

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Уширение колебательно-вращательных линий метилйодида давлением кислорода и воздуха

Ж.В. Булдырева¹, Л.А. Троицына¹, А.С. Дударенок², Н.Н. Лаврентьева^{2*}

¹Institute UTINAM

UMR CNRS 6213, University of Franche-Comté, Besançon, France

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

Поступила в редакцию 7.06.2021 г.

Рассчитаны коэффициенты уширения линий CH_3I давлением кислорода и воздуха при комнатной температуре для полосы ν_6 (подветви ${}^R\text{P}$, ${}^P\text{P}$, ${}^R\text{Q}$, ${}^P\text{Q}$, ${}^R\text{R}$ и ${}^P\text{R}$) в диапазоне вращательных квантовых чисел $0 \leq J \leq 70$, $0 \leq K \leq 20$. Вычисления выполнены двумя методами: полуклассическим методом с точными траекториями, адаптированным для случая активной молекулы типа симметричного волчка, сталкивающейся с двухатомным гомоядерным партнером, и полуэмпирическим методом, основанным на ударной полуклассической теории уширения и использующим корректирующий коэффициент для функций эффективности взаимодействий. При сравнении рассчитанных значений с экспериментальными данными, недавно опубликованными в литературе, для полуэмпирического подхода получено хорошее согласие, позволяющее предложить рассчитанные с его помощью полуширины для использования в атмосферных приложениях.

Ключевые слова: контур линии, коэффициенты уширения линий, молекула типа симметричного волчка, метилйодид; line profile, line-broadening, symmetric top, methyl iodide.

Молекулы метильной группы в соединении с галогенами (CH_3X , где X — галоген) способствуют разрушению озонового слоя [1, 2]. Метилйодид CH_3I является наиболее распространенным в атмосфере йодсодержащим соединением, вырабатываемым в основном морскими водорослями и фитопланктоном [3]. Кроме того, йодметан служит индикатором радиоактивного загрязнения атомных электростанций [4] и представляет большую опасность для здоровья человека как соединение, содержащее йод-131.

Информация по уширению линий CH_3I давлением воздуха, имеющаяся в спектроскопических базах данных HITRAN [5] и GEISA [6], находится лишь на начальной стадии сбора. Для земной атмосферы особый интерес представляет полоса ν_6 , так как на нее приходится одно из окон прозрачности. В течение многих лет как экспериментальные, так и теоретические исследования параметров контуров линий поглощения метилйодида сдерживались сложностью спектров этой молекулы (наличие сверхтонкой вращательной структуры и кориолисовы взаимодействия, например между полосами ν_6 и $2\nu_6$) и отсутствием строгого теоретического анализа, позволяющего приписать наблюдаемым переходам соответствующие наборы квантовых чисел.

Лишь после публикации [7], посвященной анализу положений линий в диапазоне $750\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ и определению вращательных постоянных для верхнего колебательного состояния, стало возможным получение первых значительных массивов экспериментальных данных по коэффициентам уширения линий в полосе ν_6 молекулярных систем $\text{CH}_3\text{I}\text{--}\text{CH}_3\text{I}$ и $\text{CH}_3\text{I}\text{--}\text{N}_2$ [8], а также $\text{CH}_3\text{I}\text{--}\text{O}_2$ [9]. В это же время измеренные и рассчитанные коэффициенты самоуширения были представлены в [10]. Полученные позже коэффициенты уширения воздухом [11] оказались в хорошем согласии с данными из [8, 9]. В [8–10] помимо экспериментальных значений были также предложены простые эмпирические модели для прогнозирования уширения линий, а в [10] были дополнительно проведены расчеты с применением полуклассического [12] и полуэмпирического [13] методов для широких диапазонов квантовых чисел ($0 \leq J \leq 70$, $0 \leq K \leq 20$). Вычисления полуширин линий метилйодида [10] продолжились в [14] для случая уширения линий давлением азота.

Настоящая работа продолжает исследование [10, 14] и направлена на оценку уширения линий CH_3I давлением кислорода и воздуха. Для расчета полуширин линий молекулы типа симметричного волчка для случая возмущения молекулами азота [14] и кислорода использовались два подхода, основанные на ударной полуклассической теории уширения, — полуклассический (ПК) метод [12] с точными траекториями и полуэмпирический (ПЭ) метод [13] с корректирующим коэффициентом для

* Жанна Васильевна Булдырева (jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr); Лариса Александровна Троицына (larisa.troitsyna@univ-fcomte.fr); Анна Сергеевна Дударенок (dudaryon@iao.ru); Нина Николаевна Лаврентьева (lnn@iao.ru).

функций эффективности. В рамках этой теории применяются следующие допущения: столкновения считаются бинарными, их продолжительность много меньше среднего времени свободного пролета, а поступательное движение частиц описывается классическими траекториями; интерференция линий не учитывается.

ПК метод [12], используемый в настоящей работе, включает экспоненциальное представление оператора рассеяния [15] и точные классические траектории [16], определяемые изотропной частью V_{iso} межмолекулярного потенциала взаимодействия. Столкновительная полуширина линии, соответствующей оптическому переходу $I \rightarrow f$, в см^{-1} , определяется выражением [15]:

$$\gamma_{if} = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \int_0^{\infty} 2\pi b db \langle 1 - e^{-\text{Re}S_2} \rangle_{J_2}, \quad (1)$$

где n – плотность буферного газа; c – скорость света; средняя тепловая скорость \bar{v} заменяет максвелловское распределение по скоростям v с целью экономии расчетного времени, а усреднение проводится по вращательным состояниям J_2 возмущающей молекулы, находящейся в основном колебательном состоянии. На практике интегрирование по прицельному параметру b заменяется интегрированием по расстоянию наибольшего сближения r_c , так что переход от $b db$ к $r_c dr_c$ сопровождается домножением на фактор, зависящий не только от значения изотропного потенциала в точке r_c , но и от его производной в этой точке (см. [12]). Из-за этого фактора удобной формой для V_{iso} является аналитический потенциал Леннард-Джонса, и в настоящей работе для CH_3I использовались параметры $\epsilon = 232,86 \text{ K}$ и $\sigma = 3,6367 \text{ \AA}$ [17]. Вклады второго порядка S_2 в матрицу рассеяния выражаются через матричные элементы анизотропного потенциала взаимодействия, который аппроксимируется суммой дальнедействующих (электростатических, индукционных и дисперсионных) слагаемых и парных взаимодействий «атом–атом». Функция S_2 состоит из трех слагаемых ($S_2 = S_{2,i} + S_{2,f} + S_{2,f'2'}$), формально соответствующих двум outer членам и middle члену в теории Андерсона–Тсао–Карнатта (АТК) [18]:

$$S_{2,i2} = \frac{2r_c^2}{\hbar^2 v^2} \sum_{l_1 l_2 l_k} [(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)]^{-1} \times \\ \times \sum_{J_i K_i J_2} (C_{J_i - K_i l_k}^{J_i - K_i})^2 (C_{J_2 0 l_2 0}^{J_2 0})^2 f_{l_1 l_2 l}^{k_i}, \quad (2)$$

$$S_{2,f2i2} = -\frac{2r_c^2}{\hbar^2 v^2} \sum_{l_1 l_2 l_k} (-1)^{p+l} [(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)]^{-1} \times \\ \times D(J_i J_f K_i K_f; \rho l_1) \sum_{J_2} (C_{J_2 0 l_2 0}^{J_2 0})^2 f_{l_1 l_2 l}^{k_i}, \quad (3)$$

($S_{2,f2}$ получается из (2) простой заменой индекса i на индекс f). Коэффициенты $D(J_i J_f K_i K_f; \rho l_1) = (-1)^{J_i + J_f} 2[(2J_i + 1)(2J_f + 1)]^{1/2} (C_{J_i K_i l_1 0}^{J_i K_i}) (C_{J_f K_f l_1 0}^{J_f K_f}) W(J_i J_f J_i J_f; \rho l_1)$ определяются коэффициентами Клебша–Гордана $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l m}$ и коэффициентами Рака $W(J_i J_f J_i J_f; \rho l_1)$, чьи аналитические выражения меняются в зависимости от подветви (${}^{\text{R,P}}\text{P}$, ${}^{\text{R,P}}\text{Q}$, ${}^{\text{R,P}}\text{R}$), а так называемые резонансные функции $f_{l_1 l_2 l}$ приведены в [12].

ПЭ метод, детально описанный в [13], дает полуширину спектральной линии, связанной с переходом $i \rightarrow f$, в виде

$$\gamma_{fi} = A(f, i) + \sum_l \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l(\omega_{ii'}) + \\ + \sum_l \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l(\omega_{ff'}). \quad (4)$$

Здесь $A(f, i) = \frac{n}{c} \sum_{J_2} \rho(J_2) \int_0^{\infty} b_0^2(v, J_2, f, i, J_2) v f(v) dv$ –

обычное слагаемое теории Андерсона [18], обусловленное прерыванием ($b_0(v, J_2, f, i)$ – параметр прерывания); $\rho(J_2)$ – заселенности уровней буферной молекулы; $f(v)$ – функция распределения Максвелла. Силы переходов $D^2(ii'|l)$ и $D^2(ff'|l)$, относящиеся к каналам рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$, зависят только от свойств поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Члены с $l = 1$ относятся к переходам дипольного типа, а вклады с $l = 2$ соответствуют квадрупольным переходам. Коэффициенты разложения $P_l(\omega_{ii'})$, известные как функции прерывания или функции эффективности, зависят от свойств взаимодействия молекул: от межмолекулярного потенциала, траектории относительного движения, структуры энергетических уровней и волновых функций возмущающей молекулы; они могут рассматриваться как функции эффективности для данного канала рассеяния. Функции $P_l(\omega_{ii'})$ – плавно меняющиеся, поэтому корректирующий множитель вводится именно для них:

$$P_l(\omega) = P_l^{\text{АТК}}(\omega) C_f(\omega), \quad (5)$$

где $P_l^{\text{АТК}}(\omega)$ – аналитическая функция эффективности из теории АТК; $C_f(\omega)$ – корректирующий фактор; $\omega = \omega_{ii'}$ или $\omega = \omega_{ff'}$ – частоты столкновительных переходов с начального i или конечного f состояний. Исходя из экспериментально наблюдаемых зависимостей коэффициентов уширения метилйодидом от вращательных квантовых чисел, применялся корректирующий фактор в виде

$$C_f(J) = \frac{c_1}{c_2 \sqrt{J+1}} \left(1 + \frac{1}{c_3 (J - c_4)^2 + c_5} \right) \quad (6)$$

с параметрами $c_1 - c_5$, определенными из подгонки нескольких рассчитанных полуширин подветви ${}^{\text{R}}\text{R}$ с соответствующими им экспериментальными данными [8, 9]. Поскольку коэффициенты уширения

линий давлением кислорода и азота имеют сходные зависимости от J , форма корректирующего фактора для них одна и та же, переподгоняются только значения параметров. Первый множитель в (6) корректирует вращательную зависимость, второй — увеличивает полуширины линий вблизи $J = c_4$ и оставляет практически без изменений для иных значений c_4 , не равных J . В случае $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ оказалось возможным ввести прямолинейную зависимость параметра c_1 от квантового числа K : $c_1 = 5,0 - 0,1K$; остальные полуэмпирические параметры были зафиксированы из пробных расчетов: $c_2 = 0,1$; $c_3 = 0,001$; $c_4 = 22$; $c_5 = 0,8$. Электростатические параметры поглощающей молекулы, дипольный момент $\mu = 1,6413$ Д и квадрупольный момент $Q = 10,7$ ДЕ для метилйодида взяты из [19] и [20] соответственно.

Были проведены вычисления коэффициентов уширения линий для Р-, Q-, R-ветвей в полосе ν_6 для комнатной температуры ($T = 296$ К). Вращательные квантовые числа нижнего состояния изменяются в следующих пределах: J от 0 до 70, а K от J до 20. Совокупность вычисленных вращательных зависимостей для ${}^{\text{P}}\text{R}$ -подветви при нескольких квантовых числах K для системы $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ представлена на рис. 1.

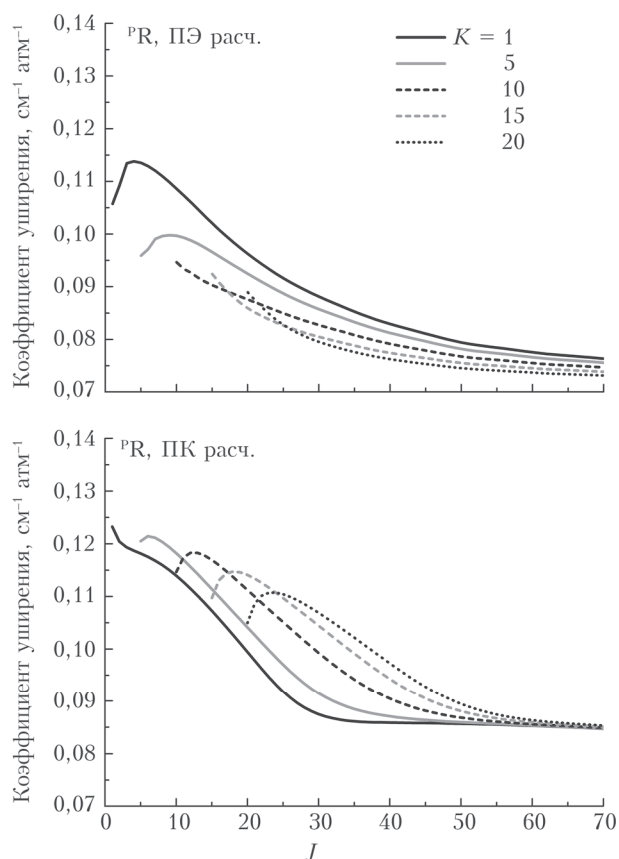


Рис. 1. Вычисленные ПЭ и ПК методами коэффициенты уширения линий метилйодида давлением кислорода в зависимости от J

Все найденные из расчетов зависимости полуширин линий от J для разных значений K имеют

сходную форму; физическое объяснение поведения коэффициентов уширения можно найти в [21]. Для «небольших» K ($K = 0-5$) кривые имеют неяркие выраженные максимумы, которые смещаются в область больших значений J с ростом K . Для больших значений вращательного квантового числа полуэмпирические кривые имеют монотонный характер. Полуширины линий с ростом J меняются достаточно резко, но для больших J ($J \sim 70$) они практически не изменяются.

Сравнение вычисленных обоими методами коэффициентов уширения линий давлением кислорода с экспериментальными данными подветви ${}^{\text{R}}\text{R}$ и ${}^{\text{P}}\text{R}$ для нескольких показательных значений K приведено на рис. 2.

Для малых значений K наблюдается хорошее согласие результатов расчетов с измерениями, тогда как для $K \geq 3$ полученные по ПК методу полуширины линий завышены и для буферного газа кислорода, и для воздуха (рис. 3), что может быть связано с пренебрежением передач энергии от внешних к внутренним степеням свободы [22]. Сравнение показывает, что в целом измеренные значения лучше согласуются с рассчитанными по ПЭ методу (например для R-ветви $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ [9] среднеквадратичное отклонение (СКО) составляет $0,0061 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$), чем с вычисленными по ПК методу (для R-подветви $\text{CH}_3\text{I}-\text{O}_2$ [9] СКО = $0,0117 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$). Экспериментальные данные [23], полученные для случая уширения кислородом в полосе ν_5 , оказались существенно ниже измеренных значений из [9] (в среднем на 9%) и рассчитанных нами величин (на 8%).

Сравнивая результаты полуэмпирических расчетов для подветви ${}^{\text{R}}\text{R}$ с наиболее обширным массивом экспериментальных данных [9], мы получаем СКО = $0,0065 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$, что соответствует 5,6%. Наилучшее согласие в данных наблюдается для случая $K = 4$, для которого имеет место наиболее гладкая экспериментальная кривая (СКО = $0,0040 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$; 3,8%).

Коэффициенты уширения метилйодида давлением воздуха были получены согласно выражению:

$$\gamma_{\text{air}} = 0,79\gamma_{\text{N}_2} + 0,21\gamma_{\text{O}_2}. \quad (7)$$

Величины γ_{N_2} взяты из [14]. Полуэмпирические и полуклассические полуширины линий, вычисленные с помощью комбинационного выражения (7), хорошо согласуются с измеренными коэффициентами уширения линий давлением воздуха [11]. На рис. 3 представлено сравнение с данными [11] для $K = 0, 6, 8, 12$ в подветвях ${}^{\text{R}}\text{R}$ и ${}^{\text{R}}\text{Q}$; приведенные на рисунке результаты даны в том числе для максимально высоких значений $K = 8, 12$ из [11]. Видно, что зависимость измеренных полуширин линий метилйодида от типа ветви слабая, что подтверждается данными вычислений по полуэмпирической методике, тот же вывод можно сделать и для случая других буферных газов по рис. 2, 3 и по данным работ [10, 14].

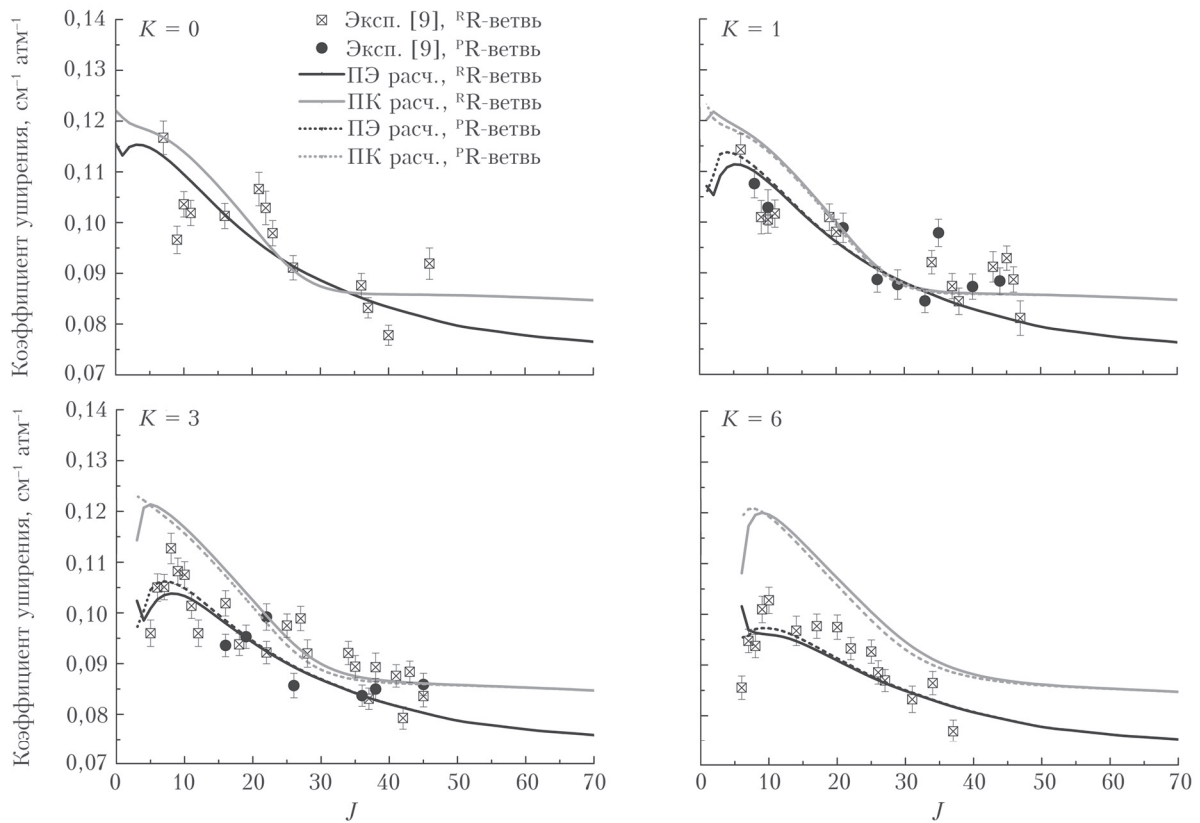


Рис. 2. Вычисленные ПЭ и ПК методами, а также измеренные [9] коэффициенты уширения линий метилйодида давлением кислорода в зависимости от J

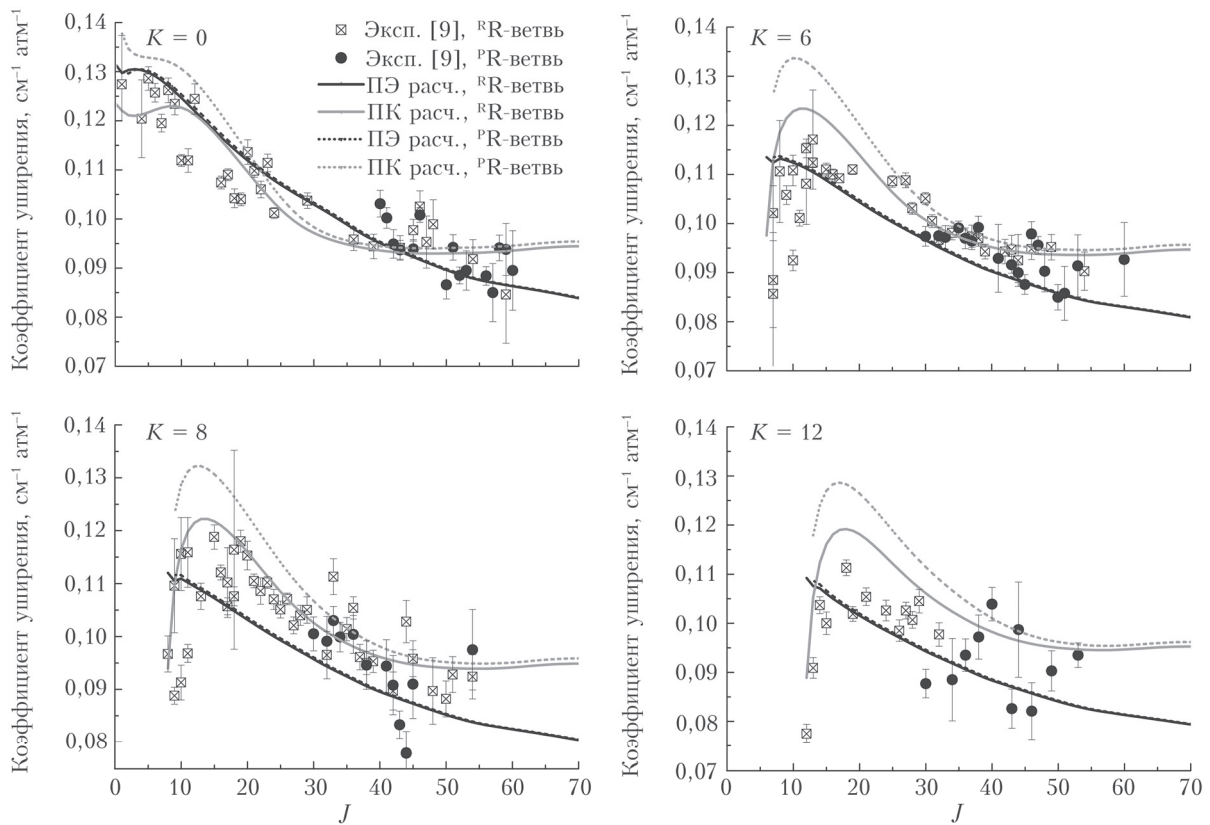


Рис. 3. Вычисленные ПЭ и ПК методами, а также измеренные [11] коэффициенты уширения линий метилйодида давлением воздуха в зависимости от J

Подведем итог. На основе сделанных в работе теоретических оценок коэффициентов уширения линий CH_3I давлением кислорода и воздуха перпендикулярной полосы в широком диапазоне вращательных квантовых чисел и их сравнении с имеющимися в литературе данными можно сделать вывод о хорошем согласии с полуэмпирическими расчетами. Рассчитанные по полуклассическому методу полуширины линий в основном выше полученных по полуэмпирическому методу, и разница между ними больше для малых значений вращательного числа J .

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Allan B.J., Mc Figgans G., Plane J.M.C., Coe H. Observation of iodine oxide in the remote marine boundary layer // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105, N D11. P. 14363–14370.
2. Bell N., Hsu L., Jacob D.J., Schultz M.G., Blake D.K., Butler J.H., King D.B., Lobert J.M., Maier-Reimer E. Methyl iodide: atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107, N D17. P. 1–12.
3. Yokouchi Y., Nojiri Y., Toom-Sauntry D., Fraser P., Inuzuka Y., Tanimoto H., Nara H., Murakami R., Mukai H. Long-term variation of atmospheric methyl iodide and its link to global environmental change // *J. Geophys. Res. Lett.* 2012. V. 39, N 23. P. L23805.
4. Fortin C., Fèvre-Nollet V., Cousin F., Lebègue P., Louis F. Box modelling of gas-phase atmospheric iodine chemical reactivity in case of a nuclear accident // *Atmos. Environ.* 2019. V. 214. P. 116838.
5. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J.V., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2017. V. 203. P. 3–69.
6. Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N., Chédin A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Benner D.C., Boudon V., Brown R., Buldyreva J., Campargue A., Coudert L.H., Devi V.M., Down M.J., Drouin B.J., Fayt A., Fittschen C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hill C., Hodnebrog Ø., Hu S.-M., Jacquemart D., Jolly A., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Liu A.-W., Lodi L., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Nielsen C.J., Orphala J., Perevalov V.I., Perrin A., Polovtseva E., Predoi-Cross A., Rotger M., Ruth A.A., Yu S.S., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vander Auwera J., Voronin B.A., Makie A. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 327, N 9. P. 31–72.
7. Perrin A., Haykal I., Kwabia Tchana F., Manceron L., Doizi D., Ducros G. New analysis of the ν_6 and $2\nu_3$ bands of methyl iodide (CH_3I) // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 324, N 6. P. 28–35.
8. Attafi Y., Hassen A.B., Aroui H., Tchana F.K., Manceron L., Doizi D., Vander Auwera J., Perrin A. Self and N_2 collisional broadening of rovibrational lines in the ν_6 band of methyl iodide ($^{12}\text{CH}_3\text{I}$) at room temperature: The J and K dependence // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2019. V. 231, N 7. P. 1–8.
9. Attafi Y., Galalou S., Kwabia Tchana F., Vander Auwera J., Ben Hassen A., Aroui H., Perrin A., Manceron L., Doizig D. Oxygen broadening and shift coefficients in the ν_6 band of methyl iodide ($^{12}\text{CH}_3\text{I}$) at room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2019. V. 239, N 12. P. 106679.
10. Raddaoui E., Troitsyna L., Dudaryonok A., Soulard P., Guinet M., Aroui H., Buldyreva J., Lavrentieva N., Jacquemart D. Line parameters measurements and modeling for the ν_6 band of CH_3I : A complete line list for atmospheric databases // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2019. V. 232, N 7. P. 165–179.
11. Raddaoui E., Soulard P., Guinet M., Aroui H., Jacquemart D. Measurements and modeling of air-broadening coefficients for the ν_6 band of CH_3I // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2020. V. 246, N 5. P. 106934.
12. Buldyreva J., Guinet M., Eliet S., Hindle F., Mouret G., Bocquet R., Cuisset A. Theoretical and experimental studies of $\text{CH}_3\text{X}-\text{Y}_2$ rotational line shapes for atmospheric spectra modelling: Application to room-temperature $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{O}_2$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 20326–20334.
13. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empirical approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102, N 14–15. P. 1653–1658.
14. Troitsyna L., Dudaryonok A., Buldyreva J., Filippov N., Lavrentieva N. Room-temperature $\text{CH}_3\text{I}-\text{N}_2$ broadening coefficients for the ν_6 fundamental // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2021. V. 266, N 5. P. 107566.
15. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // *J. Phys.* 1979. V. 40, N 10. P. 923–943.
16. Landau L.D., Lifshits E.M. Course of Theoretical Physics. Oxford: Pergamon, 1976. 197 p.
17. Werth S., Horsch M., Hasse H. Surface tension of the two center Lennard-Jones plus point dipole fluid // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144, N 5. P. 54702.
18. Tsao C.J., Cornutte B. Line-width of pressure-broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 1962. V. 2, N 1. P. 41–91.
19. Carocci S., Di Lieto A., Minguzzi P., Tonelli M. Measurement of the electric dipole moment of methyl iodide // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 144, N 2. P. 429–442.
20. Wensink W., Noorman C., Dijkerman H. Self-broadening and self-shifting of $J=0$ to 1 and $J=1$ to 2 rotational transitions of CH_3Br and CH_3I // *J. Phys. B.* 1980. V. 13, N 20. P. 4007–4020.
21. 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. Transf.* 2013. V. 130. P. 315–320.

22. *Ivanov S., Nguyen L., Buldyreva J.* Comparative analysis of purely classical and semiclassical approaches to collision line broadening of polyatomic molecules: I. C_2H_2 -Ar case // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 233, N 1. P. 60–67.

23. *Hoffman K., Davies P.* Pressure broadening coefficients of ν_3 fundamental band lines of CH_3I at 7μ measured by diode laser absorption spectroscopy. // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 252, N 2. P. 101–107.

J.V. Buldyreva, L.A. Troitsyna, A.S. Dudaryonok, N.N. Lavrentieva. **Broadening coefficients of methyl iodide vibrotational lines induced by nitrogen, oxygen, and air pressure.**

The nitrogen-, oxygen-, and air-broadening coefficients of CH_3I lines in the ν_6 band ($^R P$ -, $^P P$ -, $^R Q$ -, $^P Q$ -, $^R R$ -, and $^P R$ -sub-branches) are calculated at room temperature with the rotational quantum numbers $0 \leq J \leq 70$, $0 \leq K \leq 20$. Calculations are performed by two methods: the semi-classical method with exact trajectories, adapted for the case of an absorbing molecule such as a symmetric top, colliding with a diatomic homonuclear partner, and the semi-empirical method based on the impact semi-classical theory and using an empirically adjusted factor for the efficiency functions. When comparing with recently published experimental data, a good agreement was obtained for the semi-empirical approach, so that the half-widths can be calculated by this method for reliable use in atmospheric applications.