

# Влияние электрического поля на дегидроксиляцию брусита

© Е.А. Калиниченко, А.С. Литовченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования Академии наук Украины,  
252680 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2000 г.  
В окончательной редакции 20 апреля 2000 г.)

Исследован процесс дегидроксиляции брусита в электрическом поле напряженностью до 400 kV/m (при  $T = 623$  К).

Установлено, что, как и в отсутствие поля, данная реакция является диффузионно-контролируемым процессом, а ее скорость определяется скоростью диффузии "медленных" протонов (состояния  $O^{2-}$ ) в структуре кристалла  $Mg(OH)_2$ .

Уменьшение энергии активации диффузии таких протонов в электрическом поле можно объяснить как дополнительной энергией, приобретаемой протоном при перемещении его на расстояния около  $10^3$  Å, так и определенным снижением потенциального барьера. Показано, что полученное уменьшение высоты этого барьера может быть обусловлено ионной поляризацией решетки брусита в электрическом поле, причем воздействие поля на барьер определяется суммарным дипольным моментом, который образуют диполи, появляющиеся в структурной области радиусом  $\sim 200$  Å.

Несмотря на то что изучению эффекта дегидроксиляции посвящено большое количество работ, физическая сущность механизма этого явления раскрыта далеко не полностью и требует дальнейших исследований. Изучение влияния различных внешних воздействий на рассматриваемый процесс позволит найти ответы на многие из существующих вопросов, в частности, о возможных путях движения протонов, о высоте и форме структурных потенциальных барьеров.

Исследованию влияния внешнего электрического поля на дегидроксиляцию слоистых структур уделялось не очень много внимания. Как было установлено, обычно этот процесс сопровождается увеличением электропроводности за счет вклада протонов [1], причем прочностные и диэлектрические свойства материала заметно ухудшаются [2]. На основе данных по дегидроксиляции брусита и гиббсита [3] в электрическом поле предполагалось, что во время реакции протон может туннелировать на значительные расстояния в решетке кристалла, также вероятным является и перенос протона некоторым заряженным комплексом. Авторы [4,5], исследуя протонную проводимость в каолините, брусите и гиббсите, пришли к выводу, что в подобных структурах возможны два механизма передачи протонов: перемещение избыточных подвижных протонов в энергетической зоне протонной проводимости, лежащей выше потенциальных барьеров ( $E_{act} \sim 2.1$  eV для решетки  $Mg(OH)_2$ ), и смещение состояния  $O^{2-}$  по кристаллу (ион  $O^{2-}$ , находящийся в решетке на месте гидроксила, отбирает протон у близлежащей OH-группы;  $E_{act} \sim 0.87$  eV для  $Mg(OH)_2$ ). Следует отметить, что полученные экспериментальные результаты авторы упомянутых выше работ описывают в рамках соответствующих моделей в основном качественно, с приблизительными оценками высоты энергетического барьера.

Хотя в настоящее время большинство исследователей полагает, что при протекании дегидроксиляции на локальном уровне происходит переход протона от одной

OH-группы к ближайшей соседней [6,7], тем не менее перемещение протона на большие расстояния по кристаллу часто рассматривается как вполне вероятный механизм реакции при высоких температурах, когда значительное количество OH-групп уже разрушилось [7].

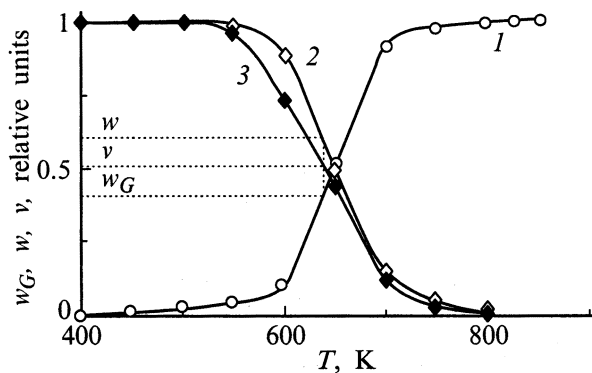
Поэтому представлялось интересным исследовать влияние электрического поля на процесс дегидроксиляции, используя для определения глубины реакции метод, который позволил бы прямо контролировать изменение количества гидроксидов в образце. Полученные таким образом данные отражали бы кинетику непосредственно реакции дегидроксиляции (разрушения структурных OH-групп), что могло бы дать полезную информацию о механизме протекания процесса.

В данной работе представлены результаты исследования влияния величины внешнего постоянного электрического поля ( $E = 0-400$  kV/m) на кинетику дегидроксиляции брусита  $Mg(OH)_2$  при  $T = 623$  К, полученные методом ЭПР  $Mn^{2+}$ . Глубина реакции  $\alpha$  (относительное уменьшение количества OH-групп в образце) определялось по уменьшению пиковой интенсивности полосы  $Mn^{2+}$  в ЭПР-спектре брусита ( $g_{eff} = 2.1478 \pm 0.0005$ ). Хотя спектры регистрировали при комнатной температуре, полученные таким образом кинетические данные представляются вполне достоверными.

Следует отметить, что для исследования реакции дегидроксиляции при наличии электрического поля был выбран брусит, поскольку кинетика и механизм дегидроксиляции этого минерала в отсутствие электрического поля изучены в значительном объеме другими методами [5,8,9].

## 1. Методика эксперимента

1.1. Подготовка образца. В качестве объекта исследования был взят природный, рентгеновски чистый образец брусита. Его структура представлена октаэдрами  $Mg(OH)_2$ , образующими слой. Элементарная ячейка



**Рис. 1.** Температурная зависимость относительной потери веса ( $1 - w_G(T) = 1 - G/G_0$ ), относительного уменьшения интегральной интенсивности полосы гидроксидов в ЯМР-спектре ( $2 - w(T) = H/H_0$ ) и относительного изменения пиковой интенсивности первой линии сверхтонкой структуры  $Mn^{2+}$  ( $g_{\text{eff}} = 2.1478$ ) в ЭПР-спектре ( $3 - v(T)$ ) образца брусита. Время прогрева 60 min.

тригональна ( $a = b = 3.12$ ,  $c = 4.73 \text{ \AA}$ ): ион  $Mg^{2+}$  находится в плоскости (001), ионы  $O^{2-}$  расположены на расстоянии  $0.22c$  выше и ниже плоскости (001). Вдоль оси  $c$  на расстоянии  $0.98 \text{ \AA}$  от каждого иона кислорода расположен протон [10].

Для исследования был подобран образец, в котором около 0.06% ионов  $Mg^{2+}$  замещено ионами  $Mn^{2+}$ . В исходном поликристаллическом образце наблюдается спектр ЭПР  $Mn^{2+}$ , состоящий из шести линий сверхтонкой структуры ( $Mn^{2+} : S_N = 5/2, I_N = 5/2$ ) с константой  $A = (-85.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ Т}$ , что совпадает с данными работ [10,11]. При прогреве образца при  $T = 850 \text{ К}$  происходит исчезновение указанных линий ЭПР и появляется секстет линий с  $g_0 = 2.0015 \pm 0.0001$ ,  $A = (82.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ Т}$ , соответствующий ионам  $Mn^{2+}$ , локализованным в структуре  $MgO$  [11].

Два кубических образца  $Mg(OH)_2$  (с ребром  $l = 5 \text{ mm}$ ) одновременно прогревались в течение определенного времени (5–500 min) в атмосфере воздуха при  $T = 623 \text{ К}$  (при этой температуре скорость дегидроксиляции максимальна (рис. 1)): контрольный — при  $E = 0$  ( $E \equiv |\mathbf{E}|$ ), другой образец находился в электрическом поле ( $\mathbf{E} \parallel$  плоскости (001)). Во избежание возможного влияния пробоя и электролиза на результаты эксперимента проводился контроль тока, протекающего через кристалл.

После прогрева при заданной температуре образцы охлаждались до комнатной температуры, а затем исследовались методом ЭПР.

**1. 2. Из м е р е н и я.** В настоящей работе  $\alpha$  определяли по данным спектров ЭПР  $Mn^{2+}$  по методике, приведенной в [12]: были измерены веса нескольких образцов и получены их спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЭПР  $Mn^{2+}$  до и после прогрева при  $400 < T < 800 \text{ К}$  в течение 60 min. Все спектры регистрировали при комнатной температуре.

По ЭПР-спектрам этих образцов определяли величину

$$v(T) = I/I_0,$$

где  $I_0$  и  $I$  — пиковая интенсивность (высота пика) первой линии сверхтонкой структуры  $Mn^{2+}$  ( $g_{\text{eff}} = 2.1478$ ) в ЭПР-спектре одного и того же образца соответственно до и после прогрева при температуре  $T$  в течение 60 min. Данные весового метода и ПМР обрабатывались по методике, описанной в [12].

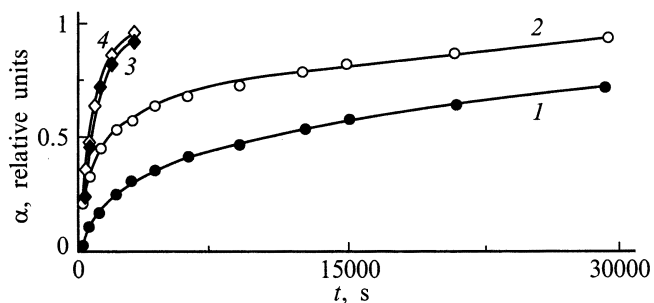
Полученные результаты приведены на рис. 1. Таким образом, определяя по спектрам ЭПР исследовавшихся образцов величину  $v$  и используя эти данные, можно рассчитать  $\alpha$ , например, при  $v = 0.5$  (рис. 1):  $\alpha_1 = w_G$  и  $\alpha_2 = 1 - w$ , тогда  $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2 = 0.4$ .

Аналогично [12] можно показать, что в условиях эксперимента время прогрева образца до температуры печи  $T$  составляет  $t_1 \cong 30 \text{ s}$  и время его последующего охлаждения —  $t_2 \cong 40 \text{ s}$ . Таким образом, наименьшего времени выдержки образца в печи (300 s) достаточно для того, чтобы он прогрелся до температуры  $T$ . Следует также отметить, что при нагреве кристалла скорость реакции увеличивалась до максимально возможного значения (при  $T$ ) в течение времени  $t_1$ , однако при остывании на воздухе реакция продолжалась некоторое время  $t_2$  с убывающей скоростью. Эти эффекты в определенной степени компенсировали друг друга.

Поэтому есть все основания полагать, что полученные в настоящей работе кинетические кривые без искажения описывают непосредственно реакцию дегидроксиляции при соответствующей температуре (прямое определение  $\alpha$  за достаточно точно измеряемое время  $t$  при известной температуре).

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

**2.1. Кинетика и механизм дегидроксиляции.** На рис. 2 представлены кинетические кривые дегидроксиляции кристалла брусита при  $T = 623 \text{ К}$  в атмосфере воздуха при различных значениях напряженности прикладываемого электрического поля.



**Рис. 2.** Кинетика дегидроксиляции кристалла брусита при  $T = 623 \text{ К}$  в электрическом поле напряженностью 1 — 0; 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400 kV/m. Точки — экспериментальные данные.

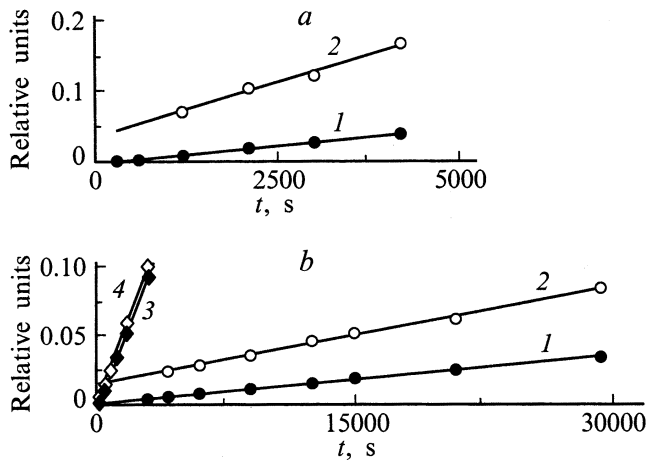


Рис. 3. Кинетика изменения функционалов левых частей уравнений (1) (а) и (2) (б). 1–4 — то же, что и на рис. 2.

Необходимо отметить, что при повышении величины электрического поля от 200 до 300 кВ/м наблюдается значительное увеличение скорости процесса. При  $E \leq 200$  кВ/м дегидроксиляция происходит достаточно длительное время ( $\alpha \approx 0.9$  при  $E = 200$  кВ/м достигается только через  $t \sim 500$  мин), тогда как при  $E \geq 300$  кВ/м реакция практически завершается через  $t \approx 50$  мин.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались в нескольких системах координат с целью определения возможного механизма реакции.

Оказалось, что начальный период дегидроксиляции кристалла брусита ( $\alpha \leq 0.34$ ) при  $E = 0$  и 200 кВ/м хорошо описывается уравнением вида (на рис. 3,а приведен функционал левой части)

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right)^2 = \frac{k_s(t - t_s)}{r^2}, \quad (1)$$

где  $k_s$  — коэффициент диффузии частиц, мигрирующих на начальной стадии дегидроксиляции;  $t_s$  — индукционный период;  $r$  — характерный размер кристалла.

Это уравнение получено из уравнения "сжимающейся площади", часто используемого при описании дегидроксиляции слоистых минералов с учетом того, что уменьшение скорости реакции со временем обусловлено диффузионными процессами вследствие увеличения толщины слоя продукта или его растрескивания (т.е. что величина продвижения границы раздела определяется по параболическому закону  $\delta = \sqrt{k_{\text{dif}} t}$  ( $k_{\text{dif}}$  — коэффициент диффузии перемещающихся частиц) при таком диффузионно-лимитируемом росте зародышей) [9].

При  $E = 300$  и 400 кВ/м и в дальнейшем ( $\alpha \geq 0.34$ ) при  $E = 0$  и 200 кВ/м кинетические кривые хорошо описываются уравнением вида (на рис. 3,б приведен

функционал левой части)

$$\begin{aligned} & \left(1 + (z - 1)\alpha\right)^{2/3} + (z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - z \\ & = \frac{2(1 - z)k_v(t - t_v)}{r^2}, \quad (2) \end{aligned}$$

где  $k_v$  — коэффициент диффузии частиц, перемещающихся при большой глубине протекания реакции;  $t_v$  — индукционный период (при  $E \geq 300$  кВ/м);  $z$  — отношение молярных объемов продукта и реагента ( $z = 0.65$  для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Это уравнение получено из уравнения "сжимающегося объема" для реакций, протекающих в объеме сферических частиц радиуса  $r$ , с учетом того что скорость реакции лимитируется упоминавшимися выше диффузионными процессами [9].

Вычисленные по экспериментальным данным с помощью метода наименьших квадратов значения  $k_s$ ,  $t_s$ ,  $k_v$  и  $t_v$  приведены в таблице ( $r = 2.5$  мм).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты согласуются с существующими предположениями [3,5] о механизме дегидроксиляции брусита: этап зародышеобразования (разрушение ОН-групп в решетке  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и образование структурированных молекул воды) является нелимитирующим; дегидроксиляция исследуемого кристалла брусита представляет собой диффузионно-контролируемый процесс как при  $E = 0$ , так и при  $E \neq 0$ : непосредственно уход образовавшихся молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из решетки происходит тогда, когда к ним подходит реакционная граница раздела продукт/исходное вещество.

Следует отметить, что, по мнению авторов [6,7,13], образование молекулы структурированной воды происходит при переходе протона от гидроксила на вакантное местоположение в ближайшей элементарной ячейке брусита через барьер высотой около 2.8 эВ. Таким образом, возникает центр зародышеобразования — в одной элементарной ячейке будут находиться молекула  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-группа. По всей видимости, продукт — один ион  $\text{O}^{2-}$  — появится в этой элементарной ячейке в результате ухода молекулы воды из решетки, а протона от оставшегося гидроксила — в структуру кристалла [5]. Поэтому представляется вполне вероятным, что протоны, появляющиеся на границе раздела продукт/исходное вещество и мигрирующие в решетку, могут активировать оставшиеся потенциальные центры зародышеобразования, т.е. способствовать развитию активной зоны впереди границы раздела [9].

Константы, полученные для уравнений "сжимающейся площади" и "сжимающегося объема"

$E$ , кВ/м	$k_s$ , $10^{-10}$ м <sup>2</sup> /с	$t_s$ , с	$k_v$ , $10^{-10}$ м <sup>2</sup> /с	$t_v$ , с
0	0.593	275	0.071	—
200	3.680	70	0.147	—
300	—	—	2.140	245
400	—	—	2.240	190

Таким образом, поскольку при проведении эксперимента определялось относительное изменение количества гидроксидов, находящихся в образце, сделанные выводы о наличии диффузионного контроля позволяют утверждать, что дальнейшее образование молекул структурированной воды (т.е. убыль ОН-групп) определяется скоростью ухода молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из кристалла, и поэтому вполне возможно — количеством протонов, появляющихся в результате на границе раздела, и их перемещениями.

2.2. Влияние электрического поля на величину коэффициентов диффузии мигрирующих частиц. Как следует из изложенного выше, наиболее вероятно, что именно процесс перемещения в структуре кристалла протонов, появляющихся на границе раздела продукт/исходное вещество, лимитирует ее продвижение, т.е. и скорость реакции. Тогда  $k_s$  и  $k_v$  являются коэффициентами диффузии таких протонов в решетке образца в начале дегидроксиляции и при большой глубине протекания реакции, поэтому для оценки можно положить

$$k_s = \nu_0 d_s^2 e^{-U^s/k_B T}, \quad (3)$$

где  $\nu_0 = 1.07 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  [13];  $k_B$  — константа Больцмана;  $d_s$  — расстояние до близлежащих узлов решетки ( $d_s = 3.12 \text{ \AA}$ );  $U^s$  — энергия активации процесса диффузии (для  $k_v$  уравнение аналогичное —  $d_v^2 \cong 3.12 \cdot 4.73 \text{ \AA}^2$ ).

Оказалось, что в таком случае энергия активации диффузии равна 0.62 и 0.71 eV ( $E = 0$ ) и несколько уменьшается с увеличением напряженности прикладываемого электрического поля до 0.53 eV ( $E = 400 \text{ kV/m}$ ). Эти величины при  $E = 0$  очень близки к значению, полученному авторами [5] для энергии активации диффузии так называемых ”медленных” протонов ( $\sim 0.87 \text{ eV}$ ). Последний процесс можно представить как движение состояния  $\text{O}^{2-}$  по кристаллу: протон гидроксила переходит к такому иону кислорода, а образующийся в результате в соседнем узле решетки ион  $\text{O}^{2-}$  отбирает протон у другой ОН-группы. Необходимо отметить, что некоторое небольшое количество таких протонов существует в исходной структуре и при обычных условиях, однако их концентрация значительно возрастает во время дегидроксиляции [5].

Таким образом, вероятнее всего, продвижение реакционной границы раздела при дегидроксиляции кристалла брусита определяется скоростью диффузии ”медленных” протонов (состояния  $\text{O}^{2-}$ ).

Зависимости величин  $f_s = \ln(k_s/\nu_0 d_s^2)$  и  $f_v = \ln \times (k_v/\nu_0 d_v^2)$  от напряженности внешнего электрического поля приведены на рис. 4. Как оказалось,

$$f_s = a_s + b_s E, \quad E < 300 \text{ kV/m}, \quad (4)$$

где  $a_s = -12.49$ ;  $b_s = 9.133 \cdot 10^{-6} \text{ m/V}$  (по данным при  $E = 0$  и 200 kV/m);

$$f_v = a_v + b_v E + c_v E^2, \quad E \leq 400 \text{ kV/m}, \quad (5)$$

где  $a_v = -14.73$ ;  $b_v = 5.347 \cdot 10^{-6} \text{ m/V}$ ;  $c_v = 1.116 \times 10^{-11} (\text{m/V})^2$  (рис. 4, а).

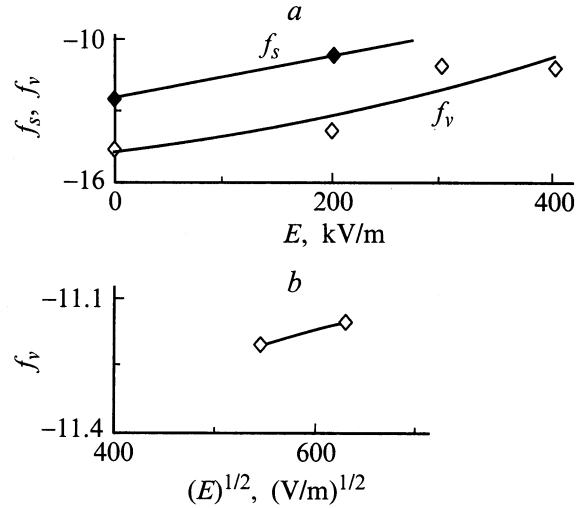


Рис. 4. Влияние напряженности внешнего электрического поля на величины  $f_s$  и  $f_v$  (а); на величину  $f_v$  при  $E \geq 300 \text{ kV/m}$  (б).

Полученный вид зависимостей  $f_s$  и  $f_v$  позволяет утверждать, что повышение скорости дегидроксиляции брусита в начале процесса обусловлено, в частности (по имеющимся данным), дополнительной энергией, приобретаемой протоном при движении в электрическом поле, а в дальнейшем, помимо этого, и некоторым понижением энергии активации диффузии ”медленных” протонов вследствие поляризации кристалла брусита при наложении электрического поля. По-видимому, при изменении структуры брусита при  $E \neq 0$  в решетке минерала возникают электрические диполи, в поле которых потенциальный барьер несколько снижается.

Необходимо подробнее рассмотреть подэкспоненциальное выражение в (3). Его можно представить в виде

$$-\frac{U}{k_B T} \cong -\frac{U_0 - eSE_v - \varepsilon_0 \beta E_v^2}{k_B T}, \quad (6)$$

где  $U_0$  — энергия активации при  $E = 0$ ;  $S$  — расстояние, на которое перемещается протон;  $e$  — его заряд;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\beta$  — поляризуемость;  $E_v$  — локальное значение напряженности электрического поля в объеме,  $E_v = (\varepsilon_0 + 2)E/3 \cong 3E$  [14] (диэлектрическая проницаемость брусита  $\varepsilon \cong 7.0$ ).

По имеющимся данным (при  $E < 300 \text{ kV/m}$ ) для начального периода реакции из (4) и (6) можно оценить только величины  $U_0^s = 0.67 \text{ eV}$ ,  $S \approx 1500 \text{ \AA}$ .

Для дальнейшей стадии дегидроксиляции брусита из (5) и (6) следует:  $U_0^v = 0.79 \text{ eV}$ ,  $S \approx 950 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 1.2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$ .

Как следует из полученных результатов, ”медленный” протон может перемещаться в объеме образца на значительные расстояния, что согласуется с литературными данными [7].

Для определения того, какой тип поляризации вносит наиболее значительный вклад в значение  $\beta$ , необходимо

оценить величину диполей  $p_i = \varepsilon_0 \beta_i E_v$  ( $p_i \equiv |\mathbf{p}_i|$ ), появляющихся в элементарной ячейке брусита при наложении поля вследствие некоторого смещения ионов решетки

$$p_i = 2R2e \cong 2.87 \cdot 10^{-38} E,$$

где  $R = 2e \cdot E_v/k$  — изменение расстояния между местоположениями иона  $Mg^{2+}$  в решетке при наличии и в отсутствие поля;  $2e$  — заряд иона  $Mg^{2+}$ ;  $k$  — коэффициент жесткости ( $k \cong 10 \text{ N/m}$ ).

Таким образом, для элементарной ячейки брусита  $\beta_i \cong 1.08 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ . Сравнение с величинами  $\beta_d \cong 1.78 \cdot 10^{-36} \text{ m}^3$  (максимально возможная дипольная поляризация)<sup>1</sup> и  $\beta_e \cong 9.86 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$  (электронная поляризация) показывает, что в электрическом поле в этом минерале наиболее существенной является ионная поляризация решетки:  $\beta_0 = \beta_i + \beta_d + \beta_e \cong \beta_i$ .

Высокое значение  $\beta$  может быть объяснено тем, что результирующий дипольный момент, величина которого определяет воздействие поля на барьер, образуется диполями, находящимися в большой структурной области

$$\beta \cong n \cdot \beta_i.$$

Следовательно, такая часть объема кристалла должна содержать  $n \sim 10^6$  элементарных ячеек (область радиусом  $\sim 200 \text{ \AA}$ ). Необходимо отметить, что полученная величина того же порядка, что и оценка размеров структурного кластера, ионы которого формируют потенциальный барьер протона в мусковите и колебания которых обуславливают колебания параметров этого барьера [12].

Дальнейшее повышение напряженности электрического поля до  $400 \text{ kV/m}$  вызывает незначительное повышение скорости дегидроксиляции. Это указывает на то, что достигаются предпробивные напряжения (в опыте наблюдалось увеличение электрического тока, а при  $E > 400 \text{ kV/m}$  иногда наблюдался пробой<sup>2</sup>), когда электропроводность  $\sigma$  подчиняется закону Френкеля [15]

$$\ln(\sigma/\sigma_0) = c_0 \sqrt{E},$$

где  $\sigma_0$  — электропроводность в слабых полях,  $c_0$  — постоянная.

Необходимо отметить, что для  $E = 300$  и  $400 \text{ kV/m}$  (рис. 4, b)

$$f_v = h\sqrt{E} + g,$$

где  $h = 5.43 \cdot 10^{-4} (\text{m/V})^{1/2}$ ,  $g = -11.5$ . Как видно,  $h \cong c_0$  [15]: вполне вероятно, что при дегидроксиляции брусита его электропроводность в значительной степени определяется диффузией "медленных протонов".

Таким образом, дегидроксиляция кристалла брусита в электрическом поле, как и в отсутствие поля, является диффузионно-контролируемым процессом.

Кинетика исследованного процесса хорошо описывается уравнениями "сжимающейся поверхности" и "сжимающегося объема" с учетом уменьшения объема кристалла вследствие реакции.

Повышение скорости дегидроксиляции в электрическом поле в значительной степени обусловлено увеличением коэффициента диффузии "медленных" протонов (состояния  $O^{2-}$ ). Последнее может быть объяснено снижением энергии активации диффузии с  $0.79$  до  $0.53 \text{ eV}$  вследствие наличия у протона дополнительной энергии, приобретаемой им при движении в электрическом поле на расстояния  $\sim 10^3 \text{ \AA}$ , а также определенного уменьшения высоты потенциального барьера из-за поляризации кристалла брусита при наложении электрического поля. По-видимому, в этом случае в решетке минерала возникают электрические дипольные моменты, в поле которых потенциальный барьер несколько деформируется и снижается. Радиус структурной области, суммарный дипольный момент которой обуславливает воздействие поля на барьер, составляет  $\sim 200 \text{ \AA}$ .

## Список литературы

- [1] A.S. Litovchenko, V.V. Mazykin. Phys. Stat. Sol. (a) **81**, K47 (1984).
- [2] A.S. Litovchenko, V.A. Chernenko, I.V. Matyash, O.D. Ishutina. Phys. Stat. Sol. (a) **93**, K9 (1986).
- [3] K.J.D. McKenzie. J. Therm. An. **5**, 19 (1973).
- [4] G.C. Maiti, F. Freund. Clays Clay Min. **16**, 395 (1981).
- [5] H. Wengeller, R. Martens, F. Freund. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 874 (1980).
- [6] G.W. Brindley, J. Lemaitre. In: A.C.D. Newman / Ed. by Chemistry of clays and clay minerals. London Scientific Technical, Essex, England (1987) P. 319.
- [7] A.A. Ogloza, V.M. Malhotra. Phys. Chem. Min. **16**, 378 (1989).
- [8] M.C. Ball, N.F.W. Taylor. Mineral. Mag. **32**, 6, 754 (1961).
- [9] М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. Реакции твердых тел. Мир, М. (183). 360 с.
- [10] W.A. Pieczonka, H.E. Petch, A.B. Mclay. Canad. J. Phys. **39**, 145 (1961).
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 452 с.
- [12] Е.А. Калиниченко, А.С. Литовченко, А.М. Калиниченко, N.N. Bagmut, N.T. Dekhtyaruk. Physics Chem. Minerals. **24**, 7, 520 (1997).
- [13] R. Martens, F. Freund. Phys. Stat. Sol. (a) **37**, 1, 97 (1976).
- [14] В.Б. Мильс. Электрополевой эффект в парамагнитном резонансе. Наук. думка, Киев (1982). 312 с.
- [15] А.С. Зингерман. УФН **XLVI**, 4, 450 (1952).

<sup>1</sup> Эта величина получена с учетом того, что ОН-диполь расположен перпендикулярно плоскости (001) и его максимально возможное отклонение от вертикали не превышает  $1 \cdot 10^{-4}$  при использованных величинах  $E$ .

<sup>2</sup> Данные, полученные при  $E > 400 \text{ kV/m}$ , в настоящей работе не использовались.