

Эффект Дике, столкновительное сужение и интерференция при самоуширении линий поглощения CO₂ в полосе 30013 ← 00001. Измерения и тестирование моделей контура

В.А. Капитанов¹, К.Ю. Осипов¹, А.Е. Протасевич¹,
Ю.Н. Пономарев¹, Я.Я. Понуровский^{2*}

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований самоуширения и сдвига шести изолированных линий поглощения CO₂ в зависимости от давления в районе 1,6 мкм при комнатной температуре. Измерения проведены на высокочувствительном диодном лазерном спектрометре высокого разрешения с отношением сигнал-шум от 3000 до 7000. Для описания экспериментальных спектров использовались пять теоретических моделей контуров: VP, RP, qSDRP, qSDVP, qSDVP + LM. Обнаружены сильное влияние слабых близкорасположенных линий на восстанавливаемые параметры (интенсивность и коэффициент столкновительного уширения) сильных линий и нелинейный характер зависимости параметра сужения от давления при использовании контуров RP и qSDRP. Показана линейная зависимость восстанавливаемых параметров контура qSDVP + LM от давления в диапазоне от 0,001 до 1 атм.

Ключевые слова: лазерный спектрометр, модели контура спектральных линий поглощения, зависимость от давления, молекула CO₂; laser spectrometer, absorption line profile, pressure dependence, CO₂ molecule.

Введение

В последнее время произошло значительное улучшение техники экспериментальной спектроскопии, были разработаны новые, более чувствительные методы регистрации спектров. В результате повышено отношение сигнал-шум и разрешение при регистрации экспериментальных спектров. Для решения ряда прикладных задач, таких как расчет пропускания атмосферы, мониторинг атмосферных газов спектроскопическими методами, требуются все более точные данные о параметрах линий поглощения (положения центров, интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига). Как показано во многочисленных работах, описание экспериментальных спектров контуром Фойгта (VP) и полученные при этом параметры уже не удовлетворяют по точности поставленным задачам: использование указанного контура приводит к систематическим ошибкам при определении интенсивностей линий, положения центра при нулевом давлении, столкновительных полуширин, сдвигов [1].

В настоящее время для описания экспериментальных спектров используются более сложные модели контуров линий: Раутиана–Собельмана (RP), зависящего от давления Фойгта (qSDVP), зависящего от скорости Раутиана–Собельмана, а также Артмана–Трана (НТР), учитывающего интерференцию спектральных линий. Тестированию этих моделей при описании спектров поглощения основных атмосферных газов посвящено большое количество работ, обзор которых можно найти в [2, 3]. Теоретическое описание контуров получено для отдельной изолированной линии, а возросшее отношение сигнал-шум позволяет регистрировать очень слабые линии, и сильные (тестируемые) линии уже нельзя считать изолированными. Наличие слабых линий существенно влияет на значения восстановленных параметров сильных линий.

Цель настоящей работы – провести тестирование наиболее широко используемых моделей контуров при описании самоуширения линий поглощения R12–R22 (полоса 30013 ← 00001) CO₂ в диапазоне давлений 0,001–1 атм. Выбор молекулы CO₂ для тестирования обусловлен следующими причинами. Во-первых, эта молекула играет критическую роль в формировании радиационного баланса и климата Земли, ее спектр хорошо изучен. Во-вторых, CO₂ – линейная молекула, не имеет дипольного момента,

* Венидикт Андреевич Капитанов (venedikt@iao.ru); Константин Юрьевич Осипов (osipov@iao.ru); Александр Евгеньевич Протасевич (a.e.protasevich@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurion@iao.ru); Яков Яковлевич Понуровский (jakov@nsc.gpi.ru).

и при низком давлении спектральные линии хорошо разрешены. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи.

1. Измерить спектры поглощения CO_2 в диапазоне давлений от 0,001 до 1 атм с высоким отношением сигнал-шум ($S/N > 2000$).

2. Изучить влияние слабых и сильных близко-расположенных линий на восстановленные параметры исследуемых линий поглощения.

3. Проанализировать зависимости параметров модели от давления.

4. Оценить адекватность используемых моделей, учитывая линейность зависимостей параметров модели от давления (приближение бинарных столкновений), величину и форму разности между экспериментальным и модельным спектрами (residual).

Эксперимент

Экспериментальные измерения спектров чистого CO_2 при комнатной температуре в широком диапазоне давлений (до 1 атм) были проведены в отделе диодной лазерной спектроскопии Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Экспериментальная установка (рис. 1) включает в себя двухканальный диодный лазерный спектрометр высокого разрешения и вакуумную систему для приготовления газовых смесей.

Основу измерительного комплекса составляют: DFB-лазер фирмы NEL с длиной волны излучения $\lambda = 1,6$ мкм и два оптических канала – измерительный и реперный. В реперном канале находится ячейка с исследуемым газом (CO_2) при низком давлении для дополнительной стабилизации и калибровки длины волны по максимуму линии поглощения CO_2 . Управление накачкой и перестройка длины волны излучения DFB-лазера обеспечиваются периодически-

скими импульсами тока трапецевидной формы с частотой повторений 250 Гц и длительностью импульса 3 мс. Длина волны диодного лазера в каждом импульсе перестраивается в диапазоне 1,2–1,5 см^{-1} в зависимости от «угла наклона» изменения тока накачки лазера. Температура кристалла лазера стабилизируется с ошибкой $2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ при изменении температуры от 0 до 55 $^\circ\text{C}$. При средней величине тока накачки ≈ 60 мА мощность лазера не превышает 15 мВт, полуширина линии генерации ≈ 5 МГц ($0,00016 \text{ см}^{-1}$).

Перед началом эксперимента на прогретой и подготовленной установке аналитическая кювета замещалась на своем месте конфокальным интерферометром Фабри–Перо со свободным спектральным диапазоном, равным 0,04933 см^{-1} , для линейаризации относительной шкалы длин волн путем записи пиков пропускания интерферометром. Излучение диодного лазера поступало на разделитель пучка, где распределялось между реперной и аналитической кюветами в соотношении 1 : 9 (рис. 1). Интенсивность лазерного излучения на выходе измерительных ячеек регистрировалась с помощью Hamamatsu InGaAs-фотодетекторов с активным элементом диаметром 2 мм и обнаружительной способностью $D^* = 5 \cdot 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Коэффициент преобразования предусилителей фотоприемников – 10 В/мА; полоса пропускания – 120 кГц. Чистый CO_2 предварительно осушался в азотной криогенной ловушке на входе в вакуумную систему. Затем газ напускался до необходимого давления в аналитическую кювету (диаметром 30 мм и длиной $199,8 \pm 0,2$ см). Давление газа в системе в диапазоне 0–10 кПа измерялось с помощью датчика «Sensor» (погрешность = 0,1%), а в диапазоне 0–100 кПа – датчиком «Элемер» АИР-20/М2 (погрешность 0,2%). Сигнал давления также регистрировался системой сбора данных.

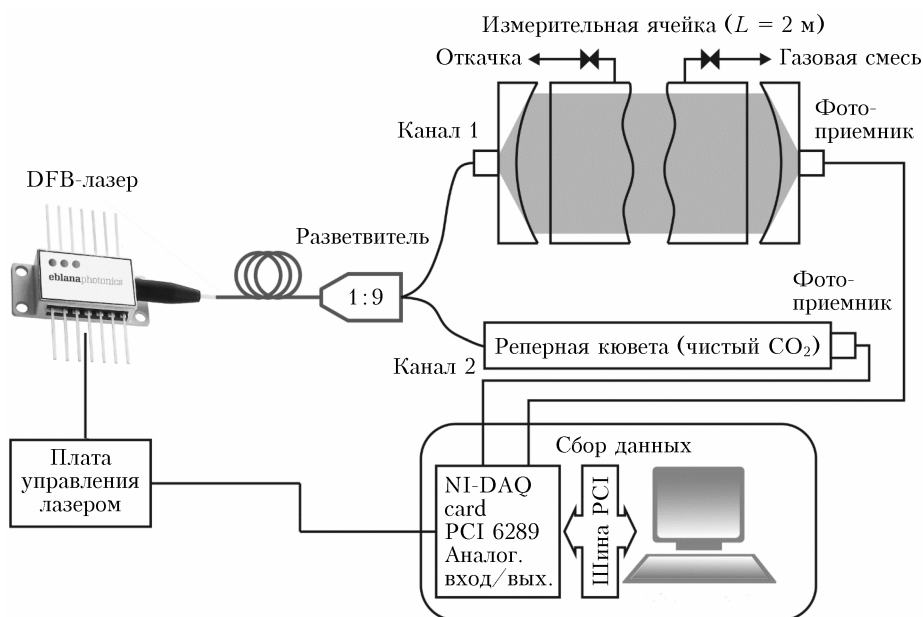


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Модели формы контура спектральной линии и их параметры

Математическое описание полной модели НТР + LM (line mixing – интерференция линий) получено А.Е. Протасевичем; совместно с К.Ю. Осиповым реализованы алгоритм и программа обработки экспериментальных данных в среде LabView, позволяющая производить одновременный анализ до 10 линий поглощения.

В качестве контура спектральной линии взята современная модель формы контура НТР [3], обобщающая в себе множество pop-Voigt эффектов, в которой параметр корреляции η между изменениями скоростей молекул, вызванными столкновениями, и изменениями вращательных состояний, полагался равным нулю. В этом случае при использовании первого порядка приближения для учета интерференции спектральных линий [4] модельный контур можно представить в виде

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left((1 + iY) \frac{A(\omega)}{1 - v_{VC} A(\omega)} \right),$$

где

$$\frac{1}{\pi} A(\omega) = \frac{c}{\sqrt{\pi} \omega_0 \tilde{v}} (\omega(iZ_1) - \omega(iZ_2)), \quad (1)$$

$$Z_1 = \sqrt{\frac{-i(\omega - \omega_0) + \Gamma_0 + i\Delta_0}{\Gamma_2 + i\Delta_2} + \left(\frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c(\Gamma_2 + i\Delta_2)} \right)^2} - \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c(\Gamma_2 + i\Delta_2)},$$

$$Z_2 = \sqrt{\frac{-i(\omega - \omega_0) + \Gamma_0 + i\Delta_0}{\Gamma_2 + i\Delta_2} + \left(\frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c(\Gamma_2 + i\Delta_2)} \right)^2} + \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c(\Gamma_2 + i\Delta_2)};$$

i – мнимая единица; ω – волновое число; c – скорость света в вакууме; ω_0 – частота перехода при отсутствии столкновений с другими молекулами; $\tilde{v} = \sqrt{2k_B T/m}$ – наиболее вероятная скорость активной молекулы массы m при температуре T , k_B – постоянная Больцмана; $w(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-z)$ – комплексная функция ошибок [5]; v_{VC} – частота столкновений, при которых происходит изменение скорости в модели жестких столкновений [6]; Y – параметр, описывающий интерференцию линий в первом порядке приближения [4]; Γ_0 , Δ_0 , Γ_2 , Δ_2 – параметры модели квадратичной зависимости от скорости, ширины $\Gamma(v)$ и сдвига $\Delta(v)$ спектральной линии [7, 8]:

$$\Gamma(v) + i\Delta(v) = (\Gamma_0 + i\Delta_0) + (\Gamma_2 + i\Delta_2) \left(\left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 - \frac{3}{2} \right). \quad (2)$$

Выбранная модель контура спектральной линии удобна тем, что из нее в предельных случаях можно получить как обычный контур Фойгта [9] при $Y = v_{VC} = \Gamma_2 = \Delta_2 = 0$, так и контур Раутиана–Собель-

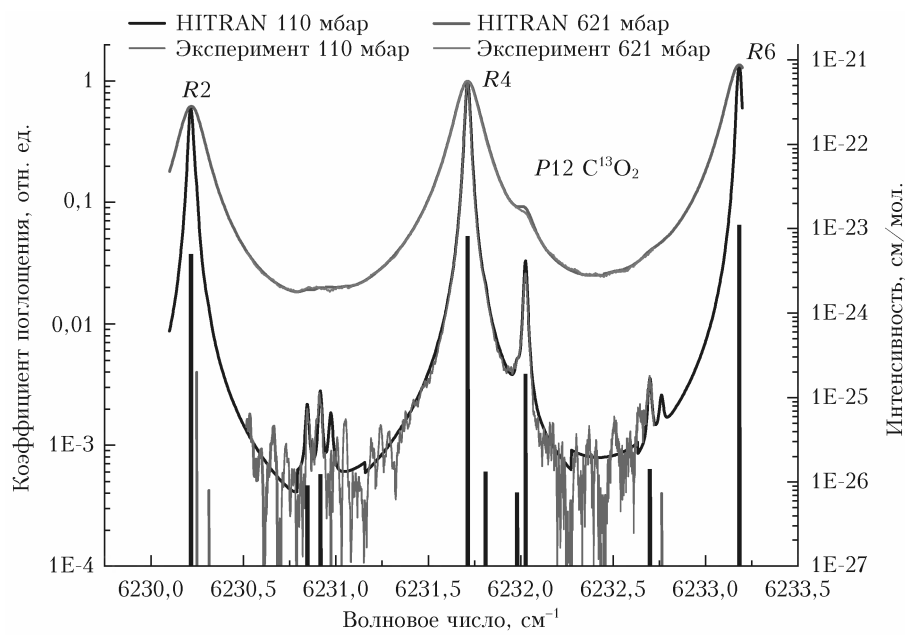
мана [6] при $Y = \Gamma_2 = \Delta_2 = 0$, а также их квадратично зависящие от скорости аналоги [7, 10] и [11]. Для учета интерференции спектральных линий вследствие неупругих столкновений [12] в первом порядке приближения используется параметр Y [13–16]. Согласно (2), Y , v_{VC} , Γ_0 , Δ_0 , Γ_2 и Δ_2 линейно зависят от давления, и проверка этого утверждения – одна из целей настоящей работы. Отметим, что линейная зависимость параметров от давления позволяет использовать популярную методику многоспектральной обработки данных (multispectrum fitting procedure [17, 18]).

Взаимовлияние слабых и сильных линий на примере $R4$ $C^{12}O_2$ и $P12$ $C^{13}O_2$

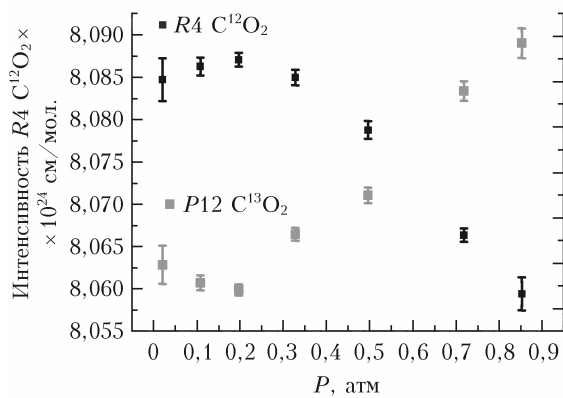
Экспериментальные исследования формы контура изолированных линий поглощения CO_2 при самоуширении в районе 1,6 мкм при комнатной температуре были проведены на высокочувствительном диодном лазерном спектрометре высокого разрешения с отношением сигнал-шум от 3000 до 7000 в диапазоне давлений от 0,0008 до 0,9 атм; $S/N > 3000$ позволило зарегистрировать большое количество слабых линий поглощения, которые оказали значительное влияние на восстановленные параметры контуров линий. На рис. 2 приведены спектры поглощения CO_2 в районе линий $R2$ – $R6$ полосы $30013 \leftarrow 00001$ при давлениях 0,110 и 0,621 атм. При подгонке экспериментальных данных по мере роста давления $P > 0,2$ атм происходит эффект «затягивания» слабой линии ($P12$ $C^{13}O_2$) под контур сильной ($R4$ $C^{12}O_2$). Линии начинают сливаться: сдвиг сильной линии замедляется, а слабой ускоряется (рис. 2, а). Наблюдается изменение восстановленных интенсивностей (рис. 2, б), а при росте давления – существенное влияние на параметры зарегистрированной линии сильных близкорасположенных линий ($R2$ $C^{12}O_2$) и ($R6$ $C^{12}O_2$), которые нужно либо включать в подгонку, либо каким-то образом вычитать. Необходимо отметить, что при подгонке спектров параметр, характеризующий фоновое поглощение, не зависит от длины волны и представлен как постоянное смещение.

Для исключения влияния слабых и не попадающих в диапазон измерений сильных линий на основе баз данных HITRAN2008 и HITRAN2016 в среде LabView были смоделированы спектры поглощения в диапазоне 100 см^{-1} слева и справа от диапазона измерений. После вычитания смоделированных спектров из экспериментальных мы получили спектры, состоящие из суммы изолированных экспериментальных линий для каждого значения давления CO_2 (рис. 3).

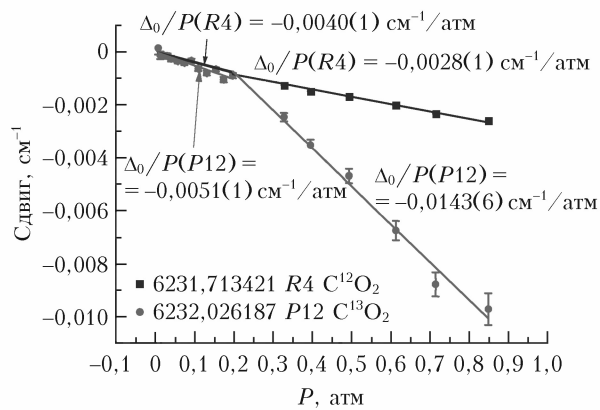
Параметры линий в базах данных HITRAN2008 и HITRAN2016 представлены для контуров Фойгта, и очевидные ошибки в параметрах (интенсивностях, столкновительном уширении и сдвиге) приведут к увеличению шума и постоянного смещения. Тестирование моделей контура проводилось для такого экспериментального спектра.



а

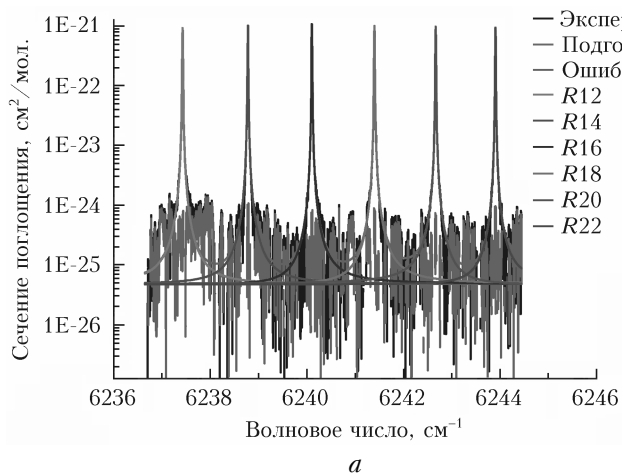


б

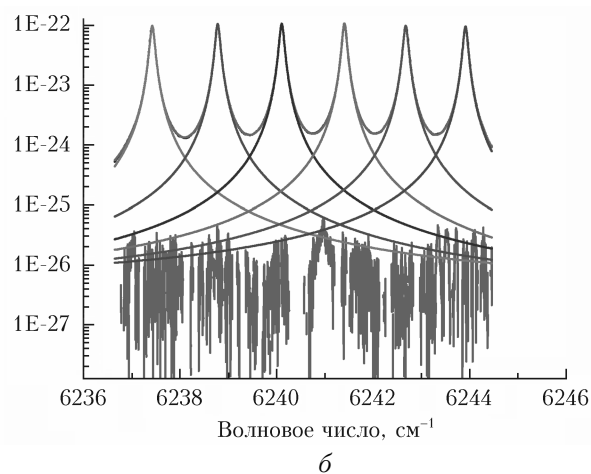


в

Рис. 2. Спектр поглощения CO_2 при давлениях 0,110 и 0,621 атм (а); интенсивность (б) и столкновительный сдвиг Δ_0 (в) линий $R4 \text{ C}^{12}\text{O}_2$ и $P12 \text{ C}^{13}\text{O}_2$ (см. цветные рисунки на сайте iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.05)



а



б

Рис. 3. Спектр поглощения CO_2 : при $P = 0,023$ атм, $S/N \sim 3100$ (а); $P = 0,525$ атм, $S/N = 6700$ (б) (см. цветные рисунки на сайте iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.05)

Анализ зависимости параметров контуров от давления

Модель контура RP

На рис. 4 представлены зависимости параметра сужения ν_{VC} контура RP от давления CO_2 . Параметр сужения ν_{VC} для контура RP демонстрирует нелинейную зависимость от давления. При $P > 0,25$ ошибка восстановления ν_{VC} превышает 1000%. Доплеровский режим ($\omega_D/\Gamma_0 < 1,5$, ω_D – доплеровская полуширина) ограничен диапазоном давлений 0–0,03 атм, а $\nu_{VC}/P \approx \nu_{VC\text{diff}}^{\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 0,0263 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ совпадает с теоретическим расчетом ($\nu_{VC\text{diff}}^{\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \frac{k_B \cdot T}{2\pi c D}$; $D = 1,13\text{E-}5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коэффициент самодиффузии CO_2 [19]).

Модель qSDRP

На рис. 5 приведена зависимость параметров контура qSDRP Γ_0 , Γ_2 , Δ_0 , Δ_2 от давления CO_2 на примере линии R20 (наблюдается нелинейная зависимость Γ_2 , Δ_2 и ν_{VC}).

Параметры Γ_2 и ν_{VC} в контуре qSDRP отвечают за сужение линии поглощения и коррелируют между собой. Это приводит к нелинейной зависимости Γ_2 , уменьшению ошибок в подгонке ν_{VC} при средних давлениях и «выпадению» двух точек на рис. 5, z при больших давлениях по сравнению с контуром RP.

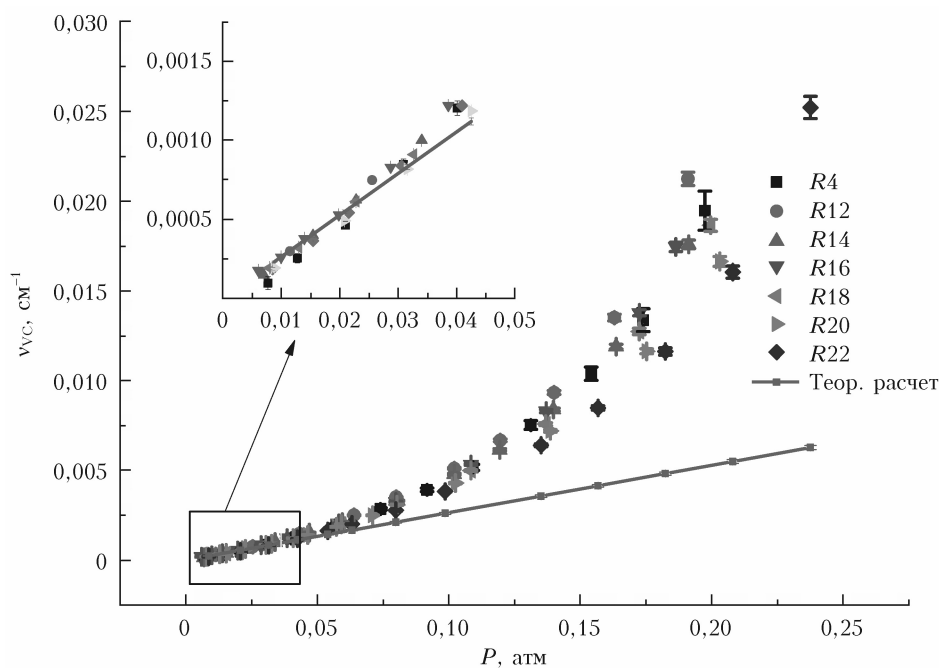


Рис. 4. Зависимость параметра сужения ν_{VC} от давления CO_2 ; прямая – теоретический расчет (см. цветные рисунки на сайте iao.ru/ru/content/vol.34-2021/iss.05)

Контур НТР содержит также параметр, ответственный за корреляцию между ν_{VC} и Γ_2 . Линейность Γ_2 при использовании qSDVP свидетельствует о том, что корреляция слаба, а ее коэффициент мал. Для использования контура НТР и определения коэффициента корреляции необходима регистрация спектра с $S/N \gg 10000$.

Модель qSDVP

На рис. 6, a–в приведена зависимость параметров контура qSDVP Γ_0 , Γ_2 и Δ_0 от давления CO_2 на примере линии R20, на рис. 6, z – зависимость параметра Δ_2 для линий R12–R22. Параметры контура qSDVP Γ_0 , Γ_2 и Δ_0 с высокой вероятностью ($R^2 \sim 0,999$) линейно зависят от давления. Наблюдается нелинейная зависимость Δ_2 от давления; Δ_2 для линии R12 положительный.

Анализ разности между экспериментальным и расчетным спектрами

Модели VP, qSDVP- Δ_2 , qSDVP, VP + LM, qSDVP- Δ_2 + LM, qSDVP + LM

Разности между экспериментальными и расчетными спектрами для контуров VP, qSDVP- Δ_2 и qSDVP приведена на рис. 7, a. Наблюдается асимметричный характер разностей, которые значительно превышают уровень шума эксперимента. Включение

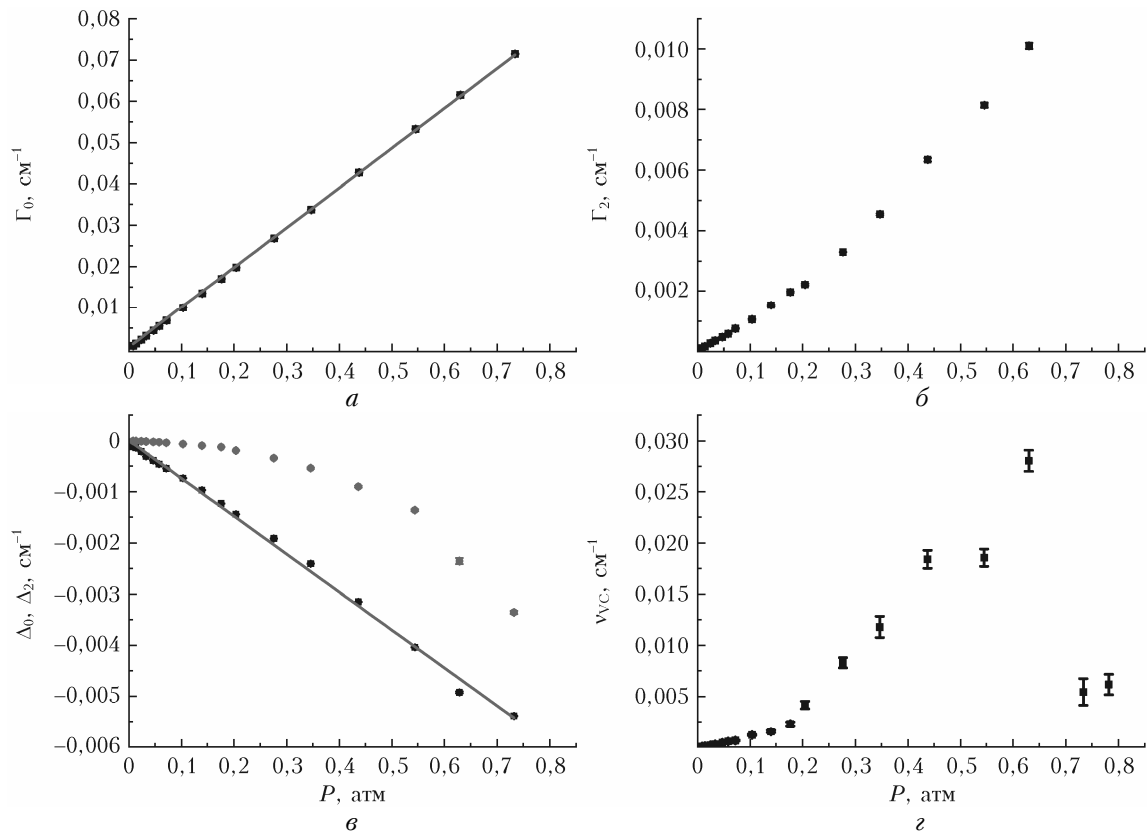


Рис. 5. Зависимость параметров контура qSDRP от давления CO₂ на примере линии R20: столкновительная ширина Γ_0 (а) и Γ_2 (б); столкновительный сдвиг Δ_0 (квадраты) и Δ_2 (кружки) (в); параметр сужения ν_{vc} (г)

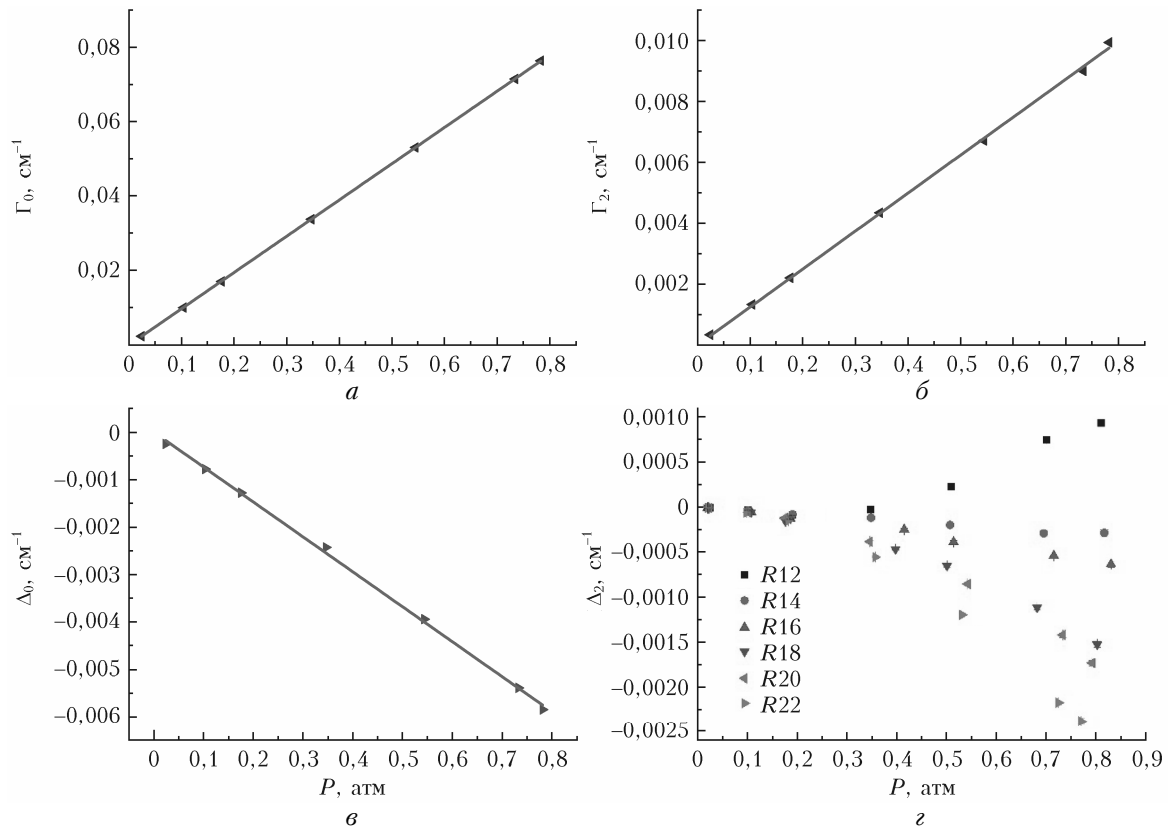


Рис. 6. Зависимость параметров контура qSDVP от давления CO₂: столкновительная ширина Γ_0 (а) и Γ_2 (б) и столкновительный сдвиг Δ_0 (в) для линии R20; столкновительный сдвиг Δ_2 для линий R12–R22 (г)

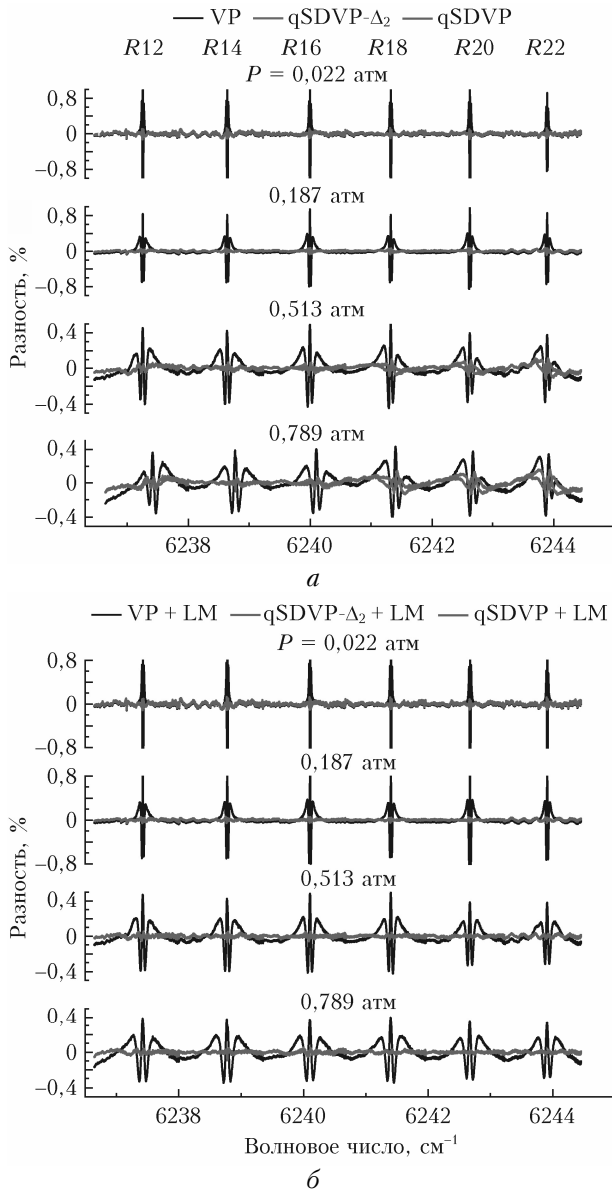


Рис. 7. Разности между экспериментальным и расчетным спектрами (см. цветные рисунки на сайте iaon.ru/content/vol.34-2021/iss.05)

в обработку параметра Δ_2 не приводит к симметричной форме разности, особенно при больших давлениях. В [20–23] показано влияние интерференции линий на разность и подгоняемые параметры для различных молекул. При подгонке линий поглощения CO_2 включение в модели (VP + LM, qSDVP- Δ_2 + LM, qSDVP + LM) параметра Y , описывающего

интерференцию, полностью обеспечивает симметричное поведение разностей (рис. 7, б) для всех тестируемых контуров, включая контур VP + LM.

Параметры Γ_0 , Γ_2 и Δ_0 контуров qSDVP- Δ_2 + LM и qSDVP + LM с высокой вероятностью ($R^2 \sim 0,999$) линейно зависят от давления. Суммарная погрешность для контура qSDVP- Δ_2 + LM составляет 0,014%, а благодаря включению в подгонку параметра Δ_2 она уменьшается до 0,011%. Параметры Δ_2 и Y контура qSDVP + LM линейно зависят от давления CO_2 (рис. 8).

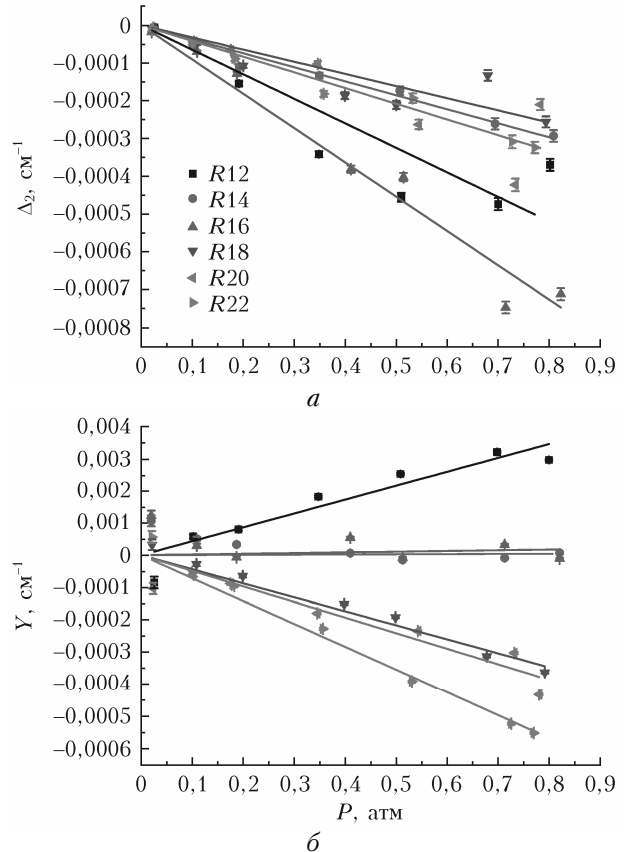


Рис. 8. Зависимости параметров Δ_2 и Y контура qSDVP + LM от давления CO_2 (см. цветные рисунки на сайте iaon.ru/content/vol.34-2021/iss.05)

Сравнение с литературными данными

Сравнение наших результатов с данными [24] показало приемлемое согласие, учитывая спектральное разрешение от 0,008 до 0,009 cm^{-1} и $S/N < 500$ (таблица).

Наши результаты в сравнении с данными [24]

Линия	Интенсивность $\cdot 10^{23}$, cm^2/mol		Γ_0/P , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		Δ_0/P , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		Y , atm^{-1}	
	Наша работа	[24]	Наша работа	[24]	Наша работа	[24]	Наша работа	[24]
R12	1,6276(2)	1,665(3)	0,10459(6)	0,1063(2)	-0,00531(4)	-0,0051(1)	0,0043(4)	0,0032(2)
R14	1,7032(1)	1,701(6)	0,10260(1)	0,1031(4)	-0,00558(5)	-0,0057(1)	0,0005(4)	0,0016(2)
R16	1,7355(3)	1,751(8)	0,10098(5)	0,1018(7)	-0,00593(7)	-0,0060(2)	0,0002(4)	0,0002(2)
R18	1,7012(2)	1,708(1)	0,09963(6)	0,0995(3)	-0,00603(8)	-0,0063(1)	-0,0043(4)	-0,0010(1)
R20	1,6316(2)	1,633(8)	0,09759(6)	0,0983(6)	-0,00641(3)	-0,0064(2)	-0,0048(4)	-0,0023(3)
R22	1,5219(2)	1,527(6)	0,09589(5)	0,0962(3)	-0,00650(4)	-0,0071(2)	-0,0071(4)	-0,0033(3)

Необходимо отметить что в [24] отсутствуют данные о параметрах Γ_2 и Δ_2 , хотя используется контур qSDVP.

Заключение

Совместно с отделом диодной лазерной спектроскопии Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН проведены измерения спектров поглощения CO_2 (полоса 30013 ← 00001) в широком диапазоне давлений 0,007–0,9 атм с отношением сигнал-шум от 3000 до 7000. Предложена и реализована математическая модель контура НТР + LM, обобщающая известные non-Voigt эффекты; в среде LabView созданы алгоритм и программа обработки экспериментальных данных, позволяющая производить одновременный анализ до 10 линий поглощения. Проведен анализ влияния попадающих в диапазон измерений слабых линий, а также не попадающих в диапазон сильных линий на восстановленные параметры. Предложен исключаящий это влияние алгоритм и реализована программа получения экспериментальных спектров, состоящих из набора изолированных линий. Представлены результаты обработки и спектроскопические параметры контуров VP, RP, qSDVP, qSDRP, qSDVP + LM для шести изолированных линий R12–R22 (полоса 30013 ← 00001). Проанализированы зависимости спектроскопических параметров от давления CO_2 в диапазоне давлений от 0,007 до 0,9 атм.

Показана нелинейная зависимость параметра v_{VC} контура RP от давления. Продемонстрировано, что доплеровский режим ограничен диапазоном давлений $< 0,03$ атм ($\omega_D/\Gamma_0 < 1,5$), а коэффициент $v_{VC}/P \approx v_{VC}^{\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 0,0263 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ соответствует теоретическому расчету $D = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Показано, что спектроскопические параметры Γ_2 , v_{VC} и Δ_2 контура qSDRP нелинейно зависят от давления. Параметры Γ_0 , Γ_2 и Δ_0 контура qSDVP с высокой вероятностью ($R^2 \sim 0,999$) линейно зависят от давления. Наблюдается нелинейная зависимость параметра Δ_2 от давления; Δ_2 для линии R12 положительный. Анализ показал наличие также асимметричного характера разностей между модельным и экспериментальным спектрами (даже для контура VP), которые значительно превышают уровень шумов экспериментов. Использование параметра Δ_2 не отменяет асимметричное поведение разностей.

Включение в модели параметра Y , описывающего интерференцию линий, обеспечивает линейную зависимость спектроскопических параметров и симметричное поведение разностей, в том числе и для контура VP.

Сравнение наших результатов с данными [24] показало приемлемое согласие, учитывая спектральное разрешение от 0,008 до 0,009 см^{-1} и $S/N < 500$, а также отсутствие в [24] параметров Γ_2 и Δ_2 в подгоняемой модели.

Выбор модели контура изолированной линии для описания экспериментальных спектров CO_2 в основном определяется отношением сигнал-шум,

с его увеличением для моделирования спектров приходится использовать все более сложные модели.

Модели контура qSDVP- Δ_2 + LM и qSDVP + LM описывают спектры CO_2 при $S/N \approx 7000$ с экспериментальной точностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА.

1. Петрова Т.М., Солодов А.М., Щербаков А.П., Дейчули В.М., Солодов А.А., Пономарев Ю.Н. Сравнение моделей контура для описания линий поглощения молекулы воды // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 3. С. 159–163.
2. Hartmann J.-M., Tran H., Armante R., Boulet C., Campargue A., Forget F., Gianfrani L., Gordon I., Guerlet S., Gustafsson M., Hodges J.T., Kassi S., Lisak D., Thibault F., Toon G.C. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 213. P. 178–227.
3. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 89–100.
4. Rosenkranz P. Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere // IEEE Trans. Antennas. Propag. 1975. V. 23. P. 498–506.
5. Фадеева В.Н., Терентьев Н.М. Таблицы значений интеграла вероятностей от комплексного аргумента. М.: Гостехиздат, 1954. 268 с.
6. Паутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. науки. 1966. Т. 90. С. 209–236.
7. Rohart F., Mader H., Nikolaisen H.-W. Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: Studies on CH_3F by millimeter wave coherent transients // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6475–6486.
8. Roharf F., Ellendt A., Kaghat F., Mader H. Self and polar foreign gas line broadening and frequency shifting of CH_3F : Effect of the speed dependence observed by millimeter-wave coherent transients // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 185. P. 222–233.
9. Voigt W. Über das gesetz intensitätsverteilung innerhalb der linien eines gasspektrams. München: Sitzber. Bayr. Akad., 1912. 603 p.
10. Boone C.D., Walker K.A., Bernath P.F. Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 105. P. 525–532.
11. Lisak D., Havey D.K., Hodges J.T. Spectroscopic line parameters of water vapor for rotation-vibration transitions near 7180 cm^{-1} // Phys. Rev. A. 2009. V. 79. P. 052507-1–052507-10.
12. Levy A., Lacombe N., Chackerian Jr.C. Collisional line mixing / Rao K. Narahari, A. Weber (eds.). Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium. Boston, MA: Academic Press, 1992. P. 261–337.
13. Pine A.S. Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line-shapes of argon broadened HF // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1999. V. 62. P. 397–423.
14. Ciurylo R., Pine A.S., Szudy J. A generalized speed-dependent line profile combining soft and hard partially correlated Dicke-narrowing collisions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68. P. 257–271.

15. *Ciurylo R., Pine A.S.* Speed-dependent line mixing profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2000. V. 67. P. 375–393.
16. *De Vizia M.D., Castrillo A., Fasci E., Amodio P., Moretti L., Gianfrani L.* Experimental test of the quadratic approximation in the partially correlated speed-dependent hard-collision profile // *Phys. Rev. A.* 2014. V. 90. P. 022503-1–7.
17. *Benner D.C., Rinsland C.P., Devi V.M., Smith M.A.H., Atkins D.* A multispectrum nonlinear squares fitting technique // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1995. V. 53, N 6. P. 705–721.
18. *Jacquemart J.-Y., Mandin V., Dana N., Picque, Guelachvili G.* A multispectrum fitting procedure to deduce molecular line parameters: Application to the 3–0 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ // *Eur. Phys. J.* 2001. V. 14. P. 55–69.
19. *Wim E.B.* The temperature dependence of the self-diffusion coefficients of argon, neon, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and methane // *Phys. Rev.* 1950. V. 80, N 6. P. 1024–1027.
20. *Hadded S., Thibault F., Flaud P.M., Aroui H., Hartmann J.M.* Experimental and theoretical study of line mixing in NH_3 spectra. I. Scaling analysis of parallel bands perturbed by He // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 7544–7557.
21. *Hadded S., Thibault F., Flaud P.M., Aroui H., Hartmann J.M.* Experimental and theoretical study of line mixing in NH_3 spectra. II. Effect of the perturber in infrared parallel bands // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 217–222.
22. *Hartmann J.M., Tran H., Toon G.C.* Influence of line mixing on the retrievals of atmospheric CO_2 from spectra in the 1.6 and 2.1 μm regions // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 7303–7312.
23. *Tran H., Hartmann J.M., Toon G.C., Broun L.R., Frankenberg C., Warneke T., Spietz P., Hase F.* The $2\nu_3$ band of CH_4 revisited with line mixing. Consequences for spectroscopy and atmospheric retrievals at 1.67 μm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111. P. 1344–1356.
24. *Predoi-Cross A., Unni A.V., Liu W., Schofield I., Holladay C., McKellar A.R.W., Hurtmans D.* Line shape parameters measurement and computations for self-broadened carbon dioxide transitions in the 30012 \leftarrow 00001 and 30013 \leftarrow 00001 bands, line mixing, and speed dependence // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 245. P. 34–51.

V.A. Kapitanov, K.Yu. Osipov, A.E. Protasevich, Yu.N. Ponomarev, Ya.Ya. Ponurovskii. **Dicke narrowing, speed dependence, and line mixing of self-broadened CO_2 absorption lines in the 30013 \leftarrow 00001 band. Measurements and line shape testing.**

Experimental results are presented for self-broadening and shift of six isolated absorption lines of CO_2 versus pressure in the 1.6 μm spectral range at a room temperature. The measurements were carried out at a high-sensitivity high-resolution diode laser spectrometer with a signal-to-noise ratio of 3000 to 7000. To describe the experimental spectra, five theoretical line profile models VP, RP, qSDRP, qSDVP, and qSDVP + LM were used. A strong influence of weak closely spaced lines on the parameters retrieved (intensity and collisional broadening coefficient) of strong lines was found, as well as nonlinear pressure dependence of narrowing parameter for RP and qSDRP line profile models. The linear pressure dependence of the parameters retrieved for qSDVP + LM line profile is shown in the range from 0.001 to 1 atm.