

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194,593.196.3

Расчет коэффициентов уширения линий метилцианида: самоуширение и уширение азотом

Н.Н. Лаврентьева^{1,2}, А.С. Дударёнок^{1,2}, Ж.В. Булдырева^{3*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия

³Institute UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté,
16 route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

Поступила в редакцию 22.01.2015 г.

Представлены результаты расчетов полуширин линий молекул метилцианида в случае самоуширения и уширения азотом. Вычисления выполнены при комнатной температуре ($T = 296$ К) для ~1400 линий, вращательные квантовые числа варьируются в пределах: J от 0 до 70 и K от 0 до 10. Для каждой линии рассчитаны температурные показатели, рассмотрена температурная зависимость для условий атмосфер Земли и Титана. Вычисления проводились с использованием полуэмпирического метода, являющегося модификацией ударной теории уширения линий, основанной на привлечении экспериментальных значений параметров контура линий. Полученные величины находятся в хорошем согласии с измеренными данными.

Ключевые слова: уширение линий, молекулы типа симметричного волчка, метилцианид, контур линии, межмолекулярные взаимодействия; line-broadening, symmetric top, methylcyanide, line-contour, intermolecular interactions.

Метилцианид является долгоживущим загрязнителем атмосферы, он важен для изучения физико-химических процессов в тропосфере и стратосфере Земли и Титана. Точные расчеты параметров контура линий метилцианида необходимы для определения профиля его концентрации.

Несмотря на важность изучения полуширин CH_3CN как для земных, так и для астрофизических исследований, имеется небольшое количество работ, в которых приводятся экспериментальные и расчетные данные по уширению линий метилцианида. Измерения коэффициентов самоуширения линий представлены: для микроволновой области в [1], дальней ИК-области – в [2–9], средней ИК-области – в [10], ближней ИК-области – в [11]. В [2, 4–8] описаны результаты расчетов полуширин линий, полученные с помощью метода Андерсона–Цао–Карнатта (АЦК), причем все вычисления дают завышенные результаты ~20%. Превышение расчетных значений связано с применением процедуры прерывания, когда ударный параметр b_0 определяется из решения уравнения $S_2(b_0) = 1$, где $S_2(b)$ – функция прерывания по методу АЦК. Уширение линий CH_3CN давлением N_2 наиболее исследовано в чисто

вращательной полосе поглощения, измеренные значения полуширин даны в [1, 6, 9, 12]. Работа [6] содержит расчетные данные (метод АЦК), в статье [12] приведены результаты вычислений уширения по методу Робера–Бонами, а также расчеты коэффициента температурной зависимости (температурный интервал 235–340 К). Измеренные данные [10] являются самыми многочисленными, представлены полуширины линий для более чем 700 переходов (вращательные квантовые числа $J \leq 48$, $K \leq 10$, полоса ν_4 , P - и R -ветви).

Для расчета полуширин линий молекул симметричного волчка для случаев $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$ применялся полуэмпирический (ПЭ) метод [13], уже зарекомендовавший себя при описании уширения линий молекул типа симметричного волчка [14, 15]. Использование процедуры прерывания в полуэмпирическом методе правомерно для молекул, характеризующихся сильными взаимодействиями, когда расстояние наибольшего сближения меньше параметра прерывания из теории АЦК ($r_c < b_0$, r_c – расстояние наибольшего сближения). В таких условиях прерывание процесса поглощения происходит до того, как траектория становится нелинейной. Взаимодействие двух сильных диполей обеспечивает выполнение этого условия, влияние короткодействующих сил слабо в этом случае и учитывается с помощью корректирующего фактора. Для сильных взаимодействий справедливы следующие допущения:

* Нина Николаевна Лаврентьева (lno@iao.ru); Анна Сергеевна Дударёнок (osip0802@sibmail.com); Жанна Васильевна Булдырева (jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr).

столкновения – бинарные, продолжительность столкновений меньше, чем время между столкновениями, поступательное движение частиц описывается приближением классических траекторий, интерференция линий не учитывается. Детально полуэмпирический метод описан в [13], здесь мы приводим краткое описание.

Согласно общим положениям полуклассической теории полуширина γ_{if} и сдвиг центра линии δ_{if} перехода $i \rightarrow f$ могут быть записаны следующим образом:

$$\gamma_{if} + i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v F(v) dv \int_0^\infty b U(i, f, p, b, v) db, \quad (1)$$

где n – плотность возмущающих частиц; $\rho(p)$ – заселенность уровня p ; p – набор квантовых чисел второй (возмущающей) молекулы; v – относительная скорость сталкивающихся молекул; $F(v)$ – функция распределения по скоростям Максвелла; b – прицельное расстояние.

Функция эффективности $U(i, f, p, b, v)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} U(i, f, p, b, v) &= 1 - \left\{ 1 - S_{2,fp,ip}^{(L)} \right\} \times \\ &\times \cos \left[S_{1,fp} - S_{1,ip} + \operatorname{Im} S_{2,fp} - \operatorname{Im} S_{2,ip} \right] \times \\ &\times \exp \left[- \left(\operatorname{Re} S_{2,fp} + \operatorname{Re} S_{2,ip} + S_{2,fp,ip}^{(C)} \right) \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь S_1 и S_2 – выражения первого и второго порядка по теории возмущения; индексы (L) и (C) соответствуют «связным» и «присоединенным» («linked» and «connected») диаграммам теории возмущения. Член первого порядка S_1 отвечает за адиабатический эффект и определяется только изотропной частью потенциала, а S_2 – его анизотропной частью. Обе функции зависят от «классической» траектории относительного движения сталкивающихся молекул.

Выражения (1) и (2) зависят от сил дипольных переходов $D^2(ii'l)$ и $D^2(ff'l)$ различных каналов рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$, связывающих нижние и верхние уровни перехода с другими близко расположенными уровнями. Эти параметры являются квадратом приведенных матричных элементов молекулярных постоянных, таких как дипольный момент или компоненты квадрупольного тензора. Параметры контура линий в теории АЦК выражаются как

$$\begin{aligned} \gamma_{if} &= A(i, f) + \sum_i D^2(ii'l) P_l(\omega_{ii'}) + \\ &+ \sum_{f'} D^2(ff'l) P_l(\omega_{ff'}) + \dots, \quad (3) \end{aligned}$$

членами более высоких порядков здесь пренебрегается;

$$\begin{aligned} P_l(\omega) &= \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \sum_{l', p'} A_{ll'} D^2(pp'l') \times \\ &\times F_{ll'} \left(\frac{2\pi c b_0(p, i, f)}{v} (\omega + \omega_{pp'}) \right) \quad (4) \end{aligned}$$

является функцией эффективности каналов рассеяния $i \rightarrow i'$ или $f \rightarrow f'$ (если заменить $\omega_{ii'}$ и $\omega_{ff'}$ на ω); $A_{ll'}$ – параметры для определенного ll' -типа взаимодействия, $l = 1$ соответствует дипольным переходам и $l = 2$ – квадрупольным переходам в поглощающей молекуле. Выражение

$$A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v F(v) b_0^2(v, p, i, f) dv \quad (5)$$

представляет собой обычное слагаемое теории АЦК, обусловленное прерыванием $(b_0(v, p, i, f))$ – параметр прерывания).

Вероятности переходов $D^2(ii'l)$ и $D^2(ff'l)$ относятся к каналам рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$, они обусловлены только свойствами поглощающей молекулы. Функция эффективности $P_l(\omega_{ii'})$ зависит от межмолекулярного потенциала, траектории относительного движения молекул, уровней энергии и волновых функций буферной молекулы. Как было предложено в [13], функция эффективности $P_l(\omega)$ может быть представлена в виде:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega) C_l(\omega), \quad (6)$$

где $P_l^A(\omega)$ – функция эффективности в теории АЦК; $C_l(\omega)$ – поправочный фактор, который рассчитывается из подгонки к экспериментальным данным. В то время как функция $P_l^A(\omega)$ определяет все основные вклады в уширение, множитель $C_l(\omega)$ дает небольшую поправку, связанную с учетом некоторых тонких эффектов.

Ранее для расчетов коэффициентов уширения линий метилхлорида применялся корректирующий фактор:

$$C_l = \frac{c_1}{c_2 \sqrt{J} + 1} \cdot \frac{1}{c_3 (J - c_4)^2 + 1}. \quad (7)$$

Поскольку коэффициенты уширения метилхлорида и метилцианида имеют подобные зависимости от вращательных квантовых чисел, в настоящей работе вычисления проводились с использованием фактора (7). В этом выражении параметр c_1 корректирует величину коэффициента уширения, c_2 и c_3 – зависимость от вращательного квантового числа J , c_3 несет ответственность за ширину кривой в районе максимума, c_4 отвечает за перемещение центра максимума. Отметим, что функция C_l не искажает зависимость полуширины от вращательного квантового числа J , а только корректирует ее.

Параметры полуэмпирической модели для обоих уширяющих газов определялись подгонкой к экспериментальным коэффициентам уширения линий [10] с применением метода покоординатного спуска. В случае самоуширения линий метилцианида в подгонке, проводимой отдельно для разных значений квантового числа K , использовались все имеющиеся экспериментальные данные. Для уширения азотом введена прямолинейная зависимость параметров модели от квантового числа K , при этом в подгонке участвовали только данные при $K = 1$ (43 линии) и $K = 7$

(26 линий). В результате для параметра c_1 получена следующая зависимость от K : $0,4265 - 0,0165K$ (показана на рис. 1 сплошной линией вместе с точными значениями параметров c_1 для различных K – черные квадраты). Зависимости от индекса K других полуэмпирических параметров определены как $c_2 = 0,06 + 0,01K$, $c_3 = 0,001 + 0,0015K$, $c_4 = 8 + K$.

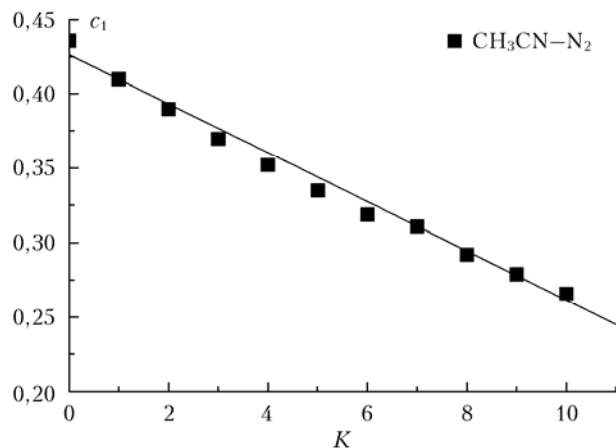


Рис. 1. Параметр полуэмпирической модели в зависимости от квантового индекса K

Необходимые в расчетах спектроскопические постоянные основного состояния и мультипольные моменты для поглощающей молекулы взяты из [12, 16], для возмущающей молекулы – из [17, 18] (табл. 1).

Таблица 1
Молекулярные постоянные метилцианида и азота

Спектроскопические постоянные, см^{-1}			
CH_3CN [16]		N_2 [17]	
A	5,273 615	B	1,989
B	0,306 842	$D \cdot 10^6$	5,763
$D_J \cdot 10^7$	1,270 030		
$D_{JK} \cdot 10^6$	5,917 693		
$D_K \cdot 10^5$	9,439 863		
$H_J \cdot 10^{15}$	-8,806 091		
$H_{JK} \cdot 10^{11}$	3,410 359		
$H_{KJ} \cdot 10^{10}$	2,021 030		
$H_K \cdot 10^9$	4,403 000		
$L_{JJJJ} \cdot 10^{20}$	-6,170 900		
$L_{JJJK} \cdot 10^{16}$	-2,384 600		
$L_{JJKK} \cdot 10^{15}$	-1,581 100		
$L_{JKKK} \cdot 10^{14}$	-1,524 400		
Мультипольные моменты			
CH_3CN [12]		N_2 [18]	
μ , Д	3,913	Θ , Д · Å	-1,4
Θ , Д · Å	1,8		

Примечание. A , B – вращательные постоянные; D , D_J , D_{JK} , ... – коэффициенты центростремительного искажения; μ и Θ – дипольный и квадрупольный моменты соответственно.

В расчеты включены электростатические диполь-дипольные взаимодействия (в случае самоуширения

CH_3CN) и взаимодействия более высоких порядков (диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное), а также индукционная и дисперсионная части поляризационного потенциала.

Проведены многочисленные вычисления коэффициентов уширения линий для R -ветви в полосе ν_1 при комнатной температуре ($T = 296$ К). Вращательные квантовые числа нижнего состояния изменяются в следующих пределах: J от 0 до 70 и K от 0 до 10. Полученные полуширины линий находятся в промежутке $0,195-1,891 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{CN}$); $0,1210-0,1787 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$).

На рис. 2 приведено сравнение со всеми имеющимися литературными данными для случаев самоуширения [2, 8–10] и уширения азотом [9, 10, 12] (R -ветвь, $K = 2$, $J = 0-70$). Наряду с экспериментальными полуширинами линий ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$) показаны расчеты, выполненные с использованием методов Бернбаума (Б) и Робера–Бонами (РБ) [12]. Все приведенные в литературе вычисленные коэффициенты самоуширения линий значительно превышают (~20%) имеющиеся измеренные результаты (на рисунке не представлены).

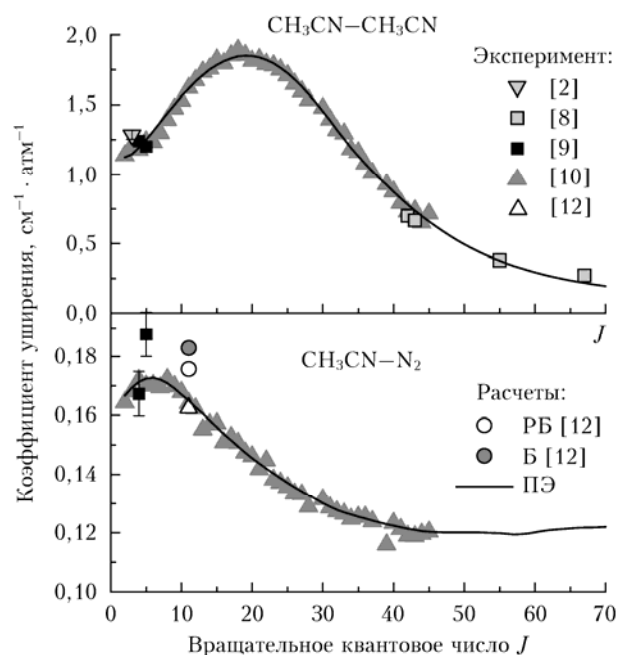


Рис. 2. Вычисленные по полуэмпирическому методу коэффициенты уширения линий метилцианида собственным давлением (вверху) и давлением азота (внизу) в сравнении с результатами измерений [2, 8–10, 12] и расчетов по методам Робера–Бонами и Бернбаума [12], в зависимости от вращательного квантового числа. Символы, использованные на верхней и нижней панели, соответствуют одним и тем же источникам

Сравнивая результаты наших расчетов с наиболее обширным массивом экспериментальных данных [10], получаем среднеквадратичное отклонение (СКО), равное $0,057 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (3,6%) для системы $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{CN}$ и $0,0028 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (1,3%) для системы $\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$. В табл. 2 представлены СКО уширения от экспериментальных данных [2, 7–10, 12]

для R - и P -ветвей. Видно, что лучшее согласие наблюдается с измеренными значениями из [10]. Подгонка параметров корректирующего фактора производилась по данным R -ветви, согласие с экспериментальными величинами, как это следует из табл. 2, лучше для P -ветви. Этот факт подтверждает работоспособность используемого метода и надежность полученных параметров.

Таблица 2

Среднеквадратичные отклонения рассчитанных полуширин линий ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) от экспериментальных данных [2, 7–10, 12]		
Источник	R -ветвь	P -ветвь
$\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{CN}$		
[2]	0,162	
[7]	0,069	
[8]	0,121	
[9]	0,105	
[10]	0,063	0,048
$\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$		
[9]	0,0089	
[12]	0,0059	
[10]	0,0031	0,0024

Все найденные из расчетов зависимости полуширин линий от J для разных значений K имеют сходную форму. На рис. 3 показаны примеры упомянутой зависимости для $K = 0; 4; 7; 10$ для обоих уширяющих газов. Видно, что кривые имеют максимумы вблизи наиболее заселенного уровня энергии, которые смещаются в область больших значений J с ростом K . По данным, полученным с использованием полуэмпирического метода, в случае самоуши-

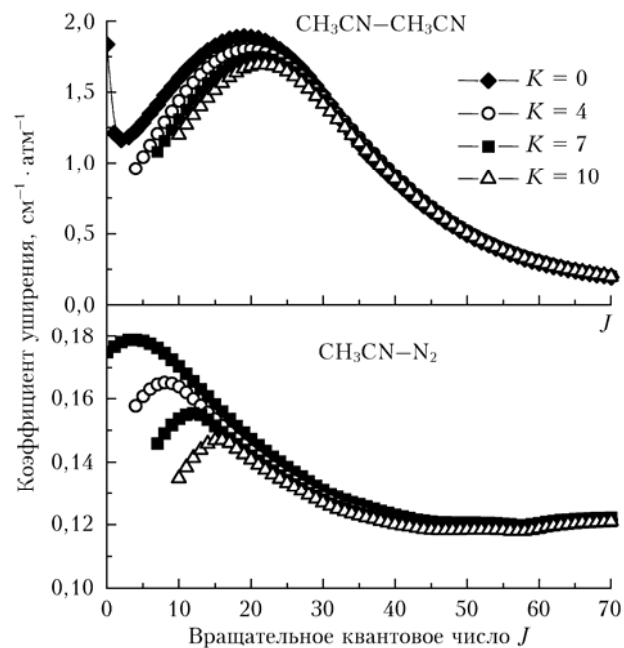


Рис. 3. Коэффициенты уширения линий метилцианида собственным давлением (вверху) и давлением азота (внизу) в зависимости от вращательного квантового числа. Символы, использованные на верхней и нижней панели, соответствуют одним и тем же значениям квантового числа K

рения для $K = 0$ максимум достигается при $J = 19$ ($\gamma = 1,891 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) и для $K = 7$ — при $J = 21$ ($\gamma = 1,747 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$). Помимо присутствия максимумов на кривых для всех значений K , для K , равного 0 и 1, на экспериментальных кривых (при самоуширении) имеется локальный минимум в области малых значений J , что связано с выполнением условия резонанса, когда частоты столкновительных переходов в поглощающей молекуле близки к соответствующим частотам в молекуле буферного газа. Аналогичные зависимости наблюдаются в поведении измеренных и расчетных коэффициентов уширения линий молекул метилцианида [10] и метилхлорида [10, 19]. Полуширины линий с ростом J ($J \sim 70$) они остаются практически без изменений. Подобная тенденция имеет место и для коэффициентов уширения линий других молекул, например, воды [20], озона [21], фтороводорода [22].

Кроме того, расчеты показывают, что при возрастании вращательного квантового числа J коэффициенты уширения линий для разных значений K становятся близки, что видно из рис. 3. Например, различие между величинами самоуширения линий $\gamma^{18,0}$ и $\gamma^{18,10}$ (из расчетов по ПЭ) составляет 14%, а между величинами $\gamma^{70,0}$ и $\gamma^{70,10}$ — 2%. Также на рисунке отражена общая тенденция уменьшения полуширин линий с возрастанием K при постоянном J .

В работе была исследована температурная зависимость коэффициентов уширения линий метилцианида. Расчеты полуширин для ~ 1300 линий были проведены для двух наборов температур: при $T = 250; 280; 310; 340 \text{ К}$ для атмосферы Земли (характеризуемой температурным интервалом 220–310 К [23, 24]) и при $T = 90; 130; 170 \text{ К}$ для атмосферы Титана (которой свойственны низкие температуры из интервала 94–170 К [25]). Зная полуширину линии при опорной температуре $T_0 = 296 \text{ К}$ ($\gamma_0(T)$) и при нескольких других температурах, мы можем получить коэффициент температурной зависимости N (температурный показатель, экспонента), используя выражение

$$\gamma = \gamma_0(T_0/T)^N. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что величина показателя N очень чувствительна к точности определения полуширин, особенно для узких линий. Даже небольшая неопределенность величины γ для узкой линии приводит к большим погрешностям в полученном значении N .

На рис. 4 представлены рассчитанные по полуэмпирическому методу температурные показатели для двух интервалов, характерных для атмосфер Земли и Титана, а также экспериментальные величины [6, 12, 26] и вычисленные с использованием метода АЦК [6] и формализма Робера–Бонами [12]. Наблюдается удовлетворительное согласие с данными [6, 26] и очень хорошее согласие с результатами измерений из работы [12].

Вычисленные коэффициенты температурной зависимости находятся в интервале от $-0,70$ до $1,11$

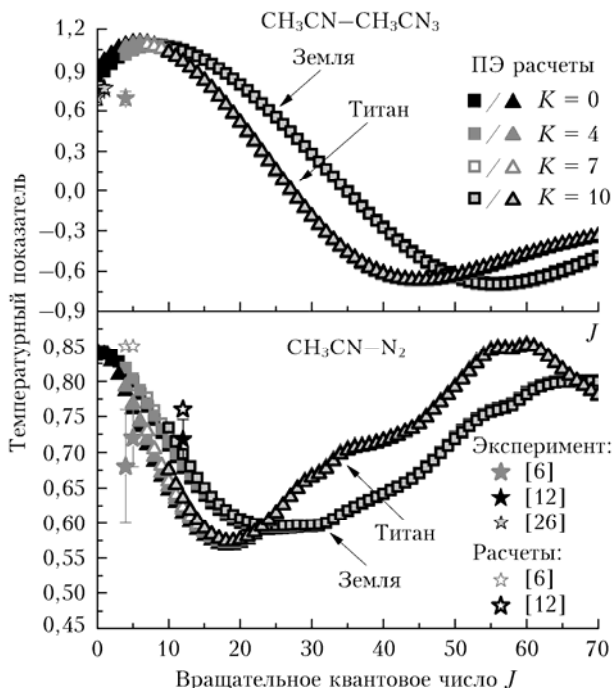


Рис. 4. Температурные показатели для атмосфер Земли (квадраты) и Титана (треугольники) в зависимости от вращательного квантового числа J (одинаковый окрас квадратов и треугольников указывает на одинаковые значения K). Символы, использованные на верхней и нижней панелях, соответствуют одним и тем же значениям индекса K (для рассчитанных нами данных), одним и тем же источникам (для литературных данных)

для системы молекул $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{CN}$ и от 0,57 до 0,85 для системы $\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$. Как видно из рис. 4, температурные показатели для фиксированного значения K сильно варьируются при изменении квантового числа полного углового момента. Например, для случая самоуширения величины N меняются от больших значений (для линий с низкими вращательными квантовыми числами) до нуля (с $J \sim 30$) и далее становятся отрицательными (для линий с более высокими квантовыми числами J). Минимальные значения экспонент обуславливаются доминирующим отрицательным вкладом от резонансных столкновений. В зависимости от индекса K коэффициенты температурной зависимости для полуширин линий CH_3CN меняются незначительно, разброс составляет менее 0,1 для $K = 0 \dots 10$.

На рис. 4 видно, что температурные зависимости для атмосфер Земли и Титана существенно различаются. При понижении температуры максимум заселенностей вращательных состояний (следовательно, и максимум влияния резонансных столкновений) смещается в сторону меньших J , что приводит к смещению минимума температурной экспоненты.

Используя рассчитанный нами температурный показатель (система молекул $\text{CH}_3\text{CN}-\text{N}_2$) и формулу (8), мы вычислили полуширины линии $J_K = 12_3 \leftarrow 11_3$ при $T = 236; 273; 303; 346$ К и сравнили их с измеренными данными из [12], результат сравнения показан на рис. 5. Наблюдается очень

хорошее согласие данных, величина СКО равна $0,0028 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (1,7%). Из рисунка видно, что согласие измерений с нашими расчетами лучше, чем с расчетами [12], сделанными в рамках формализма Робера–Бонами.

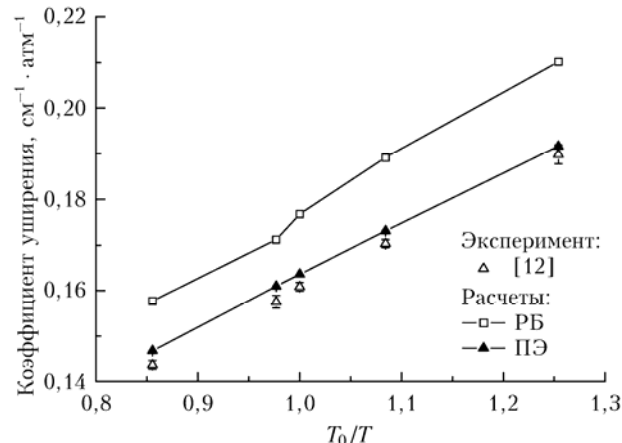


Рис. 5. Коэффициенты уширения линий метилцианида давлением азота как функция относительной температуры T_0/T в интервале 236–347 К

Таким образом, рассчитаны коэффициенты уширения линий молекул типа симметричного волчка CH_3CN собственным давлением и давлением азота при комнатной температуре ($T = 296$ К) для ~ 1400 линий. Вращательные квантовые числа изменяются в широких пределах: $J = 0-70$ и $K = 0-10$. Полученные величины находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Кроме того, вычислены температурные показатели для каждой упомянутой линии. Имеется хорошее согласие восстановленных полуширин линий при температурах 236–347 К с измеренными данными [12]. Рассмотрена вращательная зависимость (от J и K) полуширин линий. Наблюдаемые в эксперименте локальные минимумы при J , равном 0 и 1, для малых K и смещение максимума в область больших значений J с увеличением K подтверждаются расчетами.

Работа выполнена при частичной поддержке программы РАН 3.9 «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения».

1. *Srivastava G.P., Gautam H.O., Kumar A.* Microwave pressure broadening studies of some molecules // *J. Phys. B.* 1973. V. 6, N 4. P. 743–756.
2. *Buffa G., Diliato A., Minguzzi P., Tonelli M.* Acoustic detection in millimeter wave spectroscopy: Pressure broadening of CH_3CN // *Int. J. Infrared. Millim. Waves.* 1981. V. 2, N 3. P. 559–569.
3. *Buffa G., Giulietti D., Lucchesi M., Martinelli M., Tarrini O., Zucconi M.* High-resolution measurements of pressure self-broadening and shift for the methylcyanide rotational $J = 1-0$ line // *Nuovo. Cim. D.* 1988. V. 10. P. 511–518.
4. *Buffa G., Giulietti M., Lucchesi M., Martinelli M., Tarrini O.* Collisional line shape for the rotational spectrum of methylcyanide // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90, iss. 12. P. 6881–6886.

5. *Haekel J., Mader H.* Self-broadening and shift for the $J = 0-1$ rotational lines of $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{N}$ and $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$ using the microwave transient emission technique // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1989. V. 41, N 1. P. 9–15.
6. *Derozier D., Rohart F.* Foreign gas and self-relaxation of CH_3CN : Low-temperature dependence for the 92-GHz transition // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 140, iss. 1. P. 1–12.
7. *Buffa G., Tarrini O., Natale P., Inguscio M., Pavone F.S., Prevedelli M., Evanson K.M., Zink L.R., Schwaab G.W.* Far infrared self-broadening in methylcyanide: Absorber–perturber resonance // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 45, N 9. P. 6443–6450.
8. *Schwaab G.W., Evanson K.M., Zink L.R.* Far-infrared self-broadening and pressure shift measurements of methyl cyanide // *Int. J. Infrared. Millim. Waves.* 1993. V. 14, N 8. P. 1643–1655.
9. *Fabian M., Morino I., Yamada K.M.T.* Analysis of the line profiles of CH_3CN for the $J = 5 \leftarrow 4$ and $J = 6 \leftarrow 5$ rotational transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190, N 2. P. 232–239.
10. *Rinsland C.P., Devi V.M., Benner D.C., Blake T.A., Sams R.L., Brown L.R., Kleiner I., Dehayem-Kamadjeu A., Müller H.S.P., Gamache R.R., Niles D.L., Masiello T.* Multispectrum analysis of the ν_4 band of CH_3CN : Positions, intensities, self- and N_2 -broadening, and pressure-induced shifts // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109, iss. 6. P. 974–994.
11. *O’Leary D.M., Rutha A.A., Dixneuf S., Orphal J., Varma R.* The near infrared cavity-enhanced absorption spectrum of methyl cyanide // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113, iss. 11. P. 1138–1147.
12. *Colmont J.-M., Rohart F., Wlodarczak G., Bouanich J.P.* K-dependence and temperature dependence of N_2 , H_2 , and He-broadening coefficients for the $J = 12-11$ transition of acetonitrile $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{N}$ located near 220.7 GHz // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 238, iss. 1. P. 98–107.
13. *Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L.* Semi-empiric approach to the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102, N 14–15. P. 1653–1658.
14. *Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N., Buldyreva J.V.* CH_3Cl self-broadening coefficients and their temperature dependence // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 321–326.
15. *Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N., Buldyreva J., Margulès L., Motiyenko R.A., Rohart F.* Experimental studies, line-shape analysis and semi-empirical calculations of broadening coefficients for $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}-\text{CO}_2$ submillimeter transitions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 145. P. 50–56.
16. *Simeckova M., Urban S., Fuchs U., Lewen F., Winnewisser G., Morino I., Yamada K.M.T.* Ground state spectrum of methylcyanide // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 226, iss. 2. P. 123–136.
17. *Reuter D., Jennings D.E., Brault J.W.* The $\nu = 1 \leftarrow 0$ quadrupole spectrum of N_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 115, iss. 2. P. 294–304.
18. *Harries J.E.* The temperature dependence of collision-induced absorption in gaseous N_2 // *J. Opt. Soc. Amer.* 1979. V. 69. P. 386–393.
19. *Buldyreva J.* Air-broadening coefficients of $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ and $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ rovibrational lines and their temperature dependence by a semi-classical approach // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 315–320.
20. *Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Saveliev V.N., Sinitsa L.N., Camy-Peyret C., Claveau Ch., Valentin A.* Half-width temperature dependence of nitrogen broadened lines in the ν_2 band of H_2O // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 224, iss. 2. P. 164–175.
21. *Buldyreva J., Lavrentieva N.N.* Nitrogen and oxygen broadening of ozone infrared lines in the $5 \mu\text{m}$ region: Theoretical predictions by semiclassical and semiempirical methods // *Mol. Phys.* 2009. V. 107, N 15. P. 1527–1536.
22. *Быков А.Д., Стройнова В.Н.* Анализ полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния // *Оптика атмосф. и океана.* 2004. Т. 17, № 12. С. 1040–1045.
23. *Абдуллаев С.Ф., Назаров Б.И., Салихов Т.Х., Маслов В.А.* Корреляции температуры приземной атмосферы и оптической толщи аридного аэрозоля по данным AERONET // *Оптика атмосф. и океана.* 2012. Т. 25, № 5. С. 428–433.
24. *Маршчев В.Н.* Анализ поведения плотности воздуха и температуры в стратосфере над Томском в периоды ее возмущенного и спокойного состояний, выполненный по результатам лидарных измерений // *Оптика атмосф. и океана.* 2013. Т. 26, № 9. С. 783–792.
25. *Fulchignoni M., Ferri F., Angrilli F., Ball A.J., Barnun A., Barucci M.A., Bettanini C., Bianchini G., Borucki W., Colombatti G., Coradini M., Coustenis A., Debei S., Falkner P., Fanti G., Flamini E., Gaborit V., Grard R., Hamelin M., Harri A.M., Hathi B., Jernej I., Leese M.R., Lehto A., Lion Stoppato P.F., López-Moreno J.J., Mäkinen T., McDonnell J.A.M., McKay C.P., Molina-Cuberos G., Neubauer F.M., Pirronello V., Rodrigo R., Saggin B., Schweingenschuh K., Seiff A., Simões F., Svedhem H., Tokano T., Towner M.C., Trautner R., Withers P., Zarnecki J.C.* In situ measurements of the physical characteristics of Titan’s environment // *Nature (Gr. Brit.).* 2005. V. 438, iss. 7069. P. 785–791.
26. *Mäder H., Bomsdorf H., Andressen U.* The measurement of rotational relaxation time T_2 for $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$ self- and foreign gas collisions // *Z. Naturforsch. A.* 1979. V. 34. P. 850–857.

N.N. Lavrentieva, A.S. Dudaryonok, J.V. Buldyreva. **Calculation of methylcyanide line broadening coefficients: self- and nitrogen-broadening.**

Calculated self- and nitrogen-broadening coefficients of methylcyanide lines are presented. The calculations are performed at the room temperature ($T = 296 \text{ K}$) for ~ 1400 lines, rotational quantum numbers vary in ranges $0 \leq J \leq 70$; $0 \leq K \leq 10$. The temperature exponents for every value of broadening in the case of the Earth and Titan atmospheres temperature ranges are calculated. The calculations are made by a semi-empirical method, which is a modification of impact theory, based on the use of measured values of line contour parameters. A good agreement is obtained with experimental data.