特集—第一原理計算による高压分子固体の探究—

高压固体アルゴンの多原子斥力相互作用

Many-atom Repulsive Interactions in Solid Argon at High Pressure

青木 正人

Masato AOKI

The many-atom character of interactions in fcc solid argon at high pressures is discussed. The cubic elastic constants and violation of the Cauchy relationship as a function of hydrostatic pressure, which have been measured recently by Shimizu *et al.*, are shown to be very well reproduced by a full-potential and all-electron total energy scheme with a generalized gradient approximation for the exchange-correlation energy functional. It is shown that an essential many-atom feature can most simply be introduced through some appropriate embedding or environment-dependent functions brought into pair-wise interactions.

[argon, elastic constant, Cauchy relation, many-body potential, environment-dependent potential, density functional theory, total energy, electronic structure]

1. はじめに

ギリシャ語の“argos”（怠け者、不活発）から命名されたというアルゴン(Ar)は、最初に発見された不活性ガス（希ガス）であり、大気中に窒素、酸素について豊富に存在する元素である。徹底した怠け者であるがゆえに、Arは電球の封入ガス、溶接・製錬の保護ガス、高圧力媒体として活躍している。一方で Ar をはじめとする希ガスは物理的作用だけの影響を受けるので、地質年代学や地球内部構造の起源や進化のトレーサーとなっている。したがって、高圧下での Ar 原子間、あるいは Ar と Ar 包接ホスト物質などとの相互作用を解明し、それらの相互作用をモデル化することは、それ自体興味深いだけでなく、分子動力学的シミュレーションを通じて地球（惑星）科学に新たな知見をもたらすことが期待できる。

最近、清水等[1]はその場ブリルアン散乱実験により、70 GPa までの圧力下における fcc 固体 Ar のすべての弾性定数を精密に決定し、コーシー関係($\delta = C_{12} - C_{44} - 2P = 0$)からの大きなずれの圧力依存性を明確に提示した。このずれは Ar の原子間相互作用が二体力だけでは記述できないことを意味しており、

高密度の Ar に対して信頼できる多原子相互作用の理解とモデルの再考を促している。

希ガス原子間の相互作用の最も単純なモデルはよく知られるレナード・ジョーンズ型、あるいはより洗練された二体ポテンシャル[2,3]である。その構成は基本的に引力項と斥力項の和で、引力項は遠方でファン・デル・ワールス(vdW)力に対応する $-A/R^6$ の形をもつ。斥力項には $\exp(-\alpha R)$ のような指数関数型がよく使われる。電子論の立場では、vdW 相互作用は原子の電子分極間に生じる非局所的かつ動的な電子相関エネルギーの一部であり、斥力相互作用の本質は原子の接近に伴う電子密度の重なるのためにパウリの排他原理によって運動を制限された電子の運動エネルギーの上昇[4]である。ただし、ビリアル定理[5]から明白なように、運動エネルギーの変化には静電クーロンエネルギーや交換・相関エネルギーの変化が同時に伴う。原子間相互作用とその内訳を明らかにするには、非経験的な第一原理全エネルギー計算からの情報が非常に有用である。vdW 相互作用は希ガスの凝集、あるいは生体分子やソフトマターにおいて重要だが、現在の第一原理全エネルギー計算の枠組みに正しく取り入れられていない[6,7]。しかしながら、高圧希ガス固体の研究においては、強

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学工学部数理デザイン工学科

Department of Mathematical and Design Engineering, Faculty of Engineering, Gifu University, Yanagido, Gifu 501-1193

masato@cc.gifu-u.ac.jp

い斥力に較べて vdW 力は無視できるだろう。

本稿ではまず、高圧固体 Ar の状態方程式と弾性定数の実験結果が精密な第一原理全エネルギー計算によって非常によく再現できることを示す。さらに、コーシー関係の破れの原因である多体力効果は環境依存性をもつパラメタを導入した原子間ポテンシャルによってモデル化できることを示す。

2. 第一原理全エネルギー計算

2.1 全エネルギー汎関数

飛躍的な発展をとげてきた原子・分子や固体の第一原理計算法は、「電子系の基底状態の全エネルギーは電子密度の汎関数($E_{tot}[n]$)である」ことを証明した密度汎関数理論[8]および基底状態の電子密度を自己矛盾なく決定する方法を与えた Kohn-Sham 方程式の理論[9]に基づく。その有用性を特徴付けるのは、物質の性質を非経験的に計算できることであり、その信頼はこれまでの輝かしい成果および“unique solution”への期待からきている。全エネルギー汎関数は

$$E_{tot}[n] = T_s[n] + E_{es}[n] + E_{xc}[n] \quad (1)$$

のように、密度 $n(\mathbf{r})$ をもつ独立電子系の運動エネルギー T_s 、静電クーロンエネルギー E_{es} 、交換・相関エネルギー E_{xc} の和で表される。局所密度近似(LDA)は[9]、各電子にその点の電子密度 $n = n(\mathbf{r})$ だけで局所的に決まる交換・相関エネルギー $\epsilon_{xc}(n)$ が付随するとする近似である。ふつう $\epsilon_{xc}(n)$ には一様な電子ガスの交換・相関エネルギーの公式[10-12]が使われる。LDA は固体の平衡格子定数を小さめに、弾性率は大きめに予測する傾向などの欠点をもつが、「素性の知れた」それほど悪くない近似として広く使われている。一般化勾配近似(GGA)[13-15]は密度だけでなく局所密度勾配($|\nabla n|$)も使って LDA を超える近似で、平衡格子定数、体積弾性率や原子の全エネルギーなどをかなり改善する[16]。ところで、LDA はグラフィット層間隔を正しく予測するが、GGA だと単層に解離してしまう[17]。この事実は GGA が LDA より“悪い”結果を与える例である。しかし、LDA の幸運な長距離引力の正体は vdW 力ではない。LDA は電子密度の弱い重なりに対する交換エネルギーを過大評価する傾向があり、そのせいで非物理的な長距離相互作用を与えるとの指摘がある[4]。

2.2 Ar の弾性定数のこれまでの計算

高圧固体 Ar の弾性定数についてはすでに、いくつかのグループによって第一原理計算の結果が報告されており、基本的にどのグループも実験結果を支持する結果を得ている。

飯高等[18]は 80 GPa までの fcc Ar の弾性定数を Vanderbilt 型擬ポテンシャル平面波展開法により最初に計算した。交換・相関エネルギー汎関数には GGA-PBE[15]を採用し、清水等の実験とのよい一致を得ている。ただ、10%以内の範囲ではあるが C_{11} は低め、 C_{12} は高めに評価されている。後者のため、コーシー関係からのずれ(δ)と実験値との間にすこし目立つ違いが現れている。

Tse 等[19]は VASP(Vienna ab-initio simulation package)プログラムを用い、交換・相関エネルギー汎関数には Perdew-Wang による GGA-PW91[13,14]を採用し、擬ポテンシャルの代わりに PAW(projector augmented wave)法[20,21]を用いることで飯高等の計算にあらわに入っていなかった内殻電子の効果を取り入れた。しかし、結果は飯高等のものとはほぼ同じであった。その原因は、PAW 法が内殻電子状態を緩和させない、いわゆる凍結コア近似になっていることではないかと思われる。

土屋等[22]は Ne から Xe までの希ガス固体について状態方程式と弾性定数とをフル・ポテンシャル線形マフィン・ティン軌道(FP-LMTO)法[23]を用いて計算した。これは全電子計算で、内殻電子状態もセルフ・コンシステントに緩和させている。交換・相関エネルギー汎関数には LDA を採用して、常圧でも希ガス固体の基底状態を得ている。そのため、計算された Ar の状態方程式は圧力を実験事実より低めに、体積弾性率や弾性定数は高めに評価する結果となっている。

2.3 計算方法の詳細

本研究[24]では電子状態の計算法として FP-LMTO 法を採用した[23,25]。3s, 3p 状態は価電子バンドとして、2p 以下は内殻状態としてそれぞれ扱い、各構造に対して全電子密度をセルフ・コンシステントに決定した。価電子状態には裾部エネルギー $\kappa^2 = -0.1, -1.0$ Ry の 2 個のマフィン・ティン軌道(MTO)基底を用いた。交換・相関エネルギー汎関数には GGA-PW91 を用いた。ブリルアン・ゾーン内の積分には四面体法を用い、各逆格子軸を 12 等分した $12 \times 12 \times 12$ のグリッド k 点でエネルギーの

Fig. 1. Comparison of the pressures calculated using the GGA-PW91 (solid curve) and LDA only (dotted) as a function of the lattice constant. Open circles are after the several experimental (X-ray) data. (See [1]). The diamond at 5.31 Å indicates experimental value at $P = 0$.

十分な収束を得ている。各原子を中心とするマフィン・ティン(MT)球の間の領域での波動関数、電子密度およびポテンシャルには平面波展開が用いられる。その高速フーリエ変換には体積と歪みに応じて実空間の基本セルの各辺を 20 から 22 分割するグリッドを用いた。密度勾配($|\nabla n|$)を使わない LDA の計算では、16 分割程度のグリッドで十分な精度が得られた。

すべての計算は電子温度も格子温度も 0 の基底状態について行っている。ただし、格子の零点振動エネルギーは考慮していない。本研究の対象となる圧力範囲(2~80 GPa)においては零点振動の分圧、 $P_z = (3/2) \hbar \bar{\omega} \gamma / \Omega$ (ここで、 $\bar{\omega}$ は平均フォノン振動数、 γ は Grüneisen パラメータ、 Ω は原子体積)、は全圧力の 1% にも満たず、また 0 K から常温へ移るときの体積熱膨張は、体積熱膨張率と γ との関係から、0.6% (80 GPa) から 6% (2 GPa) 程度以下と予想される。これらの効果が、これから示す計算結果に対して無視できない有意の修正を与えるとは考えられない。

3. 計算結果

3.1 圧力、状態方程式

原子体積 Ω の関数としての全エネルギー (原子あたり) から圧力

$$P = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial \Omega} \quad (2)$$

Fig. 2. Left panel: Total pressure and contributions from the kinetic (thin), electrostatic (dot-dashed), and exchange-correlation (dashed) energies versus nearest neighbor distance. Right panel: Semi-log plot of magnitudes.

を求めた。数値微分には 1% の体積刻み上で 10 次の中心差分までを用いた。MT 半径はそれぞれの体積で球が互いに接触しない最大値にとった。Fig. 1 は fcc Ar に対して計算された圧力-格子定数関係である。X 線回折実験 ([1] 中の参考文献を見よ) の結果との一致は数 GPa あたりの低压側まで非常に良い。各格子定数について計算された圧力は、GGA-PW91 を用いたものより LDA のみによるもののほうが少し低く出て $a = 5.0$ Å で $P = 0$ を切る。GGA-PW91 の場合は計算したすべての格子定数の範囲で $P > 0$ であった。これは vdW 引力の欠落を考えれば当然の結果ともいえる。

全エネルギーを構成する(1)式右辺の各項に対応する分圧を Fig.2 に示す。横軸は fcc 格子の最隣接原子間距離 R_1 (Å) である。運動エネルギーからの斥力のかかなりの部分は静電エネルギーおよび交換・相関エネルギーからの引力とで相殺する。右パネルの片対数グラフを見ると、計算された圧力は格子定数の指数関数で近似できることがわかる。その近似式は $P = P_0 \exp(-\lambda R_1)$, ここに $\lambda = 3.97 (\text{\AA}^{-1})$ である。この距離依存性は自由 Ar 原子最外殻の 3p 軌道の重なり積分 $S(R_1)$ の 2 乗に相当している。これは重なり反発力[4,26]の特徴である。交換・相関エネルギーの分圧はやはり他に比べて長距離的になっている。その距離依存性は $S(R_1)$ の 1.6 乗程度に当たる。ヘリウム分子の CI 計算[27]では交換エネルギーは運動エネル

Fig. 3. Calculated elastic constants (open squares) and experimental results (solid curves). The Cauchy discrepancy is also plotted in the negative region.

ギーと同様の距離依存性をもつこと[4]がわかっている。その点に関しては、GGAがLDAの欠点を克服しているとはいえない。今回の計算結果ではGGAを用いるとLDAの場合よりMT球内に電子が引き込まれ、その分だけ球間領域から電子が減っていた。この傾向は圧力とともに増大する。これは内殻電子領域での大きな密度勾配によって交換・相関エネルギーを得するためである。GGAで運悪くArが凝集しない理由もそこにあるものと考えられる。

3.2 弾性定数

断熱体積弾性率は

$$B_s = \Omega \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \Omega^2} \quad (3)$$

にしたがって(2)式の圧力と同時に同様の数値微分によって計算した。与えられた圧力の下での弾性定数は、歪みテンソル $\mathbf{\epsilon}$ に関するエンタルピーの2階微係数を体積 Ω で割った量として計算される。したがって、全エネルギーからの寄与のほかに $P\Omega$ 項の寄与(行列式 $|\mathbf{1}+\mathbf{\epsilon}|$ の2階微係数を圧力 P に掛けたもの)が加わる。本研究では、立方晶の独立な弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} のうち、 C_{11} と C_{44} とは対称化していない歪みテンソルの成分 ϵ_{xx} と ϵ_{yy} により

$$C_{11} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \epsilon_{xx}^2}, \quad C_{44} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \epsilon_{xy}^2} \quad (4)$$

Fig. 4. Total elastic constants and contributions from the kinetic (thin solid), electrostatic Coulomb (dot-dashed), and exchange-correlation (dashed) energies.

のように計算した。対称化された歪み $\epsilon_{xy} = (\epsilon_{xy} + \epsilon_{yx})$ を用いて C_{44} を計算する場合は右辺に $-P/2$ の項が必要であることを注意しておく。数値微分には0.01刻みで ± 0.05 の範囲の歪みに対して10次の中心差分までを用いた。MT半径はそれぞれの歪みの動く範囲で球が互いに接触しない最大値に固定している。 C_{12} は関係式 $B_s = (C_{11} + 2C_{12})/3$ を使って求めた。

Fig. 3は計算された弾性定数のプロットである。実験結果との一致は非常によい。この第一原理計算における定量的改善は、内殻電子の緩和を含めた全電子計算、フル・ポテンシャルの取り扱い、そしてGGA-PW91の採用による成果であるといつてよい。実際、内殻の緩和の効果は各内殻準位シフトからの大きな寄与に現れた。この緩和を凍結したならば残る自由度(価電子)だけで変分原理に従った“最大限の努力”をすることになるので、凍結コア近似の誤差を議論するにはより詳しい解析が必要であろう。同じ図にプロットされたコーシー関係の破れ、 δ 、も実験とよく一致している。計算された δ は、数値計算誤差による小さなばらつきが見られるものの、ほぼ直線、 $\delta = -1.11P - 1.8$ GPa、に乗っている。

3.3 弾性定数の内訳

弾性定数を運動、静電、交換・相関の各エネルギーからの寄与に分解したものをFig. 4に示す。圧力と同様に、ここでも運動エネルギーによる斥力が弾

性定数の主要部分であること、しかしその大半は静電エネルギーおよび交換・相関エネルギーからの引力とで相殺していることが分かる。

コーシー関係の破れの各成分は、対応する分圧を用いて定義されている。負の δ は運動エネルギーからの大きな負の寄与から来ていることが分かる。興味深いことに、静電エネルギーもコーシー関係を破っている。もし固体 Ar の電子密度が、いつでも自由原子的電子密度の単なる重ね合わせであれば、静電相互作用は二体中心力的であり、コーシー関係が厳密に成立しなければならない。したがって、全電子密度を各原子に付随する電子密度に分解するモデルを考えるのであれば、それは歪みなどの原子環境の変化に依存するものでなければならない。

4. 多原子ポテンシャルのモデル

これまで計算結果から多体力効果の存在と性質の一部を見てきたが、それだけで Ar の原子間相互作用の物理的モデルが導かれるわけではない。ここでは単純な環境依存多原子ポテンシャルモデルから導かれる弾性定数の性質について考察しておきたい。そのようなモデルのうち最も簡単なのは、2 体型関数に環境依存パラメタを導入した、 $\Phi_{ij}(R_{ij}; \lambda_i, \lambda_j)$ のような形をもつものであろう。このタイプは Duc 等によって環境依存湯川型ポテンシャルの形で金属間化合物の負のコーシー圧力の研究[28]にタイト・バインディング計算の斥力部分として使われた。EAM や Finnis-Sinclair ポテンシャルなど[29,30]の形もこのタイプに含まれる。ここでは具体的な関数形によらない一般的性質をのべる。ここで、 R_{ij} は原子 i と j の距離、 λ_i と λ_j は局所原子環境によって決まるパラメタで、

$$\lambda_i = \sum_{k(\neq i)} \phi_{ik}(R_{ik}) \quad (5)$$

のような形で書けるものとする。ここで立方晶の対称性とすべての原子の同等性とを仮定するならば、圧力および静水圧下での断熱体積弾性率、弾性定数は次のように計算される ($i=0$ を中心にとる)：

$$P = \sum_{j(\neq 0)} P_j, \quad (6)$$

$$B_s = \frac{2}{3}P + \frac{1}{3} \sum_{j(\neq 0)} K_j + \delta, \quad (7)$$

$$C_{11} = -P + \sum_{j(\neq 0)} (P_j + K_j) s_j + \delta, \quad (8)$$

$$C_{12} = \frac{3}{2}P + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq 0)} [K_j - (P_j + K_j) s_j] + \delta, \quad (9)$$

$$C_{44} = -\frac{1}{2}P + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq 0)} [K_j - (P_j + K_j) s_j]. \quad (10)$$

ここで、

$$P_j = -\frac{R_j}{6\Omega} \left[\frac{\partial \Phi_{0j}}{\partial R_j} + 2\phi'_{0j} \sum_{k(\neq 0)} \frac{\partial \Phi_{0k}}{\partial \lambda_0} \right] \quad (11)$$

は周囲の原子からの分圧である。さらに、

$$K_j = \frac{R_j^2}{6\Omega} \left[\frac{\partial^2 \Phi_{0j}}{\partial R_j^2} + 2\phi''_{0j} \sum_{k(\neq 0)} \frac{\partial \Phi_{0k}}{\partial \lambda_0} \right], \quad (12)$$

$$s_j = (x_j^4 + y_j^4 + z_j^4) / R_j^4, \quad (13)$$

$$R_j = R_{0j} = \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} \quad (14)$$

となっている。最後に、コーシー関係の破れは

$$\delta = \frac{2}{9\Omega} \left[\sum_{j(\neq 0)} \frac{\partial^2 \Phi_{0j}}{\partial \lambda_0^2} \left(\sum_{k(\neq 0)} \phi'_{0k} R_k \right)^2 + \sum_{j(\neq 0)} \frac{\partial^2 \Phi_{0j}}{\partial R_j \partial \lambda_0} R_j \left(\sum_{k(\neq 0)} \phi'_{0k} R_k \right) \right] \quad (15)$$

と表わされる。物理的に、 Φ_{0k} と ϕ_{0k} は距離とともに減衰するはずであり、単調減衰を仮定するならそれらの値は負でないとしても一般性は失われない。環境依存性が弱い (ϕ_{0k} が小さい) 極限を考えると、(15) 式が負になるためには、第 2 項の Φ_{0k} の λ_0 による微係数が負であることが要求される。一般には 2 つの項の競合によっての δ の符号が決まる。たとえば、BSM(Breathing Shell Model)[31]を静力学的に扱った上で述べた環境依存多原子ポテンシャルに帰着し、パラメタの選び方によって負の δ を得ることができる[32]。原子間ポテンシャルモデルの妥当性は、弾性定数だけでなく格子振動[33]などの動力学による検証も必要になるだろう。圧力による金属化の影響や fcc から hcp への構造相転移[34]をどこまで扱えるかなど、適用範囲も明らかにして行かなければならないだろう。

5. まとめ

本稿において、高圧固体 Ar の状態方程式と弾性定数の実験結果が、内殻電子の緩和を含めた全電子計算、フル・ポテンシャルの取り扱い、そして GGA-PW91 を採用した第一原理全エネルギー計算

によって定量的にも非常によく再現できることを報告した。ただし、内殻電子の緩和の効果をより明確にするには、同一条件での凍結コア近似の結果との比較が必要となるだろう。また、コーシー関係の破れは環境依存タイプの原子間ポテンシャルによってモデル化できることを示した。

分子や固体の第一原理計算は、未知の物質あるいは未踏条件下の物質を探索するための強力な道具として今後ますます普及・発展するに違いない。しかし、第一原理計算は万能かという現実にはそうでもない。大規模系の場合は膨大な計算量からくる実行可能性の問題もある。とくに分子性の系では、分散力(vdW力)を扱えないこと、交換・相関エネルギーの評価を誤るなど易しくない本質的課題が残っている。その意味で、正しい物理をもつ、単純化されたモデルも重要といえる。例えば、 $-A/R^6$ のvdWポテンシャルはどの密度汎関数第一原理計算よりも正しい。第一原理計算の成果を称えつつ、経験ポテンシャル、半経験タイト・バインディングモデルの重要性も忘れてはならないと思う。本稿の第一原理計算は北川貴浩との研究[24,35]に基づく。

謝 辞

岐阜大学工学部の清水宏晏氏ならびに理化学研究所の飯高敏晃氏には、国内外の最新情報をはじめ本研究に関連する多くの有益な刺激を頂きましたことを深く感謝致します。岐阜大学工学部の佐々木重雄氏には詳細な実験データの提供を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

[1] H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki: Phys. Rev. Lett., **86**, 4568 (2001).
 [2] R.A. Aziz, H.H. Chen: J. Chem. Phys., **67**, 5719 (1977).
 [3] R.A. Aziz, M.J. Slaman: J. Chem. Phys., **92**, 1030 (1990).
 [4] J. Harris: Phys. Rev. B, **31**, 1770 (1985).
 [5] M. Levy, J.P. Perdew: Phys. Rev. A, **32**, 2010 (1985).
 [6] W. Kohn, Y. Meir, D.E. Makarov: Phys. Rev. Lett., **80**, 4153 (1998).
 [7] J.F. Dobson, J. Wang: Phys. Rev. Lett., **82**, 2123 (1999).
 [8] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev., **136**, B864 (1964).

[9] W. Kohn, L. Sham: Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
 [10] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair: Can. J. Phys., **58**, 1200 (1980).
 [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder: Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).
 [12] J.P. Perdew, A. Zunger: Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
 [13] J.P. Perdew, Y. Wang: Phys. Rev. B, **33**, 8800 (1986).
 [14] J.P. Perdew: in *Electronic Structure of Solids '91*, eds. P. Ziesche, H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
 [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
 [16] Y.-M. Juan, E. Kaxiras: Phys. Rev. B, **48**, 14944 (1993).
 [17] M. Yamamoto: private communication.
 [18] T. Iitaka, T. Ebisuzaki: Phys. Rev. B, **65**, 012103 (2002).
 [19] J.S. Tse, D.D. Klug, V. Shpakov, J.R. Rodgers: Solid State Commun., **122**, 575 (2002).
 [20] P.E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50**, 17953 (1994).
 [21] G. Kresse, D. Joubert: Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
 [22] T. Tsuchiya, K. Kawamura: J. Chem. Phys., **117**, 5859 (2002).
 [23] S.Y. Savrasov, D.Y. Savrasov: Phys. Rev. B, **46**, 12181 (1992).
 [24] M. Aoki, T. Kitagawa: (to be submitted to PRB).
 [25] S.Y. Savrasov: Full-potential program package "LmtART 6.20a".
 [26] D.G. Pettifor 著, 青木正人, 西谷滋人訳: 分子・固体の結合と構造 (技報堂出版, 1997).
 [27] B. Liu, A.D. McLean: J. Chem. Phys., **59**, 4557 (1973).
 [28] D. Nguyen-Manh, D.G. Pettifor, S. Znam, V. Vitek: in *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, eds. P.E.A. Turchi, A. Gonis, L. Colombo, MRS Symp. Proc., **491**, 353 (1998).
 [29] M.S. Daw, M.T. Baskes: Phys. Rev. B, **29**, 6443 (1984).
 [30] M.W. Finnis, J.E. Sinclair: Phil. Mag. A, **50**, 45 (1984).
 [31] M. Matsui: J. Chem. Phys. **108**, 3304 (1998).
 [32] T. Iitaka: private communication. 飯高氏によるとBSMによって弾性定数および δ を近似的に再現できる。
 [33] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll: Phys. Rev. B, **62**, 5482 (2000).
 [34] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress, N. Troullier: Phys. Rev. B, **52**, 15165 (1995).
 [35] 北川貴浩, 青木正人: 日本物理学会講演概要集, 第57巻, 第2号, 第4分冊, p.715 (2002).

[2003年5月16日受理]