



HAL
open science

Étalons métrologiques fondamentaux

Maguelonne Chambon, Bruno Chauvenet, Richard Davis, Jimmy Dubard, F. Le Frious, Mohamed Sadli, Sophie Vaslin-Reimann, Jean-Pierre Wallerand

► **To cite this version:**

Maguelonne Chambon, Bruno Chauvenet, Richard Davis, Jimmy Dubard, F. Le Frious, et al.. Étalons métrologiques fondamentaux. Techniques de l'Ingénieur. Techniques d'Analyse, 2021, Génie industriel - Métier : responsable qualité, pp.R50 v3. 10.51257/a-v3-r50 . cea-03832454

HAL Id: cea-03832454

<https://cea.hal.science/cea-03832454>

Submitted on 9 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étalons métrologiques fondamentaux

Maguelonne CHAMBON : LNE, Paris, France

Bruno CHAUVENET : LNHB/CEA, Gif sur Yvette, France

Richard DAVIS : BIPM, Sèvres, France

Jimmy DUBARD : LNE-LCM, Trappes, France

Françoise LE FRIOUS : LNE, Trappes, France

Mohamed SADLI : LNE-LCM/CNAM, Saint-Denis, France

Sophie VASLIN-REIMANN : LNE, Paris, France

Jean-Pierre WALLERAND : LNE-LCM/CNAM, Paris, France

Résumé

Le Système international d'unités (SI) qui a été adopté par la Conférence générale des poids et mesures en 1960 est l'aboutissement de plusieurs dizaines d'années de recherche fructueuses dans l'établissement d'un système logique d'unités de mesures. Le SI a été conçu afin que, en principe, chaque mesure d'une grandeur physique ou chimique puisse être exprimée par un nombre associé à une unité spécifique. Toute grandeur peut être exprimée par une combinaison de sept unités de base connues comme les unités de base du SI. Les définitions de ces sept unités de base sont présentées avec une courte description de la manière dont elles sont réalisées en pratique. De plus le cas particulier des unités pour les rayonnements ionisants est présenté ainsi que le principe des chaînes d'étalonnage.

Abstract

Fundamental Metrological Standards

The International System of Units (SI) adopted by the “Conférence générale des poids et mesures” in 1960 is the outcome of several decades of fruitful research in the setting-up of a consistent system of measurement units. The SI was designed so that in principle, any measurement of a physical or chemical quantity can be expressed as a number in some specified unit. Any quantity can be expressed by a combination of the seven base units of the SI. The definitions of the seven base units are presented with a short description of how they are used in practice. In addition, the particular case of units for ionizing radiation is presented, together with the principle of calibration chains.

Mots-clés

Étalon de référence, grandeur de base, étalon primaire, Système international d'unités (SI)

Keywords

Reference measurement standard, base quantity, primary measurement standard, International System of Units (SI)

Introduction

En métrologie, un **étalon** réalise la définition d'une grandeur pour une valeur déterminée dans un système cohérent d'unités et avec une incertitude de mesure associée. Il peut être un système de mesure, une mesure matérialisée ou un matériau de référence. L'étalon sert de référence pour l'obtention des valeurs mesurées et des incertitudes de mesure. Il permet de contrôler l'exactitude des résultats donnés par un appareil de mesure ou d'étalonner l'appareil. L'exactitude d'un résultat de mesure est l'étroitesse de l'accord entre la valeur mesurée et la valeur vraie de la grandeur mesurée.

La valeur d'un **étalon primaire** est obtenue sans se référer à un étalon d'une grandeur de même nature mais il peut se référer à des étalons d'autres grandeurs. Par exemple, une balance de pression, étalon primaire pour la pression, peut être traçable au mètre, par des mesures de surfaces mais pas par rapport à un autre étalon de pression.

Les origines du **Système international d'unités** (SI) remontent au XVIII^e siècle, avec la création du système métrique décimal qui donna une première base d'uniformisation des unités de mesure. Avec les évolutions scientifiques et technologiques, particulièrement à la fin du XIX^e siècle et tout au long du XX^e, un nombre important de chercheurs ont essayé de définir les unités de mesure à partir de constantes physiques de la nature, par essence plus universelles que celles issues de réalisations pratiques (comme le point triple de l'eau) ou d'artefacts matériels (tel que le prototype international du kilogramme étalon).

Cependant, même si la précision des unités ne cessait de s'améliorer, dans le cadre du SI, certaines définitions d'unités restaient difficilement réalisables voire impossibles à mettre en œuvre (l'ampère par exemple).

Tous ces éléments ont conduit la communauté des métrologues à réfléchir à de **nouvelles définitions** des unités de mesure, fondées sur des constantes physiques. Entre 1967 et 1983, trois unités (la seconde, la candela et le mètre) ont été redéfinies par rapport à une constante physique. Puis, d'autres travaux de recherche menés sur plusieurs décennies à travers le monde ont permis cette nouvelle « révolution » de 2018, où le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole se basent désormais également sur des **constantes physiques de la nature**. Ainsi les sept unités de base du SI ont été transformées, ouvrant de nouvelles perspectives pour accompagner les progrès technologiques. Après les évolutions du SI et sa dernière édition de 2018, l'article présente les principaux étalons primaires de mesure réalisés pour les grandeurs physiques et chimiques, en suivant l'ordre de définition des unités de base du SI.

1. SI : origines et développement

1.1 Convention du mètre et création du BIPM

Deux des idées fondamentales, issues de la création et de l'élaboration du système métrique décimal lors de la Révolution française, furent la conviction que le nouveau système proposé devait être basé d'une part sur des notions universelles et des fondements scientifiques solides et, d'autre part, devait être disséminé non seulement sur l'ensemble du territoire national mais dans le monde entier, « *A tous les temps, à tous les peuples* ».

Cette dernière idée a cheminé tout au long du XIX^e siècle, en particulier à l'occasion des expositions universelles de Londres et de Paris (respectivement en 1851, 1855 et 1867), où discussions faisant, les scientifiques mais aussi les politiques commencèrent à comprendre les avantages d'un tel système. Outre le fait que certains pays ont proclamé une loi sur la métrologie et la mise en application du système métrique décimal (comme la Suisse, les Pays-Bas, la France, par exemple) les plus éminents scientifiques du XIX^e siècle s'étaient déjà penchés sur la question de la mesure de toutes choses et de

sa réalisation. On citera, entre autres, Weber, Faraday, Maxwell, Kelvin, Rayleigh, Helmholtz, Renault. Et souvenons-nous des propos de James Clerk Maxwell sur les étalons absolus dans un discours de 1870 à la Division des mathématiques et de la physique de la British Association for the Advancement of Science à Liverpool :

« Les dimensions, la durée de la rotation de la Terre semblent parfaitement immuables si l'on devait se fier aux moyens de comparaison dont nous disposons aujourd'hui. Elles ne le sont cependant pas du fait même de la nécessité physique. En effet, la surface de la Terre peut aussi bien se contracter en refroidissant comme elle pourrait tout autant s'agrandir avec la chute de météorites ; la vitesse de sa révolution peut aussi bien décroître peu à peu, mais cela n'en changerait pas moins le fait qu'elle est une planète. Mais si la masse ou la durée de vibration d'une molécule, disons d'hydrogène, est modifiée, alors sa nature propre en serait changée : ce ne serait plus là une molécule d'hydrogène. »

« Donc, si nous voulons définir les étalons de longueur, de temps et de masse absolus, il nous faudra les chercher non pas dans les dimensions, le mouvement, ou encore la masse de notre planète, mais en prenant des unités telles que la longueur d'onde, la période de vibration, et la masse absolue de ces molécules impérissables, inaltérables et parfaitement identiques. »

Dans le même temps, Max Planck, un des fondateurs de la mécanique quantique, propose en 1899 un système basé sur des grandeurs et unités qui pourraient être définies à partir de constantes de la nature (tableau 1) : en particulier la vitesse de la lumière, la constante gravitationnelle, la constante de Planck, la constante de Boltzmann et la charge élémentaire électrique.

Grandeur	Formule	Valeur approchée
Longueur	$L_p = \sqrt{(h \cdot G / c^3)}$	$\sim 4,1 \times 10^{-35}$ m
Masse	$M_p \sqrt{(h \cdot c / G)}$	$\sim 5,5 \times 10^{-8}$ kg
Temps	$t_p = \sqrt{(h \cdot G / c^5)}$	$\sim 1,3 \times 10^{-43}$ s
Température	$T_p = \sqrt{(h \cdot c^5 / (G \cdot k^2))} = M_p \cdot c^2 / k$	$\sim 3,5 \times 10^{32}$ K
Résistance électrique	$R = h / e^2$	$\sim 25,8$ k Ω

NB : Ces formules peuvent aussi être exprimées en fonction de \hbar ($h/2\pi$) au lieu de h .
Tableau 1 - Système proposé par Max Planck

L'idée même d'avoir des unités reliées à des constantes de la nature est dans la lignée de ce que souhaitent les premiers investigateurs et académiciens lors de l'élaboration du système métrique, la plus grande universalité possible. Max Planck était bien en avance sur son temps.

Mais à l'époque, les propositions faites (que ce soit celles de Maxwell, de Planck ou d'autres) semblaient encore complexes et la mise en pratique très éloignée des préoccupations quotidiennes. Les unités du mètre et du kilogramme étaient toujours mesurées selon les unités originelles du Mètre et du Kilogramme des Archives. Il faut préciser que la science et la technologie n'étaient alors pas suffisamment avancées pour mettre en place d'emblée ces nouveaux préceptes.

Simple barre rectangulaire où le mètre correspond à la distance entre les extrémités soi-disant plates et parallèles, le Mètre des Archives est un « étalon à bout ». À partir de 1850, les spécialistes en géodésie admettent qu'un étalon linéaire (dont la longueur est définie comme la distance entre les lignes fines gravées sur la surface de la barre) lui est supérieur. En outre, ayant constaté que toutes les mesures faites à Paris, prétendument avec référence au mètre, ne pouvaient être traçables au Mètre des Archives mais à une copie conservée au Conservatoire (impérial) des arts et métiers, à Paris, le Mètre des Archives étant considéré comme inaccessible. Avec cette insatisfaction grandissante, une

conférence sur la géodésie à Berlin est organisée en 1867 afin de définir un nouveau Mètre européen à partir d'un étalon linéaire, qui sera déposé dans un nouveau bureau européen des poids et des mesures.

Une controverse et un débat politique s'ensuivent presque aussitôt, particulièrement en France. La perspective d'un accord international sur les étalons de mesure a donc mûri au milieu du XIX^e siècle, et s'est ainsi que va naître la « convention du mètre », traité diplomatique scientifique intergouvernemental, signé le 20 mai 1875.

Un des premiers points de ce traité est la création d'un Bureau international des poids et mesures (dont l'acronyme BIPM est identique en français et en anglais). Le BIPM est placé sous l'autorité du Comité international des poids et mesures (CIPM) qui dépend de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM), conférence diplomatique qui rassemble tous les délégués des États membres environ tous les quatre ans, et qui comprend à ce jour 63 signataires.

Le BIPM s'installe peu après au pavillon de Breteuil, à Sèvres, réparé suite aux dégâts causés par la guerre franco-prussienne de 1870. La construction de laboratoires débute pour abriter les nouveaux prototypes métriques dont la réalisation avait débuté avant même la signature de la Convention. Ces laboratoires, remarquablement conçus, incorporaient toutes les idées contemporaines sur la stabilité et le contrôle des températures. Ils étaient équipés des meilleurs appareils disponibles permettant de comparer les étalons à trait et les étalons du kilogramme, d'anticiper les besoins des scientifiques et d'y répondre.

De nouveaux prototypes métriques sont alors conçus pour correspondre au Mètre et au Kilogramme des Archives. Lors des discussions préliminaires, il fut décidé que le mètre serait défini à partir de la longueur du nouveau prototype métrique et non comme un dixième de milliardième du quadrant de la terre, et que le kilogramme serait défini à partir de la masse du nouveau prototype et non selon la masse d'un décimètre cube d'eau, même si l'on sait que la masse d'un décimètre cube d'eau devait encore être vérifiée à l'époque. Au moment de leur adoption formelle lors de la première CGPM en octobre 1889, ces nouveaux prototypes remplacèrent le Mètre et le Kilogramme des Archives qui devinrent des artefacts historiques.

1.2 Premiers pas vers les unités naturelles et abandon des artefacts

Peu de temps après que les nouveaux prototypes métriques aient été déposés dans le coffre-fort du BIPM, le nouveau Comité international des poids et des mesures a commencé à travailler et à réfléchir à l'avenir. À la réunion de 1891, B. A. Gould, astronome américain, remarquait que « *Depuis les tout débuts du Comité international, l'importance de la définition de la relation entre les unités métriques et des constantes fondamentales de base déduites des phénomènes naturels n'a cessé d'être mise en avant* ». Sur sa suggestion, le BIPM invite A. A. Michelson à venir à Paris afin de mesurer la longueur d'onde de la ligne spectrale rouge du cadmium par rapport au prototype international du mètre.

C'est chose faite entre 1892 et 1893 avec A. A. Michelson et M. Benoît, alors directeur du BIPM. Leurs propres résultats sont confirmés avec une précision améliorée, de l'ordre de quelques 1×10^{-7} , par Fabry et Pérot en 1906. Néanmoins, il faudra attendre la 11^e CGPM, en 1960, pour décider de changer la définition du mètre en une unité basée sur la longueur d'onde de la ligne orange de l'atome de krypton. Des projets remarquables sont conduits au BIPM dans les années 1890, notamment les travaux sur la détermination de la densité de l'eau avec une précision d'un milliardième ou partie par million (ppm) par Chappuis et ceux de Guillaume, titulaire du prix Nobel de physique pour sa découverte de l'Invar.

Les résultats, confirmés à 1 ppm près par des équipes australiennes en 1990, démontrent que la densité de l'eau définie par Lefèvre-Gineau et Fabbroni en 1794, après la mort de Lavoisier sous la Révolution, n'avait que 28 ppm (partie par million) de différence avec les valeurs actuelles. Voilà un

extraordinaire exploit : la masse du Kilogramme des Archives n'a que 28 ppm de différence avec sa définition formelle !

Par la suite, un des principaux débats des années 1930 porte sur les unités électriques. Ainsi, la 8^e CGPM décide, en 1933, de changer les définitions des unités électriques établies par rapport aux soi-disant unités internationales (adoptées en 1908 lors de la conférence sur l'électricité de Londres) afin d'en faire des unités absolues reliées aux unités mécaniques que sont la longueur et la masse, ainsi qu'au temps. Le CIPM se voit confier l'autorité de la définition de ces nouvelles unités absolues, une fois les mesures nécessaires réalisées. C'est chose faite en 1946, avec comme conséquence la nouvelle définition de l'ampère, où la valeur numérique de la constante magnétique μ_0 (ou « perméabilité du vide ») est fixée précisément à $4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$. Toutefois, la définition adoptée est totalement impossible à mettre en pratique et donc, les cellules Weston et les résistances bobinées, conservées au BIPM, sont maintenues comme étalons de référence pour les nouvelles unités, bien que leurs valeurs respectives aient été définies à partir de mesures absolues.

En 1956, l'unité de temps (la seconde), définie par le passé comme une fraction de la journée, est changée en fraction de l'année tropicale. Dans le même temps, et avec le développement croissant de la physique atomique, de nouveaux étalons de fréquences sont réalisés, basés sur des transitions atomiques, généralement des alcalins. C'est ainsi qu'en 1967 la définition de la seconde est une nouvelle fois modifiée mais pour une définition atomique de la seconde établie à partir de la fréquence de la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium. Même si ce n'est pas une constante fondamentale, c'est pour le moins un invariant de la nature.

Les réflexions sur le fait d'avoir des unités basées principalement sur des constantes fondamentales de la nature sont de plus en plus fortes. Les avancées sur les étalons de fréquence réalisant la seconde vont permettre un pas supplémentaire vers ce schéma. Les résultats sont tels qu'en 1983 le mètre va être redéfini à partir d'une valeur numérique fixe, la vitesse de la lumière, reliant ainsi inévitablement le mètre et la seconde.

Un grand pas restait à faire en particulier pour l'unité de température (le kelvin), la définition étant basée sur le point triple de l'eau, et pour l'unité de masse (le kilogramme) qui était toujours définie comme la masse d'un cylindre en platine iridié, déposé au pavillon de Breteuil et qui, selon toute vraisemblance, resterait tel quel.

En 1971, à l'occasion de la 16^e CGPM, le secrétaire du CIPM et président du Comité consultatif des unités, Jan de Boer, déclare :

« En ce qui concerne l'unité de masse, le choix d'une définition atomique par exemple de la masse du proton, ou bien l'unité de masse atomique unifiée, pourrait sembler plus naturel, mais une telle proposition me semble encore loin de sa réalisation, parce qu'elle nécessite une détermination de très grande précision de la masse du proton. »

Il remarque ensuite, à propos des unités électriques :

« Ici, de nouveau, on pourrait imaginer la charge électrique du proton comme l'unité de charge électrique la plus naturelle ou fondamentale pour servir de base à un système universel d'unités, mais dans ce cas aussi, ce sont les exigences de la métrologie qui rendent une telle proposition impraticable pour mesurer avec une très grande précision les grandeurs électriques. »

Et Jan de Boer de conclure :

« Naturellement, on pourrait se demander aussi dans ce cas s'il n'eût pas été préférable de remplacer la définition de la mole donnée ici par une définition moléculaire ; mais comme dans le cas de l'unité de masse ou de la charge électrique, cela entraînerait des

déterminations, telles qu'un comptage absolu des molécules ou bien la mesure de la masse des molécules, qui ne sont pas possibles avec une précision suffisante. »

Aujourd'hui, le paysage est très différent car, depuis ce discours de 1971, les avancées de la science et de la technologie ont permis d'effectuer tout ce qu'il pensait, à l'époque, être irréalisable. En effet, il est possible aujourd'hui de construire un système d'unités complètement absolu en redéfinissant le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole à partir de valeurs numériques fixées de constantes fondamentales ou d'invariants de la nature. L'idée du système de Max Planck revient donc d'actualité, même si pour des raisons scientifiques, la constante de gravitation ne sera pas proposée, la connaissance de l'incertitude sur sa valeur n'étant pas suffisante par rapport à d'autres constantes.

1.3 Progrès majeurs en physique quantique et en métrologie après 1960

La physique quantique va connaître des avancées spectaculaires avec la découverte de deux effets qui vont avoir un impact essentiel en métrologie, surtout dans le domaine électrique.

Tout d'abord l'effet Josephson, découvert en 1962 par B. D. Josephson (prix Nobel en 1973) permet de relier une tension électrique au rapport constant $2e/h$, (e , charge élémentaire, et h constante de Planck). Le second est l'**effet Hall quantique** découvert par Klaus von Klitzing en 1980 (prix Nobel en 1985), créant une résistance électrique proportionnelle à h/e^2 . Utilisé avec l'effet Josephson, ceci rend possible la définition d'un courant électrique lié aux effets quantiques.

Le rapport $2e/h$ est alors appelé « constante de Josephson » K_J et le rapport h/e^2 « constante de von Klitzing » R_K . Il devint alors possible de produire non seulement un courant électrique, mais également d'autres grandeurs électriques (en particulier la puissance) en laboratoire, à un niveau tel que les effets physiques produits étaient visibles et mesurables très précisément. On peut ainsi mesurer exactement la relation entre grandeurs mécaniques et grandeurs électriques au moyen d'équations quantiques précises, applicables dans des expériences macroscopiques.

En 1976, Bryan Kibble du NPL (National Physical Laboratory, Grande-Bretagne) s'intéresse à la manière dont les puissances électriques et mécaniques pourraient être comparées par le biais d'un bras de balance unique. L'idée en principe était simple et toujours utilisée, il s'agit d'équilibrer la force de gravitation d'un objet, comme par exemple la masse d'un étalon d'un kilogramme, par la force électromagnétique développée par un courant électrique passant par une bobine plongée dans un champ magnétique. Le courant électrique est mesuré par le rapport d'une tension à une résistance reliée aux effets Josephson et Hall quantique, et les grandeurs mesurées sont alors la masse, l'accélération due à la gravité, la vitesse d'une bobine mobile et les fréquences micro-ondes requises pour l'effet Josephson.

Ces deux effets quantiques macroscopiques effacent l'énorme différence d'échelle entre le monde microscopique de phénomènes quantiques et le monde macroscopique des étalons de masse du kilogramme. L'ensemble est appelé « **balance du watt** ».

Mais ce n'est pas tout. Les progrès de la science ont permis, dans un domaine entièrement différent, de découvrir un moyen de relier le kilogramme à la masse d'un atome. Dans les années 1970, en effet, Richard Deslattes du National Bureau of Standard (actuellement le NIST, États-Unis) mesure la maille du réseau du silicium au moyen de rayons X et par interférométrie optique. Cette avancée majeure permet de concevoir une expérience permettant de déterminer avec une très grande précision le nombre d'atomes compris dans 1 kg de silicium, soit environ $215\,253\,842 \times 10^{17}$ atomes en mesurant un artefact au volume prédéterminé. Les grandeurs mesurées sont la maille du réseau des atomes dans un cristal de silicium, et le volume de l'artefact. Une nouvelle méthode est ainsi mise en place qui permet de définir l'unité de masse par une constante fondamentale, *i.e.* la **masse d'un atome de silicium**. Cette méthode est appelée « diffraction des cristaux par rayons X ».

Malgré la simplicité de ces deux approches pour une nouvelle définition du kilogramme, il faudra plus de 30 ans pour parvenir à obtenir des résultats suffisamment précis, cohérents et comparables entre eux et enfin soumettre une proposition détaillée déterminant le nouveau système des unités absolues.

Une autre conséquence bien plus immédiate à la mise en place des effets Josephson et quantiques dans les années 1980 et 1990, compte tenu de la précision atteinte, est leur utilisation directe, « hors traçabilité » aux unités du SI. En effet, à partir de ces deux effets (dont la reproductibilité est réalisée avec une précision de 10^{-10} , voire moins), il devient rapidement possible de conserver et d'assurer la maintenance des étalons de références pour le volt et l'ohm. Leurs valeurs absolues en volt SI et ohm SI sont néanmoins connues seulement à quelques 1×10^{-7} et limitées avant tout par les incertitudes de détermination de la valeur de la constante de Planck h . Cependant, l'utilité de ces étalons de références basées sur les effets quantiques est telle qu'en 1990 le CIPM adopte des valeurs conventionnelles pour K_J et R_K respectivement désignées sous K_{J-90} et R_{K-90} . Si la métrologie électrique devient par là même beaucoup plus précise, elle est découplée des autres unités SI au plus haut niveau de précision.

Par ailleurs, les communautés scientifiques en lien avec la chimie et la biologie signifient leur besoin de quantifier la matière. En effet, si au début du XX^e siècle peu d'éléments étaient concernés par les développements industriels, ce n'est plus le cas dans les années suivant la Seconde Guerre mondiale. La quantité de matière n'est pas qu'une mesure de pesage, elle doit intégrer la « qualité de l'élément concerné ». Le CIPM propose alors d'ajouter une nouvelle unité de mesure, et en 1971 la mole, unité de quantité de matière, complète le SI. La mole est alors fondée sur l'atome de carbone 12, définition qui elle aussi se tournera vers une définition basée sur une constante fondamentale par la suite.

1.4 La nouvelle « révolution » de 2018, le SI et les constantes fondamentales

On peut se demander, en toute légitimité, comment la valeur d'une constante fondamentale peut être fixée arbitrairement quand, de par sa nature même, sa valeur doit être définie et stable. Il faut donc bien distinguer la **valeur d'une constante fixée par la nature** de sa **valeur numérique**, qui dépend de l'amplitude de l'unité dans laquelle nous décidons de la mesurer. Prenons, par exemple, la vitesse de la lumière qui est une constante de la nature identique en tout point, mais dont la valeur numérique dépend de l'amplitude de nos unités de temps et de longueur. La vitesse de la lumière est généralement formulée sous cette forme :

$$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Elle peut aussi être formulée en kilomètre par heure : $c = \mathbf{1\,079\,252\,848,8 \text{ km/h}}$.

À une valeur donnée pour une seconde en SI, il est évident que la valeur numérique de la vitesse de la lumière dépend de la grandeur de l'unité de longueur ou de temps choisie pour le calcul.

C'est la méthode par laquelle les unités fondamentales du nouveau SI sont désormais définies. Nous donnons les valeurs numériques d'une série de constantes fondamentales ou d'invariants de la nature, de sorte que les sept unités de base du SI soient ainsi définies. Pour ce qui est du **kilogramme**, par exemple, défini selon une valeur numérique fixe de la constante de Planck, nous savons que celle-ci est exprimée en unités joule-seconde ou J.s ainsi formulée : $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La **seconde** a déjà été donnée comme valeur numérique pour la fréquence d'une transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium, et le **mètre** comme une valeur numérique fixe pour la vitesse de la lumière. Ainsi, définir la valeur numérique pour la constante de Planck revient à définir le kilogramme.

L'**ampère**, le **kelvin** et la **mole** sont définies selon des valeurs fixes pour la charge élémentaire e , comme la constante de Boltzmann k et la constante d'Avogadro N_A respectivement. L'unité photométrique **candela** diffère du fait que sa définition dépend d'un facteur de conversion biologique

lié à la puissance optique perçue par l'œil, et elle est déjà définie comme le rapport fixe de lumens par watt.

La 26^e Conférence générale des poids et mesures (CGPM) de 2018 a voté cette révision complète du SI en intégrant les nouvelles définitions pour le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole à partir de constantes fondamentales de la nature, et comme l'a indiqué Klaus von Klitzing lors de sa présentation « plus qu'une évolution, c'est une nouvelle révolution » pour le système métrique décimal. Cette révision est maintenant applicable à partir du 20 mai 2019.

2. Temps et fréquence

2.1 Références astronomiques et atomiques

La métrologie du temps et des fréquences mêle intimement les notions d'**unité de temps**, qui permet de mesurer des durées ou intervalles de temps, et d'**échelle de temps**, référentiel qui permet de situer des événements dans le temps.

Le temps a longtemps été mesuré par des méthodes héritées de l'astronomie, notamment, pour des applications civiles, sur la base du mouvement du Soleil dans le ciel, qui est relié à la rotation de la Terre autour de son axe. Un exemple important de ce type d'échelle est le **temps universel** (UT), qui désigne le temps solaire moyen au méridien de Greenwich et qui remplace le plus ancien et ambigu temps moyen de Greenwich (GMT). Dans cette échelle, la seconde est définie comme la fraction $1/86\,400$ du jour solaire moyen. UT admet plusieurs versions qui diffèrent légèrement entre elles, dont UT1 qui exprime, sous forme de temps, l'angle de rotation de la Terre dans un certain référentiel céleste.

Aux XIX^e et XX^e siècles, il a été démontré que la durée du jour solaire moyen subit des fluctuations à l'échelle de la milliseconde, avec une tendance à augmenter à long terme, correspondant à un ralentissement de la rotation de la Terre (voir « *Pour en savoir plus* », rubrique Sites Internet). Par conséquent, les durées des secondes, minutes, heures et jours du temps universel ne sont pas constantes dans le temps. Pour cette raison l'Union astronomique internationale (UAI) a adopté en 1952 le **temps des éphémérides** (ET), échelle basée sur le mouvement de la Terre dans son orbite autour du Soleil. L'origine de l'ET a été définie en attribuant une datation (date et heure) conventionnelle (1900 janvier 0 d 12 h ET) au moment où la longitude moyenne du Soleil a pris la valeur $279^{\circ}41'48,04''$. L'unité de l'ET était la durée de l'année tropique pour cette même époque. En 1956, le Comité international des poids et mesures (CIPM) a proposé une nouvelle définition de la seconde, comme la fraction $1/31\,556\,925,974\,7$ de cette durée (adoptée par la Conférence générale des poids et mesures (CGPM) en 1960). La durée de la seconde ainsi définie a été choisie pour être identique, à l'incertitude près, à celle utilisée précédemment qui, pour des raisons historiques, était égale à la seconde du temps solaire moyen dans une période autour de l'an 1820.

Au cours de la première moitié du XX^e siècle, des horloges qui mesurent le temps en comptant les oscillations d'un oscillateur électrique à résonateur macroscopique ont été développées, avec des performances compétitives avec celles des échelles de temps astronomiques et pouvaient les dépasser dans certains cas. Toutefois, leur dépendance à un résonateur macroscopique les empêche de définir une unité de temps universelle et reproductible, et conduit à des phénomènes de vieillissement. Ces limitations ont été affranchies en faisant appel à des transitions atomiques en tant que références de fréquence. Les fréquences associées à ces transitions sont des constantes de la Nature, selon les connaissances scientifiques actuelles, ayant un lien direct à quelques constantes fondamentales. Des instruments ont donc été développés qui asservissent un oscillateur électrique (ou autre) à une telle référence atomique ; ils s'appellent **étalons atomiques de fréquence** ou **horloges atomiques**. Ils constituent la base de la métrologie temps-fréquence moderne (voir [R 682] pour une revue des oscillateurs macroscopiques et horloges atomiques).

Notons enfin qu'il y a une relation forte entre temps et fréquence, et entre les unités de ces deux quantités. La réalisation d'une référence de fréquence – un signal périodique de fréquence connue – permet de réaliser et de mesurer des durées de temps, par comptage de ses oscillations. De même, la réalisation d'une durée de temps connue permet de mesurer la fréquence de signaux périodiques, par comptage. Ainsi la réalisation du hertz est équivalente à la réalisation de la seconde. Par ailleurs, un étalon de fréquence définit implicitement une échelle de temps (spécifique à l'instrument) par la phase du signal qu'il produit, et est souvent appelé informellement « horloge », bien qu'il faille lui associer un système de comptage et d'affichage pour constituer une vraie horloge, qui donne l'heure.

2.2 Définition et réalisation de la seconde

2.2.1 Définition de la seconde

L'unité de base du SI pour le temps est la seconde. La définition adoptée par la CGPM en 1967, « 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 » a été modifiée sur la forme lors de la CGPM de 2018, suite à la révision du SI (révision qui a porté essentiellement sur le kelvin, le kilogramme, l'ampère et la mole). La définition de la seconde n'a donc pas changé fondamentalement mais est exprimée différemment et comme il suit :

« La seconde, symbole s, est l'unité de temps du SI. Elle est définie en prenant la valeur numérique fixée de la fréquence du césium, $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, la fréquence de la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133 non perturbé, égale à 9 192 631 770 lorsqu'elle est exprimée en Hz, unité égale à s^{-1} . »

Cette définition implique la relation exacte :

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770 \text{ Hz}$$

En inversant cette relation, la seconde est exprimée en fonction de la constante $\Delta\nu_{\text{Cs}}$:

$$1 \text{ Hz} = \frac{\Delta\nu_{\text{Cs}}}{9\,192\,631\,770} \quad \text{ou} \quad 1 \text{ s} = \frac{9\,192\,631\,770}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$

Il résulte de cette définition que la seconde est égale à 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 non perturbé.

Cette définition est équivalente à l'affirmation que la fréquence associée à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133 est exactement 9 192 631 770 Hz. Il est entendu que la fréquence spécifiée est celle de la transition atomique non perturbée. En appliquant la définition, toute perturbation due aux interactions fondamentales ou au mouvement de l'atome devra être minimisée autant que possible et/ou corrigée. Notons que la gravitation induit un décalage de fréquence qui est universel (indépendant du type d'horloge) et qui ne peut être réduit par aucun blindage. Cet effet doit être pris en compte lors de comparaisons entre horloges situées à des endroits de potentiel gravitationnel différents. Il représente un décalage relatif de fréquence de 1×10^{-16} par mètre de déplacement vertical à la surface de la Terre, qui devient très important dans certaines applications telles que la navigation par satellites.

La durée de la seconde ainsi définie est identique à la seconde définie en 1956 à partir du temps des éphémérides, à l'incertitude près de cette dernière.

2.2.2 Réalisation de la seconde : étalons primaires de fréquence

La seconde est réalisée par des étalons de fréquence qui asservissent la fréquence d'un oscillateur macroscopique à la fréquence de transition de l'atome de césium qui définit la seconde. Grâce à cet asservissement, la fréquence fournie par un tel étalon est connue avec une très bonne exactitude. Les étalons primaires de fréquence actuels, qui fournissent la réalisation la plus exacte de la seconde, sont les fontaines atomiques à césium [R 1 792]. Leur spécificité est d'exploiter les méthodes de refroidissement et de manipulation d'atomes par laser, ce qui permet de réduire significativement les perturbations des niveaux atomiques par rapport à d'autres techniques. De nombreux effets systématiques peuvent déplacer la fréquence de transition de l'atome. Ces déplacements doivent être quantifiés théoriquement et expérimentalement afin de connaître leur contribution à l'erreur de fréquence de l'étalon. Tout déplacement déterministe peut être corrigé soit dans le signal physique généré par l'étalon, soit par post-traitement des mesures effectuées à l'aide de l'étalon. Ainsi ce sont les incertitudes des effets systématiques qui limitent l'exactitude de l'étalon. Une dizaine de fontaines atomiques à césium ont été développées et sont opérées par quelques laboratoires de métrologie autour du monde, dont trois au LNE-SYRTE (LNE-Systèmes de référence temps-espace), laboratoire chargé de la réalisation nationale française de la seconde.

Les performances d'un étalon de fréquence peuvent être caractérisées par :

- son erreur de fréquence, c'est-à-dire l'écart entre sa fréquence et sa fréquence nominale, entendue erreur moyenne sur une longue durée. En métrologie temps-fréquence, cette grandeur est communément appelée **exactitude** (ou inexactitude), cette terminologie est utilisée par la suite ;
- sa **stabilité** (ou instabilité) qui exprime son bruit de fréquence en fonction de la durée de mesure, représenté notamment par la déviation d'Allan (voir [R 681]).

Ces deux grandeurs sont typiquement exprimées en valeur sans dimension, relative à la fréquence nominale de l'étalon. Les meilleures exactitudes atteintes par les fontaines à césium sont de l'ordre de $1,5$ à $2,5 \times 10^{-16}$. Les meilleures stabilités sont de 2 à 3×10^{-14} pour 1 s de mesure, 2 à 3×10^{-16} après 1 jour, 1×10^{-16} au-delà de 10 jours.

Une génération précédente d'étalons de fréquence, basée sur l'utilisation d'un jet thermique d'atomes de césium, peut encore être considérée comme des étalons primaires de fréquence. Deux étalons de ce type sont toujours opérés par le laboratoire national de métrologie allemand, avec une exactitude qui atteint 8×10^{-15} . Un grand nombre d'étalons de fréquence commerciaux à jet d'atomes de césium sont également utilisés par des laboratoires de métrologie et en industrie. Les plus performants ont une exactitude meilleure que 5×10^{-13} et une stabilité inférieure à 1×10^{-14} après 5 jours.

2.2.3 Oscillateurs et étalons secondaires de fréquence

Les oscillateurs à résonateur macroscopique ont déjà été cités [R 682]. Ils ont typiquement une bonne stabilité à court terme (quelques secondes) et sont des étalons de fréquence suffisants pour beaucoup d'applications. Il existe également de nombreux types d'étalons atomiques de fréquence pour lesquels des déplacements de fréquence importants et peu reproductibles empêchent d'atteindre une très bonne exactitude, mais qui sont également très utiles pour de nombreuses applications. Citons les masers à hydrogène, référencés à une transition à environ 1,5 GHz, dont la stabilité peut descendre vers 1×10^{-15} après un jour. Citons aussi les horloges à rubidium en cellule (transition à 6,8 GHz environ), ayant des avantages en encombrement et coût. Pour certaines applications, ces étalons secondaires de fréquence peuvent être étalonnés régulièrement par rapport à des étalons primaires. En France, le LNE-LTFB (LNE-Laboratoire temps-fréquence de Besançon) apporte son concours pour rendre accessible aux utilisateurs la réalisation nationale de la seconde du LNE-SYRTE.

2.2.4 Représentations secondaires de la seconde

Depuis plusieurs décennies, de nombreux laboratoires travaillent sur le développement d'étalons de fréquence basés sur des transitions atomiques ou ioniques dont la fréquence se situe dans la gamme optique, soit 4 à 5 ordres de grandeur plus élevée que la fréquence de la transition du césium qui définit la seconde. Cette augmentation de fréquence doit permettre à ces **horloges optiques** d'atteindre des exactitudes meilleures par plusieurs ordres de grandeur que celle des étalons primaires actuels. La découverte des peignes de fréquences optiques, et leur généralisation dans les années 2000, a énormément facilité les mesures impliquant des fréquences optiques et a conduit à des progrès rapides des horloges optiques. Plusieurs de ces étalons ont déjà une incertitude de leurs effets systématiques inférieure à 1×10^{-17} , et certaines sont même au niveau de quelques 1×10^{-18} . Il reste toutefois à effectuer des comparaisons entre ces étalons de fréquence pour s'assurer de ces valeurs. Notez bien que cela n'implique pas que ces étalons puissent réaliser la seconde actuelle du SI avec ce niveau d'incertitude. En effet, pour réaliser la seconde avec une horloge optique, il faudrait connaître la fréquence de sa transition de référence par rapport à la définition actuelle de la seconde, et la connaissance de cette fréquence est limitée par l'exactitude des étalons primaires actuels. En revanche, si la seconde était redéfinie en termes de cette transition optique, sa réalisation serait immédiatement améliorée. À la date d'écriture de cet article il serait prématuré de choisir une nouvelle définition de la seconde basée sur une ou plusieurs transitions atomiques optiques, mais une telle redéfinition paraît probable dans les années à venir.

Depuis 2004, le Comité consultatif temps fréquence (CCTF) met en place des jalons pour préparer à ce changement de définition, notamment en proposant un certain nombre de transitions atomiques et ioniques comme **représentations secondaires de la seconde** (recommandées ensuite par le CIPM). Ce sont des transitions dont la fréquence a été mesurée avec une incertitude qui n'est pas beaucoup plus élevée que l'exactitude des étalons primaires de fréquence actuels et dont l'utilité pour des étalons de fréquence est reconnue. Une valeur recommandée de fréquence est attribuée à chaque transition, ainsi qu'une valeur recommandée de l'incertitude de cette fréquence, qui inclut une marge de précaution par rapport aux incertitudes des mesures de fréquence disponibles. Ces transitions sont intégrées dans une liste globale de valeurs de fréquences étalons recommandées par le CIPM et destinées à la mise en pratique de la définition du mètre ou aux représentations secondaires de la seconde.

Ces représentations secondaires de la seconde donnent lieu à une nouvelle classe d'étalons secondaires de fréquence. Leur exactitude est obtenue directement de leur transition atomique de référence, en utilisant la valeur de fréquence recommandée. Pour certains d'entre eux, l'incertitude recommandée de cette fréquence est la plus grande contribution à leur incertitude totale de fréquence. La première représentation secondaire de la seconde, recommandée en 2004, a été la transition hyperfine de l'état fondamental du rubidium, à 6,8 GHz environ. Il ne s'agit pas d'une transition optique, mais cette transition est mise en œuvre dans une fontaine atomique à rubidium au LNE-SYRTE, et cette réalisation de la seconde est prise en compte au niveau mondial depuis 2013, démontrant des démarches qui devront être accomplies à l'avenir pour les horloges optiques. À la date d'écriture de cet article, d'autres transitions ont également été recommandées comme représentations secondaires de la seconde, toutes des transitions optiques, s'étalant de 429 THz à 1 121 THz.

2.3 Échelles de temps

Une échelle de temps peut être réalisée en comptant le temps écoulé, en secondes du SI, depuis une origine choisie. Une horloge est donc schématiquement l'association d'un compteur à un étalon de fréquence. Quand l'étalon de fréquence est atomique, et plus particulièrement quand il est basé sur la transition du césium qui définit la seconde, l'échelle est dite **atomique**. Notez que les fluctuations de fréquence de l'étalon au cours du temps font que les secondes qui composent l'échelle n'ont pas toutes la même durée, bien que chacune soit une réalisation de la seconde du SI. Cette observation s'applique

à tout intervalle de temps réalisé par l'échelle, et l'on caractérise la stabilité de l'échelle par le niveau relatif de ces fluctuations en fonction de la durée considérée.

Le temps est rarement exprimé directement en nombre de secondes écoulées. Il est exprimé plus habituellement en termes de :

- date, qui identifie le jour en cours selon un calendrier ;
- et d'heure, soit les nombres d'heures, minutes et secondes (en nombre décimal) écoulées pendant ce jour.

Certaines représentations du temps par le nombre (décimal) de jours écoulés depuis une origine, telles que le jour julien et le jour julien modifié (MJD), sont utilisées couramment. En plus d'un affichage ou autre communication de la date et de l'heure, pour de nombreuses applications une échelle de temps doit être matérialisée par un signal périodique de fréquence 1 Hz, dont un aspect caractéristique, tel un front montant rapide, définit précisément le début de chaque seconde. Dans ce cas on parle d'échelle **physique**, c'est-à-dire matérialisée par un signal physique.

Plus généralement, une échelle de temps peut être réalisée en effectuant des comparaisons répétées entre plusieurs horloges et en calculant une moyenne pondérée des échelles des horloges individuelles. Dans cette approche on parle d'horloge **composite** et d'échelle **composite**. Le résultat du calcul exprime l'échelle composite en donnant son écart par rapport à chaque horloge participante au cours du temps. L'échelle composite peut ne pas avoir de réalisation physique directe – dans ce cas, on la caractérise comme une échelle « **papier** » – mais elle est accessible physiquement via les horloges individuelles qui la composent.

L'échelle de temps la plus importante pour les applications civiles est le **temps universel coordonné** (UTC). C'est la référence du temps légal dans de nombreux pays, dont la France, en ajoutant le décalage horaire approprié. UTC est défini par le secteur des radiocommunications de l'Union internationale des télécommunications (UIT-R), pour les émissions de fréquences étalon et de signaux horaires. UTC est réalisé par le BIPM, en prenant en compte une consigne du Service international de la rotation terrestre et des systèmes de référence (IERS), en particulier son centre des paramètres d'orientation de la Terre, situé à l'Observatoire de Paris. La réalisation de UTC comporte trois grandes étapes :

Échelle atomique libre (EAL)

Environ 450 horloges atomiques commerciales, notamment horloges à jet de césium et masers à hydrogène, sont exploitées par environ 90 laboratoires temps-fréquence autour du monde. Elles sont comparées régulièrement avec une échelle locale de chaque laboratoire (voir UTC(k) ci-dessous), et ces échelles de laboratoire sont comparées entre elles. L'ensemble de ces données sont communiquées mensuellement au BIPM, qui s'en sert pour calculer une échelle composite papier, EAL. EAL est calculée une fois par mois, pour le mois précédent, à raison d'une valeur tous les cinq jours. Environ 25 horloges atomiques en France participent à EAL. Elles appartiennent (en 2019) à neuf laboratoires et industriels et leurs données sont centralisées par le LNE-SYRTE pour transmission au BIPM.

Temps atomique international (TAI)

Les étalons primaires de fréquence sont mis en œuvre aussi souvent que possible par les instituts concernés, pour mesurer les fréquences de certaines des horloges qui participent à EAL. Ces données sont fournies au BIPM et permettent de calculer l'erreur de la durée moyenne de la seconde d'EAL par rapport à la seconde du SI, dite « erreur de fréquence », pour le mois concerné. Un facteur de correction est appliqué à EAL pour réaliser le TAI, afin que la seconde du TAI soit très proche de celle réalisée par les étalons primaires. L'erreur de fréquence résiduelle de TAI est calculée et est typiquement (en 2019) inférieure à 2×10^{-16} . Sa stabilité est comparable à cela sur un mois, et autour de quelques 1×10^{-16} à très long terme (années).

Le TAI est une échelle de temps importante pour des applications scientifiques. Sa définition a été donnée par le Comité consultatif pour la définition de la seconde (CCDS, appelé maintenant CCTF) en 1970 (et adoptée par le CGPM en 1971), puis améliorée par la suite. Aujourd'hui le TAI est considéré comme une réalisation du temps coordonné d'un certain système de coordonnées, défini en prenant en compte la relativité générale, dont l'unité de temps coïncide avec la seconde du SI sur le géoïde, surface qui représente le niveau moyen des mers. Ainsi le TAI est relié à des échelles de temps utilisées en astronomie, dont le temps terrestre (TT), lui-même relié à une continuation moderne et améliorée du temps des éphémérides.

Le TAI est subdivisé en minutes, heures, jours selon la règle normale, $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$, $1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3\,600 \text{ s}$, $1 \text{ d} = 24 \text{ h} = 86\,400 \text{ s}$. Le TAI n'est pas considéré comme approprié pour des applications civiles telles que la définition du temps légal, car non synchronisé avec le temps solaire. En effet, dû au ralentissement de la rotation de la Terre, la journée de UT1 a une durée plus longue que celle du TAI d'environ 1,6 ms, en moyenne sur les derniers 45 ans. Par conséquent, UT1 (exprimé en ses propres unités de jours, heures, minutes et secondes) prend continuellement du retard par rapport à TAI. L'IERS surveille et publie régulièrement l'écart entre TAI et UT1, qui valait environ 10 s au début de l'année 1972 et environ 37 s début 2017 (voir « *Pour en savoir plus* », rubrique Sites Internet).

Temps universel coordonné (UTC)

UTC repose exactement sur la même suite d'intervalles d'une seconde que le TAI, mais change la façon de les décompter en minutes, heures et jours, de manière à rester synchronisé approximativement avec UT1. Pour cela, UTC inclut occasionnellement une minute qui dure 61 secondes, au lieu de 60. À chaque occurrence d'une telle minute, l'heure UTC prend une seconde de retard par rapport à l'heure du TAI. Cette astuce permet de faire en sorte que UTC suive approximativement le retard de UT1 par rapport au TAI. Ce procédé est appelé « insertion d'une seconde intercalaire ».

L'IERS surveille l'évolution de l'écart UTC-UT1 et décide à quel moment une seconde intercalaire doit être insérée dans UTC, afin de garder cet écart toujours dans les limites de $\pm 0,9 \text{ s}$, spécifiées par l'UIT-R. La minute de 61 secondes est toujours la dernière d'un mois ; historiquement cela a toujours été à la fin juin ou fin décembre. L'IERS est tenu d'annoncer les secondes intercalaires au moins huit semaines à l'avance ; en effet, il est difficile de les prédire très longtemps à l'avance ceci dû aux fluctuations complexes de la durée du jour solaire moyen. La définition de UTC prévoit également la possibilité d'une minute de 59 secondes, afin de pouvoir rattraper une avance éventuelle de UT1 sur le TAI, mais cette possibilité n'a jamais été utilisée. Au début de 1972, UTC avait un retard de 10 secondes par rapport au TAI. Depuis, ce retard est monté à 37 secondes depuis le 1^{er} janvier 2017.

UTC est une échelle atomique dont les secondes réalisent précisément la seconde du SI, mais dont l'heure reste proche de UT1. L'utilisation d'UTC comme base pour le temps légal permet de garder une relation proche entre temps légal et temps solaire moyen, ce qui est considéré comme utile pour certaines applications telles que la navigation astronomique. De plus, la réalisation d'UTC comporte sa diffusion autour du monde, ainsi que celle de la seconde telle que réalisée par les étalons primaires. En effet, tous les laboratoires temps fréquence qui participent à UTC y sont raccordés, via leur échelle de référence locale (voir UTC(*k*) ci-dessous). Le BIPM diffuse les résultats du calcul de UTC via la circulaire T, mise à disposition librement sur un serveur FTP. Cela établit la traçabilité à UTC au sens de l'arrangement de reconnaissance mutuelle (MRA), élaboré par le CIPM, pour les laboratoires qui participent au CIPM MRA.

Notez que UTC est irrégulier au sens où ses minutes, heures et jours n'ont pas tous les mêmes durées. Certaines minutes ont une durée de 61 secondes, certaines heures 3 601 secondes et certains jours 86 401 secondes. Cela rend difficile le calcul de l'intervalle qui sépare deux dates UTC, lequel

nécessite la liste des dates des secondes intercalaires. Depuis 2001, l'UIT-R étudie la question de la nécessité de la synchronisation entre UTC et temps solaire moyen et si celle-ci justifie la complexité que le mécanisme des secondes intercalaires impose aux systèmes automatiques.

Un certain nombre d'autres échelles de temps importantes sont décrites par la suite :

UTC(*k*)

UTC a certaines spécificités :

- c'est une échelle calculée, sans réalisation physique directe. Toutes les horloges qui contribuent à UTC sont raccordées à UTC, ainsi leurs signaux physiques réalisent UTC avec un écart connu mais limité par l'incertitude du raccordement. Les datations faites avec les échelles de temps de ces horloges peuvent être transformées en UTC, en soustrayant cet écart ;
- UTC est calculé une fois par mois, pour le mois précédent, ainsi il est impossible d'accéder à UTC en temps réel. Un délai de six semaines au maximum est nécessaire pour pouvoir post-traiter des datations et les transformer en UTC.

Pour prendre en compte ces spécificités, les laboratoires participant à UTC réalisent généralement une échelle de temps locale qui est une prédiction en temps réel de UTC. Ces échelles sont appelées les UTC(*k*), où *k* identifie chaque laboratoire. En pratique et selon les missions du laboratoire concerné, UTC(*k*) remplace UTC comme référence commune de temps, pour le temps légal, les liens internationaux, etc. Toute mesure faite à l'aide d'un UTC(*k*) peut être corrigée par post-traitement si besoin, une fois que UTC a été calculé. UTC(*k*) est généré en ajoutant une correction à l'échelle d'une des horloges du laboratoire, dans le but de compenser au mieux son écart prédit par rapport à UTC. Les UTC(*k*) ne sont pas pris en compte dans le calcul de EAL et donc de UTC, qui repose sur les horloges non corrigées des laboratoires.

Pour la France, cette référence opérationnelle est le temps universel coordonné de l'Observatoire de Paris, UTC(OP), réalisé par le LNE-SYRTE. UTC(OP) est réalisé à partir d'un maser à hydrogène, dont le signal de sortie est corrigé grâce aux mesures de sa fréquence, effectuées régulièrement par les étalons primaires du laboratoire.

L'exactitude des UTC(*k*) varie beaucoup ; les quelques meilleurs, dont UTC(OP), prédisent UTC avec une erreur de quelques nanosecondes. UTC(OP) matérialise le temps légal français en temps réel, en ajoutant le décalage horaire nécessaire : 1 h en hiver et 2 h en été, en France métropolitaine.

UTC rapide (UTC_r)

Depuis le 1^{er} juillet 2013, le BIPM publie chaque semaine une prédiction dite « rapide » de UTC. UTC_r est publié chaque mercredi avant 18 h et donne une réalisation approximative de UTC pour la semaine calendaire précédente (lundi à dimanche), à raison d'une valeur par jour (voir « *Pour en savoir plus* », rubrique Sites Internet). UTC_r est réalisé à partir des données d'une partie des horloges (~ 60 %) qui contribuent à UTC, dont les données sont fournies quotidiennement au BIPM. Le pilotage de fréquence de UTC_r n'est pas basé sur les étalons primaires mais sur l'historique de l'écart entre UTC_r et UTC. UTC_r prédit UTC avec une erreur typiquement de moins de 2 ns, et fournit ainsi aux utilisateurs une très bonne prédiction de UTC, disponible avec un délai de 10 jours au maximum.

Échelles de temps atomique nationales

Plusieurs instituts de métrologie réalisent une échelle de temps atomique composite, en principe similaire au TAI mais basée sur un plus petit ensemble d'horloges et avec un calcul indépendant de celui du TAI. Ces échelles visent essentiellement une bonne exactitude et stabilité de fréquence (durée de la seconde) et peuvent être utilisées comme référence de fréquence en complément à UTC(OP) ou à des étalons primaires. En France, le LNE-SYRTE utilise les données des 25 horloges qui contribuent à

EAL, combinées avec les mesures de ses étalons primaires, pour calculer le temps atomique français (TA(F)). L'erreur de fréquence estimée de cette échelle est typiquement de quelques 1×10^{-16} .

Échelles de temps des systèmes de navigation par satellites

De nombreux systèmes industriels et infrastructures ont besoin de fonctionner en temps réel avec une base commune de temps (synchronisation) ou de fréquence (syntonisation). Cela leur impose de réaliser, explicitement ou implicitement, leur propre référence de temps ou de fréquence, qui devient parfois visible à leurs utilisateurs. Des exemples bien connus sont les échelles de temps interne des systèmes de navigation mondiale par satellites (GNSS, pour *Global navigation satellite systems*), tels que GPS (États-Unis), GLONASS (Russie), Galileo (Europe, non encore pleinement opérationnel). L'échelle de temps système du GPS est réalisée à partir d'un ensemble d'horloges propres à ce système, et est pilotée régulièrement sur l'excellente prédiction d'UTC réalisée par l'Observatoire naval des États-Unis (UTC(USNO)), sans toutefois prendre en compte les secondes intercalaires. Pour des raisons historiques, l'heure du temps GPS est décalée (en retard) de celle du TAI d'environ 19 s, et en avance de UTC d'une valeur qui varie avec les secondes intercalaires. Les secondes du temps GPS sont alignées avec celles de TAI/UTC à quelques nanosecondes près.

Temps terrestre du BIPM (TT(BIPM))

TT(BIPM) est une réalisation du temps terrestre (TT). Chaque année, le BIPM ré-analyse l'ensemble des données ayant été utilisées pour TAI depuis 1993, pour générer une nouvelle échelle, TT(BIPM_{xx}), qui remplace la précédente sur toute sa période historique. C'est certainement l'échelle de temps la plus exacte et stable sur le long terme. Depuis 2012, son erreur de fréquence relative et sa stabilité à très long terme sont estimées à $2 \text{ à } 3 \times 10^{-16}$.

2.4 Comparaisons d'horloges à distance et diffusion de références temps-fréquence

Pour de nombreuses raisons, il est essentiel de pouvoir comparer des horloges (y compris étalons de fréquence et échelles de temps) entre elles : vérifications, réalisation d'échelles composites, diffusion de références temps-fréquence, etc. La comparaison de deux horloges qui sont géographiquement proches l'une de l'autre – situées dans le même laboratoire ou site – est déjà difficile techniquement, mais peut en général être réalisée avec une incertitude qui reste petite par rapport aux incertitudes des horloges. Pour des comparaisons entre des horloges qui sont géographiquement éloignées, on peut se servir d'une spécificité de ce domaine de métrologie, qui est qu'une fréquence ou un temps peut être transmis sur de longues distances par des signaux électriques ou électromagnétiques, avec une très bonne précision. Cela a permis la mise en place de l'infrastructure mondiale de référence en temps-fréquence, composée de centaines d'étalons de fréquence et d'horloges, qui fonctionnent en continu et sont comparés entre eux en continu, sans devoir être déplacés. Toutefois les perturbations qui interviennent lors de la propagation des signaux pour les comparaisons ne sont pas négligeables, et constituent une limitation certaine.

La méthode la plus répandue pour les comparaisons d'horloges à longue distance entre instituts de métrologie s'appuie sur la réception des signaux GNSS (*Global Navigation Satellite Systems*), en particulier GPS, GLONASS et Galileo. Ces signaux permettent au laboratoire qui les reçoit de mesurer l'écart entre l'échelle de temps système du GNSS et sa propre échelle de temps. Ensuite, le calcul de la différence entre les écarts mesurés par deux instituts permet d'éliminer l'échelle système GNSS et d'obtenir l'écart entre les échelles de temps des deux instituts. Il existe plusieurs variations de cette méthode, selon les capacités des récepteurs GNSS utilisés et l'analyse des données appliquée. Au mieux, cette méthode permet d'atteindre une incertitude de quelques nanosecondes en comparaison de temps, limitée par les erreurs systématiques (étalonnage des délais des antennes et récepteurs), et autour de 1×10^{-15} d'incertitude en fréquence relative après un jour de mesure, limitée par le bruit. La

périodicité de 5 jours du calcul de UTC sert à limiter la contribution du bruit de comparaison par GNSS, pour les liens les moins performants.

En France cette méthode est utilisée pour les comparaisons quotidiennes entre le LNE-SYRTE et les autres laboratoires et industriels qui participent à UTC et au TA(F). Ainsi, ces laboratoires et industriels sont raccordés quotidiennement à UTC(OP). Le LNE-LTFB utilise également cette méthode pour fournir un raccordement continu en fréquence à d'autres utilisateurs.

Notons une autre possibilité pour l'exploitation des signaux GNSS. En effet, dans le cas du GPS, ces signaux transportent non seulement le temps GPS, mais aussi des informations sur son écart par rapport à UTC(USNO). Certains récepteurs GPS peuvent exploiter ces signaux pour fournir une réalisation temps réel de UTC(USNO), ou une référence de fréquence via un oscillateur discipliné par GPS. Sujets au comportement du récepteur, ces signaux peuvent être de très bonne qualité, par exemple une erreur de quelques dizaines de nanosecondes pour la réalisation de UTC. Toutefois cette utilisation ne peut établir en soit une traçabilité à UTC au sens du CIPM MRA, car l'USNO ne participe pas à cet accord.

Une quinzaine d'instituts de métrologie au monde utilisent également une autre méthode de comparaison, fondée sur l'échange de signaux via des satellites de télécommunications, appelée TWSTFT pour *two-way satellite time and frequency transfer*. Le fait d'échanger des signaux dans les deux sens, quasi-simultanément, conduit à l'annulation partielle de certaines sources d'erreur et permet d'atteindre une incertitude autour de la nanosecondes en comparaison de temps. L'incertitude relative en comparaison de fréquence est comparable à celle obtenue avec la méthode GNSS.

Les méthodes GNSS et TWSTFT sont utilisées pour les comparaisons à distance pour la réalisation de EAL, TAI et UTC. À chaque fois que c'est possible, le BIPM combine ces méthodes.

Une autre méthode de comparaison est basée sur l'échange de signaux optiques par fibre optique. Utilisée depuis une vingtaine d'années pour des distances modérées (centaines de mètres à des kilomètres), cette méthode est développée intensivement depuis quelques années pour une application à longue distance, basée sur la transmission de signaux optiques ultra stables. Visant d'abord les comparaisons de fréquence, il a été démontré que cette méthode permet d'atteindre une incertitude relative plus petite que 1×10^{-18} après un jour de mesure, sur des distances de l'ordre de 1 000 km. Cela est très important pour le développement et l'utilisation des horloges optiques, dont les performances dépassent celles des moyens courants de comparaison. Plusieurs projets en cours en Europe et ailleurs ont permis de mettre en place des réseaux fibrés métrologiques à l'échelle continentale, en particulier entre l'Allemagne et la France, et le Royaume-Uni et la France. Est en cours un lien France-Italie. L'application de cette méthode à des comparaisons de temps est également en développement et promet une amélioration d'un à deux ordres de grandeur par rapport aux méthodes actuelles. Des liaisons avec des industries ont pu aussi être faites, ce qui rend accessibles ces signaux à une communauté plus larges. Toutefois il ne paraît pas possible d'utiliser cette méthode pour les comparaisons intercontinentales, qui devront continuer à s'appuyer sur l'utilisation de satellites.

Plusieurs autres méthodes permettent de transmettre des échelles de temps et des références de fréquence à distance. Elles ont des performances moindres que celles citées ci-dessus et ne sont pas utilisées pour les comparaisons entre laboratoires temps-fréquence, mais sont utiles pour la diffusion des références aux utilisateurs.

Nous pouvons citer :

- l'émission de signaux horaires par radio, dans de nombreux pays. En France, un signal horaire codé est diffusé par modulation de phase sur la porteuse d'ALS162 (émetteur d'Allouis en ondes longues à 162 kHz), qui peut être exploité par des horloges radio-pilotées commerciales

spécifiques. De plus, la fréquence de cette porteuse est stabilisée par un étalon à césium, pour pouvoir servir de référence de fréquence (incertitude environ 3×10^{-13}) ;

- l'horloge parlante. L'horloge parlante de l'opérateur Orange (numéro d'appel 3699), dissémine le temps légal réalisé par le LNE-SYRTE, avec un délai de réception via une ligne analogique fixe en territoire métropolitain estimé à moins que 50 ms ;
- la diffusion par Internet, notamment via le protocole NTP (*Network Time Protocol*). De nombreux organismes mettent à disposition des serveurs utilisant ce protocole, dont le LNE-SYRTE et le LNE-LTFB. Depuis 2019, un projet financé par l'État a permis de proposer une infrastructure et un service de diffusion de l'heure légale du pays avec un signal horaire sécurisé certifié précis et traçable, le projet SCP Time. Un référentiel de certification a aussi été élaboré.

Le LNE-SYRTE met à disposition des données métrologiques qui peuvent aider les utilisateurs à se raccorder aux références nationales via son Bulletin H, ainsi que d'autres informations.

3. Longueur

Un étalon de longueur peut être réalisé de différentes manières, soit par la distance de deux traits ou de deux points, soit par l'une des dimensions d'un corps déterminé, soit par toute autre longueur telle, par exemple, qu'une longueur d'onde lumineuse. Différents types d'étalons fondamentaux ont été successivement adoptés, selon le degré de perfectionnement des procédés techniques dont on disposait.

Depuis 1983, la définition du **mètre** est fondée sur la vitesse de la lumière. Cela résulte de l'invention des lasers qui peuvent fournir des radiations très monochromatiques et très intenses. D'une part, on sait stabiliser la fréquence et donc aussi la longueur d'onde dans le vide de certaines de ces radiations qui constituent aujourd'hui des étalons de longueur d'onde de qualité exceptionnelle. D'autre part, les fréquences de ces mêmes radiations peuvent être mesurées par comparaison directe à une référence de fréquence micro-onde, par chaîne de synthèse de fréquence depuis 1973 ou par l'intermédiaire d'un laser femtoseconde [AF 3 282] depuis 2000.

Plutôt que de choisir la longueur d'onde d'une radiation particulière comme étalon de longueur, on a préféré choisir une valeur convenable pour la vitesse de la lumière dans le vide c , constante fondamentale de la physique, et définir le mètre à partir de la durée $t_0 = \alpha_0/c$ nécessaire à une radiation quelconque pour parcourir un trajet de longueur $\alpha_0 = 1$ mètre dans le vide.

Une longueur α peut être mesurée à partir de la durée t nécessaire pour la parcourir dans le vide, $\alpha = ct$. En particulier la longueur d'onde dans le vide d'une radiation de fréquence f connue, donc de période T connue, est $\lambda = cT = c/f$. On peut donc utiliser comme étalon de longueur d'onde ou comme étalon de longueur primaire, dans un interféromètre approprié, toute radiation dont on sait mesurer la fréquence. Mais on peut aussi utiliser comme étalons secondaires les longueurs d'onde d'autres radiations, ou des étalons matériels, à traits ou à **bouts**, eux-mêmes étalonnés à partir d'un **étalon primaire**.

On ne saurait affirmer d'une manière absolue qu'un type d'étalon est meilleur qu'un autre. Pour mesurer une longueur donnée, il y a toujours un avantage substantiel à utiliser un étalon de même nature : un étalon à traits pour les longueurs à traits, un étalon à bouts pour une longueur à bouts, un étalon de longueur d'onde pour mesurer d'autres longueurs d'onde. Des étalons de types divers ont joué dans le passé le rôle d'étalon fondamental. Ils restent encore aujourd'hui parmi les meilleurs étalons de référence : il n'est donc pas dépourvu d'intérêt d'en connaître les principales caractéristiques.

3.1 Étalons matériels anciens

Les premiers étalons ayant servi de base à des systèmes d'unités plus ou moins cohérents sont des étalons du type à bouts. Telle était, par exemple, la **toise du Châtelet**, barre en fer, scellée dans un mur de la célèbre forteresse, à Paris. Puis le **Mètre des Archives**, premier pilier du système métrique, a été établi sous la Révolution française de manière à matérialiser au mieux la dix millionième partie de la distance entre le pôle et l'équateur terrestre. Il est en platine et a la forme d'une barre de section rectangulaire, de 25 mm sur 4 mm. Ses bouts portent actuellement des marques d'usure nettement visibles. Le **Prototype international** du mètre a remplacé le Mètre des Archives en 1889 ; il en reproduit la longueur aussi exactement que possible. C'est une règle à traits qui est déposée au pavillon de Breteuil, à Sèvres, siège du Bureau international des poids et mesures. Elle est en platine allié à 10 % d'iridium. Cet alliage possède à un haut degré la qualité primordiale d'être stable. Nous en sommes assurés par le résultat des essais qui ont été préalablement effectués et qui ont consisté en épreuves mécaniques (vibrations, chocs), chimiques et thermiques (recuits, cycles de température, etc.). Ultérieurement, de nombreuses comparaisons entre le Prototype international et des étalons réputés stables, tels que des échantillons de cristal de roche ou des longueurs d'onde de radiations

lumineuses, n'ont pas permis de déceler la moindre instabilité du platine iridié. Même avec un étalon de cette qualité, il convient de prêter attention à la position des points de support. Ainsi un étalon de ce type supporté par ses extrémités voit ses traits se rapprocher de $0,42 \mu\text{m}$; or la précision d'un tel étalon est voisine de $0,1 \mu\text{m}$. Pour cette raison, il a été spécifié que le Prototype international devait être observé lorsqu'il repose sur deux supports symétriquement placés et à 571 mm l'un de l'autre. L'élément qui limite le plus sévèrement la **précision** d'un étalon à traits est la qualité des traits eux-mêmes. Ceux qui ont été gravés sur le Prototype international, vers 1887, présentent des irrégularités bien apparentes au microscope et qui, quoi qu'on fasse, ne permettent pas de garantir l'exactitude du mètre à mieux que $0,1 \mu\text{m}$ à $0,2 \mu\text{m}$ près.

3.2 Longueurs d'onde

Pour toutes ces raisons, la recherche d'un meilleur étalon de longueur a de nouveau préoccupé les métrologistes depuis un siècle, c'est-à-dire depuis l'époque où les mesures de longueur au moyen des ondes lumineuses ont atteint une précision bientôt comparable à celles effectuées à partir du Prototype en platine iridié.

C'est Jacques Babinet qui proposa, en 1827, l'utilisation d'une longueur d'onde comme étalon de longueur, mais ce n'est qu'en 1892 et 1906 que Michelson et Benoît d'une part, Benoît, Fabry et Pérot d'autre part ont pu mesurer pour la première fois, avec une haute exactitude, les longueurs d'onde de diverses radiations du spectre caractéristique de la vapeur de cadmium excitée par une décharge électrique [6] [7].

C'est ainsi que les spectroscopistes ont adopté en 1908 une unité de longueur appelée **angström** (\AA) et dont la relation de définition était :

**longueur d'onde de la radiation rouge du cadmium
(dans l'air, dans des conditions spécifiées) = 6 438,469 6 angströms**

Cette unité est maintenant définie comme égale à 1×10^{-10} mètre.

Dans les années qui ont suivi la Seconde Guerre mondiale, l'attention s'est portée sur plusieurs sources de radiations particulièrement monochromatiques. Il s'agissait de lampes, excitées par la décharge électrique, contenant un gaz sous basse pression, krypton 86 ou vapeur de mercure 198 ou de cadmium 114. Le krypton 86 présente un avantage décisif : il peut être utilisé dans une lampe à décharge refroidie à très basse température, de l'ordre de $-210 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, il fournit des radiations suffisamment pures pour que l'on puisse encore observer leurs interférences avec une différence de marche qui peut atteindre un mètre. Leur grande pureté spectrale a permis de contrôler, à l'aide des interférences, la reproductibilité de la longueur d'onde des radiations émises par des lampes d'origines diverses, reproductibilité qui surpasse celle des mesures rapportées au prototype en platine iridié lui-même.

La 11^e Conférence générale des poids et mesures put donc, en 1960, remplacer la définition du mètre fondée sur le Prototype international par la suivante :

Le mètre est la longueur de 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide de la radiation correspondant à la transition entre les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de l'atome du krypton 86.

La désignation des niveaux permettait de spécifier sans ambiguïté une raie orangée du spectre du krypton.

Le nombre de longueurs d'onde qui figure dans cette définition a été choisi pour n'apporter aucun changement significatif à la grandeur du mètre défini précédemment.

Le fait de choisir ce nouvel étalon pour servir de base à la définition du mètre apportait de multiples **avantages**. Le nouvel étalon de longueur était reproductible en tout lieu et en tout temps avec une exactitude plus de dix fois supérieure à celle qu'autorisait l'étalon en platine iridié, il permettait d'effectuer des mesures d'une plus grande exactitude dans le domaine de la spectroscopie.

On estimait qu'en suivant ces instructions on pouvait obtenir une radiation dont la longueur d'onde ($\lambda = 605,780\ 210$ nm dans le vide) est reproductible à 1×10^{-8} près en valeur relative et correspond avec la même exactitude à celle qu'émettrait un atome de krypton 86 non perturbé. On a pu vérifier ultérieurement que le défaut de reproductibilité ne dépassait pas en fait 4×10^{-9} .

En même temps que la radiation étalon primaire, le Comité international, tirant les conclusions des études comparatives qui avaient été menées sur d'autres radiations, a pu recommander une série de radiations étalons secondaires (tableau 2) avec les conditions à respecter pour les reproduire. Ces radiations peuvent être utilisées pour des mesures de longueur d'exactitude moindre, mais acceptable pour la majorité des usages. Elles sont encore utilisées pour des mesures de cales jusqu'à 100 mm par certains laboratoires nationaux de métrologie. Leur reproductibilité, dans les conditions recommandées, est respectivement estimée à 2×10^{-8} pour le krypton 86 ; 5×10^{-8} pour le mercure 198 et 7×10^{-8} pour le cadmium 114. Pour mesurer une distance sans déplacement (par exemple la longueur d'une cale), trois ou quatre longueurs d'onde différentes sont généralement nécessaires. Les longueurs d'onde de ces radiations peuvent être mesurées en les comparant, grâce à un interféromètre, à une longueur d'onde de référence issue d'un laser asservi en fréquence sur une référence atomique ou moléculaire. Ces lasers pouvant être raccordés, comme on le verra plus loin, à une référence de fréquence grâce à la définition du mètre en cours.

Krypton 86	Mercure 198	Cadmium 114
645,807 20	579,226 83	644,024 80
642,280 06	577,119 83	508,723 79
565,112 86	546,227 05	480,125 21
450,361 62	435,956 24	467,945 81

Tableau 2 - Radiations étalons secondaires ; longueurs d'onde dans le vide (en nanomètres)

Quelle que soit la radiation utilisée, on doit le plus souvent faire les mesures de longueur dans l'air. La longueur d'onde dans l'air est la longueur d'onde dans le vide divisée par l'indice de réfraction de l'air. Cet indice, voisin de 1,000 28, varie en fonction de la température, de la pression, de la composition de l'air (humidité, teneur en CO₂, présence de vapeurs organiques) et de la longueur d'onde de la radiation considérée. On peut le calculer approximativement, à l'aide de formules dérivées de la formule d'Edlen. L'exactitude de ces formules est estimée à 5×10^{-8} . Néanmoins pour atteindre ce niveau d'exactitude il convient de mesurer les paramètres atmosphériques le long du faisceau de mesure convenablement.

3.3 Vitesse de la lumière et définition du mètre

3.3.1 Fréquence, longueur d'onde et vitesse de la lumière

Si l'on sait mesurer d'une part la fréquence f , d'autre part la longueur d'onde λ d'une même radiation, on en déduit la valeur de la vitesse de la lumière $c = \lambda f$.

La première radiation qui a permis, en 1973, de faire ces deux mesures avec une exactitude très élevée était celle d'un laser à hélium-néon émettant dans le proche infrarouge et asservi sur une raie d'absorption saturée du méthane. La fréquence obtenue était de 88,376 181 63 THz, à une vingtaine de kilohertz près ; la longueur d'onde, mesurée par comparaison à la longueur d'onde étalon du krypton, était de 3,392 231 40 μm à une quinzaine de femtomètres près ; on en déduisait $c = 299\ 792\ 458$ m/s, à 1,2 m/s près. L'incertitude sur c était cent fois plus faible que celles des meilleures mesures

antérieures ; elle était limitée principalement par la réalisation du mètre à l'aide de la lampe à krypton 86, qui entraînait la majeure partie de l'incertitude ci-dessus, soit 4×10^{-9} en valeur relative.

Il devenait naturel, pour comparer les résultats des mesures les plus précises de fréquence ou de longueur d'onde, de les rapporter à la fréquence de ce laser en convenant d'utiliser la valeur de c comme une constante connue exactement, sans incertitude, pour déduire la longueur d'onde de la fréquence.

En comparant sa longueur d'onde à celle de la radiation précédente, on déduisait, pour la radiation rouge du laser à hélium-néon asservi sur une raie d'absorption saturée de l'iode, une longueur d'onde $\lambda = 632,991\,399$ nm, avec une incertitude de l'ordre de 2 fm. Cette radiation, d'un emploi plus commode que la précédente, devenait un étalon aussi précis et plus commode que la lampe à krypton.

On se trouvait, en fait, disposer de trois mètres nouveaux ; cette dernière radiation, la radiation à $3,39 \mu\text{m}$, et la vitesse de la lumière. Il fallait prendre rapidement une décision pour que le chaos ne se propage pas plus loin, car les désaccords entre ces trois étalons n'auraient pas manqué de se manifester tôt ou tard.

3.3.2 Définition du mètre fondée sur la vitesse de la lumière

Après des consultations étendues, la 17^e Conférence générale des poids et mesures, en 1983, décida donc d'abroger la définition du mètre de 1960 et de la remplacer par la suivante :

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

À la même date, le Comité international des poids et mesures (CIPM) pouvait recommander des règles pour la **mise en pratique de cette nouvelle définition**, règles que l'on peut résumer ainsi :

- a) On peut déterminer une longueur x à partir de la durée t du parcours d'une impulsion lumineuse $x = c \cdot t$ avec $c = 299\,792\,458$ m/s exactement ;
- b) Si l'on sait mesurer sa fréquence f , on peut utiliser la longueur λ du trajet parcouru par une onde monochromatique en une période, longueur qui n'est autre que sa longueur d'onde $\lambda = c \cdot T = c/f$;
- c) On peut utiliser la longueur d'onde de plusieurs radiations qui sont émises par des lasers asservis sur des raies d'absorption saturée ou, lorsque l'on cherche une exactitude plus modeste, par les sources classiques déjà recommandées en 1963 (voir plus haut) ; les valeurs de la fréquence et de la longueur d'onde dans le vide des nouvelles radiations recommandées sont données ainsi que les conditions principales à respecter pour reproduire ces valeurs avec une incertitude donnée.

La même recommandation précise que l'on peut utiliser des lasers asservis sur d'autres raies d'absorption, correspondant par exemple à d'autres composantes de structure hyperfine des mêmes raies d'absorption, lorsque l'écart de fréquence entre la radiation utilisée et la radiation de référence est connu ou mesuré avec l'exactitude nécessaire.

La recommandation de 1983 prévoit que la liste des radiations recommandées devra être révisée au fur et à mesure des progrès confirmés par les laboratoires nationaux des divers pays. Une telle révision a été faite par le Comité international des poids et mesures (CIPM) en 1992 et de nouveau en 1997 après avis du Comité consultatif pour la définition du mètre (CCDM), devenu entre-temps le Comité consultatif des longueurs (CCL).

Les méthodes évoquées en a) et b) dans la recommandation du CIPM ont été utilisées bien avant 1983 pour faire des mesures de longueur. On se sert couramment de la durée de propagation d'une impulsion radioélectrique ou lumineuse pour mesurer la distance des satellites artificiels. La mesure du

retard de phase dû à la propagation d'une onde, plus souvent de la modulation superposée à une onde à très haute fréquence, est à la base de divers instruments télémétriques utilisés en géodésie. Dans ces méthodes de mesure, la référence utilisée était naguère la meilleure valeur disponible de la vitesse de la lumière ; celle-ci est aujourd'hui fixée exactement par la définition du mètre, mais cela ne supprime pas les nombreux autres phénomènes qui limitent l'exactitude des mesures de ce genre : indice de réfraction de l'air, diffraction, rapport signal/bruit. De plus, dans les utilisations spatiales, il devient indispensable de tenir compte de la relativité.

La 26^e Conférence générale des poids et mesures a voté en novembre 2018 en faveur du remplacement de la définition adoptée en 1983 par la définition suivante :

« Le mètre, unité de longueur du SI, est défini en prenant la valeur numérique fixée de la vitesse de la lumière dans le vide, c , à 299 792 458 lorsqu'elle est exprimée en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, la seconde étant définie en fonction de $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, la fréquence de transition hyperfine de l'état fondamental de césium 133 non perturbé. »

Cette définition est la nouvelle définition du mètre depuis le 20 mai 2019 et la précédente définition est abrogée depuis cette même date. Cette nouvelle définition n'est qu'une reformulation de la définition de 1983 qui stipule que le mètre est lié à une constante de la physique (la vitesse de la lumière dans le vide) et à la définition de la seconde. La définition de 2018 ne modifie pas les règles de la mise en pratique de l'unité.

3.3.3 Lasers : étalons de fréquence

On utilise couramment pour la mesure des longueurs, et surtout des déplacements, des lasers émettant en régime permanent un faisceau intense, très directif. Il existe de nombreuses technologies pour obtenir des lasers à différentes longueurs d'onde, de différentes puissances, plus ou moins compacts et onéreux. Les sources lasers les plus utilisées en métrologie dimensionnelle sont encore les lasers à gaz, une technologie relativement ancienne, même si certains lasers à solide comme le laser Nd:YAG doublé en fréquence à 532 nm sont également utilisés. Le laser à hélium-néon (HeNe) émettant une radiation rouge dont la longueur d'onde dans le vide est voisine de 632,99 nm est le plus répandu dans les interféromètres vendus dans le commerce. On peut également citer les lasers HeNe à 543 nm ou à 612 nm.

La longueur d'onde de la radiation émise dépend de l'accord de la cavité dans laquelle elle est produite. Sans précautions spéciales, ses variations relatives peuvent atteindre plusieurs 1×10^{-7} . De plus, si la cavité est longue, le laser peut émettre simultanément plusieurs radiations dont les longueurs d'onde sont très voisines et correspondent à plusieurs modes de résonance de la cavité.

Lorsque le laser est **monomode**, la radiation a une largeur spectrale extrêmement petite et les interférences issues d'un interféromètre sont très contrastées, même pour des différences de marche de plusieurs centaines de mètres, mais elles sont extrêmement instables à cause des variations rapides de la longueur d'onde. Une variation relative de longueur optique de la cavité de 1×10^{-8} suffit pour décaler les interférences de près d'une frange si la différence de marche est de 50 m.

Pour les mesures de longueur, on utilise un laser monomode et on stabilise la longueur d'onde d'émission. Des procédés assez simples permettent d'obtenir une stabilité relative à court terme, de l'ordre de 1×10^{-8} ; il est alors nécessaire de vérifier périodiquement la valeur de la longueur d'onde.

Une méthode beaucoup plus puissante permet de stabiliser la longueur d'onde λ (ou plus exactement la fréquence $f = c/\lambda$, où c est la vitesse de la lumière) de certains lasers et d'obtenir des stabilités relatives de l'ordre de 1×10^{-11} ou 1×10^{-12} pendant des durées de plusieurs heures. Cette méthode utilise la propriété de molécules ou d'atomes – généralement en cellule – d'absorber une faible partie de la lumière émise par un laser à une fréquence qui correspond à la différence d'énergie entre un niveau

fondamental et un niveau excité de la molécule. La fréquence à laquelle absorbe l'élément est intrinsèque à cet atome ou molécule et peut donc constituer une référence de fréquence. Les lasers dont la fréquence est asservie sur ces transitions atomiques ou moléculaires sont des références de fréquences optiques et donc de longueur d'onde dans le vide. Le gaz moléculaire le plus utilisé pour l'asservissement en fréquence de lasers pour des applications dimensionnelles est sans aucun doute l'iode I_2 du fait de l'existence d'un grand nombre de raies d'absorption de cette molécule dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Néanmoins, de nombreux paramètres peuvent élargir spectralement ces transitions ou les décaler légèrement en fréquence. L'élargissement spectral des transitions dégrade la stabilité de la longueur d'onde de ces lasers asservis alors que le décalage de la fréquence d'absorption des molécules induit une erreur sur leur longueur d'onde. Pour les lasers HeNe à 633 nm asservis sur l'iode moléculaire, les causes de décalage en fréquence peuvent être la pression d'iode dans la cellule placée dans la cavité laser, la puissance laser dans la cavité ou l'amplitude de modulation du laser, nécessaire à son asservissement en fréquence. Ces décalages restent faibles et sont au pire de l'ordre de quelques 1×10^{-10} en valeur relative.

Tous ces types de lasers asservis restent néanmoins des références secondaires de fréquence, c'est-à-dire que leur fréquence d'émission doit être étalonnée par rapport à un étalon de fréquence. Jusque vers l'année 2000, cet étalonnage était une opération extrêmement complexe et onéreuse. Depuis l'apparition de lasers femtosecondes avec des taux de répétition relativement élevés (de l'ordre de 1 GHz) et de fibres à cristaux photoniques permettant d'élargir le spectre de ces lasers femtosecondes, cette opération d'étalonnage est devenue beaucoup plus simple et réalisable maintenant de façon routinière par de nombreux laboratoires nationaux de métrologie.

3.3.4 Raccordement de l'unité de longueur à l'unité de temps

Au plus haut niveau dans la chaîne de traçabilité, l'unité de longueur est matérialisée par une longueur d'onde optique. La définition du mètre nous dit que pour connaître la longueur d'onde émise par un laser, il faut connaître sa fréquence et donc la mesurer par comparaison à un étalon de fréquence. Ceci peut se faire en utilisant un laser impulsionnel dont le taux de répétition est asservi sur une référence de fréquence. Dans le domaine fréquentiel, ce peigne d'impulsions temporelles est un peigne de fréquence, constitué de dents régulièrement espacées s'étalant sur le domaine spectral du laser impulsionnel [18]. En pratique, ce laser impulsionnel peut être, par exemple, un laser à titane saphir émettant aux alentours de 810 nm et d'une largeur spectrale d'environ 20 nm. Il existe également des lasers impulsionnels à fibre, plus commodes d'utilisation. Le laser impulsionnel doit être élargi spectralement à l'aide d'une fibre à cristaux photoniques permettant de générer à partir du laser un continuum de fréquence s'étalant d'environ 500 nm à 1 100 nm. À la sortie de cette fibre, on a l'équivalent d'une superposition d'innombrables faisceaux lasers spatialement confondus, tous cohérents en phase entre eux et dont la fréquence absolue est un multiple de la fréquence de répétition (asservie sur une référence de fréquence aux alentours de 1 GHz) auquel s'ajoute une fréquence de décalage du peigne de fréquence connue. La mesure de la fréquence absolue d'un laser inconnu consiste ensuite à mélanger optiquement (c'est-à-dire à les superposer sur un photodétecteur) le laser à étalonner et le peigne de fréquence issu du laser femtoseconde. On détecte aisément une fréquence de battement entre le laser à étalonner et la dent du peigne de fréquence la plus proche. La mesure de ce battement de fréquence est ensuite réalisée facilement grâce à un compteur de fréquence. La fréquence du laser à étalonner est ainsi comparée directement à une référence de fréquence autour de 1 GHz (la fréquence de répétition du laser impulsionnel). L'étalonnage en longueur d'onde de lasers pour la matérialisation du mètre se fait par cette technique au laboratoire commun de métrologie LNE-CNAM (LCM). Néanmoins ces lasers femtosecondes sont également largement répandus dans différents laboratoires de recherche pour la spectroscopie par exemple ou dans le domaine des temps-fréquence (LNE-SYRTE/Observatoire de Paris par exemple).

3.4 Étalons industriels

Le lecteur se reportera utilement à la base « Mesures mécaniques et dimensionnelles » des Techniques de l'Ingénieur.

On utilise couramment dans l'industrie des étalons à bouts en acier du type Johansson, appelés **cales** ou **calibres**, constitués par des parallélépipèdes rectangles, caractérisés par la distance entre deux surfaces planes et parallèles, distance exacte à la température de 20 °C avec une précision de 0,1 µm à 0,2 µm (cf. [R 1 245]).

Leur principale propriété est qu'il suffit d'un nombre réduit de cales pour pouvoir réaliser une gamme complète de longueurs en les empilant : la parfaite planéité des faces mesurantes leur permet d'adhérer entre elles et l'épaisseur totale est, avec une très bonne précision, la somme des épaisseurs des cales empilées.

Ces cales sont en général fabriquées en **acier dur**, permettant d'obtenir par trempe une grande dureté de surface pour avoir une bonne résistance à l'usure et une aptitude suffisante au polissage, capables aussi d'acquiescer, par des traitements thermiques appropriés, une bonne stabilité dans le temps.

Dans ces conditions, on ne peut plus garantir un coefficient de dilatation fixé à l'avance. C'est pourquoi il apparaît normal, pour éviter des erreurs et simplifier le contrôle, d'établir leur valeur nominale à une température voisine de la température moyenne d'utilisation, souvent 20 °C.

On utilise aussi des cales en **carbure de tungstène**. L'augmentation de prix est largement compensée, dans le cas d'un emploi intensif, par la suppression des inconvénients dus à l'usure et au rayage : une rayure profonde étant toujours accompagnée d'un bourrelet en relief, elle peut rendre l'adhérence impossible.

Les cales étalons primaires sont étalonnées directement par interférences avec une précision qui peut atteindre 0,03 µm.

Les étalons secondaires sont en général étalonnés par comparaison mécanique aux étalons primaires.

4. Masse

4.1 Définition du kilogramme

Le kilogramme est une des sept unités de base dans le Système international d'unités (SI). Sa définition a été approuvée lors de la 26^e Conférence générale des poids et mesures (CGPM) en novembre 2018, et est entrée en vigueur le 20 mai 2019. Selon la CGPM :

Le kilogramme, symbole kg, est l'unité de masse du SI. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la constante de Planck h , égale à $6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ lorsqu'elle est exprimée en J.s, unité égale à $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, le mètre et la seconde étant définis en fonction de c et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

On trouve dans cette définition, les symboles des unités : kg (kilogramme), s (seconde), m (mètre) et J (joule), ainsi que les symboles des grandeurs h (constante de Planck), c (vitesse de la lumière dans le vide) et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ (fréquence de la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133). Il faut savoir que les valeurs numériques de ces deux dernières constantes ont été déjà fixées en 1967 ($\Delta\nu_{\text{Cs}}$) pour redéfinir la seconde et en 1983 (c) pour redéfinir le mètre.

Cela mène à une définition dématérialisée du kilogramme, que l'on peut exprimer de trois façons :

$$1 \text{ kg} = \left(\frac{h}{6,626\,070\,15 \times 10^{-34}} \right) \text{m}^2\cdot\text{s} \text{ (exacte)} \quad (1)$$

$$1 \text{ kg} = \left(\frac{(299\,792\,458)^2}{(6,626\,070\,15 \times 10^{-34})(9\,192\,631\,770)} \frac{h \cdot \Delta \nu \text{ Cs}}{c^2} \right) \text{ (exacte)} \quad (2)$$

$$1 \text{ kg} = 1,475\,5214 \dots \times 10^{40} \cdot \frac{h \cdot \Delta \nu \text{ Cs}}{c^2} \quad (3)$$

(valeur numérique tronquée de l'équation (2))

Selon la 9^e édition du Système international d'unités (SI) : « Il est à noter que cette définition de l'unité de masse permet d'établir, en principe, des réalisations primaires à tout point de l'échelle de masse. »

Il reste à montrer comment on peut réaliser une mesure de n'importe quelle masse à partir de cette définition abstraite, et comment on peut disséminer cette définition aux utilisateurs qui n'ont ni besoin ni envie de réaliser la définition du kilogramme eux-mêmes. Mais d'abord, il faut rappeler l'ancienne définition du kilogramme, que l'on connaît depuis 1889.

4.1.1 Ancienne définition du kilogramme

La définition précédente du kilogramme, qui a été adoptée par la 1^{ère} CGPM en 1889, repose sur la masse d'un seul artefact. Cet objet est un cylindre fabriqué en platine iridié et s'appelle le prototype international du kilogramme, le symbole de cet artefact étant \mathcal{K} . L'ancienne définition du kilogramme était :

Le kilogramme est l'unité de masse ; il est égal à la masse du prototype international du kilogramme.

Cette définition de 1889 est restée en vigueur jusqu'au 20 mai 2019.

Si le symbole $m(\mathcal{K})$ représente la masse du prototype international du kilogramme, on constatait à l'époque que $1 \text{ kg} = m(\mathcal{K})$ par définition, où la valeur numérique fixée de $m(\mathcal{K})$ n'est pas explicitée car elle est unité.

4.1.2 Pourquoi le kilogramme a-t-il été redéfini ?

Pendant la 11^e CGPM en 1960, le Président du Comité international des poids et mesures a remarqué que parmi les unités de base qui seront approuvées pendant cette conférence générale, seul la définition du kilogramme « conservera un étalon artificiel ». Il continue,

« (...) il faut avouer que son invariabilité tient un peu du miracle. En pratique, on ne l'utilise que rarement, de peur de l'altérer. Il y a là une faiblesse du Système métrique à laquelle les métrologistes devront tôt ou tard porter remède. (...) »

À partir de la seconde moitié du xx^e siècle, il y avait un doute sur la « stabilité » de $m(\mathcal{K})$ en fonction de temps, mais « stabilité » par rapport à quoi ? Dans un premier temps, par rapport aux autres artefacts du même genre que \mathcal{K} et, plus récemment, par rapport aux constantes appropriées de physique, par exemple la masse de l'électron ou la constante de Planck.

On a enfin réussi à remplacer le dernier étalon artificiel. La définition actuelle du kilogramme repose sur une valeur numérique fixée de h . C'est la constante fondamentale de la physique quantique. Par conséquent, ce choix pour la redéfinition du kilogramme porte une aide à pas mal d'autres domaines de la métrologie (voir, par exemple, § 5).

4.2 Continuité avec l'ancienne définition du kilogramme

La redéfinition du kilogramme par rapport aux constantes de la physique h , c et Δv_{cs} a respecté les étapes et les considérations suivantes :

- avant la redéfinition du kilogramme, la détermination expérimentale de la valeur de la constante de Planck, avec toutes les mesures de masses traçables à la grandeur $m(\mathcal{K})$ et des autres unités nécessaires traçables aux définitions des unités de longueur et de temps. Il a fallu mesurer la valeur de h dans des expériences où $h = N_h \cdot m(\mathcal{K}) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En effet, on mesure h en déterminant la valeur de N_h qui est un nombre sans unité ;
- l'établissement d'un lien expérimental entre $m(\mathcal{K})$ et h était difficile et il y avait forcément une incertitude type relative, u_r , non négligeable pour chaque expérience de ce genre. Le CIPM a établi une limite de l'incertitude nécessaire avant la redéfinition du kilogramme ;

Remarque : Les méthodes les plus performantes pour mesurer la constante de Planck se déroulent sous vide, tandis que le prototype international \mathcal{K} est toujours conservé et utilisé dans l'air ambiant. Pour cette raison il a été nécessaire de développer des techniques de haute précision qui permettent une comparaison de la masse d'un prototype en platine iridié dans l'air ambiant avec la masse d'un objet sous vide.

- la date limite du 1^{er} juillet 2017 a été établie pour les résultats expérimentaux. Le CODATA (Comité de données pour la science et la technologie) a étudié tous les résultats et a trouvé l'incertitude type relative u_r de 1 partie en 10^8 pour la moyenne pondérée, qui est meilleure que la cible établie par le CIPM. Après la redéfinition du kilogramme, au lieu de la grandeur $m(\mathcal{K})$ ayant une valeur de 1 kg (exacte) et la grandeur h ayant l'incertitude u_r , la valeur numérique de h est maintenant fixée à son ancienne valeur expérimentale. Par conséquent, $m(\mathcal{K})$ a la valeur 1 kg mais avec une incertitude type relative de u_r ;

Cette procédure a assuré la continuité des mesures de masse faites avant et après la redéfinition du kilogramme.

- dans les années qui suivent la nouvelle définition du kilogramme \mathcal{K} aura besoin d'étalonnage par rapport à la valeur fixe de h . La masse de \mathcal{K} n'est plus constante d'office ;
- on s'attend à ce que l'incertitude u_r diminue avec l'amélioration de la technique expérimentale, mais la définition du kilogramme est pérenne même si la technologie de réalisation avance.

Afin de mener à bien ce programme, il a été utile de créer une feuille de route (figure 1).

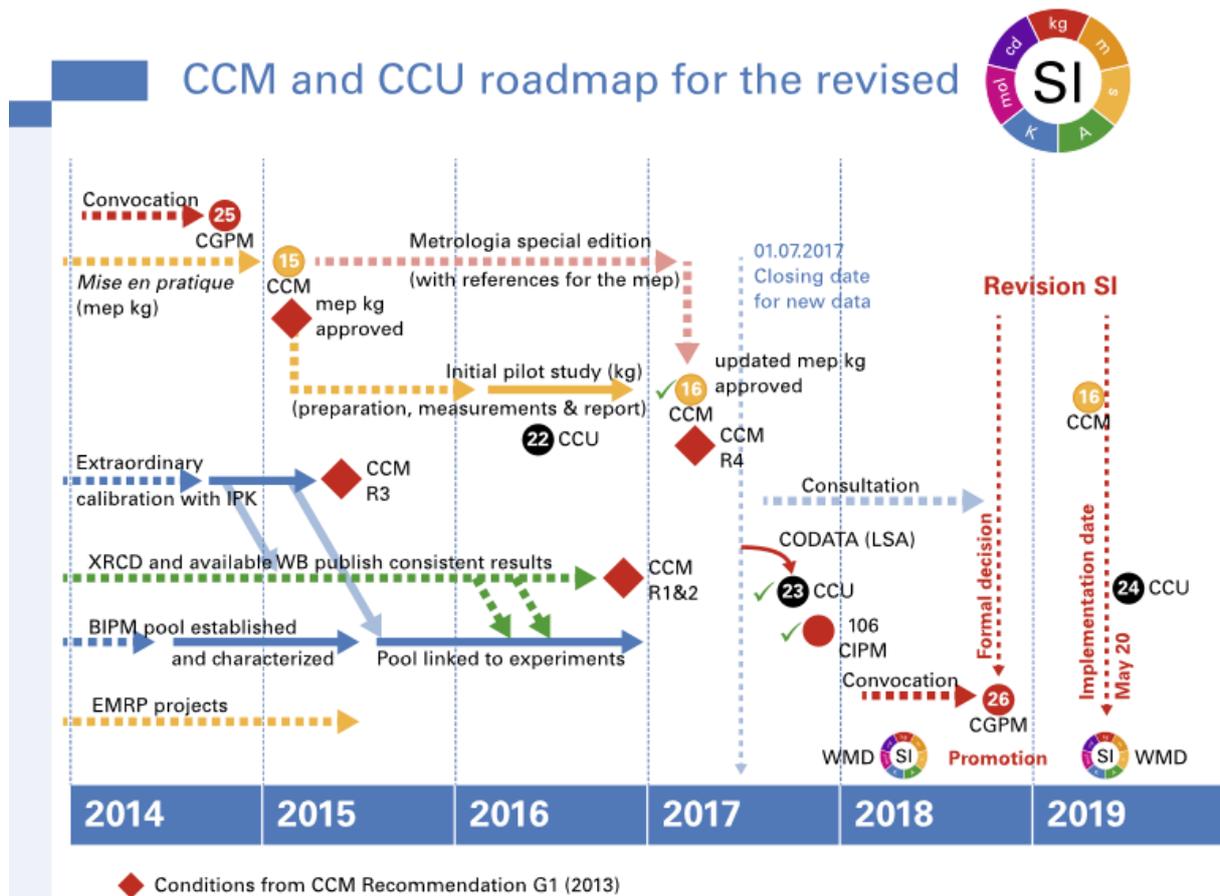


Figure 1 - Feuille de route pour la redéfinition du kilogramme, développé par le Comité consultatif de masse et les grandeurs apparentées (CCM)

4.3 Réalisation du kilogramme

Au niveau de 1 kg, le kilogramme peut être réalisé par une des deux méthodes recommandées par le CIPM. Il s'agit des deux méthodes qui ont contribué aux mesures préalables à la constante de Planck : la méthode de la « balance de Kibble » et la méthode « Avogadro ». Ces deux méthodes sont indépendantes mais les deux peuvent réaliser la définition du kilogramme à la même incertitude, à peu près. On peut trouver ces mises en pratique sur le site web du BIPM.

4.3.1 Méthode de la « balance de Kibble »

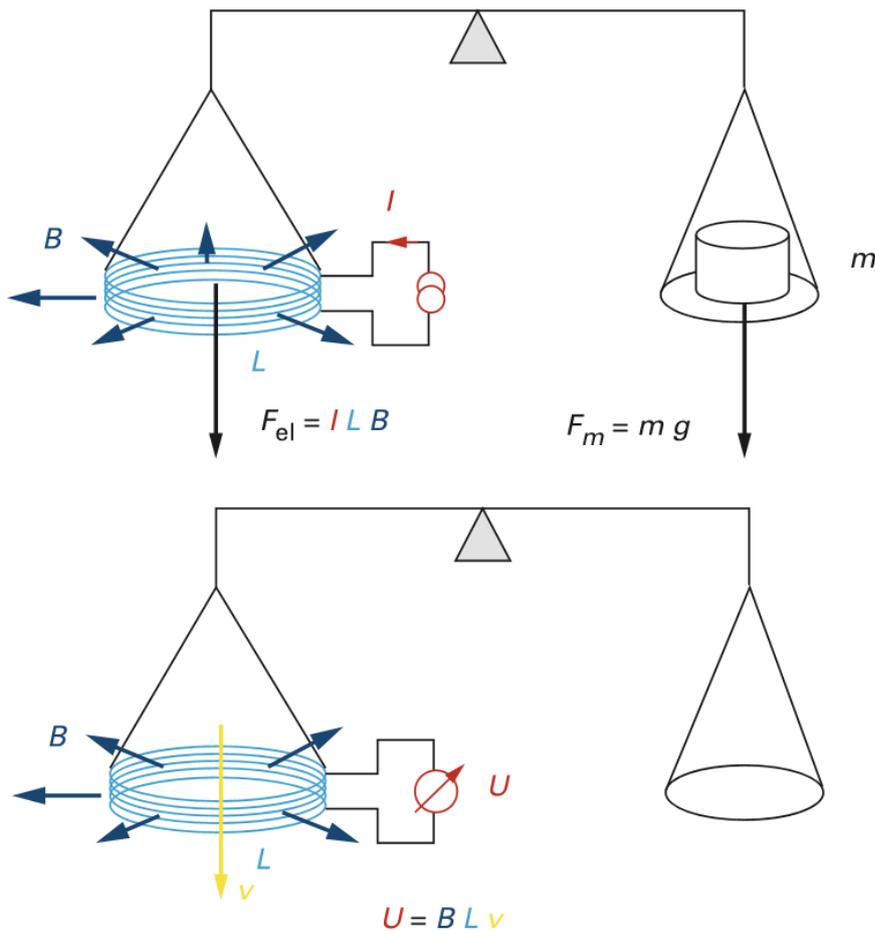
Cette balance était anciennement connue sous le nom « balance du watt ». La conception d'une balance du watt a été proposée par B. Kibble en 1975 à la fin de sa présentation sur un autre titre au congrès AMCO-5 à Paris. Cette balance est maintenant nommée balance de Kibble en hommage à son concepteur. Une balance de Kibble mesure les grandeurs électriques de tension et résistance avec l'aide des étalons quantiques, qui introduisent la grandeur h .

Considérons d'abord une balance d'analyse à haute performance, où (i) une force électromagnétique est asservie pour équilibrer la force gravitationnelle d'un objet posé sur le plateau de la balance, et (ii) l'indication de la balance affiche la masse (à peu près) de l'objet.

En plus de détails : un objet x , dont la masse m_x est à déterminer, est à l'origine d'une force $m_x g$ quand il est posé sur le plateau de la balance. La grandeur g est l'accélération gravitationnelle locale. On admet que la mesure se déroule sous vide pour éviter une correction pour la poussée de l'air. Un courant électrique I_x passe dans une bobine dont une longueur L du fil est perpendiculaire à une induction magnétique B produit par un aimant. La partie supérieure de la figure 2 est un schéma simple de la géométrie. Grâce à un asservissement à l'intérieur de la balance, la force gravitationnelle est équilibrée par une force électromagnétique (la force de Lorentz), $I_x L B$:

$$m_x g = I_x L B \quad (4)$$

Une balance d'analyse n'est pas une balance du watt parce que la valeur affichée est traçable à un étalon matérialisé, au lieu d'une constante de la physique.



La partie supérieure montre la première étape, qui ressemble à une balance d'analyse. La partie inférieure montre la seconde étape qui permet d'éliminer BL par la mesure d'une tension U et d'une vitesse v .

Figure 2 - Schéma de la balance du watt montrant les deux étapes de son opération (reproduite avec l'accord du BIPM)

Au lieu d'un étalonnage de la balance par rapport à un étalon de masse, on fait une deuxième mesure, en dynamique, montrée dans la partie basse de la figure 2. La même bobine est guidée avec une vitesse constante v à travers la même induction magnétique. Dans ce cas, une tension U est induite entre les deux bouts du fil de la bobine. Pour la géométrie idéale du schéma :

$$U = v L B \quad (5)$$

On peut maintenant éliminer LB des équations (3) et (5) :

$$m_x g v = I_x U \quad (6)$$

ou

$$m_x = \frac{U U_x}{R} \frac{1}{v g} \quad (7)$$

où l'on utilise la loi d'Ohm pour exprimer I_x comme le rapport d'une tension par une résistance, U_x/R .

En regardant l'équation (6) on peut comprendre pourquoi cette méthode était nommée « balance du watt » : on fait l'équilibre entre une puissance mécanique et une puissance électrique, toutes les deux mesurées dans la même unité du SI, le watt ($W = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$). Cette puissance est quand même virtuelle car I_x et U sont mesurés lors de deux étapes distinctes, comme $m_x g$ et v .

On est enfin prêt à introduire les étalons quantiques électriques. L'étalon de tension basé sur l'effet Josephson permet de mesurer les deux tensions en (8) et (9) par rapport aux fréquences très exactes d'une source de micro-ondes et des constantes de la physique :

$$U_x = u_x \frac{h f_x}{2 e} = u_x \frac{f_x}{K_J} \quad (8)$$

$$U = u \frac{h f}{2 e} = u \frac{f}{K_J} \quad (9)$$

où e est la charge électrique élémentaire (remarque : la charge d'un électron est $-e$), f et f_x sont les fréquences micro-ondes fournies à l'étalon de tension pendant les deux parties de l'expérience, enfin u et u_x sont des paramètres expérimentaux, sans unité. La grandeur $K_J (= 2e/h)$ est nommée « constante de Josephson » pour reconnaître la contribution capitale de B. Josephson.

L'effet de Hall quantique permet de mesurer R par rapport aux constantes de physiques :

$$R = \frac{1}{r} \frac{h}{e^2} \quad (10)$$

où le paramètre r est un nombre entier, sans unité. La grandeur $R_K (= h/e^2)$ est nommée « constante de von Klitzing » pour reconnaître la contribution capitale de K. von Klitzing. Pour $r = 1$, $R \approx 25,8 \text{ k}\Omega$.

En utilisant les effets quantiques pour mesurer les grandeurs électriques dans (17) :

$$m_x = h \frac{f_x f}{g v} \left(\frac{r}{4} u_x u \right) \quad (11)$$

on peut remarquer l'absence de la charge élémentaire e . Même si la charge élémentaire a une valeur exacte dans le SI actuellement en vigueur, elle n'a en fait aucune influence sur la réalisation du kilogramme via la balance de Kibble. La valeur du kilogramme ne dépend donc pas de la charge élémentaire.

Ainsi la balance de Kibble fait la liaison entre m_x , qui a une masse de 1 kg à peu près, et la constante h . L'artefact x dont la masse est m_x peut servir comme un étalon primaire. En ce qui concerne la balance elle-même, il faut vérifier que les alignements mécaniques restent fiables ainsi que les mesures de tension, résistance, vitesse et de l'accélération gravitationnelle locale.

Il y a une poignée de balances de Kibble dans le monde, dont une au LNE, à Trappes et une au NIST (États-Unis). La balance au NRC (Canada) a reporté l'incertitude type relative la plus faible, de 1×10^{-8} sur une masse de 1 kg ($u_r = 10 \text{ }\mu\text{g/kg}$). D'autres sont en voie de développement.

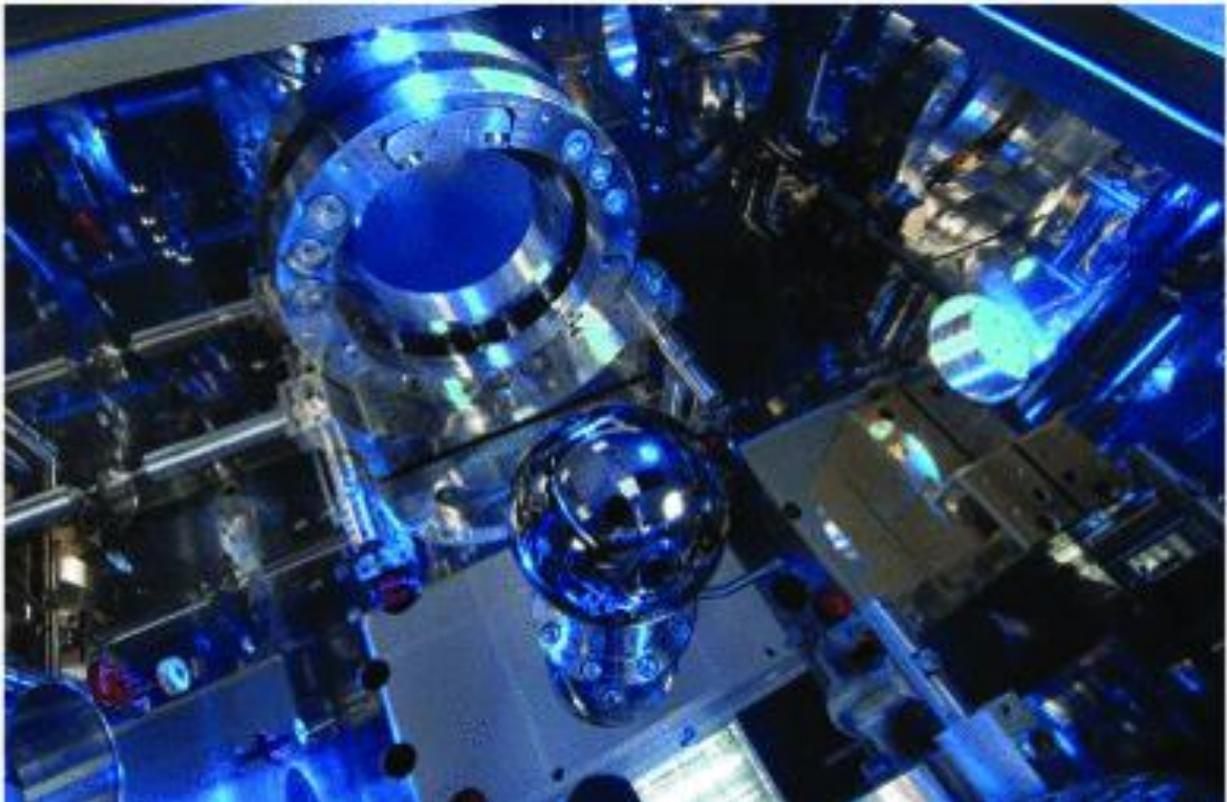
4.3.2 Méthode « Avogadro »

Avec la méthode expérimentale que l'on appelle soit la méthode « Avogadro » soit la méthode « silicium XRCD » (XRCD pour *x-ray crystal density* en anglais), on détermine le nombre N d'atomes de l'isotope silicium 28 dans un cristal dont la masse m_s est de 1 kg à peu près :

$$m_s = N m_s (^{28}\text{Si}) \quad (12)$$

En utilisant le silicium, on profite de la technologie déjà développée pour l'industrie des semi-conducteurs. Il existe trois isotopes naturels de silicium dont le silicium 28 est le plus abondant. Pour bien réussir, un cristal enrichi en ^{28}Si est utilisé pour la méthode XRCD ; il faut néanmoins prendre en compte des faibles quantités des deux autres isotopes. Il faut également prendre en compte des oxydes et d'autres impuretés sur la surface du cristal.

Comme N est un nombre très grand, 2×10^{25} à peu près, il est évident que l'on ne peut pas compter les atomes un par un. Le problème est résolu par le fait que les atomes sont presque parfaitement alignés dans le réseau d'un monocristal. Après découpage du lingot, le cristal est fabriqué en forme sphérique dont le diamètre D peut être mesuré avec une grande exactitude en utilisant un interféromètre laser (figure 3).



La sphère est presque parfaite et, sur sa surface, sont visibles des reflets de l'enceinte et du photographe.

Figure 3 - Mesure interférométrique du diamètre d'une sphère de 1 kg en silicium 28 (Photo : PTB/Stork)

Donc le volume du cristal est connu :

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (13)$$

La maille unitaire du cristal est déterminée pour des échantillons qui étaient à côté du matériau de la sphère avant le découpage du lingot. La cellule unitaire est cubique et contient huit atomes. La longueur a_0 d'une arête est mesurée par interférométrie rayons X. Ainsi on peut calculer N comme le rapport entre le volume de la sphère et le volume moyen occupé par un seul atome de silicium :

$$N = 8 \frac{V}{a_0^3} \quad (14)$$

Le volume d'un matériau change avec la température et la pression ambiantes. Pour cette raison, les volumes macroscopiques et atomiques sont tous déterminés sous vide et à la même température.

Enfin :

$$m_s = 8 \frac{V}{a_0^3} m_a(^{28}\text{Si}) \quad (15)$$

Selon la méthode « Avogadro », on mesure D et a_0 , et ainsi on détermine la masse m_s par rapport à la masse d'un seul atome de silicium 28.

Cette méthode porte le nom « Avogadro » parce que, avant la décision de la CGPM en novembre 2018 de reformer le SI, cette expérience déterminait la constante d'Avogadro N_A . Mais on a reconnu que l'expérience « Avogadro » permet également de réaliser une mesure de la constante de Planck avant la redéfinition du kilogramme, et puis peut réaliser la définition. Pour cela, Il reste une étape finale : faire la liaison entre $m_a(^{28}\text{Si})$ et h .

On peut écrire l'équation (15) comme :

$$m_s = h \frac{8V}{a_0^3} \left(\frac{m_a(^{28}\text{Si})}{h} \right) \quad (16)$$

Or, $h/m_a(^{28}\text{Si})$ est évidemment une constante de physique qui a l'unité m^2/s . Elle a une valeur expérimentale mesurée avec une incertitude type relative qui est négligeable par rapport aux autres composants, sauf h qui a une valeur exacte. Donc la méthode « Avogadro » pour réaliser la nouvelle définition du kilogramme est indépendante et complémentaire à la méthode de la « balance de Kibble ».

On peut également écrire l'équation (16) de la façon suivante :

$$m_s = h \frac{8V}{a_0^3} \frac{2R_\infty}{c\alpha^2} \left(\frac{m_a(^{28}\text{Si})}{m_e} \right) \quad (17)$$

On observe trois nouvelles constantes : m_e (la masse de l'électron), R_∞ (la constante de Rydberg) et α (la constante de structure fine). D'après les équations (15) et (17), $m_e = 2h R_\infty / (c\alpha^2)$. Le rapport de la masse d'un atome de silicium 28 à celle d'un électron est bien connu grâce aux expériences précises. Les principales composants d'incertitude proviennent de la correction pour les oxydes et autres contaminants de la surface de la sphère et de la mesure de son volume V .

Plusieurs laboratoires dans le monde ont contribué à la perfection de cette méthode. L'organisation de ce travail ambitieux a été menée par la Physikalisch-Technische Bundesanstalt en Allemagne (PTB, Braunschweig et Berlin).

La sphère de silicium n'est pas un nouvel artefact du kilogramme. Elle est une réalisation de la définition du kilogramme. Il faut que la sphère soit conservée soigneusement et que la correction pour sa surface, et un éventuel changement de son volume, soient vérifiés. On ne peut pas faire ces deux contrôles par référence à un autre étalon de masse et on n'en a pas besoin.

4.4 Dissémination du kilogramme

La redéfinition du kilogramme ouvre la possibilité à plusieurs laboratoires de réaliser l'unité de masse et éventuellement de disséminer leur résultat aux autres laboratoires qui n'ont pas la même compétence. Les membres du Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM) ont reconnu l'existence d'un risque pour un tel système s'il n'est pas doté des moyens de maintenir une cohérence entre les laboratoires capables de réaliser des étalons primaires. Il a donc été décidé de procéder avec prudence.

Les principes sont exposés dans la Mise en pratique *for the definition of the kilogram in the SI*, 20 mai 2019, 9^e édition du Système international d'unités (SI), annexe 2 (cette annexe est publiée uniquement sous forme électronique sur le site internet du BIPM). La mise en pratique sera modifiée selon les besoins, avec l'approbation préalable du CIPM. La dissémination de l'unité de masse est le sujet du chapitre 4 de la Mise en pratique, et surtout de la note 5 de ce même chapitre. En effet, les instituts nationaux de métrologie qui ont leur propre réalisation du kilogramme se serviront d'une valeur consensuelle des données disponibles. Cette valeur est gérée par un groupe spécial du CCM. Ce système sera utilisé jusqu'à ce que la dispersion des résultats de chaque réalisation soit compatible avec son incertitude.

Les utilisateurs peuvent obtenir la traçabilité au SI de leurs mesures par les mêmes laboratoires qu'avant la redéfinition du kilogramme. Les incertitudes à ce niveau ne sont guère changées.

Remarque : Les balances d'analyse et les étalons secondaires sont normalement étalonnés en « masse conventionnelle » dont l'unité est également le kilogramme. Par exemple, quand un objet dont la masse est égale à X kg (exacte) est posé sur le plateau d'une balance d'analyse, l'indication d'une balance idéale est également X kg sous les conditions suivantes : la masse volumique de l'objet est $8\,000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (exacte) et la masse volumique de l'air ambiant est $1,2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (exacte).

– OIML R111-fr (2004), Poids des classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 et M3.

4.5 Conclusion

La redéfinition du kilogramme a été approuvée en novembre 2018 et est en vigueur depuis le 20 mai 2019. La définition en vigueur remplace la masse d'un étalon artificiel, mise en service en 1889 et dont la stabilité au fil des décennies est douteuse, par une constante fondamentale de physique. Par conséquent, le SI est maintenant fondé sur sept constantes de physiques.

Pour les raisons de continuité, il a fallu déterminer la valeur de la constante de Planck avec l'ancienne définition du kilogramme, fondée sur la masse d'un objet de 1 kg. Mais la définition maintenant en vigueur ne favorise pas une valeur particulière de masse. Il n'est plus nécessaire en principe de faire des étalonnages des poids en commençant par un étalon de 1 kg. En principe, on peut donc réaliser n'importe quelle masse (ou grandeur apparentée) directement à partir de la constante de Planck, en la combinant éventuellement avec d'autres constantes.

5. Grandeurs pour l'électricité

5.1 Grandeurs mesurées

L'**électricité** désigne à la fois la forme d'énergie associée au déplacement de charges électriques dans un conducteur et la science qui traite des phénomènes électriques et de leurs applications.

Les charges électriques peuvent être mises en mouvement sous l'action d'une force électromagnétique et ce flux de particules chargées dans le matériau conducteur est appelé le courant électrique (figure 4).

Les électrons sont des porteurs de charge q négative dont la valeur absolue est celle de la charge élémentaire ($q = -e$).

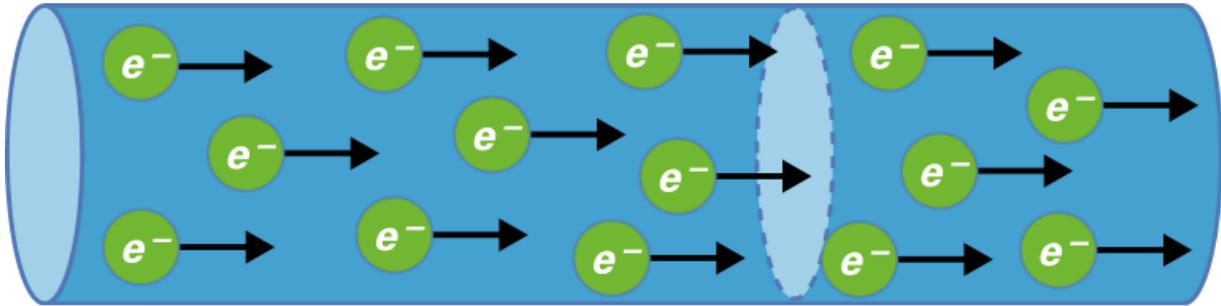


Figure 4 - Représentation d'un courant électrique dans un conducteur

Plus largement, les phénomènes physiques traités dans cette partie sont les phénomènes électromagnétiques, qui sont décrits par **des grandeurs électriques et magnétiques**. Ces grandeurs décrivent les moyens d'action sur les charges électriques (champ électrique, champ magnétique, générateur au sens large), elles quantifient la manière dont les charges se déplacent (par conduction ou rayonnement, mobilité, vitesse, nombre et direction des porteurs...) ou les propriétés du milieu (conducteurs, semi-conducteurs, isolants...) dans lequel les charges interagissent entre elles, sont mises en mouvement. Elles permettent d'aborder l'effet du mouvement des charges du point de vue de l'énergie, ou de la puissance, créée ou perdue (condensateur, batterie...).

Les grandeurs les plus utilisées sont la charge électrique (q ou Q), la différence de potentiel, la force électromotrice ou la tension électrique U , l'intensité de courant électrique ou simplement le courant électrique I , la résistance R , la capacité C , l'inductance L ou l'impédance électrique Z , l'induction magnétique B , la permittivité électrique ϵ ou la perméabilité magnétique μ . L'énergie E et la puissance P sont des grandeurs utilisées dans tous les domaines de la physique. Et l'égalité des puissances mécanique (produit d'une force et de la vitesse à laquelle elle s'applique $P_{méca} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{v}$) et électrique (produit de la tension aux bornes d'un dipôle et du courant que le traverse $P_{élec.} = U \cdot I$) permet notamment de relier les unités électriques et les unités mécaniques.

5.2 Unités du SI en électricité-magnétisme

L'ampère, unité de courant électrique, est une des sept unités de base du SI. Les autres unités utilisées pour les mesures électriques et magnétiques sont des unités dérivées de l'ampère. Certaines d'entre elles ont des noms spécifiques, donnés en hommage à des physiciens célèbres.

Le 20 mai 2019, une nouvelle définition [103] de l'ampère est entrée en vigueur :

L'ampère, symbole A, est l'unité de courant électrique. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la charge élémentaire e , égale à $1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$ lorsqu'elle est exprimée en coulomb (C), unité égale à A.s, la seconde étant définie en fonction de la fréquence $\Delta\nu_{Cs}$.

Il s'agit de la définition, adoptée par la 26^e CGPM en novembre 2018 (voir la page du site internet du BIPM sur la 26^e réunion de la CGPM), fondée sur la valeur numérique de la charge élémentaire e fixée exactement et sur la constante $\Delta\nu_{Cs}$ utilisée pour définir la seconde. $\Delta\nu_{Cs}$ est la fréquence de la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133 non perturbé et e est la charge élémentaire correspondant à une constante de couplage de la force électromagnétique.

Contrairement à la précédente définition de 1948 qui reliait formellement les unités électriques aux unités mécaniques (kilogramme, mètre et seconde), cette définition de 2018 établit un lien direct entre

les grandeurs électromagnétiques et la physique quantique par l'intermédiaire de la charge élémentaire e , ou quantum de charge.

Les considérations qui ont conduit à choisir la charge élémentaire dans la définition de l'ampère et les conséquences sur la matérialisation de l'ampère ont été synthétisées par B. Jeckelmann et F. Piquemal en 2018. Après avoir déterminé expérimentalement la valeur de la constante de Planck h (à l'aide de différentes balances de Kibble) et celle de la constante de structure fine α avec une grande précision (par la détermination du rapport de h et de la masse d'un atome de rubidium), la valeur de e a été déduite de l'expression (18) :

$$\alpha = \frac{\mu_0 c}{2 h} e^2 \quad (18)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide (ou constante magnétique).

Depuis l'adoption de cette nouvelle définition de l'ampère, la valeur numérique de e est fixée et μ_0 ne vaut plus exactement $4\pi \times 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$ mais sa valeur est désormais déterminée expérimentalement, par exemple à partir de la valeur de α telle qu'exprimée en (18), soit :

$$\mu_0 = \alpha \frac{2 h}{c e^2}$$

Par ailleurs, μ_0 est liée à la permittivité du vide (ou constante diélectrique) ϵ_0 et à c (vitesse de la lumière dans le vide) par la relation (19) :

$$\mu_0 \cdot \epsilon_0 \cdot c^2 = 1 \quad (19)$$

Comme les valeurs numériques de h , c et e sont fixées exactement (sans incertitude) par définition du SI, les relations (18) et (19) conduisent à l'égalité des incertitudes de détermination de α , μ_0 et ϵ_0 . Au moment du vote du changement de définition de l'ampère, en novembre 2018, l'incertitude type relative sur les valeurs de ces trois constantes était de $2,3 \times 10^{-10}$.

À l'échelle macroscopique, le courant électrique étant un flux de charges q par unité de temps (s), ou un débit de charges, la définition de l'ampère signifie qu'un ampère est un flux de $1 / (1,602\,176\,634 \times 10^{-19})$ charges élémentaires par seconde où les porteurs de charges sont des électrons, de charge $q = -e$.

La filiation des **unités électriques** telles que définies dans le SI repose sur l'ampère (unité de base) dont la définition a fondamentalement changé en 2018. Les définitions des unités dérivées électriques n'ont, elles, pas été modifiées : les définitions établies par la 20^e CIPM en 1946 sont toujours en vigueur. La figure 5 illustre la filiation des définitions des principales unités électriques et magnétiques à l'ampère et à des constantes de définition du SI.

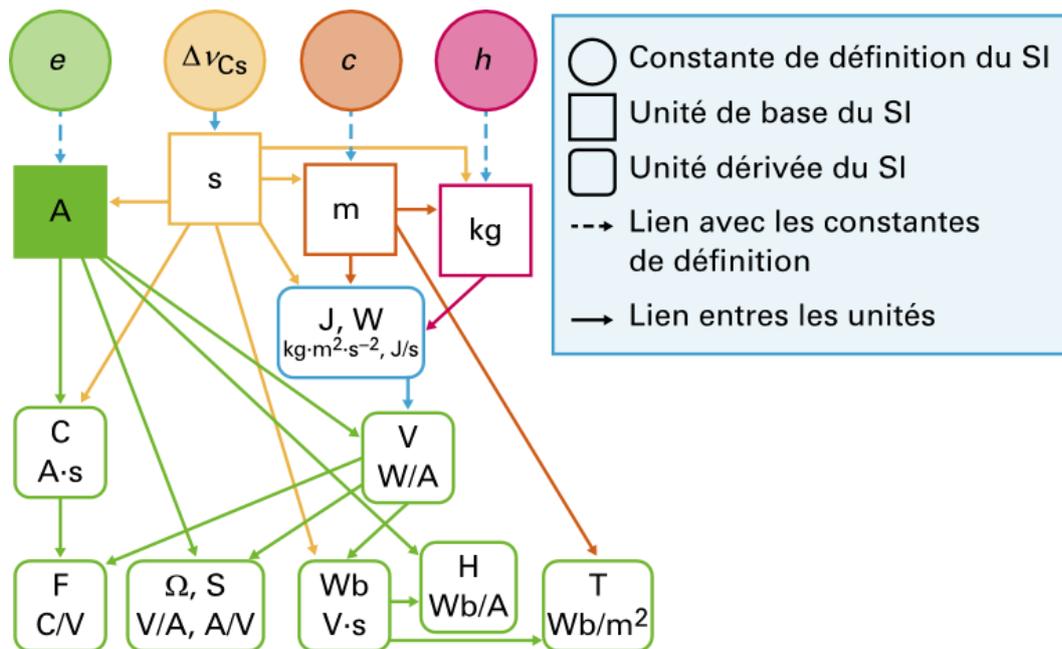


Figure 5 - Filiation des unités électriques d'après leurs définitions dans le SI

5.3 Étalons primaires

Les étalons sont d'une manière générale la réalisation pratique d'une valeur particulière de la grandeur à mesurer, comme l'unité de mesure par exemple. En **métrologie électrique**, ils sont nombreux, compte tenu de la grande variété des grandeurs mesurables, chacune ayant son unité. Ces étalons pourraient être reliés entre eux comme le sont les unités entre elles (figure 5), c'est-à-dire qu'il y aurait une traçabilité métrologie entre tous les étalons jusqu'à la réalisation de l'ampère. Or, dans l'état actuel des possibilités techniques de réalisation des étalons, cela conduirait à des incertitudes trop élevées sur certains étalons au regard des possibilités réelles de mesure. C'est pourquoi ce schéma de traçabilité n'est pas exactement réalisé.

Dans cet article, seuls quelques **étalons primaires** sont décrits, c'est-à-dire ceux situés au plus haut niveau métrologique de la chaîne de traçabilité des étalons utilisés pour les mesures électriques.

Un étalon primaire est un étalon établi à l'aide d'une procédure de mesure de référence utilisée pour obtenir un résultat de mesure sans relation avec un étalon d'une grandeur de même nature.

Les étalons primaires essentiels pour l'ensemble des mesures électriques sont les réalisations pratiques des définitions des unités ampère (unité de base du SI), volt, ohm et farad. En effet, la plupart des grandeurs électriques, dont l'intensité du courant I ou courant, peuvent être définies à partir de la différence de potentiel U , la résistance R et la capacité C pour accéder à l'impédance Z incluant l'inductance L , en y ajoutant le temps t . Par ailleurs les étalons de temps ou de fréquence permettent d'assurer la traçabilité métrologique des caractéristiques temporelles des grandeurs électriques relatives, par exemple, aux courants non continus, alternatifs ou impulsions (fréquence, durée, phase, puissance...).

Chaque laboratoire national de métrologie est libre de choisir la technique de réalisation de ses étalons puisqu'elle n'est pas imposée par les définitions des unités mais les choix sont déterminants pour optimiser les incertitudes de réalisation des étalons. Actuellement les meilleures incertitudes sont obtenues à partir de technologies quantiques et la définition de l'ampère de 2018 conforte les développements en cours menés dans cette voie [107] [108].

Pour réaliser les **étalons primaires** en électricité-magnétisme, les laboratoires nationaux de métrologie (dont le LNE pour la France) s'appuient sur les recommandations de la « mise en pratique des définitions des unités » faites par le Comité consultatif pour l'électricité et le magnétisme (CCEM) du CIPM. Elles font l'objet de l'annexe 2 de la 9^e édition de la brochure sur le SI éditée en 2019 par le BIPM et sont consultables sur le site Internet du BIPM. Ces recommandations peuvent évoluer au cours du temps car elles s'appuient sur les connaissances expérimentales et les moyens techniques du moment pour réaliser les unités avec les meilleures incertitudes.

Les principaux **étalons quantiques** sont liés aux constantes de définition comme synthétisé en figure 6.

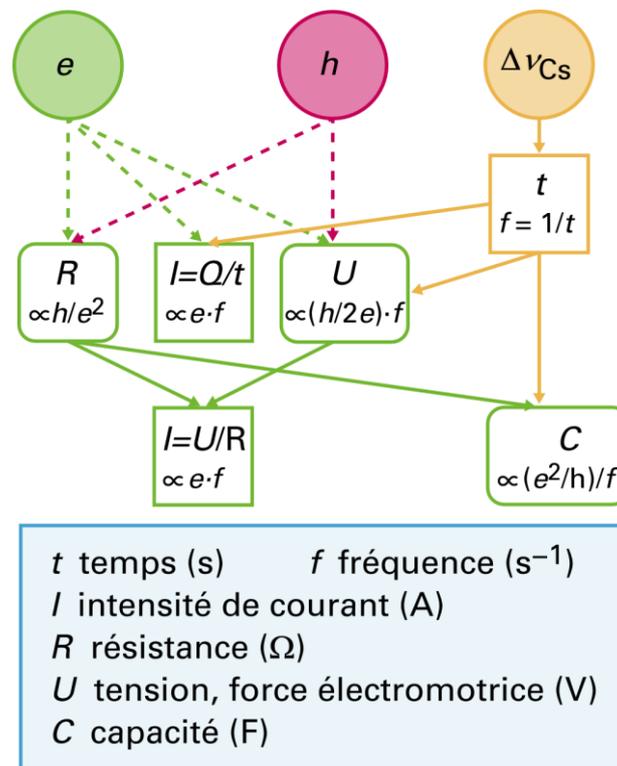


Figure 6 - Traçabilité aux constantes de définition du SI des étalons primaires quantiques réalisés pour les mesures électriques

5.3.1 Étalon de tension électrique

Le volt (symbole V), unité de différence de potentiel et de force électromotrice, est la différence de potentiel électrique qui existe entre deux points d'un fil conducteur transportant un courant constant de 1 A, lorsque la puissance dissipée entre ces points est égale à 1 W.

La « mise en pratique » recommandée (annexe 2 du SI [103]) pour le volt (V) est l'utilisation de **l'effet Josephson** et de la valeur suivante (20) de la constante de Josephson K_J :

$$K_J = 483\,597,848\,416\,984 \text{ GHz}\cdot\text{V} \quad (20)$$

Cette valeur est tronquée à 15 chiffres significatifs à partir de la valeur exacte de K_J ($K_J = 2e/h$) comme défini par le SI de 2018.

L'effet Josephson est un effet quantique macroscopique qui permet de réaliser des étalons quantiques de tension sous la forme de microstructures dans lesquelles une tension constante et stable est produite dans des conditions précises de mise en œuvre.

L'effet Josephson a été prédit par B.D. Josephson en 1962 [109] et mesuré par S. Shapiro en 1963 [110]. Cet effet apparaît dans une structure constituée de deux couches de matériaux supraconducteurs (S), c'est-à-dire des conducteurs de résistance nulle, séparées par une couche mince (quelques dizaines de nanomètres) de matériau isolant (I) ou de métal normal (N). Une telle structure représentée sur la figure 7 est appelée « **jonction Josephson** » SIS ou SNS.

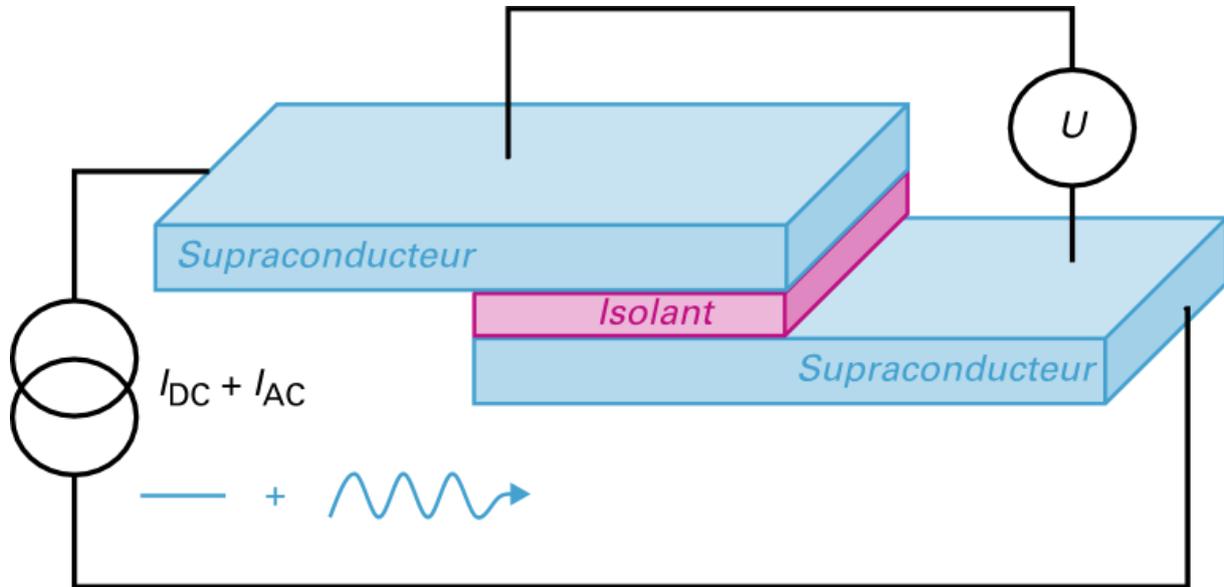


Figure 7 - Schéma d'un circuit électrique conçu pour faire apparaître l'effet Josephson dans une jonction Josephson simple (SIS)

Lorsqu'un matériau supraconducteur est à une température inférieure à la température critique de transition supraconductrice du matériau, les électrons se groupent en paires de Cooper formant une fonction d'onde macroscopique dont l'amplitude et la phase sont bien définies. Dans une jonction Josephson, les deux fonctions d'onde dans les deux couches supraconductrices peuvent présenter une différence de phase $\Delta\varphi$ permettant aux paires de Cooper de traverser la jonction par effet tunnel. Un courant continu I_{DC} supraconducteur (ou supercourant) naît alors dans la jonction dont la valeur est liée à la nature du matériau supraconducteur (I_c courant critique de la jonction) :

$$I_{DC} = I_c \sin \Delta\varphi \quad (21)$$

Ce supercourant continu circule dans la jonction tandis que la tension à ses bornes est nulle. C'est **l'effet Josephson continu**.

Et, dès qu'une tension continue U apparaît aux bornes de la jonction, le supercourant se met à osciller à la fréquence de Josephson f_j (22) dont la valeur est fonction de cette tension :

$$f_j = \frac{2e}{h} \cdot U \quad (22)$$

C'est **l'effet Josephson alternatif**. La fréquence du courant généré étant directement proportionnelle à la valeur de la tension appliquée, la jonction peut être considérée comme un convertisseur tension-fréquence parfait dont le rapport de conversion ($2e/h$) est sans incertitude puisqu'il ne dépend que de deux constantes de définition du SI, e et h . Le rapport de conversion (23) est appelé constante de Josephson K_J et s'exprime en Hz/V :

$$K_J = \frac{2e}{h} \quad (23)$$

Inversement, lorsque la jonction Josephson est soumise simultanément à un courant continu I_{DC} et à un courant alternatif I_{AC} de fréquence f (onde électromagnétique du domaine des micro-ondes) comme schématisé sur la figure 7, une tension dépendant du temps se superpose à la tension continue créée aux bornes de la jonction. Et, lorsque la fréquence Josephson f_J du supercourant généré dans la jonction (par effet Josephson) est un multiple entier n de la fréquence f du signal micro-onde imposé à la jonction, le supercourant a une composante continue non nulle et une tension constante existe aux bornes de cette jonction. Ce sont les marches de Shapiro, visibles sur la caractéristique courant-tension de la jonction. La figure 8 illustre la forme typique d'une caractéristique courant-tension mesurée. Les valeurs U_n de la tension quantifiée (24) sont fonction d'un nombre entier n de quantum de flux ($h/2e$), inverse de la constante de Josephson K_J et de la fréquence du signal micro-onde externe imposée à la jonction :

$$U_n = \frac{n \cdot f}{K_J} = n \frac{h \cdot f}{2e} \quad (24)$$

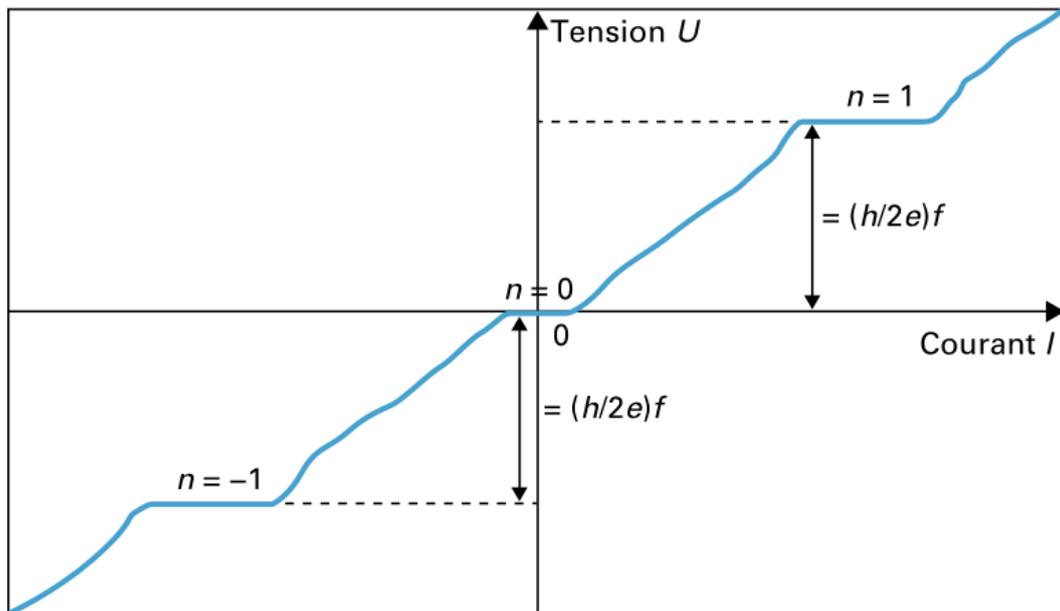


Figure 8 - Allure d'une caractéristique courant-tension d'une jonction Josephson SNS (supra-métal normal-supra) soumise à un rayonnement micro-onde de fréquence f

La jonction supraconductrice apparaît alors comme un convertisseur fréquence-tension dont le rapport de conversion est sans incertitude puisqu'il ne dépend que de n (entier exact), et de h et e , constantes exactes de définition du SI.

Comme une jonction Josephson unique ne permet de générer que des tensions de quelques centaines de microvolts à quelques millivolts, selon la nature des matériaux utilisés et selon la marche de Shapiro considérée (valeur de n), les **étalons primaires de tension** sont constitués d'un assemblage en série de plusieurs milliers, voire des centaines de milliers de jonctions Josephson. Ce sont des **réseaux de jonctions Josephson** qui se présentent sous la forme de circuit intégré complexe. La tension de l'étalon est alors la somme des tensions Josephson générées aux bornes de chaque jonction.

Au LNE, les étalons quantiques de tension sont placés dans un cryostat à une température de 4,2 K (hélium liquide). Le signal micro-onde appliqué aux microstructures est produit par une source hyperfréquence à 74 GHz stabilisée sur le signal d'une horloge au rubidium (10 MHz). Cette dernière est pilotée par la référence nationale de fréquence transmise par liaison satellitaire. Par définition, la stabilité de l'étalon de tension ne dépend que de celle de la fréquence micro-onde externe, qui peut être de l'ordre de 1×10^{-12} en valeur relative. Les étalons primaires du LNE délivrent une tension de référence de 1 V et 10 V. Fin 2007, l'étalon primaire de 10 V a été comparé à celui du BIPM, dans le

cadre de la comparaison internationale BIPM.EM-K10. Elle a montré un très bon accord entre les étalons [111] avec une incertitude relative de comparaison de $1,1 \times 10^{-11}$.

La dernière génération d'étalons de tension Josephson sont dits **programmables** car ils sont divisés en segments contenant un nombre différent de jonctions. Chacun des segments est contrôlé de manière indépendante sur les marches correspond à n égal à 0 ou 1 ou -1 , par des sources de courant programmables. Il est ainsi possible de générer automatiquement des tensions continues de différentes valeurs (jusqu'à 10 V) et même des tensions alternatives de l'ordre du kilohertz ouvrant la voie vers de nouvelles applications.

5.3.2 Étalon de résistance électrique

L'ohm (symbole Ω) est l'unité de résistance électrique qui existe entre deux points d'un conducteur lorsqu'une différence de potentiel constante de 1 V, appliquée entre ces deux points, produit, dans ce conducteur, un courant de 1 A, ce conducteur n'étant le siège d'aucune force électromotrice.

Pour réaliser l'ohm, les deux techniques recommandées dans l'annexe 2 du SI [103] sont :

- **utiliser l'effet Hall quantique** conformément au guide technique publié par le CCEM en 2003 [112] et la valeur de la constante de von Klitzing, R_K , prise égale au quantum de résistance h/e^2 et calculée avec 15 chiffres significatifs (25) soit :

$$R_K = 25\,812,807\,459\,304\,5\,\Omega \quad (25)$$

- **comparer une résistance inconnue** à l'impédance **d'une capacité connue** à l'aide par exemple d'un pont de quadrature où la capacité a été déterminée à partir d'une capacité calculable et de la valeur de la permittivité électrique du vide ϵ_0 telle que $\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \cdot c^2}$ avec

$$\mu_0 = \alpha \cdot \frac{2h}{c^2}$$

La première voie est la seule qui s'appuie sur l'utilisation d'un étalon quantique. La seconde voie est aussi utilisée pour établir une traçabilité de l'ohm au farad, unité de capacité qui peut être réalisée par un étalon calculable de Thompson-Lampard.

L'effet Hall quantique (EHQ) est la version quantique de l'effet Hall appliquée à un conducteur bidimensionnel.

L'effet Hall, découvert par E. Hall en 1879, se produit lorsqu'un courant I est appliqué à un conducteur, soumis perpendiculairement à un champ magnétique d'induction B . L'effet se manifeste par l'apparition d'une tension de Hall U_H transversalement à la direction du courant. La résistance associée à cette tension (26) est appelée résistance de Hall R_H :

$$R_H = \frac{U_H}{I} \quad (26)$$

Le phénomène de quantification de l'effet Hall a été découvert dans une structure de semi-conducteurs de silicium (des MOSFET – *Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor*, transistors à effet de champ à base de matériaux métal/oxyde/semi-conducteur) par Klaus von Klitzing en 1980 [113].

L'effet Hall quantique est un effet quantique macroscopique qui se produit dans un gaz d'électrons bidimensionnel (2D), de haute mobilité, lorsqu'il est placé à très basse température (typiquement inférieure à 1 K) et est soumis à un fort champ magnétique (plusieurs teslas) : la résistance de Hall forme des plateaux étendus en champ magnétique qui prennent des valeurs de résistance quantifiées.

Ce phénomène ne s'explique que par la physique quantique, en décrivant le comportement des électrons dans la matière condensée. Dans de telles conditions physiques, la densité d'états électroniques est quantifiée en niveaux d'énergie de Landau qui sont hautement dégénérés. Le

mouvement cyclotron des électrons dans ce gaz bidimensionnel est lui aussi quantifié. Cela conduit à une quantification de la résistance de Hall.

Les valeurs quantifiées R_H de la résistance de Hall sont données par la relation (27) :

$$R_H = \frac{R_K}{i} \quad (27)$$

où i est un entier et R_K est la constante de von Klitzing (28), qui ne dépend que des constantes fondamentales e et h , prises par ailleurs comme constantes de définition du SI :

$$R_K = \frac{h}{e^2} \quad (28)$$

Pour matérialiser la résistance de Hall, des structures sont construites avec huit plots de contact pour l'injection du courant I et la mesure des tensions U . La figure 9 illustre le montage électrique de mesure de l'effet Hall quantique sur une barre de Hall. La tension de Hall U_H se produit transversalement à la direction du courant et la tension longitudinale U_{XX} se mesure le long de la direction de propagation du courant. De ces deux tensions sont déduites respectivement la résistance de Hall R_H (26) et la résistance longitudinale R_{XX} (29),

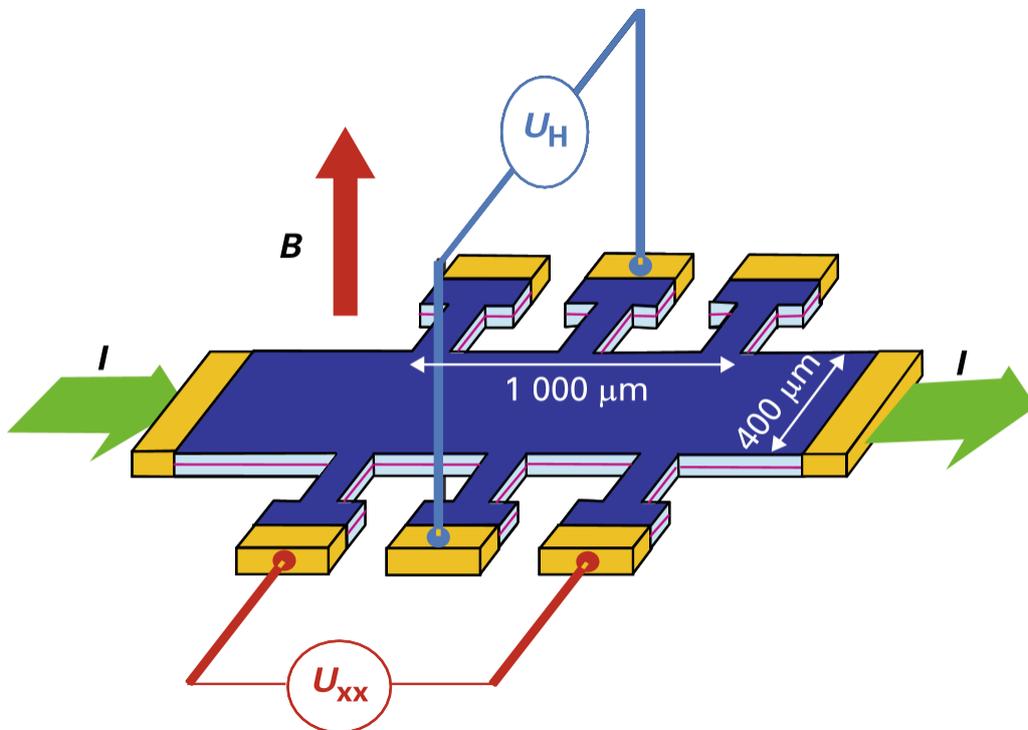


Figure 9 - Schéma d'une barre de Hall de type GaAs/AlGaAs à 8 plots, permettant l'injection du courant I et les mesures des tensions de Hall U_H et longitudinale U_{XX}

$$R_{XX} = \frac{U_{XX}}{I} \quad (29)$$

La figure 10 présente l'évolution de ces deux résistances (R_H en bleu et R_{XX} en rouge) avec l'induction magnétique B et fait apparaître des plateaux de valeurs de résistance de Hall. Ces plateaux se produisent alors que la résistance longitudinale R_{XX} est nulle indiquant une absence de dissipation d'énergie dans le gaz d'électrons bidimensionnel et une quantification parfaite de R_H . Dans cet exemple, la valeur de R_H prise pour réaliser un étalon de résistance est le plateau $R_K/2$.

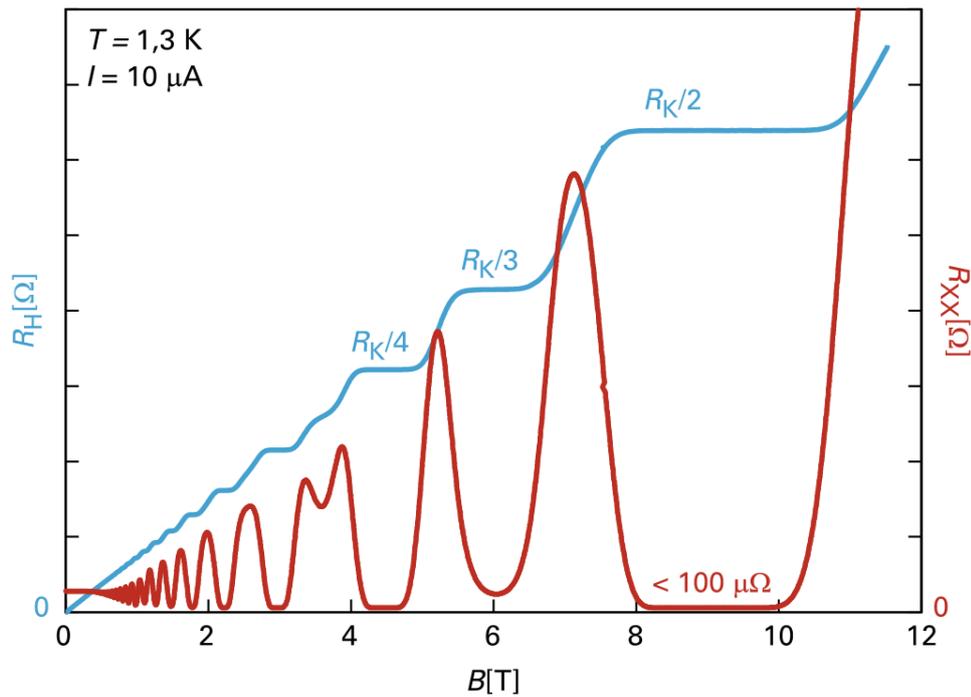


Figure 10 - Allures de la résistance de Hall R_H , transversale, et de la résistance longitudinale R_{XX} , mesurées sur une barre de Hall en fonction de l'induction magnétique B à laquelle elle est soumise

Les progrès technologiques permettent de réaliser des structures 2D où les électrons ont une très grande mobilité. Les structures peuvent être fabriqués avec divers matériaux semi-conducteurs : MOSFET-silicium, hétérostructures III-V ou II-VI, semi-conducteurs binaires ou tertiaires. En métrologie, les matériaux les plus couramment utilisés pour fabriquer des étalons de résistance sont des hétérostructures de semi-conducteurs GaAs/AlGaAs. L'universalité de l'effet (dans différents matériaux) et la reproductibilité de l'effet (dans une même structure) ont pu être démontrées par comparaison de valeurs de résistance de Hall obtenues avec différents types de structure (barres de Hall), et ce avec des incertitudes relatives inférieures à quelques 1×10^{-11} .

La recherche de nouveaux matériaux est permanente pour améliorer la qualité de l'effet et faciliter les conditions de mise en œuvre des échantillons de Hall.

Depuis quelques années, les métrologues cherchent à exploiter un nouveau matériau, le graphène, monocouche de carbone de structure hexagonale, où l'effet Hall quantique est robuste et se produit dans des conditions plus accessibles [114]. La parfaite quantification de la résistance de Hall a pu être démontrée avec des incertitudes relatives inférieures à 1×10^{-9} pour des champs magnétiques plus faibles (3,5 T) que ceux utilisés jusque-là avec d'autres matériaux, pour des températures supérieures (10 K) et pour des courants injectés dans la barre de Hall plus élevés. L'étalon quantique de résistance en graphène est donc plus facile à générer et à mesurer.

Pour transférer la référence primaire dans la chaîne d'étalonnage de résistances électriques, des étalons secondaires sont constitués : par exemple au LNE (voir la partie gauche du schéma de la figure 11 illustrant la traçabilité des étalons de capacité), des résistances de 100 Ω sont étalonnées directement par rapport à l'étalon primaire (EHQ) et des résistances de 1 Ω et 10 k Ω sont raccordées à celle de 100 Ω avec une incertitude relative de 1×10^{-9} . Le courant injecté dans l'étalon quantique primaire étant très faible ($\sim 10 \mu\text{A}$), ces mesures sont effectuées à l'aide d'un pont de comparaison de résistances, exceptionnellement sensible et exact. Ce pont repose sur un comparateur cryogénique de courants (CCC) constitué d'un SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) comme détecteur ultra-sensible de flux magnétique.

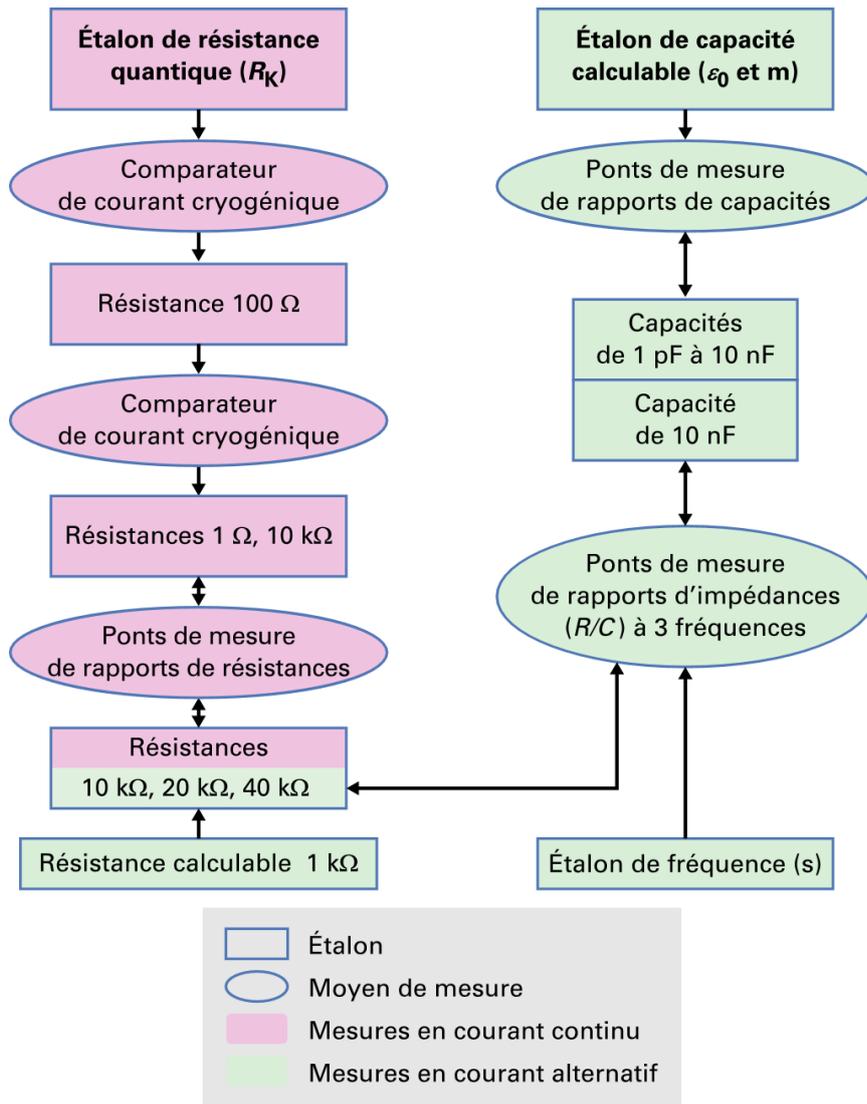


Figure 11 - Traçabilité entre l'ohm et le farad avec transposition continu-alternatif et passage des résistances aux capacités ; illustration de la méthode d'après les moyens existants au LNE

Ces résistances étalons secondaires sont conservées dans un bain huile à une température stabilisée. À partir de ces trois valeurs de résistances, plusieurs types de ponts de comparaison permettent d'étalonner successivement, de proche en proche, des résistances pour couvrir une large gamme de valeurs : pont de comparaison de courant, pont diviseur, pont de Wheatstone gardé et pont à intégration. Les incertitudes relatives d'étalonnage sont de quelques 1×10^{-7} pour des valeurs de résistance de $1 \mu\Omega$ à $100 \text{ M}\Omega$ et augmentent à quelques 1×10^{-6} pour les valeurs de résistances de $100 \text{ k}\Omega$ à $100 \text{ G}\Omega$ et même jusqu'à $1 \text{ P}\Omega$.

5.3.3 Étalon de capacité électrique

Le farad (symbole F) est la capacité d'un condensateur électrique entre les armatures duquel apparaît une différence de potentiel électrique de 1 V, lorsqu'il est chargé d'une quantité d'électricité égale à 1 C.

Le CCEM recommande deux méthodes distinctes (voir l'annexe 2 de l'édition 2019 de la brochure du SI [103]) pour réaliser le farad :

- **comparer** l'impédance d'une **résistance connue**, en utilisant l'effet Hall quantique et la valeur de R_K , calculée avec 15 chiffres significatifs (25), à l'impédance d'une **capacité inconnue** en utilisant par exemple un pont en quadrature ;
- **utiliser un condensateur calculable** et la valeur de la permittivité du vide ϵ_0 .

Pour réaliser un étalon primaire de capacité selon la **première méthode**, les laboratoires nationaux de métrologie établissent une traçabilité entre le farad et l'ohm, réalisé à partir de l'effet Hall quantique (EHQ), en mettant en œuvre une chaîne assez longue de comparaisons mettant en œuvre des instrumentations complexes. Elle est résumée dans le schéma de traçabilité représenté en figure 11. Ce schéma et les valeurs qui y sont mentionnées se rapportent au cas particulier de la traçabilité mise en place au LNE et illustre les étapes typiques à réaliser pour un raccordement selon cette première méthode.

Une résistance est étalonnée directement en utilisant l'EHQ en courant continu. Puis cette résistance est comparée à une autre résistance en courant alternatif afin de pouvoir raccorder des impédances (dont la capacité est une composante particulière). Ce transfert du continu à l'alternatif s'effectue au LNE à l'aide de résistances calculables de Haddad de 1 k Ω [115]. Ce sont des résistances constituées d'un fil résistif très fin en Evanohm (NiCrAlCu) dont la sensibilité de la résistance à la fréquence du courant est calculable à partir des équations théoriques de Maxwell. Ensuite une résistance peut être comparée directement à une capacité à différentes fréquences de courant à l'aide d'un pont de quadrature, en équilibrant le pont c'est-à-dire en réalisant l'égalité $2\pi f R C = 1$, où f est la fréquence de fonctionnement du pont. Cela implique de choisir des valeurs particulières de R , de f et de C .

Au LNE, une résistance de 10 k Ω est comparée à une capacité de 10 nF à la fréquence voisine de 1 591,55 Hz. Cette capacité est ainsi formellement raccordée à l'étalon quantique de résistance et peut être utilisée pour raccorder d'autres capacités de différentes valeurs par comparaisons successives à l'aide de ponts de comparaison de capacités en 2 ou 4 paires de bornes (mesure de rapports de capacités).

La **seconde méthode** recommandée est la réalisation directe du farad au moyen d'un étalon calculable. Ce dispositif de mesure, étalon primaire de capacité électrique, exploite un **théorème** d'électrostatique énoncé et démontré par A.M. Thompson et D. Lampard en 1956 [116]. Ce théorème stipule que, pour un système cylindrique composé de **quatre** électrodes de longueur infinie, isolées et placées dans le vide, les deux capacités linéiques (capacité par unité de longueur) croisées γ_{13} et γ_{24} entre les électrodes en vis-à-vis (figure 12) sont liées entre elles par une relation (30) qui implique la valeur de ϵ_0 , permittivité diélectrique du vide :

$$\exp\left(-\pi \frac{\gamma_{13}}{\epsilon_0}\right) + \exp\left(-\pi \frac{\gamma_{24}}{\epsilon_0}\right) = 1 \quad (30)$$

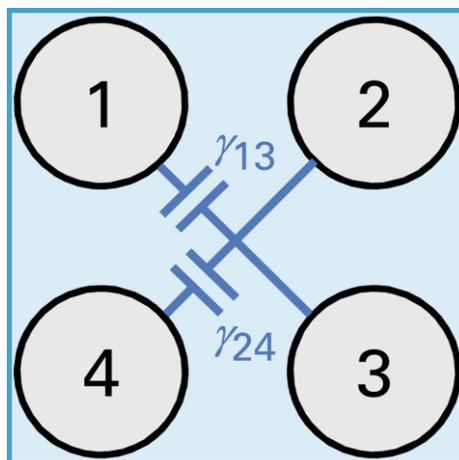


Figure 12 - Disposition des quatre électrodes cylindriques du théorème de Lampard

Dans le cas d'une symétrie parfaite où les électrodes sont identiques et placées aux sommets d'un carré, les capacités linéiques croisées entre deux électrodes opposées sont identiques et uniquement fonction de ε_0 selon la relation (31) :

$$\gamma_{13} = \gamma_{24} = \gamma = \frac{\varepsilon_0 \ln 2}{\pi} \quad (31)$$

La capacité ainsi formée est calculable en fonction de la longueur des électrodes en vis-à-vis et est donc traçable au mètre.

Seuls quelques laboratoires dans le monde ont réalisé un étalon primaire de capacité selon ce principe ; il est appelé étalon de capacité calculable de Thompson-Lampard. Le LNE, après avoir construit différents systèmes de capacité calculable, a finalement opté pour le positionnement vertical très précis de **5 électrodes** cylindriques formant une cavité centrale dont le sommet est un pentagone régulier [117] et [118]. Une illustration du montage réalisé au LNE est présentée en figure 13. Les principaux défis de réalisation de cet étalon résident dans la fabrication mécanique des électrodes (dimensions et état de surface) et dans leur positionnement (parallélisme) à quelques dizaines de nanomètres près.

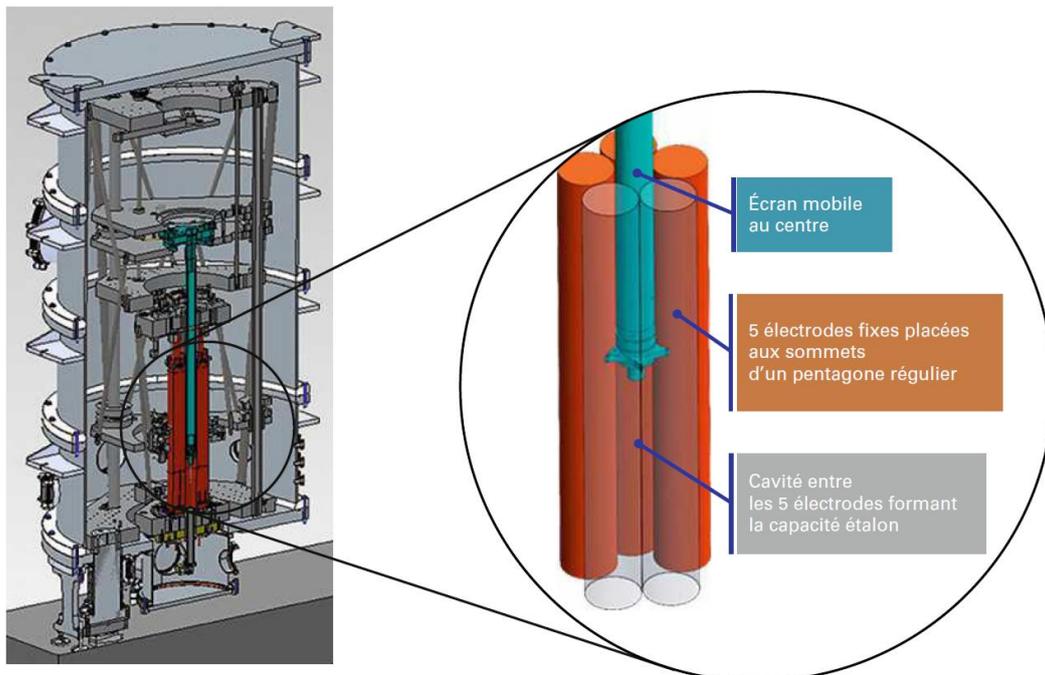


Figure 13 - Vue d'ensemble de l'étalon de capacité calculable de Thompson-Lampard du LNE positionné dans une enceinte à vide

Pour pouvoir appliquer le théorème de Thompson-Lampard à ces 5 électrodes, deux électrodes adjacentes sont successivement connectées entre elles pour constituer 5 systèmes à 4 électrodes (figure 14).

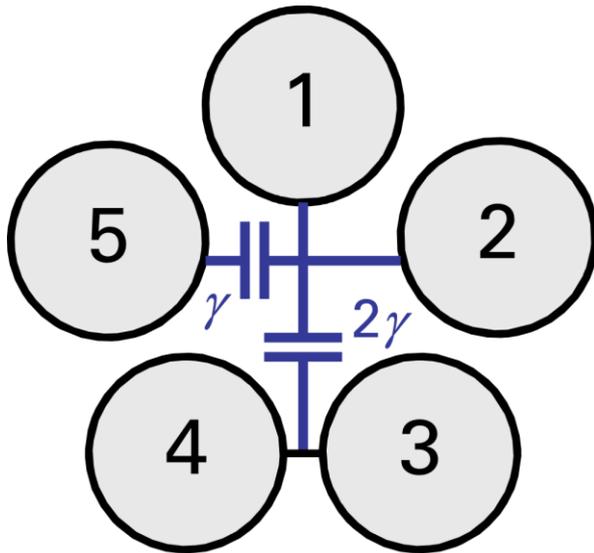


Figure 14 - Représentation des 2 capacités linéiques (γ et 2γ) formées entre les électrodes pour une des 5 configurations possibles de l'étalon calculable de capacité de Thompson-Lampard du LNE

Dans cette configuration, où les électrodes sont parfaitement identiques et positionnées aux sommets d'un pentagone régulier, les capacités linéiques γ entre deux électrodes opposées sont égales et conduisent aux équations (32) :

$$\gamma_{13} = \gamma_{14} = \gamma_{24} = \gamma_{25} = \gamma_{35} = \gamma \quad (32)$$

$$\gamma_{13} + \gamma_{14} = \gamma_{24} + \gamma_{25} = \gamma_{31} + \gamma_{35} = \gamma_{41} + \gamma_{42} = \gamma_{52} + \gamma_{53} = 2\gamma$$

Comme le théorème de Thompson-Lampard appliqué à ce système s'exprime comme suit (33) :

$$\exp\left(-2\pi \frac{\gamma}{\epsilon_0}\right) + \exp\left(-\pi \frac{\gamma}{\epsilon_0}\right) = 1 \quad (33)$$

la valeur de γ exprimée en farad par mètre ($F \cdot m^{-1}$) est celle calculée par la relation (34) :

$$\gamma = \frac{\epsilon_0}{\pi} \times \frac{\ln 2}{\sqrt{5}-1} \quad (34)$$

Pour réaliser cet étalon calculable, les électrodes sont nécessairement de longueur finie. Pour s'affranchir des limitations induites par la longueur finie (par exemple des effets sur les lignes de champ aux extrémités), un écran cylindrique mobile est introduit à l'intérieur de la cavité centrale formée par les 5 électrodes. Il modifie donc les valeurs des capacités croisées en fonction de sa position dans la cavité centrale. Finalement, en déplaçant cet écran, on réalise une variation de capacité ΔC et l'écart de capacité mesuré est directement proportionnel (35) au déplacement de l'écran ΔL dans la cavité cylindrique centrale :

$$\Delta C = \gamma \cdot \Delta L \quad (35)$$

Un dispositif optique de mesure interférométrique a été ajouté au système pour mesurer *in situ* le déplacement de l'écran mobile ΔL . Le déplacement choisi au LNE est tel que la variation de capacité générée soit de l'ordre de 0,5 pF.

Les mesures de la capacité étalon sont réalisées sous vide. L'ensemble du dispositif, électrodes, écran central et son système de déplacement ainsi que le système interférométrique, est enfermé dans une enceinte contrôlée en température et en pression. La capacité de l'étalon primaire ne dépend que d'une longueur (traçabilité au mètre) et de la valeur de ϵ_0 , elle-même issue de sa relation à μ_0 et c (19), telle que :

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \cdot c^2}$$

À partir d'une valeur de capacité (de 1 pF au LNE) raccordée à l'étalon primaire de Thompson-Lampard, des étalons secondaires de capacité sont constitués au moyen de pont de capacités en 2 ou 4 paires de bornes avec une incertitude type relative de l'ordre de 1×10^{-8} (voir le schéma de traçabilité des capacités à partir de l'étalon calculable sur la partie droite de la figure 11). Ensuite une succession d'étalonnages peuvent être réalisés pour obtenir des capacités sur un large domaine de valeurs.

Les mesures d'impédances (résistance, capacité...) de grande qualité métrologique nécessitent des techniques spécifiques (comme les ponts d'impédances) et un savoir-faire acquis par l'expérience. Le lecteur peut se référer aux articles de synthèse [119] et [120] rédigés par des spécialistes de ces mesures électriques. De plus, l'article [R 905] présente l'ensemble des étalons électriques passifs.

5.3.4 Étalon de courant électrique

Pour **mettre en pratique la définition de l'ampère** de 2018 (voir § 5.2), trois méthodes et techniques sont recommandées (annexe 2 du SI [103]) pour réaliser des étalons de courant électrique :

- appliquer la **loi d'Ohm** aux réalisations pratiques du volt et de l'ohm, fondées respectivement sur l'effet Josephson et l'effet Hall quantique ;
- utiliser un dispositif de **transport monoélectronique** ou autre dispositif similaire, la relation est alors $A = C/s$, la valeur de la charge élémentaire et une réalisation pratique de la seconde ;
- utiliser la relation liant les grandeurs courant I , capacité électrique C , tension électrique U et temps, $I = C \cdot dU/dt$, la relation entre les unités $A = F \cdot V/s$ et les **réalisations pratiques des unités** volt (V), farad (F) et seconde (s).

La **première méthode** est une mise en pratique peu différente de ce qui se faisait depuis quelques années. En effet, comme déjà évoqué ci-dessus, la définition de l'ampère de 1948 était difficile à mettre en œuvre et l'incertitude de réalisation était limitée (à 1×10^{-7} en valeur relative) par son lien aux unités mécaniques, limitant de fait toutes les incertitudes des mesures électriques raccordées à l'ampère. C'est pourquoi, déjà depuis une trentaine d'années des étalons quantiques étaient mis en œuvre, essentiellement pour la conservation du volt et de l'ohm. Ils étaient réalisés sur la base de l'effet Josephson et de l'effet Hall quantique mais en utilisant les valeurs des constantes de Josephson K_J et de von Klitzing R_K adoptées par consensus international par le CCEM en 1990. Quant à l'unité ampère, elle était réalisée en appliquant **la loi d'Ohm** ($U = R \cdot I$) aux deux étalons quantiques du volt et de l'ohm, c'est-à-dire que l'ampère, unité de base, était reliée en pratique à deux unités dérivées électriques.

Actuellement, cette manière de réaliser l'ampère correspond à la première méthode recommandée pour réaliser la définition de 2018. Pour les laboratoires nationaux de métrologie qui disposent d'étalons primaires quantiques du volt et de l'ohm tels que décrits précédemment aux paragraphes 5.3.1 et 5.3.2, cette méthode peut être mise en œuvre en utilisant les valeurs des constantes K_J et R_K calculées avec 15 chiffres significatifs, comme recommandé pour la mise en pratique du volt et de l'ohm (annexe 2 du SI [103]).

Au LNE, de nouveaux développements sont en cours pour concevoir un dispositif qui réalise directement la loi d'Ohm. L'étalon quantique de courant programmable intégrera directement les deux dispositifs quantiques du volt et de l'ohm en utilisant les techniques de multiples connexions de l'effet Hall quantique et du comparateur de courant cryogénique. Les premiers résultats sont très prometteurs [121] puisqu'ils ont déjà permis de générer et de mesurer un courant de 1 mA avec une incertitude type relative de 1×10^{-8} où le courant est un multiple entier de e et de la fréquence de Josephson f_J de l'étalon de tension, réalisant donc un courant relié directement à la définition de l'ampère quantique : $I = nef_J$.

La **deuxième méthode** suggérée a déjà été mise en œuvre par quelques laboratoires nationaux de métrologie [122]. Elle traduit le lien direct existant entre la définition de l'ampère et celle du **coulomb** par l'intermédiaire de la seconde, c'est-à-dire la représentation du courant comme un débit de charges élémentaires.

Le coulomb (symbole C) est la quantité d'électricité transportée en 1 s par un courant de 1 A.

Il existe divers types de systèmes monoélectroniques [123] pour générer des courants quantiques. Les dispositifs à **effet tunnel monoélectronique** (SET pour *Single-Electron Tunneling*) ont été particulièrement étudiés pour réaliser des étalons quantiques [R 908] car ils permettent théoriquement de maîtriser un courant quantifié en laissant passer les électrons un à un à une fréquence précise. Les dispositifs SET (transistor ou pompe à électrons) mettent en œuvre globalement deux phénomènes : l'effet tunnel et le blocage de Coulomb conduisant à l'effet tunnel monoélectronique.

L'**effet tunnel**, prédit par la mécanique quantique, se produit dans des jonctions tunnels (deux électrodes métalliques séparées par une couche très fine d'isolant) fonctionnant dans des conditions très précises (nature des matériaux, dimension de la jonction, température...). Cet effet découle de la propriété qu'a une particule (ici un électron) de pouvoir franchir une barrière de potentiel (un isolant) dont l'énergie est supérieure à la sienne. Dans une jonction à effet tunnel, les électrons transitent un à un par effet tunnel. Le courant est quantifié mais en quantité aléatoire.

Dans un montage de type transistor SET (création d'un îlot métallique constitué de deux jonctions tunnels couplées à un générateur de tension par un condensateur de grille), le phénomène de **blocage de Coulomb** peut se produire : le passage des électrons à travers l'îlot est bloqué tant qu'un autre électron s'y trouve. Les électrons traversent donc l'îlot un par un via le contrôle de la tension de grille du transistor. Le courant quantifié du circuit est, lui, contrôlé par la périodicité de la variation de tension de grille appliquée. Pour mettre en œuvre cet effet, et ne pas être perturbé par l'agitation thermique, le dispositif doit être placé dans un cryostat à des températures de quelques 10 mK.

Ces dispositifs SET sont étudiés depuis plusieurs années dans des laboratoires de recherche électronique ou des laboratoires nationaux de métrologie car ils permettraient de mettre en pratique l'ampère de la manière la plus proche de la définition de 2018. Le courant a en effet la forme générale : $I = nef$. Cette deuxième méthode recommandée pour réaliser l'ampère est cependant difficile à mettre en œuvre. Cette technique présente des erreurs de comptage et conduit encore à une incertitude sur l'étalon d'ampère bien plus élevée que celle obtenue en appliquant la loi d'Ohm aux étalons quantiques du volt et de l'ohm. Les recherches sur ces techniques se poursuivent.

Dans la **troisième méthode**, il s'agit de mettre en œuvre la relation $I = C \cdot dU/dt$. Un des moyens est de générer un courant par la charge (ou la décharge) d'un étalon de capacité en alimentant le circuit par une tension, parfaitement maîtrisée, variable linéairement avec le temps (de type rampe montante ou descendante). Les mesures de tension et de capacité sont raccordées aux étalons primaires électriques, comme la mesure du temps est raccordée à une référence de fréquence.

Cette méthode n'est donc pas une réalisation directe de l'unité ampère mais a déjà été utilisée pour réaliser des étalons de courant qui ont été comparés au niveau européen [124]. Elle est mise en œuvre dans des bancs de mesure [125] nécessitant une référence de courant, généralement de très faible intensité, au meilleur niveau métrologique, et pour mesurer des résistances de très fortes valeurs.

5.4 Conclusion sur les étalons électriques

Les étalons fondamentaux en électricité-magnétisme sont les étalons primaires qui mettent en œuvre des technologies quantiques, en cohérence avec la définition de l'ampère de 2018. L'étalon de capacité reste encore partiellement indépendant de ces étalons compte-tenu du trop faible gain en incertitude

que le raccordement total à l'ohm apporterait et de la longue chaîne de traçabilité qui entraînerait de longs temps de mesure.

De nombreux étalons de mesure sont constitués pour couvrir un vaste domaine de mesure, pour les diverses grandeurs utilisées en électricité-magnétisme. Pour couvrir les larges gammes de valeurs pour chaque grandeur, les étalons sont comparés entre eux de proche en proche à partir des étalons primaires décrits dans cet article, d'abord en courant continu puis en courant alternatif, après avoir effectué une transposition continu-alternatif pour les résistances, pour les tensions et pour les courants.

Actuellement, les principaux axes de recherche sur les étalons portent sur l'amélioration des conditions d'obtention des effets quantiques (réduction de l'induction magnétique et augmentation de la température de mise en œuvre pour l'ohm, et augmentation du courant généré pour l'ampère). L'amélioration des systèmes électroniques est toujours un enjeu, notamment en utilisant les nouvelles technologies numériques. Dans le domaine de la recherche plus fondamentale, les laboratoires de métrologie électrique contribuent à la compréhension des phénomènes quantiques ou au développement de systèmes à base de nouveaux matériaux pour qualifier leurs propriétés. Les mesures des grandeurs électriques et magnétiques étant effectuées sur de larges domaines de valeurs et pour divers types de signaux électriques, il y a un besoin permanent de développer de nouveaux bancs de mesure pour assurer la traçabilité au SI de ces nouvelles mesures.

Pour connaître les autres étalons nationaux raccordés aux étalons fondamentaux décrits dans cet article, le lecteur peut se référer à l'ouvrage [126], rédigé par le LNE en 2019.

6. Température

La grandeur de base pour le domaine des grandeurs thermiques est la température, précisément la température thermodynamique. L'unité de base du SI est le kelvin (symbole K), retenue pour exprimer les valeurs de température thermodynamique.

6.1 Définition du kelvin : changement de paradigme

Le kelvin est l'une des quatre unités dont la définition a changé lors de la 26^e Conférence générale des poids et mesures en novembre 2018. À cette occasion le système international d'unités a connu une révision majeure qui permet désormais de lier les principales unités de mesure aux constantes fondamentales de la nature. Le kelvin est désormais défini en relation avec une valeur fixe de la constante de Boltzmann comme suit [103] :

Le kelvin, K, est l'unité thermodynamique de température ; sa valeur est définie en fixant la valeur numérique de la constante de Boltzmann à exactement $1,380\ 649 \times 10^{-23}$ lorsqu'elle est exprimée en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, unité égale à $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, le kilogramme, le mètre et la seconde étant définis en fonction de h , c et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

En d'autres termes, le kelvin est égal au changement de la température thermodynamique résultant d'un changement de l'énergie thermique kT de $1,380\ 649 \times 10^{-23}$ J.

Remarque : Il est très courant d'appeler la différence $T - 273,15$ K la température en degré Celsius, souvent écrite t . L'unité de la température en degré Celsius, °C, est par définition égale en intensité au kelvin.

Pendant soixante-dix ans (1948-2018), le kelvin a été défini comme « la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau pure ». Cette définition a été légèrement corrigée en 2005 afin de préciser que la composition isotopique de l'eau devrait être celle du matériau de référence appelé VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

La matérialisation de cette définition est effectuée grâce à une cellule en verre (silice) contenant de l'eau aussi pure que possible avec une composition isotopique aussi similaire que possible à VSMOW (figure 15).

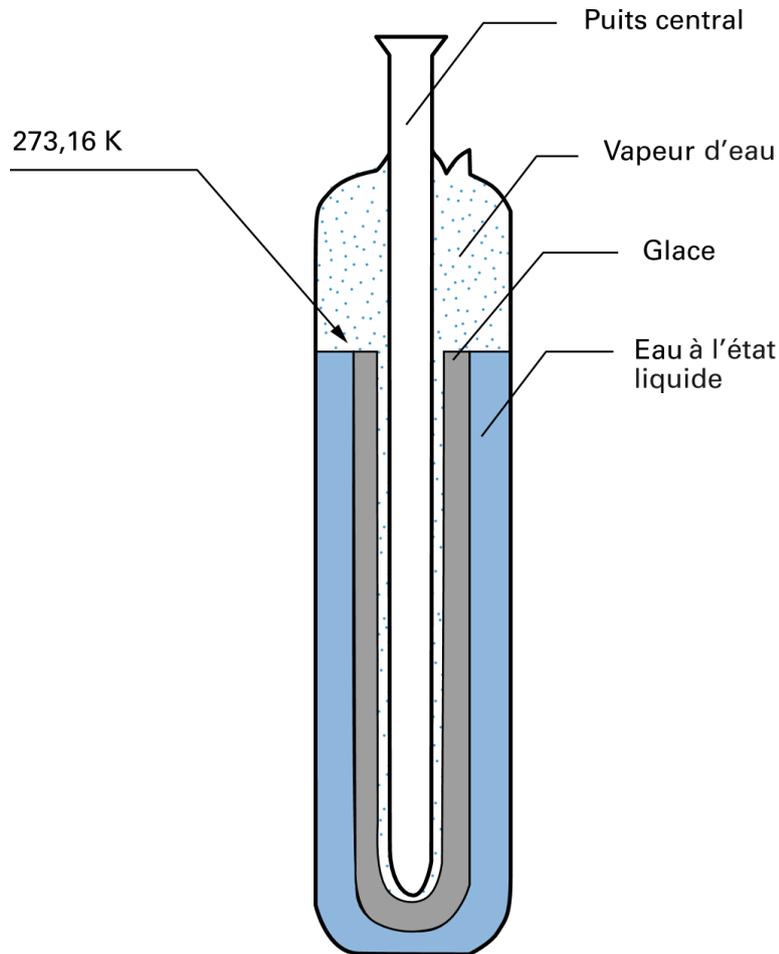


Figure 15 - Détail d'une cellule à eau à trois points

L'avantage principal de cette définition était lié à ce caractère pratique facilement réalisable et pouvant être répété au besoin dans les laboratoires. De plus, la reproductibilité du point triple de l'eau a été évaluée à l'occasion de comparaisons internationales et est communément estimée à un niveau de 0,1 mK.

L'inconvénient le plus notable de cette définition est qu'elle repose sur cet artefact qu'est le point triple de l'eau et qu'elle suppose *de facto* une relation entre les températures sur toute l'étendue de l'échelle et ce point particulier.

Le kelvin devait, selon la recommandation 1 du Comité international des poids et mesures de 2005, être redéfini en fonction de la constante de Boltzmann qui relie l'énergie thermique à la température. C'est cette recommandation qui a ouvert la voie pour la redéfinition des quatre unités citées plus haut sur le modèle de la définition du mètre en référence à la vitesse de la lumière en 1983 (résolution 1 de la 17^e Conférence générale des poids et mesures en 1983).

Pour arriver à cette nouvelle définition sans changer la valeur et l'intensité du kelvin et sans dégrader l'incertitude de réalisation de l'unité, le comité consultatif de thermométrie (CCT) lors de son assemblée générale de 2014 a édicté deux conditions :

- l'incertitude type relative sur la détermination de la constante de Boltzmann k devait être inférieure à 1×10^{-6} ;
- la détermination de k devait reposer sur au moins deux méthodes fondamentalement indépendantes dont les résultats de l'une au moins sont connus à mieux de 3×10^{-6} .

Trois ans plus tard, il est devenu évident que ces conditions allaient être remplies et que la communauté des thermométristes sera bien au rendez-vous de 2018 pour la redéfinition de l'unité de température thermodynamique. En juillet 2017, les déterminations de la constante de Boltzmann au point triple de l'eau ont été publiées et prises en compte dans le CODATA pour fixer définitivement la valeur de la constante de Boltzmann.

6.2 Déterminations de la constante de Boltzmann pour la nouvelle définition

En 2005, quand le CIPM a tracé la voie pour la redéfinition des unités, une seule valeur de la constante de Boltzmann déterminée en 1988 par M. Moldover [127] pouvait rivaliser en matière d'incertitude avec les critères édictés par le CCT (Comité consultatif de thermométrie). Il était évident qu'un effort de recherche important devait être consenti par la communauté scientifique pour arriver à l'objectif des 1×10^{-6} . C'est ainsi que durant une dizaine d'années des laboratoires nationaux de métrologie et des laboratoires universitaires du monde entier se sont fixés pour objectif de déterminer avec la meilleure incertitude possible la température thermodynamique au point triple de l'eau et d'en déduire la constante de Boltzmann.

Les trois principales expérimentations mises en œuvre et dont les résultats ont été pris en compte dans la détermination de k sont décrites brièvement dans les paragraphes suivants.

6.2.1 Thermométrie acoustique dans les gaz (TAG)

La thermométrie acoustique dans les gaz repose sur la détermination de la vitesse du son dans un gaz de caractéristiques connues. Pour un gaz monoatomique la relation entre la vitesse du son et la température est une relation simple en apparence :

$$u_0^2 = \frac{5 k T}{3 m} \quad (36)$$

où u_0 est la vitesse du son à pression nulle, m la masse molaire du gaz, T la température et k la constante de Boltzmann. La détermination de la vitesse du son à pression nulle est déduite de plusieurs mesures à température constante et à différentes pressions par extrapolation vers la pression nulle. La constante de Boltzmann est ainsi déduite lors d'une isotherme à la température du point triple de l'eau. La connaissance de la masse molaire du gaz est nécessaire pour cette expérience à un niveau d'exactitude meilleur que 1×10^{-6} ce qui n'est pas aisé notamment en raison de la présence d'isotopes et de la nécessité d'avoir un gaz de très haute pureté et de préserver cette pureté lors des mesures.

Cette mesure est habituellement réalisée dans des résonateurs acoustiques sphériques (quasi sphériques, en réalité) ou cylindriques car des modèles théoriques éprouvés permettent de relier les fréquences de résonances et la vitesse du son. Comme il est plus aisé de mesurer des fréquences de résonance que la vitesse du son, ces configurations géométriques permettent une approche expérimentale élégante et efficace.

Par ailleurs, la connaissance du volume intérieur du résonateur est nécessaire pour déduire la vitesse du son. Afin de réaliser cette mesure au niveau de 1×10^{-7} des méthodes reposant sur des résonances micro-ondes ont été utilisées avec succès.

Cette approche expérimentale a été celle qui a donné les meilleurs résultats pour la détermination de la constante de Boltzmann. Les laboratoires de métrologie qui ont réussi à livrer des résultats en accord avec les critères du CCT sont le laboratoire commun de métrologie (LNE-Cnam) en France [128], le National Physical Laboratory (NPL) au Royaume-Uni [129], l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRiM) en Italie [130] et le laboratoire national de métrologie en Chine, le NIM [131]. La détermination la plus exacte a été celle du laboratoire commun de métrologie français avec une incertitude relative de $0,6 \times 10^{-7}$ bien en dessous de la limite de 1×10^{-6} fixée par le CCT en 2014.

6.2.2 Thermométrie à constante diélectrique des gaz (TCDG)

La thermométrie à constante diélectrique des gaz (TCDG) repose sur la mesure de la permittivité électrique d'un gaz qui, pour un gaz parfait, est reliée à la température thermodynamique du gaz comme suit :

$$p = k T \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\alpha_0} \quad (37)$$

où p est la pression du gaz, ε la permittivité électrique ou constante diélectrique, α_0 la polarisabilité du dipôle statique et ε_0 la constante électrique.

Cette approche expérimentale a été mise en œuvre par le Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) en Allemagne. Si cette méthode peut être mise en œuvre avec n'importe quel type de gaz, en pratique seul l'hélium est utilisé car c'est le seul gaz dont la polarisabilité du dipôle statique α_0 peut être calculée avec l'exactitude requise.

La TCDG est une technique de mesure de température thermodynamique qui présente un grand nombre de difficultés pratiques. D'abord, la mesure de la pression du gaz au niveau de la partie par million (ppm) est un défi. La détermination de la compressibilité du gaz, la mesure des capacités électriques avec une incertitude faible et la sensibilité importante de la méthode aux impuretés dans l'hélium ont limité l'incertitude finale de mesure de la constante de Boltzmann à un peu moins que 2×10^{-6} en relatif [132]. C'est tout de même un excellent résultat qui a été pris en compte dans la valeur finale de k .

6.2.3 Thermométrie à bruit de Johnson (TBJ)

La thermométrie à bruit de Johnson est une méthode de mesure de température thermodynamique (méthode absolue) qui exploite l'agitation thermique des porteurs de charge dans un conducteur électrique en se basant sur le théorème de fluctuation-dissipation comme cadre théorique. En négligeant les corrections quantiques, la thermométrie à bruit de Johnson se réduit à la formule de Nyquist donnant la valeur moyenne du carré de la tension de bruit aux bornes d'une résistance électrique en fonction de la température :

$$\langle U^2 \rangle = 4 k T R \Delta f \quad (38)$$

où U^2 est la moyenne du carré de la tension de bruit aux bornes de la résistance, k la constante de Boltzmann, R la résistance électrique (indépendante de la fréquence, la partie réelle de l'impédance en d'autres termes) et Δf est la bande de fréquence utilisée pour la mesure de la tension. Cette simplification est valable uniquement lorsque la fréquence est très inférieure à $k T / h$ (h étant la constante de Planck). Autrement, une correction peut être apportée pour tenir compte de l'effet quantique ; cette correction relative est de l'ordre de 2×10^{-10} à une température de 1 mK jusqu'à 2×10^{-9} à la température ambiante, et pour des fréquences inférieures à 1 GHz.

En principe la constante de Boltzmann peut être directement déduite de la mesure de la tension fluctuante aux bornes d'une résistance maintenue à la température du point triple de l'eau. Cependant,

cette mesure est extrêmement difficile en raison du faible niveau de la tension de bruit (typiquement de l'ordre de $\sim 1 \text{ nV.Hz}^{1/2}$), de sa nature aléatoire et dont la mesure doit être faite sur des temps très longs et une grande largeur spectrale. De plus, les mesures sont très sensibles aux perturbations électromagnétiques et exigent des précautions techniques sophistiquées.

Deux laboratoires nationaux de métrologie ont travaillé sur cette méthode : le NIST aux États-Unis [133] et le NIM en Chine [134]. Ce travail collaboratif a permis d'inclure cette troisième méthode dans la détermination de k puisque l'incertitude finale publiée pour cette méthode était de $2,7 \cdot 10^{-6}$, légèrement en dessous de la limite spécifiée ($3 \cdot 10^{-6}$) par le CCT.

6.2.4 Valeur finale de k

Sur la base des critères définis par le CCT en 2014, pour permettre la redéfinition du kelvin, le CODATA a pu valider à la fin de l'année 2017 les résultats publiés sur la détermination de la constante de Boltzmann. Le tableau 3 présente les résultats qui ont été pris en compte et qui satisfont aux critères. Un seul résultat est légèrement en dehors de ces critères (3×10^{-6} d'incertitude relative maximale, pour rappel), celui du NPL en 2010. Ce résultat a tout de même été pris en considération car il apportait une validation supplémentaire au résultat final.

Laboratoire (année)	Méthode	incertitude type relative (10^{-6})
LNE-Cnam (2017)	TAG	0,6
NPL (2017)	TAG	0,7
LNE-Cnam (2015)	TAG	1,0
INRIM (2015)	TAG	1,1
LNE-Cnam (2011)	TAG	1,4
NIST (1988)	TAG	1,8
PTB (2017)	TCDG	1,9
NIM (2017)	TAG	2,0
NIM/NIST (2017)	TBJ	2,7
LNE-Cnam (2009)	TAG	2,7
NPL (2010)	TAG	3,2

TAG : thermométrie acoustique dans les gaz

TCDG : thermométrie de constante diélectrique des gaz

TBJ : thermométrie de bruit de Johnson.

Tableau 3 - Différentes déterminations de la constante de Boltzmann prises en compte pour la valeur finale définitive pour la révision du SI classées par ordre d'incertitude type relative croissante

Remarque : Il est à noter que la détermination de la constante de Boltzmann par élargissement Doppler malgré de très importants progrès [135] [136] n'a pas satisfait aux critères du CCT en matière d'incertitude et n'a conséquemment pas contribué au résultat final.

La valeur adoptée par le groupe de travail sur les constantes fondamentales du CODATA pour la constante de Boltzmann calculée à partir de ces différentes déterminations est le suivant [137] :

$$k = 1,380\,649\,03(51) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Soit, une valeur déterminée avec une incertitude type relative de $3,7 \times 10^{-7}$ qui légitime le changement de définition sans détériorer l'incertitude que l'ancienne définition permettait d'atteindre avec le point triple de l'eau.

La valeur fixée de la constante de Boltzmann qui restera définitivement valable et qui sert désormais de base à la définition du kelvin est :

$$K = 1,380\ 649\ 03 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

6.3 Mise en pratique de la nouvelle définition du kelvin

La nouvelle définition du kelvin est accompagnée par une *mise en pratique* qui décrit les méthodes qui permettront à l'avenir de réaliser l'unité de température, à savoir :

- la mesure directe de la température thermodynamique (les méthodes éprouvées sont listées) ;
- la température thermodynamique « relative » se basant sur une méthode absolue à deux niveaux de température différents, dont un qui servirait de référence de température thermodynamique ;
- les échelles de température EIT-90 et EPBT-2000 dont le principe reste inchangé qui restent les meilleures approximations pratiques de la température thermodynamique à date.

Ce document regroupant une description succincte des méthodes absolues et relatives est par nature évolutif et sera modifié si de nouvelles méthodes ou techniques sont proposées par les laboratoires nationaux de métrologie ou la communauté scientifique. Cependant, pour figurer dans cette *mise en pratique*, les méthodes absolues de mesure de la température thermodynamique doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- au moins un exemple de budget d'incertitude complet a été examiné et approuvé par le CCT ;
- l'incertitude de réalisation de l'unité de température thermodynamique qui en découle doit être du même ordre de grandeur que, ou inférieure à, l'incertitude de l'état de l'art pour la mesure de la température thermodynamique, ou de l'incertitude de réalisation des échelles de température ou aux besoins des utilisateurs ;
- au moins deux réalisations indépendantes de la méthode de mesure au niveau d'incertitude déclaré doivent exister ;
- une comparaison de ces méthodes avec des méthodes déjà approuvées est disponible ;
- les méthodes sont applicables sur des domaines de température qui sont acceptables pour les utilisateurs en métrologie et dans les domaines industriel et scientifique ;
- les techniques expérimentales nécessaires pour la mise en œuvre des méthodes existent dans la littérature scientifique et sont accessibles à un niveau de détail suffisant pour qu'elles puissent être reproduites indépendamment par les experts en métrologie.

Le CCT voit dans ces précautions un niveau de garantie suffisant pour que seules des méthodes et des instruments répondant à un niveau métrologique élevé puissent prétendre à être inclus dans la mise en pratique du kelvin.

6.3.1 Les échelles de température : parties pour durer ?

La mesure de la température thermodynamique fait appel à des thermomètres primaires ou absolus et exploite une relation physique entre la température thermodynamique et le mesurande (vitesse du son, permittivité électrique, luminance... suivant la méthode choisie). Il s'agit toujours d'une mesure difficile, peu pratique, coûteuse et donc réservée à un nombre limité d'utilisateurs qui constituent les grands laboratoires nationaux de métrologie. D'autre part, la nature intensive de la température justifie l'utilisation d'une échelle de température dotée de repères de température bien définis et d'outils et de méthodes d'interpolation ou d'extrapolation à même de permettre de manière pratique et largement répandue dans les laboratoires de métrologie (et pas uniquement les laboratoires nationaux) de déduire la température sur tout le domaine.

C'est ce côté pratique et simple qui joue en faveur de l'Échelle internationale de température (EIT-90) et qui va garantir son utilisation pour de longues années encore. Pour rappel, les deux échelles de

température en vigueur actuellement sont l'Échelle internationale de température de 1990 (EIT-90) et l'Échelle provisoire des basses températures de 2000 (EPBT-2000).

6.3.1.1 Échelle internationale de température de 1990 (EIT-90)

L'Échelle internationale de température, adoptée par le CIPM en 1989, dans sa recommandation 5 et promulguée le 1^{er} janvier 1990 (EIT-90), a remplacé l'Échelle internationale pratique de température de 1968 (EIP-68), elle-même étant une évolution d'échelles encore plus anciennes et remontant, sur un rythme de 20 ans environ, jusqu'en 1927.

Cette échelle est constituée, comme les précédentes, et ceci dans un large domaine de température, de trois éléments :

- des points discrets de température connue (par l'utilisation directe ou indirecte de thermomètres absolus) qui sont appelés points fixes de température ;
- des instruments dont le signal de sortie est sensible à la température (un thermomètre) ;
- des relations mathématiques paramétrées qui relient les valeurs de sortie de ces instruments à la température et qui permettent de calculer la température à partir des réponses des instruments de mesures entre les points fixes.

Cette échelle, décrite plus en détail dans [R 2 510], couvre un domaine de température de 0,65 K aux températures les plus hautes mesurables par pyrométrie optique.

Les thermomètres ont été choisis dans les différents domaines selon leur qualité métrologique :

- entre 0,65 K et 5 K, les thermomètres à pression de vapeur de l'un des deux isotopes de l'hélium sont associés aux relations $T_{90} = f(P)$. Ces relations ne sont pas paramétrées ;
- entre 3 K et 24,556 1 K, des thermomètres à gaz (hélium 3 ou hélium 4), à volume constant, interpolent les températures de 24,556 1 K (point triple du néon), 13,803 3 K (point triple de l'hydrogène) et une température comprise entre 3 K et 5 K, déterminée à l'aide d'un thermomètre à pression de vapeur d'hélium cité précédemment ;
- de 13,803 3 K à 961,78 °C, des thermomètres à résistance de platine, dont la technologie dépend du domaine de température couvert, interpolent les températures affectées à des points fixes désignés (points triples, de congélation ou de fusion), en utilisant la propriété de variation ohmique de la résistance électrique du capteur avec la température ;
- au-dessus de 961,78 °C, un instrument optique de sensibilité spectrale connue extrapole la température indifféremment du point de congélation de l'argent (961,78 °C), du cuivre (1 064,18 °C) ou de l'or (1 084,62 °C), selon la loi du rayonnement thermique de Planck :

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}(T_{90}(PF))} = \frac{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_{90}(PF)}\right)^{-1}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_{90}}\right)^{-1}} \quad (39)$$

où T_{90} est la température dans l'échelle à calculer, $T_{90}(PF)$ est la température de définition du point fixe (Ag, Au ou Cu), $L_{\lambda}(T_{90})$ la densité spectrale de luminance à la température mesurée et $L_{\lambda}(T_{90}(PF))$ la densité spectrale de luminance au point fixe, λ la longueur d'onde de travail et h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et k la constante de Boltzmann.

6.3.1.2 Échelle provisoire des basses températures de 2000 (EPBT-2000)

Pour répondre au besoin exprimé, principalement pour des activités en recherche, de références métrologiques de température en dessous de la limite basse de l'EIT-90, une autre échelle, l'Échelle provisoire des basses températures (EPBT) a été adoptée par le CIPM en 2000 dans sa

recommandation 1. Cette échelle couvre le domaine de température de 0,9 mK à 1 K, présentant ainsi un domaine de recouvrement avec l'EIT-90 allant de 0,65 K à 1 K.

La température T_{2000} est définie à l'aide d'un thermomètre à pression de fusion de l'isotope 3 de l'hélium, utilisant une loi reliant la pression de fusion à la température T_{2000} , établie expérimentalement par comparaison à différents thermomètres absolus.

L'EPBT présente la particularité de reposer sur seulement deux ensembles de points de mesure de la température thermodynamique qui présentent un désaccord important dans la partie basse du domaine pouvant atteindre 6 %. Pour lever cette discordance, des travaux ont été menés au PTB [142] et au LNE-Cnam, plus récemment [143]. Les résultats de ces laboratoires sont très proches et montrent que l'écart entre T_{2000} et T_{90} dans le domaine de recouvrement des deux échelles (0,65 K à 1 K) peut atteindre 1,5 mK. Cela indique clairement que l'EPBT-2000 est plus robuste et proche de la température thermodynamique que l'EIT-90 en-dessous de 1 K et devrait donc être utilisée et préférée à l'EIT-90 en dessous de cette température.

6.3.2 Différence entre la température thermodynamique et la température dans les échelles

La coexistence de la température thermodynamique T et de la température dans les échelles T_{90} et T_{2000} risque à terme d'engendrer une confusion chez les utilisateurs. C'est pour éviter cela qu'une publication des valeurs de $T - T_{90/2000}$ sur tout le domaine de température fait partie de la mise en pratique du kelvin depuis 2019.

Les dernières valeurs de $T - T_{90}$ publiées et validées par le CCT, disponibles sur le site du Bureau international des poids et mesures, indiquent des écarts pouvant atteindre 50 mK à la température du point de cuivre (figure 16).

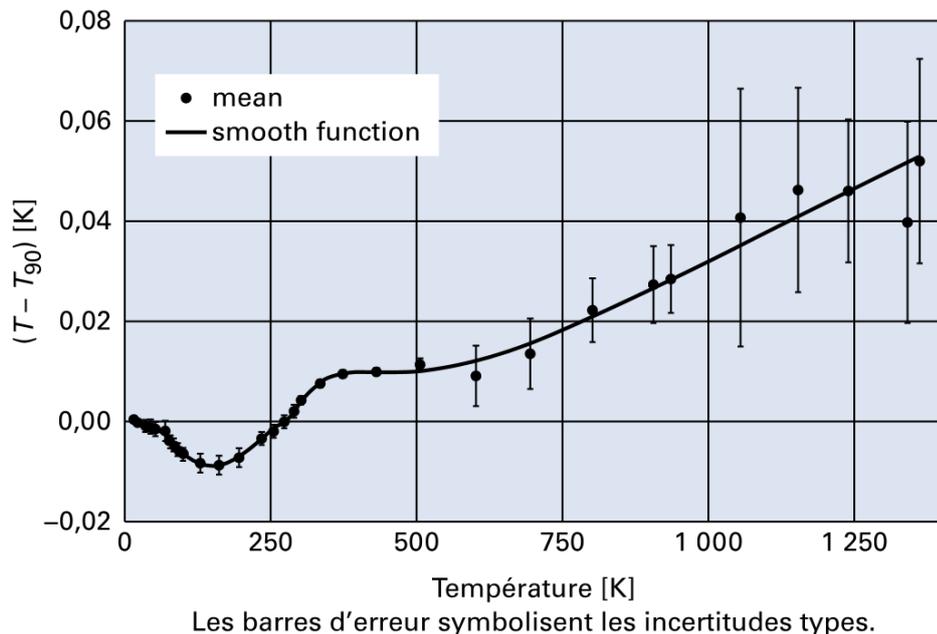


Figure 16 - Valeurs de consensus de $T - T_{90}$ établies par le groupe de travail du CCT chargé de la thermométrie de contact (CCT WG Contact Thermometry)

Ces données compilées et validées par les experts internationaux, au fur et à mesure des travaux de recherche dans ce domaine, pourraient probablement servir de base à une nouvelle échelle EIT-XX à plus ou moins long terme lorsque la communauté des thermométristes aura intégré la nouvelle définition et évalué l'intérêt d'une nouvelle échelle éventuelle.

6.3.3 Rôle du point triple de l'eau

La précédente définition du kelvin fixait la température du point triple de l'eau à exactement 273,16 K. L'actuelle définition du kelvin fixe la valeur numérique de k et non plus celle de la température du point triple de l'eau. Celle-ci devra donc être déterminée expérimentalement dans le futur.

Le souci de cohérence entre les deux définitions et de continuité a dicté le fait de déterminer la constante de Boltzmann à la température du point triple de l'eau pour permettre l'équivalence des deux « kelvins » et c'est ainsi que, au moment du changement de définition, la température thermodynamique du point triple de l'eau, déterminée à partir des mesures de k réalisées pour cette nouvelle définition, était égale à 273,16 K avec une incertitude type relative de $3,7 \times 10^{-7}$. Ce n'est plus une valeur immuable, elle peut changer dans le temps avec d'éventuelles mesures de température thermodynamique de meilleure incertitude. Il est cependant fort peu probable que de nouvelles mesures de la température thermodynamique du point triple de l'eau à un meilleur niveau d'incertitude soient réalisées à court ou moyen termes.

En conclusion, et comme le stipule la *mise en pratique* de la définition du kelvin, les échelles internationales de température EIT-90 et EPBT-2000 restent valables et seront, au moins à court et moyen termes, toujours utilisées de manière pratique. Le seul changement qui touchera les textes officiels de ces échelles est le préambule qui donne la définition de l'unité de température thermodynamique en fonction du point triple de l'eau qui n'est plus d'actualité.

Dans le cadre des échelles de température, il n'y aura donc aucun changement pour la température des points fixes : le point triple de l'eau continuera de jouer le rôle de point de référence pour la thermométrie avec une température T_{90} affectée qui restera égale à 273,16 K. C'est une température de définition du point fixe, elle n'est affectée d'aucune incertitude sur sa valeur.

6.3.4 Mise en pratique du kelvin à haute température

Une des méthodes déjà adoptées par la *mise en pratique* (2019) pour la mesure de la température thermodynamique à haute température (au-dessus de 1 000 °C) est la mesure radiométrique absolue de la densité spectrale de luminance telle que définie par la loi de Planck pour le rayonnement. Diverses variantes de cette méthode de mesure peuvent être mises en œuvre mais elles ont toutes comme point commun la nécessité d'une traçabilité au radiomètre à substitution électrique (ou radiomètre cryogénique).

La mesure radiométrique de la température thermodynamique ne fait pas exception par rapport aux autres méthodes absolues en matière de difficulté de mise en œuvre et de complexité à la maintenir et à la répéter fréquemment. C'est pour cela que ce domaine de température est particulièrement adapté à la mise en œuvre de la mesure de la température thermodynamique par une méthode relative basée sur les points fixes à haute température (mélanges eutectiques ou péritectiques de métaux et de carbone).

L'objectif est d'utiliser un ensemble de points fixes à haute température dont la température thermodynamique aura été préalablement déterminée avec une incertitude réduite, pour réaliser et disséminer la température thermodynamique sur un large domaine de température entre 1 300 K et 3 300 K [138]. Le projet Implementing the new kelvin (InK), financé dans le cadre du programme européen de recherche en métrologie, a permis entre 2012 et 2015 de sélectionner un nombre réduit de cellules points fixes à haute température aux points de cobalt-carbone, platine-carbone et rhénium-carbone, ainsi qu'un point de l'EIT-90, le point de cuivre et d'en déterminer de manière collective la température thermodynamique du changement de phase (fusion et liquidus) avec des incertitudes faibles, comme on peut le voir dans le tableau 4 [139] [140]. Ce projet a également permis de tester avec succès des méthodes de dissémination de la température thermodynamique à haute température,

soit par points fixes à haute température, soit par le biais de radiomètres à filtre ou de pyromètres étalonnés de manière absolue [141].

PFHT	Température PI [K]	Incertitude type PI [K]	Température du liquidus [K]	Incertitude type liquidus [K]
Cu	–	–	1 537,802 (congélation)	0,040 5
Cobalt-carbone (Co-C)	1 597,39	0,063	1 597,476	0,071
Platine-carbone (Pt-C)	2 011,43	0,089	2 011,502	0,110
Rhénium-carbone (Re-C)	2 747,84	0,177	2 747,909	0,220

La température du point de cuivre est la température de congélation. La température de fusion est déterminée au point d'inflexion (PI) ou au liquidus.

Tableau 4 - Températures thermodynamiques définitives de PFHT pour la dissémination de la température thermodynamique par la thermométrie primaire relative

Les points fixes à haute température sont à l'étude depuis près de vingt ans et continuent à être investigués notamment dans le cadre d'un projet européen appelé Real-K (2019-2022) et cofinancé par la Commission européenne dans le cadre du programme européen de recherche et d'innovation en métrologie (EMPIR). Ce projet devrait permettre d'ajouter quatre points fixes à haute température (entre 1 400 K et 3 022 K) aux points listés dans le tableau 4.

6.4 Conclusion

D'abord, il est important de préciser que la redéfinition du kelvin n'aura pas d'effet immédiat sur les pratiques de mesure de la température ou sur la traçabilité des mesures de température. Les changements devraient passer inaperçus pour la grande majorité des utilisateurs. C'est ce qui était recherché en redéfinissant le kelvin tout en gardant la même température au point triple de l'eau que sa valeur dans l'échelle internationale de température de 1990. Ainsi, à court terme, les échelles de température resteront en vigueur et continueront à représenter l'essentiel des réalisations de la mise en pratique de la définition du kelvin.

La nouvelle définition ouvre un pan nouveau de recherche et de développement pour les laboratoires nationaux qui souhaitent investir dans la mesure et la dissémination de la température thermodynamique. C'est pour cela qu'à moyen terme, la *mise en pratique* du kelvin par des méthodes primaires absolues ou relatives va progresser parmi les laboratoires nationaux et atteindre même les laboratoires d'étalonnage. Il sera d'ailleurs à très court terme possible de disposer de CMC (possibilités de mesure et d'étalonnage, *Calibration and Measurement capabilities* en anglais) pour la dissémination de la température thermodynamique aux utilisateurs, dont les laboratoires d'étalonnage avec une possibilité ouverte de dissémination vers les utilisateurs dans l'industrie et la science.

Enfin, arrivera un moment où une décision devra être prise pour la mise à jour de l'échelle internationale de température vers une version EIT-XX afin de diminuer l'écart entre T et T_{xx} bien en dessous des niveaux actuels. Cette décision dépendra très probablement du coût de cette mise à jour pour les utilisateurs et de l'intérêt d'avoir une échelle aux hautes températures ou aux très basses températures, où des méthodes de mesure de la température thermodynamique donnent déjà toute satisfaction.

7. Quantité de matière

L'objectif majeur de la chimie analytique consiste à déterminer qualitativement et/ou quantitativement la composition d'un échantillon de matière ; la métrologie en chimie vise essentiellement la mesure d'une « quantité de matière », grandeur utilisée pour caractériser un nombre d'entités. Le cas de la métrologie en chimie se distingue cependant de celui des grandeurs physiques puisque l'introduction

des concepts de traçabilité y est relativement récente. Le CIPM n'a en effet créé le Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM) – qui traite spécifiquement de la métrologie chimique – qu'en 1993, alors que les analystes et les utilisateurs des mesures chimiques étaient de plus en plus confrontés à l'absence de comparabilité des résultats, divergents quelquefois sur un ou plusieurs ordres de grandeur, comme en analyse d'ultra-traces .

Quatre sous-domaines, correspondants aux disciplines classiques de la chimie, étaient couverts initialement par les travaux du CCQM : gaz, inorganique, organique depuis 1997 et électrochimie depuis 1998. Les activités du CCQM se sont étendues ces dernières années avec la prise en compte des questions de métrologie dans le cas de l'analyse de surface (2004) et de l'analyse en biologie (trois groupes relatifs aux cellules, aux acides nucléiques et aux protéines ont ainsi été créés en 2015), et plus récemment un groupe sur l'analyse des ratios isotopiques (2017). Il est cependant important de noter que la métrologie en chimie et en biologie n'a pas atteint le même niveau de maturité que dans les autres domaines de la métrologie. En effet, la question de la traçabilité des résultats de mesures au SI, et même de la définition du mesurande, se pose ainsi encore pour de nombreuses analyses de routine dans les différents domaines de la quantité de matière et plus particulièrement dans celui des analyses biologiques. Cette problématique se répercute bien évidemment sur les différents étalons métrologiques disponibles.

Ce caractère particulier de la métrologie en chimie rend nécessaire un bref rappel des notions impliquées et des définitions acceptées.

7.1 Concept de quantité de matière

7.1.1 Origines du concept

La première mention du concept de quantité de matière est habituellement attribuée aux recherches de Boyle au XVII^e siècle, qui démontra que, pour une quantité donnée de gaz pris à une température fixée, la pression et le volume étaient inversement proportionnels. Cette quantification d'un ensemble d'entités au sens thermodynamique du terme est traduite par la loi des gaz parfaits et l'équation (40) bien connue :

$$P V = n R T \quad (40)$$

avec P , V et T respectivement la pression, le volume et la température thermodynamique d'une quantité de matière n d'un gaz parfait et R la constante molaire des gaz.

La compréhension de la stœchiométrie, un siècle plus tard avec les travaux de Lavoisier, a mis en évidence une seconde interprétation pour cette notion de quantité de matière qui, dès lors, est employée pour interpréter les proportions bien déterminées, qualifiées de « stœchiométriques », selon lesquelles différentes substances réagissent entre elles :

$$\frac{n_X}{n_Y} = \frac{c_X V_X}{c_Y V_Y} \quad (41)$$

où $c_{X,Y}$, $V_{X,Y}$ et $n_{X,Y}$ sont respectivement les concentrations molaires, les volumes et les quantités de matière de deux espèces X et Y réagissant ensemble.

Les quantités des divers éléments et composés chimiques n'en sont pas moins définies jusqu'au XIX^e siècle via différentes unités explicitement reliées à l'unité de masse (atome-gramme, molécule-gramme...). Ce sont en effet essentiellement les opérations de pesée qui permettent alors de définir la composition d'un système. Les concepts d'ensemble thermodynamique et de stœchiométrie ouvrent néanmoins la voie à la notion de quantité de matière, qui est adoptée lors de la 14^e CGPM en 1971 comme une **grandeur de base**. La quantité de matière est alors définie comme étant proportionnelle au nombre d'entités élémentaires N d'un échantillon, la constante de proportionnalité étant une

constante universelle identique pour tous les échantillons. L'unité de quantité de matière est appelée la mole, en référence au terme « *Mol* » proposé pour la première fois par Nernst en 1893 (abréviation de g-Molekel).

7.1.2 Définition de la mole

Suivant les propositions de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), de l'Union internationale physique pure et appliquée (UIPPA) et de l'Organisation internationale de normalisation (ISO), une première définition de la mole est adoptée par le CIPM lors de la 14^e CGPM :

- 1) **La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 ; son symbole est « mol » ;**
- 2) **Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules ;**
- 3) **La mole est une unité de base du Système international d'unités.**

En 1980, le CIPM approuve une recommandation du Comité consultatif des unités (CCU), qui précisait :

« Dans cette définition, il est entendu que l'on se réfère à des atomes de carbone 12 non liés, au repos et dans leur état fondamental. »

Alors que les quantités chimiques étaient jusqu'à ce moment-là reliées au kilogramme, via la mise en œuvre des techniques gravimétriques, le choix de la mole comme unité fondamentale renverse la relation « masse-quantité de matière ». Elle oblige à penser les mesures de quantités de matière en nombre d'entités et la traçabilité métrologique des résultats de mesure doit dès lors être démontrée à un « paquet » d'entités. La mole apparaît par conséquent comme une unité de comptage qui permet de prendre en compte le très grand nombre d'entités individuelles présentes dans un échantillon de matière de taille macroscopique, tout en évitant la manipulation de très grands nombres. Une conséquence importante de cette définition est qu'une mole de n'importe quelle entité X contient exactement le même nombre d'entités, ce nombre correspondant à la constante d'Avogadro dont la valeur approximative est $6,022\ 1 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

Lors de la redéfinition du Système international (SI), une nouvelle définition de la mole a été adoptée lors de la 26^e CGPM (octobre 2018) qui est basée sur la valeur numérique fixée de la constante d'Avogadro :

La quantité de matière, symbole n, d'un système représente un nombre d'entités élémentaires spécifiées. Une entité élémentaire peut être un atome, une molécule, un ion, un électron, ou toute autre particule ou groupement spécifié de particules ; Sa valeur est définie en fixant la valeur numérique du nombre d'Avogadro à exactement $6,022\ 14 \times 10^{23}$ quand elle est exprimée en mol^{-1} .

La redéfinition des unités du SI figure dans la directive (UE) 2019/1258 de la Commission du 23 juillet 2019 qui modifie, aux fins de son adaptation au progrès technique, l'annexe de la directive 80/181/CEE du Conseil en ce qui concerne les définitions des unités SI de base.

7.2 Réalisation de la mole

Contrairement à la définition du mètre qui s'exprime en une phrase, celle de la mole compte deux alinéas, qui introduisent notamment l'expression de l'individualité en se rapportant à une substance donnée. Il existe ainsi une grande différence entre la façon dont la mole peut être réalisée et les réalisations pratiques des autres unités du SI.

La mole ne peut en effet pas prendre la forme d'un artefact physique, comme l'était le prototype du kilogramme conservé au BIPM, ni ne peut être définie de façon exacte via une méthode expérimentale reproductible, comme cela est le cas pour le mètre par exemple. Alors que la définition des autres unités de base et leur mise en pratique fournissent en effet des informations spécifiques sur la façon selon laquelle elles doivent être réalisées, l'utilisation de la mole ne dépend pas d'une méthode particulière de réalisation.

Le besoin de compter directement le nombre d'entités dans un échantillon n'existe pas dans la plupart des cas et la réalisation d'un étalon primaire représentatif de la mole n'est de toute façon pas réalisable dans l'état actuel des techniques. Il n'est en effet pas envisageable d'utiliser une méthode expérimentale qui détermine le nombre d'entités dans une mole quelconque. Les seules exceptions à cela sont les travaux qui ont permis la détermination de la constante d'Avogadro à partir de mesures de la masse d'une sphère de silicium de haute pureté dans laquelle le nombre d'atomes de ^{28}Si peut être déterminé avec une méthode indépendante, ainsi que les techniques émergentes d'énumération en chimie biologique.

Cette absence d'une réalisation directe de la mole est la cause de beaucoup de difficultés conceptuelles rencontrées lorsque des mesures pratiques de quantité de matière traçables au SI sont réalisées.

Même si l'obtention de composés de haute pureté s'avère généralement très délicate, des étalons primaires de certains analytes doivent être synthétisés. Leur simple utilisation ne permet cependant que l'étalonnage des instruments de mesure et ne s'avère pas suffisante pour assurer la relation de la mesure dans un échantillon réel avec le SI. Une des raisons à cela est que la présence d'autres substances et/ou la matrice de l'échantillon peuvent conduire à une modification de la réponse de l'instrument par rapport à la mesure réalisée avec un étalon. Ce phénomène bien connu des chimistes sous le terme d'« effets de matrice » fait que l'exactitude des méthodes d'analyse doit également être évaluée afin d'assurer la relation au SI.

7.2.1 Méthodes de mesure primaire

La réalisation de la mole ne peut ainsi se faire qu'à partir de la mise en œuvre d'une méthode de mesure primaire, dont une définition a été donnée en 1995 par le CCQM :

« Une méthode de mesure primaire est une méthode présentant les plus hautes qualités métrologiques, dont la mise en œuvre peut être entièrement décrite par une équation reliant la quantité mesurée à la quantité de matière, pour laquelle une incertitude exprimée en unités SI peut être entièrement évaluée, en particulier en ce qui concerne les contributions éventuelles dépendant d'autres espèces ou de la matrice contenant la substance et dont les résultats sont par conséquent obtenus sans référence à un étalon de la substance en question ».

À noter que ce concept de méthode de mesure primaire définie par le CCQM est désigné dans le VIM (Vocabulaire international de métrologie) sous le terme de « procédure de mesure primaire ».

Les méthodes de mesure primaire ne requièrent par conséquent aucun étalonnage externe via des étalons ou des matériaux de référence de la substance mesurée et peuvent être représentées par une équation de mesure générique de la forme :

$$I = g(k, n) \quad (42)$$

dans laquelle I est la quantité mesurée par la méthode (par exemple une masse ou une charge) en fonction de la quantité de matière n , K étant un paramètre qui ne dépend pas de n ou de toute autre mesure de quantité de matière et qui est connu ou peut être calculé avec une incertitude appropriée. Il est ainsi possible d'accéder directement à l'incertitude composée sur la quantité de matière n . La mention « plus hautes qualités métrologiques » dans la définition traduit la nécessité qu'à la méthode

de devoir fournir des résultats avec les plus faibles incertitudes accessibles dans un domaine de mesure donné, tout en prenant en compte la validité à long terme des résultats.

Les méthodes de mesure primaire constituent ainsi la première étape indispensable dans la chaîne de traçabilité métrologique puisqu'elles ne reposent pas sur d'autres mesures de quantités de matière de la substance visée.

Le CCQM a étendu cette définition en 1998 en introduisant une distinction entre **méthode de mesure primaire directe** et **méthode de mesure primaire de rapports**. Ces dernières représentent en fait les méthodes qui mesurent des rapports de quantités de matière et dont l'opération peut être « complètement décrite et interprétée ». Elles peuvent la plupart du temps être considérées comme des méthodes de mesure qui opèrent en deux étapes, chacune d'elles consistant en une méthode de mesure primaire directe représentée par l'équation (42). Leur combinaison conduit à la représentation suivante :

$$I_2/I_1 = G(K, n_2/n_1) \quad (43)$$

Une difficulté supplémentaire associée à la réalisation de la mole découle du second paragraphe de sa définition. Bien que le nombre d'entités dans une mole soit indépendant de la nature et de la définition des objets considérés, il est clair qu'une mole d'eau et une mole de sodium sont totalement différentes ; elles doivent en effet chacune être préparées et mesurées par des méthodes bien spécifiques. Cela a pour conséquence que chaque méthode de mesure primaire a différentes façons d'être mise en œuvre qu'il est courant de qualifier de « procédures de mesure primaire ». La comparaison des propriétés ou des performances de ces différentes procédures s'avère cependant particulièrement difficile.

7.2.1.1 Méthodes de mesure primaire directes

Gravimétrie

La gravimétrie est probablement la méthode la plus commune mise en œuvre pour fournir des résultats de mesure de quantité de matière qui soient traçables au SI. Il s'agit par ailleurs de la méthode la plus précise disponible, car elle repose sur la mesure de la masse d'un échantillon, procédure relativement simple et exacte. Cette méthode met en effet directement en relation une quantité de matière n avec la masse m via l'utilisation de la masse atomique ou de la masse moléculaire M de la substance en question selon :

$$n = m / M \quad (44)$$

La mesure est réalisée au moyen d'une balance qui est étalonnée avec des étalons de masse, eux-mêmes traçables au SI. Son principal avantage est d'être généralisable à toutes les entités chimiques. L'utilisation de la gravimétrie est possible en routine pour produire des mélanges dont les compositions sont connues, avec des incertitudes types relatives de l'ordre de 1×10^{-4} lorsqu'elles sont exprimées en fractions massiques ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$). La conversion de cette fraction massique en une fraction molaire nécessite de spécifier les impuretés chimiques et isotopiques du matériau. Des incertitudes relatives inférieures à 1×10^{-6} sont cependant accessibles pour des composés de haute pureté, qui restent cependant assez rares (gaz purs, substances purs ou métaux purs). Alors que les incertitudes types relatives sur les masses molaires sont comprises entre 1×10^{-8} et 1×10^{-7} selon les éléments, le facteur limitant de la méthode en matière d'incertitudes vient principalement des opérations de pesée et de la pureté de l'échantillon. Pour les composés organiques, cette dernière contribution est même la plupart du temps prépondérante et des incertitudes relatives de l'ordre de 1×10^{-4} peuvent au mieux être atteintes pour n . Des cas particuliers existent cependant, comme en chimie inorganique avec le plomb, où l'incertitude sur la masse atomique M contribue également de

façon significative à l'incertitude finale composée sur n , la composition isotopique de cet élément variant de façon significative en fonction de son origine.

Cependant lorsque le composé d'intérêt ne peut être complètement séparé ou n'est pas accessible totalement de manière spécifique dans son milieu, la gravimétrie est inutilisable. Dans ce cas, il existe un certain nombre de méthodes qui permettent d'évaluer directement la quantité de substance et possèdent les caractéristiques d'une méthode de mesure primaire.

Titrimétrie

La titrimétrie consiste à déterminer la quantité de l'analyte via la mesure d'un volume équivalent V_t d'une solution titrante de concentration C_t connue :

$$n = C_t V_t \quad (45)$$

Cette méthode est ainsi très liée à la gravimétrie puisque la concentration C_t de l'espèce titrante est obtenue par pesée d'après la relation :

$$C_t = (m_t \cdot M(t)) / V_{t0} \quad (46)$$

où m_t est la masse prise de l'espèce utilisée comme titrant, $M(t)$ sa masse molaire et V_{t0} le volume de la solution titrante préparée.

Les points de référence ultime pour la titrimétrie sont les substances de haute pureté utilisées pour la préparation de la solution titrante. Cette méthode ne fait donc pas appel à un étalon de la quantité de la substance mesurée, mais nécessite d'avoir recours à des étalons de masse et de volume, chacun d'eux étant traçable à l'unité SI qui lui correspond (kg et m). La principale source d'incertitude vient par ailleurs de la détermination du point d'équivalence ; des incertitudes relatives de l'ordre de 1×10^{-3} sont accessibles via cette technique.

Coulométrie

Dans le cas de la coulométrie, la quantité de matière n est directement déterminée par la mesure d'un courant d'intensité électrique I et de la durée t d'une réaction électrochimique :

$$N = I t / F \quad (47)$$

Il n'est donc pas fait référence à une substance pure spécifique, mais à une quantité d'électron, le Faraday ($1 F = 96\,485,336\,5 \pm 2,2 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), et seuls sont nécessaires des étalons de masse, de temps et de courant d'intensité électrique traçables aux unités correspondantes du SI.

La principale limitation de la méthode vient de sa faible sélectivité et de la nécessité que le courant mesuré n'ait pas des contributions d'autres réactions électrochimiques que celle impliquant la substance analysée. Cette méthode n'est donc réellement applicable en tant que méthode de mesure primaire qu'à des systèmes simples, comme dans le cas de la détermination de la pureté d'une substance. Les principales sources d'incertitudes sont essentiellement dues à de possibles réactions parallèles et à la détection du point de fin de réaction. Des incertitudes relatives de l'ordre de 2 à 3×10^{-4} sont accessibles.

Méthodes colligatives

Les méthodes colligatives désignent un ensemble de méthodes qui tirent parti de la diminution du potentiel chimique d'un solvant liquide suite à la présence d'un soluté. Ces méthodes ne sont donc pas sensibles à la nature du soluté, mais uniquement au nombre de particules de ce dernier dissoutes dans le composé solvant. Elles regroupent notamment la mesure de l'élévation ébullioscopique (augmentation du point d'ébullition) ou la mesure de l'abaissement cryoscopique (abaissement du point de fusion). Cependant compte tenu de la faible sensibilité associée à l'ébullioscopie, cette

méthode n'est pas employée en tant que méthode de mesure primaire pour la quantité de matière. La mesure de l'abaissement cryoscopique peut en revanche être occasionnellement utilisée à cet effet, la diminution du potentiel chimique d'un liquide ayant un impact plus marqué sur son point de congélation que sur son point d'ébullition.

La quantité de matière n est alors reliée à l'abaissement de la température de fusion ΔT_f du composé via l'équation suivante :

$$n = K_f [m_{\text{soluté}} / (M_{\text{solvant}} \times M_{\text{soluté}})] \Delta T_f \quad (48)$$

où $m_{\text{soluté}}$ correspond à la masse du composé dissous, M_{solvant} et $M_{\text{soluté}}$, respectivement aux masses molaires du composé solvant et du soluté, et K_f à la constante cryoscopique du solvant évaluée selon la formule :

$$K_f = (R T_{\text{fus}}^2 M_{\text{solvant}}) / \Delta_{\text{fus}} H \quad (49)$$

avec R la constante molaire des gaz, T_{fus} et $\Delta_{\text{fus}} H$ étant respectivement la température et l'enthalpie de fusion du solvant. Cette dernière est déterminée la plupart du temps par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec généralement une incertitude relative inférieure à quelques 1×10^{-3} , alors que l'abaissement cryoscopique doit être caractérisé de façon absolue et précise. Des étalons de masse et de température traçables aux unités correspondantes du SI sont par conséquent requis. L'incertitude relative de cette technique pour la mesure de la quantité de matière est de l'ordre de quelques 1×10^{-3} .

7.2.1.2 Méthodes de mesure primaire de rapports

La dilution isotopique couplée à la spectrométrie de masse (DI-MS) est également reconnue comme méthode de mesure primaire et peut être mise en œuvre pour un grand nombre d'analytes (élémentaires ou organiques) et divers types de matrices (environnementale, agro-alimentaire, biologique...). Cette méthode consiste à combiner des mesures de rapports isotopiques obtenues par spectrométrie de masse pour un même échantillon après l'ajout d'une quantité connue d'un étalon marqué, dont la signature isotopique est différente de celle du composé à quantifier.

La DI-MS entre donc dans la classe des méthodes de mesure primaire de rapports puisque la quantité de matière n dans l'échantillon de départ est obtenue uniquement à partir des rapports isotopiques mesurés et de la quantité d'étalon marqué n_s ajoutée. L'équation (50) donne un exemple pour l'analyse inorganique avec le cas de la détermination de la quantité d'un élément pour lequel est faite l'hypothèse simplificatrice de l'existence de seulement deux isotopes :

$$n = [(R_s - R_m)(1 + R)] / [(R_{m-R})(1 + R_s)] n_s \quad (50)$$

R , R_s et R_m sont respectivement les rapports isotopiques mesurés dans l'échantillon, l'étalon marqué et le mélange échantillon/étalon marqué. La quantité d'étalon marqué ajoutée est bien évidemment caractérisée par gravimétrie et donc seul un étalon de masse traçable au kilogramme s'avère requis.

L'application de la DI-MS nécessite cependant que l'élément à quantifier ait au moins deux isotopes et dans le cas de composés organiques que la molécule marquée correspondante (la plupart du temps au ^{13}C ou ^3H) puisse être synthétisée. La DI-MS présente l'avantage d'être insensible aux pertes de matière pouvant accompagner l'étape de préparation de l'échantillon. Le traceur isotopique doit pour cela être ajouté dès le départ afin qu'il subisse les mêmes étapes de préparation et d'analyse que le composé à quantifier. Dans ces conditions, la DI-MS s'avère nettement supérieure aux autres méthodes de mesure primaire puisqu'elle s'applique à des matrices complexes tout en conservant une grande exactitude.

L'incertitude relative de la méthode DI-MS dépend de la concentration de l'échantillon inconnu et de la pureté des étalons marqués disponibles. Elle peut être minimisée pour atteindre quelques 3×10^{-4} .

7.2.2 Méthodes de comptage

Le CCQM a contribué au groupe de travail du CCU sur les angles et les quantités sans dimension dans le SI, en raison de l'importance croissante des méthodes de comptage, en particulier pour les mesures biologiques. Notamment comment utiliser l'unité 1 pour compter dans le cadre du SI. En conséquence, le projet de la 9^e édition de la brochure sur le SI inclut un texte supplémentaire sur la manière de traiter de tels problèmes : *« il existe également des quantités qui ne peuvent pas être décrites par les sept grandeurs de base du SI, mais en termes de comptage, comme par exemple, un nombre de molécules, un nombre d'entités cellulaires ou biomoléculaires (par exemple des copies d'une séquence d'acide nucléique particulière), ou une dégénérescence en mécanique quantique. »* Les quantités à compter sont également des quantités avec l'unité 1 associée : *« l'unité 1 est l'élément neutre de tout système d'unités - nécessairement et automatiquement. Il n'est pas nécessaire de l'introduire formellement par décision. Par conséquent, une traçabilité formelle vers le SI peut être établie au moyen de procédures de mesure appropriées et validées ». « Il est particulièrement important d'avoir une description claire de toute quantité avec l'unité 1 exprimée sous la forme d'un rapport de quantités du même type (rapports de longueurs, fractions molaires, etc.) ou d'un compte (nombre de photons, de désintégrations, etc.). » « Les quantités qui sont des rapports de quantités de même nature (rapports de longueurs, fractions molaires, etc.) peuvent être exprimées en unités (m/m, mol/mol) afin de faciliter la compréhension de la quantité exprimée ainsi que permettre l'utilisation de préfixes SI, si cela est souhaitable (µm/m, nmol/mol). Les quantités relatives au comptage ne disposent pas de cette option, elles ne sont que des nombres. »*

7.2.3 Matériaux de référence certifiés (MRC)

Les cas où la quantité de matière n peut être calculée complètement restent cependant rares en chimie analytique, où l'approche classique passe par une détermination empirique de la fonction de mesure via un étalonnage. Cela explique pourquoi le nombre de méthodes analytiques ayant le potentiel pour être qualifiées de méthode de mesure primaire est somme toute limité.

La dissémination de la traçabilité à la mole passe par conséquent par l'application de ces méthodes de mesure primaire pour la certification des valeurs assignées aux matériaux de référence. Les matériaux de référence certifiés (MRC) sont ainsi considérés comme les étalons primaires pour la quantité de matière.

7.2.3.1 Définition d'un matériau de référence certifié

L'ISO/REMCO, comité technique de l'ISO créé en 1975 pour prendre en charge la problématique des matériaux de référence, qualifie de « matériaux de référence certifiés » les matériaux qui respectent la définition suivante (ISO Guide 30:2015) :

Un matériau de référence certifié (MRC) est « un matériau de référence caractérisé par une procédure métrologique valide pour une ou plusieurs propriétés spécifiées, accompagné d'un certificat qui fournit la valeur de la propriété spécifiée, l'incertitude associée et une preuve de la traçabilité métrologique. »

Même si les valeurs assignées à un MRC peuvent être obtenues via la réalisation d'un essai inter-laboratoire, l'approche la plus robuste consiste à appliquer une méthode de mesure primaire. Ces étalons primaires se positionnent comme les garants de l'assurance qualité puisqu'ils assurent à la fois l'étalonnage des instruments d'analyse et le contrôle qualité des méthodes et des laboratoires sur la question de la traçabilité métrologique, autorisant de fait la comparabilité des résultats de mesure.

L'ISO/REMCO propose différents guides contenant des recommandations à destination des producteurs et des utilisateurs de matériaux de référence. Les principales difficultés techniques

résident dans l'obtention de matériaux suffisamment homogènes et stables pour que les résultats obtenus au moyen d'essais réalisés sur différentes fractions d'échantillons, dans différents lieux, à des moments différents et via des méthodes différentes puissent être comparés de façon significative.

Deux types de matériaux de référence certifiés peuvent être identifiés :

- les matériaux de référence de haute pureté ;
- les matériaux de référence à matrice.

7.2.3.2 Matériaux de référence de haute pureté

Les matériaux purs, qui contiennent principalement l'analyte d'intérêt (composant principal), sont surtout utilisés dans le cadre de l'étalonnage des instruments d'analyse. Ils jouent cependant également un rôle clé dans la préparation ou la caractérisation des matériaux de référence à matrice. L'évaluation de la pureté de ces substances est une étape clé et elle peut se faire selon différentes approches :

- la première approche consiste à déterminer le composant principal du matériau pur, c'est-à-dire l'analyte d'intérêt ou entité chimique de premier intérêt majoritaire. C'est une approche qui peut être considérée comme « directe ». Elle s'apparente à la mise en œuvre de techniques analytiques qui permettent soit la détermination directe du composant principal, telle que la gravimétrie ou la titrimétrie, soit la détermination par comparaison à un étalon interne comme la RMN (résonance magnétique nucléaire) ;
- la deuxième approche consiste à mesurer les impuretés présentes dans le matériau pur, c'est-à-dire l'ensemble des entités chimiques qui ne sont pas le composant principal. La somme de leur fraction ($\sum w_i$) est alors soustraite à la fraction théorique du composé lorsqu'il est considéré comme totalement pur (à savoir 1 000 mg/g ou 100 %). Il s'agit d'une approche indirecte. Elle fait référence aux techniques thermiques telles que la calorimétrie différentielle à balayage (*Differential scanning calorimetry* en anglais DSC) ;
- la troisième approche est également indirecte. Elle consiste à mesurer individuellement chaque impureté présente dans le matériau pur et à soustraire leur fraction à la fraction théorique du composé lorsqu'il est considéré comme pur ($w_{11}, w_{12}, \dots, w_{13}$). Cette approche est actuellement la plus utilisée au sein des LNM et s'appelle couramment en anglais l'approche « *mass balance* ».

Lors de la mise en œuvre de l'approche « *mass balance* », c'est avant tout la nature des impuretés qui détermine les outils analytiques à mettre en œuvre pour les quantifier. Il peut s'agir d'eau, de composés organiques de structure et/ou de composition chimique proches du composant principal, tels que des isomères, des composés organiques volatils (COV) ou solvants résiduels, ou de composés non volatils qui intègrent également les composés inorganiques.

Lorsque ces impuretés sont quantifiées, la pureté du matériau est décrite comme la fraction massique de son composant principal (ici A) et peut s'exprimer (en mg/g) ainsi :

$$w_A = 1000 - (w_{eau} + w_{orga} + w_{sr} + w_{nv}) \quad (51)$$

où w_{eau} représente la fraction massique de l'eau, w_{orga} la fraction massique des impuretés organiques, w_{sr} la fraction massique des solvants résiduels, et w_{nv} la fraction massique des impuretés non volatiles.

Contrairement à l'approche « *mass balance* », la qRMN (RMN quantitative) permet d'accéder directement à la pureté d'une substance organique en quantifiant le composant principal grâce à un seul appareil et en une seule étape.

Ainsi, la méthode de quantification met en œuvre la RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C , par étalonnage interne pour déterminer la pureté de la substance.

Le dosage par étalonnage interne consiste à comparer les signaux obtenus pour le composé à doser dont la pureté doit être déterminée avec celui d'un étalon ajouté en quantité connue directement dans la solution à doser, selon la formule suivante :

$$P_A = \frac{I_A}{I_{et}} \cdot \frac{N_{et}}{N_A} \cdot \frac{M_A}{M_{et}} \cdot \frac{W_{et}}{W_A} \cdot P_{et} \cdot 1 \quad (52)$$

où P_A est la pureté du composant principal, P_{et} la pureté de l'étalon, I l'intensité des signaux, N le nombre de noyaux, M la masse molaire et W la masse (les indices et et A pour l'étalon et A pour le composé).

L'intérêt de cette méthode comparée à d'autres méthodes spectrométriques est qu'il n'est pas nécessaire de disposer d'un étalon pur du composé étudié. La pureté de l'étalon interne doit cependant être du plus haut degré possible, et son incertitude associée doit être connue. De plus les lignes de résonance propre à l'étalon interne ne doivent pas interférer avec celle de l'analyte. Il doit être faiblement volatil et ne pas être hygroscopique. Il doit également être stable et inerte chimiquement. Pour finir, sa solubilité dans les solvants utilisés doit être proche de celle du composé à doser.

Pour sélectionner l'étalon interne, une étude préliminaire doit donc être menée pour choisir les signaux sur lesquels il est possible de travailler. Il est également nécessaire de rechercher en parallèle les impuretés présentes dans le milieu afin de s'assurer qu'il n'y a aucun recouvrement des signaux d'intérêt.

Ce type de matériau de référence de haute pureté n'est en revanche pas suffisant pour relier une mesure de quantité de matière sur un échantillon réel à l'unité SI correspondante, la mole. L'obtention de cette traçabilité métrologique passe la plupart du temps par la validation de la méthode analytique, dont l'exactitude est déterminée grâce à la mise en œuvre de matériaux de référence à matrice.

7.2.3.3 Matériaux de référence à matrice

La métrologie en chimie a en effet cette particularité que la présence d'autres espèces et/ou la matrice dans laquelle se trouve le composé à quantifier perturbent la réponse de l'instrument et introduisent potentiellement un biais sur la mesure. Les matériaux de référence certifiés à matrice, qui correspondent à des échantillons représentatifs d'un type de matrice et pour lesquels la concentration d'au moins un analyte est certifiée, permettent justement de prendre en compte l'impact de la matrice sur le signal mesuré. Leur intégration dans le processus d'analyse permet à un laboratoire de s'assurer de l'exactitude de la méthode utilisée. Si les résultats obtenus sont compatibles avec le certificat, l'analyse du MRC autorise alors de prétendre à la traçabilité à la mole des mesures de quantité de matière réalisées via la méthode mise en œuvre par le laboratoire. La valeur assignée au MRC et reportée sur le certificat doit cependant être traçable à la mole et être accompagnée d'une incertitude évaluée selon les recommandations du guide ISO 35. La chaîne métrologique reliant une mesure de quantité de matière sur un échantillon réel à la mole est représentée par la figure 17.

Exemples de chaîne de traçabilité des résultats de mesure au SI

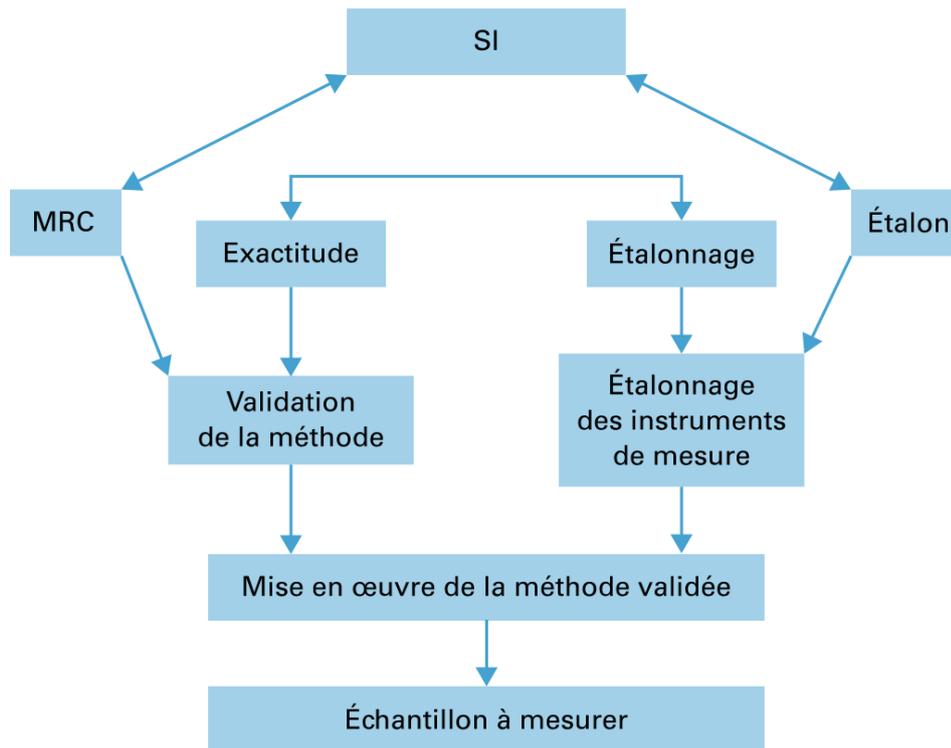


Figure 17 - Lien pratique entre la définition de la mole (SI), les méthodes de mesure primaire, les matériaux purs et l'étalonnage de routine

La limite de l'utilisation des MRC à matrice provient du fait qu'ils ne sont valables que pour un type d'échantillon, le plus souvent pour un unique analyte et dans une gamme de concentration bien spécifique. Il faudrait dans l'absolu pouvoir disposer de ces MRC pour toute substance à analyser, et ce pour l'ensemble des matrices existantes. Cela est bien évidemment utopique, d'autant que leur développement s'avère long et onéreux (en moyenne deux ans pour un MRC), ce qui restreint leur nombre. Seule une faible fraction des besoins des utilisateurs est de ce fait aujourd'hui couverte par l'offre disponible et les choix de développement de ces matériaux de référence certifiés à matrice sont essentiellement guidés par les besoins et les impératifs exprimés par les domaines de l'environnement, de la santé, ou encore de l'industrie.

7.2.3.4 Disponibilité des matériaux de référence et MRC

Il existe un grand nombre de fournisseurs de matériaux de référence, les principaux producteurs de MRC étant les laboratoires nationaux de métrologie comme le National Institute of Science and Technology (NIST) aux États-Unis, le Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) en Allemagne, le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE) en France ou encore l'Agence internationale pour l'énergie atomique (AIEA). En France, le LNE propose des MRC gazeux (mélanges de gaz de référence préparés par gravimétrie) ainsi que des composés purs (éthanol, peptides...), des MRC en matrice pour des analyses environnementales, des MRC en matrice pour certains biomarqueurs (glucose, créatinine, cholestérol, protéine tau...), ainsi que des solutions étalons pour des mesures de pH. Des manques en MRC sont cependant identifiés, essentiellement dans les secteurs émergents (environnement, agroalimentaire, biologie, biomédical...) où l'offre est aujourd'hui extrêmement limitée.

Différentes bases de données répertorient les MR ou MRC disponibles (GeoReM, JCTLM, RMInfo), mais celles-ci sont très souvent spécifiques à un domaine particulier. La base COMAR (Code

d'indexation des matériaux de référence), créée par le LNE en 1970 dans le cadre d'une action concertée au niveau international et dont la gestion est aujourd'hui assurée par le BAM (Allemagne), se veut au contraire générique en proposant environ 10 000 MRC pour la quantité de matière.

7.3 Conclusion

L'événement majeur dans le monde de la métrologie en 2019 a été sans nul doute la mise en application des nouvelles définitions du Système international d'unités, lors de la journée internationale de la métrologie, le 20 mai de cette même année. Dans le nouveau SI, les sept unités de base sont définies par des constantes de la nature et ont des valeurs exactes définies, ce qui rend le nouveau système plus stable et sans référence à aucun artefact. À ce titre, la définition de la mole n'a plus de lien avec le kilogramme, ni avec un atome en particulier (le ^{12}C), ce qui permet de disposer d'une vision plus claire de la mole.

Des travaux sont actuellement en cours au niveau du CCQM pour évaluer le potentiel de différentes techniques d'énumération à être considérées comme méthodes de mesure primaire, telles que la PCR numérique (dPCR, *Polymerase Chain Reaction*) pour détecter les mutations génétiques (comptage d'acides nucléiques), le couplage d'un électrospray à un analyseur de mobilité électrique dans le but de compter des particules biologiques (protéines, virus...) ou encore la cytométrie de flux (CMF) pour l'étude précise de cellules, bactéries...

En parallèle de ces réflexions, les performances de la qRMN sont également examinées afin de déterminer si cette technique pourrait être appliquée dans le futur en tant que méthode de mesure primaire pour la détermination directe de la pureté de composés organiques.

Le champ d'application de la métrologie en chimie et en biologie est infini, proportionnel aux nombres de composants chimiques et biologiques élevés, aux multiplicités de matrices et aux niveaux de concentrations variés.

Les réflexions au niveau du CCQM accompagnent les avancées des techniques analytiques afin d'améliorer la traçabilité des résultats de mesure au SI en permettant d'accroître la liste des méthodes primaires utilisées en métrologie en chimie.

8. Grandeurs pour la photométrie

8.1 Candela : définition

La candela, unité de base du SI pour la photométrie, a été définie en 1946 (elle portait alors le nom de « bougie nouvelle ») et sa définition a été reprise en 1967 sous la forme suivante :

La candela est l'intensité lumineuse, dans la direction perpendiculaire, d'une surface de 1/600 000 mètre carré d'un corps noir à la température de congélation du platine sous la pression de 101 325 pascals.

Cette définition résultait de travaux entrepris vers 1930. À cette époque, où les mesures photométriques étaient faites visuellement, il fallait un étalon de lumière blanche, dont la couleur était analogue à celle des étalons plus anciens et des sources de lumière en usage. La mise en pratique de la candela basée sur cette définition (réalisation d'une source corps noir) est fastidieuse et ne permet pas de répondre aux besoins d'incertitude requis par l'industrie.

Les développements en radiométrie et en particulier l'amélioration des performances des détecteurs photoélectriques pour la mesure des caractéristiques photométriques des sources de lumière ont amené à reconsidérer la définition de la candela. Toutefois, il fallait que cette nouvelle définition soit consistante avec la précédente afin de garantir la continuité de l'échelle photométrique. C'est pourquoi

la Conférence générale des poids et mesures, en 1979, a abrogé la définition fondée sur le corps noir et l'a remplacée par la définition suivante :

La candela est l'intensité lumineuse dans une direction donnée d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est 1/683 watt par stéradian.

Cela signifie que, pour cette radiation dont la longueur d'onde dans l'air dans les conditions normalisées est $\lambda = 555,017$ nm, à une intensité énergétique de 1 watt par stéradian correspond une intensité lumineuse de 683 candelas.

Cette définition s'applique dans le cas d'une vision photopique (œil adapté à des luminances moyennes de quelques candelas par mètre carré), scotopique (œil adapté à des luminances moyennes $< 10^{-3}$ cd/m²) et mésopique (intermédiaire entre ces deux premières).

Les grandeurs photométriques sont liées aux grandeurs énergétiques par la fonction d'efficacité lumineuse spectrale $V(\lambda)$ dans le domaine photopique. $V(\lambda)$ a un maximum $V_{\max} = 1$ pour la longueur d'onde dans l'air $\lambda_m = 555$ nm.

$$G_{vis} = K_m \int_{380}^{830} V(\lambda) G_e(\lambda) d\lambda \quad (53)$$

avec : $G_e(\lambda)$: répartition spectrale du rayonnement,
 G_{vis} : grandeur photométrique,

$$K_m = \frac{K_{cd}}{V(555,017)} \text{ avec } K_{cd} = 683 \text{ lumen/watt/}$$

$V(555,017)$ est obtenue par interpolation linéaire des valeurs $V(\lambda)$ avec un pas de 1 nm.

La version de 1979 de la définition de la candela permet une approche radiométrique de la réalisation des références photométriques en exploitant les progrès réalisés en radiométrie optique.

Dans le cadre de la révision du SI, K_{cd} a été adoptée par la CGPM à sa 26^e réunion (2018) dans sa résolution 1 et a donné lieu à une reformulation de la définition de la candela, effective à compter du 20 mai 2019 :

La candela, symbole cd, est l'unité du SI d'intensité lumineuse, dans une direction donnée. Elle est définie en prenant la valeur numérique fixée de l'efficacité lumineuse d'un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} Hz, K_{cd} , égale à 683 lorsqu'elle est exprimée en $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$, unité égale à $\text{cd} \cdot \text{sr} \cdot \text{W}^{-1}$, ou $\text{cd} \cdot \text{sr} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^3$, le kilogramme, le mètre et la seconde étant définis en fonction de h , c et $\Delta\nu_{CS}$.

8.2 Radiométrie

La lumière est utilisée dans de nombreuses applications : télécommunications, énergie, santé, transport... Les besoins de mesures du rayonnement optique nécessitent l'exploration des domaines spectraux autres que le visible, couvrant les longueurs d'onde de 380 nm à 830 nm, avec une extension vers les ultraviolets ($\lambda < 380$ nm) et l'infrarouge ($\lambda > 830$ nm).

Un moyen simple de mesurer une puissance optique est d'utiliser un radiomètre à substitution électrique (RSE). Sur cet instrument, on mesure l'élévation de température d'un matériau qui absorbe le rayonnement incident, puis la puissance électrique, traversant un conducteur en contact avec le matériau absorbant, nécessaire pour provoquer la même élévation de température par effet Joule. La puissance optique est alors équivalente à la puissance électrique dissipée. Les RSE fonctionnant à la température ambiante permettent de réaliser des mesures radiométriques avec une incertitude de 0,3 %. Ce niveau d'incertitude n'est pas suffisant pour les besoins actuels de la photométrie.

Des progrès importants ont été réalisés en radiométrie avec :

- le développement des sources lasers ;
- et l'utilisation du radiomètre cryogénique qui est un RSE fonctionnant à très basse température, celle de l'hélium liquide, améliorant les incertitudes de mesure qui aujourd'hui atteignent 0,01 %.

Le radiomètre cryogénique ne peut pas être utilisé directement pour réaliser un étalon photométrique à cause de la nécessité de travailler avec une fenêtre à l'angle de Brewster qui ne permet pas l'ajout de filtre spécifique. D'autres paramètres comme la constante de temps et la dynamique limitent les performances. C'est un équipement coûteux à l'achat et en fonctionnement. Beaucoup de laboratoires utilisent des détecteurs quantiques comme étalons de transfert.

Dans le domaine visible, la photodiode silicium présente de nombreux avantages : faible coût, sensibilité compatible avec le radiomètre cryogénique, grande dynamique, excellente sensibilité locale, robustesse... L'inconvénient majeur est le facteur de réflexion de la surface sensible qui ne permet pas d'interpoler avec une incertitude suffisante les mesures de sensibilité spectrale aux longueurs d'onde comprises entre les points d'étalonnage. Pour s'affranchir de cet inconvénient, des configurations géométriques d'assemblage de plusieurs photodiodes ont été proposées et conduisent à la réalisation de détecteurs « pièges ». Un exemple de configuration est montré à la figure 18. La lumière entrant à l'intérieur de ces détecteurs pièges subit de multiples réflexions. Le résultat est que la lumière rétro-réfléchi est quasi nulle.

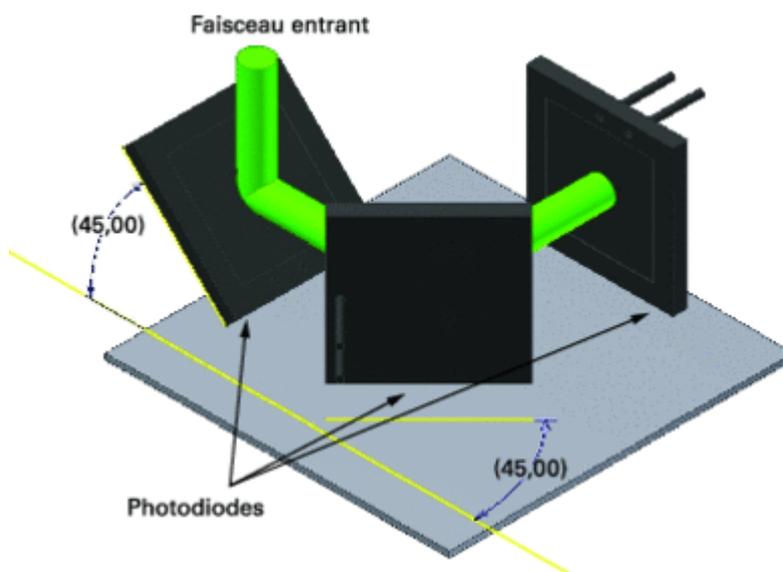


Figure 18 - Structure du détecteur piège

8.3 Détecteur photométrique pour la réalisation de la candela

L'approche radiométrique pour la réalisation de la candela est mise en œuvre dans les laboratoires nationaux de métrologie. C'est le cas en France au Laboratoire commun de métrologie (LNE-Cnam) qui est chargé de réaliser les étalons de référence de la chaîne radiométrie-photométrie.

Le principe est de construire un photomètre qui comprend un détecteur dont la réponse spectrale couvre le domaine spectral visible, un filtre et un diaphragme de surface connue. L'association du détecteur et du filtre doit permettre d'obtenir une réponse spectrale proche de la fonction d'efficacité lumineuse spectrale $V(\lambda)$.

Les travaux ont montré que les photomètres utilisant un détecteur plan ne permettent pas d'atteindre des performances en matière d'incertitude meilleures que 1 % pour les mesures d'intensité lumineuse. Les phénomènes d'interférence qui se produisent entre le détecteur et le filtre sont difficiles à maîtriser et à quantifier. Il n'est pas possible de déterminer la sensibilité du photomètre à partir de la caractérisation des différents éléments : sensibilité spectrale du détecteur, transmission du filtre.

L'utilisation d'un détecteur piège pallie cette problématique. Un exemple de réalisation d'un photomètre basé sur un détecteur piège est présenté figure 19. L'absence de lumière réfléchie par le détecteur supprime les phénomènes d'interférence entre le détecteur et le filtre. De ce fait, la sensibilité du photomètre est obtenue par calcul à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{\int_{360}^{830} S_D(\lambda)T(\lambda)d\lambda}{A} \quad (54)$$

avec : $S_D(\lambda)$: sensibilité spectrale en flux ($A/(W \cdot nm)$) du détecteur piège mesurée par comparaison au radiomètre cryogénique,
 $T(\lambda)$: facteur de transmission spectrale du filtre,
 A : aire de l'ouverture du diaphragme.

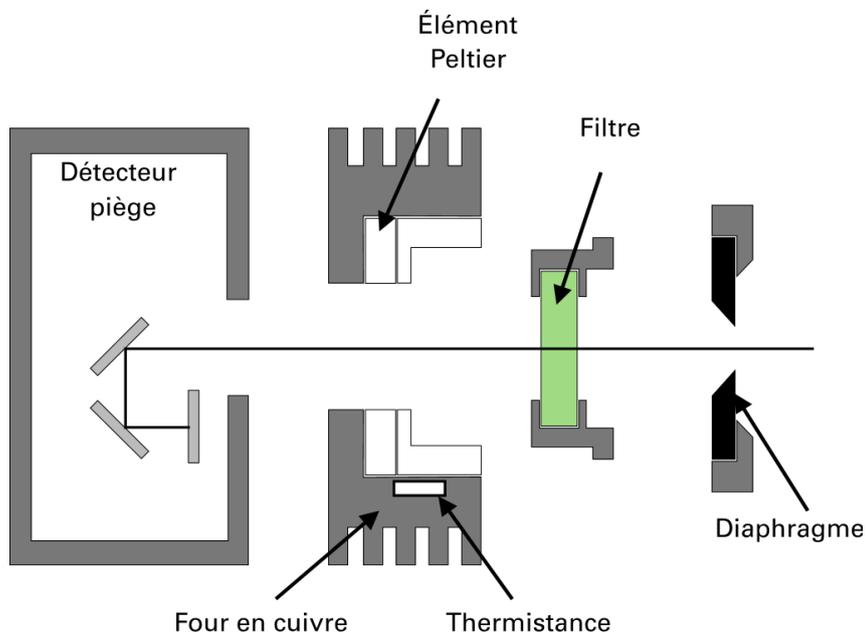


Figure 19 - Conception d'un photomètre

Pour garantir la performance de ce type de photomètre, il est impératif de maîtriser la température de fonctionnement. Le détecteur piège accepte une tolérance de ± 1 °C. Par contre, le filtre est plus sensible et nécessite un dispositif de thermalisation avec une stabilité meilleure que $\pm 0,1$ °C.

Avec ces caractéristiques, la candela est réalisée avec une incertitude de l'ordre de 0,5 % ($k = 2$) au plus haut niveau de la chaîne métrologique en radiométrie-photométrie.

8.4 Conclusion

L'unité photométrique, la candela, est aujourd'hui réalisée par des photomètres caractérisés en utilisant des techniques radiométriques. Même si les nouvelles réalisations dans les laboratoires nationaux de métrologie sont basées sur des détecteurs photopiques, les objets utilisés lors des comparaisons restent des lampes qui ont la propriété d'émettre de la lumière à laquelle on peut attribuer une caractéristique photométrique.

9. Grandeurs pour les rayonnements ionisants

9.1 Rappel des grandeurs

Les rayonnements ionisants se définissent par la propriété de pouvoir arracher des électrons à la matière et de produire ainsi des ions. Cette définition englobe un grand nombre de particules chargées (α , β , électrons, protons...) ou non (photons X ou γ , neutrons). Leur origine est aussi très variée (accélérateurs, générateurs X, réacteurs nucléaires, sources radioactives, rayons cosmiques).

Les unités du SI se rapportant à ces rayonnements sont des unités dérivées portant des noms spéciaux (tableau 5) : le becquerel (s^{-1}) pour l'activité, le gray ($J \cdot kg^{-1}$) pour la dose absorbée et le kerma (15^e CGPM, 1975), et le sievert ($J \cdot kg^{-1}$) pour les équivalents de dose (16^e CGPM, 1979) .

Grandeur	Définition	Unité actuelle	Symbole	Unité ancienne
Activité	Nombre moyen de transformations nucléaires spontanées par unité de temps subies à un instant donné par une certaine quantité d'un radionucléide dans un état énergétique défini	becquerel (s^{-1})	Bq	curie (= $3,7 \times 10^{10}$ Bq)
Dose absorbée	Quotient de l'énergie moyenne déposée par les rayonnements ionisants dans un élément de matière, par sa masse	gray ($J \cdot kg^{-1}$)	Gy	rad (= 0,01 Gy)
Kerma	Quotient de la valeur moyenne de la somme des énergies cinétiques initiales de toutes les particules chargées libérées par des particules ionisantes non chargées dans un élément de matière, par sa masse	gray ($J \cdot kg^{-1}$)	Gy	rad (= 0,01 Gy)
Équivalent de dose	Produit de la dose absorbée par un facteur de qualité qui prend en compte la dangerosité relative du rayonnement considéré	sievert ($J \cdot kg^{-1}$)	Sv	rem (= 0,01 Sv)
Équivalent de dose	Produit de la dose absorbée par un facteur de qualité qui prend en compte la dangerosité relative du rayonnement considéré	sievert ($J \cdot kg^{-1}$)	Sv	rem (= 0,01 Sv)

Tableau 5 - Grandeurs et unités relatives aux rayonnements ionisants

Les phénomènes physiques impliqués (désintégrations radioactives, interactions rayonnement-matière) étant de nature stochastique, on note que ces grandeurs sont définies en termes d'espérance mathématique. Leur mesure est donc intrinsèquement entachée d'une incertitude plus ou moins importante selon les cas.

9.2 Réalisation des étalons de mesures de rayonnements ionisants

En France, c'est le laboratoire national Henri Becquerel du CEA (Saclay), l'un des quatre laboratoires nationaux de métrologie pilotés par le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), qui est en charge des étalons primaires pour la radioactivité et la dosimétrie des photons et particules chargées. Les étalons pour la dosimétrie des neutrons sont confiés au laboratoire de métrologie et de dosimétrie des neutrons de l'IRSN (Cadarache).

Les étalons primaires de rayonnements ionisants sont aujourd'hui constitués de systèmes de mesure associés à des méthodes permettant de caractériser des sources de rayonnements ionisants en ne faisant appel à aucun étalon de la même grandeur. Cette caractérisation porte sur l'activité des sources radioactives, ou sur la dose absorbée ou le kerma dans un milieu donné délivré par des sources de rayonnements ionisants dans des conditions bien définies (distance source-détecteur, profondeur dans le milieu). Ces sources de rayonnement deviennent alors des sources étalons permettant d'étalonner des instruments de mesure secondaires. Ce schéma dans lequel alternent instruments et sources de rayonnement étalons se reproduit tout au long de la chaîne de traçabilité métrologique jusqu'à l'utilisation finale.

9.3 Étalons de mesures d'activité

9.3.1 Principes

Les étalons de radium ont joué un rôle important pendant la première moitié du XX^e siècle, à la suite des travaux menés par Marie et Pierre Curie. Cependant, leur intérêt s'est estompé après la découverte de la radioactivité artificielle, avec la possibilité de produire de multiples radionucléides dans les accélérateurs de particules et les réacteurs nucléaires. Ces radionucléides se sont avérés très divers quant à leur état physique (solide, gazeux, en solution dans un liquide) et à leur schéma de désintégration (période radioactive, nature et énergie des rayonnements émis). Ce constat a conduit à la conclusion qu'on ne pouvait plus se référer à un radionucléide particulier comme le radium 226, et qu'il était plus simple d'adopter pour chaque radionucléide le schéma décrit plus haut pour la réalisation des étalons de mesure d'activité.

Il n'y a à ce jour ni instruments ni méthodes de mesure « universels » capables de faire face à cette diversité. Les étalons primaires d'activité actuels sont constitués par des systèmes de mesure spécifiques à chaque type de radionucléide, qu'ils soient émetteurs β - γ , émetteurs β purs ou émetteurs α . Les méthodes de mesure associées peuvent se classer en trois catégories :

- les méthodes à géométrie définie ;
- les méthodes à géométrie 4π ;
- les méthodes de coïncidences.

La plupart de ces techniques reposent sur le comptage des signaux individuels produits par l'interaction dans le volume sensible du détecteur d'une ou plusieurs particules émises lors d'une désintégration. Elles partagent donc un certain nombre de biais à corriger : temps morts de mesure, mouvement propre, seuil de comptage en énergie, etc.

Très souvent, les solutions radioactives sont caractérisées en termes d'activité massique (Bq/g). Pour l'aliquote de solution mesurée, la pesée revêt alors la même importance en matière d'incertitude que la mesure d'activité proprement dite.

9.3.2 Méthodes à géométrie définie

Ces méthodes s'appliquent aux radionucléides émetteurs de rayonnements peu pénétrants, comme les particules α et les rayons X de faible énergie. Le détecteur est exposé à une fraction limitée du rayonnement émis par la source radioactive. Celle-ci est, dans ce cas, ponctuelle ou quasi ponctuelle. La fraction de rayonnement collectée est définie par l'angle solide sous lequel la source est « vue » par le détecteur. Un collimateur placé devant celui-ci a pour fonction d'arrêter les rayonnements qui ne passent pas par son ouverture. L'angle solide dépend alors de la distance séparant la source du détecteur et des dimensions de l'ouverture du collimateur. Ces deux paramètres sont déterminés par des moyens de mesure dimensionnelle. L'ensemble source-collimateur-détecteur est installé dans une enceinte à vide afin de minimiser l'absorption du rayonnement entre la source et le détecteur. En

général, les angles solides sont faibles pour ne détecter que le rayonnement émis normalement à la source et minimiser ainsi l'effet de l'auto-absorption du rayonnement dans la source et la détection du rayonnement diffusé dans les différentes parties du détecteur (parois de l'enceinte, support de la source, etc.) (figure 20).

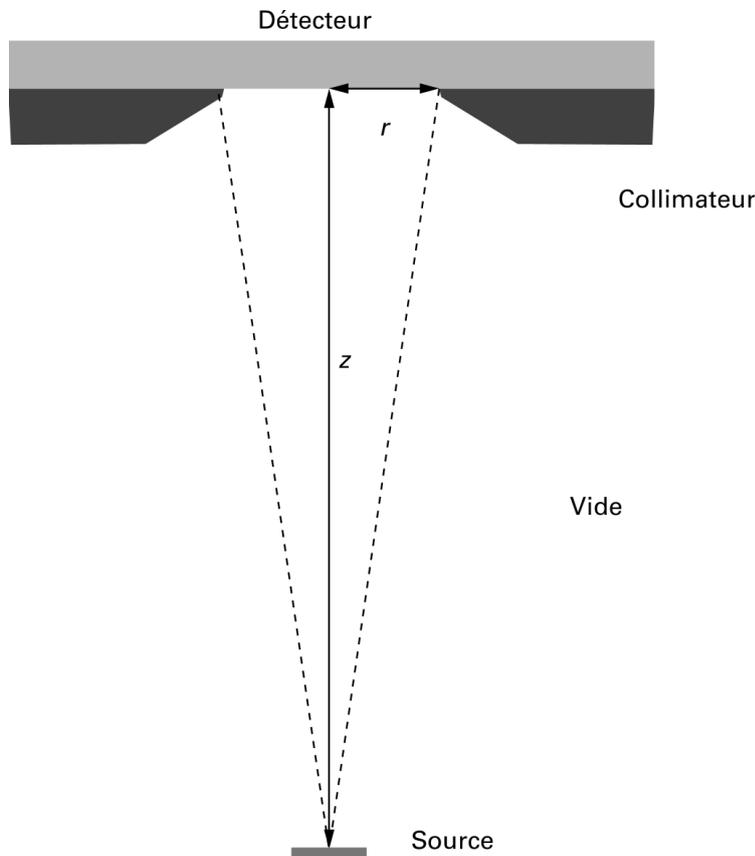


Figure 20 - Schéma d'une installation de mesure d'activité à angle solide défini

Le détecteur est choisi de manière que la totalité du rayonnement arrivant sur sa surface soit détectée, c'est-à-dire avec un rendement intrinsèque égal à 1. Ce détecteur peut être un scintillateur minéral ou plastique, ou un semi-conducteur.

L'activité A de la source s'exprime alors en fonction du facteur de géométrie G et du taux de comptage N corrigé :

$$A = N / G \quad (55)$$

avec pour un collimateur circulaire de rayon r et une distance source-détecteur z :

$$G = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{\sqrt{z^2 + r^2}} \right) \quad (56)$$

9.3.3 Méthodes à géométrie 4π

Les méthodes de mesure à géométrie 4π font appel à un détecteur exposé à la totalité du rayonnement émis. Cette condition peut s'obtenir de deux manières différentes.

La première technique consiste à enfermer une source ponctuelle ou de petite taille dans un détecteur, de manière que la quasi-totalité du rayonnement émis atteigne le détecteur. Pour les radionucléides émetteurs de photons γ , on utilise en pratique un cristal scintillateur en forme de puits au fond duquel

la source est placée (figure 21), ou deux demi-compteurs qui créent une géométrie 4π en se refermant sur la source.

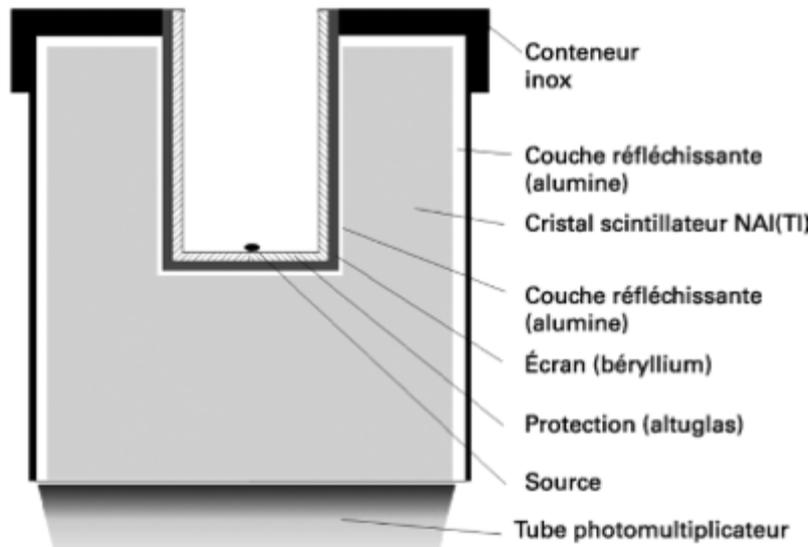


Figure 21 - Cristal-puits pour la mesure d'activité des radionucléides émetteurs gamma

La seconde technique est utilisée pour les radionucléides émetteurs de rayonnement β (ou α) sous forme de solution aqueuse ou de gaz. L'échantillon radioactif est alors mélangé au milieu détecteur. Pour les solutions liquides, on utilise un système de mesure par « scintillation liquide ». Une aliquote de la solution est mélangée à un scintillateur liquide dans un flacon transparent ; les photons lumineux produits par l'interaction du rayonnement dans le scintillateur sont détectés par des tubes photomultiplicateurs. Pour les gaz radioactifs, on utilise des compteurs proportionnels dans lesquels ces gaz sont mélangés au gaz de détection (méthane, propane...) dont l'ionisation crée un signal électrique d'amplitude proportionnelle à l'énergie déposée.

Le microcalorimètre est un système de mesure 4π à part, car les désintégrations radioactives ne sont pas détectées individuellement : on mesure pendant un temps donné la chaleur produite par l'absorption du rayonnement émis par la source radioactive dans le milieu absorbant qui l'entoure. L'activité de la source est obtenue en divisant la chaleur mesurée par le temps de mesure et la fraction moyenne de l'énergie de désintégration du radionucléide qui est absorbée dans le dispositif.

Toutefois des microcalorimètres d'un nouveau type fonctionnant en mode impulsif commencent à être utilisés en métrologie : les microcalorimètres métalliques magnétiques (MMC) . Maintenus à très basse température (quelques dizaines de millikelvins), ils sont capables de détecter individuellement les impulsions de chaleur créées par le dépôt d'énergie des particules dans un absorbant métallique. Chaque impulsion est transmise par contact thermique à un senseur paramagnétique plongé dans un champ magnétique. L'aimantation du senseur subit alors une variation qui génère un signal électrique dans un SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) qui lui est couplé.

9.3.4 Méthodes de coïncidences

Ces méthodes s'appliquent aux radionucléides qui, en se désintégrant, émettent simultanément, ou quasi-simultanément, deux rayonnements de natures différentes (α - γ , β - γ). Elles nécessitent l'emploi de deux détecteurs, chacun sensible à l'un des types de rayonnement. En pratique pour la détection du rayonnement β ou α , un détecteur 4π est utilisé : compteur proportionnel à gaz au centre duquel est placée une source ponctuelle, ou scintillateur liquide dans lequel une goutte de solution radioactive est mélangée. Le détecteur de photons γ est un cristal scintillateur NaI(Tl) ou un détecteur semi-conducteur au germanium.

À chaque détecteur est associée une voie d'électronique de comptage. Un dispositif électronique supplémentaire permet de compter les coïncidences, c'est-à-dire les signaux détectés simultanément dans les deux voies et donc associés à la même désintégration (figure 22).

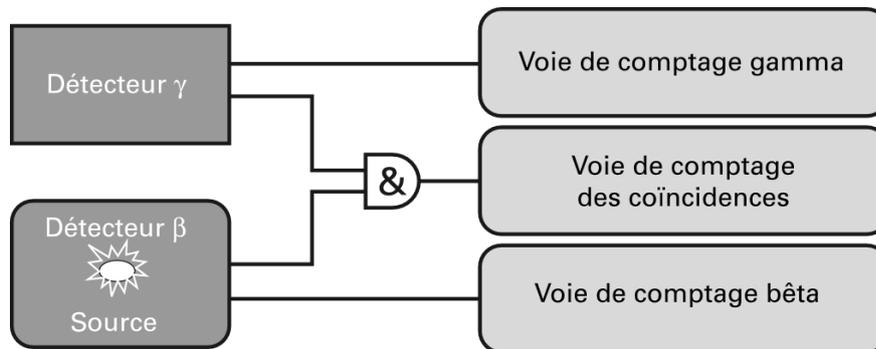


Figure 22 - Schéma d'un système de mesure d'activité par la méthode des coïncidences

Si A désigne l'activité mesurée, ε_β et ε_γ les rendements respectifs des compteurs β et γ , le taux de comptage dans la voie β s'écrit : $N_\beta = A \varepsilon_\beta$, le taux de comptage dans la voie γ : $N_\gamma = A \varepsilon_\gamma$, et le taux de comptage des coïncidences : $N_c = A \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma$. En première approximation, l'activité peut s'exprimer en fonction des taux de comptage mesurés, par la relation :

$$A = N_\beta N_\gamma / N_c \quad (57)$$

Le grand intérêt de ces méthodes réside dans la possibilité de déterminer l'activité de la source radioactive sans connaître le rendement des détecteurs utilisés.

9.4 Étalons de mesures dosimétriques

9.4.1 Principes

Dès la découverte des rayonnements ionisants, les physiciens ont cherché à quantifier les rayonnements ionisants en exploitant les effets mesurables de leurs interactions dans la matière : ionisations, réactions chimiques, chaleur.

Les instruments étalons de dosimétrie reposent encore aujourd'hui sur ce principe [83]. L'un des principaux problèmes posés par ces instruments réside dans le fait que leurs matériaux constitutifs sont en général différents du milieu dans lequel doit être caractérisée la grandeur dosimétrique (eau, air, tissu). La mesure primaire d'une grandeur dosimétrique comporte alors trois étapes. Il faut d'abord quantifier l'effet produit par les rayonnements ionisants dans le volume sensible du détecteur : création de charges électriques, augmentation de la concentration d'une espèce chimique, élévation de température, puis en déduire la dose absorbée moyenne déposée dans ce volume, et enfin déterminer la grandeur dosimétrique recherchée au point de mesure dans le milieu d'intérêt, en l'absence du détecteur.

Dans la dernière étape, la correction dosimétrique à effectuer résultant du remplacement du détecteur par le milieu d'intérêt est le plus souvent évaluée à l'aide de codes de calcul Monte-Carlo d'interactions rayonnement-matière. L'incertitude associée est d'autant plus faible que les matériaux constitutifs du dosimètre sont proches du milieu d'intérêt (numéro atomique moyen, masse volumique). Pour les applications liées à la santé (radiothérapie, radioprotection), les matériaux utilisés sont donc choisis avec des numéros atomiques proches de ceux des milieux de référence (eau, air), eux-mêmes voisins de ceux des tissus biologiques.

Les sources étalons de rayonnements ainsi caractérisées sont en général très proches de ou identiques à celles des domaines d'application : générateurs de rayons X industriels ou de radiologie, accélérateurs linéaires médicaux, sources radioactives (radioprotection, curiethérapie). Le choix des instruments dépend de la grandeur à mesurer et des caractéristiques du champ de rayonnements (nature, énergie, intensité).

9.4.2 Chambres d'ionisation

Ces instruments jouent, depuis la découverte des rayons X et de la radioactivité, un rôle prépondérant en dosimétrie, en raison notamment de leur sensibilité et de leur précision. Ils sont constitués d'un volume sensible rempli de gaz entouré d'une paroi. Le principe est de mesurer l'ionisation produite dans ce volume sensible suite à l'interaction des rayonnements dans le détecteur. Pour cela, ce volume est soumis à un champ électrique produit par l'application d'une haute tension entre deux électrodes. Le courant d'ionisation collecté est proportionnel au débit de dose absorbée dans le volume de gaz selon la relation :

$$\dot{D} = \frac{1}{\rho V} \cdot \frac{I}{e} \cdot W \cdot \prod k_i \quad (58)$$

avec : I : courant d'ionisation mesuré (A),
 e : charge électrique élémentaire (C),
 W : énergie moyenne dépensée pour créer une paire d'ions dans le gaz (J),
 V : volume sensible de la chambre d'ionisation (cm³),
 ρ : masse volumique du gaz occupant ce volume (kg.cm⁻³),
 k_i : facteurs de correction divers.

Cette technique implique la maîtrise des mesures de courants électriques de très faible intensité (jusqu'à 1×10^{-15} A). Pour un courant d'ionisation de l'ordre du nanoampère par exemple, on arrive à maintenir l'incertitude type relative inférieure à 1×10^{-3} .

Les chambres d'ionisation sont très diverses selon la grandeur mesurée, la nature et l'énergie du rayonnement.

Pour caractériser les faisceaux de photons en termes de kerma dans l'air, on utilise des chambres étalons remplies d'air dont l'épaisseur de paroi est suffisante pour assurer l'« équilibre électronique ». Cette épaisseur doit pour cela être supérieure à la portée maximale des électrons libérés par l'interaction des photons.

Pour les photons de faibles et moyennes énergies (produits par des générateurs X ou des sources de photons γ d'énergie inférieure à 100 keV), le parcours des électrons libérés ne dépasse pas quelques dizaines de centimètres dans l'air, ce qui permet de réaliser des chambres étalons « à parois d'air » de taille raisonnable. Leur volume sensible est défini dans l'air par l'intersection du faisceau de photons collimaté qui les traverse, avec le volume occupé par les lignes de champ entre l'électrode de collection et l'électrode opposée.

Pour les faisceaux de photons d'énergies plus élevées (662 keV pour le césium 137 et 1,25 MeV pour le cobalt 60), on a recours à des chambres à cavité munies de parois en matériau solide, comme le graphite (figure 23).

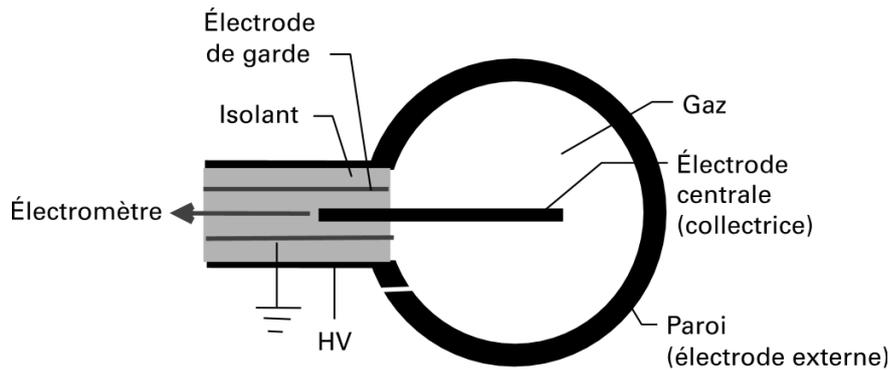


Figure 23 - Schéma (coupe longitudinale) d'une chambre d'ionisation à cavité à paroi solide

9.4.3 Dosimètres chimiques

Dans un milieu irradié, les ionisations et excitations atomiques et moléculaires initiales provoquent des modifications chimiques qui peuvent, dans certains cas, permettre une mesure dosimétrique. Pour qu'une telle mesure soit possible, il faut que la quantité d'une des entités chimiques radio-induites soit suffisamment stable dans le temps, mesurable et proportionnelle à l'énergie communiquée au milieu par le rayonnement. Si ces conditions sont satisfaites, la dose absorbée D (Gy) dans un échantillon du milieu de mesure est obtenue par la relation :

$$D = \frac{q(X)}{m} \cdot \frac{1}{G(X)} \cdot \prod k_i \quad (59)$$

dans laquelle $q(X)$ est la quantité de matière de l'entité X créée (mol), $G(X)$ représente le rendement radiochimique de production de l'entité X ($\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$), soit le nombre de moles de X créées par unité d'énergie déposée par les rayonnements, m est la masse de l'échantillon (kg) et les termes k_i sont les divers facteurs de correction.

L'un des systèmes chimiques les plus utilisés est le dosimètre de Fricke constitué d'une solution aqueuse acide de sulfate ferreux. L'espèce chimique considérée est l'ion ferrique résultant de l'oxydation de l'ion ferreux sous l'effet des rayonnements. Le dosimètre est constitué de la solution et de son contenant, généralement en verre. La concentration en ions ferriques est mesurée avec un spectrophotomètre. Pour cela, une partie de la solution irradiée est transférée dans la cellule de lecture de cet appareil. L'intérêt de ce dosimètre réside dans son milieu de détection très proche de l'eau, milieu de référence de la dosimétrie pour la radiothérapie.

9.4.4 Calorimètres

La calorimétrie est la technique permettant l'accès le plus direct à l'énergie communiquée par les rayonnements ionisants à la matière. En effet, la dégradation ultime de cette énergie conduit à l'augmentation de l'agitation thermique du milieu. La quantité de chaleur mesurée n'est cependant rigoureusement égale à l'énergie communiquée que si aucun autre effet ne vient interférer, comme un déplacement d'atomes ou des réactions radiochimiques endo- ou exothermiques. Dans ce cas, le « défaut de chaleur » doit être estimé afin d'apporter la correction nécessaire. L'utilisation de cette technique est limitée principalement par sa faible sensibilité qui dépend de la capacité thermique massique du matériau : $1,4 \text{ mK} \cdot \text{Gy}^{-1}$ pour le graphite et $0,24 \text{ mK} \cdot \text{Gy}^{-1}$ pour l'eau. On arrive ainsi à mesurer des élévations de température de quelques dizaines de millikelvins (correspondant à des doses de quelques dizaines de grays) à quelques dizaines de microkelvins près.

Un calorimètre solide (par exemple en graphite) est constitué d'un bloc du matériau choisi, au sein duquel un élément sensible (absorbeur) de même composition est isolé thermiquement de son

environnement par plusieurs éléments emboîtés les uns dans les autres et séparés par des interstices de vide (figure 24). L'élévation de température dans l'absorbeur est mesurée avec une thermistance branchée sur un pont de Wheatstone. L'absorbeur est essentiellement constitué de graphite, mais s'y ajoutent d'autres constituants (thermistances, fils, colle) qui compliquent l'évaluation exacte de sa capacité thermique. Pour contourner cette difficulté, un étalonnage électrique du dispositif est effectué hors irradiation en mesurant la réponse de la thermistance de lecture pour une quantité de chaleur connue, délivrée par effet Joule avec des thermistances de chauffage. La dose absorbée moyenne dans l'absorbeur est alors obtenue par la relation :

$$D = \frac{Q}{m} \cdot \frac{1}{r_{cal}} \quad \text{avec} \quad \frac{Q}{m} = c_p \cdot \Delta T = \frac{L}{m} \cdot F_{el} \quad (60)$$

dans laquelle Q est la quantité de chaleur (J) déposée par les rayonnements ionisants dans l'absorbeur, r_{cal} son rendement calorifique, m sa masse (kg), c_p sa capacité thermique massique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), ΔT son élévation de température (K), L l'indication du système (variation relative de la résistance de la thermistance de mesure), F_{el} le facteur d'étalonnage électrique (J).

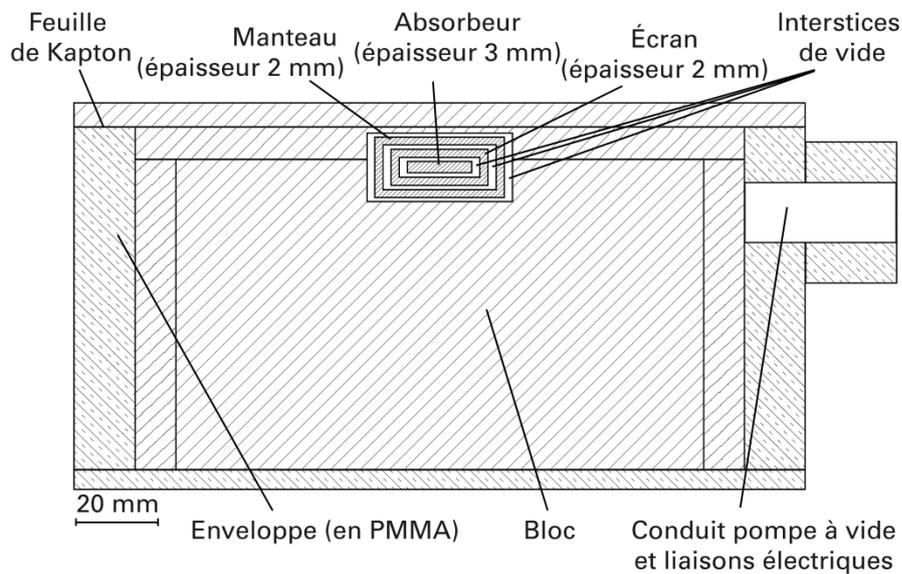


Figure 24 - Schéma (coupe longitudinale) d'un calorimètre en graphite

Pour les faisceaux de photons et d'électrons d'énergie inférieure à quelques dizaines de mégaélectronvolts, la totalité de l'énergie absorbée dans le graphite est convertie en chaleur, ce qui se traduit par un rendement calorifique égal à 1.

Un calorimètre liquide en eau doit permettre, comme le calorimètre solide, de mesurer une dose déposée localement, ce qui implique de pouvoir mesurer l'élévation locale de température correspondante. La conception de cet instrument doit donc minimiser le phénomène de convection. Le calorimètre est constitué d'une cuve à eau dans laquelle est plongée une ampoule en quartz remplie d'eau ultra-pure où sont placées les thermistances de mesure. Les dimensions de l'ampoule sont telles qu'elle est exposée en totalité au champ de rayonnement, minimisant en son sein les gradients de température. De plus, la température de fonctionnement est fixée à 4 °C, température du maximum de densité de l'eau, autour de laquelle les coefficients de dilatation thermique sont les plus faibles. Un autre problème doit être résolu : le défaut de chaleur de l'eau. En effet, la radiolyse induite par les rayonnements ionisants est à l'origine de réactions chimiques qui dépendent de la nature et de la quantité des gaz dissous. Une solution est de saturer l'eau de l'ampoule en gaz inerte (azote) ou en hydrogène. La dose absorbée dans l'eau est alors obtenue directement en multipliant l'élévation de température mesurée avec les thermistances, par la capacité thermique massique de l'eau.

9.5 Étalons de mesures neutroniques

L'une des principales caractéristiques, et difficultés, de la métrologie des neutrons est l'étendue des intensités des champs de neutrons et de leurs énergies [84]. Les neutrons sont souvent répartis en cinq catégories selon leur énergie : « thermiques » en-dessous de 1 eV (coupure du cadmium), « épithermiques » entre 1 eV et environ 10 keV, « intermédiaires » entre 10 keV et 1 MeV, « rapides » de 1 MeV à 20 MeV (fission, fusion et sources isotopiques) et « relativistes » au-dessus de 20 MeV (d'origine cosmique, grands accélérateurs).

Dans le cadre d'une mesure primaire, le principe de détection utilisé dépend du mode d'interaction des neutrons. Dans la plupart des cas, il s'agit d'une réaction nucléaire de capture d'un neutron conduisant à l'activation du noyau cible. Pour les neutrons thermiques, les principaux détecteurs sont des feuilles métalliques de haute pureté dont l'activation produit des noyaux radioactifs en nombre proportionnel à la fluence des neutrons. La valeur de cette fluence est obtenue par la mesure de l'activité du radionucléide produit, moyennant la connaissance de la section efficace d'interaction. Cette dernière constitue une donnée de base dont dépendent directement l'exactitude et la précision de la mesure. Par exemple l'or 197 est transformé par capture neutronique en or 198 radioactif.

Pour les neutrons rapides, l'instrument étalon est le dispositif de mesure en géométrie 4π appelé « bain de manganèse ». Ce dispositif est constitué d'une sphère remplie d'une solution aqueuse de sulfate de manganèse au centre de laquelle peut être placée une source radioactive de neutrons (par exemple, californium 252 se désintégrant par fission spontanée, ou le mélange d'un radionucléide émetteur de rayonnement α et de béryllium ou de lithium, produisant des neutrons intermédiaires et rapides par réactions (α, n)). Les neutrons sont thermalisés dans la sphère, ce qui conduit à leur capture par le manganèse qui s'active en manganèse 56 radioactif (figure 25). La mesure d'activité du manganèse 56 donne accès à la valeur du débit d'émission neutronique de la source. Celle-ci devient alors une source étalon qui permet d'étalonner les détecteurs neutroniques secondaires.

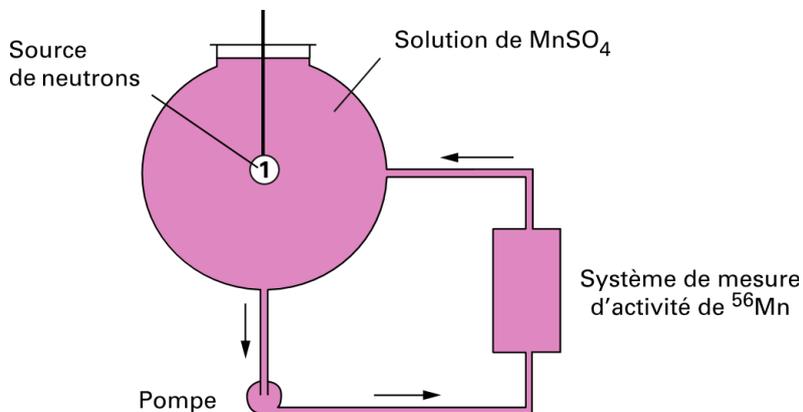


Figure 25 - Mesure du débit d'émission de sources neutroniques par la méthode du bain de manganèse

Le passage de la fluence aux grandeurs dosimétriques et aux grandeurs opérationnelles de radioprotection (équivalents de dose ambiant et individuel) nécessite la connaissance du spectre en énergie des neutrons. La réalisation de cette spectrométrie est une opération complexe qui nécessite la mise en œuvre de plusieurs appareils afin de couvrir l'ensemble du spectre avec une bonne résolution (sphères de Bonner, compteurs proportionnels, scintillateurs).

Par ailleurs, des calorimètres en matériau équivalent tissu ont été réalisés selon le principe décrit plus haut pour caractériser des faisceaux de neutronthérapie directement en termes de dose absorbée dans le tissu.

9.6 Un étalon calculable à partir de constantes fondamentales ?

Aujourd'hui seuls des instruments associés à des méthodes de mesure sont considérés comme étalons primaires. Cette exclusivité pourrait disparaître avec le rayonnement produit par un synchrotron. En effet la distribution en énergie du flux de photons émis par ce type de machine est calculable dans des conditions particulières d'utilisation. Lorsqu'un électron circule dans l'anneau du synchrotron, cette distribution peut être exprimée selon la théorie de J. Schwinger en fonction de grandeurs mesurables (rayon de courbure de l'orbite, énergie de l'électron, angles azimutal et vertical de collection) et de constantes fondamentales (c , h , e , m_e , ϵ_0). Cette source de rayonnement deviendrait alors un étalon primaire de flux de photons (s^{-1}) calculé à partir de constantes fondamentales.

10. Chaînes d'étalonnage

Au niveau international, les décisions concernant le Système international d'unités (SI) et les recommandations concernant la réalisation des étalons primaires et la mise en pratique du SI sont prises par la Conférence générale des poids et mesures (CGPM). Le Bureau international des poids et mesures (BIPM) est en charge de coordonner et mettre en œuvre les actions définies par le Comité international des poids et mesures (CIPM) et la CGPM, et d'organiser les comparaisons inter-laboratoires au plus haut niveau (dites comparaisons clés). Par ailleurs, une des spécificités du BIPM est de réaliser le temps atomique international (TAI) à partir d'horloges de laboratoires nationaux de métrologie et de mettre à disposition des utilisateurs le TAI.

Le principe fondamental de la traçabilité (figure 26) consiste à relier la mesure « prise dans le sens le plus général » à des étalons appropriés. La plupart des pays industrialisés ont de ce fait mis en place des chaînes d'étalonnage qui assurent cette fonction, au moins pour les besoins en mesure les plus exacts, pour les instruments qui sont considérés comme étalons de référence ou pour ceux qui contribuent à garantir la qualité d'un produit ou d'un résultat d'essai. Ces chaînes d'étalonnage s'appuient, au plus haut niveau, sur un ou plusieurs laboratoires nationaux de métrologie (ou *National Metrology Institutes* (NMI) en anglais) dont les missions principales sont de réaliser, d'améliorer et de conserver les références nationales. Celles-ci sont, en principe, directement réalisées par rapport aux définitions du Système international d'unités.

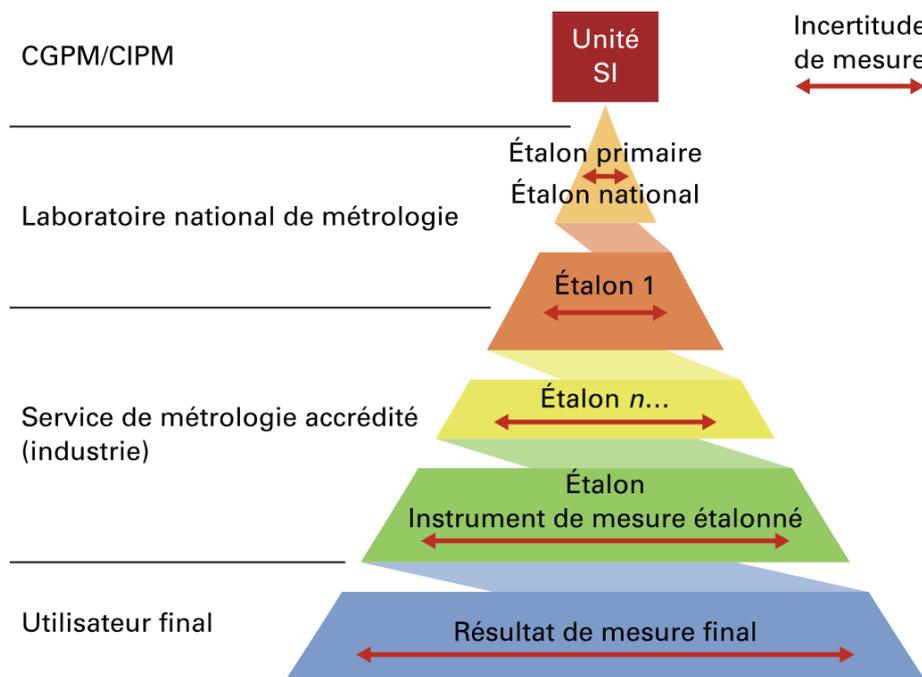


Figure 26 - Schéma de traçabilité, des références primaires aux utilisateurs

Pour certaines grandeurs, les réalisations des références nationales peuvent être effectuées dans des laboratoires désignés (*Designated Institutes* (DI)) qui ont délégation, pour cette activité, de l'organisme national gérant la métrologie (le CETIAT pour l'hygrométrie en France, le NEL pour la débitmétrie gazeuse au Royaume-Uni, l'ENEA pour les rayonnements ionisants en Italie, par exemple).

Les laboratoires nationaux de métrologie, et les laboratoires désignés, sont responsables, dans leurs services d'étalonnage, de la diffusion des unités de mesure aux utilisateurs qui peuvent être des scientifiques, des laboratoires de recherche, des industries ou de tout organisme d'évaluation de la conformité des produits, y compris les autorités de surveillance du marché. Ils ont également le devoir de s'assurer de la cohérence de leurs réalisations au niveau international, cette cohérence étant réalisée par le biais de leur participation à des comparaisons organisées par les comités consultatifs du CIPM ou des organisations régionales de métrologie telles que : European Association of National Metrology Institutes (EURAMET), Asia Pacific Metrology Programme (APMP), Sistema Interamericano de Metrologia (SIM), AFRIMETS (continent africain) ou encore COOMET pour l'Europe orientale. Afin d'assurer la qualité des étalonnages dans le cadre de l'arrangement de reconnaissance mutuelle, le CIPM MRA (*Mutual Recognition Agreement*), il est demandé à ces laboratoires d'être accrédités ou de mettre en place un système qualité pour leurs activités d'étalonnage, selon les prescriptions de la norme ISO/CEI 17025 et de faire valider leurs possibilités d'étalonnage et de mesurage au niveau international.

Les laboratoires nationaux de métrologie et les laboratoires désignés raccordent directement les références des laboratoires d'étalonnage accrédités et apportent leurs compétences techniques et leur support à l'organisme d'accréditation des laboratoires d'étalonnage. Ils ont également une activité d'étalonnage interne et, pour des tiers, une activité de formation des personnels. Ils peuvent exercer en outre une activité d'assistance technique, en particulier dans la mise en place de laboratoires d'étalonnage ou de méthodes d'étalonnage et de mesure spécifique.

En Europe, les organismes accrédités (laboratoires nationaux de métrologie et laboratoires d'étalonnage accrédités) satisfont aux exigences de la norme ISO/CEI 17025 et des documents spécifiques des organismes d'accréditation. Ils peuvent émettre des documents d'étalonnage en se référant à leur organisme d'accréditation : Comité français d'accréditation (Cofrac) pour la France, United Kingdom Accreditation Service (UKAS) pour le Royaume-Uni ou le Service d'accréditation suisse (SAS) pour la Confédération helvétique, par exemple.

Depuis 1984, les instituts nationaux de métrologie et les organismes nationaux d'accréditation ont collaboré afin de permettre la libre circulation des documents d'étalonnage. Cette reconnaissance d'équivalence simplifiée, pour les industriels, le processus pour assurer la traçabilité au SI dès lors que le document émis porte le logotype de l'accréditeur national ou du CIPM MRA. Des accords existent au niveau européen (dans le cadre d'EA MLA – *European Accreditation Mutual Laboratory Agreement*) et au niveau international ILAC-MRA (*International Laboratory Accreditation Cooperation – Mutual Recognition Agreement*) pour la reconnaissance, sous certaines conditions des certificats d'étalonnage et de mesurage.

Chaque « marque » ou « symbole » reconnu équivalent peut être vérifié et tout renseignement complémentaire peut être demandé à l'accréditeur national (le Cofrac, en France) ou au Laboratoire national de métrologie (LNE, en France) pour le CIPM MRA. L'apposition de cette « marque/symbole » est la preuve de l'équivalence de la reconnaissance. Au niveau international, ILAC a mis en place une procédure de gestion et d'utilisation de la marque du MRA, facilitant la reconnaissance et l'acceptation mutuelle des documents d'étalonnage émis par des laboratoires d'étalonnage accrédités par un signataire de ce MRA. Cette marque peut être (ou non) utilisée par chaque accréditeur signataire de l'accord de reconnaissance, couplée à son propre symbole pour les laboratoires d'étalonnage.

11. Sigles, notations et symboles

Symbole	Description	Unité
e	Charge élémentaire, constante de définition du SI	C
h	Constante de Planck, constante de définition du SI	J·s
K_J	Constante de Josephson ($2e/h$)	Hz·V ⁻¹
R_K	Constante de von Klitzing (h/e^2)	Ω
μ_0	Perméabilité du vide ou constante magnétique	N·A ⁻²
ϵ_0	Permittivité du vide ou constante électrique	F·m ⁻¹

Tableau des symboles

CCQM	Comité consultatif pour la quantité de matière
MRC	Matériaux de référence certifiés
CGPM	Conférence générale des poids et mesures
CIPM	Comité international des poids et mesures
BIPM	Bureau international des poids et mesures
LNE	Laboratoire national de métrologie et d'essais
CIPM MRA	Arrangement de reconnaissance mutuelle du CIPM
SI	Système international d'unités
CCEM	Comité consultatif pour l'électricité et le magnétisme du CIPM
CCM	Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentés
EHQ	Effet Hall quantique
CCU	Comité consultatif pour les unités

Tableau des sigles

Sources bibliographiques

- (1) CR 17e CGPM p. 97 (1983).
- (2) EVENSON (K.M.), WELLS (J.S.), PETERSEN (F.R.), DANIELSON (B.L.), DAY (G.W.) - *Appl. Phys. - Lett.*, 22, 192 (1973).
- (3) JONES (D.J.), DIDDAMS (S.A.), RANKA (J.K.), STENTZ (A.), WINDELER (R.S.), HALL (J.L.), CUNDIFF (S.T.) - *Science*, 288, 635 (2000).
- (4) CR 1re CGPM, p. 38 (1889).
- (5) CR 7e CGPM, p. 49 (1927).
- (6) *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures* – 11, 237 p. (1895).
- (7) Cf. référence 3, 15, 134 p. (1913).
- (8) CR 11e CGPM, p. 85 (1960).
- (9) PV 52e CIPM, p. 26 (1963).
- (10) EDLEN (B.) - *The refractive index of air*. *Metrologia* 2, 71-80.
- (11) PHILIP (E.C.) - *Refractive index of air : new equations for the visible and near infrared*. Vol. 35, n° 9 *Applied optics*, 20 March 1996.
- (12) SCHELLEKENS (P.), WILKENING (G.), REINBOTH (F.), DOWNS (M.J.), BIRCH (K.P.), SPRONCK (J.) - *Measurements of the refractive index of air using interference refractometers*. *Metrologia*, 22, 279-287 (1986).
- (13) *Rapport du Comité consultatif pour la définition du mètre*. 5e session, p. M15-M24 (1973).

- (14) PV 72e CIPM p. 25 (1983).
- (15) *Rapport du Comité consultatif pour la définition du mètre*. 9e session, p. 131-159 (1997).
- (16) PV 81e CIPM, p. 23 (1992).
- (17) PV 86e CIPM, p. 61 (1997).
- (18) WALLERAND (J.-P.) - *Raccordement direct des étalons de longueur d'onde à l'unité de temps GPS*. Revue Française de Métrologie n° 17 (volume 2009-1).
- (19) BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES - *Le système international d'unités – 8e édition. Supplément 2014 : mise à jour*. (2006) http://www.bipm.org/fr/si/si_brochure/.
- (20) COMITÉ COMMUN POUR LES GUIDES EN MÉTROLOGIE (JCGM pour Joint Committee for Guides in Metrology) - *Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés - (VIM)*. 3e édition, version 2008 avec corrections mineures, (2012) http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf.
- (21) DAVIS (R.S.) - *The SI unit of mass*. Metrologia, 40(6) : 299-305 (2003).
- (22) ORGANISATION DE MÉTROLOGIE LÉGALE - *Conventional value of the result of weighing in air*. International Document OIML D28, Édition 2004 (E). http://www.oiml.org/en/files/pdf_d/d028-e04.pdf.
- (23) ORGANISATION DE MÉTROLOGIE LÉGALE - *Poids des classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 et 3 – Partie 1 : Exigences métrologiques et techniques*. Recommandation Internationale OIML R 111-1, Édition 2004 (F). http://www.oiml.org/fr/files/pdf_r/r111-1-f04.pdf.
- (24) GLÄSER (M.), BORYS (M.), RATSCHKO (D.), SCHWARTZ (R.) - *Redefinition of the kilogram and the impact on its future dissemination* - . Metrologia, 47(4) : 419-428 (2010).
- (25) BETTIN (H.), FUJII (K.), NICLAUS (B.) - *Sphères de silicium pour la future réalisation des définitions du kilogramme et de la mole*, C. R. Physique 20 : 64-76 (2019).
- (26) MOHR (P.J.), NEWELL (D.B.), TAYLOR (B.N.) - *Data and analysis for the CODATA 2017 special fundamental constants adjustment*. Metrologia 55: 125-146 (2018).
- (27) CLADÉ (P), NEZ (F), BIRABEN (F), GUELLATI-KHELIFA (S) - *L'état de l'art de la détermination de la constante de structure fine et du rapport h/mu*. C. R. Physique 20 : 77-91 (2019).
- (28) BOUCHENDIRA (R.), CLADE (P.), GUELLATI-KHELIFA (S.), NEZ (F.), BIRABEN (F.) - *State of the art in the determination of the fine structure constant: test of Quantum Electrodynamics and determination of h/mu*. Ann. Phys. (Berlin), 525(7) : 484-492 (2013).
- (29) SCHLAMMINGER (S.), HADDAD (D.) - *La balance de Kibble et le kilogramme*. C. R. Physique 20 : 55-63 (2019).
- (30) KIBBLE (B.P.) - *A measurement of the gyromagnetic ratio of the proton by the strong field method in Atomic Masses and Fundamental Constants*. 5th edition (AMCO-5), Edited by J.H. Saunders and A.H. Wapstra. Plenum, 545-551 (1976).
- (31) CONFÉRENCE GÉNÉRALE DES POIDS ET MESURES : 24e RÉUNION - *Résolution 1 « Sur l'éventuelle révision à venir du Système international d'unités, le SI »*, 17-21 octobre 2011 <http://www.bipm.org/fr/CGPM/db/24/1/>.
- (32) PICARD (A.), BARAT (P.), BORYS (M.), FIRLUS (M.), MIZUSHIMA (S.) - *State-of-the-art mass determination of ^{28}Si spheres for the Avogadro project*. Metrologia, 48(2) : S112.S119 (2011).

- (33) ZHANG (Z.) and Al - *The joule balance in NIM of China*. Metrologia, 51(2) : S25-S31 (2014).
- (34) PV 46e CIPM p. 77 (1956).
- (35) CR 13e CGPM p. 103 (1967-1968).
- (36) BIZE (S.), LAURENT (P.), ROSENBUSCH (P.) et al - *Réalisation et diffusion de la seconde au LNE-SYRTE fondées sur l'utilisation d'horloges en fontaine atomique*. Revue Française de Métrologie N° 18 – Volume 2009-2, p. 13-38.
- (37) BAILLARD (X.), LE TARGAT (R.), FOUCHÉ (M.) et al - *Horloge à réseau optique à atomes de strontium*. Revue Française de Métrologie N°17 – Volume 2009-1, p. 11-27.
- (38) LE COQ (Y.), LE TARGAT (R.), ZHANG (W.) et al - *Peignes de fréquences femtosecondes pour la mesure des fréquences optiques*. Revue Française de Métrologie, n° 32, Volume 2012-4, p. 35-47 (2012).
- (39) Report 19th CCTF, p. 47 (2012).
- (40) GUÉNA (J.), ABGRALL (M.), CLAIRON (A.) et al - *Contributing to TAI with a secondary representation of the SI second*. Metrologia volume 51 p. 108-120 (2014).
- (41) UIT-R - *Recommandation UIT-R TF.460-6. Émissions de fréquences étalon et de signaux horaires (1970-1974-1978-1982-1986-1997-2002)* <http://www.itu.int/rec/R-REC-TF.460-6-200202-I/en>.
- (42) CR 14e CGPM, p. 77 (1971) (1972).
- (43) UIT-R – QUESTION ITU-R 236-1/7. *The future of the UTC time scale (2001-2014)* <http://www.itu.int/pub/R-QUE-SG07.236-1-2014>.
- (44) SANTARELLI (G.), LOPEZ (O.), KÉFÉLIAN (F.) et al - *Transfert de fréquence par fibre optique en métrologie*. Revue Française de Métrologie, n° 33, volume 2014-1, p. 9-18.
- (45) BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURE. *Le système international d'unités*. 9e édition (2019).
- (46) DRISCOMM (R.L.), CUTKOSKY (R.D.) - *Measurement of current with the national bureau of standards current balance*. J. Research NBS, 60(4), p. 297.305 (1958).
- (47) VIGOUREUX (P.) - *A determination of the ampere*. Metrologia, 1(1), p. 3.7 (1964).
- (48) ELMQUIST (R.E.) et al - *The ampere and electrical standards*. J. Res. Natl. Stand. Technol., 106, p. 65.103 (2001).
- (49) THOMPSON (A.M.), LAMPARD (D.G.) - *A new theorem in electrostatics with applications to calculable standards of capacitance*. Nature, 177, p. 888.890 (1956).
- (50) PIQUEMAL (F.), BOUNOUH (A.), DÉVOILLÉ (L.), FELTIN (N.), THEVENOT (O.), TRAPON (G.) - *Fundamental electrical standards and the quantum metrological triangle*. C.R. Physique, 5, p. 857.879 (2004).
- (51) CLOTHIER (W.K.) - *A calculable standard of capacitance*. Metrologia, 1(2), p. 35.56 (1964).
- (52) TRAPON (G.), THEVENOT (O.), LACUEILLE (J.C.), POIRIER (W.) - *Determination of the von Klitzing constant R_k in terms of the BNM calculable capacitor – fifteen years of investigations*. Metrologia, 40, p. 159.171 (2003).

- (53) BEGO (V.) - *Determination of the volt by means of voltage balances*. Metrologia, 25(3), p. 127.133 (1988).
- (54) HLADIK (J.) - *Unités de mesure, étalons et symboles des grandeurs physiques*. Masson (1992).
- (55) JOSEPHSON (B.D.) - *Possible new effects in superconductive tunnelling*. Phys. Lett., 1, p. 251 (1962).
- (56) SHAPIRO (S.) - *Josephson currents in superconducting tunneling : the effect of microwaves and another observations*. Phys. Rev. Lett., 11, p. 80.82 (1963).
- (57) KLITZING (K. von), DORDA (G.), PEPPER (M.) - *New method for high-accuracy determination of the fine structure constant based on quantized hall resistance*. Phys. Rev. Lett., 45(6), p. 494.497 (1980).
- (58) JECKELMANN (B.), JEANNERET (B.) - *The quantum hall effect as an electrical resistance standard*. Rep. Prog. Phys., 64, p. 1603.1655 (2001).
- (59) PIQUEMAL (F.) - *L'effet hall quantique en métrologie*. Bull. BNM, 116, p. 5.57 (1999).
- (60) LIKHAREV (K.K.), ZORIN (A.B.) - *Theory of the bloch-wave oscillations in small josephson junctions*. J. Low. Temp. Phys., 59(3/4), p. 347.382 (1985).
- (61) GALLOP (J.) - *The quantum electrical triangle*. Phil. Trans. Roy. Soc. A, 363, p. 2221.2247 (2005).
- (62) WILLIAMS (E.R.), GOSH (R.N.), MARTINIS (J.M.) - *Measuring the electron's charge and the fine structure constant by counting electrons on a capacitor*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 97(2), p. 299.304 (1992).
- (63) PIQUEMAL (F.), GENEVES (G.) - *Argument for a direct realization of the quantum metrological triangle*. Metrologia, 37, p. 207.211 (2000).
- (64) Résolution 4 de la 13e Conférence générale des poids et mesures (1967/1968).
- (65) Recommandation 2 du Comité international des poids et mesures, 94e session (CI-2005).
- (66) PELLO (R.), GOEBEL (R.), KÖHLER (R.) - *Results of an international comparison of water triple-point cells*. Metrologia, 34, p. 393-400 (1997).
- (67) BIPM - *Mise en pratique for the definition of the kelvin*
http://www.bipm.org/en/publications/mep_kelvin/.
- (68) RUSBY (R.), HUDSON (R.), DURIEUX (M.), GROHMANN (K.), JUNG (H.-J.), STEUR (P.), NICHOLAS (J.V.) - *The status of thermodynamic thermometry*. Metrologia, 33, p. 409-414 (1996).
- (69) MACHIN (G.), BLOEMBERGEN (P.), ANHALT (K.), HARTMANN (J.), SADLI (M.), SAUNDERS (P.), WOOLLIAMS (E.), YAMADA (Y.), HOWARD (Y.) - *Practical Implementation of the Mise en Pratique for the Definition of the Kelvin Above the Silver Point*. Int. J. Thermophys, 31, p. 1779-1788 (2010).
- (70) Résolutions de la 24e Conférence générale des poids et mesures (2011).
- (71) PITRE (L.), SPARASCI (F.), TRUONG (D.), GUILLOU (A.), RISEGARI (L.), HIMBERT (M.) - *Measurement of the Boltzmann Constant k_B Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator*. Int. J. Thermophys, 32(9), 1825-1886 (2011).
- (72) PV 41e CIPM, p. 121 (1946).

- (73) CR 13e CGPM, p. 104 (1967-1968).
- (74) CR 16e CGPM, p. 100 (1979).
- (75) MARTIN (J.E.), FOX (N.P.), KEY (P.J.) - *cryogenic radiometer for absolute radiometric measurements*. Metrologia, 21, p. 147-1555 (1985).
- (76) FOX (N.P.) - *Trap detectors and their properties*. Metrologia, 28, p. 197-202 (1991).
- (77) PALMER (J.M.) - *Alternative configurations for trap detectors*. Metrologia, 30, p. 327-333 (1993).
- (78) OBEIN (G.), GONZÁLEZ-GALVÁN (L.), BASTIE (J.) - *Nouvelle réalisation de la candela au LNE-INM/CNAM*. Revue Française De Métrologie, n° 12, Volume 4, p. 19-28 (2007).
- (79) ICRU - *Fundamental quantities and units for ionizing radiation* - (Revised). Journal of the ICRU, vol 11, n°1, Report 85 (2011).
- (80) ALLISY (A.) - *From the curie to the becquerel*. Metrologia, 31, p. 467-479 (1994).
- (81) Special issue on Radionuclide Metrology. Metrologia, 44 (2007).
- (82) LOIDL (M.), RODRIGUES (M.), LE-BRET (C.), MOUGEOT (X.) - *Beta spectrometry with metallic magnetic calorimeters*. Applied Radiation and Isotopes, 87, 302-305 (2014).
- (83) Special issue on Radiation Dosimetry. Metrologia, 46 (2009).
- (84) Neutron Metrology. Metrologia, 48 (2011).
- (85) BOYER (K.), HORWITZ (W.), ALBERT (R.) - *Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis*. Anal. Chem., 57 (2), p. 454-459 (1985).
- (86) MILTON (M.), MILLS (I.) - *Amount of substance and the proposed redefinition of the mole*. Metrologia, 46 (3), p. 332-338 (2009).
- (87) CHABAS-BUES (C.) - *Histoire du concept de Mole (1869-1969) : à la croisée des disciplines physique et chimie*. Mémoire de thèse de doctorat, université Paris X (1999).
- (88) 14e Réunion de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM), Résolution 3 (1971).
- (89) MILTON (M.), QUINN (T.) - *Primary methods for the measurement of amount of substance*. Metrologia, 38 (4), p. 289-296 (2001).
- (90) SEYFRIED (P.), BECKER (P.) - *The Role of NA in the SI : An Atomic Path to the Kilogram*. Metrologia, 31 (3), p. 167-172 (1994).
- (91) MCGLASHAN (M.) - *Amount of Substance and the mole*. Metrologia, 31 (6), p. 447-455 (1995).
- (92) Compte-rendu de la 4e réunion du Comité consultatif pour la quantité de matière, 88 p. (1998, 1999).
- (93) BROWN (R.), MILTON (M.) - *Developments in accurate and traceable chemical measurements*. Chem. Soc. Rev., 36 (6), p. 904-913 (2007).
- (94) Brochure SI Annexe 2 - *Réalisation de la mole* (mise à jour 10 octobre 2012). Le Système international d'unités (SI). 8e Éd., Bureau international des poids et mesures (2006).
- (95) RICHTER (W.) - *Primary methods of measurement in chemical analysis*. Accred. Qual. Assur., 2, p. 354-359 (1997).

- (96) MOHR (P.), TAYLOR (B.), NEWELL (D.) - *CODATA recommended values of the fundamental physical constants*: 2010. *Reviews Of Modern Physics*, 84 (4), pp. 1527-1605 (2012).
- (97) ISO Guide 30 - *Terms and definitions used in connection with reference materials*. ISO, Geneva (2008).
- (98) ISO Guide 34 - *General requirements for the competence of reference material producers*. ISO, Geneva (2009).
- (99) ISO Guide 35 – *Reference materials – General and statistical principles for certification*. ISO, Geneva (2006).
- (100) 24e Réunion de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM), Résolution 1 (2011).
- (101) *Traceability for biologically relevant molecules and entities*. Publishable JRP Summary Report for JRP SIB54 Bio-SITrace EMRP (2013).
- (102) WEBER (M.), HELLRIEGEL (C.), RÜCK (A.), SAUERMOSER (R.), WÜTHRICH (J.) - *Using high-performance quantitative NMR (HP-qNMR) for certifying traceable and highly accurate purity values of organic reference materials with uncertainties < 0,1 %*. *Accred. Qual. Assur.*, 18, p. 91-98 (2013).
- (103) Le Système international d'unités (SI) / *The International System of Units (SI)*. BIPM. 9e édition. ISBN 978-92-822-2272-0 (2019).
- (104) JECKELMANN (B.), PIQUEMAL (F.) - *The elementary charge for the definition and realization of the ampere*. *Ann. Phys.*, Berlin, 1800389 (2018), DOI : 10.1002/andp.201800389.
- (105) CLADÉ (P.), JULIEN (L.) - *Les mesures atomiques de haute précision – Un outil privilégié pour tester l'électrodynamique quantique*. *Reflets de la physique*, SFP France, 59, pp. 4-9 (2018).
- (106) CIPM Procès-verbal de la 20e CIPM - Session de 1946 3e séance – Résolution 2 – Définitions des unités électriques, BIPM, Livre XX, pp. 132-133 (1946).
- (107) POIRIER (W.), DJORDJEVIC (S.), SCHOPFER (F.), THÉVENOT (O.) - *The ampere and the electrical units in the quantum era*. *C. R. Physique*, Académie des sciences, 20 (2019), DOI: 10.1016/j.crhy.2019.02.003.
- (108) DJORDJEVIC (S.) et al - *Les étalons électriques quantiques*. *Reflets de la physique*, SFP France, 62, pp. 25-28 (2019), <http://www.refletsdelaphysique.fr>.
- (109) JOSEPHSON (B.D.) - *Possible new effects in superconductive tunnelling*. *Physics Letters*, 1, 7, pp. 251-253 (1962) DOI: 10.1016/0031-9163(62)91369-0.
- (110) SHAPIRO (L.S.) - *Josephson currents in superconducting tunneling: The effect of microwaves and another observations*. *Phys. Rev. Lett.*, 11, 2, pp. 80-82 (1963), DOI: 10.1103/PhysRevLett.11.80.
- (111) SOLVE (S.), CHAYRAMY (R.), DJORJEVIC (S.), SÉRON (O.) - *Comparison of the Josephson voltage standards of the LNE and the BIPM (part of the ongoing BIPM key comparison BIPM.EM-K10.b)*. *Metrologia*, 46, Techn. Suppl., 01002 (2009), DOI: 10.1088/0026-1394/46/1A/01002.
- (112) DELAHAYE (F.), JECKELMANN (B.) - *Revised technical guidelines for reliable DC measurements of the quantized Hall resistance*. *Metrologia*, 40, 5, pp. 217-223 (2003), DOI: 10.1088/0026-1394/40/5/302.

- (113) von KLITZING (K.), DORDA (G.), PEPPER (M.) - *New method for high-accuracy determination of the fine structure constant based on quantized hall resistance*. Phys. Rev. Lett., 45(6), p. 494-497 (1980), DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.494.
- (114) RIBEIRO-PALAU (R.) et al - *Quantum Hall resistance standard in graphene devices under relaxed experimental conditions*. Nat. Nanotechnol., 10, p. 965-971 (2015), DOI: 10.1038/nnano.2015.192.
- (115) HADDAD (R.) - *A resistor calculable from DC to 105 rd/s*. Thesis Master of sciences in electrical metrology, George Washington University, April 1969.
- (116) THOMPSON (A.M.), LAMPARD (D.G.) - *A new theorem in electrostatics with applications to calculable standards of capacitance*. Nature, 177, 888-890 (1956), DOI: 10.1038/177888a0.
- (117) GOURNAY (P.), THÉVENOT (O.), DUPONT (L.), DAVID (J.-M.), PIQUEMAL (F.) - *Toward a determination of the fine structure constant at LNE by means of a new Thompson-Lampard calculable capacitor*. Revue canadienne de physique, 89(1), pp. 169-176 (2011), DOI: 10.1139/P10-066.
- (118) THEVENOT (O.), THUILLIER (G.), PIQUEMAL (F.) - *Mechanical improvements and investigations on the LNE new Thompson-Lampard calculable capacitor*. CPEM, juillet 2018, Paris, France (2018).
- (119) AWAN (S.), KIBBLE (B.P.), SCHURR (J.) - *Coaxial Electrical Circuits for Interference-Free Measurements*. IET Electrical Measurement Series, vol. 13, London: Institution of Engineering and Technology (2011).
- (120) CALLEGARO (L.) - *Electrical Impedance. Principles, Measurement, and Application*. Series in Sensors, London: Taylor and Francis Ltd, CRC Press (2013).
- (121) BRUN-PICARD (J.), DJORDJEVIC (S.), LEPRAT (D.), SCHOPFER (F.), POIRIER (W.) - *Practical quantum realization of the ampere from the elementary charge*. Phys. Rev. X, 6, 041051 (2016), DOI: 10.1103/PhysRevX.6.041051.
- (122) PEKOLA (J.P.) et al - *Single-electron current sources: toward a refined definition of the ampere*. Rev. Mod. Phys., 85, 4, 1421-1472 (2013), DOI: 10.1103/RevModPhys.85.1421.
- (123) LIKHAREV (K.K.) - *Single-Electron devices and their applications*. Proc. IEEE, 87, 606-632 (1999).
- (124) WILLENBERG (G.D.) - EUROMET.EM-S24: Supplementary comparison of small current sources. Metrologia, vol. 50, Techn. Suppl., 01002 (2013), DOI: 10.1088/0026-1394/50/1A/01002.
- (125) PIQUEMAL (F.), DEVOILLE (L.), FELTIN (N.), STECK (B.) - *Single charge transport standards and Quantum Metrological triangle experiments*. Proceedings of the International School of Physics « Enrico Fermi », Course CXLVI, Recent Advances in Metrology and Fundamental Constants, Societa Italiana di Fisica-Bologna, Edited by T.W. Hansch, S. Leschiutta, A.J. Wallard and M.L. Rastello – IOS Press (2007).
- (126) LNE - *Le SI et la métrologie en France – Des unités de mesure aux références*. EDP Sciences. ISBN : 978-2-7598-237063, sept. 2019.
- (127) MOLDOVER (M.R.), TRUSLER (J.P.M.), EDWARDS (T.J.), MEHL (J.B.), DAVIS (R.S.) - *Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator*. Phys. Rev. Lett. 60 249-52 (1988).

- (128) PITRE (L.) et al - *New measurement of the Boltzmann constant k by acoustic thermometry of helium-4 gas.* Metrologia 54 856-73 (2017).
- (129) de PODESTA (M.), MARK (D.F.), DYMOCK (R.C.), UNDERWOOD (R.), BACQUART (T.), SUTTON (G.), DAVIDSON (S.), MACHIN (G.) - *Re-estimation of argon isotope ratios leading to a revised estimate of the Boltzmann constant.* Metrologia 54 683-92 (2017).
- (130) GAVIOSO (R.M.), MADONNA RIPA (D.), STEUR (P.P.M.), GAISER (C.), TRUONG (D.), GUIANVARC'H (C.), TARIZZO (P.), STUART (F.M.), DEMATTEIS (R.) - *A determination of the molar gas constant R by acoustic thermometry in helium.* Metrologia 52 S274-304 (2015).
- (131) FENG (X.J.), ZHANG (J.T.), LIN (H.), GILLIS (K.A.), MEHL (J.B.), MOLDOVER (M.R.), ZHANG (K.), DUAN (Y.N.) - *Determination of the Boltzmann constant with cylindrical acoustic gas thermometry: new and previous results combined.* Metrologia 54 748-62 (2017).
- (132) GAISER (C.), FELLMUTH (B.), HAFT (N.), KUHN (A.), THIELE-KRIVOI (B.), ZANDT (T.), FISCHER (J.), JUSKO (O.), SABUGA (W.) - *Final determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry.* Metrologia 54 280-9 (2017).
- (133) FLOWERS-JACOBS (N.E.), POLLAROLO (A.), COAKLEY (K.J.), FOX (A.E.), ROGALLA (H.), TEW (W.), BENZ (S.) - *A Boltzmann constant determination based on Johnson noise thermometry.* Metrologia 54 730-7 (2017).
- (134) QU (J.), BENZ (S.P.), COAKLEY (K.), ROGALLA (H.), TEW (W.L.), WHITE (D.R.), ZHOU (K.), ZHOU (Z.) - *An improved electronic determination of the Boltzmann constant by Johnson noise thermometry.* Metrologia 54 549-58 (2017).
- (135) LEMARCHAND (C.), TRIKI (M.), DARQUIÉ (B.), BORDÉ (C.J.), CHARDONNET (C.), DAUSSY (C.) - *Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy.* New J. Phys. 13 073028 (2011).
- (136) FASCI (E.), DE VIZIA (M.D.), MERLONE (A.), MORETTI (L.), CASTRILLO (A.), GIANFRANI (L.) - *The Boltzmann constant from the H_2 180 vibration-rotation spectrum: complementary tests and revised uncertainty budget.* Metrologia 52 S233-41 (2015).
- (137) NEWELL (D.B.) et al - *The CODATA 2017 values of h , e , k , and N_A for the revision of the SI.* Metrologia 55 L13 (2018).
- (138) MACHIN (G.), BLOEMBERGEN (P.), ANHALT (K.), HARTMANN (J.), SADLI (M.), SAUNDERS (P.), WOOLLIAMS (E.), YAMADA (Y.), YOON (H.) - *Practical implementation of the mise-en-pratique for the definition of the kelvin above the silver point.* Int. J. Thermophys. 31 1779-88 (2010).
- (139) WOOLLIAMS (E.) et al. 2016 - *Thermodynamic temperature assignment to the point of inflection of the melting curve of high temperature fixed points.* Phil. Trans R. Soc. A 374 20150044 (2016).
- (140) LOWE (D.H.) et al - *The equilibrium liquidus temperatures of rhenium-carbon, platinum-carbon and cobalt-carbon eutectic alloys.* Metrologia 54 390-8 (2017).
- (141) SADLI (M.) et al - *Dissemination of thermodynamic temperature above the freezing point of silver.* Phil. Trans. R. Soc. A 374 20150043 (2016).
- (142) ENGERT (J.), FELLMUTH (B.), JOUSTEN (K.) - *A new ^3He vapour-pressure based temperature scale from 0.65 K to 3.2 K consistent with the PLTS-2000.* Metrologia 44, 40-33 (2007) <https://dsc.doi.org/10.1088/0026-1394/44/1/006>.

(143) PAN (C.), SPARASCI (F.), PLIMMER (M.), RISEGARI (L.), DOUGAS (J.-M.), ROUILLÉ (G.), GAO (B.), PITRE (L.) - *Direct comparison of ITS-90 and PLTS-2000 from 0.65 K to 1 K at LNE-CNAM*. Metrologia 58 (2021) 025005 <https://doi.org/10.1088/1681-7575/abd845>.

ANNEXES

1 Sites Internet

Documents du BIPM :

BIPM, Valeurs recommandées de fréquences étalons. <http://www.bipm.org/fr/publications/mep.html>

BIPM, Recommendation S 2 (CCDS, 1970) Definition of TAI. <http://www.bipm.org/en/committees/cc/cctf/ccds-1970.html>

BIPM, FTP server of the Time Department. http://www.bipm.org/en/scientific/tai/ftp_server/publication.html

Ce site donne accès à la Circulaire T et à des informations complémentaires concernant UTC, ainsi qu'au résultats de UTCr, et à TT (BIPM) (<ftp://tai.bipm.org/TFG/TT%28BIPM%29/>).

BIPM, L'Arrangement de reconnaissance mutuelle (CIPM MRA). <http://www.bipm.org/fr/cipm-mra/>

BIPM, Le système international d'unités – 9^e édition. Annexe 2 – Réalisation pratique des principales unités. <https://www.bipm.org/fr/publications/si-brochure>

Autres

LNE-SYRTE, Références Nationales de Temps, <http://syрте.obsрm.fr/tfc/temps/rnt.php>. Donne des informations sur les références nationales, y compris le Bulletin H. http://syрте.obsрm.fr/tfc/temps/outgoing_data/labOTAF/bulH/liste_bulh.php

Observatoire de Paris, IERS Earth Orientation Center, <http://hpiers.obsрm.fr/eop-pc/>. Ce site donne entre autre la durée actuelle du jour solaire moyen et des informations historiques (<http://hpiers.obsрm.fr/eop-pc/index.php?index=UT1LOD>), les écarts entre TAI, UTC et UT1 et les dates des secondes intercalaires <http://hpiers.obsрm.fr/eop-pc/index.php?index=leapsecond>, http://hpiers.obsрm.fr/iers/bul/bulc/Leap_Second_History.dat

Le futur du SI, Site internet de la Métrologie Française. <http://www.metrologie-francaise.fr/fr/si/futur-si.asp>

Banque de données COMAR pour les Matériaux de Référence Certifiés. <http://www.comar.bam.de/en/>

Institut Virtuel pour les Matériaux de Référence (VIRM). <http://www.virm.net/>

Rapports des réunions du CCQM. http://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/publications_cc.html

Texte de la Mise en Pratique du kelvin de 2019. <https://www.bipm.org/utills/en/pdf/si-mep/SI-App2-kelvin.pdf>

Valeurs de T-T90 publiées par le CCT en 2010. https://www.bipm.org/utills/common/pdf/TTS-90/Estimates_Differences_T-T90_2010.pdf

2 Normes et standards

ISO Guide 30 (2015), Référence Materials: selected terms and definitions

ISO/CEI 17205 (2017), Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

3 Annuaire

3.1 Laboratoires – Bureaux d'études – Écoles – Centres de recherche (liste non exhaustive)

Métrologie française : <http://www.metrologie-francaise.fr>

Laboratoire national de métrologie et d'essais, France : <http://www.lne.fr>

LNE-SYRTE (Laboratoire national de métrologie et d'essais – Systèmes de référence temps-espace) : <http://lne-syrte.obspm.fr/>

LNE-LTFB (Laboratoire national de métrologie et d'essais – Laboratoire temps fréquence de Besançon) : <http://www.ltfb.fr>

LNE-Cnam (Laboratoire national de métrologie et d'essais – Conservatoire national des arts et métiers) : <http://recherche.cnam.fr/equipes/laboratoire-commun-de-metrologie-lcm-684789.kjsp>

Laboratoire national Henri Becquerel : <http://www.nucleide.com>

Bureau international des poids et mesures (BIPM) : <http://www.bipm.org>

Conseil national de recherches, Canada : <http://www.nrc-cnrc.gc.ca>

Institut fédéral de métrologie METAS, Suisse : <http://www.metas.ch>

Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Italie : <http://www.inrim.it>

Measurement Standards Laboratory, Nouvelle-Zélande: <http://www.msl.iir.cri.nz>

National Measurement Institute, Australie: <http://www.measurement.gov.au>

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Allemagne: <http://www.ptb.de>

National Institute of Metrology, Chine: <http://www.nim.ac.cn>

National Institute of Standards and Technology, États-Unis: <http://www.nist.gov>

National Metrology Institute of Japan, Japon: <http://www.nmij.jp>