

С.Д. Творогов, О.Б. Родимова, Л.И. Несмелова

О роли интерференции в далеких крыльях спектральных линий CO_2

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.09.2003 г.

В теории крыльев линий параметры контура, связанные с потенциалом межмолекулярного взаимодействия, получаются из сравнения расчетных и экспериментальных значений коэффициента поглощения. В то же время из общего выражения для коэффициента поглощения в крыле линии через операторы Меллера с учетом интерференции получаются выражения для тех величин, которые объявляются параметрами в теории крыльев линий. Эти выражения в случае отсутствия интерференции имеют достаточно простой вид и могут быть легко оценены. Их сравнение с теми значениями, которые получаются в результате аппроксимации экспериментальных значений коэффициента поглощения и которые неявным образом должны учитывать влияние интерференции, свидетельствует о ее незначительной роли в рассматриваемом случае полосы 4,3 мкм CO_2 .

Введение

Коэффициент поглощения света в микроокнах и крыльях полосы 4,3 мкм CO_2 хорошо исследован экспериментально при различных температурах и уширяющих газах (см., например, [1–4]). Обнаруженные в эксперименте температурная и частотная зависимости коэффициента поглощения интерпретируются теоретически как обусловленные поглощением в далеких крыльях спектральных линий. Однако при этом общем согласии различные теоретические подходы отдают предпочтение тем или иным физическим механизмам поглощения в крыльях линий. Два варианта объяснения можно выделить среди имеющихся в литературе. В ряде работ (см., например, [2–6]) основная роль в формировании поглощения в крыльях линий отводится интерференции квантовых состояний. Другие подходы, среди них квазистатическая [7–9] и асимптотическая [10,11] теории крыльев линий, считают решающим в формировании контура на больших смещенных частотах межмолекулярное взаимодействие при несущественной роли интерференции.

Подробный анализ аргументов, приводимых в пользу концепции о видной роли интерференции квантовых состояний для периферии контура, был проведен в [12] и привел к выводу об их теоретической необоснованности. Окончательным свидетельством ограниченной роли интерференции в далеких крыльях линий при нормальных давлениях мог бы стать последовательный расчет коэффициента поглощения с учетом интерференции состояний, например в случае полосы 4,3 мкм CO_2 , который не был до сих пор проведен ввиду его громоздкости. Учет интерференции линий водяного пара для пары линий в области 0,8 мкм [13] показал, что ее вклад в атмосферное поглощение между интерферирующими линиями не превосходит 3%. Расчеты коэффициента поглощения, проведенные в [7–11]

без учета интерференции, дают хорошее согласие с экспериментом, но включают в качестве варьируемых параметров параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия.

В последнее время нами было получено общее выражение для коэффициента поглощения в крыле линии через операторы Меллера с учетом интерференции. Замкнутые выражения, содержащие операторы Меллера, получаются из общих для тех величин, которые объявляются параметрами D_a и C_a в асимптотической теории крыльев линий. Выражения для D_a и C_a в случае отсутствия интерференции имеют достаточно простой вид и могут быть легко оценены. Сравнение последних величин с теми значениями, которые получаются в результате аппроксимации экспериментальных значений коэффициента поглощения и которые неявным образом должны учитывать влияние интерференции, если оно действительно имеет место, свидетельствует о ее незначительной роли в рассматриваемых экспериментальных ситуациях.

1. Выражение для коэффициента поглощения

Коэффициент поглощения света частоты ω молекулой А в бинарном приближении и при классическом движении центров масс традиционно записывается в виде (с точностью до множителя)

$$\kappa(\omega) = \text{Re Tr}_x P Q = \sum_{n,n'} P_{n'n} \text{Re } Q_{nn'}. \quad (1)$$

При записи Q использованы следующие величины:

$$H = H_1(x) + H_2(y) + H_3(q) + U(x, y, q)$$

— полный квантовый гамильтониан задачи; $H_1(x)$ — гамильтониан активной молекулы А; $H_2(y)$ — га-

мильтониан буферной молекулы В; $H_3(q)$ – гамильтониан движения центров масс; $U(x, y, q)$ – потенциал взаимодействия активной молекулы А с В; P – дипольный момент «активной» (взаимодействующей с полем) молекулы А; Tr_x – операция «шпур» по внутримолекулярным переменным x молекулы А; $|m\rangle$ – собственные функции гамильтониана $H_1(x)$ активной молекулы А; $(\dots)_{mm'}$ = $\langle m | \dots | m' \rangle$ – матричные элементы с собственными функциями $H_1(x)$; $S(t)$ – оператор эволюции, являющийся решением уравнения Шредингера для молекулы А, взаимодействующей с буферной молекулой В (t – время).

Для величины $Q_{mm'}$ в п. 3 записано кинетическое уравнение.

Эквивалентное (1) выражение для коэффициента поглощения в технике супероператоров имеет следующий вид:

$$\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} P \frac{1}{(\omega + i\varepsilon) - \hat{L}} \rho P, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \quad (2)$$

где

$$\hat{L}W = \frac{1}{\hbar} [H, W], \quad (3)$$

\hat{L} – супероператор, отвечающий гамильтониану H ; $\frac{1}{(\omega + i\varepsilon) - \hat{L}}$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ – так называемый оператор резольвенты; W в (3) – произвольный оператор.

2. Интерференция состояний в методе резольвенты

В приближении факторизации матрицы плотности

$$\rho \cong \rho^{(1)} R = \rho^{(1)} \rho^{(2)} \exp(-V(q)/kT), \quad (4)$$

где $\rho^{(1)}$, $\rho^{(2)}$ – матрицы плотности, отвечающие H_1 , H_2 ; V – потенциал, описывающий движение центров масс молекул, выражение для коэффициента поглощения (2) можно записать как (см., например, [14])

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} P \frac{1}{\omega - \hat{L}_1} \left(1 + \langle \hat{M} \rangle \frac{1}{\omega - \hat{L}_1} \right) \rho^{(1)} P. \quad (5)$$

В (5) \hat{M} – супероператор, включающий в себя в этой схеме взаимодействие молекул:

$$\langle \hat{M} \rangle = \sum_{\alpha\alpha'} M_{\alpha\alpha', \alpha'\alpha} R_{\alpha\alpha'}. \quad (6)$$

Индексы a, b нумеруют собственные состояния гамильтониана H_1 , индексы α, α' – нумеруют собственные состояния $H_2 + H_3$.

Коэффициент поглощения (5) может быть также записан в виде

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} P \frac{1}{\omega - \hat{L}_1 - \langle \hat{M}_c \rangle} \rho^{(1)} P. \quad (7)$$

Оператор \hat{M}_c связан с \hat{M} следующим образом:

$$\langle \hat{M}_c \rangle = \frac{1}{1 + \langle M \rangle (\omega - \hat{L}_1)^{-1}} \langle \hat{M} \rangle. \quad (8)$$

Если оператор $\omega - \hat{L}_1 - \langle \hat{M}_c \rangle$ оказывается диагональным в выбранном представлении a, b и $Z_{ba}(\omega)$ – его собственные значения, то

$$\kappa(\omega) = \sum_{ab} \rho_b^{(1)} |P_{ab}|^2 \sigma_{ab}(\omega), \quad (9)$$

где

$$\sigma_{ab}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Z_{ab}''}{(Z_{ab}')^2 + (Z_{ab}'')^2}, \quad (10)$$

$\sigma_{ba}(\omega)$ – контур линии; $S_{ab} = \rho_b^{(1)} |P_{ab}|^2$ – интенсивность линии, а выражение (9) есть коэффициент поглощения в приближении изолированных линий.

Пусть теперь оператор $\omega - \hat{L}_1 - \langle \hat{M}_c \rangle$ недиагонален в представлении a, b и N – диагонализующая матрица. Тогда

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} P N N \frac{1}{\omega - \hat{L}_1 - \langle \hat{M}_c \rangle} N N \rho^{(1)} P. \quad (11)$$

После перехода к матричным элементам выражение для коэффициента поглощения имеет следующий вид:

$$\kappa(\omega) = \sum P_{ab} N_{ba,b'c'} \frac{1}{Z_{b'c'}} N_{b'c',b''c''}^{-1} (\rho^{(1)} P)_{b''c''}. \quad (12)$$

После перегруппировки членов это выражение можно привести к виду (9), но интенсивность окажется комбинацией элементов с различными a, b , что и называют интерференцией линий или состояний.

3. Интерференция состояний в методе кинетического уравнения

В случае больших смещенных частот

$$\Delta\omega_{mm'} \equiv |\omega - \omega_{mm'}| \gg \gamma \quad (13)$$

(γ – полуширина) в рамках асимптотической теории крыльев линий получается кинетическое уравнение для Q (см., например, [15]):

$$i(\omega - \omega_{mm'}) Q_{mm'} + P_{mm'} \rho_m^{(1)} = (\omega - \omega_{mm'})^2 \left(\hat{Y} Q \right)_{mm'}, \quad (14)$$

где \hat{Y} – супероператор релаксации. Последовательное решение этого уравнения для бинарной задачи взаимодействия активной и буферной молекул с классическим движением центров масс позволяет записать коэффициент поглощения в форме

$$\begin{aligned}
\kappa(\omega) = & \sum_{jv'j'\alpha} |P_{jv'j'\alpha}|^2 \rho_{j'}^{(1)} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} 2\pi \left(\frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv'j'\alpha}}{dt} \right|_{t_{jv'j'\alpha}^{(\sigma)}}} + \right. \\
& + \sum_{v_1} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv_2j'\alpha}}{dt} \right|_{t_{jv_2j'\alpha}^{(\sigma)}}} \left| \frac{P_{jv_1j'\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle jv\alpha | U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle}{V(\mathbf{r}_{\min})} + \\
& + \sum_{v_2} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv_1j'\alpha}}{dt} \right|_{t_{jv_1j'\alpha}^{(\sigma)}}} \left| \frac{P_{jv_2j'\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(\mathbf{r}_{\min}) | j'v'\alpha \rangle}{V(\mathbf{r}_{\min})} + \\
& + \sum_{v_1v_2} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{jv_1j'v_2\alpha}}{dt} \right|_{t_{jv_1j'v_2\alpha}^{(\sigma)}}} \left| \frac{P_{jv_1j'v_2\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \times \\
& \times \frac{\langle jv\alpha | U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle \langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(\mathbf{r}_{\min}) | j'v'\alpha \rangle}{V^2(\mathbf{r}_{\min})} \Bigg)_{st},
\end{aligned}$$

где $\tilde{\Omega}_+$, $\tilde{\Omega}_+^*$ – операторы Меллера, связывающие начальное и конечное состояние в процессе взаимодействия молекул [16]; n, n' – собственные состояния $H_1(x) + H_2(y) + U(x, y[\mathbf{r}(t)])$ – гамильтониана бинарной задачи при классическом движении центров масс ($n \rightarrow jv$); α, α' – собственные состояния $H_2(y)$ – гамильтониана буферной молекулы; $\mathbf{r}(t)$ – вектор, соединяющий центры масс.

После приближений, включающих аппроксимацию траектории молекул в окрестности стационарной точки прямой линией, аппроксимацию отталкивательной ветви квантового потенциала межмолекулярного взаимодействия в ограниченном интервале расстояний обратной степенью расстояния, вводится величина D , обозначающая определенную комбинацию матричных элементов:

$$\begin{aligned}
D = & 32 \frac{\pi^2}{a} \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{m_1 + m_2} N \sum_{v'v} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \left| \frac{P_{jv'j'\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \langle C_{jv'j'\alpha} \rangle^{3/a} + \\
& + \sum_{v_1} |C_{jv_1j'\alpha}|^{3/a} \left| \frac{P_{jv_1j'\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle jv\alpha | U \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle}{V} + \\
& + \sum_{v_2} |C_{jv_2j'\alpha}|^{3/a} \left| \frac{P_{jv_2j'\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v'\alpha \rangle}{V} + \\
& + \sum_{v_1v_2} |C_{jv_1j'v_2\alpha}|^{3/a} \left| \frac{P_{jv_1j'v_2\alpha}}{P_{jv'j'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle jv\alpha | U \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle \langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v'\alpha \rangle}{V^2}.
\end{aligned} \quad (16)$$

В (15), (16) V – классический потенциал, описывающий движение центра масс взаимодействующих молекул;

$$\frac{m\mathbf{v}_0^2}{2} - \frac{m\mathbf{v}^2}{2} = V(\mathbf{r}_{\min}),$$

$\mathbf{v}_0, \mathbf{v}'$ – начальная скорость центра масс и скорость в точке \mathbf{r}_{\min} – точке максимального сближения молекул на классической траектории; N_m – число молекул в единице объема. Оставшаяся часть, относящаяся к квантовой задаче взаимодействия двух молекул, содержит матричные элементы операторов Меллера и дипольного момента. Последние могут быть и недиагональными, что и отвечает наличию интерференции квантовых состояний.

В отсутствие интерференции

$$D_{calc} = (32\pi^2/a) \sqrt{m_1 m_2} (m_1 + m_2)^{-1} N_m C^{3/a}. \quad (17)$$

В теории крыльев линий квантовая часть выражения для коэффициента поглощения, объявляемая параметром D_{emp} , находится из сравнения рассчитанного и измеренного коэффициентов поглощения. Сравнение оцененных и полученных из эксперимента параметров D позволяет оценить роль интерференции для конкретных молекул в определенных спектральных диапазонах.

4. Выражение для коэффициента поглощения в теории крыльев линий

Далее в расчетах величина D объявляется постоянной D_{emp} и ищется вместе с константами, определяющими квантовый потенциал межмолекулярного взаимодействия, исходя из совпадения экспериментальных и рассчитанных коэффициентов поглощения:

$$\begin{aligned}
\kappa_a(\omega) = & \sum_s D_{emp} a_s Z_s \frac{\omega}{\omega_s} \frac{1 - e^{-\hbar\omega/k\Theta}}{1 - e^{-\hbar\omega_s/k\Theta}} \times \\
& \times \frac{1}{|\omega - \omega_s|^{1+3/a}} \frac{1}{r_s} \int_0^{r_s} e^{-V(r)/k\Theta} \sqrt{r_s^2 - r^2} r dr,
\end{aligned} \quad (18)$$

где

$$r_s = \frac{C_{emp} a}{|\omega - \omega_s|^{1/a}}, \quad D_{emp} a_s = D_{emp} a \gamma_s, \quad (19)$$

γ_s – полуширина линии. Контур отдельной линии представляет собой в расчетах кусочно-непрерывную функцию, каждый участок которой отвечает отдельному значению a :

$$\kappa(\omega) = \begin{cases} \kappa_{Lor}(\omega), & \Delta\omega < \Delta\omega_{\min 1}, \\ \left. \begin{array}{l} \kappa_{Lor}(\omega), \quad \kappa_{Lor}(\omega) > \kappa_{a_1}(\omega) \\ \kappa_{a_1}(\omega), \quad \kappa_{Lor}(\omega) < \kappa_{a_1}(\omega) \end{array} \right\} & \Delta\omega_{\min 1} < \Delta\omega < \Delta\omega_{\min 2}, \\ \left. \begin{array}{l} \kappa_{a_1}(\omega), \quad \kappa_{a_1}(\omega) > \kappa_{a_2}(\omega) \\ \kappa_{a_2}(\omega), \quad \kappa_{a_1}(\omega) < \kappa_{a_2}(\omega) \end{array} \right\} & \Delta\omega_{\min 2} < \Delta\omega < \Delta\omega_{\min 3}, \\ \left. \begin{array}{l} \kappa_{a_2}(\omega), \quad \kappa_{a_2}(\omega) > \kappa_{a_3}(\omega) \\ \kappa_{a_3}(\omega), \quad \kappa_{a_2}(\omega) < \kappa_{a_3}(\omega) \end{array} \right\} & \Delta\omega > \Delta\omega_{\min 3}. \end{cases} \quad (20)$$

Вид контура для линий полосы 4,3 мкм CO_2 при самоуширении приведен на рис. 1. Оценка D_{calc} и сравнение ее с D_{emp} позволяют судить о величине интерференции. На рис. 2 для крыла полосы 4,3 мкм значения параметров D_a изображе-

ны в случае смесей $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ ($C_{emp\ 5} = 6,5906$, $D_{emp\ 5} = 0,1847$, $C_{emp\ 8} = 6,722$, $D_{emp\ 8} = 0,011222$, $C_{emp\ 16} = 5,0368$, $D_{emp\ 16} = 0,00551$,) и $\text{CO}_2\text{--N}_2$ ($C_{emp\ 5} = 5,4848$, $D_{emp\ 5} = 0,25$, $C_{emp\ 14} = 4,8582$, $D_{emp\ 14} = 0,0062$, $C_{emp\ 10} = 5,8922$, $D_{emp\ 10} = 0,0011$).

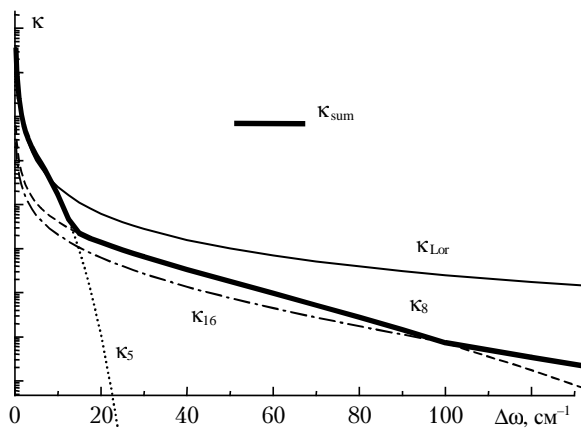


Рис. 1. Составной контур для полосы 4,3 мкм CO_2 при самоуширении

При оценке D_{calc} нужно учесть, что в (19) r_s имеет размерность Å . Далее, D_{emp} считаются одинаковыми для всех линий, и из-за связи D_{emp} с полушириной γ_s [см. (19)] D_{emp} имеет соответствующие пределы изменения. Для $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ имеем $\gamma_s \sim 0,12 \pm 0,06$ и для $\text{CO}_2\text{--N}_2$ $\gamma_s \sim 0,1 \pm 0,06$ в полосе 4,3 мкм при нормальной температуре.

Нанесенные на рис. 2 параметры D оказываются близкими к диагонали $D_{calc} = D_{emp}$, что и говорит о несущественной роли интерференции в крыльях линий в рассматриваемом случае. Константы, относящиеся к близкому крылу [$D_5(\text{CO}_2 - \text{CO}_2)$, $D_5(\text{CO}_2 - \text{N}_2)$], расположены несколько дальше от диагонали $D_{calc} = D_{emp}$, что, в принципе, может говорить о некоторой роли интерференции вблизи от центра линии. Это вытекает и из теоретических соображений, так как интерференция является эффектом, присущим частотам, близким к резонансным.

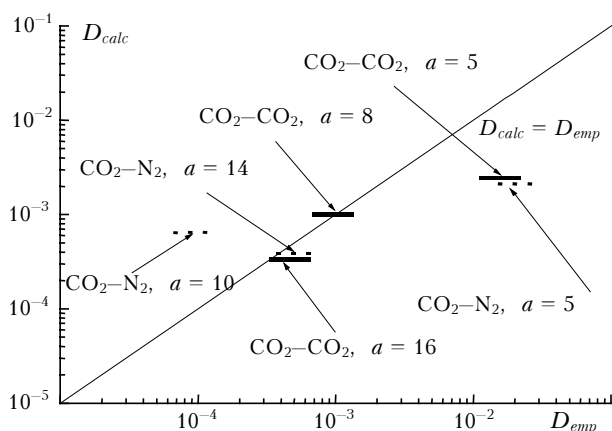


Рис. 2. Сопоставление оцененных в отсутствие интерференции D_{calc} (19) и полученных из эксперимента параметров D_{emp} для крыла полосы 4,3 мкм CO_2

Заключение

Приближенное рассмотрение классической задачи движения центров масс в теории крыльев линий позволяет выделить функцию, содержащую классические переменные как множитель в общем выражении для коэффициента поглощения. Оставшаяся часть, относящаяся к квантовой задаче взаимодействия двух молекул, содержит матричные элементы операторов Меллера и дипольного момента. Последние могут быть и недиагональными, что отвечает наличию интерференции квантовых состояний. В отсутствие интерференции эта часть может быть оценена с помощью простой формулы.

В теории крыльев линий квантовая часть выражения для коэффициента поглощения объявляется параметром D_{emp} , который находится из сравнения рассчитанного и измеренного коэффициентов поглощения. Сравнение оцененных D_{calc} и полученных из эксперимента параметров D_{emp} позволяет оценить роль интерференции для конкретных молекул в определенных спектральных диапазонах. В случае полосы 4,3 мкм CO_2 сравниваемые параметры D оказываются близкими по величине, что говорит о несущественной роли интерференции.

1. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . – IV. Shapes of collision-broadened CO_2 lines // J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59. N 3. P. 267–280.
2. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filipov N.N. Influence of the line interference on the vibration-rotation band shapes // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1984. V. 31. N 6. P. 521–543.
3. Boulet C., Boissoles J., Robert D. Collisionally induced population transfer effects in infrared absorption spectra. I. A line-by-line coupling theory from resonances to the far wing // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 2. P. 625–634.
4. Rodrigues R., Boulet C., Bonamy L., Hartmann J.M. Temperature, pressure, and perturber dependencies of line-mixing effects in CO_2 infrared spectra. II. Rotational angular momentum relaxation and spectral shift in $\Sigma\text{--}\Sigma$ bands // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 8. P. 3037–3047.
5. Boulet C. On some aspects of molecular broadening, from resonance to the far wings // Spectral line shape. V. 5: Proc. 9-th Int. Conf. on spectral line shapes, Poland. 1988. P. 539–562.
6. Filipov N.N., Tonkov M.V. Kinetic theory of band shapes in molecular spectra of gases: Application to band wings // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 9. P. 3608–3619.
7. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 12. P. 6139–6144; Pressure broadening of rotational bands. II. Water vapor from 300 to 1100 cm^{-1} // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 1. P. 163–170.
8. Ma Q., Tipping R.H. The averaged density matrix in the coordinate representation: Application to the calculation of the far-wing line shapes for H_2O // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 13. P. 5909–5921.
9. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C., Bouanich J.-P. Theoretical far-wing line shape and absorption for high-temperature CO_2 // Appl. Opt. 1999. V. 38. N 3. P. 599–604.

10. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
11. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
12. Творогов С.Д., Родимова О.Б., Несмелова Л.И. Спектральный обмен и периферия контура спектральных линий. Критический обзор // Оптика атмосф. 1990. Т. 13. N 5. С. 468–484.
13. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Симица Л.Н., Солодов А.М. Влияние внутримолекулярных резонансов на интерференцию спектральных линий водяного пара // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. N 9. С. 846–852.
14. Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. С. 259–268.
15. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 22. P. 8736–8745.
16. Те́йло́р Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975. 565 с.

S.D. Tvorogov, O.B. Rodimova, L.I. Nesmelova. On the role of spectral line mixing in CO₂ line wings.

Within the framework of the line wing theory, the line shape parameters related to the intermolecular interaction potential are obtained from the comparison between the calculated and measured absorption coefficients. At the same time, the relations for the quantities which are considered as parameters in the line wing theory can be obtained from the general expression for the absorption coefficient in terms of the Möller operators taking into account the line mixing effect. These relations have a simple form in the case of absence of the line mixing and can be easily evaluated. Their comparison with the values obtained from the fitting of the experimental data on the absorption coefficient, which implicitly include the line mixing, is indicative of the inessential role of the line mixing in the case of the 4.3 μm CO₂ band considered in the paper.