

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ Eu^{3+} В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

В. К. Захаров, И. В. Ковалева, В. П. Колобков и Л. Ф. Николаев

Рассмотрены полученные впервые электронно-колебательные (ЭК) спектры активированных неорганических стекол. Проведен анализ колебательной структуры с привлечением соответствующих ИК спектров. Обсуждается ряд положений относительно правил отбора в рамках кондоновского и некондоновского механизмов ЭК переходов. Сформулировано и доказано утверждение о независимости механизмов ЭК переходов координат от равновесных положений ядер примесного комплекса. На основе предложенной модели примесного комплекса подробно обсуждены и идентифицированы спектры сульфатного стекла, допускающие наиболее детальную интерпретацию.

Исследование электронно-колебательных спектров редкоземельных элементов (РЗЭ) в кристаллических матрицах является важным средством получения информации о взаимодействии примесных центров со средой и о динамике колебаний матрицы [1, 2]. Что касается активированных стекол, то, несмотря на очевидную важность такого рода сведений, в частности, при рассмотрении процессов безызлучательной дезактивации возбужденных состояний РЗЭ, соответствующие экспериментальные данные до настоящего времени отсутствовали. Измерение и интерпретация электронно-колебательных спектров РЗЭ в стеклообразных матрицах осложнены в первую очередь сильным неоднородным уширением спектральных линий и соответственно перекрытием шарковских составляющих полос электронных переходов. Положение существенно упрощается для перехода между нерасщепляющимися в полях любой симметрии уровнями 5D_0 и 7F_0 иона Eu^{3+} . В данном сообщении рассмотрены полученные впервые электронно-колебательные спектры ионов Eu^{3+} в неорганических стеклах с различными структурными мотивами: силикатном, германатном, фторобериллатном, теллуридном и стекле молекулярного типа — калий-цинк-сульфатом (рис. 1).

Электронно-колебательные спектры были получены на установке, действующей по схеме измерения спектров возбуждения с использованием мощной разрядной лампы высокого давления ДКСР-150 А и спектрометра ДФС-24 с дисперсией 8 Å/мм. Регистрировалось излучение ионов Eu^{3+} на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при возбуждении в полосе поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ при 77 К. Предпринимавшиеся ранее другими авторами попытки выявления колебательной структуры электронных спектров Eu^{3+} в стеклах не привели к положительным результатам [3]. Полученные нами электронно-колебательные спектры представлены на рис. 1.

У силикатного стекла в электронно-колебательном спектре фиксируется вибронный спутник с $\nu_{\text{макс}}^{\text{кол.}} = 1035 \text{ см}^{-1}$. На коротковолновом краю чисто электронной полосы в области 500 см^{-1} также намечается наложение колебательных частот. В спектре германатного стекла проявляются две вибронные полосы (800 и 390 см^{-1}) близкой интенсивности и слабо наме-чающийся спутник в области 550 см^{-1} . У теллуридного стекла особенно четко выделяется колебательная частота 720 см^{-1} . Ближе к частоте чисто электронного перехода проявляются еще два максимума 400 и 230 см^{-1}

и слабый пик в области 140 см^{-1} . Более четко выражена колебательная структура в спектре иона Eu^{3+} во фторобериллатном стекле, где выявляются четыре вибронные полосы приблизительно равной интенсивности —

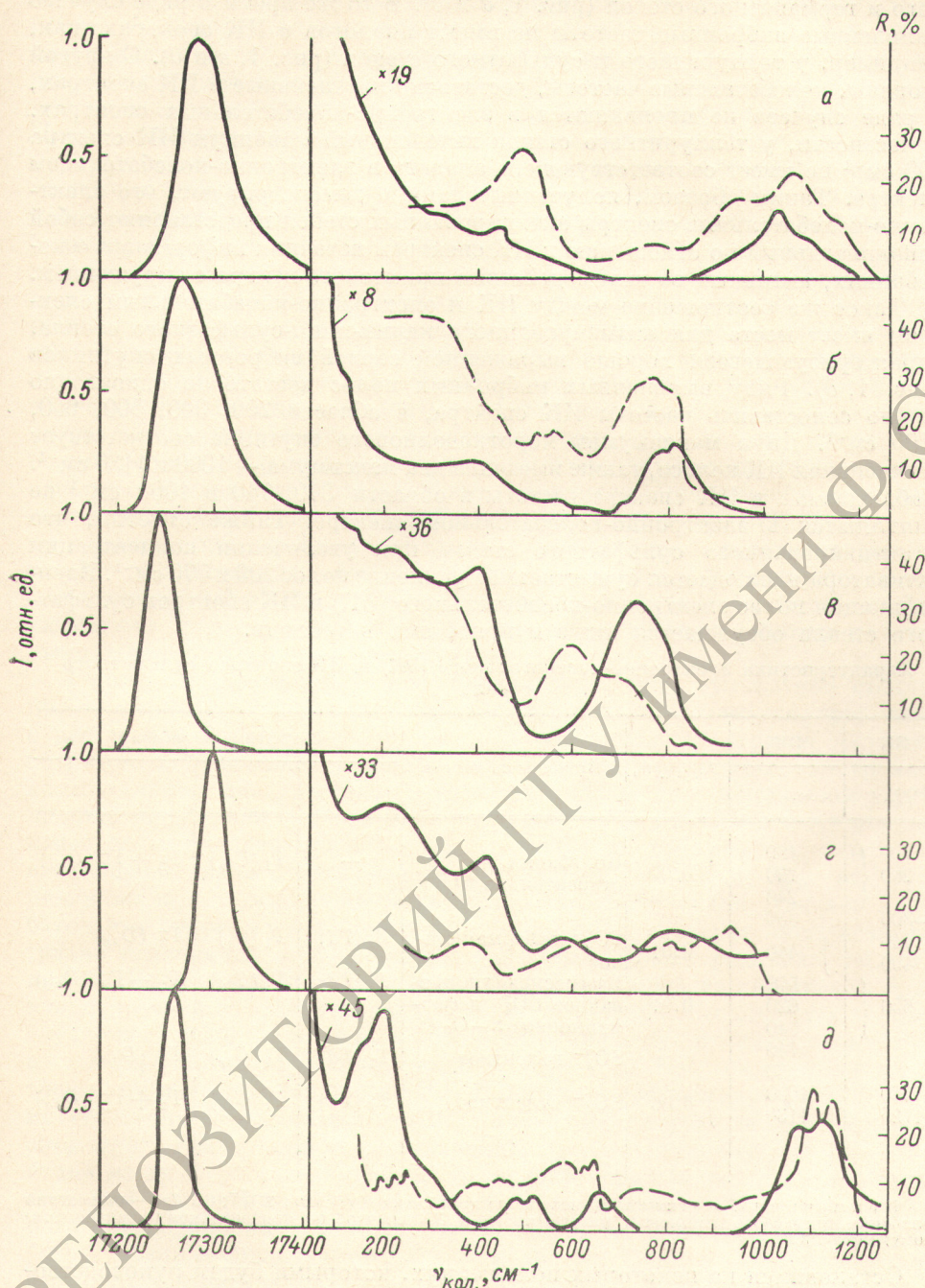


Рис. 1. Электронно-колебательные спектры ионов Eu^{3+} в неорганических стеклах при 77 К. Слева по шкале абсцисс $\nu_{\text{эл.}}$, см^{-1} .

Штриховая линия — ИК спектры отражения активированных стекол при 300 К. а — $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$; $C_{\text{Eu}_2\text{O}_3} = 0.15$ мол. %; б — $2\text{GeO}_2 \cdot 3\text{PbO}$, $C_{\text{Eu}_2\text{O}_3} = 0.25$ мол. %; в — $3\text{TeO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, $C_{\text{Eu}_2\text{O}_3} = 2$ мол. %; г — $6\text{BeF}_2 \cdot \text{AlF}_3 \cdot \text{CaF}_2 \cdot 2\text{KF}$, $C_{\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3} = 5$ мол. %; д — $3\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_4$; $C_{\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3} = 2$ мол. %. Частота электронного перехода $\nu_{\text{макс.}}$: а — 17 280, б — 17 265, в — 17 240, г — 17 300, д — 17 262 см^{-1} .

820, 580, 410 и 200 см^{-1} . В ряду рассмотренных стеклообразных матриц даже самые сильные колебательные спутники оказываются почти на два порядка более слабыми по интенсивности в максимуме полосы, чем соответствующие полосы чисто электронных переходов.

Из рис. 1 видно, что многим наблюдаемым вибронным полосам можно соотнести полосы ИК спектров. Такое соответствие между электронно-колебательными и ИК спектрами обнаруживается, например, у силикатного и германатного стекол (рис. 1, а и б). В то же время в ряде случаев выявленные вибронные частоты не имеют аналогов в ИК спектрах, как, например, у теллуричного и сульфатного стекол (рис. 1, в и д). С другой стороны, колебательные частоты, достаточно интенсивные в ИК спектрах, в ряде случаев не проявляются в электронно-колебательных спектрах. В частности, у теллуричного стекла интенсивный максимум ИК спектра 600 см^{-1} не имеет соответствующего аналога в электронно-колебательном спектре. Таким образом, полученные данные демонстрируют, что электронно-колебательные спектры активированных стекол представляют собой дополнительный по отношению к ИК спектрам источник информации о колебаниях, активных во взаимодействии примесного центра с окружением.

Такое же соотношение между ИК и электронно-колебательным спектром имеет место для активированного калий-цинк-сульфатного стекла, характеризующегося хорошо выраженной серией вибронных спутников (рис. 1, д). Ряду выявленных вибронных полос достаточно однозначно можно сопоставить частоты ИК спектра, в области $200, 300, 500, 650, 1100 \text{ см}^{-1}$. Двум максимумам коротковолнового спутника соответствует интенсивная ИК полоса, также имеющая два максимума — 1090 и 1130 см^{-1} . Наблюдаемые в ИК спектре частоты в области $570, 740$ и 1000 см^{-1} не выявляются в электронно-колебательном спектре. Также отметим, что у активированного сульфатного стекла при увеличении концентрации активатора наблюдается существенное усиление полос 200 и 570 см^{-1} . Идентификация полос электронно-колебательного (ЭК) и ИК спектров сульфатного стекла обсуждается ниже и приведена в таблице.

Характеристика электронно-колебательного (ЭК) и ИК спектров сульфатного стекла

ЭК $\nu_{\text{макс.}}, \text{ см}^{-1}$	ИК $\nu_{\text{макс.}}, \text{ см}^{-1}$	$S_{\text{спутн.}}/S_0$	Приписание частот	Симметрия колебания		
				а	б	в
200	190 220 240	0.07	Колебания Eu^{3+} относительно SO_4^{2-}	—	$\Gamma_1 (C_{3v})$	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$
~300	330					
440 490	440	0.01	SO_4^{2-} деформационное	$\Gamma_3 (Td)$	$\Gamma_1 (C_s)$	$\Gamma_3^- (D_{3d})$
650	570	0.01	Примесноиндуцированное SO_4^{2-} деформационное S—O—S	$\Gamma_5 (Td)$	$\Gamma_1 (C_{3v})$	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$
	620					
	640					
~1080 1125	740 980 1090 1130	0.06	SO_4^{2-} валентное	$\Gamma_1 (Td)$	$\Gamma_1 (C_{3v})$	$\Gamma_2^- (D_{3d})$
			SO_4^{2-} валентное	$\Gamma_5 (Td)$	$\Gamma_1 (C_{3v})$	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$

Примечание. а — симметрия исходного колебания тетраэдра SO_4^{2-} ; б (в) — симметрия колебания примесного комплекса, разрешенного в ЭК спектре по кондоновскому (некондоновскому) механизму.

Остановимся на некоторых положениях, которыми будем руководствоваться при анализе вибронных спектров. В адиабатическом приближении амплитуда вероятности электродипольного вибронного перехода в упрощенном (ради краткости) виде определяется матричными элементами

$$\langle \chi^f(Q) | \chi^i(Q) \rangle \langle f | d | i \rangle + \langle \chi^f(Q) | Q | \chi^i(Q) \rangle \sum_n \frac{\langle f | d | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{E_i - E_n}, \quad (1)$$

где VQ — оператор электронно-колебательного взаимодействия, $|i\rangle$, $|f\rangle$, $|n\rangle$ — электронные волновые функции начального, конечного и промежуточного состояний, $|\chi^f\rangle$, $|\chi^i\rangle$ — колебательные волновые функции

начального и конечного состояний, d — электронный оператор дипольного момента.

Первый член в сумме (1) соответствует кондоновскому приближению, остальные члены называются некондоновскими. Оценки, выполненные на основе экспериментальных значений стоксовского сдвига и отношений интенсивностей чисто электронной и вибронных полос, показывают, что для электродипольных переходов внутри одной конфигурации вклады кондоновского и некондоновского членов могут быть сравнимы по величине. Проанализируем правила отбора для обоих случаев. При электронном переходе обычно имеет место смещение равновесных положений ядер примесного комплекса, что, вообще говоря, приводит к изменению свойств преобразования (свойств симметрии и ортогональности) колебательных волновых функций. Нами доказано следующее утверждение, полезное при анализе и вычислении матричных элементов вида $\langle \chi^f | \chi^i \rangle$, $\langle \chi^f | Q | \chi^i \rangle$ и других, а именно, что любая неполносимметричная колебательная координата не зависит от равновесных положений ядер комплекса. Следствием этого, в частности, является заключение, что, если при электронном переходе группа симметрии комплекса не меняется, то колебательные волновые функции начального и конечного состояний, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям, ортогональны независимо от смещений ядер комплекса, а матричные элементы, содержащие только неполносимметричные колебательные координаты, не зависят от равновесных положений ядер. Таким образом, если, например, в (1) $\langle f | d | i \rangle \neq 0$, то в рамках кондоновского механизма в вибронном спектре разрешено только полносимметричное колебание комплекса. В некондоновском члене матричный элемент $\langle \chi^f | Q | \chi^i \rangle$ отличен от нуля для колебания любой симметрии, поэтому правила отбора определяются электронными матричными элементами под знаком суммы.

В ряду исследованных активированных стекол сульфатное стекло, представляющее собой конденсированную систему молекулярного типа с достаточно хорошо изученными колебательными спектрами, является объектом, допускающим наиболее подробную интерпретацию электронно-колебательных спектров. Имеются веские основания считать координационное число иона Eu^{3+} в стекле равным 6 [4-11]. Радикалы SO_4^{2-} должны непосредственно связываться с Eu^{3+} , чтобы их собственные колебания взаимодействовали с оптическими электронами центра, но друг от друга радикалы при этом должны быть достаточно изолированы, так как колебательные энергии в вибронном переходе и в ИК спектрах лишь незначительно отличаются от собственных частот свободного радикала (см. таблицу). Поэтому предполагаем, что каждый кислород из окружения Eu^{3+} входит только в один тетраэдр SO_4^{2-} . Эти условия выполняются в трех случаях: каждый тетраэдр имеет соответственно одну, две или три вершины из кислородного окружения европия. При этом Eu^{3+} окружен шестью, тремя или двумя тетраэдрами SO_4^{2-} . В первом и третьем случаях комплекс имеет максимальную симметрию D_{3d} , а во втором случае не имеет никакой симметрии. Реализация второго варианта представляется весьма маловероятной из-за отсутствия какой бы то ни было закономерности в пространственном сочленении элементов комплекса. Анализ моно- и тридентатного присоединений SO_4^{2-} к Eu^{3+} показывает, что имеющиеся экспериментальные данные согласуются с обеими моделями. Следует, однако, отметить, что полносимметричное колебание SO_4^{2-} лишь незначительно искажает комплекс тридентатного типа (до C_{3v}), тогда как в монодентатном случае оно приводит к полной редукции симметрии, что в некондоновском механизме должно приводить к более интенсивному вибронному повторению, чем наблюдается в действительности. Это соображение, а также большая простота тридентатной модели (рис. 2) послужили основанием при ее выборе для демонстрации предложенного подхода при анализе вибронных спектров.

Для этой модели рассмотрим последовательно кондоновский и некондоновский механизмы возникновения электронно-колебательных переходов.

При симметрии комплекса D_{3d} оператор дипольного момента d преобразуется по представлению $\Gamma_2^- + \Gamma_3^-$ и, следовательно, $\langle \Gamma_1 | d | \Gamma_1 \rangle_{D_{3d}} = 0$. Ввиду того что интенсивность чисто электронной линии более чем на порядок превышает интенсивность вибронных спутников, можно думать, что указанный запрет снимается низкосимметричным статическим искажением. Минимальное искажение комплекса, разрешающее электронный переход, соответствует понижению симметрии до C_{3v} . Тогда $\langle \Gamma_1 | d | \Gamma_1 \rangle_{C_{3v}} \neq 0$, и правила отбора в рамках кондоновского механизма разрешают переход только в полносимметричное в C_{3v} колебательное состояние комплекса. Полносимметричное колебание $\Gamma_1 (C_{3v})$ всего примесного комплекса может индуцироваться колебаниями различных симметрий тетраэдра и иона Eu^{3+} . Как известно, основные частоты колебаний тетраэдра соответствуют деформационным колебаниям симметрии Γ_3 и $\Gamma_5 (Td)$ и валентным — Γ_1 и $\Gamma_5 (Td)$. При редукции на местную (локальную) группу симметрии C_{3v} тетраэдра в примесном комплексе получаются

$$\Gamma_1 (Td) \xrightarrow{\text{red}} \Gamma_1 (C_{3v}); \quad \Gamma_3 (Td) \xrightarrow{\text{red}} \Gamma_3 (C_{3v}); \quad \Gamma_5 (Td) \xrightarrow{\text{red}} \Gamma_1 + \Gamma_3 (C_{3v}).$$

Представляя тетраэдр SO_4 как блок множества атомов примесного комплекса [12], можно для выяснения структуры колебательных состояний комплекса использовать метод индукции [13] с местной группой симметрии C_{3v} блока на группу симметрии всего комплекса D_{3d} . Имеем соответственно

$$\Gamma_1 (C_{3v}) \xrightarrow{\text{ind}} \Gamma_1^+ + \Gamma_2^- (D_{3d}), \quad \Gamma_3 (C_{3v}) \xrightarrow{\text{ind}} \Gamma_3^+ + \Gamma_3^- (D_{3d}).$$

Таким образом, для симметрии $D_{3d} (C_{3v})$ полносимметричное колебание комплекса $\Gamma_1^+ (\Gamma_1)$ индуцируется колебаниями типа Γ_1 и $\Gamma_5 (Td)$ тетраэдра SO_4 . Три колебательные координаты, связанные с Eu^{3+} , преобразуются по представлению $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d}) \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 (C_{3v})$ и также участвуют в формировании полносимметричного в C_{3v} (но не в D_{3d}) возбужденного колебательного состояния. В результате единственно запрещенными в рамках кондоновского механизма при симметрии комплекса C_{3v} оказываются электронно-колебательные переходы с возбуждением колебательных состояний $\Gamma_3 (Td)$ тетраэдров SO_4 . Снятие этого запрета возможно при понижении симметрии комплекса до $C_s [\Gamma_3 (C_{3v}) = \Gamma_1 + \Gamma_3 (C_s)]$.

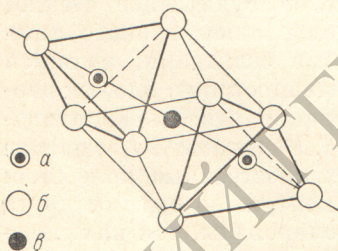


Рис. 2. Модель примесного комплекса Eu^{3+} в сульфатном стекле.

a — ион серебра, b — ион кислорода, v — ион европия.

Механизм возникновения электронно-колебательных переходов, обусловленный динамическим искажением симметрии комплекса, учитывается некондоновским членом выражения (1). Тогда при анализе спектров нет необходимости понижать симметрию комплекса до C_{3v} и C_s статическими искажениями. Дипольный момент d , волновые функции $|f\rangle, |i\rangle, |\chi^i\rangle$ преобразуются соответственно по представлениям $\Gamma_2^- + \Gamma_3^-, \Gamma_1^+, \Gamma_1^+, \Gamma_1^+$ группы D_{3d} , откуда следует, что волновые функции и операторы $|n\rangle, V, Q, |\chi^i\rangle$ преобразуются по представлению $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$. Таким образом, в вибронном спектре разрешены переходы в колебательные состояния, имеющие симметрию оператора дипольного момента. Такое совпадение вибронных правил отбора с правилами отбора для ИК поглощения является следствием максимально простой структуры ($J = 0$) начального и конечного электронных состояний. Из редукционно-индукционных соотношений для группы $Td \xrightarrow{\text{red}} C_{3v} \xrightarrow{\text{ind}} D_{3d}$ следует, что все три типа $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$ колебаний тетраэдра в рамках некондоновского механизма могут быть активны в вибронном спектре, участвуя в колебательных состояниях $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$ всего комплекса.

До сих пор мы ограничивались анализом только колебательных степеней свободы тетраэдров SO_4 , входящих в примесный комплекс. Рассмотрим теперь, какие типы колебаний комплекса возникают из степеней свободы иона Eu^{3+} и из степеней свободы, связанных с движениями каждого тетраэдра как целого. Степеням свободы Eu^{3+} соответствуют координаты симметрии типа $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$. Трансляции отдельного тетраэдра как целого, согласно редукционно-индукционной схеме,

$$\Gamma_5(Td) \xrightarrow{\text{red}} \Gamma_1 + \Gamma_3(C_{3v}) \xrightarrow{\text{ind}} \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$$

индуцируют трансляции пары тетраэдров как целого $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$ и их относительные колебания типа $\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ (D_{3d})$. Вращения отдельного тетраэдра, согласно редукционно-индукционной схеме,

$$\Gamma_4(Td) \xrightarrow{\text{red}} \Gamma_2 + \Gamma_3(C_{3v}) \xrightarrow{\text{ind}} \Gamma_1^- + \Gamma_3^- + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ (D_{3d})$$

индуцируют вращения пары тетраэдров как целого $\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ (D_{3d})$ и относительные вращательные колебания тетраэдров типа $\Gamma_1^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$. В результате движения обоих тетраэдров типа $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$ и движение иона Eu^{3+} генерируют трансляцию комплекса как целого и колебания типа $\Gamma_2^- + \Gamma_3^- (D_{3d})$ иона Eu^{3+} относительно обоих тетраэдров. Эти колебания активны в вибронном спектре по некондоновскому механизму (для симметрии D_{3d}) и по кондоновскому механизму для симметрии C_{3v} и ниже. Помимо этого колебания тетраэдров друг относительно друга порождают по кондоновскому механизму (для симметрии C_{3v}) вибронный переход в полностью симметричное $D_{3d}(C_{3v})$ состояние $\Gamma_1^+ (\Gamma_1)$. Сопоставим наблюдаемые ИК и вибронные частоты с типами колебаний рассматриваемого комплекса. Частоты 650 и 1100 см^{-1} естественно приписать разрешенным в ИК и вибронном спектрах деформационным и валентным колебаниям Γ_5 тетраэдра SO_4 соответственно. Очень слабые в ИК спектре полосы 450 и 980 см^{-1} приписываются соответственно деформационным колебаниям Γ_3 и полностью симметричным валентным колебаниям Γ_1 радикала SO_4 . Частота колебания Γ_1 тетраэдра практически отсутствует в вибронном спектре. Этого следует ожидать в рамках некондоновского механизма, так как Γ_1 -колебание SO_4^{2-} индуцирует колебание всего комплекса Γ_1^+ и $\Gamma_2^- (D_{3d})$, т. е. минимально понижает его симметрию (до C_{3v}). В то же время колебания тетраэдров типа Γ_5 и Γ_3 предельно понижают симметрию комплекса (до C_1). Аналогичный факт имеет место и для полностью симметричного колебания тетраэдра WO_4 в кристалле $CaWO_4$ [2]. По нашим данным, в поликристаллическом $Eu_2(SO_4)_3$ колебание $\Gamma_1(Td)$ дает вибронную полосу, заметно ослабленную по сравнению с другими разрешенными полосами. Эти данные говорят о том, что статические искажения в сульфатном стекле оказываются недостаточными для заметной активизации Γ_1 -колебания в рамках кондоновского механизма. Для интерпретации полосы электронно-колебательного и ИК спектров в области 200 см^{-1} существенным является то, что эта полоса весьма интенсивна в электронно-колебательном спектре и ее интенсивность в ИК спектре растет с увеличением концентрации активатора. Учитывая это, указанную полосу можно отнести к колебаниям примесного иона Eu^{3+} и тетраэдров SO_4^{2-} друг относительно друга. По-видимому, аналогичное происхождение имеет и проявляющаяся в обоих спектрах относительно слабая полоса в области 320 см^{-1} , сопровождающая полосу 200 см^{-1} . Далее, полоса ИК спектра 750 см^{-1} , согласно [4], может быть отнесена к колебаниям $S-O-S$ и не должна проявляться в вибронном спектре комплекса в рамках предложенной модели. Активная только в ИК спектре полоса 570 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается с концентрацией активатора, является, по-видимому, примесно-индуцированной полосой ИК поглощения.

Приведенные в таблице величины отношений интегральных интенсивностей отдельных вибронных спутников ($S_{\text{спутн.}}$) и чисто электронной полосы (S_0) для сульфатного стекла представляют интерес для оценки эффективности взаимодействия примесного иона с колебаниями разных типов. Найденные для всех исследованных стекол величины отношений

суммы интегральных интенсивностей всех спутников к интегральной интенсивности чисто электронной линии близки и лежат в пределах от 0.1 до 0.2. Этому факту, по-видимому, соответствует то обстоятельство, что в ряду рассмотренных матриц, активированных Eu^{3+} , величина однородного уширения спектральных линий изменяется незначительно [14].

Авторы выражают благодарность В. В. Овсянкину и И. В. Игнатьеву за предоставленную возможность измерения электронно-колебательных спектров.

Литература

- [1] M. J. Weber, R. F. Schaufele. *Phys. Rev.*, **138**, A1544, 1965.
- [2] N. Yamada, S. Shiono. *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, 841, 1971.
- [3] T. Komiyama. *J. Non-Crystalline Solids*, **18**, 107, 1975.
- [4] В. А. Колесова. Физика и химия стекла, **1**, 296, 1975.
- [5] Г. А. Крестов, Г. И. Куракина. *Ж. неорг. химии*, **15**, 73, 1970.
- [6] А. Ф. Зацепин, И. А. Дмитриев, А. Л. Шаляпин, Б. В. Шулъгин. *Изв. АН СССР, сер. неорг. мат.*, **10**, 129, 1974.
- [7] Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, 406. ГИТТЛ, М.—Л., 1950.
- [8] А. С. Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных типов. «Наукова думка», Киев, 1966.
- [9] Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений. «Мир», М., 1971.
- [10] Н. А. Скорик, В. Н. Кумок. Химия координационных соединений. «Высшая школа», М., 1975.
- [11] V. A. Naga. *Acta Phys. Pol.*, **447**, 273, 1975.
- [12] В. К. Захаров. VIII Уральская конф. по спектр. Тез. докл., **42**, Свердловск, 1975.
- [13] Ж.-П. Серр. Линеиные представления конечных групп. «Мир», М., 1970.
- [14] Ю. В. Денисов, И. В. Ковалева, В. П. Колобков, В. В. Раствоскуев. *Опт. и спектр.*, **38**, 98, 1975.

Поступило в Редакцию 1 апреля 1976 г.