EXAFS 분석법의 고분자 연구에의 응용

양 동 석

1. 서 론

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석법은 물질의 X-선 흡수 스펙트럼을 분석하여 고체내에 있는 특정원자 주위의 다른 원자들의 배열, 즉 국소구조(local structure)를 연구하는 기술로서, 특히 결정격자가 없는 분자, 촉매, 비정질 등의 구조 연구에 널리 이용되어 왔다.[1-12]

EXAFS 연구에는 넓은 영역의 에너지 스펙트럼이 이용되기 때문에 특정파장을 내는 실험실 X-선은 이용되기 어렵고, 넓은 영역 대의 에너지에 대하여 강한 X-선을 방출하는 방사광 가속기(synchrotron)의 방사광(radiation)이 이용된다. 따라서 EXAFS 연구는 방사광 가속기가 지어지기 시작한 1970대 이후 본격화되었고, 특히 Sayer 등이[3] 최초로 Fourier Transform 기법을 이용한 EXAFS 분석법을 개발함으로써 급격한 발전을 하였으며, 오늘날에는 구조가 복잡한 초전도체나 환경 및 생물관련 재료의 구조 연구에도 많이 이용되고 있다.

EXAFS기술은 어느 원자로부터 X-선에 의해 방출된 전자가 인접 원자로부터 산란되어 되돌아오는 전자와의 간섭현상에 의한 흡수계수의 변화로부터 원자단위의 국소구조를 연구하는 기술이기 때문에 전자의 후방산란 효과가 큰 전이금속이후의 원소를 포함한 재료에 효과적이고 전자의 후방산란 강도가 약한 가벼운 원소에 대해서는 비효과적이다. 이런 이유 때문에 가벼운 원소로 구성된 대부분 고분자의 연구에는 적합하지 않았으나, 최근 전이금속 및 중금속을 포함한 도체, 또는 자성체 고분자의 연구가 활발해지면서 EXAFS 연구가 전도성 고분자 및 고분자 전해질의 구조 및 물성을 이해하는데 성공적으로 이용되고 있다.[13-16]

2. EXAFS의 원리

EXAFS는 X-선이 물질을 통과할 때 물질이 X-선을 흡수하는 흡수계수의 에너지 스펙트럼으로부터 국소구조를 구하는 것으로 EXAFS의 원리를 이해하기 위해서는 흡수 스펙트럼의 흡수 edge, X-선에 의해 생성된 광전자의 이웃 원자로부터의 산란, 양자역학적인 광전자파의 간섭현상 등을 이해할 필요가 있다.

2.1 흡수 Edge

물질의 흡수계수는 X-선의 에너지가 증가함에 따

양동석
1976~1980 충북대학교 과학교육과 (물리)(학사)
1985~1988 서울대학교 대학원 물리교육 (석사)
1988~1994 미국, Illinois Institute of Technology, Physics(Ph.D)
1995~1996 충북대학교 강사
1996~1997 학술진흥재단 국내 PostDoc, 서울대학교 신소재공동연구소
1998~현재 경동대학교 전임강사

Application of EXAFS in Polymer Science

경동대학교 건설공학부(Dong-Seok Yang, Construction Engineering, Kyungdong University, Tosung, Khosung, Kangwon 219-830, Korea)

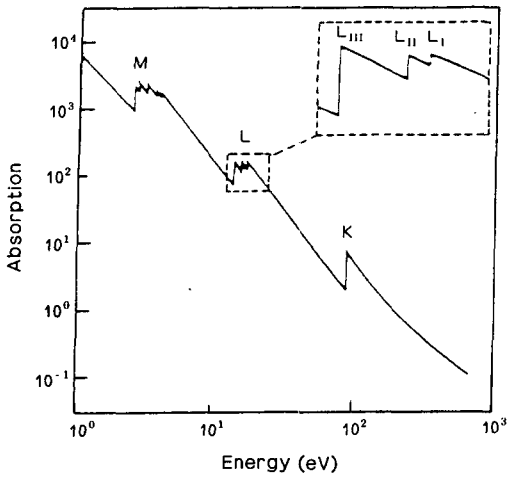

그림 1. Absorption edge. 그림에서 K, L, M은 각각 K-edge, L-edge, M-edge를 나타낸다.

라, 또는 X-선의 파장이 짧아짐에 따라 연속적으로 감소하게 된다. 그러나 어떤 특수한 에너지에서 흡수 계수가 갑자기 증가하는 현상을 보이며 이러한 현상은 에너지가 계속해서 증가함에 따라 여러번 나타나게 된다. 이와 같이 흡수계수가 갑자기 증가할 때의 X-선의 에너지를 흡수 edge라 한다. 흡수 edge는 X-선이 원자 내부의 기저상태에 있는 전자와 충돌하여 그 전자가 여기될 때 많은 X-선을 흡수하기 때문에 나타나는 현상으로 원자의 K각(원자의 주 양자수가 1인 경우)에 있는 전자가 여기될 때의 edge를 K-edge라 하고, L각(주 양자수가 2인 경우)에 있는 전자가 여기될 때의 edge를 L-edge라 한다. **그림 1**에서 보이는 바와 같이 K-edge에는 오직 하나의 edge만 존재하지만 L-edge나 M-edge에는 각각 축퇴된 수에 따라 3 또는 5개의 edge가 존재한다.

2.2 EXAFS 신호

X-선 흡수 스펙트럼은 **그림 1**에서 보인 바와 같이 X-선의 에너지가 증가함에 따라 서서히 감소하다가 각 edge에서 갑자기 증가한 후 다시 edge전과 같은 비율로 감소하게 된다. 그러나 edge이후의 스펙트럼의 양상은 물질이 단원자 기체인가, 분자인가, 또는 고체인가 액체인가에 따라서 달라진다. **그림 2(a)**는 단원자 기체의 흡수 스펙트럼이고, **그림 2(b)**는 2원자 분자 기체의 흡수 스펙트럼이다. **그림 2(a)**에서 보이는 바와 같이 단원자 기체인 경우에는 edge 이후의 스펙트럼이 단조롭게 감소하고 있지만 2원자 기체의 경우에는 **그림 2(b)**에서 보이는 바와

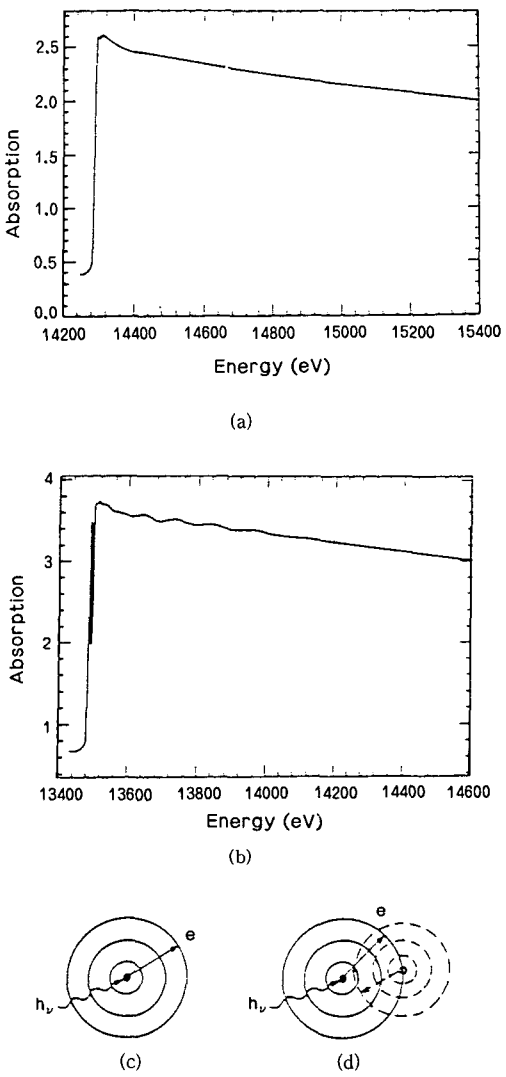

그림 2. 분자 기체의 흡수 스펙트럼 ((a) 단원자 분자, (b) 2원자 분자)과 X-선의 흡수 ((c) 단원자, (d) 2원자).

같이 edge이후의 스펙트럼이 진동하며 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 edge이후에서 흡수계수가 단조롭게 감소하는 것과 진동하며 감소하는 것은 **그림 2(c), (d)**로 설명될 수 있다. 단원자 기체인 경우에는 **그림 2(c)**에서와 같이 기저 전자가 여기되어 원자를 탈출한 후 주변의 원자에서 산란되어 되돌아오지 않음으로 전자의 계속적인 전이에 영향을 주지 않는다. 그러나 **그림 2(d)**에서와 같이 가까운 거리에 인접한 다른 원자가 있으면 인접한 원자로부터 산란되어 나오는 전자가 중심원자에서 여기될 전자의 에너지 상태에 영향을 주어 흡수 스펙트럼에 진동이 생기게 되며 이것은 흡사 전자가 파동을 이루

어 간섭하여서 나타나는 것처럼 흡수 스펙트럼의 진동이 주기적으로 나타나게 된다. 이 진동의 진폭과 위상은 중심원자 주위에 인접원자가 어떻게 배열되어 있는가에 따라서 달라지므로 이 흡수 스펙트럼의 진동을 EXAFS 신호라 하며 이것을 분석하면 중심원자 주위의 국소구조를 분석할 수 있다.

2.3 광전자들의 간섭

흡수 스펙트럼으로부터 EXAFS신호는

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \tag{1}$$

에 의해 얻어질 수 있고, 여기서 $\mu(E)$는 인접원자가 있는 경우의 흡수 스펙트럼이고 $\mu_0(E)$는 인접원자가 없는 경우의 흡수 스펙트럼이다. $\mu_0(E)$는 실험적으로 edge이전의 스펙트럼의 함수형태와 edge에서의 흡수 스펙트럼의 증가분의 크기로부터 결정된다. 이 에너지 스펙트럼은 광전자의 파벡터 k의 함수로 변환될 수 있다. 이때 광전자의 파벡터의 크기는

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \tag{2}$$

로 주어지며, m은 광전자의 질량, E는 X-선의 에너지이고, E_0는 edge 에너지이다. 이와 같이 변환된 $\chi(k)$의 진폭과 위상은 중심원자 및 인접원자의 종류 배열 및 원자간 거리 등에 따라 달라진다. $\chi(k)$는 X-선에 의해 튕겨나간 광전자와 인접원자에서 후방산란되어 나오는 광전자와의 간섭현상으로 설명된다.

그림 3에서 보이는 것처럼 중심원자 주위에 4개의 인접원자가 있는 경우를 생각하자. 중심원자에서 튕겨져 나가는 광전자의 파동은 구형파형(실선)으로 퍼져나가고 동일한 거리에 있는 인접원자들로부터 산란되어 나오는 전자파동(dash)이 간섭을 한다. 파들의 간섭효과는

$$\frac{NB(k)}{kr^2}\sin(2kR + \varphi(k)) \tag{3}$$

로 나타난다. 여기서 N은 인접원자의 수, $B(k)/k$는 광전자의 후방산란 진폭의 크기이고 $\varphi(k)$는 중심원자 및 인접원자들의 potential에 기인한 위상변화로 전자들의 산란이론으로부터 이론적으로 계산될 수 있다. 분모의 r^2은 전자의 파동이 구형파임을 나타낸다. sin함수에 들어있는 $2kR$은 두 파들의 경로차에 기인한 것으로 R은 중심원자와 인접원자간의 거리를 나타낸다. 좀더 자세한 유도는 전자들의 전이률로부터 계산할 수 있으며 참고문헌에 소개되어 있다.[1,2,4]

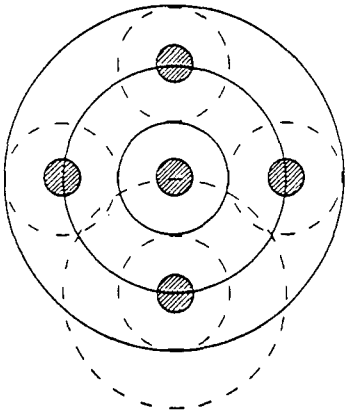

그림 3. 광전자의 간섭현상.

2.4 EXAFS Equation

EXAFS 신호를 수식으로 나타낸 것을 의미하며 식 (3)로 설명되는 항에 원자들의 진동 및 광전자의 평균 자유행로에 따른 보정항을 첨가한 것으로 다음과 같이 표현된다.

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2(k) F(k)}{kR_i^2} e^{-2k^2\sigma_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \times \sin(2kR_i + \varphi(k)) \tag{4}$$

로 주어진다. 여기서 k는 식 (2)에서 주어진 광전자의 파벡터이고, N는 근접 원자수, R은 흡수원자로부터의 거리, $F(k)$는 광전자의 후방산란진폭, $\varphi(k)$는 중심원자 및 인접원자로부터 산란에 따른 phase shift, $\lambda(k)$는 광전자의 평균자유행로, σ^2는 원자의 진동에 따른 Debye-Waller factor이다. 수식에서 변수에 첨자 i를 사용한 것은 최근접 원자군뿐 아니라 다중 근접 원자군을 함께 표시한 것을 의미한다.

식 (4)에서 $S_0^2(k)$는 **그림 4**에서 보이는 바와 같은 shake-up/off 과정에 의한 보정항을 나타낸다. Shake-up/off 과정은 **그림 4**에서 보이는 바와 같이 기저전자가 X-선에 의해 여기되는 과정에서 높은 에너지 준위에 있는 다른 전자들을 교란하여 이 전

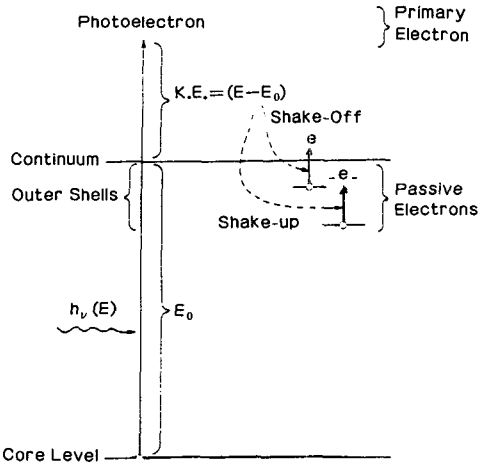

그림 4. Shake-up/off 과정.

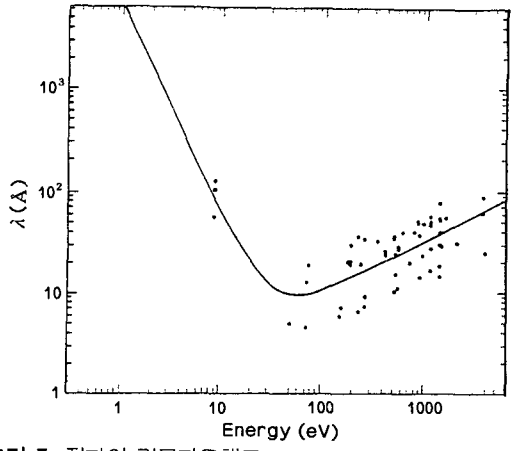

그림 5. 전자의 평균자유행로.

자들을 다시 전이 (shake-up)시키거나 아니면 탈출시키는 (shake-off) 과정으로 이 과정이 EXAFS 신호에 영향을 주게 된다.

식 (4)에서 원자의 분포에 따라 EXAFS 신호에 영향을 주는 Debye-Waller factor σ^2는 다음과 같이 다시 표현할 수 있다.

$$\sigma^2 = \sigma^2_{vibration} + \sigma^2_{static} \tag{5}$$

여기에서 $\sigma^2_{vibration}$는 원자들의 열역학적인 진동으로부터 야기되는 EXAFS 신호의 변화량을, σ^2_{static}는 원자의 진동과는 관계없는 원자간의 물리, 화학적인 요인에 의한 원자들의 분포에 따른 EXAFS 신호의 변화량을 나타낸다. 이원자 분자에서 원자들의 열역학적인 진동에 의한 Debye-Waller factor는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma^2_{vibration} = \frac{h}{8\pi^2\mu\nu} coth\frac{h\nu}{2k_BT} \tag{6}$$

여기서 h는 플랭크 상수, ν는 원자의 진동수, μ는 환산 질량, k_B는 볼쯔만 상수, T는 측정온도이다. 고체인 경우에는

$$\sigma^2_{vibration} = \frac{\hbar^2}{Mk_B\Theta_E} coth\frac{\Theta_E}{2T} \tag{7}$$

으로 표현되고, 여기서 Θ_E는 아인쉬타인 온도이다.

식 (4)에서 $\lambda(k)$는 광전자의 평균자유행로이고 금속 및 무기질에서의 평균자유행로는 **그림 5**와 같다. **그림 5**에서 실선은 universal curve를 나타낸다. 고분자에서의 광전자의 평균자유행로는 무기질보다는 약간의 차이가 있겠으나 universal curve로부터 크게 벗어나지 않을 것이고, 이 차이에 의한 EXAFS 신호의 변화량은 실험적으로 무시할 수 있기 때문에 EXAFS 분석에서는 universal curve를 사용한다.

식 (4)에서 후방산란진폭, $F(k)$, phase shift, $\varphi(k)$는 전자의 산란이론으로부터 계산되며 오늘날 EXAFS 분석에서는 미국 워싱톤 대학에서 개발한 FEFF program이 이용되고 있다.[9]

3. EXAFS 분석

EXAFS 분석은 background removal→Fourier transform→inverse Fourier transform→fitting 순서로 진행하여 최종적으로 식 (4)에서 최근접 원자수, N, 최근접 원자간의 거리, R, Debye-Waller factor, σ^2를 알아내는 기술로 표준 시료가 있는 경우 ±0.01 Å 범위내로 원자간 거리를 측정할 수 있는 것으로 알려져 있다. Background removal은 방사광에 의한 X-선 흡수 스펙트럼에서 EXAFS 스펙트럼을 축출하는 과정으로 식 (1) 규격화를 통하여 실시된다. **그림 6**은 구리금속에 대한 X-선 흡수 스펙트럼이다. **그림 6**에서 보이는 바와 같이 에너지가 8979 eV근방에서 edge가 나타나고 있으며 이 에너지는 실제로 구리의 K-edge이다. Edge에서 흡수 스펙트럼이 갑자기 증가한 후 edge이후에서는 진동하는 스펙트럼을 볼 수 있다. 이 흡수 스펙트럼에서

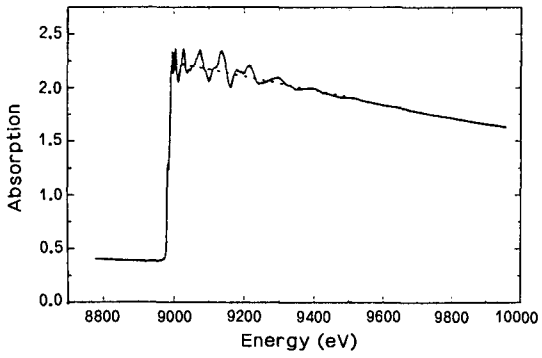

그림 6. 구리금속의 흡수 스펙트럼.

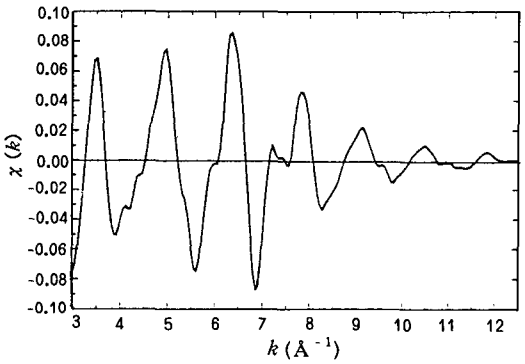

그림 7. 구리금속의 EXAFS 스펙트럼.

backgound를 제거하면 **그림 7**과 같은 EXAFS 스펙트럼이 얻어진다. Fourier transform은

$$\rho(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) W(k) k^{kw} e^{-irk} dk \qquad (8)$$

식으로 계산되며, 여기서 $\chi(k)$는 EXAFS spectrum이고, $W(k)$ 는 윈도우 함수, kw는 k-weighting을 나타낸다. Window가 필요한 이유는 Fourier transform 자체에 발생하는 변환상의 error를 최소화하기 위한 기술로써, Hanning window의 경우 다음 식으로 표현된다.

$$w(k) = \frac{1}{2}\left[1 - cos 2\pi \left[\frac{k - k_{min}}{k_{max} - k_{min}}\right]\right] \qquad (9)$$

$w(k)$는 k_{min}, k_{max}에서 zero의 값을, 그 사이에서는 1의 값을 가져서 Fourier transform 하는 스펙트럼의 양단을 유연하게 영으로 접근시켜 Fourier transform 과정에서 발생하는 오차를 최소화 한다. k-weighting은 EXAFS spectrum이 k값에 반비례하기 때문에 high k영역에서 spectrum의 진폭이

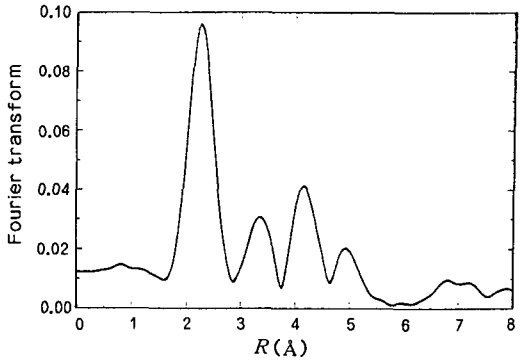

그림 8. 구리금속 EXAFS 스펙트럼의 Fourier transform 스펙트럼.

약화되는 것을 보완하기 위한 기법으로써 비정질 등 EXAFS 신호가 약한 경우에 많이 사용된다. **그림 7**의 EXAFS 스펙트럼을 Fourier transform하여 그것의 크기를 그래프로 나타낸 것은 **그림 8**과 같다.

그림 8에서 보여지는 바와 같이 결정성이 있는 고체의 경우에는 Fourier transform 스펙트럼상에 여러 개의 peak가 나타난다. Fourier transform 스펙트럼의 수평축은 실제공간에 대응되므로 원점에 가장 가까운 peak가 first nearest neighbor (first shell), 두번째 peak는 second nearest neighbor (second shell)에 의한 스펙트럼에 해당된다. **그림 8**에서 보여지는 바와 같이 **그림 7**의 EXAFS 스펙트럼은 다중 shell을 포함하고 있기 때문에 이 스펙트럼을 직접 fitting에 사용할 수 없다. 따라서 한 개의 shell만을 filtering할 필요가 있다. Filtering을 할 때는 inverse Fourier transform을 사용한다. Inverse Fourier transform은

$$\tilde{\chi}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r)\, W(r)\, e^{ikr}\, dr \qquad (10)$$

식에 의하여 실시한다. **그림 9**는 inverse Fourier transform에 의해 first shell이 filtering된 스펙트럼이다. Filtering된 스펙트럼을 non-linear least square fitting program을 이용하여 식 (4)에 fitting함으로써 EXAFS 변수인 N, R, σ^2을 구할 수 있다.

4. 고분자 재료에의 응용

고분자 재료중 전도체 고분자는 광전자 및 전기화

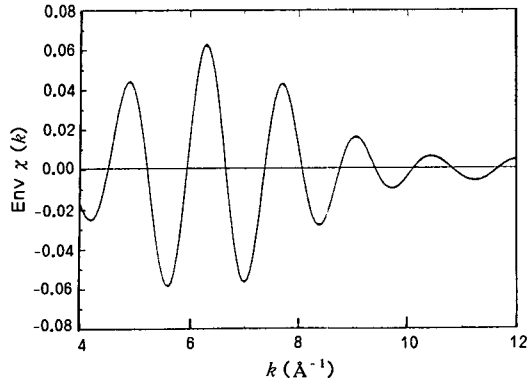

그림 9. 구리금속의 filtering된 EXAFS spectrum.

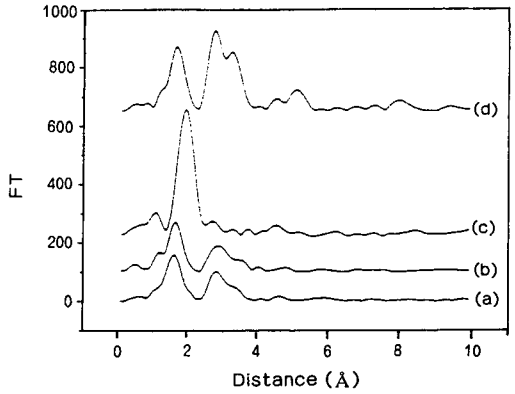

그림 10. Fe K-edge에서 측정된 EXAFS 스펙트럼의 Fourier transform: (a) PA3, (b) PA2, (c) PA1, (d) Fe_2O_3.

학 소자의 대체재료로서의 가능성이 높기 때문에 현재 많은 연구중에 있다. 그러나 대부분의 전도체 고분자들은 비정질 상태로 존재하기 때문에 그것의 구조를 XRD(X-ray diffraction) 분석방법으로는 분석하기 어렵다. EXAFS 분석법은 이런 재료의 구조에 성공적으로 이용되고 있다. 여기에 *"Synthetic Metals,* **104**, 89 (1999)"에 개제된 철이 도핑된 전도성 고분자에 대한 Porto 등의 EXAFS 분석 결과를 소개한다.[16]

$FeCl_3$에 의해 아닐린이 분자화된 폴리아닐린에 pH=0인 HCl 용액으로 씻어낸 시료를 PA1, NaOH용액으로 중화된 후 pH=7과 평형상태에 있는 것을 PA2, pH=13과 평형상태에 있는 것을 PA3으로 명명한다. 마찬가지로 $FeCl_3$에 의해 피롤이 고분자화된 폴리피롤을 NH_4OH 용액으로 씻은 것을 PPy2, 아무런 처치를 하지않은 것을 PPy1이라 하였다. 이렇게 제조된 고분자들은 모두 전도성 고분자들로써 성분분석 결과 PA1은 0.5%의 철을, PPy1은 5%의 철을 함유하고 있는 것이 확인되었다. 이 재료를 제조한 연구자들은 이 재료들에서 철 주위의 정확한 배위를 알아 보고, 알카리 용액으로 처치했을 때의 구조의 변화를 조사하기 위하여 EXAFS 분석을 시도하였다.

그림 10은 폴리아닐린(PA) 고분자 재료들에 대한 EXAFS 스펙트럼을 Fourier transform한 것이다. **그림 10(a)**와 **(b)**를 비교하여 보면 PA3과 PA2는 유사한 구조를 하고 있는 것을 알 수 있고, **그림 10 (c)**에서 보여진 PA1과는 전혀 다른 구조를 하고 있는 것을 알 수 있다. 철과 산소의 결합을 알아보기 위한 기준 시료로써 **그림 10(d)**에서 보이는 Fe_2O_3의 스펙트럼을 함께 나타내었다. **그림 10(a, b)**와 **(d)**를 비교하여 보면 PA3, PA2의 first shell에는 산소가 결합되어 있음을 알 수 있다.

표 1. 폴리아닐린(PA) 고분자 시료에서 원자들의 인접원자수 (N), 결합거리 (R), Debye-Waller Factor (σ).

Sample	N	R(Å)	σ(Å)
First shell(Fe-O)			
PA2	4.8	2.02	0.037
PA3	4.5	2.01	0.027
Second shell(Fe-Fe)			
PA2	2.2	2.83	0.079
	4.1	3.02	0.084
PA3	3.1	2.81	0.116
	5.3	3.00	0.105
First shell(Fe-Cl)			
PA1	6.4	2.22	0.078

N, R, σ에 대한 error는 각각 ±0.5, ±0.01, ±0.001이다.

그림 10(a, b, c)에서 filtering한 스펙트럼을 식 (4)에 fitting하면 **표 1**의 구조변수의 값을 얻는다. **표 1**에서 보는 바와 같이 PA2, PA3의 최근접 원자는 산소로 R=2.02 Å 거리에 4~5개가 결합되어 있고 다음 인접원자로는 철로써 R=2.83 Å거리에 2~3개가 결합되어 있는 것을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 PA1의 first shell에는 염소원자가 R=2.22 Å거리에 6개 정도가 결합되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 11은 폴리피롤(PPy) 고분자 재료에 대한 스펙트럼이다. **그림 11(a, b)**에서 보는 바와 같이 NH_4OH 용액으로 씻은 것(PPy2)과 그렇지 않은 것은 구조가 완전히 다른 것을 알 수 있다. PPy2의 first shell은 산소로, PPy1의 first shell은 다른 원

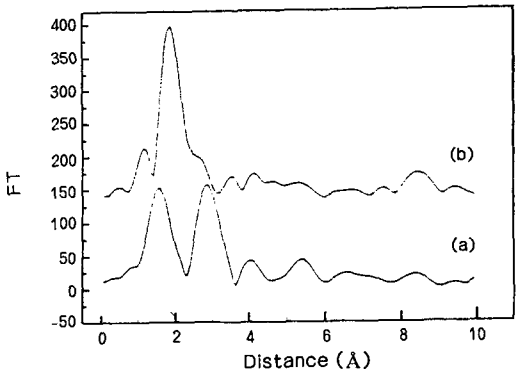

그림 11. Fe K-edge에서 측정된 EXAFS 스펙트럼의 Fourier transform: (a) PPy2, (b) PPy1.

표 2. 폴리피롤(PPy) 고분자 시료에서 원자들의 인접원자수(N), 결합거리(R), Debye-Waller Factor(σ).

Sample	N	R(Å)	σ(Å)
First shell(Fe-Cl)			
PPy1	4.2	2.20	0.092
First shell(Fe-O)			
PPy2	5.5	2.00	0.051

N, R, σ에 대한 error은 각각 ±0.5, ±0.01, ±0.001이다.

자(이 경우에는 염소)로 결합되어 있을 것으로 예상된다. 구조변수를 구하기 위하여 filtering된 스펙트럼을 식 (4)에 fitting을 한다. Fitting으로부터 구한 값은 **표 2**에 요약되어 있다. 예상되는 바와 같이 제조된 폴리피롤(PPy1)의 first shell에는 염소원자가 R=2.20 Å거리에 4개 정도가 결합되어 있고, NH_4OH로 씻은 폴리피롤(PPy2)의 first shell에는 산소원자가 R=2.00 Å거리에 5, 6개 정도가 결합되어 있는 것을 알 수 있다. **표 1**과 **표 2**에서 σ^2 제곱근으로 원자들의 진동이나 물리화학적인 potential에 따라 정해지는 각 원자군(shell)의 분포를 나타내나, 본 연구에서는 관심분야가 아니므로 설명이 생략되었다. 저자들은 결론적으로 EXAFS 분석을 통하여 폴리아닐린에는 $FeCl_6$가, 폴리피롤에는 $FeCl_4$가 결합되어 있으며 NaOH나 NH_4OH에 씻음으로써 그것들의 구조가 어떻게 변화되는가를 분명하게 확인할 수 있었다.

5. 결 론

분자 및 고체재료의 국소구조를 연구할 수 있는 EXAFS 분석법은 전도성 고분자의 예에서 보인 바와 같이 금속원소를 포함하는 고분자 재료에 성공적으로 이용될 수 있음을 보았다. 고분자재료에 비정질 상태로 미량 또는 극미량 들어있는 금속 주위의 원자의 종류, 결합길이, 결합원자수, 원자의 종류 등에 관한 분석을 할 수 있는 것은 EXAFS 분석기술이 가지고 있는 장점일 것으로 생각되며, 전도성 고분자뿐 아니라 자성체 고분자, 광전자 고분자, 고분자 전해질, 고분자 전극 등 다양한 고분자의 구조연구에 많이 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. P. Koningsberger, "X-ray Absorption: Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", John Wiley & Sons, New York, 1988.
2. B. K. Teo, "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, New York, 1986.
3. D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1204 (1971).
4. E. A. Stern, D. E. Sayers, and F. W. Lytle, *Phys. Rev. B*, **11**, 4836 (1975).
5. P. Eisenberger and G. S. Brown, *Solid State Comm.*, **29**, 481 (1979).
6. E. D. Crozier and A. J. Seary, *Can. J. Phys.*, **58**, 1388 (1980).
7. J. M. Tranquada and R. Ingalls, *Phys. Rev. B*, **28**, 3520 (1983).
8. G. Bunker, *Nuc. Inst. Meth.*, **207**, 437 (1983).
9. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5135 (1991).
10. A. I. Frenkel and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B.*, **48**, 585 (1993).
11. D. S. Yang and G. Bunker, *Phys. Rev. B.*, **54**, 3169 (1996).
12. G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, and J. Purans, *Phys. Rev. B.*, **82**, 4240 (1999).
13. A. P. Deshpande, *Phys. B*, **208**, 579 (1995).
14. M. Aziz, R. J. Latham, R. G. Linford, and W. S. Schlindwein, *Electrochim.*, **40**, 2119 (1995).
15. J. Chaboy and C. Castro, *J. Non-Cry. Solids*, **212**, 11 (1997).
16. A. O. Porto, J. M. Pernaut, H. Daniel, P. J. Schilling, and M. C. Martins Alves, *Syn. Met.*, **104**, 89 (1999).