



Title	Pseudopotential法とVirial定理を用いたP-Vの計算
Author(s)	前田, 亙; MAEDA, Itaru
Citation	北海道大学地球物理学研究報告, 30, 69-81
Issue Date	1973-12-17
DOI	<a href="https://doi.org/10.14943/gbhu.30.69">https://doi.org/10.14943/gbhu.30.69</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/14032">https://hdl.handle.net/2115/14032</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	30_p69-81.pdf



## Pseudopotential 法と Virial 定理を 用いた $P-V$ の計算

前 田 丞

北海道大学理学部地球物理学教室

(昭和 48 年 5 月 11 日受理)

### Pressure-Volume relations by making use of the pseudopotential approximation and the Virial theorem

By Itaru MAEDA

Department of Geophysics, Faculty of Science, Hokkaido University

(Received May 11, 1973)

Using the Virial theorem and the ground state energy which is given by the local pseudopotential approximation by Heine and Abarenkov, we obtained  $P-V$  relation for electronic part. We substituted the pressure thus obtained to the Mie-Grüneisen's equation of state to obtain total pressure.

Since this substitution is valid only in approximation, the maximum temperature  $T_M$  below which we can apply this equation of state to real materials is estimated. This estimation gives a relation  $T \ll T_M = 1.7 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$  for a temperature  $T$  at which we can use this equation.

We applied this equation of state to metals...Al, Ca, Sr, Be, Mg, Li, Na, and K. Calculations were made by three methods. First we calculated the energy with constant parameters, and differentiated it with respect to the volume, then obtained the pressure. Second we calculated the energy with constant parameters. Using the Virial theorem, we obtained the pressure. Third we calculated the energy with variable parameters which depend on the volume of the form  $(V/V_0)^{\frac{1}{3}}$ , then obtained the pressure from the Virial theorem.

A comparison of these calculations with experiments shows that the first method gives too high values, the second method gives too low values, while the third method gives fairly good agreement with experiment.

### I. はじめに

地球内部に限らず固体が高圧下でいかなる状態になるかを知ることは興味深い。その一つの方法として高圧実験が行なわれている。第 2 の方法は系のポテンシャルエネルギーを歪で展開

し適当な頂までとりその係数を比較的低下下での実験により決定することである (BIRCH, 1947). また系全体のポテンシャルの代りに原子間ポテンシャルについて上の方法で展開係数を決めて系全体の物性を論じることにもできる (BORN, *et al.* 1945). この方法は仮定されるポテンシャルが簡単である程必要となる parameters の数が少なくて済むので普通中心力場の仮定が用いられる (THOMSEN, 1970).

普通上に述べた方法で得られる状態方程式は当然のことながら基底状態におけるエネルギーについての情報をほとんど含んでいない. このエネルギーは実験により決定されるのであるが, 今回これをもう少し原理的な立場から計算することを試みた.

II では Mie-Grüneisen の式の電子部分の圧力に対応する項を Virial 定理を用いて計算する場合の問題点を考える.

III では pseudo potential 法を紹介する.

IV では計算の結果及び実験値との比較を行なう. 用いる単位系はこの論文を通して圧力以外は原子単位系である. 圧力については  $kb$  を用いる. 原子単位は  $h=e=m_e=1$  で形式的に与えられる. ただし  $h=h/2\pi$  で  $h$  は plank の定数,  $e$  は電子の電荷, 及び  $m_e$  は電子の質量である.

## II.

Mie-Grüneisen の状態方程式 (M-G) は次式で与えられる.

$$P = -\frac{dE}{dV} + \gamma \frac{E_{vib}}{V} \quad (1)$$

ここで  $P$  は系の全圧力, 右辺第一項は電子部分のエネルギー  $E$  による圧力, 第 2 項はイオンの振動によるエネルギー  $E_{vib}$  による圧力を示す.  $\gamma$  は Grüneisen の定数である.

この論文では  $E$  を基底状態に関する Hartree-Fock の式から導く. 絶対  $0^\circ K$  ではこうして得られた  $E_0$  を (1) 式に代入することは厳密に正しい. しかし有限温度では (1) 式の  $E$  の代りに  $E_0$  を用いることは近似的にのみ正しい. そこで近似的に  $E$  の代りに  $E_0$  を用いることのできる温度範囲を見積る必要がある.

$E \approx E_0$  であることは必ずしも温度  $T$  がおよそ  $0^\circ K$  であることを意味しない. 電子の比熱は非常に小さい. 電子が励起されるのはイオンの振動による, 即ち電子-phonon の相互作用による. それ故イオンの振動が調和近似で表現される程度の温度範囲では電子はほとんど励起されない. 故に  $E \approx E_0$  である為の条件は形式的に Born-Oppenheimer の断熱近似の条件と同じである (Born, *et al.* 1954). この条件は次の様に書くことができる (PEIELS, 1957).

$$\frac{v}{l} \ll \Delta E \quad (2)$$

ただし  $v$  はイオンの運動速度,  $l$  はイオンの変位の大きさ,  $\Delta E$  は基底状態の単位の中で最も

高い準位とその一つ上にある準位間のエネルギー差である。

簡単な為には比熱に関する Einstein モデルを用いて  $l$  と  $v$  を評価する。1 振動子 (イオンの一方向の振動) について振動数を  $\nu$  とすれば

$$2\pi\nu = k_B T \quad (3)$$

なる振動エネルギーが割当てられる。ただし  $k_B$  は Boltzman 定数,  $T$  は温度である。  $l$  をイオンの振幅,  $v$  を半周期間の平均の速さにとれば (3) 式を用いて

$$\frac{v}{l} = \frac{k_B T}{\pi}$$

なる関係が得られる。これを使って (2) 式は温度の条件として書き換えられる。

$$T \ll \frac{\pi \Delta E}{k_B} \equiv T_M \quad (4)$$

次に  $\Delta E$  について考える。誘電体は完全に飽和しているか又は完全に空であるバンドだけをもっている (HARRISON, 1970)。この物質では電子の励起はバンド間の遷移によって行なわれる。故に  $\Delta E = \text{band gap}$  エネルギーととることができる。しかし金属は Fermi 面付近で部分的にしか満たされていないバンドをもつ。この場合の  $\Delta E$  は定義に従えば次の様である。

逆格子空間を考える。対称点から 1st-Brillouin zone 面までの電子の運動量  $k$  の数は  $N^{\frac{3}{2}}$  の程度である。ここで  $N$  は 1st-Brillouin zone の格子点数である。Fermi 面付近の電子の運動量を  $k_F$  とすると、この電子が次の準位 (運動量  $k'$ ) に励起されるには

$$\Delta E = \frac{(k')^2}{2} - \frac{k_F^2}{2} = \frac{(2\pi)^2}{2N^{\frac{3}{2}}a^2} \left\{ (n+1)^2 - n^2 \right\} \approx \frac{(2\pi)^2 n}{N^{\frac{3}{2}}a^2} \quad (5)$$

の程度のエネルギーを必要とする。ここで  $a$  は格子定数,  $n$  は  $k_F$  が対称点から数えて  $n$  番目の運動量であることを示す。この  $n$  はせいぜい  $N^{\frac{1}{2}}$  の程度であるから (5) 式は

$$\Delta E = \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 O(N^{-\frac{1}{2}}) \quad (6)$$

となる。  $O$  はランダウの記号である。(6) 式を用いると (4) 式の右辺  $T_M$  は

$$T_M \approx 0$$

ということになる。故に断熱近似は実用的な温度では成立しない。しかし電子が励起されることにより増大するエネルギー  $E - E_0$  が  $E_0$  に比して無視できる程度であれば今の目的には十分である。

熱的に励起される電子はほとんど Fermi 面付近に存在する。今問題にしているのは金属であるから、これ等の電子はほぼ電子ガスと考えられる。故に  $E - E_0$  は電子ガスの比熱の問題に帰着する。統計物理学の教科書によると電子ガスの熱励起の大きさは 1 電子あたり

$$\frac{2(k_B T)^2}{k_F^2}$$

の程度である。この励起エネルギーは  $T=2000^\circ K$  で  $O(10^{-4}) [au]$  の程度である。1 イオンあたりせいぜい  $O(10^{-3}) [au]$  の熱励起電子エネルギーが付加されることになる。これに対して  $E_0$  は1 イオンあたり  $O(1) [au]$  である。故に金属の場合断熱近似は成り立たないが、その結果生ずる電子のエネルギーの変化は無視できる程度のものである。また励起エネルギーの微分係数も考えている条件の下では特異点をもたないから、このエネルギー変化を全く無視することができる。

金属の場合にも  $T_M$  を見積る目易として Fermi 面近付のバンド間隔エネルギーを用いる。知られている縮退していない Fermi 面付近のバンド間隔は  $0.01 \sim 0.1 [au]$  の程度である。

$\Delta E \approx 0.018 [au]$  とすれば (4) 式から  $T_M$  として

$$T_M \approx 1.7 \times 10^4 K$$

が得られる。

さて Modified Hartree-Fock の方程式を無次元座標で書き換えたものを体積で微分することにより

$$P^{HF} V = \frac{2}{3} T_e + \frac{1}{3} U \quad (7)$$

基底状態に対して厳密に成立することが証明されている (Ross, 1969)。ここで  $T_e$  は電子の運動エネルギー、 $U = E - T_e$  である。Ross による証明には correlation の効果が考慮されていない。本来 correlation エネルギーはポテンシャルエネルギーの一部分であるから  $U$  に含ませるのが正しい (ex, AVERILL, 1972)。しかし圧力への影響は無視できると考えられる (Ross, 1969, Ross *et al.* 1970)。この論文では correlation エネルギーは  $U$  に加算されている。(7) の成立条件は系が平衡状態にあることである。今問題となっている平衡関係は基底状態についてである。電子エネルギーが基底状態にあると見なせる温度  $T$  は  $T \ll T_M$  を満足していることであった ((4) 式参照)。故に  $T \ll T_M$  なる温度範囲で

$$P = P^{HF} + \gamma \frac{E_{vib}}{V} \quad (8)$$

が成立する。

### III.

pseudopotential 法はいろいろの方法で定式化される。OPW 法によるもの (HARRISON, 1966) や散乱理論から得られるもの (例えば HEINE, 1966) などがある。ここでは散乱理論に因るものを簡単に総括する。

固体のエネルギー状態を左右するのは主に原子の“表面”に近い電子である。

実際の電子の波動関数が Fig. 1 の上図のごとくであるとする。その時のポテンシャルは Fig. 1 の下図の実線で示した曲線である。今核 ( $r=0$ ) から適当な距離  $r_c$  を定める。 $r_c$  の内部

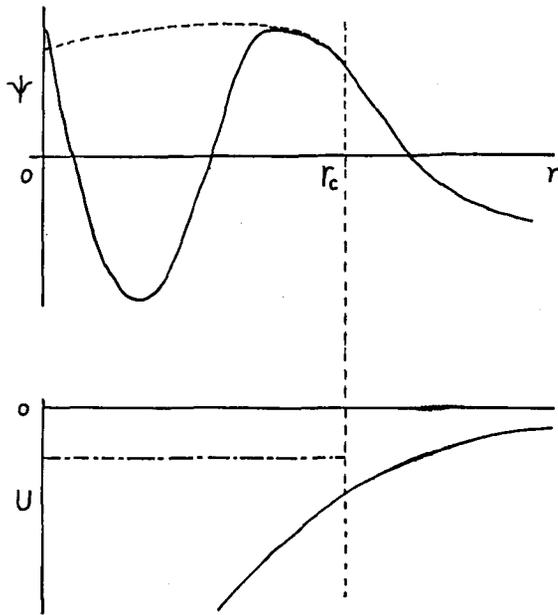


Fig. 1. Real and pseudo wave function, and potential.

の電子は強く核に結びつけられているものと考えられる。もし  $r_c$  内の波動函数を Fig. 1 の破線の様に変えても  $r > r_c$  の電子の状態は変わらない。その時のポテンシャルは  $r = r_c$  で  $\Psi^{-1}d\Psi/dr$  が連続ならばどんなものでも良い。例えば図の一点鎖線で示した方形ポテンシャルでも良い。これを散乱の言葉で表現すれば phase shift  $\delta = \delta_0 + 2\pi$  を与えるポテンシャルは phase shift  $\delta_0$  を与えるポテンシャルと同じ散乱断面積をもつ (SCHIFF, 1968)。

そこで系の状態を正しく記述することができる適当な散乱ポテンシャルを導入することができる。このポテンシャルは実際の原子内部のポテンシャルとは異っておりモデルポテンシャルと呼ばれる。  $r < r_c$  の領域は core と呼ばれる。  $r > r_c$  では普通 Coulomb 型のポテンシャルが仮定されている。Heine-Abarenkov 型ポテンシャルの中で散乱が角運動量に依存しない Local ポテンシャルによる定式は極めて簡明である。その有効性と限界は SHAW (1972 a) により示された。弾性定数等の計算に於いてもこの方法はかなり成功している様に見える (SUZUKI, 1971)。しかし散乱ポテンシャルはこの場合 原理的に 計算されるものでなく、何等かの実験的情報により決定されねばならないので、用いたパラメーターが目的とする物性に都合良く決められる場合とそうでない場合とが起る。例えば半導体のモデルポテンシャルのパラメーターをバンドギャップから計算した場合、高圧下に於ける物性の計算に適さないと思われる。このことは IV で議論される。

この論文で用いた local 近似の pseudopotential による電子エネルギー  $E$  の表現は次の様に与えられる。

$$E = T_e + E_{ex} + E_c + E_{nc} + E_{es} + E_{bs}$$

上式右辺の各項は1イオンあたり次の様に書かれる。

$T_e$  は電子の運動エネルギーで

$$T_e = \frac{3}{5} \cdot \frac{k_F^2}{2} \cdot Z$$

で与えられる。ただし  $Z$  はイオンの電荷,  $k_F$  は Fermi ベクトルである。

$E_{ex}$  は exchange エネルギーである。  $\Omega$  を原子の体積として  $r_s$  を

$$r_s = \left( \frac{3\Omega}{4\pi Z} \right)^{\frac{1}{3}}$$

と定義すれば  $E_{ex}$  は

$$E_{ex} = \frac{-0.916}{2} \frac{Z}{r_s}$$

で与えられる。なお  $r_s$  は電子1個が占めている体積に相当する。

$E_c$  は correlation エネルギーで

$$E_c = \frac{1}{2} (0.031 \ln(r_s) - 0.115) Z$$

である。これは Hartree-Fock の式の固有値と実際の系のエネルギーの差として定義される (KITTEL, 1963)。ただし上の表現は Nozieres と Pines (1958) によるものである。

$E_{nc}$  は core 内のポテンシャルエネルギーのうち Coulomb 成分を除いた残りのエネルギーである (HARRISON, 1966)。モデルポテンシャル  $v_b$  を

$$\begin{aligned} v_b &= -\frac{Z}{r} & r > r_c \\ &= -U_c & r < r_c \end{aligned} \quad (9)$$

の型に与えると  $E_{nc}$  は

$$E_{nc} = \frac{4\pi}{\Omega} \left( \frac{1}{3} U_c r_c^3 + \frac{1}{2} Z r_c^2 \right)$$

となる。

$E_{es}$  は静電エネルギーで次式で与えられる。

$$E_{es} = -\frac{Z^2 \alpha}{2r_a}$$

ここで  $\alpha$  は Madelung 定数で金属については Fucks の方法で計算される (FUCKS, 1935)。

$r_a$  は

$$r_a = \left( \frac{3\Omega}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

で定義され、原子半径に相当する量である。

$E_{bs}$  はバンド構造エネルギーである.

$$E_{bs} = \sum_{\mathbf{q}} |S(\mathbf{q})|^2 F(\mathbf{q})$$

$S(\mathbf{q})$  は構造因子でブラベ格子が一原子より成る時は  $\mathbf{q}=\mathbf{G}$  の時、1 でありそれ以外ではゼロである. ただし  $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトル,  $\mathbf{q}$  は逆格子空間のベクトルである.  $F(\mathbf{q})$  は次式で定義され energy wave number characteristics と呼ばれる (HARRISON, 1966).

$$F(\mathbf{q}) = -\frac{\Omega q^2}{8\pi} |\langle \mathbf{K}+\mathbf{q} | v_b | \mathbf{K} \rangle|^2 \frac{\epsilon(\mathbf{q})-1}{\epsilon(\mathbf{q})}$$

$v_b$  は (9) 式で与えられるモデルポテンシャル,  $\epsilon(\mathbf{q})$  は誘電関数で今回は次式で定義される Hartree によるものを用いた.

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{1}{2\pi k_F \eta^2} \left( \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right)$$

ただし  $\eta = q/2k_F$  である.

$E_{cs}$  と  $E_{bs}$  が結晶構造に依存する量である. core ポテンシャルと外側の Coulomb ポテンシャルによる電子波動の不必要な振動を除く為に  $U_c \cdot r_c = Z$  なる関係を用いた (SHAW, 1968).

#### IV. 1. 結 果

計算は Al, Mg, Sr, Na, Ca, Li, Be, K について行った. 特に Al については Shock wave による実験 (AL'TSHULER, 1960) と比較する為に (1) 式と (9) 式を用い各温度について計算した. その結果を Fig. 2 に示す.

ただし 1 イオンあたりの熱振動エネルギーは  $3k_B T$  とし Grüneisen 定数については Slater の近似式を用いた. 図中の数値は測定 (+印で示す) が成された温度を示す. ○印はその温度に於いてパラメーターを一定にして計算した値, 破線はパラメーターが  $(V/V_0)^{\frac{1}{3}}$  に比例するとして計算した値である. ただしこの場合には  $V/V_0$  は等間隔のきざみ値のところで計算されている. Al 以外の金属については温度一定下での実験値と計算値を比較した. Fig. 3 a から 3 g は各値をそれぞれの金属についてプロットしたものである.

実験は多くの場合常温下で行なわれており値は  $V/V_0=1$  で  $P=0$  として示されている. そこで, 計算値もこれにならって図示した故, 図には温度の効果はほとんど現われていない.

Ca と Li に関しては一定のパラメーターを用いた計算値が実験値と比較的良好一致を示す. Sr, Mg, Be, Al に関しては, パラメーターが  $(V/V_0)^{\frac{1}{3}}$  に比例するとして計算した時の値の方が実験値と適合する. K と Na についてはどちらの計算方法でも実験値と適合する値は得られなかった.

図中に示された  $a, c$  はそれぞれ結晶の  $a$  軸,  $c$  軸方向の格子定数である.  $R^0, U^0$  は常圧下での値であることを示す. 圧力の単位は  $kb$  でそれ以外はすべて原子単位である.

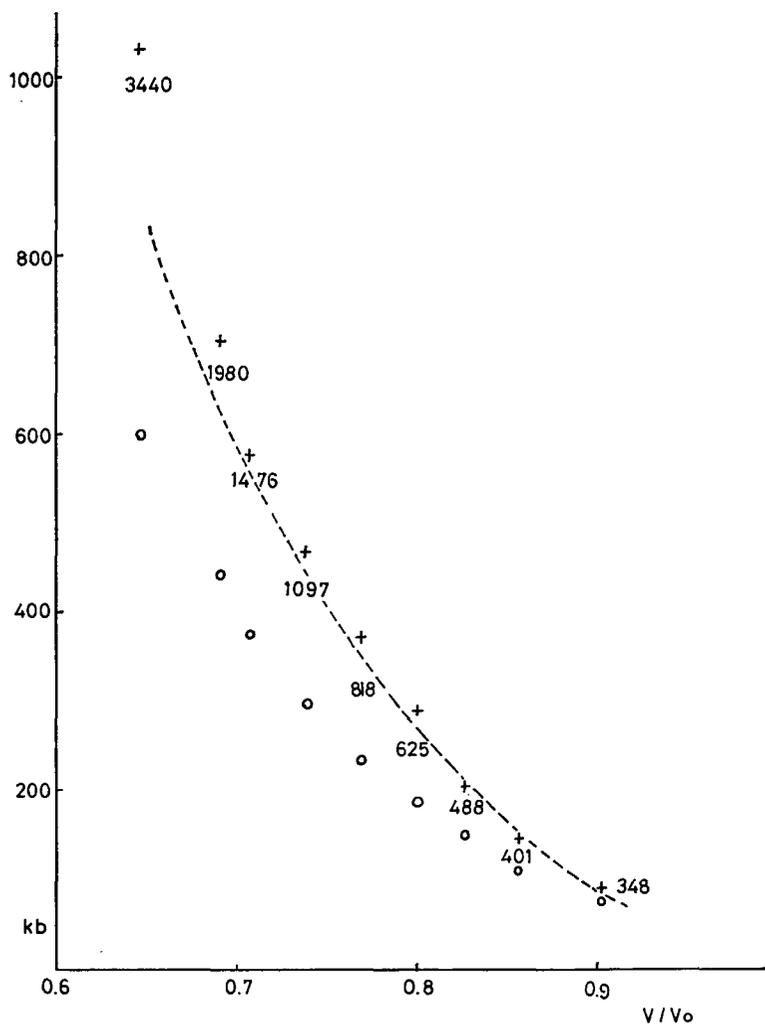


Fig. 2.  $P$ - $V$  relation for Aluminium.

+ denotes experimental value by shock wave (AL'Tshuler, *et al.* 1960).

o denotes calculated value with constant parameters.

Broken line indicates the position of calculated values with variable parameters.

Temperature at which pressure is evaluated is indicated under cross.

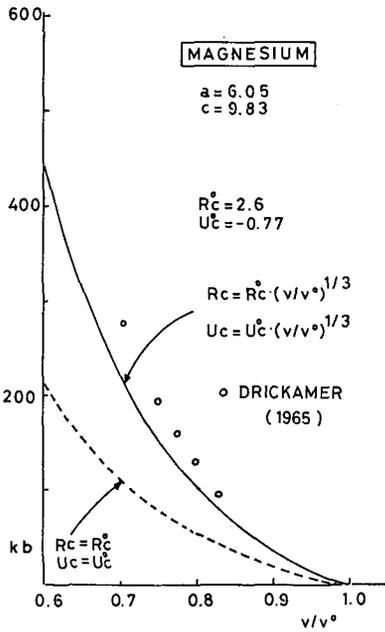


Fig. 3 a.  $P$ - $V$  relation for Magnesium. Symbols are given in the text.

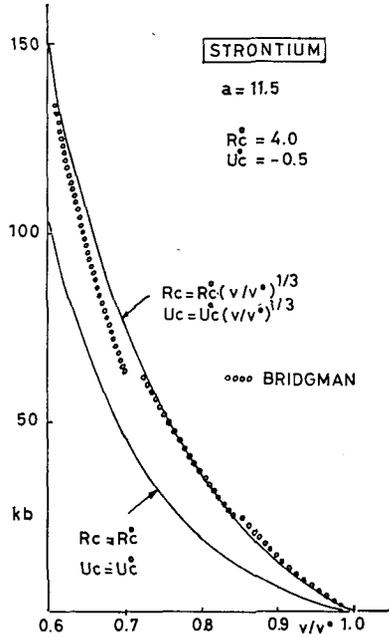


Fig. 3 b.  $P$ - $V$  relation for strontium. Symbols are given in the text.

Experimental values by Bridgman are referred from the review by Bundy *et al.* (1962).

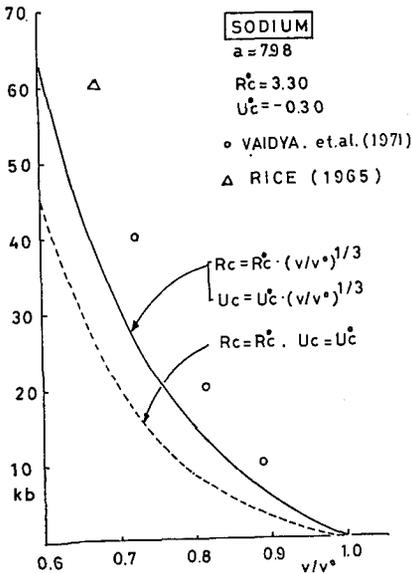


Fig. 3 c.  $P$ - $V$  relation for Sodium. Symbols are given in the text.

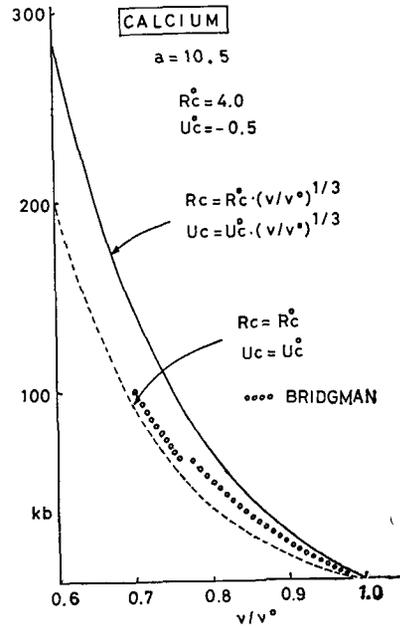


Fig. 3 d.  $P$ - $V$  relation for Calcium. Symbols are given in the text.

Experimental values by Bridgman are referred from the review by Bundy *et al.* (1962).

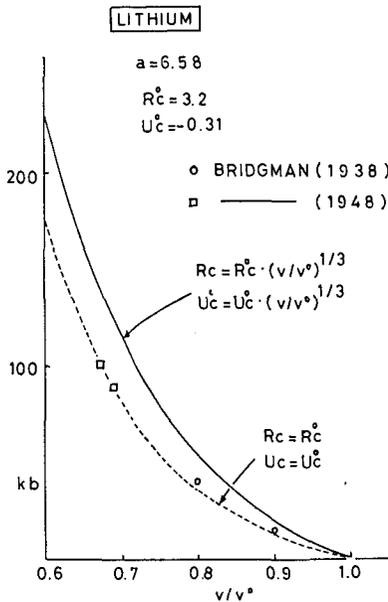


Fig. 3 e.  $P$ - $V$  relation for Lithium.

Symbols are given in the text.

Experimental values by Bridgman are referred from the review by Bundy *et al.* (1862).

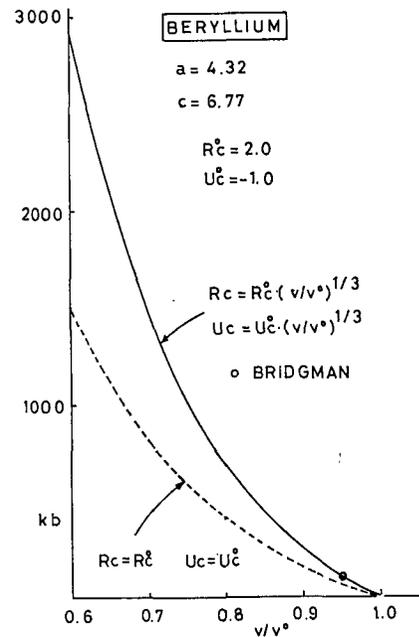


Fig. 3 f.  $P$ - $V$  relation for Beryllium.

Symbols are given in the text.

Experimental values by Bridgman are referred from the review by Bundy *et al.* (1962).

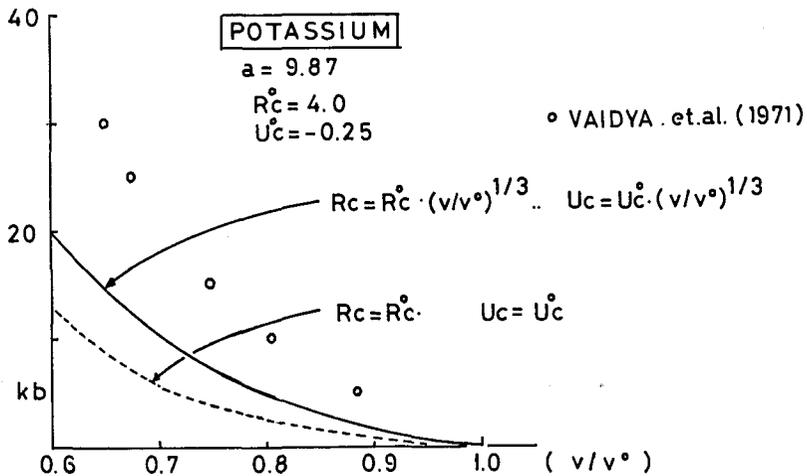


Fig. 3 g.  $P$ - $V$  relation for Potassium.

Symbols are given in the text.

## 2. 考 察

III で述べた散乱理論の立場からすれば、“正しい” phase shift が得られるならば、ポテンシャルの型は制限されない。故に圧縮により core 外の状態が変化すれば、それに応じて散乱

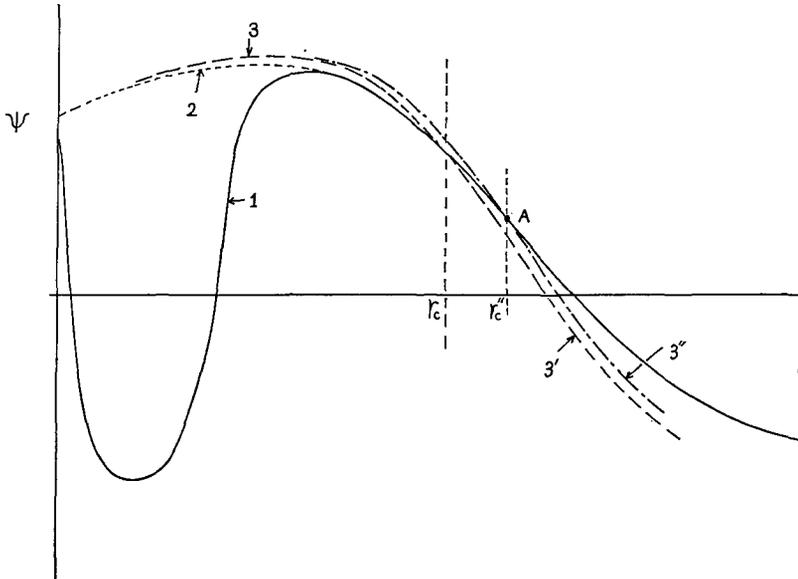


Fig. 4. Variation of real and pseudo wave function.

Curve 1 represents real wave function at normal volume.

Curves 2 and 3 represent pseudo wave functions.

Curves 3' and 3'' represent wave functions at compressed volume.

$r_c$  is core radius.

の様子も変化し結局 core を規定している量も変化すると考えられる。

常圧での波動函数 (Fig. 4 の曲線 1) は core の外側では圧縮された時 3' 又は 3'' に変化すると考えられる。このことは、Virial 定理を導く時の手順 (Ross, 1969) に従って波動函数を無次元座標系で表現すれば体積依存性が explicit に現われることから容易に理解される。

波長は当然  $(V/V_0)^{1/3}$  に比例する。core の表面で波動函数の対数微分  $\Psi^{-1} d\Psi/dr$  が連続であるためには core 内の pseudo wave function も core の表面近くで高周波成分 (波長が  $(V/V_0)^{1/3}$  倍) をもたねばならない。

井戸型ポテンシャルに於いて、ポテンシャルの深さ  $U_c$  と量子数  $n$  および波動函数  $A \exp(inx)$  の間の関係から類推して、 $U_c \propto n^2$  であるから  $n \propto [\text{波長}]^{-1} \propto (V/V_0)^{-1/3}$  なる関係を用いれば、 $U_c \propto (V/V_0)^{-2/3}$  とならねばならない。ところが実験値に合う計算は  $U_c \propto (V/V_0)^{1/3}$  を用いて行なわれている。

更に Virial 定理を用いず (1) 式の右辺第 1 項を固定パラメーターを用いて計算した  $E_e$  から直接微分して得られる  $P$  は常に実験より高い値となる。

弾性常数を計算した場合、固定パラメーターを用いると shear constant についてはおよそ実験と一致する (BERTONI, *et al.* 1971, KING, *et al.* 1970, COUSINS, 1970)。しかし体積弾性率に関しては実験と合わない (BERTONI, *et al.* 1971)。

以上のことから、パラメーターが体積に依存するだろうと思われるがその函数形は不明であ

る。今回の計算に於ける  $(V/V_0)^{\frac{1}{3}}$  依存性は、全く経験的な関係であると考えるのが妥当である。

なお用いたパラメーターは経験的に求められた関係 (SHAW, 1972, *a, b*) を利用した。

以上の結果から極めて簡単な構造をもつ物質についてさえ pseudopotential 法は macro な物性を正しく与えることはできないということがわかる。勿論常に実験値に合せるべく parameters を決めることはできるが、それでは地球物理学の立場からすればあまり役に立つ計算とは言えない。今回 Shaw による parameters を用いた理由は計算に多少とも汎用性を持たせようという意図からであった。明らかなことはこの計算方式が地球の物質の macro な特性を計算するには現在ではあまりに粗すぎる近似であるということである。将来他の計算方式と組合せて使用できる様になるかもしれない。例えば液体金属の電気抵抗 (地球のコアに應用) の場合の APW 法との組合せ (EVANS et al. 1972) 等が考えられる。

計算には北大大型計算機センターの FACOM 230-60 を用いた。

## 文 献

- AL'TSHULER, L. V., KORMER, S. B., BAKANOVA, A. A., and TRUNIN, R. F., 1960. Equation of state for Aluminium, Copper, and Lead in the high pressure region. *Sov. Phys. JETP. English Trans.* 11, 573-579.
- AVERILL, F. W., 1972. Calculation of cohesive energies and bulk properties of the alkali metals. *Phys. Rev. B.* 6 (10), 3632-3642.
- BERTONI, C. M., and GIUNCHI, G., 1971. Pseudopotential calculation of the volume dependence of the elastic constants of Na at 0°K. in *Proceedings of the international school of physics "Enrico Fermi" Course L.*
- BIRCH, F., 1947. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* 71, 11, 809-824.
- BORN, M., and HUANG, K., 1954. *Dynamical theory of crystal lattice.* Oxford, 420 pp.
- BUNDY, F. P., and STRONG, H. M., 1962. Behavior of metals at high temperature and pressure. in *Solid State Physics* 13 (ed. Seitz. et. al.). 482 pp, 81-146.
- COUSINS, C. S. G., 1970. The calculation of elastic constants of hexagonal metals using the optimized model potential. *J. Phys. C. Solid. St. Phys.* 3, 1677-1692.
- DRICKAMER, H. G., 1965. The effects of high pressure on the electronic structure of solid. in *Solid State Physics*, 17 (ed. Seitz. et. al.), 379 pp, 1-133.
- EVANCE, R., and JAIN, A., 1972. Calculations of electrical transport properties of liquid metals at high pressures. *Phys. Earth Planet. Interiors.* 6, 141-145.
- FUCHS, K., 1935. A quantum mechanical investigation of the cohesive forces of metallic Copper, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 151, 585-602.
- HARRISON, W. A., 1966. *Pseudopotentials in the theory of metals.* Benjamin, 336 pp.
- HEINE, V., 1970. Pseudopotential concept. in *Solid State Physics* 24 (ed. Seitz. et. al.), 480 pp, 1-36.
- HEINE, V., and ABARENKOV, I., 1964. A new method for the electronic structure of metals. *Phil. Mag.* 9, 451-465.
- KING W. F., and CUTLER, P. H., 1971. A first principle pseudopotential calculation of the elastic shear constants of Magnesium. *J. Phys. Chem. Solid.* 32, 761-768.
- NOZIÈRES, P., and PINES, D., 1958. Correlation energy of a free electron gas. *Phys. Rev.* III (2), 442-454.

- バイエルス., 1957. 固体の量子論 (訳). 吉岡書店, 271 pp.
- RICE, M. H., 1965. Pressure-volume relations for the alkali metals from shock-wave measurements. *J. Phys. Chem. Solids.* 26, 483-492.
- ROSS, M., 1969. Pressure calculations and the Virial theorem for modified Hartree-Fock solids and atoms. *Phys. Rev.* 179 (3), 621-615.
- ROSS, M. and JOHNSON, K. W., 1970. Augmented-Plane-wave calculation of total energy, bulk modulus and band structure of compressed Aluminium. *Phys. Rev. B.* 2 (12), 4709-4714.
- SCHIFF, L., 1968. *Quantum mechanics.* McGraw Hill. 544 pp.
- SHAW, Jr, R. W., 1968. Optimum form of a modified Heine-Abarenkov model potential for the theory of simple metals. *Phys. Rev.* 174 (3), 769-781.
- SHAW Jr, R. W., 1972 a. Local model potentials for metals: Limitations and applications. *Phys. Rev. B.* 5 (12), 4742-4755.
- SHAW, Jr, R. W., 1972 b. Trends in the nearest-neighbor distance: Elements and binary compounds. *Phys. Rev. B.* 5 (12), 4856-4867.
- SUZUKI, T., 1971. Second- and third-order elastic constants of Aluminium and Lead. *Phys. Rev. B.* 3 (12), 4007-4014.
- THOMSEN, L., 1972. The forth-order anharmonic equation of state of solids. *J. Phys. Chem. Solids.* 31, 2003-2016.
- VAIDYA, S. N., GETTING, I. C., and KENNEDY, G. C., 1971. The compression of the alkali metals to 45Kbar. *J. Phys. Chem. Solids.* 32, 2545-2556.