

La spectroscopie, repères historiques

Stéphane Le Gars, Centre François Viète, Nantes

Stéphane Legars est professeur de sciences physiques et auteur d'une thèse sur l'émergence de l'astronomie physique en France. Il nous présente, dans ce premier article, les tout débuts de la spectroscopie.

La spectroscopie est l'étude des spectres lumineux, c'est-à-dire l'analyse de la nature et de la proportion de chaque couleur simple entrant dans la constitution d'un rayon lumineux, comme la lumière solaire par exemple. Cependant, comme le note Michel Pastoureau dans un ouvrage consacré à l'histoire de la couleur bleue, "le spectre et l'ordre spectral sont inconnus avant le XVII^e siècle."² Effectivement, de l'Antiquité jusqu'aux travaux de Newton, les idées sur la lumière, la vision et les couleurs sont très confuses et imbriquées. Cette confusion des idées sera encore amplifiée par les multiples discussions parmi les scolastiques sur la réalité des couleurs, et notamment celles de l'arc-en-ciel. Dupleix, par exemple, affirme en 1636 que "des couleurs, les unes sont vraies, les autres fausses et seulement apparentes. Les vraies dépendent du mélange et de la confusion des quatre qualités premières : chaud, froid, sec et humide. Les fausses et apparentes procèdent de la diverse réflexion de la lumière et à cause de cela sont changeantes comme au cou d'une colombe et d'un paon".³

Johannes Kepler (1571-1630) va pour sa part nier cette différence entre vraies et fausses couleurs : "Puisque les couleurs que l'on voit dans l'arc-en-ciel sont du même genre que celles que l'on voit dans les choses, elles auront même origine"⁴. Après Kepler, c'est Francesco-Maria Grimaldi (1618-1663) qui, pour la première fois, s'intéresse nettement aux couleurs observées lors de la réfraction de la lumière blanche. Dans son ouvrage *De Physico-Mathesis de Lumine, Coloribus et Iride* (Bononiae, 1665), outre les premières expériences sur la diffraction et l'introduction de ce terme, Grimaldi explique l'apparition des couleurs lors de

la réfraction par l'idée que la lumière blanche, fluide continu se mouvant à grande vitesse dans les corps diaphanes, se colore par les ondulations qui s'y développent. Ainsi, la couleur est dans la lumière et c'est la variation du fluide lumineux qui crée les couleurs : lorsque sa densité augmente, on voit apparaître la couleur rouge ; lorsque sa densité diminue, c'est la couleur bleue. Mais avant les travaux de Newton, il n'y a encore aucune quantification des phénomènes lumineux, les théories existantes restant toujours fortement marquées par les impressions reçues par nos sens, démarche évidemment subjective, frein à une compréhension objective et mathématique de la lumière et des couleurs.

L'apport d'Isaac Newton (1642-1727) en optique et notamment dans la compréhension des phénomènes colorés est fondamental, à tel point que G. Salet le nomme le "Lavoisier de la chromatique"⁵. Dans son *Traité d'Optique*⁶, Newton s'occupe entre autres de la dispersion de la lumière dans les lentilles. Les lentilles donnent en effet des irisations (que l'on appelle aujourd'hui des aberrations chromatiques), explique Newton, à cause de la différence de foyer pour chaque couleur.

Il passe alors à la dispersion dans un prisme et réalise une première expérience où un prisme ABC, réglé au minimum de déviation (l'angle d'incidence est égal à l'angle des rayons émergents, position pour laquelle le spectre est le plus net), est éclairé par un pinceau de lumière solaire, limité par un trou percé dans un volet (figure 2).

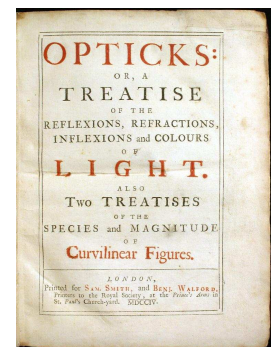


Fig. 1. Première édition datant de 1704 du traité d'Optique de Newton.

² PASTOUREAU, Michel, *Bleu, Histoire d'une Couleur*, Paris, Editions du Seuil, 2000, p.9.

³ S. DUPLEIX, *Corps de Philosophie contenant la Logique, la Métaphysique et l'Ethique*, Genève, 1636, p. 397.

⁴ KEPLER, J., *Paralipomènes à Vitellion*, 1604, Trad. C. CHEVALLEY, Paris, Vrin, 1980, prop.15

⁵ SALET, Georges, *Traité Élémentaire de Spectroscopie*, Paris, Masson, 1888, p.15

⁶ NEWTON, Isaac, *Traité d'Optique*, Ed.1722, Gauthier-Villars, 1955.

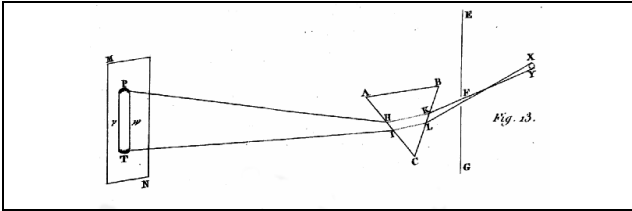


Fig.2. Expérience du spectre solaire de Newton.

L'image PT du soleil obtenue, appelée spectre, est alors une bande arrondie à ses extrémités et composée de la succession des couleurs suivantes : rouge (en T), orangé, jaune, vert, bleu, violet (en P). Cette image compose ainsi le spectre solaire (figure 3).

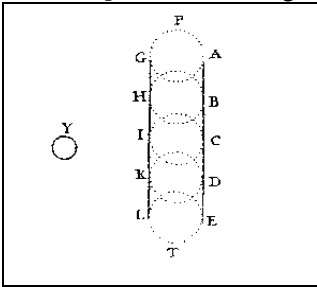


Fig. 3. Interprétation du spectre obtenu par Newton. il est constitué d'une succession d'"images" monocolores du trou circulaire F (planche 1, livre 1, partie 1 du *Traité d'optique*).

À la suite de cela, Newton réalise une deuxième expérience, son *Experimentum Crucis* (figure 4).

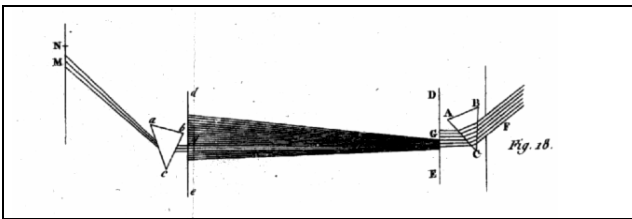


Fig. 4. Preuve fondée sur l'expérience : un faisceau monocolore reçu par le prisme abc subit une déviation mais pas de dispersion (figure 18, livre 1, partie 1, planche IV du *Traité d'Optique*).

Cette expérience contient deux prismes et deux planches percées. La lumière solaire, après être passée dans le premier trou et le premier prisme ABC, est dispersée et forme le spectre solaire sur l'écran DE. Cet écran est lui-même percé d'un petit trou G, suivi d'un autre trou g. Ces deux diaphragmes isolent une couleur donnée du spectre qui tombe alors sur un second prisme abc. En faisant tourner le premier prisme et en maintenant fixes les diaphragmes et le deuxième prisme, Newton peut observer les images des différentes couleurs ordonnées comme dans le spectre solaire et constater que les rayons les plus réfractés par le premier prisme sont encore ceux le plus réfractés par le deuxième prisme. Il peut alors formuler trois propositions "immortelles" :

- Les lumières qui diffèrent de couleur diffèrent aussi de réfrangibilités.
- La lumière blanche du Soleil contient des rayons de différentes réfrangibilités.

- Ces rayons sont réfractés sans dilatation et sont indécomposables. Ce sont les rayons de lumière simple ou homogène.

Ainsi, avec Newton, apparaît pour la première fois la quantification de la réfraction, où chaque couleur est caractérisée par un nombre. Newton montre de plus que les couleurs obtenues à l'aide du prisme sont homogènes et constituent bien la lumière solaire, elle-même perçue maintenant comme hétérogène et formée de lumières de différentes réfrangibilités. Il fabrique aussi en même temps pour la première fois une lumière monochromatique, constituée d'une lumière homogène ne comportant qu'une seule couleur.

Par la suite, c'est l'anglais William Wollaston (1766-1828) qui va faire la découverte la plus déterminante après les travaux de Newton. Nous avons vu plus haut que le dispositif utilisé par Newton ne lui avait pas permis d'observer de raies dans le spectre solaire : son spectre était une suite d'images circulaires du Soleil empiétant les unes sur les autres et donnant lieu par leur ensemble à une image unique, allongée et constituée de diverses couleurs. Cependant, "si l'on s'arrangeait de manière que l'image produite par chacune des lumières composantes fût très étroite, on devait avoir l'espoir d'empêcher par là la superposition partielle des diverses images les unes sur les autres. Or, il était facile d'y arriver en [donnant] à l'ouverture par laquelle la lumière du dehors pénètre dans la chambre obscure, la forme d'une fente de peu de largeur"⁷. Ainsi, l'innovation apportée par Wollaston consiste à réduire la largeur de la fente : il observe alors un spectre dans lequel des raies sombres découpent l'image colorée (figure 5).

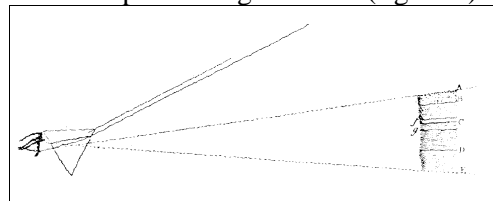


Fig. 5. Décomposition de la lumière et raies spectrales.

Il distingue pour sa part cinq raies noires (A, B, C, D et E) et quatre couleurs, et non pas sept comme Newton l'avait noté. Et avec Wollaston se termine une époque durant laquelle, seuls étaient utilisés un prisme et une fente. À partir de là, les études spectrales vont être dépendantes de la convergence de diverses techniques, notamment celle, décisive, de l'opticien munichois Joseph Fraunhofer.

⁷ DELAUNAY, Charles, "Notice sur la constitution de l'Univers, Première partie: Analyse Spectrale", *Annuaire du Bureau des Longitudes*, Paris, Gauthier-Villars, 1869, p. 457.

En 1814 et 1815, voulant déterminer avec soin les indices de réfraction de différents verres pour des couleurs données en vue de perfectionner les lunettes achromatiques, Fraunhofer imagine d'associer le système fente-prisme à une lunette astronomique : son appareil est constitué d'un théodolite répétiteur sur la plate-forme duquel est disposé un prisme de flint⁸ très pur réglé au minimum de déviation, situé à 8 mètres de la fente. Son objectif était ainsi de trouver des points de repère dans les spectres qu'il observait. Il étudie la flamme d'une chandelle (et remarque la raie jaune que l'on sait aujourd'hui être due au sodium), des flammes carbonées, la flamme de l'étincelle électrique et sera aussi le premier à pointer son appareil vers les corps célestes. Mais c'est surtout l'étude du spectre solaire qui va l'intéresser. En analysant la lumière solaire, Fraunhofer, qui ignorait les découvertes de Wollaston, constate l'existence de raies sombres dans le spectre : il en dénombre 576. Il choisit les huit raies noires les plus visibles, qu'il nomme A, B, C, D, E, F, G, H et s'en sert comme points de repère pour la détermination des indices de réfraction des différents rayons colorés dans un milieu donné. C'est ainsi que les raies du spectre solaire sont toujours appelées "raies de Fraunhofer". Ainsi, en introduisant une lunette astronomique puis un objectif de grande focale devant celle-ci pour agrandir l'image des spectres des corps célestes, en inventant et construisant des réseaux, plus exploitables quantitativement que les prismes, en nommant des raies noires dans le spectre solaire, en donnant une estimation photométrique de l'intensité des différentes couleurs dans le spectre d'une précision étonnante, Fraunhofer jette une moisson de faits qui vont, jusqu'aux années 1840, intéresser principalement les scientifiques anglais.

Dès 1822, sir David Brewster (1781-1868) s'intéresse en effet à la question des spectres. En cherchant à obtenir une lumière "homogène" (on dirait aujourd'hui monochromatique) pour éclairer des objets vus au microscope, il étudie tout d'abord des plaques de verres colorés. L'examen du spectre obtenu lui révèle un "degré d'homogénéité" peu satisfaisant. Il se tourne donc vers la combustion de substances inflammables et étudie la flamme de l'alcool salé : il obtient un spectre constitué presque uniquement de deux raies brillantes dans le jaune, très proches l'une de l'autre. Par la suite, c'est John Herschel (1792-1871) qui, dans une lettre à Brewster, annonce l'analyse spectroscopique qu'il a

effectuée sur des flammes d'alcool salé contenant en solution des substances comme les chlorures de strontium, calcium, baryum, mercure, cuivre, etc. En 1826, William Henry Fox Talbot (1800-1877) énonce pour la première fois l'idée d'une analyse chimique fondée sur l'observation de spectres. Dans le Journal de Brewster (t.5, avril-octobre 1826), il écrit ainsi :

"Le feu rouge des théâtres donne un très beau spectre, avec beaucoup de lignes brillantes ou de maxima de lumière [...]. Par exemple, la raie orangée peut être l'effet de la strontiane, puisque M. Herschel a trouvé dans la flamme du muriate de strontiane une raie de cette couleur. Si cette opinion était exacte et applicable aux autres raies définies, un coup d'œil jeté sur le spectre prismatique d'une flamme pourrait suffire pour y indiquer la présence de substances qui autrement n'y auraient été découvertes qu'à l'aide d'une analyse chimique laborieuse"⁹.

Après cette période "anglaise", l'événement le plus important dans l'évolution de l'instrumentation réside dans l'introduction du collimateur. Celui-ci est constitué d'une lentille convergente placée après la fente et ayant pour rôle de rendre parallèles les rayons entrant dans le prisme ou le réseau. Cet ajout important dans l'appareillage fut introduit indépendamment par Zantedeschi en Italie et par Swan en Angleterre en 1847 (Swan est l'inventeur de la lampe à incandescence avant Edison, avec qui il s'associera par la suite). Avec ce collimateur apparaît donc réellement le spectroscopie tel que nous le connaissons aujourd'hui :

"L'appareil tout entier destiné à l'étude spectrale d'une lumière prend ainsi des dimensions restreintes ; il peut être transporté, installé, manié avec une très grande facilité. Cet appareil, désigné sous le nom de *spectroscope*, se compose des trois parties suivantes, que l'on monte habituellement sur un même support, sur un même pied :

- 1° un tuyau de lunette portant à la place de l'oculaire une fente étroite, et muni d'un objectif dont le foyer principal est occupé par la fente même ;
- 2° un prisme réfringent placé tout près de cet objectif ;
- 3° enfin une lunette véritable, dont l'objectif se trouve tout près du prisme."¹⁰

Après des décennies passées à contempler les spectres sans avoir pu donner une explication des raies noires et en particulier de la multitude des raies noires du spectre solaire, c'est le physicien français Léon Foucault qui va réaliser pour la

⁸ Type de verre avec un haut indice de réfraction

⁹ Cité in DELAUNAY, Charles, *op.cit.*, p.465-466.

¹⁰ DELAUNAY, Charles, *op.cit.*, p.473-474.

première fois l'inversion d'un spectre au laboratoire, c'est-à-dire le passage d'une raie brillante à une raie noire correspondante. En 1849, Foucault réalise en effet deux expériences déterminantes au cours desquelles il remarque dans l'arc voltaïque du charbon une double raie brillante entre le jaune et l'orangé qui rappelle la double raie obscure appelée D dans le spectre solaire. Cependant, Foucault, à l'issue de ces manipulations, ne propose aucune hypothèse et ignore de plus que la raie D est due au sodium. Sur ce point, les travaux des savants allemands Gustav Kirchhoff et Robert Bunsen apparaissent comme beaucoup plus complets et plus profonds dans leur signification et leur portée. Ces recherches s'appuient surtout sur des innovations techniques majeures. En premier lieu, il s'agit de l'invention par Bunsen de son célèbre brûleur (il suffit de regarder le matériel des collèges et lycées aujourd'hui pour se rendre compte de la pérennité de son invention !). Spécialement créé pour l'analyse spectrale, le brûleur de Bunsen permet d'obtenir une flamme presque transparente, idéale pour ne pas gêner l'observation de la couleur des flammes après introduction d'un produit à analyser. Ensuite, Kirchhoff et Bunsen vont mettre au point un spectroscopie amélioré par rapport aux travaux de leurs prédécesseurs. Le spectroscopie des deux savants de Heidelberg possède de plus une échelle divisée projetée sur le spectre à l'aide de la flamme d'une bougie et d'une lentille : grâce à cette échelle divisée, Kirchhoff et Bunsen vont pouvoir faire des déterminations très précises des raies (figure 6).

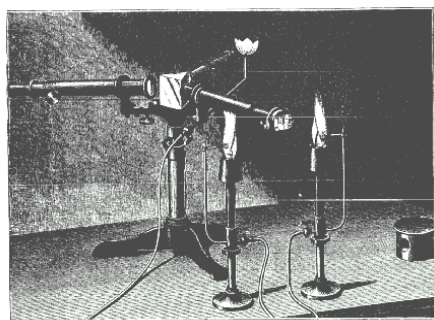


Fig. 6. Le spectroscopie de Kirchhoff et Bunsen.

Kirchhoff, grâce aux produits très purs préparés par Bunsen et à son brûleur, peut alors donner à la fin de l'année 1859 une interprétation théorique du phénomène. C'est ce que nous appelons aujourd'hui les lois de Kirchhoff : " la relation entre la puissance de l'émission et le pouvoir absorbant de chaque sorte de rayon [...] est la même pour tous les corps à la même température"¹¹. En termes

modernes, nous disons aujourd'hui que, placé dans des conditions d'excitation déterminées, un corps ne peut émettre que les radiations qu'il est capable d'absorber.

Les découvertes de Kirchhoff et Bunsen vont vivement émouvoir le monde scientifique et montrer que la spectroscopie est un outil précieux et unique pour la chimie : en 1861, ils découvrent le rubidium en examinant au spectroscopie une flamme contenant à l'état de vapeur une substance extraite de la Lépidoïte de Saxe ; la même année, ils trouvent également le césium dans les eaux mères des salines de Durkheim. S'enchaînent alors les succès : en 1862, Crookes, puis Lamy, découvrent le thallium ; en 1863, c'est la découverte de l'indium par Reich et Richter dans la blende de Freyberg ; en 1874, Lecoq de Boisbeaudran isole les raies de ce qu'il va nommer le gallium...

Suite à ses travaux conjoints avec Bunsen, Kirchhoff s'intéresse au spectre solaire. Sa loi lui permet d'affirmer que "nous pouvons savoir comment les raies noires du spectre révèlent les constituants de l'atmosphère solaire"¹². Pour cela, il utilise un spectroscopie à plusieurs prismes, le premier du genre (figure 7).

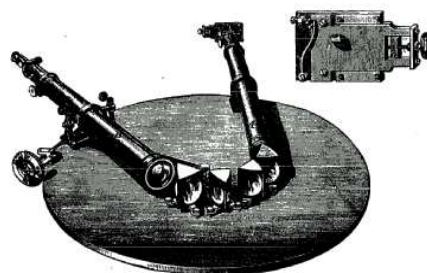


Fig. 7. Spectroscopie à plusieurs prismes de Kirchhoff.

En introduisant en même temps par deux parties différentes de la fente la lumière du Soleil et celle d'un corps connu, il peut observer facilement des coïncidences et réaliser l'analyse chimique et physique du Soleil.

Désormais, astronomie, physique et chimie seront liées par la spectroscopie. Ces domaines vont s'influencer sans cesse, et participer à modifier les habitudes des uns et des autres. Les années 1860 marquent ainsi un tournant évident : c'est à partir de ce moment que va émerger une nouvelle discipline, l'astronomie physique ou astrophysique, et que va apparaître un nouveau genre d'observatoire où observation et expérimentation vont se mêler. ■

¹¹ KIRCHHOFF, Gustav, " Contribution towards the History of the Solar Spectrum", *Philosophical Magazine*, 1863, 25, p.255.

¹² KIRCHHOFF, Gustav, *op.cit.*