



**HAL**  
open science

## Étalons métrologiques fondamentaux

Terry Quinn, Luc Erard, Yves Hermier, Jimmy Dubard, Bruno Chauvenet,  
Georges Favre, Richard J. Davis, Philip Tuckey, Jean-Pierre Veřan

► **To cite this version:**

Terry Quinn, Luc Erard, Yves Hermier, Jimmy Dubard, Bruno Chauvenet, et al.. Étalons métrologiques fondamentaux. 2015, pp.R50 v2. obspm-03831041

**HAL Id: obspm-03831041**

<https://hal-obspm.ccsd.cnrs.fr/obspm-03831041v1>

Submitted on 10 Mar 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 METROLOGIQUES FONDAMENTAUX

Terry QUINN, Directeur honoraire, Bureau international des poids et mesures (BIPM), Sèvres, France

Luc ERAR, Comité international des poids et mesures, Ancien directeur de la recherche scientifique et technique au LNE, Paris, France

Yves HERMIER, Responsable du pôle « Métrologie thermique », Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam, La Plaine Saint-Denis, France

Jimmy DUBARD, Responsable du département Photonique, pôle « Photonique-Energétique », Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), Trappes, France

Bruno CHAUVENET, Responsable programme métrologie, CEA, LIST, Laboratoire national Henri Becquerel, Gif-sur-Yvette, France

Georges FAVRE, Chargé de programmes R&D métrologie chimique, Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), Paris, France

Richard DAVIS, Physicien, chercheur principal honoraire, Bureau international des poids et mesures (BIPM), Sèvres, France

Philip TUCKE, Astronome à l'Observatoire de Paris, conseiller scientifique auprès du directeur général du LNE, Ancien directeur du LNE-SYRTE, Paris, France

Jean-Pierre WALLERAND, Ingénieur de recherche, Laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam, La Plaine Saint-Denis, 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

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 d'unité

## KEYWORDS

Reference measurement standard, base quantity, primary measurement standard, System of units

## INTRODUCTION

En métrologie, un étalon réalise la définition d'une grandeur, avec une valeur déterminée et une incertitude de mesure associée. On s'appuie sur un étalon pour contrôler l'exactitude des résultats donnés par un appareil de mesure ou pour étalonner l'appareil. L'exactitude d'un résultat de mesure est l'étroitesse de l'accord entre la valeur donnée dans ce résultat et la valeur vraie de la grandeur mesurée.

BIPM	Bureau international des poids et mesures
CIPM	Comité international des poids et mesures
CGPM	Conférence générale des poids et mesures
LNE	Laboratoire national de métrologie et d'essais
CIPM-MRA	Arrangement de reconnaissance mutuelle
SI	Système international des unités

## 1. UNITES DE BASE SI : ORIGINES ET DEVELOPPEMENT

### 1.1 Convention du Mètre et création du BIPM

L'idée d'un accord international sur les étalons de mesure a muri au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, et nombreuses sont les raisons à cela. Les plus éminents scientifiques du XIX<sup>e</sup> siècle s'étaient déjà penchés sur le problème de comment effectuer la mesure de toutes choses. On citera, entre autres, Weber, Faraday, Maxwell, Kelvin, Rayleigh, Helmholtz, Renault. Et souvenons-nous du fameux 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. »*

Les remarques préliminaires sur le domaine de la métrologie qui précèdent cet argument sont encore d'actualité, même s'il faut préciser que le terme « métrologie » ne provient pas de Maxwell :

*« C'est un sujet auquel, en tant qu'organisation scientifique [il entend par là la British Association] nous devons nous intéresser de près. Vous connaissez vous-mêmes l'importance des travaux scientifiques qui ont été récemment consacrés, et ce, de manière fructueuse en effet, à la définition du poids et des mesures afin de répondre à des besoins commerciaux et scientifiques.*

*« Les mesures terrestres ont été utilisées afin d'établir un étalon absolu de longueur. Toutes les propriétés de métaux et d'alliages ont été étudiées afin d'éviter toute altération des étalons matériels une fois réalisés. Peser ou mesurer n'importe quel objet selon les critères d'exactitude modernes, voilà*

qui nécessite une méthode d'expérimentation et de calcul où seront sollicités pratiquement tous les domaines de la physique et des mathématiques. »

À l'époque où Maxwell prononçait ce discours, 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 les préceptes nouveaux de Maxwell.

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 création d'un Bureau international des poids et mesures (dont l'acronyme BIPM est identique en français et en anglais) aura lieu à l'occasion de la « conférence du Mètre » où est dès lors signé un traité intergouvernemental le 20 mai 1867. 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) rassemblant tous les délégués des États membres.

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 millionième 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 le poids d'un décimètre cube d'eau devait encore être vérifié à l'époque. Au moment de leur adoption formelle à 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 se met à réfléchir à l'avenir. À la réunion de 1891, B.A Gould 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* ». À 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 Michelson et Benoît, alors directeur du BIPM. Leurs propres résultats sont confirmés avec une précision améliorée, de l'ordre de quelques  $10^7$ , par Fabry et Pérot

en 1906. Néanmoins, il faudra attendre la 11<sup>e</sup> CGPM de 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'une 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 Fabbri en 1794, après la mort de Lavoisier sous la Révolution, n'avait que 28 ppm 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 !

L'un des principaux débats des années 1930 porte sur les unités électriques. Ainsi, la 8<sup>e</sup> 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 de la longueur, de la masse et du 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  $\mu_0$  (ou « perméabilité du vide ») est fixée précisément à  $4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ . Cependant, 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 et remplacée en 1967 par la définition atomique de la seconde, elle-même 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.

En 1983 vient l'étape suivante qui consiste à redéfinir le mètre à partir d'une valeur numérique fixe, basée sur la vitesse de la lumière. Ceci afin d'établir des unités fondées exclusivement sur les valeurs numériques de constantes fondamentales. Il faut préciser que l'unité de masse (le kilogramme) est 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<sup>e</sup> 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 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 différent, car en effet 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 à partir de constantes fondamentales ou d'invariants de la nature.

### 1.3 Progrès majeurs en physique en 1971

L'avancée scientifique majeure depuis 1971, inaugurant un chemin vers un système unitaire entièrement absolu, est la découverte de l'**effet Hall quantique** par Klaus von Klitzing en 1980, créant une résistance électrique proportionnelle à  $h/e^2$ , où  $h$  représente la constante de Planck et  $e$  la charge élémentaire. Utilisé avec l'**effet Josephson** découvert en 1962, il donne une tension dont le résultat correspond exactement au rapport  $h/2e$ , ce qui rend possible la définition de valeurs de tension et de résistance électrique à l'échelle des millivolts et des milliers de ohms et, de ce fait, la définition d'un courant électrique lié aux effets quantiques.

Le rapport  $2e/h$  a été appelé « constante de Josephson »  $K_J$  et le rapport  $h/e^2$  a été appelé « constante de von Klitzing »  $R_K$ . Il devint donc 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 ; elle est toujours utilisée pour équilibrer la force de gravitation d'un objet, comme la masse d'un étalon de 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, reliées aux effets Josephson et Hall quantique, et les grandeurs mesurées sont : 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 également appelé « **balance du watt** ».

Mais ce n'est pas tout. Le progrès de la science a 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 (devenu par la suite NIST, États-Unis d'Amérique) 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  $215\,253\,842 \times 10^{17}$  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 ; c'est-à-dire la **masse d'un atome de silicium**. Cette méthode est la densité des cristaux par les rayons X.

Malgré la simplicité de ces deux approches pour une nouvelle définition du kilogramme, il a fallu 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.

Il y a une conséquence bien plus immédiate à la mise en place des effets Josephson et quantiques dans les années 1980 et 1990. À partir de ces deux effets (dont la reproductibilité est proche de  $10^{10}$ ), il devient rapidement possible de conserver et d'assurer la maintenance des étalons de références pour le

volt et le ohm. Leurs valeurs absolues en volt SI et ohm SI sont néanmoins connues seulement à quelques  $10^{-7}$  et limitées avant tout par les incertitudes de détermination de la valeur de la constante de Planck. 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 par ailleurs découplée des autres unités SI au plus haut niveau de précision.

#### 1.4 Définition d'une unité selon la valeur numérique fixe d'une constante fondamentale

On peut se demander, en toute légitimité, comment la valeur d'une constante fondamentale peut être fixée arbitrairement quand, par sa nature même, sa valeur doit être définie et stable. Il faut 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 :

$$c = 299\,792\,458 \text{ mètres par seconde}$$

Mais elle peut aussi être formulée en pied par seconde :

$$c = 983\,571\,056,4 \text{ pieds par seconde}$$

ou en yards par seconde :

$$c = 327\,857\,018,8 \text{ yards par seconde}$$

À une valeur donnée pour une seconde SI, il est évident que la valeur numérique de la vitesse de la lumière dépend de la grandeur de l'unité de longueur choisie pour le calcul. De même, si nous décidons de prendre une valeur numérique de 327 857 018,8, notre choix est de donner la grandeur de cette unité de longueur de manière à la faire correspondre avec celle de l'unité de distance, le yard. On pourrait encore dire que nous avons défini l'amplitude du yard.

C'est la méthode par laquelle les unités fondamentales du nouveau SI seront désormais définies. Nous donnons les valeurs numériques d'une série de constantes fondamentales ou d'invariants de la nature, de sorte que l'on doit définir les sept unités de base du SI. 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 :  $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ . 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  $e$  comme la constante Boltzmann, la constante  $k$  et la constante Avogadro  $N_A$  respectivement. L'unité photométrique **candela** diffère en ce 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.

Environ 200 ans après sa présentation à l'Académie des Sciences en mars 1791 par MM. Borda, Lagrange, Laplace, Monge et Condorcet, l'idée d'un système d'unités basé sur des unités tirées de la nature est donc amenée à disparaître très prochainement.

## 2. 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 [1]. 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 [1] ou par l'intermédiaire d'un laser femtoseconde depuis 2000 [2].

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  $\alpha$  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.

### 2.1 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 [4] ; 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 [5] que le Prototype international devait être observé lorsqu'il repose sur deux supports symétriquement placés et à  $571 \text{ mm}$  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  $0,1$  à  $0,2 \mu\text{m}$  près.

## 2.2 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] et [7].

C'est ainsi que les spectroscopistes ont adopté en 1908 une unité de longueur appelée **angström** ( $\text{\AA}$ ) 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  $10^{-10}$  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 XI<sup>e</sup> Conférence générale des poids et mesures put donc, en 1960, remplacer la définition du mètre fondée sur le Prototype international par la suivante [8] :

*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 ( $\lambda = 605,780\,210\text{ nm}$  dans le vide) est reproductible à  $1 \times 10^{-8}$  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  $4 \times 10^{-9}$ .

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 1) avec les conditions à respecter pour les reproduire [9]. 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  $2 \times 10^{-8}$  pour le krypton 86 ;  $5 \times 10^{-8}$  pour le mercure 198 et  $7 \times 10^{-8}$  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.

<b>Krypton 86</b>	<b>Mercure 198</b>	<b>Cadmium 114</b>
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 1 - 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 1,00028, varie en fonction de la température, de la pression, de la composition de l'air (humidité, teneur en  $\text{CO}_2$ , 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[10] [11]. L'exactitude de ces formules est estimée à  $5 \cdot 10^{-8}$  [12]. Néanmoins pour atteindre ce niveau d'exactitude il convient de mesurer les paramètres atmosphériques le long du faisceau de mesure convenablement.

## 2.3 Vitesse de la lumière et définition du mètre

### 2.3.1 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  $\lambda$  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  $\mu\text{m}$  à une quinzaine de femtomètres près ; on en déduisait  $c = 299\,792\,458\text{ m/s}$ , 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  $4 \times 10^{-9}$  en valeur relative [13].

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.

### 2.3.2 Définition du mètre fondée sur la vitesse de la lumière

Après des consultations étendues, la XVII<sup>e</sup> 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 [1] :

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

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** [14], 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  $x = c.t$  avec  $c = 299\ 792\ 458$  m/s exactement ;

b) si l'on sait mesurer sa fréquence  $f$ , on peut utiliser la longueur  $\lambda$  du trajet parcouru par une onde monochromatique en une période, longueur qui n'est autre que sa longueur d'onde  $\lambda = c / f$  ;

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 [15].

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 [16] et de nouveau en 1997 [17] 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 nouvelle définition du mètre a été rendue légale en France par le décret n° 85-1500 du 30 décembre 1985.

### 2.3.3 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  $10^{-7}$ . 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  $1 \times 10^{-8}$  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  $10^{-8}$  ; 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  $\lambda$  (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  $10^{-11}$  ou  $10^{-12}$  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  $10^{-10}$  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 du 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.

### 2.3.4 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 impulsif 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 impulsif (cf. [18] pour plus de détails). En pratique, ce laser impulsif 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 impulsifs à fibre, plus commodes d'utilisation. Le laser impulsif 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 impulsif). 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).

## 2.4 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 à 0,2 µm (cf. article [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.

### 3. ÉTALONS DE MASSE

#### 3.1 Définition du kilogramme

Le kilogramme est une des sept unités de base dans le Système international d'unités (SI) [19]. Sa définition a été approuvée par la 1<sup>re</sup> Conférence générale des poids et mesures (CGPM) en 1889, et le texte final a été approuvé par la 3<sup>e</sup> CGPM en 1901 :

*« Le kilogramme est l'unité de masse ; il est égal à la masse du prototype international du kilogramme. »* (Figure 1).



Figure 1 - Prototype international du kilogramme conservé dans l'air sous trois cloches. Dans cette photo, il s'agit d'un facsimilé du Prototype international, également en platine iridié

Cette définition précède de six décennies la création formelle du SI en 1960.

Effectivement, il existe un objet, K, que l'on appelle le « Prototype international du kilogramme ». Comme n'importe quel objet il a une masse, pour laquelle on utilise le symbole  $m(K)$ . Donc, selon la définition :

$$m(K) = 1 \text{ kg (exacte)} \quad (1)$$

Par conséquent, il faut que la masse,  $m_x$ , en kg d'un objet d'intérêt, X, soit « métrologiquement traçable » [20] à la définition du kilogramme selon l'équation :

$$m_x = \frac{m_x}{m(K)} \text{ kg} \quad (2)$$

Le rapport  $m_x/m(K)$  aura une incertitude expérimentale. Le défi est d'établir un système de traçabilité entre la masse de n'importe quel « X » et la masse de K. Ce dernier est conservé au Bureau international des poids et mesures (BIPM) à Sèvres et, par prudence, est rarement utilisé. En fait depuis 1889 le Prototype international n'a été utilisé que pendant deux grandes campagnes d'étalonnage, en 1946 et pendant la période 1988-1992. Il sera nécessaire que K serve encore une fois pour assurer la continuité entre la définition actuelle du kilogramme et une nouvelle définition (voir la section 1.2).

Le Prototype international [21] est un cylindre en platine iridié dont la hauteur et le diamètre sont approximativement égaux. Le taux de platine dans l'alliage est de 90 % par masse, ce qui fait en sorte que la masse volumique de l'alliage soit de  $21\,530 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . La hauteur du cylindre est donc d'environ 39 mm.

Une centaine de copies de K ont été fabriquées pendant plus d'un siècle et presque tous ces prototypes ont été attribués aux États ayant ratifié la Convention du Mètre pour servir de prototypes nationaux du kilogramme. Six témoins, eux-mêmes copies de K, sont soigneusement conservés avec le Prototype international. À partir d'un prototype national dont la masse est traçable à  $m(K)$ , un institut national de métrologie peut disséminer l'unité de masse aux étalons secondaires.

La « Réalisation pratique de la définition du kilogramme » en Annexe 2 de [19] a été mise à jour en 2005. Elle est très pertinente pour la suite de ce chapitre :

***« En raison de l'accumulation inévitable de polluants sur les surfaces, le prototype international subit une contamination réversible de surface d'environ  $1 \mu\text{g}$  par an en masse. C'est pourquoi le Comité international [des poids et mesures, CIPM] a déclaré que, jusqu'à plus ample information, la masse de référence du prototype international est celle qui suit immédiatement le nettoyage-lavage selon une méthode spécifique. La masse de référence ainsi définie est utilisée pour étalonner les étalons nationaux en platine iridié.***

***« La masse des étalons secondaires du kilogramme en platine iridié est comparée dans l'air à la masse du prototype international à l'aide de balances dont l'incertitude relative peut atteindre  $1 \times 10^{-9}$ . Dans le cas d'étalons du kilogramme en acier inoxydable, l'incertitude relative des comparaisons aux étalons secondaires en platine iridié, effectuées dans l'air, est limitée à environ  $1 \times 10^{-8}$ , en raison de l'incertitude relative de la correction due à la poussée de l'air. Les résultats de telles comparaisons dans le vide ne sont pas affectés par la correction due à la poussée de l'air, mais sont soumis à d'autres corrections pour tenir compte des changements de masse des étalons lors du passage du vide à la pression atmosphérique.***

***« L'étalonnage d'une série de masses est une opération simple qui permet de passer aux multiples et sous-multiples du kilogramme. »***

On remarque la nécessité des comparateurs de masse (balances) pour aider à mesurer dans l'air la différence en masse entre deux étalons à une précision de  $1 \mu\text{g}$ , c'est-à-dire une précision relative de  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $10^{-9}$ ), et par conséquent la nécessité d'une correction pour la poussée de l'air. C'est pourquoi les volumes des meilleurs étalons de masse sont pour la plupart déterminés avant leur première mise en service, souvent par pesée hydrostatique dans l'eau pure, en utilisant la masse volumique de l'eau comme référence. Par ailleurs, l'alliage platine iridié est trop cher pour un usage quotidien. En effet, les meilleurs étalons secondaires sont fabriqués en acier inoxydable amagnétique dont la masse volumique est de  $8\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  à peu près.

### Remarque :

*Les balances d'analyse et les étalons secondaires sont normalement étalonnés en « masse conventionnelle » dont l'unité est également le kilogramme [22] [23]. Par exemple, quand un objet dont la masse est égale à  $X \text{ kg}$  (exacte) est posé sur le plateau d'une balance d'analyse, l'indication d'une balance idéale est également  $X \text{ kg}$  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).*

À partir des équations (1) et (2) on peut déduire les principaux inconvénients de la définition actuelle du kilogramme :

- la masse du Prototype international du kilogramme n'est pas une constante de la nature et peut changer au cours du temps, soit par usure, soit pour d'autres raisons difficiles à étudier. En effet, on ne peut pas savoir si la grandeur  $m(\text{K})$  de 1889 est égale à  $m(\text{K})$  actuelle. Si cette grandeur change, la magnitude de l'unité de masse change inévitablement de la même façon car la valeur de  $m(\text{K})$  est toujours  $1 \text{ kg}$  par définition ;
- il n'est pas exclu que l'objet K puisse être endommagé ;
- il est bien possible que le processus de nettoyage-lavage (voir annexe 2 de [19]), cité au-dessus, ne soit pas efficace à 100 % ;
- le Prototype international, K, est un objet unique qui reste toujours au BIPM et qui est rarement utilisé ;
- il existe dans la nature des grandeurs de masse dont la valeur est constante selon notre connaissance de la physique ; par exemple, la masse d'un atome de carbone-12,  $m_a(^{12}\text{C})$ . Or, il est curieux qu'au XXI<sup>e</sup> siècle on mesure  $m_a(^{12}\text{C})$  par rapport à  $m(\text{K})$  (équation (2)) au lieu de  $m(\text{K})$  par rapport à  $m_a(^{12}\text{C})$  ou une autre constante également convenable. En effet, le kilogramme est la dernière unité de base dans le SI dont la définition ne dépend pas d'une constante de physique.

*Les définitions actuelles de certaines autres unités de base dans le SI dépendent du kilogramme. Les plus importantes pour ce chapitre sont la définition de l'ampère par rapport à une force (unité :  $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ), et la définition de la mole par rapport à 0,012 kilogramme d'atomes de l'isotope carbone-12 [19].*

Dans la partie suivante de ce chapitre, les possibilités de redéfinir le kilogramme par rapport à des constantes de la physique sont exposées.

## 3.2 Perspectives pour une redéfinition du kilogramme

En regardant les redéfinitions du mètre de 1960 ou encore de 1983, il est évident qu'une stratégie générale pour la redéfinition d'une unité de base du SI s'impose. La redéfinition du kilogramme par rapport à des constantes de la physique devra respecter les étapes et les considérations suivantes :

- détermination expérimentale de la valeur d'une constante convenable,  $Y$ , avec toutes les mesures de masses traçables à la grandeur  $m(\text{K})$  et des autres unités nécessaires traçables aux définitions des unités de longueur et de temps. (La longueur et le temps sont indépendants de la masse. En plus, la seconde et le mètre sont déjà définis par rapport aux constantes de

physiques [19].) Ainsi il faut que l'unité de  $Y$  soit dans la forme  $\text{kg}\cdot\text{m}^p\cdot\text{s}^q$ , où  $p$  et  $q$  sont des nombres entiers. Pour  $Y = m_a(^{12}\text{C})$ ,  $p = q = 0$ . Pour la constante de Planck,  $h$ ,  $p = 2$  et  $q = -1$  ;

- l'établissement d'un lien expérimental entre  $m(\text{K})$  et  $Y$  est difficile et il y a forcément une incertitude type relative,  $u_r$ , non négligeable pour chaque expérience de ce genre ;
- quand  $u_r$  atteindra une incertitude cible de 2 parties en  $10^8$ , par exemple [24], il sera faisable de redéfinir le kilogramme. Quand la redéfinition est sanctionnée par la Conférence générale des poids et mesures (CGPM), au lieu de la grandeur  $m(\text{K})$  ayant une valeur de 1 kg (exacte) et la grandeur  $Y$  ayant l'incertitude  $u_r$ , la valeur numérique de  $Y$  sera fixe à son ancienne valeur expérimentale. Par conséquent,  $m(\text{K})$  aura la valeur 1 kg avec une incertitude type relative de  $u_r$  ;

***Cette procédure assure la continuité de la magnitude de l'unité de masse entre la définition actuelle du kilogramme, qui dépend d'un artefact, et la nouvelle définition qui dépend d'une constante de la physique.***

- dans les années qui suivront la nouvelle définition,  $m(\text{K})$  aura besoin d'étalonnage par rapport à la valeur fixe de  $Y$  ;
- grâce au fait que  $Y$  est une constante de la physique, les moyens de faire le lien entre la valeur fixe de  $Y$  et n'importe quel objet peuvent être réalisés par n'importe quel laboratoire du monde qui a les moyens nécessaires. On s'attend à ce que l'incertitude  $u_r$  diminue avec l'amélioration de la technique expérimentale.

### 3.2.1 Méthodes de redéfinitions proposées

Comme le kilogramme est présent dans les définitions de l'ampère et la mole, il n'est pas surprenant que les domaines de la métrologie en électricité et la métrologie en chimie puissent contribuer d'une façon capitale à la redéfinition du kilogramme. On verra que ces contributions sont complémentaires. On commence avec la contribution, côté chimie et on terminera par la contribution de la métrologie électrique.

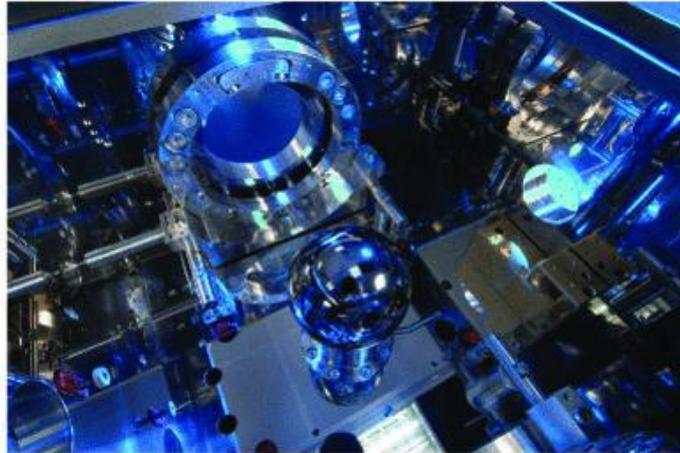
#### 3.2.1.1 Méthode « Avogadro »

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 silicium 28 dans un cristal dont la masse  $m_s$  est de 1 kg à peu près, valeur plus exacte traçable à la masse du Prototype international du kilogramme :

$$m_s = N m_a(^{28}\text{Si}) \quad (3)$$

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  $^{28}\text{Si}$  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,  $2 \times 10^{25}$  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 2).



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

Figure 2 - Mesure interférométrique du diamètre d'une sphère de 1 kg en silicium-28 (Photo : PTB/Stork)

Donc le volume du cristal est connu :

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \quad (4)$$

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 l'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 :

$$N = 8 \frac{V}{a_0^3} \quad (5)$$

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 :

$$m_s = 8 \frac{V}{a_0^3} m_a(^{28}\text{Si}) \quad (6)$$

Selon la méthode Avogadro, on mesure  $m_s$ ,  $D$  et  $a_0$ , et ainsi on détermine la masse atomique de silicium 28 en kilogramme. En 2011, l'équipe « Avogadro », qui est une collaboration internationale, a publié un résultat dont l'incertitude type relative est de 30 parties en  $10^9$  (30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) [25].

Il est important de comprendre pourquoi cette méthode porte le nom Avogadro, et pourquoi le résultat de cette méthode contribue également à notre connaissance de la constante de Planck.

On commence avec une équation de la physique atomique :

$$m_a(^{28}\text{Si}) = A_r(^{28}\text{Si})m_u \quad (7)$$

où  $A_r(^{28}\text{Si})$ , la masse relative atomique de silicium-28, a une incertitude type relative de moins de 5 parties en  $10^{11}$  [26]. Ce composant est négligeable pour la suite. Comme les masses relatives atomiques sont les rapports des masses, leurs valeurs n'ont pas d'unité SI.

**La grandeur  $m_u$  est la « constante de masse atomique », définie par la masse d'un atome de l'isotope carbone-12 :  $m_u = m_a(^{12}\text{C})/12$ . Son unité dans le SI est le kilogramme et sa valeur est déterminée par expérience.**

*L'unité unifiée de masse atomique (symbole :  $u$ ) est utilisée dans le domaine de physique atomique. Elle n'est pas une unité du SI, car  $u$  n'est que  $m_u$ . Dans le domaine de la chimie, on utilise l'unité « dalton » (symbole :  $Da$ ) :  $Da = u = m_u$ .*

En utilisant les équations (6) et (7) on arrive à une équation qui fait la liaison entre  $m_s$ , avec valeur traçable à la masse du Prototype international du kilogramme, et la constante de masse atomique :

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

Or, la constante de masse atomique est elle-même liée d'une façon facile à la constante d'Avogadro et à la constante de masse molaire,  $M_u$  [26] :

$$M_u = N_A m_u \quad (9)$$

*La constante d'Avogadro a une utilité plus générale. Elle est le rapport entre la masse molaire de n'importe quelle entité élémentaire,  $x$ , et la masse de cette entité :*

$$M_x = N_A m_x$$

*La définition actuelle de la mole accorde une valeur fixe à la constante de masse molaire :*

$$M_u = 0,001 \text{ kg/mol (exacte)} \quad [19]$$

En utilisant (8) et (9),

$$N_A = 8 \frac{V}{a_0^3} A_r(^{28}\text{Si}) \frac{M_u}{m_s} \quad (10)$$

on a la preuve que la méthode « Avogadro » peut être utilisée pour déterminer la valeur de la constante d'Avogadro.

Peut-être plus étonnant, l'équation (6) n'est pas loin d'une détermination de la constante de Planck,  $h$ . En multipliant les deux côtés de (10) par la grandeur  $h$  en changeant le groupement de certaines des grandeurs, on arrive soit à :

$$h = m_s \frac{a_0^3}{8V} \frac{1}{A_r(^{28}\text{Si})} \left( \frac{N_A h}{M_u} \right) = m_s \frac{a_0^3}{8V} \frac{1}{A_r(^{28}\text{Si})} \left( \frac{h}{m_u} \right) \quad (11)$$

soit à :

$$m_s = h \frac{8V}{a_0^3} A_r(^{28}\text{Si}) \left( \frac{M_u}{N_A h} \right) = h \frac{8V}{a_0^3} A_r(^{28}\text{Si}) \left( \frac{m_u}{h} \right) \quad (12)$$

La valeur de  $(N_A h/M_u) = (h/m_u)$ , ayant l'unité  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ne dépend pas de la définition du kilogramme. La grandeur  $h/m_u$  est une constante de physique dont la valeur est déterminée par expérience. En 2010 son incertitude type relative était déjà inférieure à  $10^{-9}$  [26] qui est négligeable par rapport aux incertitudes les plus importantes de la méthode XRCD. (Une technique développée au laboratoire Kastler Brossel à Paris a contribué à notre connaissance de la valeur de  $h/m_u$  [27]).

Enfin, on a montré que l'on peut analyser les résultats de la méthode silicium XRCD comme une mesure des constantes  $m_a(^{28}\text{Si})$ ,  $m_a(^{12}\text{C})$ ,  $m_u$ ,  $N_A$  ou  $h$ , toutes à la même incertitude, par rapport à la masse du Prototype international du kilogramme.

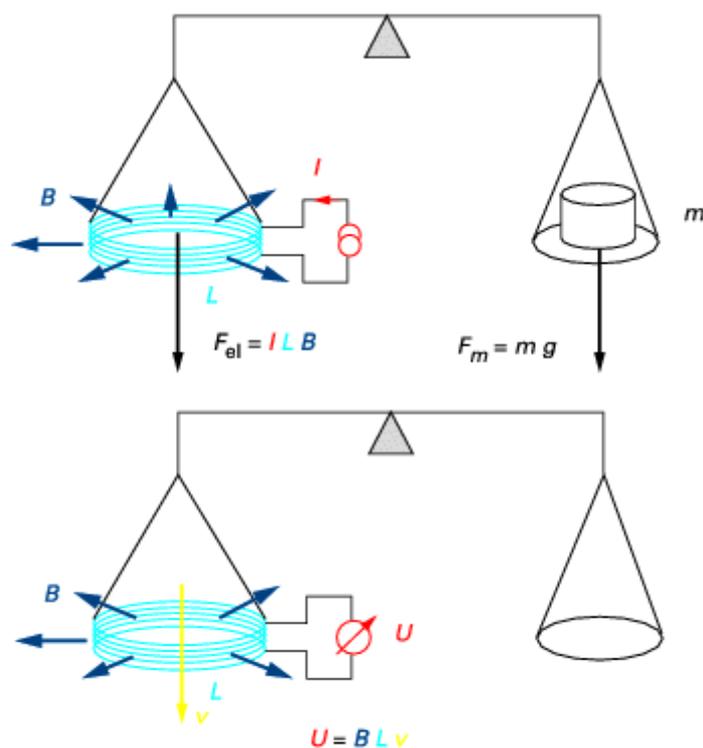
### 3.2.1.2 Méthode de la « balance du watt »

Complètement indépendante de la méthode XRCD, la méthode « balance du watt » mesure les grandeurs électriques de tension et résistance avec l'aide des étalons quantiques pour déterminer la valeur de  $h$  [28].

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 est  $m_x$  est à déterminer, ajoute une force  $m_x g$  quand  $x$  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 3 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),  $I_x LB$  :

$$m_x g = I_x LB \quad (13)$$



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

Figure 3 - Schéma de la balance du watt montrant les deux étapes de son opération (Reproduite avec l'accord du BIPM qui conserve l'intégralité des droits d'auteur, protégés internationalement)

On fait un étalonnage de l'indication de la balance en utilisant un étalon,  $ét$ , dont la masse  $m_{ét}$  est déjà connue :

$$\frac{LB}{g} = \frac{m_{ét}}{I_{ét}} \quad (14)$$

et :

$$m_x = \left( \frac{m_{ét}}{I_{ét}} \right) I_x \quad (15)$$

Une balance d'analyse n'est pas une balance du watt parce que la valeur de  $m_{ét}$  est traçable à la masse du Prototype international du kilogramme, au lieu d'une constante de la physique.

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 [29]. Au lieu d'un étalonnage de la balance par rapport à un étalon de masse, on fait une deuxième mesure, montrée dans la partie basse de la figure 3. 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 :

$$U = v L B \quad (16)$$

On peut maintenant éliminer  $LB$  des équations (13) et (16) :

$$m_x g v = I_x U \quad (17)$$

ou

$$m_x = \frac{U U_x}{R v g} \quad (18)$$

où 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 (17) on peut comprendre pourquoi cette méthode est 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 dans deux étapes différentes, comme  $m_x g$  et  $v$ .

On est enfin prêt à introduire les étalons quantiques électriques [30]. L'étalon de tension basé sur l'effet Josephson permet de mesurer les deux tensions en (19) et (20) par rapport aux fréquences très exactes d'une source de micro-ondes et des constantes de la physique :

$$U_x = u_x \frac{h f_x}{2e} = u_x \frac{f_x}{K_J} \quad (19)$$

$$U = u \frac{h f}{2e} = u \frac{f}{K_J} \quad (20)$$

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 et  $u$  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 [30] permet de mesurer  $R$  par rapport aux constantes de physiques :

$$R = r \frac{h}{e^2} = r R_K \quad (21)$$

où le paramètre  $r$  est un paramètre expérimental, sans unité. La grandeur  $R_K (= h/e^2)$  est nommée « constante de von Klitzing » pour reconnaître la contribution capitale de K. von Klitzing.

En utilisant les effets quantiques pour mesurer les grandeurs électriques dans (18) :

$$h = \frac{m_x g v}{f_x f} \left( \frac{4r}{u_x u} \right) \quad (22)$$

et

$$m_x = h \frac{f_x f}{g v} \left( \frac{u_x u}{4r} \right) \quad (23)$$

On peut remarquer l'absence de la charge élémentaire  $e$ .

Ainsi la balance du watt fait la liaison entre  $m_x$ , qui a une masse de 1 kg à peu près, et la grandeur  $h$ . On a vu dans la section 3.2.1.1 que l'on peut transformer une détermination de  $h$  en détermination de

$N_A$ ,  $m_u$  et  $m_a(^{12}\text{C})$ . Pour cette raison, les incertitudes types relatives recommandées dans [26] sont identiques pour ces quatre grandeurs.

### 3.2.2 Comparaison entre les résultats des méthodes XRCD et balance du watt

Tous les quatre ans, le CODATA Task Group on Fundamental Constants publie une liste des valeurs recommandées, avec leurs incertitudes et corrélations, pour un grand nombre de constantes fondamentales de la physique. Toutes les constantes importantes pour ce chapitre sont incluses dans l'analyse, qui prend en compte toutes les données disponibles. Dans un article publié par Mohr *et al.* [26] les résultats des méthodes XRCD et balance du watt sont présentés sur un même graphique qui résume toutes les données importantes pour la détermination de  $h$ . On a déjà vu comment la valeur de  $N_A$  trouvée par méthode XRCD est également une mesure de  $h$  avec pratiquement la même incertitude.

La possibilité d'avoir la même constante déterminée par deux méthodes différentes augmente la robustesse de la moyenne pondérée. Par exemple, on peut se demander si la théorie des effets quantiques est justifiée. La méthode XRCD est indépendante de cette théorie et donc un bon accord entre les deux méthodes est rassurant.

### 3.3 Nouvelle définition du kilogramme

En 2011, la CGPM a exprimé sa préférence pour une nouvelle définition du kilogramme basée sur une valeur numérique fixe de la constante de Planck  $h$  et les définitions actuelles de la seconde et du mètre qui sont tous les deux déjà définis par rapport aux constantes de la physique [31]. Le choix de  $h$  a été motivé par l'importance de la constante de Planck à la physique quantique en général et à la métrologie d'électricité en particulier [30].

Continuant sur cette piste, la redéfinition du kilogramme se déroule en deux étapes. D'abord, la valeur de  $h$  est déterminée dans le SI actuel à partir des mesures basées sur (11) et (22), où les valeurs de  $m_s$  et de  $m_x$  sont traçables à  $m(\text{K})$ . Si les résultats des deux méthodes très différentes, la XRCD et la balance du watt, sont en accord selon leurs incertitudes, et si l'incertitude globale de  $h$  est suffisamment petite, la valeur globale de  $h$  sera fixe. À ce moment, le kilogramme aura été redéfini.

#### Remarque :

*Les deux méthodes XRCD et balance du watt se déroulent sous vide, tandis que  $K$  est toujours conservé et utilisé dans l'air ambiant (voir la section 3.1, Réalisation pratique du kilogramme). 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. Un moyen de surmonter ce problème a été développé par l'équipe « Avogadro » [32].*

La nouvelle définition du kilogramme sera réalisée selon une mise en pratique qui permettra d'utiliser les deux méthodes : XRCD et balance du watt et qui n'exclut pas la possibilité que d'autres méthodes complémentaires soient perfectionnées dans l'avenir. C'est-à-dire que la masse  $m_s$  en (12) devient une réalisation de la définition du kilogramme. À long terme, il faudra vérifier que la surface de la sphère est stable par des moyens de contrôle qui ne dépendent pas de l'unité de masse. L'objet X en (23) devient également une réalisation de la définition du kilogramme après son étalonnage dans la balance du watt mais la stabilité à long terme de  $m_x$  est à vérifier. Comme la dissémination de l'unité de masse à partir des balances du watt et des cristaux de silicium sera décentralisée (un but important de la redéfinition !), un système efficace de comparaisons sera sans doute instauré. Le Comité consultatif pour la masse et les grandeurs apparentées (CCM), sous la direction du CIPM, aura la tâche de rédiger la mise en pratique de la (nouvelle) définition du kilogramme pour approbation du CIPM.

### 3.4 Conclusion

Depuis 1889, l'unité « kilogramme » est définie par la masse d'un seul objet fabriqué en platine iridié : le Prototype international du kilogramme. Or au XXI<sup>e</sup> siècle, cette solution simple n'est plus la meilleure. En outre la technologie existe pour redéfinir le kilogramme par rapport à des constantes de physique et pour réaliser cette définition dans un nombre de laboratoires nationaux avec deux méthodes indépendantes et complémentaires.

Dans le domaine de la métrologie électrique, le choix de la constante de Planck  $h$  pour redéfinir le kilogramme (et de la charge élémentaire  $e$  également prévue pour une redéfinition de l'ampère) sera le bienvenu, comme expliqué en [30]. Nous avons déjà vu comment les mesures de tension et de résistance sont faites à l'aide des effets quantiques, et surtout nous avons remarqué la présence des constantes  $K_J$  et  $R_K$  dans (19) (20) et (21).

Pour la métrologie de masse, la stabilité présumée de  $m(K)$ , nécessaire et discutable à la fois, sera abandonnée. En effet tous les problèmes importants listés dans la section 3.1 seront résolus. En outre, grâce à la condition de continuité et sous réserve que la nouvelle définition du kilogramme soit réalisée avec une incertitude suffisamment petite (section 3.2), ces changements seront invisibles pour la plupart des métrologues et encore moins visibles pour le grand public. Donc la métrologie des masses restera inchangée pour la plupart, mais sa fondation sera plus solide.

Les avancements technologiques ne cesseront pas. On peut s'attendre à ce que les réalisations de la nouvelle définition deviennent plus exactes, plus répandues parmi les laboratoires nationaux de métrologie et éventuellement moins onéreuses.

## 4. TEMPS ET FREQUENCE

### 4.1 Références astronomiques et atomiques

La métrologie du temps et des fréquences mélange 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 évènements dans le temps.

Le temps a longtemps été mesuré par des méthodes 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 1/86400 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<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles, il a été démontré que la durée du jour solaire moyen subit des fluctuations à l'échelle de la ms, avec une tendance à s'augmenter à long terme, correspondant à un ralentissement de la rotation de la Terre. 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 0d 12 h ET) au moment où la longitude moyenne du Soleil a pris la valeur 279°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 1/31556925,9747 de cette durée [34] (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<sup>e</sup> siècle, des horloges qui mesurent le temps en comptant les oscillations d'un oscillateur électrique à résonateur macroscopique ont été développées, dont les performances étaient compétitives avec celles des échelles de temps astronomiques voire les dépassaient 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 dépassées 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 le dossier [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.

## 4.2 Définition et réalisation de la seconde

### 4.2.1 Définition de la seconde

L'unité de base du SI pour le temps est la seconde, dont la définition actuelle a été adoptée par la CGPM en 1967 [35] :

*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.*

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  $10^{-16}$  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.

### 4.2.2 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] [36]. 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 l'article [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  $3 \times 10^{-14}$  pour 1 s de mesure,  $2$  à  $3 \times 10^{-16}$  après 1 jour,  $1 \times 10^{-16}$  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  $8 \times 10^{-15}$ . 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  $5 \times 10^{-13}$  et une stabilité inférieure à  $1 \times 10^{-14}$  après 5 jours.

### 4.2.3 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  $10^{-15}$  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.

### 4.2.4 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 devra permettre à ces **horloges optiques** d'atteindre des exactitudes meilleures par plusieurs ordres de grandeur que celle des étalons primaires actuels [37]. 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 [38]. Plusieurs de ces étalons ont déjà une incertitude de leurs effets

systématiques inférieure à  $10^{-17}$ , et  $10^{-18}$  paraît atteignable. 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** [39] (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 [40], démontrant des démarches qui devront être accomplies à l'avenir pour les horloges optiques. À la date d'écriture de cet article, sept autres transitions sont également recommandées comme représentations secondaires de la seconde, toutes des transitions optiques, s'étalant de 429 THz à 1 121 THz.

### 4.3 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 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 [41]. 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 360 horloges atomiques commerciales, notamment horloges à jet de césium et masers à hydrogène, sont opérées par environ 70 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 2013) 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 opérés 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 TAI, afin que la seconde de TAI soit très proche de celle réalisée par les étalons primaires. L'erreur de fréquence résiduelle de TAI est calculée et est typiquement (en 2013) inférieure à  $5 \times 10^{-16}$ . Sa stabilité est comparable à cela sur un mois, et autour de  $10^{-15}$  à très long terme (années).

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) en 1970 (et adoptée par le CGPM en 1971 [42]), et améliorée par la suite. Aujourd'hui TAI est considéré comme une réalisation du coordonné temps 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 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.

TAI est subdivisé en minutes, heures, jours selon la règle normale,  $1 \text{ min} = 60 \text{ s}$ ,  $1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3\,600 \text{ s}$ ,  $1 \text{ d} = 24 \text{ h} = 86\,400 \text{ s}$ . 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 de TAI d'environ 1,6 ms, en moyenne sur les derniers 40 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 35 s début 2014.

- **Temps universel coordonné (UTC)**

UTC est basé sur exactement la même suite d'intervalles d'une seconde que 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 TAI. Cette astuce permet de faire en sorte que UTC suive approximativement le retard de UT1 par rapport à TAI. Ce procédé est appelé « insertion d'une seconde intercalaire ».

L'IERS surveille l'évolution de l'écart UTC-UT1 et décide quand 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 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 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 TAI, mais cette possibilité n'a jamais été utilisée. Au début de 1972, UTC avait un retard de 10 secondes par rapport à TAI. Depuis, 25 secondes intercalaires ont été insérées et ce retard est monté à 35 secondes depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2012.

UTC est une échelle atomique dont les secondes réalisent précisément la seconde du SI, mais dont l'heure reste proche de UT1. L'utilisation de 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 de 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), pour les laboratoires qui participent au 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 [43].

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

- **UTC(k)**

UTC a certaines spécificités :

- c'est une échelle papier, 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 est basé 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 ns. 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<sub>r</sub>)**

Depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2013, le BIPM publie chaque semaine une prédiction dite « rapide » de UTC. UTC<sub>r</sub> 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. UTC<sub>r</sub> 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<sub>r</sub> n'est pas basé sur les étalons primaires mais sur l'historique de l'écart entre UTC<sub>r</sub> et UTC. UTC<sub>r</sub> 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 à TAI mais basée sur un plus petit ensemble d'horloges et avec un calcul indépendant de celui de 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 inférieure à  $1 \times 10^{-15}$ .

- **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 de TAI d'environ 19 s, et en avance de UTC d'une valeur qui varie avec les secondes intercalaires, soit 16 s depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2012. Les secondes du temps GPS sont alignées avec celles de TAI/UTC à quelques ns près.

- **Temps terrestre du BIPM (TT(BIPM))**

TT(BIPM) est une réalisation du temps terrestre (TT). Chaque année, le BIPM réanalyse l'ensemble des données ayant été utilisées pour TAI depuis 1993, pour générer une nouvelle échelle, TT(BIPM<sub>xx</sub>), 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 à 3 x 10<sup>-16</sup>.

#### **4.4 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 au 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 et GLONASS. 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 ns en comparaison de temps, limitée par les erreurs systématiques (étalonnage des délais des antennes et récepteurs), et autour de 10<sup>-15</sup> 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 ns pour la réalisation de UTC. Toutefois cette utilisation ne peut établir en soit une traçabilité à UTC au sens du 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, basée 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 du ns 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 km), cette méthode est développée intensivement depuis quelques années pour une application à longue distance, basée sur la transmission de signaux optiques ultra-stables [44]. Visant d'abord les comparaisons de fréquence, il a été démontré que cette méthode permet d'atteindre une incertitude relative plus petite que  $10^{-18}$  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 visent à mettre en place des réseaux fibrés métrologiques à l'échelle continentale dans les quelques années à venir. 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. 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 de France Inter en ondes longues (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  $3 \times 10^{-13}$ ). Le système de navigation maritime, LORAN-C, inclut également des signaux horaires ;
- 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.

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

## 5. ÉTALONS ELECTRIQUES

### 5.1 Unités électriques dans le SI

La filiation des unités électriques dans le SI repose sur l'ampère [45]. En effet, l'unité d'intensité du courant électrique est l'une des sept unités de base du SI et est définie depuis 1948 par :

*« L'ampère est l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à  $2 \cdot 10^{-7}$  newton par mètre de longueur. »*

L'ampère, tout en étant une unité de base, se définit à l'aide du mètre, du kilogramme et de la seconde. De plus, la définition de l'ampère fixe exactement à  $4 \pi 10^{-7}$  H/m la constante  $\mu_0$ , perméabilité du vide. En effet, le calcul de la force entre deux conducteurs parallèles, rectilignes, situés à une distance  $d$  l'un de l'autre en utilisant la loi d'Ampère donne :

$$\frac{F}{l} = \mu_0 \frac{I^2}{2\pi d}$$

L'expression de  $\mu_0$  en unités de base du SI s'écrit :

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \frac{\text{kg.m}}{\text{s}^2 \text{ A}^2}$$

Ce qui donne un lien entre mesure mécanique et mesure électrique, comme représenté sur la figure 4.

Les autres unités électriques sont toutes définies à partir de l'ampère avec des liens plus ou moins directs. Ainsi, à l'aide du seul ampère et des autres unités de base, il est possible de définir le volt et le coulomb, puis les autres unités que sont l'ohm, le farad et le henry. La filiation des unités électriques telles que définie par le SI est représentée sur la figure 4. Cependant, force est de constater que la définition de l'ampère présente un inconvénient majeur : il n'existe pas d'étalon de définition facilement exploitable. En effet, intrinsèquement, il n'est possible de représenter l'ampère qu'en supposant vérifier les hypothèses de longueur infinie et de section circulaire négligeable. Un dispositif expérimental a été mis en place jusque dans les années 1960 pour représenter l'ampère. Ce dispositif, appelé « balance de l'ampère » a permis d'atteindre une incertitude relative de  $5 \cdot 10^{-6}$  [46] [47] [48]. Son principe repose sur une comparaison de force entre la force électromagnétique due à un courant circulant dans des bobines et celle gravitationnelle due à une masse étalonnée.

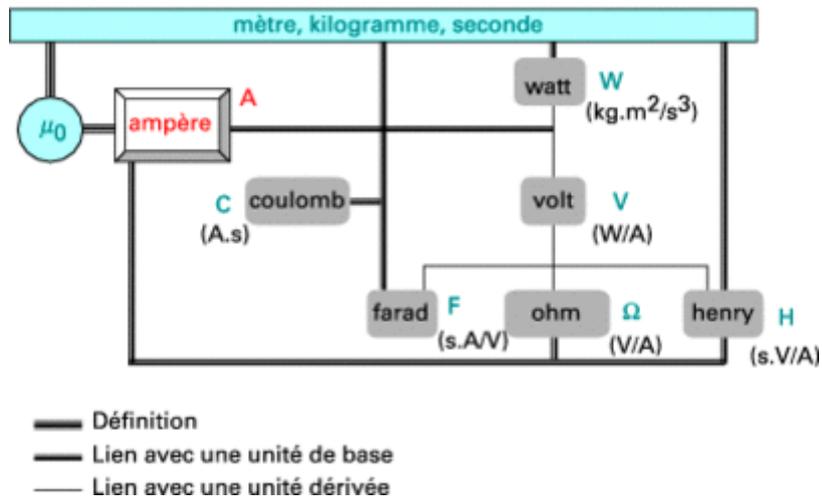


Figure 4 - Schéma de filiation des unités électriques dans le SI

À la même époque, le théorème de Thompson-Lampard [49] ouvrait de nouvelles perspectives en termes d'étalon d'unités électriques. Il était possible d'envisager un étalon calculable de capacité qui soit à la fois étalon de définition et de représentation du farad. En considérant les obstacles de la balance de l'ampère pour améliorer l'incertitude, il est apparu naturel d'avoir une représentation des unités électriques reposant sur la capacité et sur l'étalon de Thompson-Lampard.

On obtient alors le schéma de la figure 5 représentant la filiation des unités électriques non plus en termes de définition, mais en termes de représentation expérimentale.

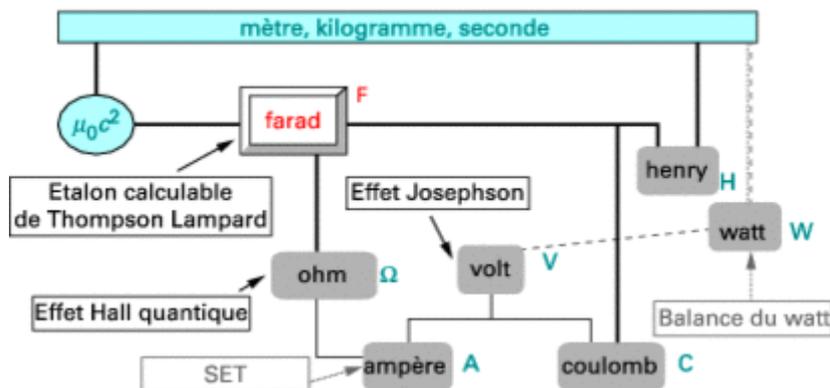


Figure 5 - Schéma de représentation des unités électriques

Enfin, il faut remarquer que la maîtrise expérimentale des phénomènes quantiques que sont l'effet Josephson et l'effet Hall quantique a profondément modifié la représentation des unités électriques [50].

## 5.2 Étalon de Thompson-Lampard

*Le farad est « la capacité d'un condensateur électrique entre les armatures duquel apparaît une différence de potentiel de 1 volt lorsqu'il est chargé d'une quantité d'électricité de 1 coulomb » [94].*

En pratique, c'est l'unité électrique qui peut être réalisée avec la plus faible incertitude grâce au théorème de Thompson-Lampard [52] qui permet d'obtenir un étalon calculable de capacité.

Ce théorème s'énonce de la façon suivante (figure 6) :

pour un système composé de quatre électrodes de longueur infinie, séparées par un isolant d'épaisseur nulle, délimitant un volume parfaitement cylindrique, placé dans le vide, les capacités linéiques  $\gamma_{1-3}$  et  $\gamma_{2-4}$  des deux paires d'électrodes vérifient la relation :

$$\exp\left(-\frac{\pi \gamma_{1-3}}{\varepsilon_0}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \gamma_{2-4}}{\varepsilon_0}\right) = 1$$

$$\exp\left(-\frac{\pi \gamma_{1-3}}{\varepsilon_0}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \gamma_{2-4}}{\varepsilon_0}\right) = 1$$

$\varepsilon_0$  étant la permittivité du vide. De plus, dans le cas d'une symétrie parfaite, les capacités linéiques s'expriment ainsi :

$$\gamma_{1-3} = \gamma_{2-4} = \gamma = \frac{\varepsilon_0 \ln(2)}{\pi}$$

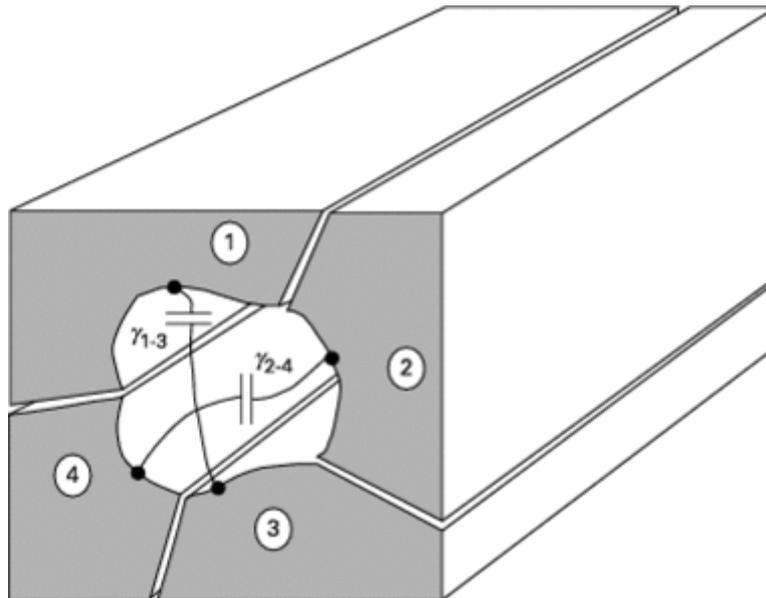


Figure 6 - Principe théorique de l'étalon calculable de Thompson-Lampard (vue en coupe)

La mise en pratique de ce théorème pour obtenir un étalon calculable de capacité est décrite dans [51]. Cela consiste en la mise en place d'un système comportant quatre longues électrodes cylindriques peu espacées qui sont placées verticalement, chacune au niveau d'un coin d'un carré. Une garde mobile est insérée dans la section efficace délimitée par les quatre électrodes. Afin de s'affranchir des effets de bords dus au caractère fini de la longueur des électrodes, les mesures sont effectuées en comparant une capacité connue à la variation de la capacité calculable  $\Delta C$  pour deux positions de la garde mobile. La longueur de déplacement de la garde mobile  $\Delta l$  est déterminée par interférométrie laser, ce qui permet d'obtenir un lien entre le farad et le mètre :

$$\frac{\Delta C}{\Delta l} = \frac{\varepsilon_0 \ln(2)}{\pi}$$

**Remarque** : cette relation donne numériquement une capacité linéique de 1,94 pF/m.

Il existe dans le monde quelques laboratoires nationaux de métrologie ayant développé des étalons calculables sur ce principe [52]. Le LNE a développé un étalon calculable sur un principe d'application un peu différent : il est composé de cinq électrodes placées verticalement. Son schéma de principe est représenté sur la figure 7. Pour un aperçu détaillé de l'étalon calculable de Thompson-Lampard développé au LNE, se reporter à l'article [52].

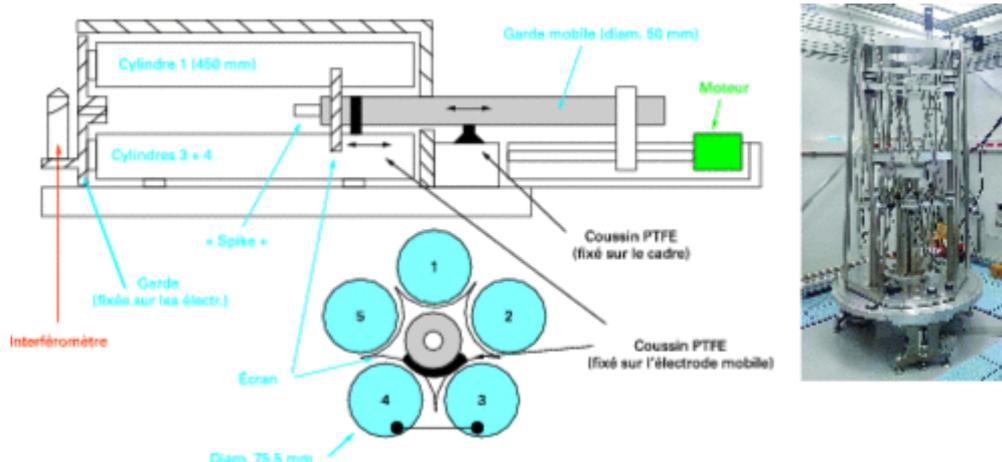


Figure 7 - Schéma de principe et photographie de l'étalon calculable développé au LNE

L'étalon de Thompson-Lampard sert donc à la fois d'étalon de réalisation et de conservation du farad. De plus, à partir de cette capacité, il est possible, à l'aide de ponts adéquats, de déterminer une impédance et en particulier de déterminer l'impédance du vide.

### 5.3 Effet Josephson et représentation du volt

**Le volt est défini comme « la différence de potentiel électrique qui existe entre deux points d'un fil conducteur transportant un courant constant de 1 ampère, lorsque la puissance dissipée entre ces points est égale à 1 watt » [45].**

Comme cela est représenté sur la figure 4, le volt est donc une unité dérivée de l'ampère et du watt, c'est-à-dire de l'ampère et des unités mécaniques. Sa mise en pratique (ou réalisation) s'est ainsi effectuée, dans un premier temps, à partir de la balance du volt dont le principe consiste à comparer une force électrostatique et une force mécanique [53]. Par exemple, le laboratoire central des industries électriques (LCIE) réalisait le volt en mesurant la force électrostatique qui s'exerce entre les armatures d'un condensateur ; sur l'électromètre développé dans ce laboratoire, la tension appliquée aux armatures était de l'ordre de 10 kV et l'incertitude relative associée était de  $3 \cdot 10^{-6}$  [54].

La conservation du volt, quant à elle, s'effectuait par l'intermédiaire de piles étalons au cadmium (piles Weston saturées) qui ont une force électromotrice à 20 °C de 1,01864 V ou de références à diode Zener de sortie égale à 1 V ou 10 V. Du fait des difficultés de transport et des dérives de ces piles étalons ou références à diodes Zener, la reproductibilité de la conservation du volt de par le monde était limitée à environ  $10^{-6}$ . La découverte et l'observation de l'effet Josephson ont permis d'améliorer considérablement cette reproductibilité.

L'effet Josephson (EJ) a été prédit en 1962 par B. Josephson [55] et observé par S. Shapiro l'année suivante [56]. Il s'agit d'un phénomène lié à la supraconductivité, soit à un phénomène quantique macroscopique qui apparaît dans certains métaux à basse température et qui se caractérise notamment par un appariement des électrons en paires appelées « paires de Cooper ». L'effet Josephson, qui apparaît dans une jonction Josephson constituée d'une barrière isolante placée entre deux électrodes supraconductrices (cf. figure 8), est lié au passage par effet tunnel des paires de Cooper à travers cette jonction.

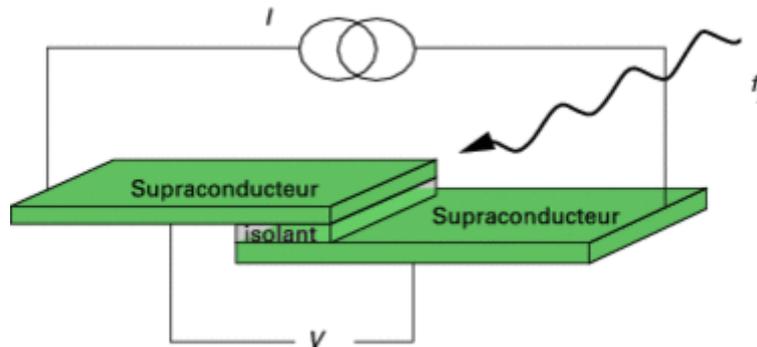


Figure 8 - Schéma de principe d'une jonction Josephson

Les prédictions de Josephson sont que d'une part, à différence de potentiel  $V$  nulle, un supercourant  $IS$  peut circuler entre les deux électrodes supraconductrices :

$$IS = IO \sin(\Delta\phi) \quad (24)$$

$IO$  étant le supercourant maximal que la jonction peut supporter en l'absence de polarisation et  $\Delta\phi$  étant la différence de phase entre les fonctions d'onde sur les deux électrodes. D'autre part, il prédit que si la jonction est polarisée par une différence de potentiel  $V$ , la différence de phase  $\Delta\phi$  entre les deux électrodes aura l'équation d'évolution :

$$\frac{d(\Delta\phi)}{dt} = \frac{2eV}{h} \quad (25)$$

Dans le cas d'une polarisation constante, cela implique que le courant traversant la jonction sera un courant alternatif d'amplitude  $IO$  et de fréquence  $\nu = 2eV/h$ .

L'équation (24) décrit l'effet Josephson continu et l'équation (25) décrit l'effet Josephson alternatif.

L'application d'une tension alternative de fréquence  $f_j$  aux bornes de la jonction par irradiation hyperfréquence (figure 8) implique alors une réponse du supercourant synchronisée avec cette fréquence : il apparaît aux bornes de la jonction, dans la caractéristique  $I(V)$ , des marches de tensions constantes à des valeurs  $V = n_j f_j (h = 2e)$ ,  $n_j$  étant un entier. Ces marches sont appelées « marches de Shapiro » et un exemple d'une de ces caractéristiques est donnée sur la figure 9.

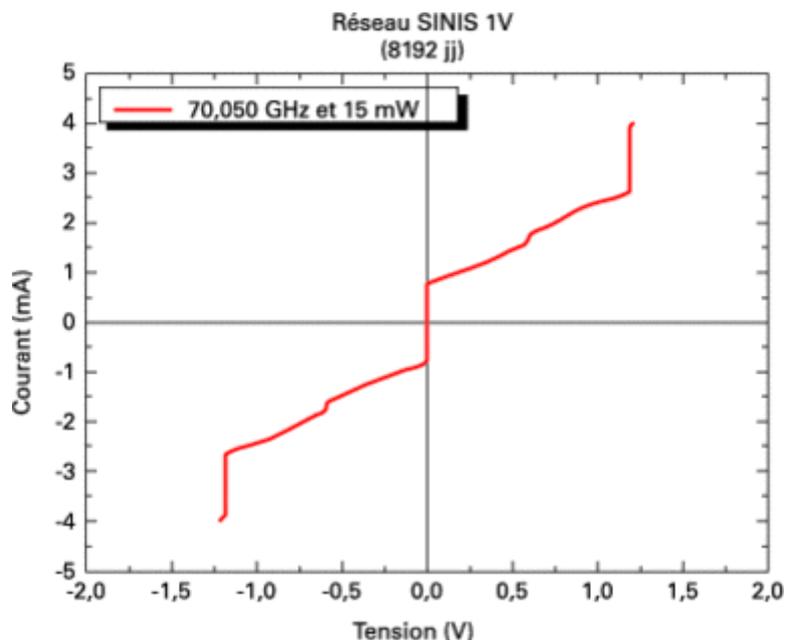


Figure 9 - Caractéristiques  $I(V)$  d'un réseau de jonctions Josephson programmables

Dans l'étude de l'effet Josephson, la constante de Josephson  $K_J$  est introduite et définie comme le rapport entre la fréquence d'irradiation et la différence de potentiel sur la marche  $n_j = 1$ . Elle est théoriquement liée aux constantes  $h$  et  $e$  par la relation :

$$K_J = \frac{2e}{h} = \left( \frac{1}{\Phi^0} \right)$$

**Remarque :** la relation  $V = n_j f_j = K_J$  donne comme application numérique pour une fréquence de 70 GHz sur la première marche une tension d'environ 150  $\mu$ V.

## 5.4 Effet Hall quantique et représentation de l'ohm

L'ohm est défini comme « la résistance électrique qui existe entre deux points d'un conducteur lorsqu'une différence de potentiel constante de 1 volt, appliquée entre ces deux points, produit, dans le conducteur, un courant de 1 ampère, ce conducteur n'étant le siège d'aucune force électromotrice » [45].

La réalisation de l'ohm peut se faire par l'intermédiaire d'un étalon du farad, comme l'étalon calculable de Thompson-Lampard, en utilisant un pont d'impédance dit « de quadrature » qui permet de comparer une résistance à une capacité si la fréquence d'alimentation du pont est bien déterminée. La conservation de l'unité s'effectue par des résistances métalliques bobinées, conservées dans des bains maintenus à température constante. De la même façon que la représentation et la conservation du volt ont connu de grands changements avec l'effet Josephson, la représentation de l'ohm a été modifiée par l'effet Hall quantique.

L'effet Hall quantique (EHQ) a été découvert en 1980 par K. von Klitzing [57]. Il est observé à basse température, sous champ magnétique intense dans des gaz d'électrons bidimensionnels (gaz 2D).

La figure 10(a) schématise une barre de Hall. Elle est polarisée par un courant  $I$  et placée sous un champ magnétique intense perpendiculaire  $\vec{B}$ . On mesure sur ses bornes les tensions  $V_H$  et  $V_{xx}$ , respectivement tension transverse et tension longitudinale qui sont définies par :

$$V_{xx} = R_{xx} I \text{ et } V_H = R_H I$$

L'évolution de ces deux résistances en fonction du champ magnétique appliqué est représentée sur la figure 10(b). La résistance longitudinale présente des oscillations périodiques en  $1/B$ , appelées « oscillations de Shubnikov-de Haas » alors que la résistance transverse prend des valeurs quantifiées  $R_H = R_K/i$ ,  $i$  étant un entier et  $R_K$  étant la constante de von Klitzing.

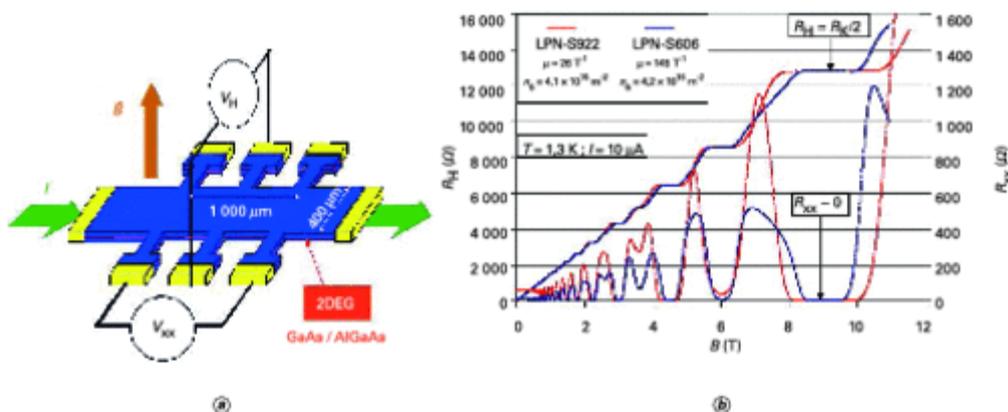


Figure 10 - (a) Représentation d'une barre de Hall, (b) évolution en fonction du champ magnétique des résistances transverse  $R_H$  et longitudinale  $R_{xx}$ .

Cette constante, de façon analogue à la constante  $K_J$  pour l'effet Josephson, se définit comme le rapport entre la différence de potentiel transverse et le courant pour le plateau  $i = 1$ .

Théoriquement, cette constante est reliée aux constantes  $h$  et  $e$  par la relation :

$$R_K = \frac{h}{e^2}$$

**Remarque** : numériquement, cette résistance a une valeur d'environ 25,8 k $\Omega$ .

Dans un gaz 2D, les électrons sont confinés dans un puits de potentiel dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur d'onde de Fermi, ce qui implique que leur mouvement se limite à un mouvement dans le plan de l'interface. Il est ensuite possible de montrer que la densité d'états est quantifiée aux niveaux d'énergie de Landau  $E_n = E_0 + (n + 1/2)\hbar\omega_c$ , où  $\omega_c = eB_z/m^*$  est la pulsation cyclotron et  $m^*$  est la masse effective de l'électron pour un système non désordonné. De plus, dans le cas réel, les impuretés du gaz 2D ou placées à proximité créent des fluctuations de potentiel, ce qui implique une levée de dégénérescence des niveaux de Landau, lesquels prennent un profil gaussien de largeur  $\Gamma$ .

Il existe alors deux sortes d'états électroniques, à savoir des états localisés qui ne participent pas au transport du courant et des états étendus, comme cela est schématisé sur la figure 11. La quantification de la résistance transverse associée à l'annulation de la résistance longitudinale provient ainsi de l'existence de ces deux sortes d'états électroniques avec une quantification des niveaux d'énergie de Landau de la densité d'état. Notons tout de même l'existence de conditions d'observation de l'EHQ : il faut que  $\hbar\omega_c \gg kBT$ , c'est-à-dire que la différence d'énergie entre deux niveaux de Landau quantifiés soit supérieure à l'énergie d'activation thermique des électrons. Il existe de plus une contrainte sur le courant de polarisation  $I$ . En effet, il existe un courant de rupture au-delà duquel l'effet disparaît. Au voisinage de ce courant de rupture, les plateaux sont dégradés et inutilisables d'un point de vue métrologique. Dans le cadre métrologique, les intensités des courants de polarisation utilisés sont de l'ordre de 50  $\mu\text{A}$ . Il n'existe pas de limite inférieure, le problème avec des courants de polarisation d'intensité très faibles est lié à la mesure qui devient beaucoup plus imprécise.

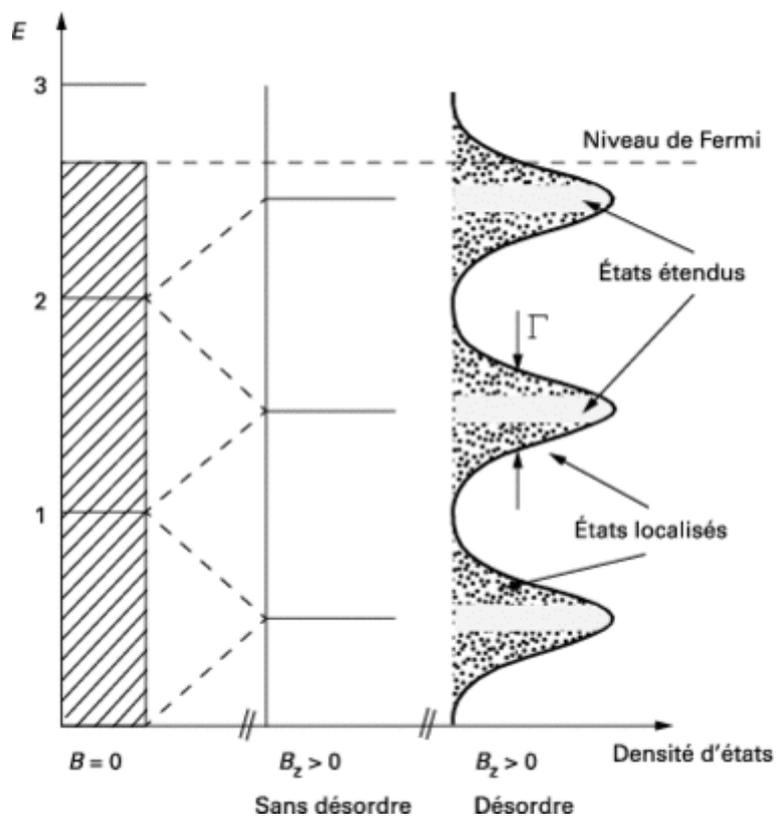


Figure 11 - Quantification des niveaux de Landau à champ magnétique nul, avec un champ magnétique et sans désordre et avec désordre

L'objet de cette partie était juste de donner un bref aperçu de l'origine de l'EHQ et ne prétend absolument pas donner plus que les grandes lignes permettant d'appréhender les mécanismes en jeu dans ce phénomène. La découverte de cet effet a abouti à l'attribution du prix Nobel de physique à K. von Klitzing en 1985. Une revue assez complète sur l'EHQ avec une approche métrologique est disponible dans [58] ou dans [59].

## 5.5 Triangle métrologique

Les unités électriques telles que définies actuellement, comme présenté ci-dessus, sont dans une situation un peu « inconfortable » : l'ampère, unité de base, est défini grâce aux unités mécaniques et à une constante fondamentale  $\mu_0$ . En parallèle, le volt et l'ohm sont représentés à partir de phénomènes quantiques maîtrisés avec un haut degré de reproductibilité et d'exactitude, mais induisant des unités  $V_{90}$  et  $\Omega_{90}$  hors du SI.

De plus, l'étalon calculable de Thompson-Lampard permet de définir et de représenter le farad ainsi que de mesurer  $R_K$ . Comme cela est possible dans le cadre d'une modification du SI, une des voies envisagée est d'avoir une équivalence mécanique électrique qui permette de définir le kilogramme. Pour ce faire, l'expérience de la balance du watt (§ 3.2.1.2) permet de relier la masse au produit des constantes phénoménologiques  $R_K$   $K_J$ .

Ces constantes phénoménologiques sont par ailleurs reliées théoriquement aux constantes fondamentales  $h$  et  $e$  :

$$R_K = \frac{h}{e^2} \text{ et } K_J = \frac{2e}{h}$$

La vérification de ces relations théoriques peut se faire en mesurant d'éventuelles corrections à ces relations. L'expérience du triangle métrologique, proposée par Likharev et Zorin [60], consiste à vérifier la cohérence de ces constantes en ajoutant un troisième phénomène quantique qui relie le courant à la fréquence. Dans le cas de l'article, il s'agit d'utiliser les oscillations de Bloch dans des jonctions Josephson où le courant généré est de la forme :  $I = 2Q_X f$ ,  $Q_X$  étant théoriquement la charge élémentaire d'un électron. Par la suite, dans ce paragraphe, on utilisera l'effet tunnel à un électron (SET pour *Single Electron Tunneling*) pour avoir un courant quantifié relié à une fréquence.

La relation sera alors :  $I = Q_X f$ .

L'objectif du triangle métrologique est de pouvoir relier entre eux les trois effets EHQ, EJ et SET (comme cela est représenté sur la figure 12), avec une incertitude suffisamment faible pour pouvoir vérifier la cohérence des effets entre eux. Cette notion de cohérence peut être interprétée comme l'absence d'écart dans les relations théoriques liant les constantes des trois effets à  $e$  et  $h$ . Ces écarts (ou cette incohérence entre les effets), dont il n'existe aujourd'hui aucune prévision théorique ni observation expérimentale, au niveau d'incertitude des expériences effectuées, pourraient par exemple être liés à une différence entre la valeur des constantes  $e$  et  $h$  dans l'espace libre et leurs valeurs dans la matière condensée où les particules sont en interaction [60]. Ainsi, la fermeture du triangle revient à la quantification d'écarts dans les effets. Pour cela on introduit un facteur de correction dans les relations théoriques :

$$R_K = \frac{h}{e^2} (1 + \varepsilon_K)$$

$$K_J = \frac{2e}{h} (1 + \varepsilon_J) \quad (26)$$

$$\text{et } Q_X = e(1 + \varepsilon_e)$$

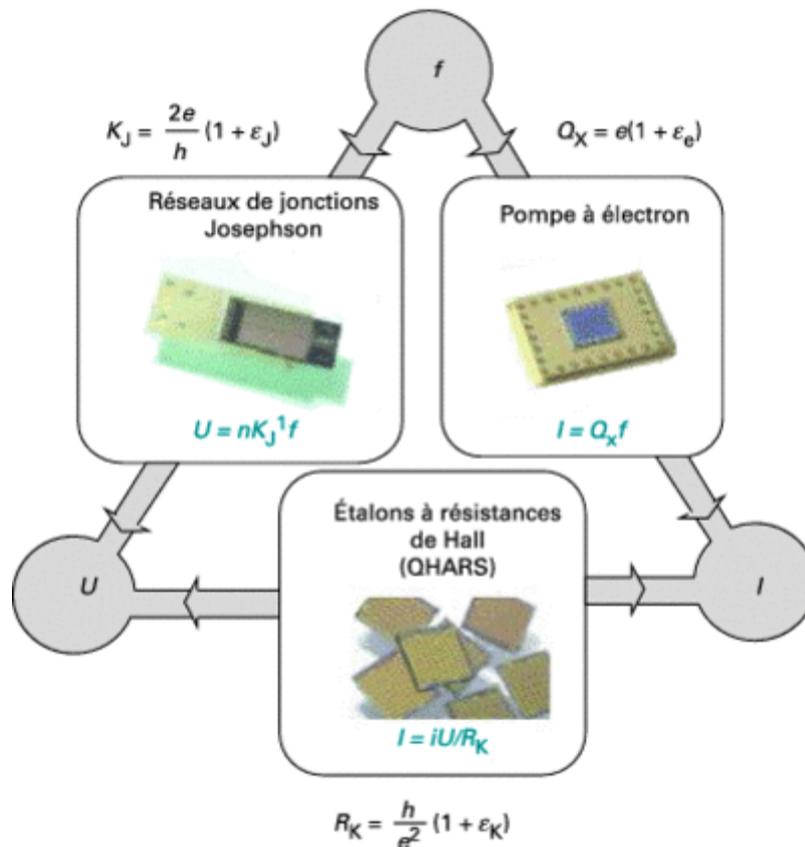


Figure 12 - Une expérience possible du triangle métrologique

$\varepsilon_K$ ,  $\varepsilon_J$  et  $\varepsilon_e$  permettent de quantifier cette éventuelle correction entre les constantes phénoménologiques et les constantes fondamentales  $h$  et  $e$ .

Sachant que théoriquement les constantes impliquées dans ces trois phénomènes vérifient :

$$R_K K_J Q_X = 2$$

relation qui peut s'écrire sous la forme suivante, en se limitant à un développement au premier ordre :

$$R_K K_J Q_X = 2(1 + \varepsilon_K + \varepsilon_J + \varepsilon_e)$$

Ainsi, fermer le triangle métrologique revient à quantifier la somme  $\varepsilon_\Sigma = \varepsilon_K + \varepsilon_J + \varepsilon_e$ . L'ajustement CODATA 2002 donne les valeurs de ces corrections pour  $R_K$  et  $K_J$  :

$$\varepsilon_K = (2,1 \pm 1,8)10^{-8}$$

$$\varepsilon_J = (-4,9 \pm 8,2)10^{-8}$$

Il est ainsi possible d'interpréter l'expérience du triangle métrologique soit comme une estimation de  $\varepsilon_e$ , soit comme une expérience de détermination de la charge  $Q_X$  intervenant dans l'effet SET.

Il existe deux voies envisagées avec les dispositifs monoélectroniques pour fermer le triangle métrologique. Comme cela sera montré par la suite, l'inconvénient majeur pour une utilisation métrologique des dispositifs monoélectroniques est la faiblesse de l'intensité du courant qu'ils peuvent générer (quelques picoampères). Ces dispositifs reposant sur un passage contrôlé des électrons, il est possible de les utiliser, non pour avoir un courant quantifié mais pour permettre le passage d'un nombre précis d'électrons. Cela conduit aux deux approches présentées : soit on applique directement la loi d'Ohm  $U = RI$ , soit on applique la relation de tension aux bornes d'une capacité  $Q = CV$ .

### 5.5.1 Voie indirecte : $Q = CV$

Dans cette approche, il s'agit de charger une capacité avec un dispositif permettant de contrôler le nombre d'électrons accumulés sur l'armature d'une capacité située à proximité de la pompe et appelée « capacité cryogénique », puis de comparer la tension à ses bornes à celle issue d'un réseau Josephson, la capacité cryogénique étant au préalable étalonnée. Cette voie est détaillée dans [61] et le principe représenté sur la figure 13.

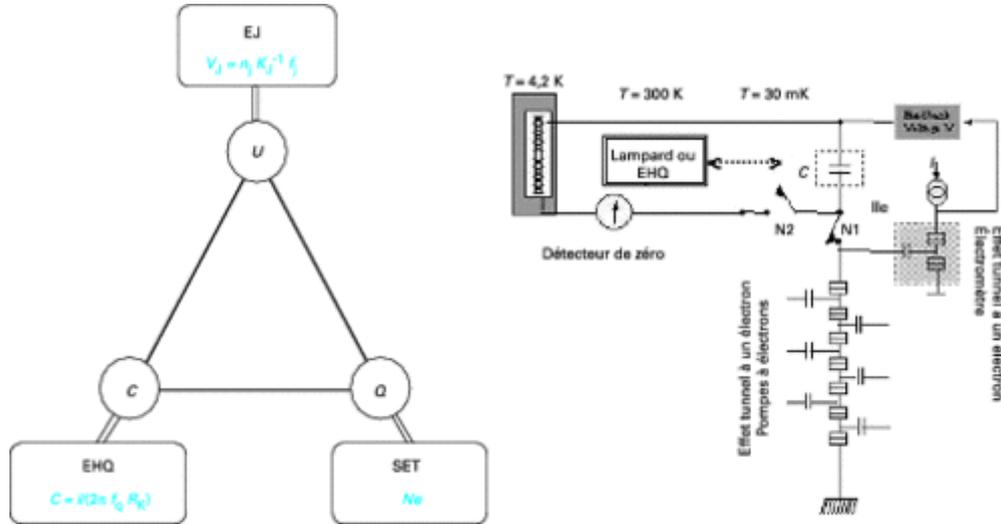


Figure 13 - Schéma de réalisation expérimentale du triangle métrologique par la voie indirecte (montage du NIST)

La tension  $\Delta V$  aux bornes de la capacité  $C$  dépend du nombre  $N$  d'électrons qui ont été accumulés sur la capacité selon la relation :

$$\Delta V = \frac{N Q_X}{C}$$

Par ailleurs, on compare cette tension à une tension délivrée par un réseau Josephson  $V_J$  :

$$V_J = \frac{n_j f_j}{K_J}$$

La capacité, quant à elle, peut être étalonnée soit directement par l'étalon calculable de Thompson-Lampard, soit par l'intermédiaire de l'EHQ et d'un pont de quadrature :

$$C = \frac{i}{2\pi f_q R_K}$$

$f_q$  étant la fréquence de travail du pont de quadrature.

L'équilibre entre la tension du réseau Josephson et celle aux bornes de la capacité s'écrit :

$$K_J Q_X = \frac{n_j}{N} f_j C \quad (27)$$

dans le cas où l'étalon calculable de Thompson-Lampard est directement utilisé et :

$$R_K K_J Q_X = \frac{i n_j}{N} \frac{f_j}{2\pi f_q} \quad (28)$$

dans le cas d'un étalonnage de  $C$  par l'EHQ et un pont de quadrature.

Ce qui, en exprimant les constantes à l'aide de l'équation (26), s'exprime, au premier ordre, par :

$$\varepsilon_J + \varepsilon_e = \frac{1}{2} \frac{h}{e^2} \frac{n_j}{N} f_j C - 1 \quad \text{à partir de l'équation (27)}$$

$$\text{et } \varepsilon_K + \varepsilon_J + \varepsilon_e = -\frac{1}{2} \frac{i n_j f_j}{N 2\pi f_q} - 1 \text{ à partir de l'équation (28)}$$

Dans ce cas, la fermeture du triangle consiste à mesurer la grandeur  $\varepsilon_\Sigma$  définie comme la somme  $\varepsilon_J + \varepsilon_e$  avec l'utilisation du Lampard et comme la somme  $\varepsilon_K + \varepsilon_J + \varepsilon_e$  avec l'utilisation de l'EHQ. L'incertitude  $u_r$  avec laquelle est fermé le triangle permet de comparer  $\varepsilon_\Sigma$  assortie de son incertitude avec 0. Si les deux coïncident, c'est qu'à l'incertitude  $u_r$  près les phénomènes impliqués dans l'expérience sont cohérents.

### 5.5.2 Voie directe : U = RI

Le triangle métrologique est ici interprété comme l'application de la loi d'Ohm à l'aide de phénomènes quantiques. Pour cela, on utilise l'effet Hall quantique, l'effet Josephson et l'effet tunnel à un électron [62].

Un courant proportionnel à la charge de l'électron  $e$  est généré par un dispositif SET ; ce courant circule ensuite dans une résistance et induit ainsi une tension à ses bornes qui sera comparée à une tension créée par un réseau de jonctions Josephson. Chaque effet donne les relations suivantes :

- SET :  $I_s = n_s Q_X f_s$  ( $n_s$  est un entier et  $f_s$  la fréquence qui détermine le nombre d'électrons qui passe par seconde, soit le courant électrique généré par le dispositif) ;
- EHQ :  $R_H = R_K/i$  ( $i$  est le plateau de l'effet Hall quantique) ;
- EJ :  $U_j = n_j f_j/K_J$  ( $n_j$  est le nombre de jonctions polarisées du réseau et  $f_j$  est la fréquence d'irradiation du réseau, sachant que c'est sur la première marche du réseau que va se faire la mesure).

Ainsi, l'application de la loi d'Ohm avec le courant généré par un dispositif SET passant dans une résistance de Hall donne l'égalité  $U_j = R_H I_s$  soit :

$$R_K K_J Q_X = \frac{i n_j f_j}{n_s f_s} \quad (29)$$

Relation qui peut s'écrire différemment si les constantes impliquées sont écrites sous la forme de l'équation (26). Dans ce cas, l'équation (29) s'écrit, au premier ordre :

$$\varepsilon_K + \varepsilon_J + \varepsilon_e = \frac{1}{2} \frac{i n_j f_j}{n_s f_s} - 1$$

Cette voie est détaillée dans [R 908] et le principe représenté sur la figure 14.

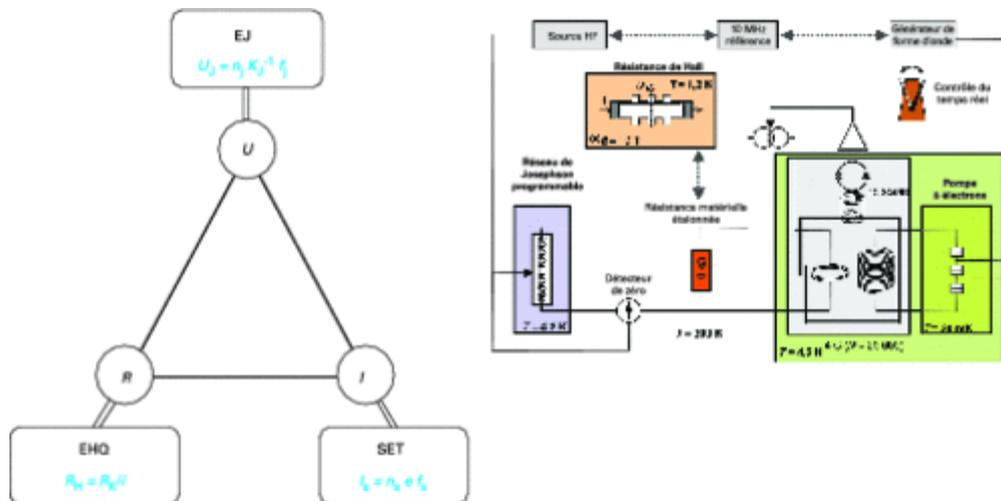


Figure 14 - Schéma de réalisation expérimentale du triangle métrologique par la voie directe du LNE

De la même façon que pour la fermeture du triangle par la voie indirecte, la détermination de  $\varepsilon_{\Sigma}$  avec une incertitude relative  $u_r$  permet de vérifier la cohérence des effets impliqués si cette valeur assortie de son incertitude comprend la valeur 0.

## 6. TEMPERATURE

### 6.1 Unité

L'unité température est actuellement définie dans le système international d'unités de la façon suivante :

***Le kelvin est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau [64].***

Pratiquement, l'unité est matérialisée dans une cellule thermométrique, conteneur réalisé le plus souvent en verre et qui renferme une eau de composition isotopique spécifiée [65], sans corps étranger autre que celui constituant le conteneur. Dans certaines conditions expérimentales, il est possible d'obtenir à l'intérieur de la cellule thermométrique un équilibre thermodynamique des trois phases solide-liquide-vapeur. Le point triple ainsi obtenu présente une reproductibilité de l'ordre de 50  $\mu\text{K}$  (incertitude élargie pour  $k = 2$ ) [66]. La valeur de 273,16 K est assignée à la température de ce point triple.

La température Celsius d'utilisation courante est la température thermodynamique diminuée de 273,15 K. Cette valeur de 273,15 K s'explique par le fait qu'historiquement la valeur de 0 °C a été donnée à la température de fusion de la glace, qui diffère de 0,01 °C de celle du point triple de l'eau.

### 6.2 La « mise en pratique » pour la définition du kelvin

Le Comité consultatif de thermométrie (CCT) du Comité international des poids et mesures (CIPM) a adopté un document intitulé « *Mise en pratique for the definition of the kelvin* » [67], qui fournit les informations nécessaires à la mesure pratique des températures, en accord avec le Système international d'unités (SI).

#### 6.2. Mesure à l'aide de thermomètres primaires

La température n'est pas une grandeur mesurable directement. Sa connaissance passe par la mesure d'une autre grandeur qui lui est physiquement liée (à titre d'exemple : une résistance électrique, une force électromotrice, une pression). Si la relation entre ces grandeurs est suffisamment bien connue théoriquement et que l'instrument mis en œuvre ne nécessite aucun étalonnage en température, celui-ci peut être considéré comme un thermomètre primaire. Les thermomètres primaires qui présentent des incertitudes suffisamment faibles sont en nombre limité [68].

Quelques **exemples** :

- Le thermomètre à gaz est basé sur la relation physique reliant l'énergie mécanique à l'énergie thermique dans une enceinte de volume  $V$ , contenant  $n$  moles de gaz, sous une pression  $p$  et à la température  $T$ . Cette relation s'exprime en première approximation par l'équation :

$$p V = n R T = k T$$

avec :

$R$  : constante des gaz parfaits,

$k$  : constante de Boltzmann.

- Le thermomètre acoustique en cavité fermée utilise la propriété qui lie la vitesse,  $u$ , de propagation du son dans un milieu gazeux, à la température,  $T$ , par la relation :

$$u^2 = \frac{k T \gamma}{m}$$

avec :

$\gamma = C_p/C_v$  : rapport des capacités thermiques à pression et volume constant,  
 $m$  : masse molaire.

- Le thermomètre à rayonnement total met en œuvre la relation reliant l'exitance énergétique,  $M$ , à la température,  $T$  :

$$M = \frac{2 \pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} T^4$$

avec :

$c$  : vitesse de la lumière,

$h$  : constante de Planck.

- Le thermomètre à bruit est basé sur la relation qui relie la moyenne du carré de la tension de bruit,  $\overline{v_T^2}$ , générée aux bornes d'une résistance,  $R$ , par l'effet de la température,  $T$ , dans un domaine de fréquence,  $\Delta f$  :

$$\overline{v_T^2} = 4 k T R \Delta f$$

## 6.2.2 Mesure dans une échelle de température

La mesure de la température à l'aide de thermomètres primaires (encore appelés « thermomètres absolus ») est une opération longue et coûteuse. En outre, dans la pratique la plus courante, ces instruments ne permettent pas de faire des mesures dans toutes les situations, du fait notamment du volume souvent important de l'élément sensible et de la complexité de la chaîne d'acquisition et de traitement du signal. Des échelles de températures ont ainsi été développées.

### 6.2.2.1 Mesure dans l'EIT-90

L'Échelle internationale de température, promulguée le 1<sup>er</sup> 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 [67].

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

- un instrument dont le signal de sortie est sensible à la température (un thermomètre) ;
- une relation mathématique paramétrée qui relie la valeur de sortie de l'instrument à la température ;
- des points discrets de température connue (par l'utilisation directe ou indirecte de thermomètres absolus) qui permettent de déterminer les paramètres évoqués précédemment.

Cette échelle 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 24,5561 K, des thermomètres à gaz (hélium-3 ou hélium-4), à volume constant, interpolent les températures de 24,5561 K (point triple du néon), 13,8033 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 13,8033 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 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 de Planck :

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(X)]} = \frac{\exp(c_2 [\lambda T_{90}(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2 [\lambda T_{90}]^{-1}) - 1}$$

avec :

$T_{90}$  : température définie dans l'EIT-90,

$T_{90}(X)$ : température affectée dans l'EIT-90 à l'un des trois points fixes de référence,

$L_{\lambda}$  : luminance énergétique spectrale,

$\lambda$  : longueur d'onde,

$c_2$  : valeur spécifiée.

Le texte de l'échelle est accompagné de documents donnant la manière pratique de la réaliser ainsi que de méthodes permettant de l'approcher au prix d'incertitudes plus élevées. Les normes sur les thermomètres industriels ou les couples thermoélectriques normalisés sont citées dans ces documents.

### 6.2.2.2 Mesure dans l'EPBT-2000

Suite à un 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 promulguée en 2000 [67]. Cette échelle couvre le domaine de 0,9 mK à 1 K, présentant ainsi un domaine de recouvrement avec l'EIT-90.

La température T2000 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 T2000, établie expérimentalement par comparaison à différents thermomètres absolus.

Comme pour l'EIT-90, le texte de l'EPBT-2000 est accompagné d'un document décrivant la manière pratique de réaliser l'échelle.

### 6.2.3 Mesure au meilleur niveau d'incertitude à l'aide d'autres artefacts

Dans certains cas, il est apparu plus pertinent de mettre en pratique l'unité autrement que par l'utilisation directe de thermomètres absolus ou d'une échelle de température. L'exemple le plus représentatif est le développement de points eutectiques métal-carbone pouvant être utilisés non plus seulement comme étalon de transfert mais aussi comme points fixes de référence permettant l'interpolation des thermomètres au-dessus de 961,78 °C [69]. L'utilisation métrologique de ces points demande au préalable leur étalonnage individuel, soit à l'aide d'un thermomètre absolu, soit dans l'EIT-90.

Les points fixes eutectiques les plus intéressants du point de vue de leur valeur en température, de leur robustesse et de leurs caractéristiques métrologiques (exploitation des paliers de transition, reproductibilité...) sont : le Co-C, le Pd-C, le Rh-C, le Pt-C, dont les températures respectives sont d'environ 1 320 °C, 1 504 °C, 1 694 °C, 1 705 °C.

## 6.3 Futur probable

Si le futur système SI est basé sur des constantes fondamentales de la physique, l'examen des quelques exemples de thermomètres absolus donnés plus haut et des modèles physiques qui sont associés font apparaître la constante de Boltzmann comme le candidat naturel, pour l'unité température [70].

Différentes méthodes sont mises en œuvre dans les laboratoires de physique et/ou de métrologie à travers le monde, méthodes qui consistent toutes à mesurer la constante de Boltzmann à l'aide d'un thermomètre absolu, à la température du point triple de l'eau, ou à une température qui lui est reliée :

- la thermométrie acoustique dans les gaz est développée par les laboratoires nationaux de métrologie espagnols (CEM en collaboration avec l'université de Valladolid), italien (INRiM), français (LNE-Cnam), anglais (NPL) et chinois (NIM) ;
- la thermométrie basée sur la mesure de la constante diélectrique dans les gaz est développée par le laboratoire allemand (PTB). Cette méthode utilise la relation physique :

$$p = k T (\epsilon - \epsilon_0) / \alpha_0$$

avec :

$\epsilon$  : permittivité diélectrique,  
 $\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide,  
 $\alpha_0$  : polarisabilité électrique.

- la thermométrie à bruit est développée par les laboratoires nationaux de métrologie américain (NIST), chinois (NIM) et japonais (NMIJ/AIST) ;
- la thermométrie Doppler est développée par l'université de Paris 13, en collaboration avec le LNE-Cnam, ainsi que par l'université de Naples et l'Institut polytechnique de Milan. Cette méthode est basée sur la mesure du décalage Doppler de la fréquence d'une onde électromagnétique. Pour un faisceau laser se propageant dans une cellule d'absorption contenant un gaz d'atomes ou de molécules, la distribution des vitesses dans un profil de raie d'absorption par effet Doppler est élargi et cet élargissement est fonction de  $kT$ .

Au moment de la publication de cet article, les incertitudes sur la valeur de  $k$  sont données dans le tableau 2.

Méthode	$u(k)/k$ (en parties par million)	Laboratoires
Thermomètre acoustique dans les gaz (AGT)	7,5	INRiM
Thermomètre acoustique dans les gaz (AGT)	1,2	LNE-Cnam
Thermomètre acoustique dans les gaz (AGT)	3,7	NIM
Thermomètre acoustique dans les gaz (AGT)	0,7	NPL
Thermomètre à constante diélectrique dans les gaz (DCGT)	4,3	PTB
Thermomètre à bruit de Johnson (JNT)	12	NIST
Thermomètre à élargissement Doppler (DBT)	50	LPL + LNE + Cnam
Thermomètre à élargissement Doppler (DBT)	24	UniNA + INRiM

Tableau 2 - Incertitude relative sur la valeur de  $k$ , selon les différentes méthodes

La méthode qui conduit actuellement à l'incertitude la plus petite est basée sur l'utilisation d'un thermomètre acoustique. L'une des expériences les plus avancées est réalisée en France au laboratoire commun de métrologie LNE-Cnam [71].

**Une nouvelle définition du kelvin pourrait alors être :**

*« Le kelvin est la variation de température thermodynamique qui conduit à un changement de l'énergie thermique  $kT$  de  $1,38065XX.10^{-23}$  Joule ».*

## 7. PHOTOMETRIE

### 7.1 Candela : définition

La candela, unité de base du Système international pour la photométrie, a été définie en 1946 [72] (elle portait alors le nom de « bougie nouvelle ») et sa définition a été reprise en 1967 sous la forme suivante [73] :

*« 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 [74].

*« La candela est l'intensité lumineuse dans une direction donnée d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence  $540 \times 10^{12}$  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  $\text{cd/m}^2$ ), scotopique (œil adapté à des luminances moyennes  $< 10^{-3} \text{ cd/m}^2$ ) 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.

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

avec :

$G_e(\lambda)$  : répartition spectrale du rayonnement,

$G_{\text{vis}}$  : grandeur photométrique,

$K_m = \frac{K_{cd}}{V(555,017)}$  avec  $K_{cd} = 683$  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.

### 7.2 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 [75] 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 [76] [77] et conduisent à la réalisation de détecteurs « pièges ». Un exemple de configuration est montré sur la figure 15. 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.

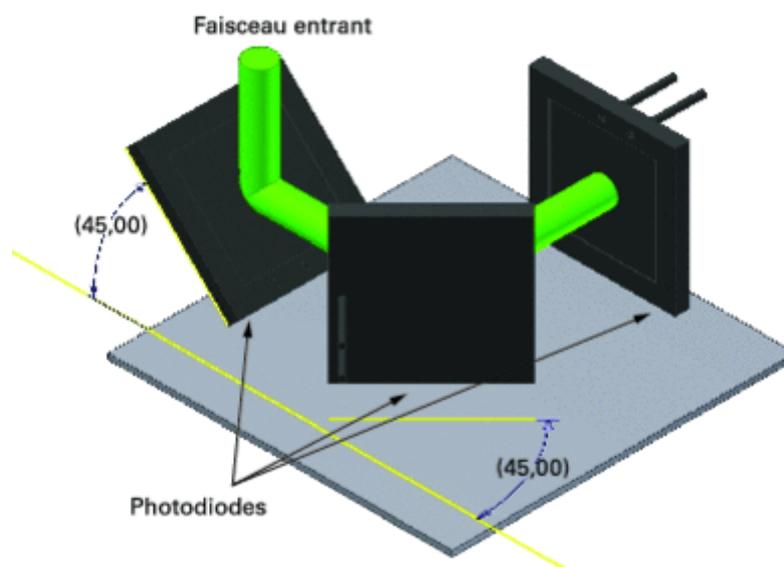


Figure 15 - Structure du détecteur piège

### 7.3 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 avec l'Institut national de métrologie (INM) du 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 [78]. Un exemple de réalisation d'un photomètre basé sur un détecteur piège est présenté sur la figure 16. 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 :

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

avec :

$S_D(\lambda)$  : sensibilité spectrale en flux ( $A/(W.nm)$ ) du détecteur piège mesurée par comparaison au radiomètre cryogénique,

$T(\lambda)$  : facteur de transmission spectrale du filtre,

$A$  : aire de l'ouverture du diaphragme.

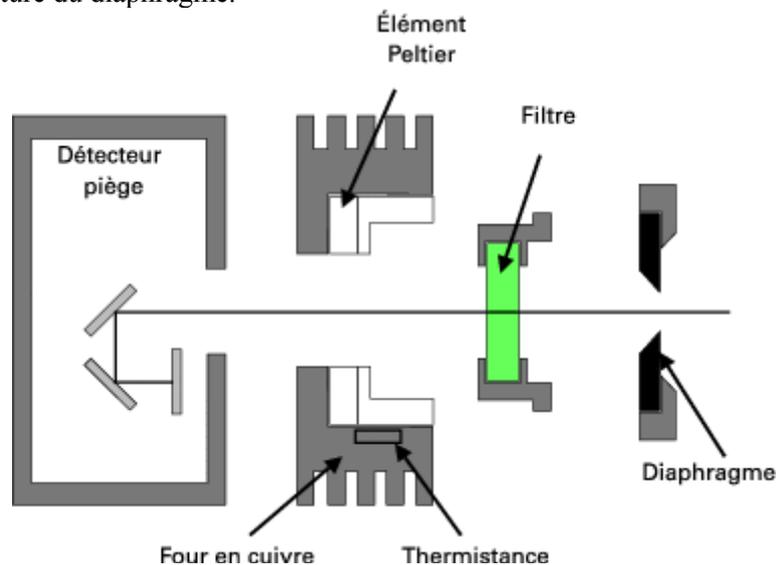


Figure 16 - Conception d'un photomètre

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  $\pm 1$  °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.

## 7.4 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. La définition de la candela peut être amenée à évoluer dans le futur avec les développements techniques comme les sources de photon unique.

## 8. ÉTALONS DE MESURES DES RAYONNEMENTS IONISANTS

### 8.1 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 ( $\alpha$ ,  $\beta$ , électrons, protons...) ou non (photons X ou  $\gamma$ , 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 3) : le becquerel ( $s^{-1}$ ) pour l'activité, le gray (J/kg) pour la dose absorbée et le kerma (15<sup>e</sup> Conférence générale des poids et mesures (CGPM), 1975), et le sievert (J/kg) pour les équivalents de dose (16<sup>e</sup> CGPM, 1979) [79].

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 quantité donnée d'un radionucléide	becquerel ( $s^{-1}$ )	Bq	<i>curie</i> (= $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq)
Dose absorbée	Quotient de l'énergie moyenne déposée par les rayonnements ionisants dans un élément de matière, par sa masse	gray (J/kg)	Gy	<i>rad</i> (= 0,01 Gy)
Kerma	Quotient de la somme moyenne 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/kg)	Gy	<i>rad</i> (= 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/kg)	Sv	<i>rem</i> (= 0,01 Sv)

Tableau 3 - Grandeurs et unités relatives aux rayonnements ionisants

### 8.2 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 délivrés par des sources de rayonnements ionisants dans un milieu donné 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 peut alors se reproduire tout au long de la chaîne de traçabilité métrologique jusqu'à l'utilisation finale.

## **8.3 Étalons de mesures d'activité**

### **8.3.1 Principes**

Les étalons de radium ont joué un rôle important pendant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, à la suite des travaux initiés par Marie Curie. Cependant, leur intérêt s'est estompé après la découverte de la radioactivité artificielle et 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 [80].

Cette diversité impose alors de disposer d'instruments et de méthodes adaptés aux rayonnements émis. Il n'y a pas à ce jour de méthode « universelle ». Les étalons primaires d'activité actuels sont constitués par des systèmes de mesure spécifiques à chaque type de radionucléide, qu'ils soient émetteurs  $\beta$ - $\gamma$ , émetteurs  $\beta$  purs ou émetteurs  $\alpha$  [81]. Les méthodes de mesure associées peuvent se classer en trois catégories :

- les méthodes à géométrie définie ;
- les méthodes à géométrie  $4\pi$  ;
- 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. Un certain nombre de biais à corriger sont donc communs à ces techniques : 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 termes d'incertitude que la mesure d'activité proprement dite.

### **8.3.2 Méthodes à géométrie définie**

Ces méthodes s'appliquent aux radionucléides émetteurs de rayonnements peu pénétrants, comme les particules alpha et les rayons X de faible énergie. Le détecteur est exposé à une fraction limitée du rayonnement émis par la source. La source radioactive 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 le détecteur a pour fonction d'arrêter la totalité du rayonnement qui ne passe 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 ainsi minimiser l'auto-absorption du rayonnement dans la source et la détection du rayonnement diffusé suite aux interactions dans les différentes parties du détecteur (parois de l'enceinte, support de la source...) (figure 17).

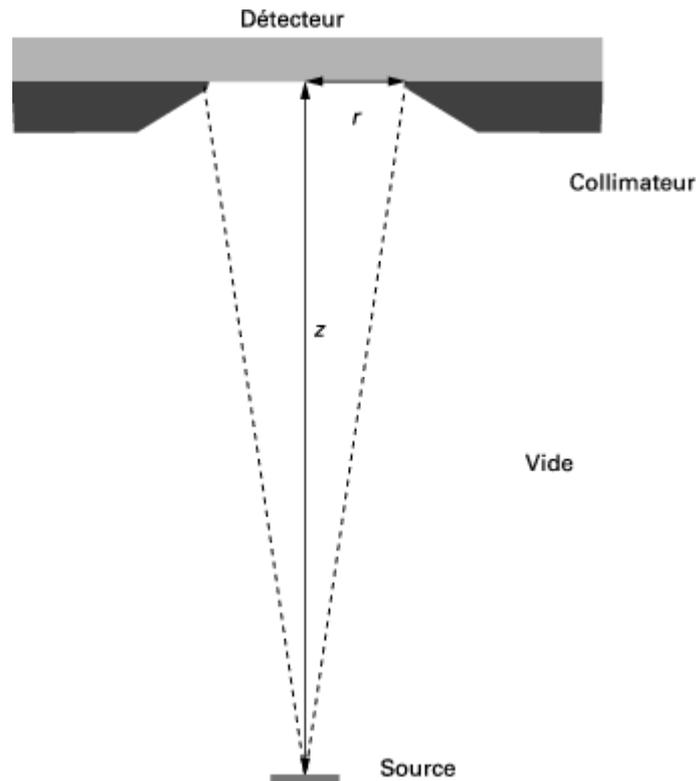


Figure 17 - Schéma d'une installation de mesure d'activité à angle solide défini

Les détecteurs sont choisis de manière que la totalité du rayonnement arrivant sur leur surface soit détectée (rendement intrinsèque égal à 1). Le 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 :

$$A = N / G$$

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

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

### 8.3.3 Méthodes à géométrie $4\pi$

Les méthodes de mesure à géométrie  $4\pi$  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 atteigne le détecteur. Pour les radionucléides émetteurs de photons  $\gamma$ , on utilise en pratique un cristal scintillateur en forme de puits au fond duquel la source est placée (figure 18), ou deux demi-compteurs qui créent une géométrie  $4\pi$  en se refermant sur la source.

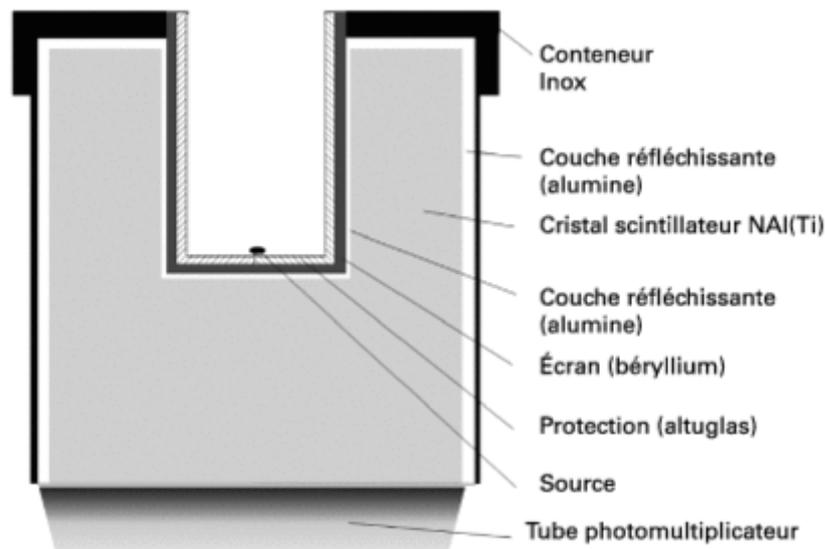


Figure 18 - Cristal-puits pour la mesure d'activité des radionucléides émetteurs gamma

La deuxième technique est utilisée pour les radionucléides émetteurs de rayonnement  $\beta$  (ou  $\alpha$ ) sous forme de solution aqueuse ou de gaz. Le milieu radioactif est alors mélangé au milieu détecteur. Pour les solutions liquides, on utilise un système de mesure par « scintillation liquide » : 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  $4\pi$  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.

### 8.3.4 Méthodes de coïncidences

Ces méthodes s'appliquent aux radionucléides qui, en se désintégrant, émettent simultanément ou quasi simultanément deux rayonnements de natures différentes ( $\alpha$ - $\gamma$ ,  $\beta$ - $\gamma$ ). Elles nécessitent l'emploi de deux détecteurs, chacun sensible à l'un des types de rayonnements. En pratique pour la détection du rayonnement  $\beta$  ou  $\alpha$ , un détecteur  $4\pi$  est utilisé : compteur proportionnel à gaz au centre duquel est placée une source ponctuelle, ou un scintillateur liquide dans lequel une goutte de solution radioactive est mélangée. Le détecteur de photons  $\gamma$  est un cristal scintillateur Nal(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 19).

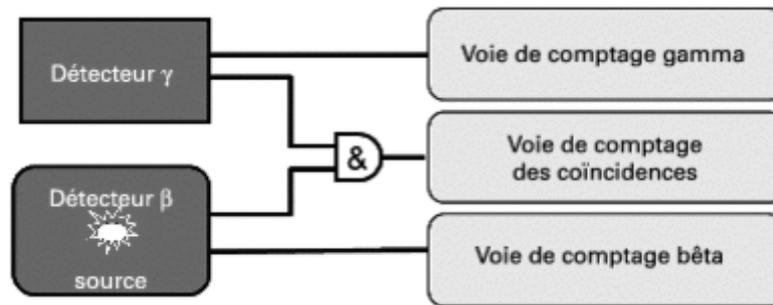


Figure 19 - Schéma d'un système de mesure d'activité par la méthode des coïncidences

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

$$A = N_\beta N_\gamma / N_c$$

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.

## 8.4 Étalons de mesures dosimétriques

### 8.4.1 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. 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 choisis avec des numéros atomiques proches de ceux des milieux de référence (eau, air), eux-mêmes voisins de ceux des tissus biologiques [82].

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, cobalthérapie, curiethérapie). Le choix des instruments dépend de la grandeur à mesurer et des caractéristiques du champ de rayonnements (nature, énergie, intensité).

## 8.4.2 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 dans le volume sensible résultant de l'interaction des rayonnements dans le détecteur. Pour cela, ce volume est soumis à un champ électrique par 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 :

$$\dot{D} = \frac{1}{\rho V} \frac{I}{e} W \prod k_i$$

avec :

$I$  (A) : courant d'ionisation mesuré,

$e$  (C) : charge électrique élémentaire,

$W$  (J) : énergie moyenne dépensée pour créer une paire d'ions dans ce gaz,

$V$  (cm<sup>3</sup>) : volume sensible de la chambre d'ionisation,

$\rho$  (kg/cm<sup>3</sup>) : masse volumique du gaz occupant ce volume,

$k_i$  : divers facteurs de correction.

Cette technique implique la maîtrise des mesures de courants électriques de très faible intensité (jusqu'à 10<sup>-15</sup> A). Pour un courant d'ionisation de l'ordre du nano-ampère par exemple, on arrive à maintenir l'incertitude type relative inférieure à 10<sup>-3</sup>.

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. Les chambres étalons dites « à parois d'air » sont réservées aux photons de « faible et moyenne énergie » (produits par des générateurs X et des sources de photons gamma d'énergie inférieure à 100 keV) : le parcours des électrons qu'ils libèrent ne dépasse pas quelques dizaines de cm dans l'air, ce qui permet de réaliser des instruments de taille raisonnable. Pour les photons d'énergie plus élevée (660 keV pour le césium 137 et 1,2 MeV pour le cobalt 60), on a recours à des chambres munies de parois en matériau solide, comme le graphite (figure 20).

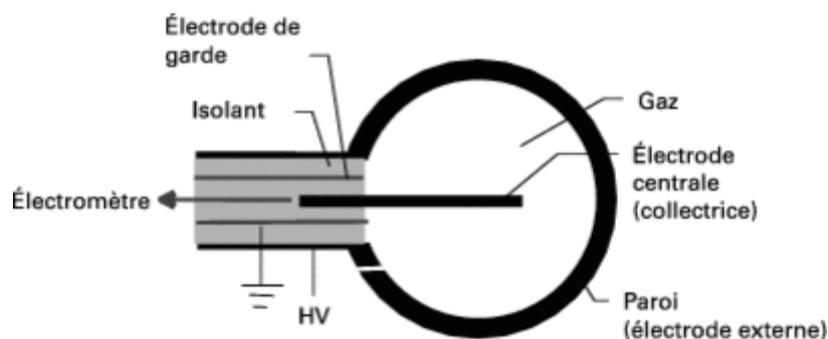


Figure 20 - Schéma (coupe longitudinale) d'une chambre d'ionisation à cavité à paroi solide

## 8.4.3 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 :

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

dans laquelle  $q(X)$  (mol) est la quantité de matière de l'entité X créée,  $G(X)$  (mol/J) représente le rendement radiochimique de production de l'entité X, soit le nombre de moles de X créées par unité d'énergie déposée par les rayonnements,  $m$  (kg) est la masse de l'échantillon, 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 par spectrophotométrie en transférant une partie de la solution irradiée dans la cellule de lecture du spectrophotomètre. 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.

#### 8.4.4 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'application de cette technique est principalement limitée par sa faible sensibilité qui dépend de la capacité thermique massique du matériau : 1,4 mK/Gy pour le graphite et 0,24 mK/Gy pour l'eau. On arrive ainsi à mesurer des élévations de température de quelques dizaines de mK (correspondant à des doses de quelques dizaines de grays) à quelques dizaines de  $\mu$ K près.

Un calorimètre solide (par exemple en graphite) est constitué d'un bloc du matériau choisi, au sein duquel un absorbeur (élément sensible) 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 21). 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 :

$$D = \frac{Q}{m r_{cal}}$$

$$\text{avec } Q = C_p \cdot \Delta T = \frac{L}{m} \cdot F_{el}$$

dans laquelle  $Q$  (J) est la quantité de chaleur déposée par les rayonnements ionisants dans l'absorbeur,  $r_{cal}$  son rendement calorifique,  $m$  (kg) sa masse,  $C_p$  sa capacité thermique massique,  $\Delta T$  son élévation de température,  $L$  la réponse du système (variation relative de la résistance de la thermistance de mesure),  $F_{el}$  (J) le facteur d'étalonnage électrique.

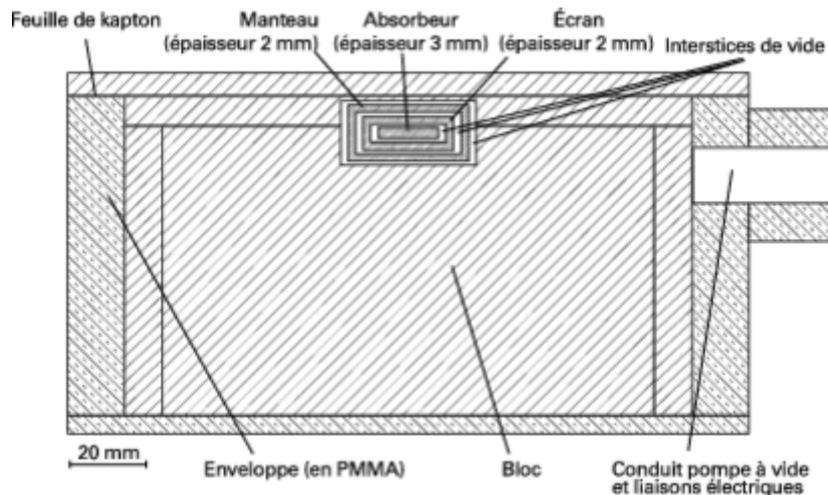


Figure 21 - Schéma (coupe longitudinale) d'un calorimètre en graphite

Pour les faisceaux de photons et d'électrons d'énergie allant jusqu'à quelques dizaines de MeV, 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 azote ou en hydrogène. La dose absorbée dans l'eau est obtenue directement en multipliant l'élévation de température mesurée avec les thermistances, par la capacité thermique massique de l'eau.

## 8.5 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 [83]. Les neutrons sont souvent répartis en cinq catégories selon leur énergie, les neutrons « thermiques » en-dessous de 1 eV (coupure du cadmium), les neutrons « épi-thermiques » entre 1 eV et environ 10 keV, les neutrons « intermédiaires » entre 10 keV et 1 MeV, les neutrons « rapides » de 1 MeV à 20 MeV (fission, fusion et sources isotopiques) et les neutrons « 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  $4\pi$  appelé « bain de manganèse ». Ce dispositif est constitué d'une sphère remplie d'une solution 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 mélange d'un radionucléide émetteur de rayonnement  $\alpha$  et de béryllium ou de lithium, produisant des neutrons intermédiaires et rapides par réactions ( $\alpha, n$ )). Les neutrons sont thermalisés dans la sphère, ce qui conduit à leur capture par le manganèse qui s'active en manganèse 56 radioactif (figure 22). 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.

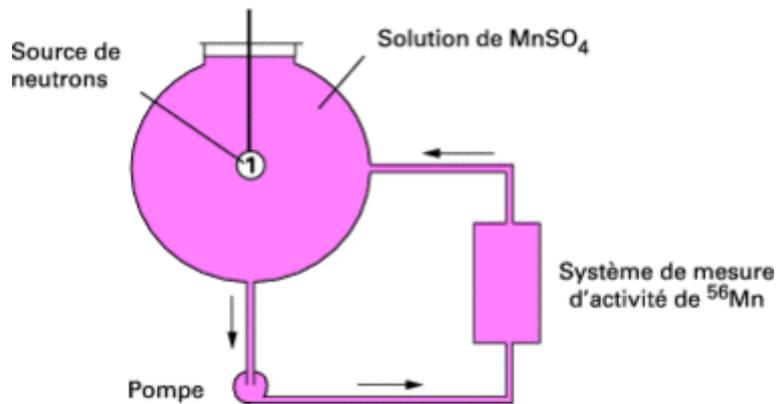


Figure 22 - Mesure du débit d'émission de sources neutroniques par la méthode du bain de manganèse

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 neutron thérapie directement en termes de dose absorbée dans le tissu.

## 9. QUANTITE DE MATIERE

L'objectif majeur de la chimie analytique consiste à déterminer la composition d'un échantillon de matière et la métrologie en chimie vise ainsi essentiellement la mesure d'une « quantité de matière », qui est la 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 de traces [84].

Quatre sous-domaines, correspondants aux disciplines classiques de la chimie, étaient couverts initialement par les travaux du CCQM (gaz, inorganique, organique et électrochimie). 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 et de l'analyse biologique. Il est cependant important de noter que la métrologie chimique n'a pas atteint le même niveau de développement dans ces différents domaines. La question de la traçabilité des mesures, et même de la définition du mesurande, se pose ainsi encore pour de nombreuses analyses de routine dans le domaine organique et surtout celui des analyses biologiques et 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.

## 9.1 Concept de quantité de matière

### 9.1.1 Origines du concept

La première mention du concept de quantité de matière est habituellement attribuée aux recherches de Boyle au XVII<sup>e</sup> siècle, qui démontra que, pour une quantité donnée de gaz pris à une température fixée, la pression et le volume étaient inversement proportionnels [85] [86]. Cette quantification d'un ensemble d'entités au sens thermodynamique du terme est traduite par la loi des gaz parfaits et l'équation bien connue :

$$P V = n R T \quad (30)$$

avec  $P$ ,  $V$  et  $T$  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 [85] [86] :

$$\frac{n_X}{n_Y} = \frac{C_X V_X}{C_Y V_Y} \quad (31)$$

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<sup>e</sup> siècle *via* différentes unités explicitement reliées à l'unité de masse (atome-gramme, molécule-gramme...) [86]. 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<sup>e</sup> CGPM en 1971 comme une grandeur de base [87]. 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) [85].

### 9.1.2 Définition de la mole

Suivant les propositions des unions internationales de Chimie pure et appliquée (UICPA), de Physique pure et appliquée (UIPPA) et de l'Organisation internationale de normalisation (ISO), une définition de la mole est adoptée par le CIPM lors de la 14<sup>e</sup> CGPM [87]:

**« 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  $6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 9.2 Réalisation de la mole

Contrairement à la définition du mètre qui s'exprime en une phrase, celle de la mole compte trois alinéas et plusieurs remarques, 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 Système international (SI) [85].

La mole ne peut en effet pas prendre la forme d'un artefact physique, comme 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 [88]. Il n'est en effet pas envisageable d'utiliser une méthode expérimentale qui détermine le nombre d'entités dans 0,012 kilogramme de carbone 12 ou compare le nombre d'entités dans un échantillon inconnu au nombre d'entités dans 0,012 kilogramme de carbone 12. Les seules exceptions à cela sont les travaux en cours pour déterminer une nouvelle valeur 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  $^{28}\text{Si}$  peut être déterminé avec une méthode indépendante [89], 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 chaque analyte peuvent néanmoins être fabriqués. 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. La raison principale 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 sur un étalon. Ce phénomène bien connu des chimistes sous le terme d'« effets de matrice » fait que ce sont les méthodes d'analyse qui sont à évaluer et qui doivent assurer la relation au SI.

### 9.2.1 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 [90] :

« 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 sous le terme de « *procédure de mesure primaire* » [20].

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 :

$$I = g(K, n) \quad (32)$$

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'a 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** [91]. 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 (32). Leur combinaison conduit à la représentation suivante :

$$I_2/I_1 = G(K, n_2/n_1) \quad (33)$$

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 complètement 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.

### 9.2.1.1 Méthodes de mesure primaire directes

#### 9.2.1.1.1 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 :

$$n = m / M \quad (34)$$

La mesure est réalisée au moyen d'une balance qui est étalonnée avec des étalons de masse, eux-mêmes traçables au Prototype international du kilogramme. 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 ( $\text{kg.kg}^{-1}$ ) [92]. 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 ou composés inorganiques) [93]. 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 termes d'incertitudes vient principalement des opérations de pesée et des questions de 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.

#### 9.2.1.1.2 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 :

$$N = C_t V_t \quad (35)$$

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 :

$$C_t = (m_t \times M(t)) / V_{t0} \quad (36)$$

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 [94].

#### 9.2.1.1.3 Coulométrie

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

$$N = I t / F \quad (37)$$

Il n'est donc pas fait référence à une substance pure spécifique, mais à une quantité d'électron, le Faraday ( $1 F = 96\,485,3365 \pm 2,2 \times 10^{-8} \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  [95]), et seuls sont nécessaires des étalons de masse, de temps et de courant 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  $3 \cdot 10^{-4}$  sont accessibles [92].

#### 9.2.1.1.4 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 [92].

La quantité de matière  $n$  est alors reliée à l'abaissement de la température de fusion  $\Delta T_f$  du composé, via l'équation suivante :

$$n = K_f [m_{\text{soluté}} / (M_{\text{solvant}} \times M_{\text{soluté}})] \Delta T_f \quad (38)$$

où  $m_{\text{soluté}}$  correspond à la masse du composé dissous,  $M_{\text{solvant}}$  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 :

$$K_f = (R T_{\text{fus}}^2 M_{\text{solvant}}) / \Delta_{\text{fus}} H \quad (39)$$

avec  $R$  la constante molaire des gaz,  $T_{\text{fus}}$  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  $10^{-3}$ , 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  $10^{-3}$  [92].

#### 9.2.1.2 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. Cette méthode consiste à combiner des mesures de rapports isotopiques obtenues par spectrométrie de masse pour un même échantillon avant et 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 (40) donne un exemple pour l'analyse inorganique avec le cas de la détermination de la quantité d'un élément pour lequel est fait l'hypothèse simplificatrice de l'existence de seulement deux isotopes :

$$n = [(R_s - R_m)(1 + R)] / [(R_m - R)(1 + R_s)] n_s \quad (40)$$

$R$ ,  $R_s$  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 seul un étalon de masse traçable au kilogramme s'avère donc requis.

L'application de la DI-MS nécessite bien évidemment 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  $^{13}\text{C}$  ou  $^3\text{H}$ ) 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. À 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 précision.

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  $3 \cdot 10^{-4}$  [92].

## 9.2.2 Matériaux de référence certifiés

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.

### 9.2.2.1 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 [96] :

**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 [97] [98]. 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 haute pureté ;
- les matériaux à matrice.

### 9.2.2.2 Substances pures

Les matériaux purs, qui ne contiennent que l'analyte d'intérêt, sont principalement utilisés dans le cadre de l'étalonnage des instruments d'analyse. Ils jouent cependant également un rôle clé dans la préparation des matériaux de référence à matrice. L'évaluation de la pureté de ces substances passe par la mise en œuvre de méthodes de mesure primaire comme la coulométrie, la titrimétrie ou encore la mesure de l'abaissement cryoscopique. Les performances de la spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) quantitative sont par ailleurs actuellement examinées au CCQM pour une utilisation sur des composés organiques.

Ce type de matériau de référence certifié 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 mise en œuvre de matériaux de référence à matrice.

### 9.2.2.3 Matériaux 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'effet qu'a la matrice sur le signal mesuré. Leur intégration dans le processus d'analyse permet à un laboratoire de s'assurer de la justesse 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 [98]. La chaîne métrologique reliant une mesure de quantité de matière sur un échantillon réel à la mole est représentée par la figure 23.

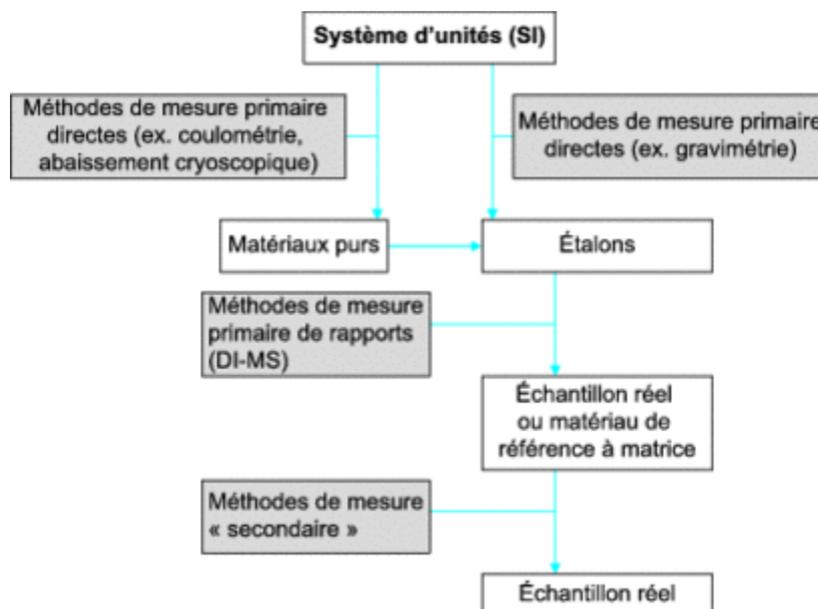


Figure 23 - Lien pratique entre la définition de la mole (SI), les méthodes de mesure primaire, les matériaux purs et l'étalonnage de routine

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.

#### 9.2.2.4 Disponibilité des matériaux de référence

Il existe un grand nombre de fournisseurs de matériaux de référence, les principaux producteurs de MRC étant le National Institute of Science and Technology (NIST) aux États-Unis, l'Institut des matériaux et des mesures de référence (IRMM) de la Commission européenne ou encore l'Agence internationale pour l'énergie atomique (AIEA). En France, le LNE en propose un certain nombre ; il s'agit principalement de mélanges de gaz de référence utilisés dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air, de certains pesticides en matrice environnementale ou encore de biomarqueurs (glucose, créatinine, cholestérol) nécessaires pour fiabiliser les résultats des analyses biomédicales. 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 8 000 MRC pour la quantité de matière destinés à huit domaines d'applications. Cette base de données ne prend cependant pas en compte les matériaux de référence non certifiés (MR), à la différence de l'outil payant mis à disposition par l'Institut virtuel pour les matériaux de référence (VIRM) qui donne accès à la fois à des MRC et à des MR pour le contrôle qualité.

### 9.3 Conclusion

Les principales limitations de la définition actuelle de la mole viennent principalement du fait de son lien à une autre unité de base, le kilogramme, et que la masse d'une mole de  $^{12}\text{C}$  est connue exactement, alors que la masse d'une mole de tout autre élément a l'incertitude de la masse atomique de l'élément.

Une nouvelle définition de la mole fixant la valeur de la constante d'Avogadro  $N_a$  a été proposée ces dernières années et a fait l'objet de nombreuses discussions. Elle impliquerait que « *la mole soit la quantité de matière d'un système qui contiendrait un nombre d'entités élémentaires égal à  $6,022\ 14 \times 10^{23}$*  » [99]. Cette évolution de la définition conduirait à ce que la masse molaire du carbone 12 ne soit plus une constante, mais permettrait de disposer d'une vision plus claire de la mole, déconnectée du kilogramme. Sa mise en pratique nécessiterait par ailleurs de compter des entités, ce qui est aujourd'hui difficilement réalisable en l'état actuel des techniques de mesure. Il est néanmoins intéressant de noter que l'introduction des concepts de la métrologie à de nouveaux domaines rend nécessaire le comptage d'entités de différentes natures, œuvrant ainsi indirectement à une évolution future de la définition actuelle de la mole. C'est le cas notamment avec l'analyse biologique, où la détermination d'un nombre d'entités spécifiques s'avère désormais une caractéristique de choix pour

rendre plus fiable certains diagnostics ou l'identification de séquences d'ADN (dans le cas de la détection et du contrôle d'organismes génétiquement modifiés par exemple).

Des travaux sont actuellement en cours au niveau du CCQM pour évaluer le potentiel de différentes techniques d'énumération à être considérées comme méthode de mesure primaire. Un projet de recherche européen, impliquant notamment le LNE, doit également apporter des réponses sur le sujet [100]. Ces investigations concernent le développement du PCR numérique (dPCR, *Polymerase Chain Reaction*) pour détecter les mutations génétiques (comptage d'acides nucléiques), du couplage d'un électrospray à un analyseur de mobilité électrique dans le but de compter des particules biologiques (protéines, virus...) ou encore de la cytométrie de flux (CMF) pour l'étude précise de cellules, bactéries...

En parallèle de ces réflexions, les performances de la RMNq 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 dans des mélanges liquides [101]. Elle pourrait alors remplacer avantageusement l'approche mise en œuvre jusqu'à maintenant qui consiste à détecter, identifier et quantifier toutes les impuretés présentes dans un échantillon par la mise en œuvre successive de différentes techniques analytiques complémentaires (Karl-Fischer, spectrométrie de masse, DSC...).

## 10. CHAINES D'ETALONNAGE

Au niveau international, les décisions concernant le Système international d'unités (SI) et les recommandations concernant la réalisation des étalons primaires sont prises en compte par la Conférence générale des poids et mesures (CGPM). Le Bureau international des poids et mesures (BIPM) est en charge de coordonner et maintenir les étalons internationaux actuels (kilogramme et temps atomique international) et d'organiser les comparaisons clés inter-laboratoires au plus haut niveau.

Le principe fondamental de la traçabilité consistant 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 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.

Pour certaines grandeurs, les réalisations des références nationales peuvent être effectuées dans des laboratoires désignés (« Designated Institutes ») 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, etc.).

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 Comité international des poids et mesures (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), etc. De plus en plus, et afin d'assurer la qualité des étalonnages dans le cadre de l'arrangement de reconnaissance mutuelle CIPM-MRA, 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 17025:2005 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais ».

Les laboratoires nationaux de métrologie et les laboratoires désignés, dans leurs services d'étalonnage, raccordent directement les références des laboratoires d'étalonnage accrédités et apportent leurs compétences techniques et 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 exercent en outre une activité d'assistance technique, en particulier dans la mise en place de laboratoires d'étalonnage ou de méthodes d'étalonnages 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 17025:2005 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 organismes 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. S'appuyant sur des comparaisons inter-laboratoires, les accords du Comité international des poids et mesures (CIPM-MRA), de l'Organisation européenne de coopération pour l'accréditation (MLA-EA) ou encore au niveau international d'ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) (ILAC-MRA).

Chaque « marque/symbole » reconnu équivalent peut être consulté 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 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.

## **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. [http://www.bipm.org/fr/si/si\\_brochure/](http://www.bipm.org/fr/si/si_brochure/) (2006).
- (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, [http://www.bipm.org/utills/common/documents/jcgm/JCGM\\_200\\_2012.pdf](http://www.bipm.org/utills/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf) (2012).
- (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](http://www.oiml.org/en/files/pdf_d/d028-e04.pdf).
- (23) ORGANISATION DE MÉTROLOGIE LÉGALE - Poids des classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub> 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](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) ANDREAS (B.) and 24 additional co-authors - Counting atoms in a <sup>28</sup>Si crystal for a new definition of the kilogram - Metrologia, 48(2) : S1-S13 (2011).
- (26) MOHR (P.J.), TAYLOR (B.N.), NEWELL (D.B.) - CODATA recommended values of the fundamental constants - Rev. Mod. Phys., 84(4) : 1527-1605 (2012).
- (27) 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/m<sub>0</sub> - Ann. Phys. (Berlin), 525(7) : 484-492 (2013).
- (28) STOCK (M.) - Watt balance experiments for the determination of the Planck constant and redefinition of the kilogram - Metrologia, 50(1) : R1-R16 (2013).
- (29) 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).

- (30) ERARD (L.) - Étalons métrologiques fondamentaux - [R 50v2]. Techniques de l'Ingénieur. Voir le paragraphe 5 (2015).
- (31) CONFÉRENCE GÉNÉRALE DES POIDS ET MESURES : 24<sup>e</sup> RÉUNION – Résolution 1 « Sur l'éventuelle révision à venir du Système international d'unités, le SI » <http://www.bipm.org/fr/CGPM/db/24/1/> (17-21 octobre 2011).
- (32) PICARD (A.), BARAT (P.), BORYS (M.), FIRLUS (M.), MIZUSHIMA (S.) - State-of-the-art mass determination of <sup>28</sup>Si spheres for the Avogadro project - Metrologia, 48(2) : S112.S119 (2011).
- (33) ZHANG (Z.) and 11 additional co-authors - 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 <http://www.itu.int/rec/R-REC-TF.460-6-200202-I/en> (1970-1974-1978-1982-1986-1997-2002).
- (42) CR 14e CGPM, p. 77 (1971) (1972).
- (43) UIT-R – QUESTION ITU-R 236-1/7 - The future of the UTC time scale <http://www.itu.int/pub/R-QUE-SG07.236-1-2014> (2001-2014).
- (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 MESURES - Le système international d'unités - 8e édition (2006).
- (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/](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.) - A 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) Special issue on Radiation Dosimetry - Metrologia, 46 (2009).

(83) Neutron Metrology - Metrologia, 48 (2011).

(84) BOYER (K.), HORWITZ (W.), ALBERT (R.) - Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis - Anal. Chem., 57 (2), p. 454-459 (1985).

(85) MILTON (M.), MILLS (I.) - Amount of substance and the proposed redefinition of the mole - Metrologia, 46 (3), p. 332-338 (2009).

(86) 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).

(87) 14e Réunion de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM), Résolution 3 (1971).

(88) MILTON (M.), QUINN (T.) - Primary methods for the measurement of amount of substance - Metrologia, 38 (4), p. 289-296 (2001).

(89) SEYFRIED (P.), BECKER (P.) - The Role of  $N_A$  in the SI : An Atomic Path to the Kilogram - Metrologia, 31 (3), p. 167-172 (1994).

(90) MCGLASHAN (M.) - Amount of Substance and the mole - Metrologia, 31 (6), p. 447-455 (1995).

(91) Compte-rendu de la 4e réunion du Comité consultatif pour la quantité de matière, 88 p. (1998, 1999).

- (92) BROWN (R.), MILTON (M.) - Developments in accurate and traceable chemical measurements - Chem. Soc. Rev., 36 (6), p. 904-913 (2007).
- (93) 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).
- (94) RICHTER (W.) - Primary methods of measurement in chemical analysis - Accred. Qual. Assur., 2, p. 354-359 (1997).
- (95) 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).
- (96) ISO Guide 30 - Terms and definitions used in connection with reference materials - ISO, Geneva (2008).
- (97) ISO Guide 34 - General requirements for the competence of reference material producers - ISO, Geneva (2009).
- (98) ISO Guide 35 - Reference materials – General and statistical principles for certification - ISO, Geneva (2006).
- (99) 24e Réunion de la Conférence générale des poids et mesures (CGPM), Résolution 1 (2011).
- (100) Publishable JRP Summary Report for JRP SIB54 Bio-SITrace - Traceability for biologically relevant molecules and entities - EMRP (2013).
- (101) WEBER (M.), HELLRIEGEL (C.), RÜCK (A.), SAUERMOSE (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).