



**HAL**  
open science

## Absorption infrarouge de la fréquence $\nu_2$ de CH<sub>4</sub> comprimé

R. Coulon, B. Oksengorn, St. Robin

► **To cite this version:**

R. Coulon, B. Oksengorn, St. Robin. Absorption infrarouge de la fréquence  $\nu_2$  de CH<sub>4</sub> comprimé. Journal de Physique et le Radium, 1953, 14 (5), pp.347-348. 10.1051/jphysrad:01953001405034701 . jpa-00234746

**HAL Id: jpa-00234746**

**<https://hal.science/jpa-00234746>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

**ABSORPTION INFRAROUGE DE LA FRÉQUENCE  $\nu_2$   
DE CH<sub>4</sub> COMPRIMÉ**

Par R. COULON, B. OKSENGÖRN et St. ROBIN,  
Laboratoire des Hautes Pressions,  
Bellevue.

On sait que la fréquence  $\nu_2$  de CH<sub>4</sub> est normalement interdite dans l'infrarouge; d'autre part, comme elle se situe vers 1530 cm<sup>-1</sup>, elle est au voisinage du maximum d'absorption de la bande 1595 cm<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O, ce qui rend son observation très difficile. Cette bande n'a été observée que récemment bien que l'on ait calculé depuis longtemps [1] sa fréquence d'après celle d'autres bandes considérées comme des bandes de combinaison. Elle a été observée en Raman pour CH<sub>4</sub> liquide sous forme d'une bande diffuse très faible avec la fréquence 1529 cm<sup>-1</sup> [2]; l'absorption infrarouge de CH<sub>4</sub> liquide présente une large bande vers 1300 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ), avec un léger épaulement vers 1500 cm<sup>-1</sup> qu'on a pensé pouvoir attribuer à la fréquence  $\nu_2$ . On sait, d'autre part, que pour d'autres molécules pyramidales, SiH<sub>4</sub> et GeH<sub>4</sub>, par exemple, la fréquence  $\nu_2$  a pu être facilement observée en absorption dans le gaz à basse pression [4], bien que normalement inactive, par suite de la proximité de la fréquence  $\nu_4$  et d'une interaction de résonance du type Coriolis entre  $\nu_2$  et  $\nu_4$ . Avec CH<sub>4</sub>, bien que  $\nu_2$  et  $\nu_4$  soient plus distantes dans l'échelle des fréquences, on peut s'attendre à ce que  $\nu_2$  soit observable avec CH<sub>4</sub> gazeux; elle a, en effet, été signalée [5] pour  $\nu_2 \neq 1533,6$  cm<sup>-1</sup>, mais sans aucun détail complémentaire.

Des fréquences normalement interdites dans l'infrarouge ayant été observées récemment avec H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> [6] comprimés, avec une intensité croissant initialement comme le carré de la pression, nous avons pensé pouvoir mettre à profit ce phénomène pour faire apparaître nettement en absorption la fréquence  $\nu_2$  pour CH<sub>4</sub> gazeux. L'appareillage a été déjà décrit [7]; les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer muni d'un prisme de ClNa; la vapeur d'eau atmosphérique n'a pu être éliminée que par un balayage énergétique à l'argon pur et sec de tout le trajet optique. Nous avons utilisé du CH<sub>4</sub> commercial renfermant moins de 1 pour 100 d'impuretés (principalement de l'éthane et un peu d'azote) et environ 35 mg d'eau au mètre cube, quantité trop faible pour gêner les mesures [8] dans nos conditions expérimentales.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1 où l'on a porté le coefficient d'extinction ( $\varepsilon = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I}$ ) ( $l$ , épaisseur de la couche absorbante, ici 2,5 mm) en fonction du nombre d'ondes  $\nu$ . Deux maxima A et B se distinguent sur le flanc de la bande  $\nu_4$  dont le maximum est situé du côté des faibles fréquences par rapport à la figure. Le maximum A peut être attribué à  $\nu_2$ ; son somme est trouvée à 1537 cm<sup>-1</sup>. Le maximum B doit probablement être attribué à la forte bande  $\nu_8$  (1472 cm<sup>-1</sup>) de l'éthane; ceci est compatible avec un calcul simple effectué à partir de mesures d'intensité de cette bande [9]; nous avons vérifié, en outre, que l'addition

de petites quantités de  $C_2H_6$  à notre  $CH_4$  augmentait l'intensité relative de cette bande.

Le coefficient d'absorption apparent de A n'est pas proportionnel à l'épaisseur  $l$  de gaz comprimé (à pression égale de  $CH_4$ ); ceci est dû au fait que la

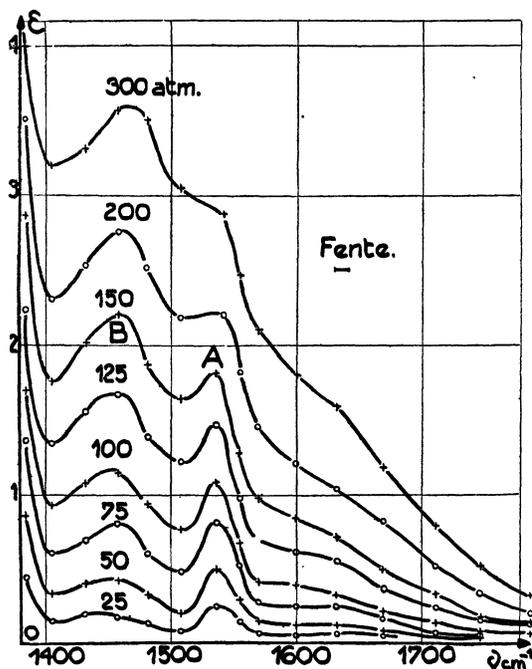


Fig. 1.

bande est résoluble, mais non résolue dans les conditions de l'expérience; étant donné la faible ouverture de nos fenêtres, nous n'avons pas pu réduire suffisamment les fentes pour observer cette résolution (comme cela a été fait avec  $SiH_4$  et  $GeH_4$  [4]).

Nos mesures présentent cependant l'avantage de mettre nettement en évidence la fréquence  $\nu_2$  en absorption avec  $CH_4$  gazeux; d'autre part, l'examen de la figure 1 montre que l'intensité de  $\nu_2$  ne semble pas croître aussi rapidement que si elle obéissait à une loi quadratique en fonction de la densité du gaz comprimé; aux fortes pressions, elle n'apparaît plus que comme un épaulement à  $\nu_4$  conformément à ce qui a été observé avec  $CH_4$  liquide.

- [1] HERTZBERG G. — Molecular spectra and molecular structure. II. Infra-red and Raman spectra of polyatomic molecules, New-York, 1947, p. 306.
- [2] RANK D. H., SCHULL E. R. et AXFORD D. W. E. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 116.
- [3] HOLDEN R. B., TAYLOR W. J. et JOHNSTON H. L. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1356.
- [4] TINDALL C. H., STRAWLEY J. W. et NIELSEN H. H. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 151 et 161.
- [5] BURGESS J. S. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 302.
- [6] WELSH H. L., CRAWFORD M. F. et LOCKE J. L. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 586.
- [7] COULON R., OKSENGORN B., ROBIN S. et VODAR B. — *J. Physique Rad.*, 1953, **13**, 63.
- [8] HETTNER G. — *Ann. Physik*, 1918, **55**, 476.
- [9] SMITH L. G. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 139.

Manuscrit reçu le 23 mars 1953.