (EXAFS, XANES)...

- Définir le descripteur et le mesurande pour certains paramètres :

Ex: la forme de la nanoparticule (mesurande = rapport d'aspect ou dimension fractale...)

- Des propriétés qui peuvent évoluer au cours du temps et en fonction de l'environnement...

- ...



A.Elsaesser, C. Howard, Toxicology of nanoparticles, *Adv. Drug Delivery Reviews* 64 (2012) 129–137



La mesure un frein à l'évaluation des risques



« une nanoparticule de SiO₂ est-elle dangereuse ou non ? »

NATURE NANOTECHNOLOGY | VOL 7 | SEPTEMBER 2012 | www.nature.com/naturenanotechnology

■ Six basic questions

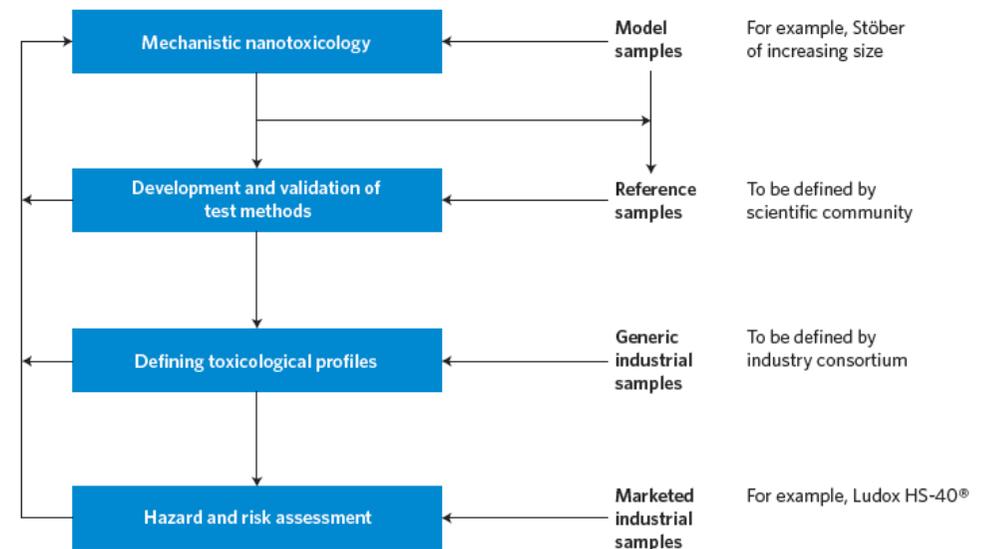
- ✓ **Are SNPs more cytotoxic than their larger counterparts ?**
data showing nanospecific cytotoxicity for SNPs remains scarce and largely fragmentary.
- ✓ **Do SNPs penetrate into cells ?**
Whether or not SNPs need to be taken up by cells to exert a cytotoxicity effects remains unclear...
- ✓ **Does the cytotoxic activity of SNPs vary with cell type ?**
Macrophage/fibroblasts, mechanistic basis of these differences have not been addressed...
- ✓ **Does SNP aggregation influence the cytotoxicity activity ?**
*The influence of SNP aggregation on the biological response remains unclear and it remains impossible to state whether or not it is necessary to have a **dispersion of SNPs before testing**...*
- ✓ **Which properties of SNPs drive their cytotoxic activity ?**
The physical and chemical parameters that determine the cytotoxicity of SNPs remain unclear...
- ✓ **Technical interferences and positive controls.**

commentary

Focusing the research efforts

Françoise Schrurs and Dominique Lison

More coherence and structure in the way research is conducted should be introduced in nanotoxicology, and all stakeholders must do their part.



Aucune conclusions sérieuses par manque de méthodologie...





Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Table 1

Summary of the results obtained by the different methods for silver nanoparticles, gold nanoparticles, and the 1:1 mixture of both. Dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis were not able to discriminate between large silver particles and small gold particles. The experimental uncertainties are given for all data where available. These represent the error ranges given by the analysis software of the corresponding experiment. The reproducibility was in all cases better than the error ranges given by the analysis software. For the SEM and TEM data, standard deviations are given.

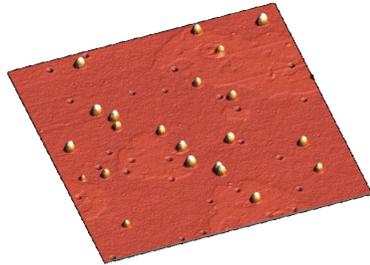
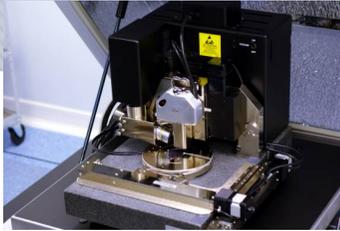
Method	Diameter	Ag nanoparticles	Au nanoparticles	1:1 mixture of Ag and Au nanoparticles
SEM	By number	70 ± 19 nm	13 nm	72–97 nm (Ag; 5% by number); 12 nm (Au; 95% by number)
TEM	By number	18–72 nm	15 ± 1.5 nm	43–112 nm (Ag; 7% by number); 13 nm (Au; 93% by number)
DLS	By number	63 ± 21 nm	22 ± 7 nm	55 ± 20 nm
	By intensity	124 ± 50 nm	52 ± 23 nm	121 ± 48 nm
	By volume	94 ± 47 nm	30 ± 13 nm	86 ± 41 nm
	z-average	102 nm	42 nm	121 nm
	Zeta potential	-36 ± 2 mV	-57 ± 7 mV	-34 ± 1 mV
	Polydispersity index (PDI)	0.173	0.207	0.171
Nanoparticle tracking analysis	By number	95 ± 36 nm	57 ± 28 nm	87 ± 45 nm (average)
Analytical disc centrifugation	By number	40 ± 19 nm	11 ± 3 nm	
	By weight	48 ± 23 nm	13 ± 3 nm	34 ± 16 nm (Ag; 66% by volume); 13 ± 3 nm (Au; 34% by volume)
	By surface	43 ± 20 nm	12 ± 3 nm	
Theoretical data	By number	15 nm	70 nm	Ag: 1.8%; Au: 98.2%
	By volume	15 nm	70 nm	Ag: 65%; Au: 35%

Method	Diameter	Ag nanoparticles	Au nanoparticles
SEM	By number	70 ± 19 nm	13 nm
TEM	By number	18–72 nm	15 ± 1.5 nm
DLS	By number	63 ± 21 nm	22 ± 7 nm
	By intensity	124 ± 50 nm	52 ± 23 nm
	By volume	94 ± 47 nm	30 ± 13 nm

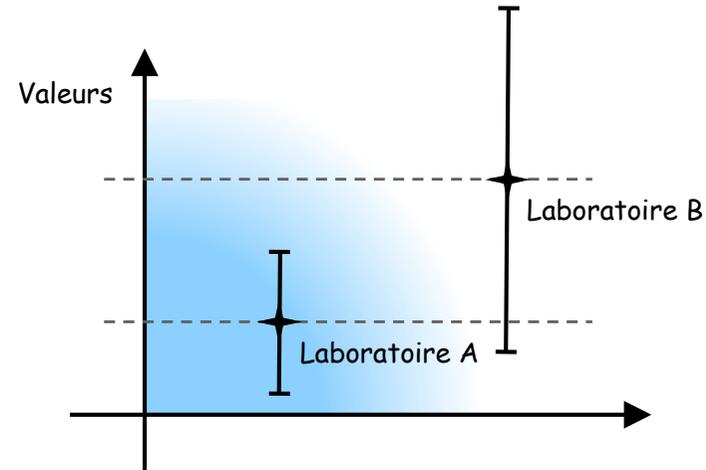
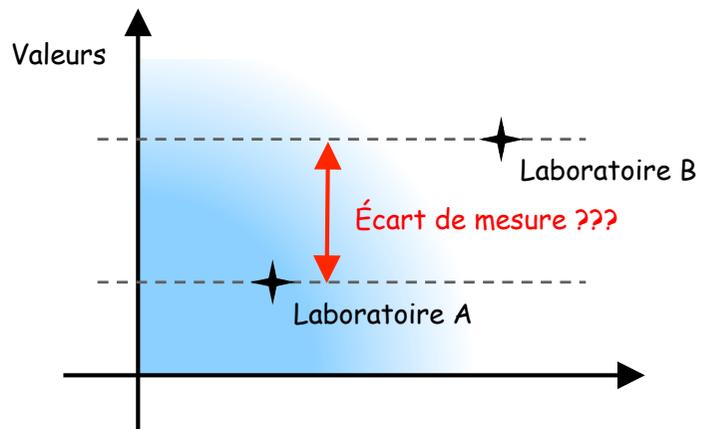


Comment poser les bases d'une métrologie adaptée à l'échelle du nanomètre ?





Incertitude de mesure :
Paramètre qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées.



Étalonnage (= lien entre la mesure et le SI)
+
Incertitude de mesure



La mesure prend un caractère universel. Celle-ci devient comparable entre différents instituts, laboratoires, entreprises... entre différents instruments

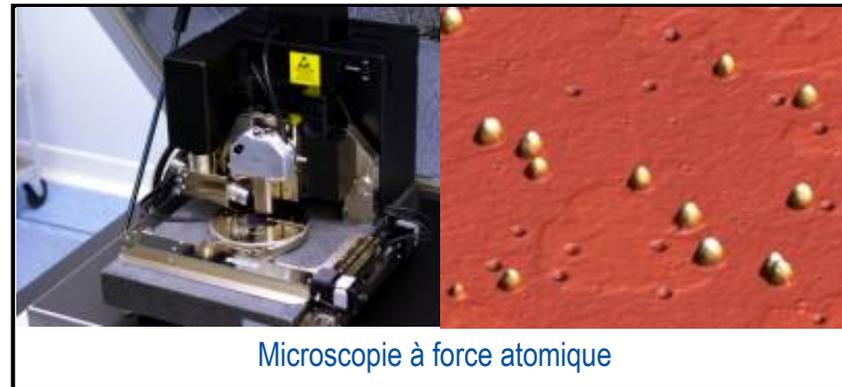


- Etablir les **chaînes de traçabilité** pour chaque grandeur.
- Estimer les **incertitudes** de mesure
- Elaborer des **étalons** spécifiques et **matériaux de référence**
- Développer des **méthodes** et **protocoles** reconnus par tous :
normalisation
- Recouper les mesures effectuées avec plusieurs techniques



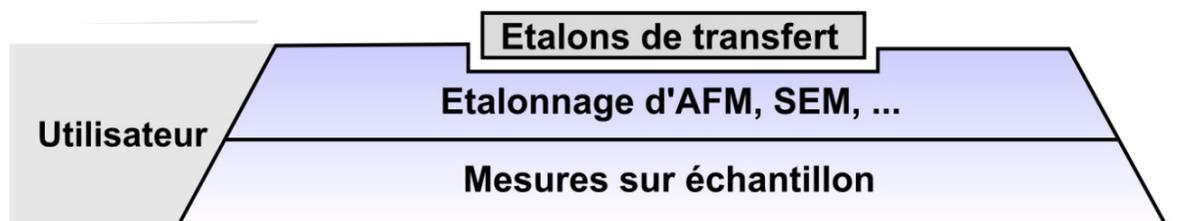
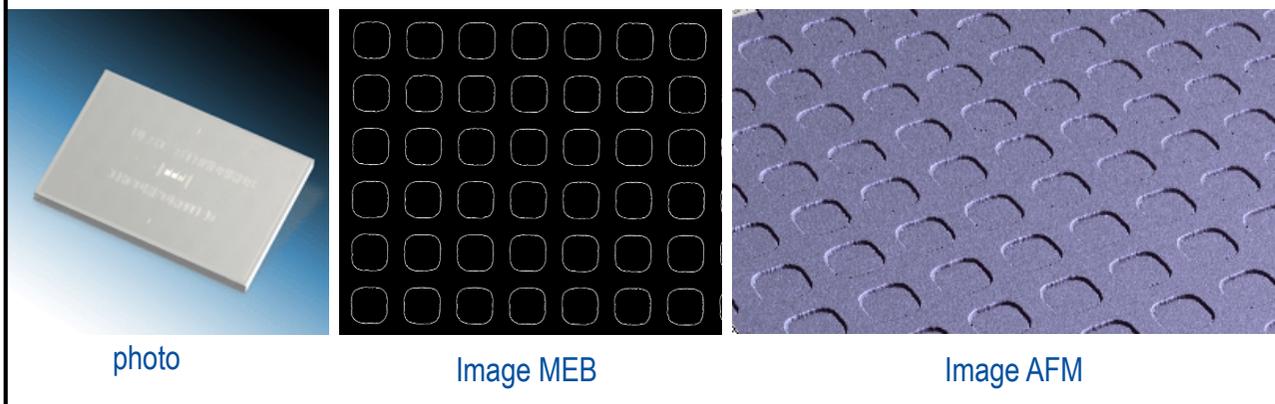
Traçabilité des mesures dimensionnelles à l'échelle du nanomètre



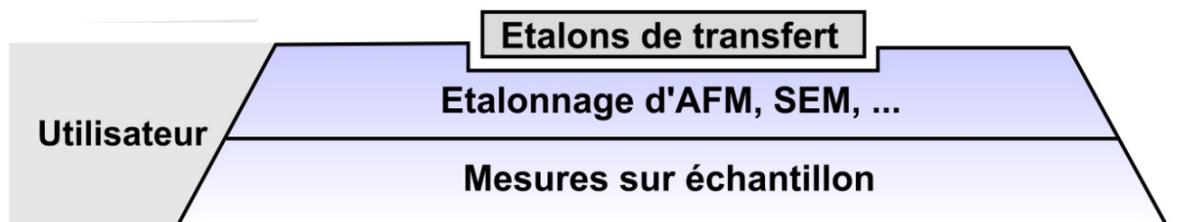


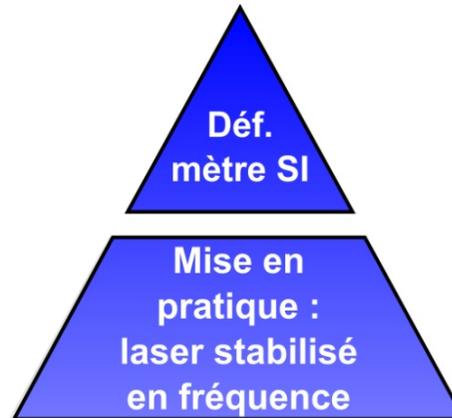
Etalonnage de l'instrument en utilisant un étalon de transfert:
STS2-440P de VLSI Standards

- Pas moyen : $1.803 \pm 0.023 \mu\text{m}$
- Hauteur moyenne: $41.2 \pm 0.7 \text{ nm}$

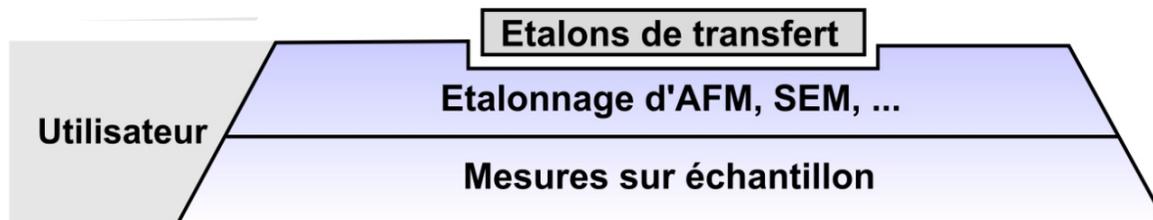


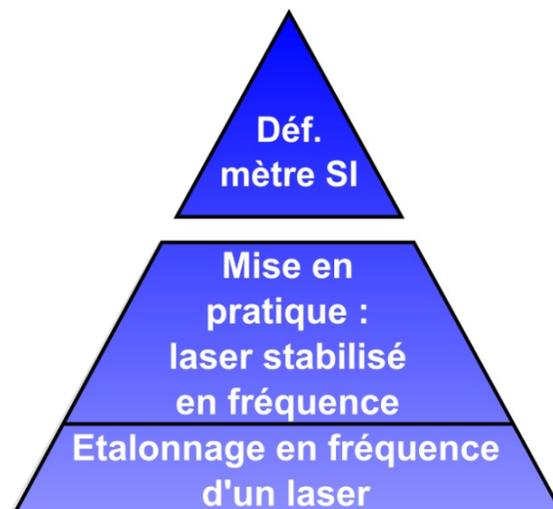
Déf.
mètre SI



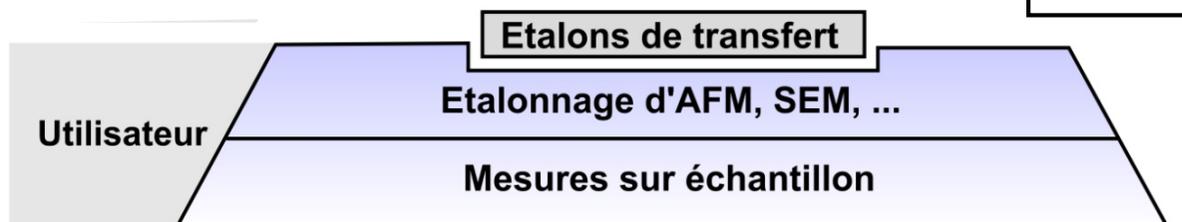


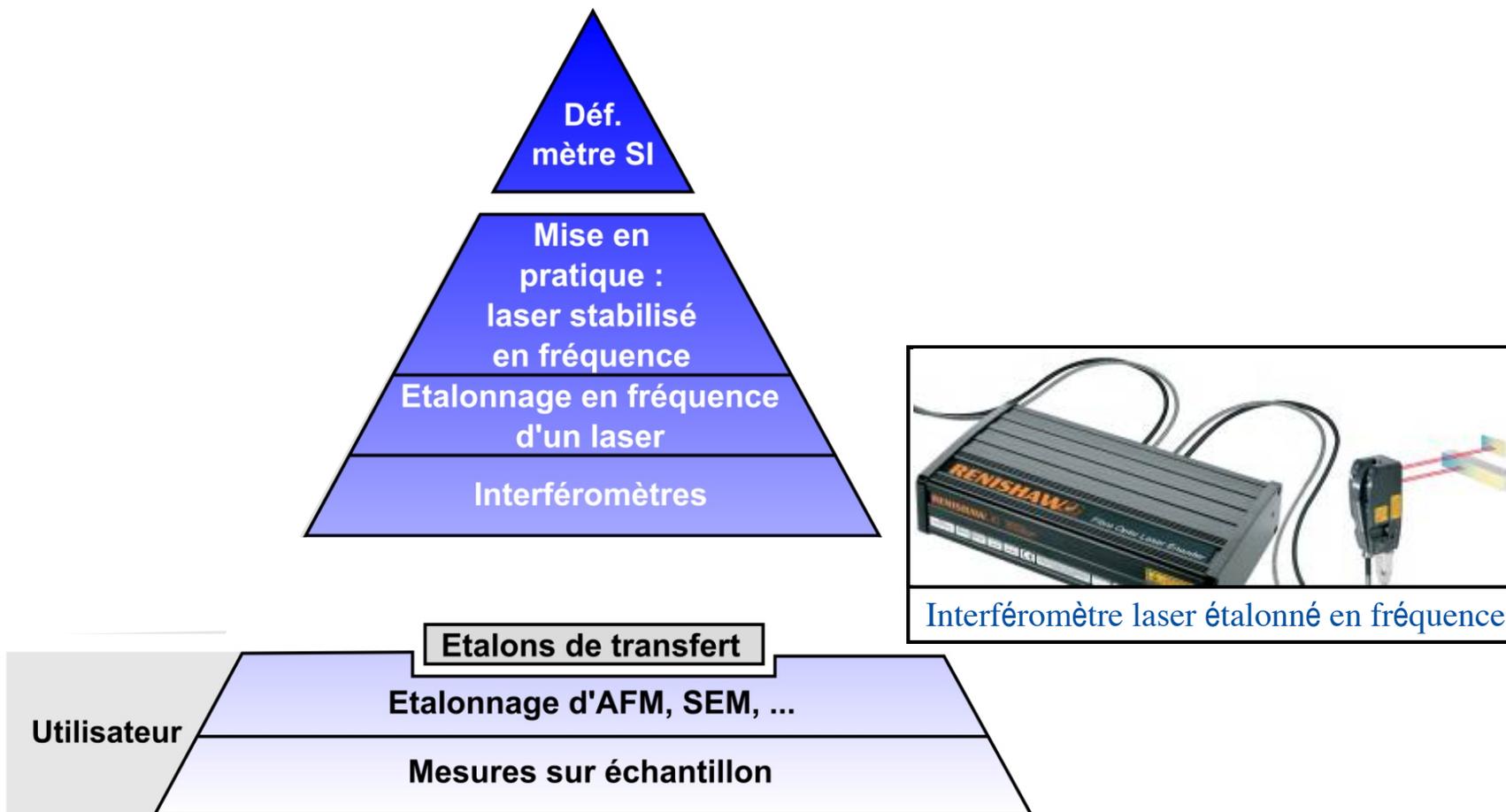
Peigne de fréquence constitué de raies spectrales dont l'écart est asservi sur l'étalon primaire de fréquence

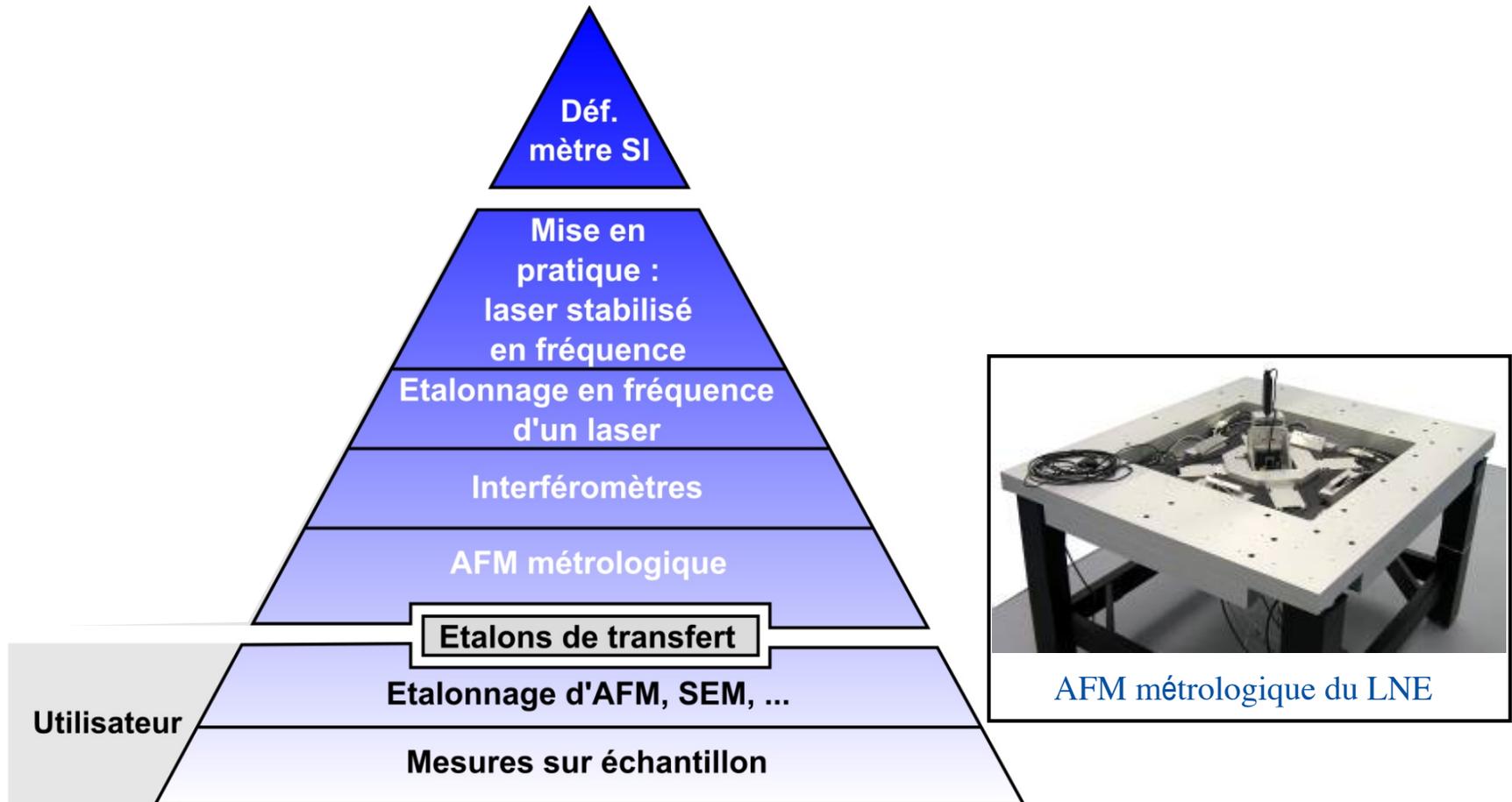


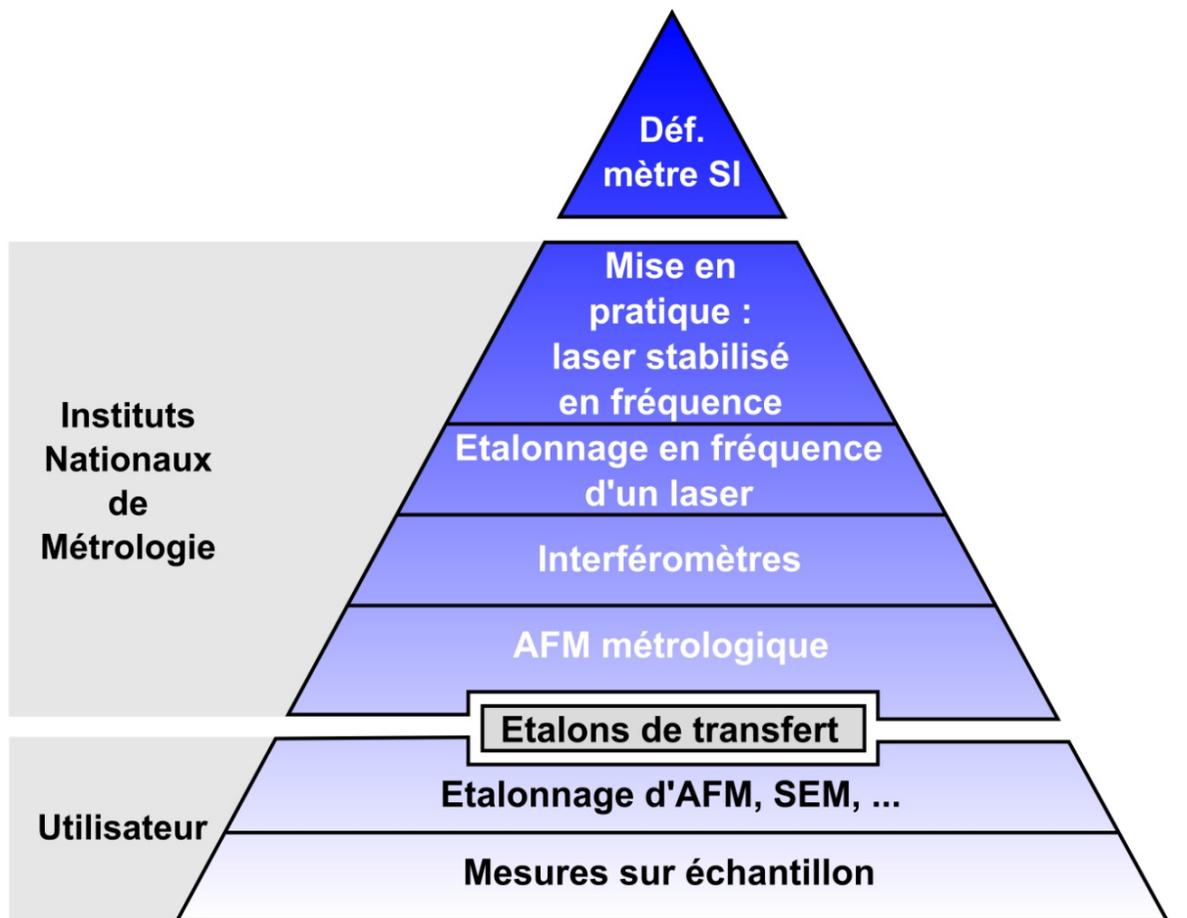


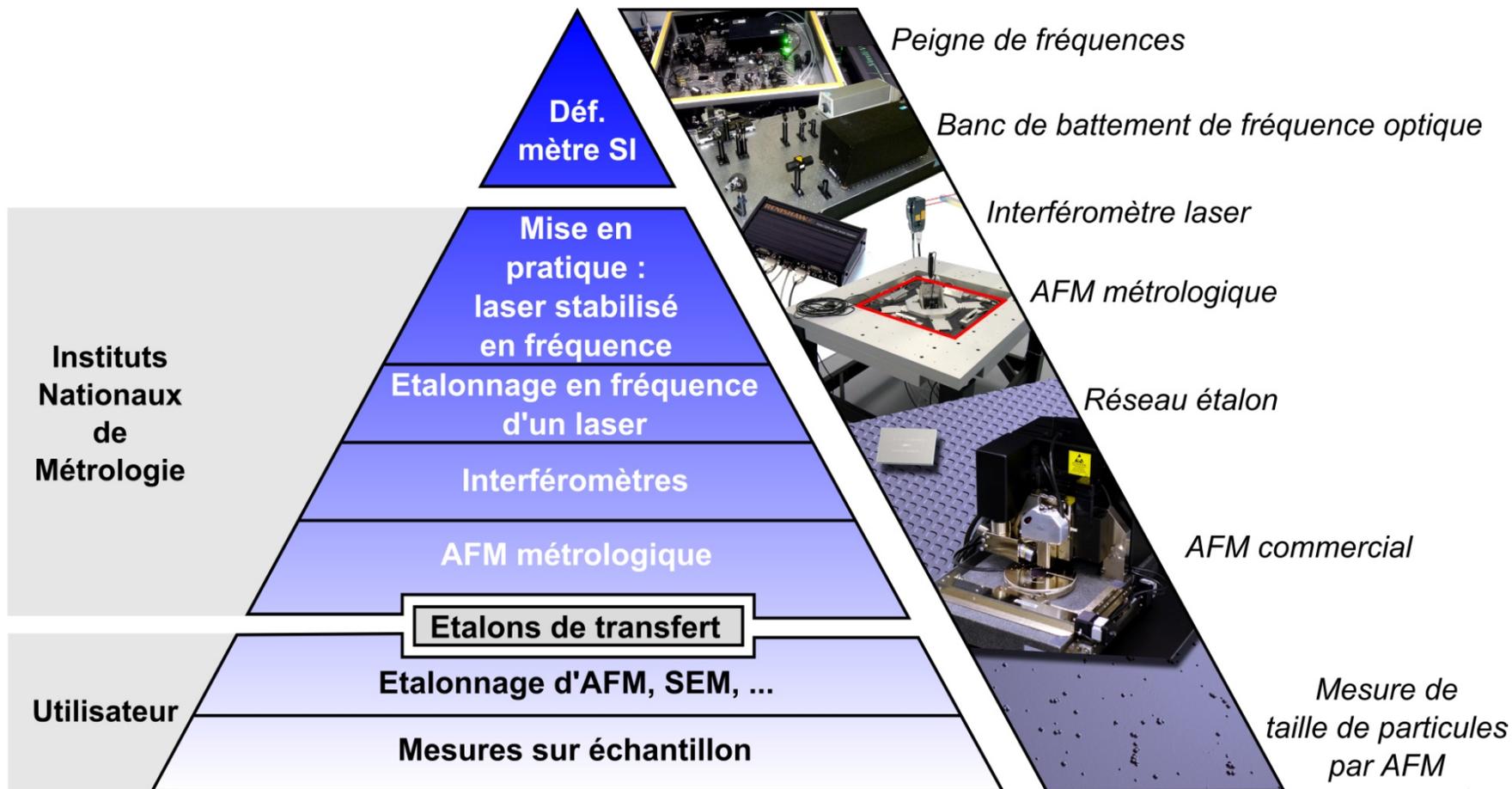
Étalonnage de la fréquence d'un laser
par battement de fréquence avec un
laser de référence

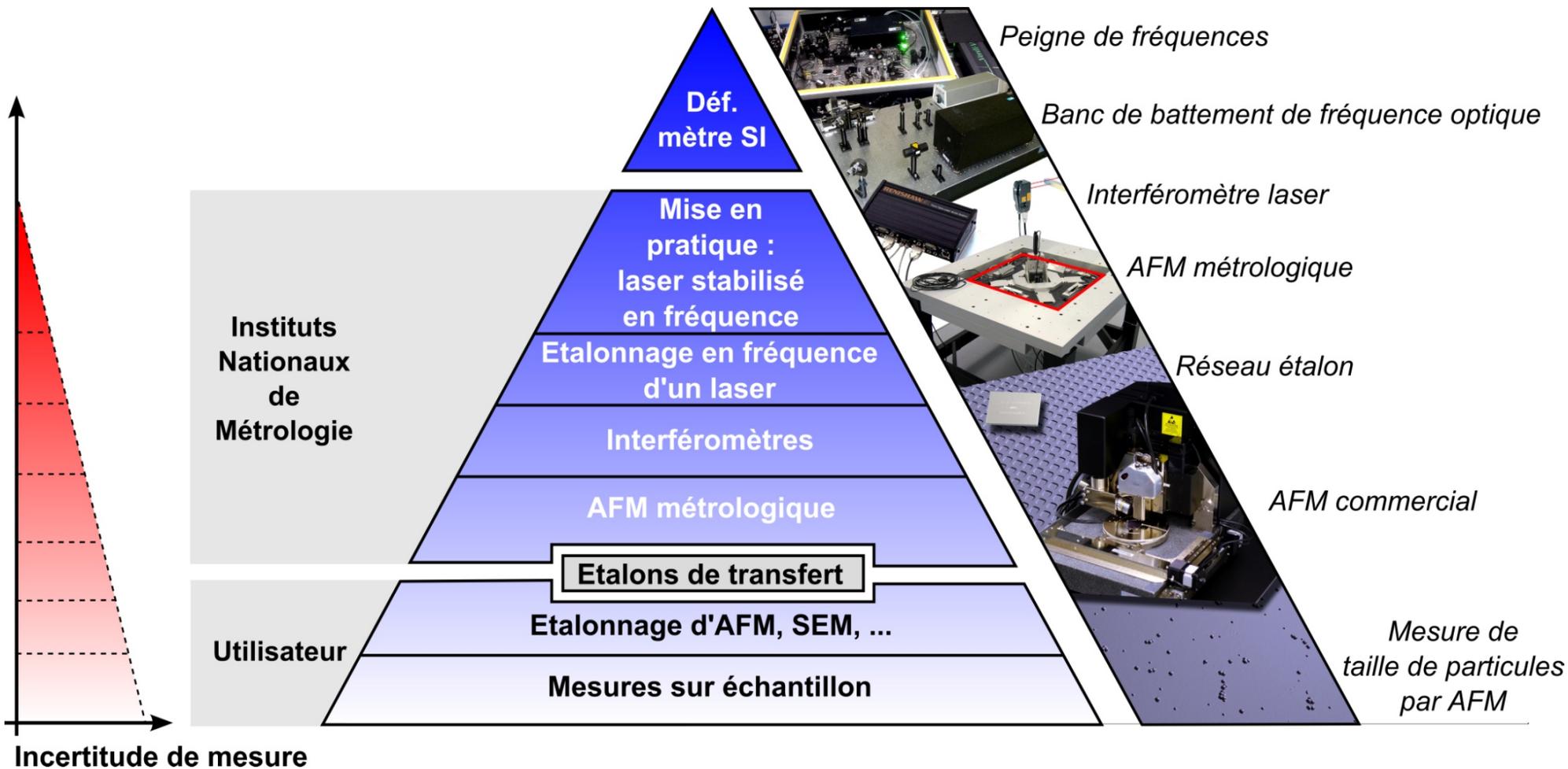






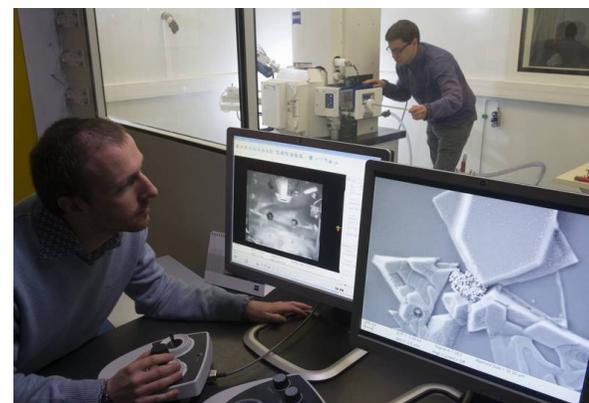
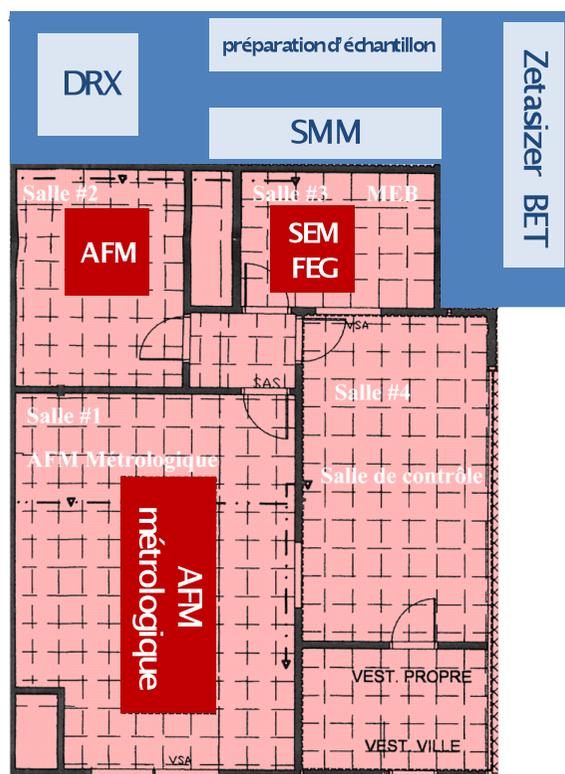






Implantation de la plate-forme CARMEN

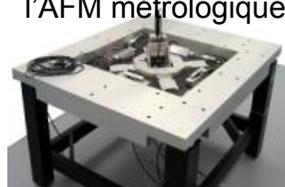
- 160 m² de salles blanches.
- environnement contrôlé pour la mesure de nanomatériaux : température, hygrométrie, perturbations électromagnétiques, vibrations mécaniques...



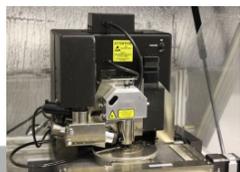
- ↳ Développer une métrologie spécifique à l'échelle du nanomètre
- ↳ Etablir une « carte d'identité » des nanomatériaux, à partir de ces principaux paramètres caractéristiques (ISO TC 229)
- ↳ Pour chaque grandeur, assurer la traçabilité des mesures
- ↳ Proposer des mesures avec des incertitudes optimales

Paramètres dimensionnels

- Dimension physique du nano-objet
- Forme
- La distribution en taille se réfère à un groupe de nanoparticules de différentes tailles
- Etat d'agglomération
- Traçabilité assurée par l'AFM métrologique



AFM Veeco



Composition

- Identification chimique
- Etat cristallin : paramètre de maille et proportion des différentes phases cristallines
- Traçabilité partielle



MEB-FEG Ultra plus



Diffractomètre à RX PANalytical X'pert PRO

Charge de Surface

- Charge électrique à la surface de la nanoparticule en contact avec la phase continue (système colloïdal : détermination du potentiel zéta)
- Traçabilité partielle

Zetasizer Nano ZS Malvern



Surface Spécifique

- Partie de la surface exposée d'une nanoparticule.
- La mesure est effectuée suivant la méthode BET
- Traçabilité partielle

ASAP 2020 Micromeritics



Un support pour... Instrumentation

Les industries

- Echantillonnage
- Etalonnage
- Nano-caractérisation

Les laboratoires académiques

- Nano-caractérisation
- Soutien aux plateformes actuelles (MINATEC, NANOINNOV, Nanosécurité...)

Les autorités légales

- Décret/Arrêté de déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire
- Nanoinside

Club nanoMétrologie

Deux créateurs

Le centre de compétences en nanosciences C'Nano au cœur de la recherche

Le LNE pilote de la métrologie Française à la croisée de la recherche et de l'industrie

- Créer un réseau réunissant le monde académique et industriel
- Recueillir les besoins des industriels
- Apporter des solutions en termes de toxicité et d'écotoxicité
- Elaborer des programmes R&D
- Soutenir la normalisation
- Diffuser les connaissances (guides, procédures techniques...).

<http://club-nanometrologie.fr/>

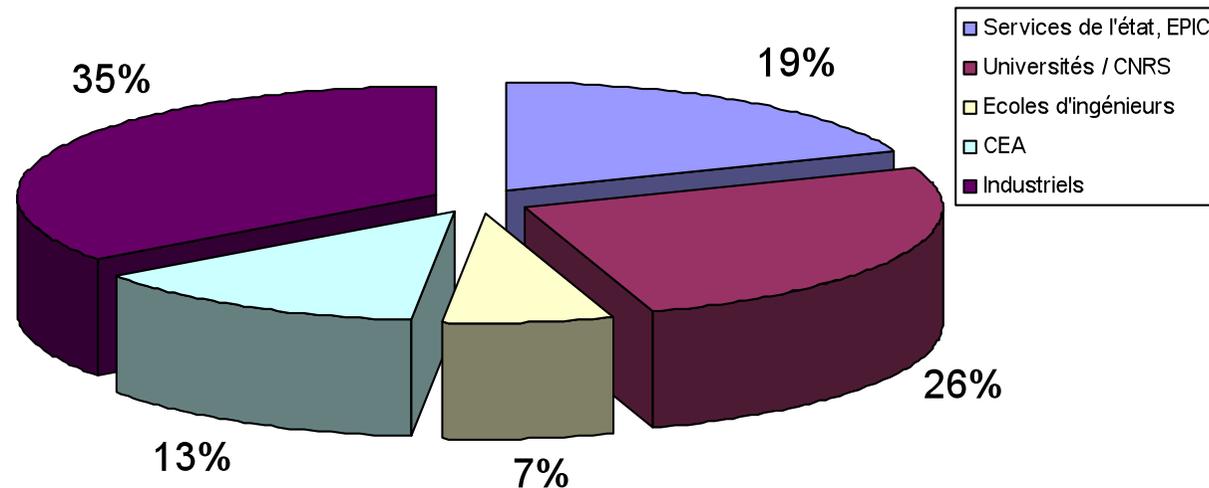


260 adhérents !

SCL,
INERIS, AFNOR, ANSES
CGIET/MINEFI,
Académie de l'environnement

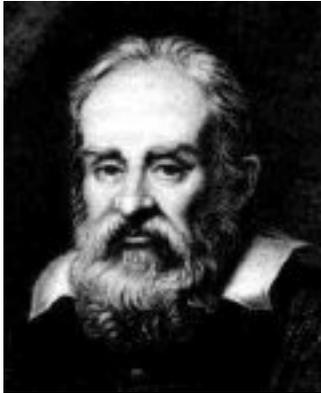
répartition des adhérents en fonction de leur secteur d'activité

Grands groupes dans les domaines suivants:
Automobile, chimie, micro-électronique, Industrie du textile et du papier
Constructeurs ou revendeurs d'instruments



X, supelec,
mines-paristech,
CNAM...





« *measuring everything measurable and trying to make measurable that which has not been measurable so far* »

Galileo (1564-1642).

“If you can measure what you are speaking about and can express it in numbers, you know something about it; but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers - your knowledge is of meager and unsatisfactory kind”.

Sir William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907).

