

HISTOIRE

Histoire de la spectroscopie (1) : du spectroscopie à prisme au spectrographe à réseau

Jean-Pierre Maillard, Institut d'Astrophysique de Paris (jean-pierre.maillard@iap.fr)

Dans cette première partie, Jean-Pierre Maillard décrit l'évolution historique de la spectroscopie, initialement en utilisant des prismes, puis progressivement des réseaux en réflexion ou en transmission. Le prochain article abordera une autre méthode : la spectroscopie de Fourier.

La *spectroscopie* qui désigne la méthode d'analyse de la composition de la lumière constitue le moyen fondamental pour déterminer les conditions physiques et les constituants d'une source de lumière. Elle joue un rôle décisif en astronomie, la lumière étant la principale messagère des sources célestes. L'observation spectroscopique implique la construction de *spectromètres*, littéralement appareils à mesurer un *spectre*. Ces instruments ont une histoire liée aux progrès de la découverte des propriétés de la lumière et à ceux des moyens de la détecter. Le présent article retrace les principales étapes qui ont conduit du *spectroscopie à prisme* inventé au début du XIX^e s. au *spectrographe à réseau*, qui s'est généralisé. Ces dispositifs dispersent la lumière pour en former le spectre. Un deuxième article présentera une toute autre méthode, basée sur un montage optique dénommé *interféromètre*, inventé à la fin du XIX^e s., la *spectroscopie de Fourier*, qui utilise l'analyse mathématique dont ce physicien français du XIX^e s. est l'auteur.

Découverte de la composition de la lumière

On attribue à Newton (1643-1727) la mise en évidence (1666) de la propriété d'un prisme en verre de décomposer la lumière, qui s'explique par la loi de la réfraction décrite auparavant par Descartes (1637). Il partagea la lumière solaire sortant du prisme en sept couleurs élémentaires, allant du violet au rouge. En traversant le prisme, par l'effet de la réfraction, la lumière bleue est plus déviée que la lumière rouge, ce qui sépare spatialement les couleurs (figure 1). Avec cette même loi, Newton expliquera le phénomène de l'arc-en-ciel, manifestation naturelle de la dispersion de la lumière.

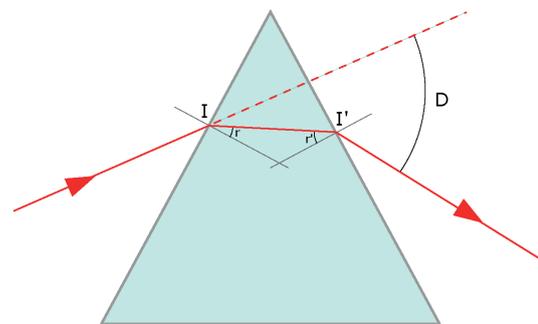


Fig. 1. Trajet d'un rayon lumineux dans un prisme. La déviation totale du rayon incident représentée par l'angle D dépend de la « couleur » de la lumière.

William Herschel (1738-1822), astronome anglais célèbre pour sa découverte en 1781 d'une nouvelle planète, Uranus, se demanda en 1800 si les rayons du Soleil qui nous éclairent et nous chauffent, possèdent une *puissance calorifique* qui dépend de leur couleur. Pour cela, il installa trois thermomètres, l'un éclairé par la lumière solaire dispersée par un prisme et les deux autres placés à côté, en dehors du faisceau lumineux. Il constata en déplaçant ensemble les trois thermomètres du violet au rouge que la température lue sur le premier augmentait tandis que celle des deux autres ne changeait pas. Il poursuivit son expérience en plaçant ses thermomètres au-delà de la limite du rouge (figure 2) et mesura alors une différence de température encore plus forte entre le premier thermomètre et les deux autres. Il en déduisit la présence de *rayons calorifiques invisibles*, nommés depuis *rayons infrarouges* (IR). Il conclut que ces rayons même invisibles pouvaient être appelés « lumière » comme ceux qui nous éclairent puisqu'il n'observait pas de discontinuité en déplaçant son thermomètre de la partie visible à la partie invisible au-delà du rouge.



Fig. 2. Expérience d'Herschel qui lui permit de mettre en évidence l'existence du rayonnement infrarouge.

En apprenant la découverte faite par Herschel, Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) commença en 1801 des expériences pour voir s'il ne pourrait pas détecter de la lumière invisible dans le spectre solaire au-delà du violet. Avec un montage semblable, il utilisa du chlorure d'argent, substance chimique connue pour sa propriété de noircir en présence de lumière. Il déplaça ce produit déposé sur une plaque, du rouge vers le violet et au-delà et constata qu'il noircissait très lentement éclairé par la lumière rouge et immédiatement placé après le violet. Ritter nomma cette lumière invisible *rayons chimiques*, appelés ensuite *rayons ultraviolets* (UV). Ces deux expériences marquent les prémices de la spectroscopie.

Aux origines de la spectroscopie

Il faut attendre Joseph von Fraunhofer (1787-1826) pour assister à la véritable naissance de la spectroscopie. En 1814, il isole un pinceau de lumière de la source par une fente découpée dans un écran avant de traverser un prisme. La lumière dispersée tombe sur une règle en verre graduée que l'on examine avec un oculaire, dispositif appelé pour cette raison un *spectroscope*. Fraunhofer note sur la règle la présence de traits verticaux brillants, parallèles à la fente d'entrée, lorsque la source est une flamme et de traits sombres sur un fond brillant quand c'est le Soleil, traits qu'il nomme *raies*. La spectroscopie

était née par la mise en évidence de « raies » dans la composition de la lumière solaire. Le changement de couleur d'un bout à l'autre de la règle a conduit, en même temps qu'était découverte la nature ondulatoire de la lumière, à la notion fondamentale de *longueur d'onde*, désignée couramment par la notation λ , paramètre qui distingue les couleurs et détermine la composition d'une lumière. Entre le violet et le rouge, λ varie continuellement de 400 à 700 nm. Chaque raie observée dans cet intervalle se trouve affectée d'une longueur d'onde précise qui la caractérise.

Trois ans plus tard, Fraunhofer réalisa un dessin, premier spectre solaire publié (figure 3), montrant la position des raies sombres repérées grâce à son spectroscope, qu'il désigna par des lettres pour les plus intenses. Certaines de ses notations sont encore utilisées comme *raies D, H et K*, appelées encore *raies de Fraunhofer*.



Fig. 3. Spectre solaire dessiné par Fraunhofer en 1817 avec les principales raies repérées par des lettres.

Il s'intéressa dès 1821 aux propriétés dispersives d'une série de fentes étroites parallèles, réalisée par des fils métalliques tendus, également espacés, formant un système appelé *réseau* (grating en anglais) qui fonctionnait en transmission. Fraunhofer réalisa ensuite des réseaux formés par des traits parallèles gravés sur un miroir, augmentant le nombre équivalent de fentes. Il ira jusqu'à 302 traits par mm, inventant le *réseau par réflexion*. Il remplaça dans son spectroscope le prisme par un tel réseau, avec lequel il put mesurer les positions de 476 raies du Soleil.

En France, en 1842, Edmond Becquerel (1820-1891) qui s'intéressait aussi à la spectroscopie du Soleil eut l'idée de remplacer la règle graduée du spectroscope par un daguerréotype, l'ancêtre de la plaque photographique, du nom de l'inventeur qui l'avait mis au point quelques années auparavant. Avec ce montage, il réalisa pour la première fois un *spectrographe* qui lui permit, grâce à la photographie, une reproduction exacte du spectre solaire, sans plus avoir besoin d'un dessin.

L'identification du spectre solaire

Le physicien Gustav Kirchhoff (1824-1887) à Heidelberg perfectionne le spectroscope à prisme de Fraunhofer par le choix de verres appelés *flints*, qui augmentent la dispersion de la lumière. Il introduit une lentille collimatrice après la fente d'entrée, de telle sorte que le prisme soit éclairé par un faisceau

parallèle, et une lentille collimatrice après le prisme qui ainsi forme l'image du spectre sur la règle graduée, donnant un instrument beaucoup plus lumineux.

Avec ce montage, entre 1859 et 1861, Kirchhoff et son collaborateur Bunsen (1811-1899), obtiennent avec la flamme d'un brûleur (figure 5) des spectres du sodium, du potassium, du fer et d'autres éléments chimiques, avec lesquels ils entreprennent l'identification des atomes responsables des raies relevées par Fraunhofer dans le spectre solaire. Ils écrivent : « *Les raies sombres dans le spectre solaire qui ne sont pas causées par l'atmosphère terrestre viennent de la présence dans l'atmosphère brillante du Soleil de ces substances qui dans une flamme produisent des raies brillantes à la même position* ».

Leur étude inaugure l'application majeure de la spectroscopie qui est de permettre l'identification des éléments chimiques présents dans une source céleste. Par ailleurs, la méthode de comparaison entre spectres de laboratoire et spectres astronomiques qu'ils ont mise en œuvre est toujours utilisée.

Ils découvrent aussi la notion fondamentale de *spectre d'émission* et de *spectre d'absorption* d'un même élément (voir encadré). Grâce aux progrès des plaques photographiques, des spectrographes à prisme seront installés derrière des lunettes astronomiques pour cette fois placer sur la fente d'entrée des étoiles, marquant le vrai début de l'astrophysique. Ces observations conduiront à la classification des étoiles par types spectraux, distingués par leur température de rayonnement, caractérisés par leurs spectres qui révèlent des compositions chimiques différentes.

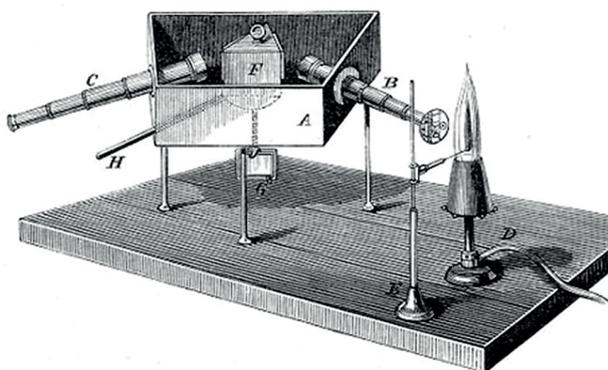


Fig. 4. Spectroscopie à prisme de Kirchhoff et Bunsen pour leurs travaux en laboratoire. Avec à l'entrée une fente, la boîte A porte la collimatrice B, l'oculaire C et le prisme F. En D est un brûleur et un support E tient l'élément dont on prend le spectre.

Spectre d'émission et spectre d'absorption

Un spectre décrit la distribution de l'énergie lumineuse d'une source en fonction de la longueur d'onde. On parle de *spectre d'émission* quand cette distribution présente des pics isolés. Au contraire, des minima étroits d'énergie dans cette fonction indiquent un *spectre d'absorption* (figure 5). Le niveau entre les *raies d'absorption* suppose l'existence de sources qui émettent un *spectre continu*, ne présentant aucune raie comme le spectre d'une lampe à incandescence. Au laboratoire, le spectre d'absorption d'un gaz est obtenu avec la lumière d'une telle source qui après traversée d'un tube rempli du gaz, entre dans un spectrographe. Trois paramètres principaux déterminent l'aspect d'un spectre d'absorption : la température, la pression du gaz et la longueur du parcours de la lumière dans le gaz. Il est en fait impossible de simuler ainsi l'atmosphère du Soleil ou d'une étoile. La solution, découverte par Kirchhoff et Bunsen, consiste à obtenir des spectres en émission avec un brûleur. Ainsi les éléments étudiés sont portés à haute température qui, sans être égale, se rapproche de celle du Soleil. Ils sont vaporisés et émettent de la lumière donnant un spectre en émission. Une décharge électrique dans le gaz contenu dans un tube constitue une autre source d'excitation, plus couramment utilisée.

Mais l'identification d'un élément dans le spectre solaire par comparaison avec son spectre d'émission s'avère possible parce qu'une raie donnée peut se former en émission ou en absorption selon les conditions d'excitation. L'observation des spectres a conduit aussi les physiciens à se poser la question des mécanismes de formation des raies d'un élément, à commencer par le plus simple, l'hydrogène. Pour parvenir à les expliquer, une nouvelle physique, née au début du XX^e s., a dû être développée, la *mécanique quantique*. La description qu'elle permet de la structure des atomes, des liaisons entre atomes dans les molécules, qui donnent naissance aux raies observées, représente un autre volet majeur de la spectroscopie.

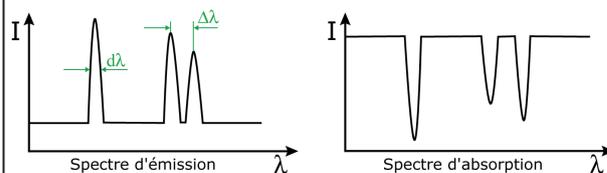


Fig. 5. Schémas d'un spectre d'émission et d'un spectre d'absorption.

L'avènement du spectrographe à réseau

La *résolution spectrale*, notée R , constitue la caractéristique essentielle d'un spectromètre. Elle est égale à $\lambda/d\lambda$ où λ est la longueur d'onde considérée et $d\lambda$ le plus petit domaine de longueur d'onde que l'instrument permet d'identifier en ce point. Elle exprime la capacité de l'instrument de séparer deux raies proches. Si les sommets de deux raies sont

séparés par $\Delta\lambda$ (figure 5), elles apparaissent distinctes si $d\lambda < \Delta\lambda$. Pour un même domaine, plus de raies apparaissent avec R élevé. En éclairant le spectromètre par une source émettant une raie fine et intense, idéalement un laser, mais aussi une lampe emplie d'un gaz à basse pression, la largeur à mi-hauteur mesurée sur le spectre de cette raie donne $d\lambda$. Une valeur de $R \approx 100$ est qualifiée de « basse résolution ». Une « haute résolution » signifie généralement $R \geq 10^5$. La résolution des spectroscopes fut améliorée en sélectionnant pour les prismes des verres à grand pouvoir dispersif, les flints. Des spectroscopes avec plusieurs prismes en série ont été construits, multipliant ainsi la dispersion de la lumière par le nombre de prismes. Un montage mérite d'être signalé, inventé en 1862 à Vienne par Ludwig von Littrow (1811-1877) avec un prisme qui porte son nom. Le montage est décrit par un observateur français : « *Dans ce spectroscope, la lumière au sortir du collimateur traverse plusieurs prismes et tombe sur un dernier de 30° dont la face postérieure est étamée. Le faisceau revient donc sur lui-même, traverse à nouveau les prismes et rentre dans la lunette collimatrice* ». Dans le prisme de Littrow la lumière est réfractée par la première face puis réfléchi par le miroir et à nouveau réfractée par la face d'entrée. Il donne donc une dispersion finale égale à celle d'un prisme de 60°. Placé à la suite d'une série de prismes, il permet de doubler la dispersion totale. Toutefois, ces montages compliqués sont rares. La résolution atteinte par le spectroscope à prisme unique demeure au mieux de l'ordre de 1000. De plus, la dispersion des verres qui détermine la résolution n'est pas constante, plus forte dans le bleu que dans le rouge. Dans le dernier quart du XIX^e s., le prisme commence à être remplacé par les premiers réseaux par réflexion qui vont permettre d'atteindre des résolutions beaucoup plus élevées. Le réseau combine les effets de *diffraction* de la lumière par une fente étroite et d'*interférence* entre les rayons de même direction issus de chaque fente. Il généralise l'expérience menée en 1803 par Thomas Young (1773-1829) avec deux fentes. La séparation entre deux fentes successives, paramètre caractéristique du réseau, se nomme le *pas*. Si i est l'angle d'incidence sur le réseau d'un rayon de lumière de longueur d'onde λ , l'angle de sortie r est donné par la relation fondamentale :

$$\sin r = \sin i + k \lambda / a$$

où k est un nombre entier appelé ordre et a le pas du réseau. Pour voir le rôle de k et a prenons $i = 0^\circ$, soit $\sin r = k\lambda/a$. Sachant que $|\sin r| < 1$, pour une valeur donnée de a , la longueur d'onde λ peut se trouver

diffractionnée pour plusieurs valeurs de k , positives et négatives. Avec un faisceau incident de lumière visible, pour que toute la lumière sorte et seulement dans les ordres $+1$ et -1 , a doit être supérieur à la plus grande longueur d'onde présente dans la lumière analysée, mais peu différent pour une variation notable de r avec λ . Avec $a = 2 \mu\text{m}$, r varie entre $11,5^\circ$ et $20,5^\circ$, soit 9° pour λ entre $0,4$ et $0,7 \mu\text{m}$. La dispersion passe à $20,8^\circ$ pour $a = 1 \mu\text{m}$ (de $23,6^\circ$ à $44,4^\circ$) montrant que ce dispositif permet une grande dispersion de la lumière, nécessaire pour atteindre de hautes résolutions. Des dispersions plus grandes demandent un pas encore plus petit et ensuite une limitation du domaine spectral couvert. Notons que $a = 1 \mu\text{m}$ signifie 1 000 traits/mm.

Des machines à graver les réseaux sont construites à partir de 1881 par le physicien américain Henry Rowland (1848-1901), qui atteindront des valeurs de 800 traits/mm. Une pointe diamantée portée par une vis de grande précision est animée d'un mouvement de translation pour graver un sillon sur la hauteur d'un miroir. Puis la vis tourne d'un tour pour déplacer la pointe, le pas de la vis étant égal au pas du réseau, et graver un nouveau sillon. Le processus est long et délicat. Des réseaux avec des densités de traits plus élevées attendront encore plusieurs années. Mais le nom de Rowland demeure associé à l'invention du *réseau concave* car gravé sur un miroir sphérique. En plaçant la fente d'entrée sur le cercle dit de Rowland le schéma optique du spectrographe est simplifié puisque la lentille pour éclairer le réseau et celle pour faire l'image du spectre ne sont plus nécessaires. Ce montage qu'il utilisa pour améliorer la résolution du spectre solaire, a toutefois l'inconvénient que le spectre se forme sur ce cercle, obligeant à courber le détecteur. Il demeure utilisé pour des applications dans l'UV lointain où pour une efficacité optique suffisante un minimum de pièces optiques s'impose.

La généralisation de l'emploi de la plaque photographique placée au foyer du collimateur de sortie sur laquelle se forme l'image du spectre de la source étudiée, marqua l'avènement du *spectrographe à réseau* qui permet l'enregistrement de l'image du spectre qui peut ainsi être mesuré et conservé.

La spectroscopie au-delà du visible

Les premiers spectrographes à réseau utilisaient la configuration optique du spectroscope, avec lentilles collimatrices à l'entrée et après le réseau (figure 4). Le montage devenu classique, dit de « Czerny-Turner », du nom de ses deux inventeurs à Berlin en

1930, a consisté à remplacer les lentilles collimatrices par des miroirs convergents de même focale (figure 6). En fait, dès 1889, le spectroscopiste allemand Hermann Ebert (1861-1913) avait eu l'idée de remplacer les lentilles par un seul grand miroir sphérique, une moitié servant pour le faisceau d'entrée, l'autre pour celui de sortie. Ce montage sera repris en 1952 par l'américain William Fastie (1916-2000) sous le nom « Ebert-Fastie », installé dans des fusées car très compact, pour les premiers essais de spectroscopie depuis l'espace. Ces deux montages étaient motivés par le souci d'étendre l'analyse spectroscopique au-delà du domaine visible où elle se trouvait limitée par la plaque photographique, avec Czerny-Turner en infrarouge et Ebert-Fastie dans l'ultraviolet. Pour ce faire, dans le montage de la figure 6, une fente est placée en sortie comme à l'entrée. Ce dispositif dénommé *monochromateur* permet de faire tomber une seule longueur d'onde sur une cellule photo-électrique sensible à la lumière non visible, détecteur qui commençait à se développer. En pivotant avec précision le réseau autour d'un axe parallèle aux traits, placé au milieu de sa surface, on « balaie » le spectre de la source. Ainsi furent obtenus les premiers spectres de sources IR puis UV en laboratoire.

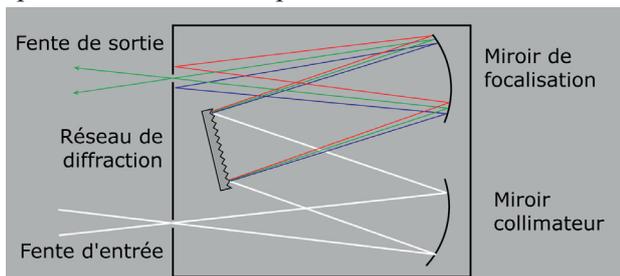


Fig. 6. Montage optique d'un monochromateur à réseau de type Czerny-Turner.

Une autre révolution, débutée dans les années 80 et qui se poursuit, fut réalisée par le développement des détecteurs photo-électriques panoramiques, ou mosaïques de détecteurs. La plaque photographique fut bien sûr le premier détecteur panoramique. Mais aussi bien dans les appareils pour particuliers que dans les caméras spécialisées, elle est maintenant remplacée par les détecteurs CCD (Charge-coupled device) à base de silicium, beaucoup plus sensibles et permettant une digitalisation directe des images. Leur dimension est donnée en nombre de pixels, donc en nombre de détecteurs individuels rassemblés sur un même support. Avec au début au mieux 100×100 , des CCD de $4\,000 \times 4\,000$ pixels sont aujourd'hui courants. Différentes techniques ont permis d'adapter leur sensibilité vers l'UV et même jusqu'aux rayons X.

À partir des années 90, les premières mosaïques de détecteurs IR sont apparues, qui travaillent à très basse température, avec diverses combinaisons de matériaux semi-conducteurs suivant le domaine spectral, et d'autres avec des *bolomètres* à base de germanium pour accéder à l'infrarouge lointain. Ces détecteurs ont permis de supprimer le besoin d'un monochromateur, améliorant considérablement la sensibilité des spectrographes, et d'en étendre l'usage sur de larges domaines en dehors du visible.

Conclusion

Le spectrographe à réseau s'est imposé donc dans tous les domaines spectraux où il est possible de réaliser des réseaux et grâce à de nombreux progrès dans leur fabrication. Des études ont précisé l'influence du profil des traits sur l'efficacité du réseau. Elles ont conduit aux *réseaux échelle*, un profil en forme de marche d'escalier adapté pour une utilisation sous un grand angle d'incidence donnant une réflexion maximum dans les ordres élevés, qui permettent d'atteindre les très hautes résolutions. Mais plusieurs ordres se trouvent superposés. Un filtre peut être placé à l'entrée du spectrographe pour isoler un seul ordre, mais le domaine spectral est alors très étroit. La solution adoptée pour les grands spectrographes consiste à introduire à la suite du réseau échelle un réseau de faible dispersion dans une direction perpendiculaire afin de séparer les ordres, formant un spectrographe à *dispersion croisée*. Pour rendre les réseaux plus accessibles, sachant la difficulté de leur gravure, des techniques de réplique ont été mises au point pour fabriquer à moindre coût de nombreuses copies à partir d'un modèle. Mais la haute résolution vers les courtes longueurs d'onde demande des réseaux à plusieurs milliers de traits par mm. Ils sont obtenus avec les réseaux *holographiques*. Des franges d'interférence parallèles très serrées par laser formées sur une couche de résine photosensible déposée sur un support plan poli, génèrent dans l'épaisseur de la couche des sillons de profil sinusoïdal. Des densités jusqu'à 6 000 traits/mm sont ainsi réalisées.

Mais la rapidité de la technique fait qu'elle remplace désormais souvent les répliques de réseaux gravés. Ainsi le spectrographe est utilisé du visible jusqu'aux rayons X, dernier domaine où les difficultés techniques à résoudre étaient grandes du fait des longueurs d'onde très petites, de 0,1 à 2 nm. Du côté de l'infrarouge, au-delà de $250\ \mu\text{m}$ il n'est plus possible de construire de réseaux. D'autres techniques doivent prendre le relais, dont la spectroscopie de Fourier qui fera l'objet de l'article II. ■