

# Slater型基底関数の拡張による原子波動関数

材料・化学系(応用化学科) 島崎 剛

## 1 緒言

原子は1個の原子核といくつかの電子から構成されている。量子化学で問題とするのは、電子が原子核のまわりをどのように運動していて、どのようなエネルギー状態にあるかを知ることである。この問題の解答は、1926年 Schrödinger によって導き出された量子論の基礎方程式、すなわち Schrödinger 方程式を解くことによって得られる。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

ここで、 $\hat{H}$ はハミルトニアン演算子、 $\Psi$ は波動関数、 $E$ はエネルギーである。

しかし、水素原子および水素類似原子以外では $\hat{H}$ に電子間相互作用を表す項が含まれるため、Schrödinger 方程式を正確に解くことはできない。そのため電子が2個以上存在する多電子原子に対しては、近似法を用いなければならない。有力な近似法の一つに変分法がある。変分法とは、波動関数としての関数形を仮定して、その範囲で最良の波動関数とエネルギーを求める方法である。1928年 Hartree は多電子系の波動関数を1電子関数の単純な積で表し、変分法を適用して軌道関数の満たすべき方程式を求めた。しかし、彼の波動関数は電子波動関数の反対称性という量子論の要請を満たしていなかった。1930年 Fock は Slater 行列式波動関数を用いることによって、これを解決した。これが Hartree-Fock 法であり、多電子系の問題を扱う基礎となっている。

Hartree-Fock 方程式を解析的に解く Roothaan-Hartree-Fock(RHF)法は Slater 行列式中の一電子空間軌道を適当な基底関数の線形結合で近似する方法である。RHF 法では Slater 型基底関数(STF)が基底関数として効率的である。この STF は変分パラメータとして、主量子数と軌道指数を含むが、主量子数は伝統的に整数値に限定されてきた。

1993年から T. Koga によって、量子数  $n, l, m$  で指定される一つの原子軌道に対し1個の STF を基底関数として用いた Single-Zeta(SZ)RHF 波動関数の系統的な改良が行われた。通常(Conventional)SZ(CSZ)波動関数は、STF の変分パラメータである主量子数を原子軌道の主量子数に一致させるという暗黙の制約があったが、T. Koga はこの制約を取り除いた RHF 波動関数(ISZ ; Improved Single-Zeta)を Al 原子から Xe 原子に対して報告した。この ISZ 波動関数は、整数型主量子数を用いた SZ 近似では最も良い波動関数であり、全エネルギーの CSZ に対する改善は 0.0015hartrees(Al)から 6.4hartrees(Xe)もあった。

さらに1997年、T. Koga と K. Kanayama らによって、主量子数に整数値を用いる制約を取り払って、主量子数を実数値  $\nu$  に拡張した動径関数を使用した Noninteger- $n$ -STF Single-Zeta (NSZ) 波動関数が報告された。この NSZ 波動関数は、SZ 近似を劇的に改善した。全エネルギーの CSZ に対する改善は、例えば Xe 原子で 11.2 hartrees、Lr 原子で 56.8 hartrees にも達した。

このように主量子数を実数化することによって SZ 近似の劇的な改善が見られたので、さらに精度を高めた、一つの原子軌道に対し2個の STF を基底関数として用

いる Double-Zeta(DZ) 近似に実数型主量子数の手法を応用した。これを Noninteger- $n$ -STF-Double-Zeta(NDZ)波動関数と呼ぶことにする。NDZ がいかに DZ 近似を改良し、数値的 Hartree-Fock(NHF)波動関数に近い結果を与えるかを以下に報告する。

## 2. 計算方法

### 2. 1. Roothaan-Hartree-Fock 法

$2N$  個の電子を含む閉殻系について考える。電子の閉殻電子配置に対する波動関数は Slater 行列式で次のように表される。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(3)\alpha(3) & \phi_2(4)\beta(4) & \cdots & \phi_N(2N-1)\alpha(2N-1) & \phi_N(2N)\beta(2N) \end{vmatrix} \quad (2-1)$$

$\{\phi_i\}$  が規格直交なら、基底状態の全エネルギー  $E$  は、

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-2)$$

である。ここで、 $H_i$ ,  $J_{ij}$ ,  $K_{ij}$  はそれぞれ、

$$H_i = \int \phi_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \phi_i d\tau \quad (\text{コア積分}) \quad (2-3)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2)\phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = [\phi_i\phi_i | \phi_j\phi_j] \quad (\text{クーロン積分}) \quad (2-4)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2)\phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = [\phi_i\phi_j | \phi_j\phi_i] \quad (\text{交換積分}) \quad (2-5)$$

である。ただし、 $[ab | cd] \equiv \iint a^*(1)b(1) \frac{1}{r_{12}} c^*(2)d(2) dv_1 dv_2$  と定義される。次に軌道関数  $\{\phi_i\}$  を  $M$  個の基底関数で展開して、

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^M \chi_{\mu} c_{i\mu} \quad (2-6)$$

基底関数  $\{\chi_{\mu}\}$  についてエネルギー  $E$  を書き直すと

$$E = \sum_i^N \sum_{pq}^M c_{ip}^* c_{iq} H_{pq} + \sum_{ij}^N \sum_{pqrs}^M \left\{ 2c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} [\chi_p\chi_q | \chi_r\chi_s] - c_{ip}^* c_{js} c_{jr}^* c_{iq} [\chi_p\chi_s | \chi_r\chi_q] \right\} \quad (2-7)$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \chi_q d\tau$$

ここで、 $\phi_i$  の規格化直交性より

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \sum_{pq}^M c_{ip}^* c_{jq} S_{pq} = \delta_{ij} \quad (2-8)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau \quad (\text{重なり積分})$$

の条件がつく。この条件で  $c_{ip}$  を変えたときエネルギー  $E$  が極値をとるためには、

$$A = E - \sum_{ij}^N \varepsilon'_{ij} \left( \sum_{pq}^M c_{ip}^* c_{jq} S_{pq} - \delta_{ij} \right) \quad \varepsilon'_{ij} : \text{未定定数} \quad (2-9)$$

において、 $\frac{\partial A}{\partial c_{ip}} = 0$ ,  $\frac{\partial A}{\partial c_{ip}^*} = 0$  が成立することが必要である。この条件から、結合次数行列要素  $P_{rs}$  と Fock 行列要素  $F_{pq}$  を

$$P_{rs} = 2 \sum_j^N c_{jr}^* c_{js} \quad (2-10)$$

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs}^M P_{rs} \left( [\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s] - \frac{1}{2} [\chi_p \chi_s | \chi_r \chi_q] \right) \quad (2-11)$$

のようにおくと

$$\sum_q^M F_{pq} c_{iq} = \sum_q^M \sum_j^N S_{pq} c_{iq} \varepsilon_{ij} \quad (2-12)$$

が得られ、行列形式で表すと、

$$\mathbf{F}c = \mathbf{S}c\varepsilon \quad (2-13)$$

となる。さらに、ユニタリ変換行列  $\mathbf{A}$  を導入して、 $\varepsilon$  が対角化されるようにする。これが Roothaan の式である。

## 2. 2. Slater 型基底関数

Slater 型基底関数 (STF)  $\chi_{nlm}$  は、動径関数  $R_n(r)$  と球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  を用いて

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi, \zeta) = R_n(r; \zeta) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2-14)$$

$$R_n(r; \zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+(1/2)}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (2-15)$$

によって表される。(2-15)式は、変分パラメータとして主量子数  $n$  と軌道指数  $\zeta$  を含む。これらのうち主量子数  $n$  は伝統的に整数値に限定されてきたが、これを実数値に拡張し、RHF 波動関数の基底関数として応用した。整数型主量子数  $n$  から実数型主量子数  $\nu$  への拡張に伴い、規格化された Slater 型動径関数は

$$R_\nu(r; \zeta) = \frac{(2\zeta)^{\nu+(1/2)}}{[\Gamma(2\nu+1)]^{1/2}} r^{\nu-1} \exp(-\zeta r) \quad (2-16)$$

のようになる。ここで、 $\Gamma(x)$  はガンマ関数である。この拡張 Slater 型動径関数を使用する場合、新しく必要な原子積分は次の2つの積分に帰着される。

$$\int_0^\infty r^\nu \exp(-\zeta r) dr = \frac{\Gamma(\nu+1)}{\zeta^{\nu+1}} \quad (2-17)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty \left[ r_1^\nu \exp(-\zeta r_1) \right] \left[ \frac{r_2^\ell}{r_2^{\ell+1}} \right] \left[ r_2^{\nu'} \exp(-\zeta' r_2) \right] dr_1 dr_2 \\ &= \frac{\Gamma(\nu+\nu'+1)}{(\zeta+\zeta')^{\nu+\nu'+1}} \left[ \frac{1}{\nu+\ell+1} {}_2F_1\left(1, \nu+\nu'+1, \nu+\ell+2; \frac{\zeta}{\zeta+\zeta'}\right) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{\nu'+\ell+1} {}_2F_1\left(1, \nu+\nu'+1, \nu'+\ell+2; \frac{\zeta'}{\zeta+\zeta'}\right) \right] \quad (2-18) \end{aligned}$$

ここで、 ${}_2F_1(a, b, c; x)$  は超幾何関数である。

### 2. 3. 計算の手順

Roothaan の方法では、軌道関数  $\phi_i$  を基底関数  $\{\chi_\mu\}$  を用いて展開し、展開係数の組  $\{c_{i\mu}\}$  を決定する。しかし、Roothaan の式は Fock 演算子の中に求めるべき展開係数  $\{c_{i\mu}\}$  を含み、展開係数  $\{c_{i\mu}\}$  があらかじめわかっているなければ解くことができないため、Self-Consistent-Field (SCF) 法によって解く。この方法は、初めに適当な展開係数  $\{c_{i\mu}^{(0)}\}$  を仮定し、それを用いて演算子を計算したあと方程式を解く。得られた  $\{c_{i\mu}^{(1)}\}$  が  $\{c_{i\mu}^{(0)}\}$  と異なれば、新たに  $\{c_{i\mu}^{(1)}\}$  を用いて新しい  $\{c_{i\mu}^{(2)}\}$  を求め  $\{c_{i\mu}^{(1)}\}$  と比較する。以下同様にして、Fock 演算子の計算に用いた展開係数が得られた展開係数と一致するまで計算を続ける。そこで、具体的な SCF 法の手順は次の通りである。

- (1) 計算すべき原子 (原子番号  $Z$ 、電子数  $N$ ) と基底関数  $\{\chi_\mu\}$  を決める。
- (2) 必要な全ての原子積分を計算する。
- (3) 重なり行列  $\mathbf{S}$  を対角化して変換行列  $\mathbf{A}$  を得る。
- (4) 展開係数行列  $\mathbf{c}$  を仮定し、結合次数行列  $\mathbf{P}$  を設定する。
- (5) Fock 行列  $\mathbf{F}$  を計算する。
- (6) Fock 行列を変換して、 $\mathbf{F}' = \mathbf{A}^+ \mathbf{F} \mathbf{A}$  を得る。
- (7)  $\mathbf{F}'$  を対角化して、 $\mathbf{c}'$  と  $\epsilon$  を得る。
- (8)  $\mathbf{c} = \mathbf{A} \mathbf{c}'$  を計算する。
- (9) 求めた  $\mathbf{c}$  と仮定した  $\mathbf{c}$  とが設定した収束条件以下になっているか判断する。もし、等しくなければ新しい  $\mathbf{c}$  を使って段階(4)に戻り、設定した収束条件以下になるまで計算をくりかえす。

### 3. 結果と考察

Slater 型関数のパラメータである主量子数を整数値から実数値に拡張することによって、Double-Zeta レベルの近似波動関数を作成した。NDZ 波動関数は、それに対応する CDZ 波動関数を初期値として、変分パラメータである主量子数  $\nu$  と軌道指数  $\zeta$  を十分に最適化することにより求めた。

He 原子 ( $Z=2$ ) から Xe ( $Z=54$ ) までの、主量子数を原子軌道の主量子数に一致させた CDZ 波動関数と、その制約を取り除いた整数型主量子数を用いた IDZ 波動関数、今回作成した実数型主量子数を用いた NDZ 波動関数の全エネルギー値、および数値的 Hartree-Fock (NHF) 法による値を Table 1 に示した。ここで NHF 法とは完全な数値的手法によって Hartree-Fock 極限のエネルギーを求める方法である。また、Table 1 には 3 通りの DZ エネルギーの NHF 値からの誤差も示した。さらに、誤差のグラフを、第 1 周期から第 3 周期を Fig. 1 に、第 4 周期を Fig. 2 に、第 5 周期を Fig. 3 に示した。本

研究で得た NDZ 波動関数の全エネルギーは、CDZ 波動関数の全エネルギーを改良し NHF との誤差を小さくすることに成功した。Fig. 1 をみると、He 原子( $Z=2$ )から、Mg 原子( $Z=12$ ) までは、CDZ と IDZ に同じように傾きが変化し、誤差の幅が改善されている。Al 原子( $Z=13$ ) からは、IDZ の傾き変化に同じような変化をしながら NHF との誤差が改善されている。Fig. 2 では Cr 原子( $Z=24$ ) の誤差が CDZ と IDZ では前後の原子に比べて突出していたのに対し、NDZ では、なめらかな変化となった。なお、Cu 原子( $Z=29$ ) の誤差の改善幅は、53 個の原子の中で最大の値となっている。Fig. 3 をみると、Rb 原子( $Z=37$ ) と Sr 原子( $Z=38$ ) での改善が著しい。また Sr 原子( $Z=38$ ) から Y 原子( $Z=39$ ) への傾きの変化が大きく改善された。Y 原子( $Z=39$ ) 以降では、Nb 原子( $Z=41$ ) と Pd 原子( $Z=46$ ) の CDZ や IDZ でみられた誤差のピークが消失し、誤差の  $Z$  依存性が小さくなった。

周期ごとに改善幅の大きい原子に着目してみると、第 2 周期では、Ne 原子( $Z=10$ ) で CDZ の誤差は  $0.0119783$  hartrees であったのに対して、NDZ では  $0.0032091$  hartrees の誤差となり約  $1/4$  に改善された。第 3 周期では、Na 原子( $Z=11$ )で CDZ の誤差が  $0.0088680$  hartrees に対し、NDZ の誤差  $0.0011072$  hartrees と約  $1/8$  に改善された。第 4 周期は、Cu 原子( $Z=29$ ) で CDZ の誤差  $0.214021$  hartrees に対して、NDZ では  $0.042948$  hartrees と約  $1/5$  に改善した。第 5 周期は、Rb 原子( $Z=37$ ) の CDZ との誤差  $0.086373$  hartrees に対し、NDZ で  $0.018683$  hartrees の誤差で約  $1/7$  の改善であった。

次に、周期ごとに NHF からの平均誤差を求めると、下の表となった (単位は hartrees)。

		CDZ	IDZ	NDZ
第 1 周期	(1 原子)	0.000007	0.000007	0.000006
第 2 周期	(8 原子)	0.003965	0.003280	0.000719
第 3 周期	(8 原子)	0.004157	0.002819	0.000419
第 4 周期	(18 原子)	0.086182	0.084945	0.016280
第 5 周期	(18 原子)	0.037747	0.025779	0.006696
全体	(53 原子)	0.043315	0.039266	0.007975

全体の誤差の平均を見てみると、CDZ に比べて IDZ の誤差の平均値が改善され、さらに IDZ に比べて NDZ の誤差の平均値は大きく改善されていることがわかる。さらに周期ごとに見てみると、第 1 周期では  $Z=2$  の He 原子 1 個のみということもあり、CDZ と NDZ の差は大きくないが、CDZ に比べて NDZ で改善されたことがわかる。第 2 周期をみてみると、CDZ と IDZ の誤差の平均を比べると IDZ が若干小さくなったが、CDZ の誤差の平均に対する NDZ の誤差の平均を比較すると、NDZ で CDZ に対し約  $1/5$  に改善されていることがわかる。第 3 周期では、CDZ に対する IDZ の誤差の平均

が約 1/2 の改善だったのに対し、CDZ に対する NDZ の誤差の平均を比較すると、約 1/10 の改善となった。第 4 周期は、CDZ に対する IDZ の誤差の平均は IDZ がいくらか小さくなったが、CDZ に対する NDZ の誤差の平均は約 1/6 の改善となった。第 5 周期では、CDZ に対する IDZ の誤差の平均が約 2/3 の改善となったのに対し、CDZ と NDZ の誤差の平均を比較すると約 1/6 の改善であった。

#### 4. 結語

以上の結果より、実数型主量子数を使用した NDZ 波動関数は、整数型主量子数を使用した CDZ および IDZ 波動関数を大きく改善することが明らかとなった。これは、最適な STF の主量子数が原子軌道的主量子数に必ずしも一致しないことを意味している。今回はエネルギー誤差の改善に重点を置いて最適化を行ったが、軌道指数  $\zeta$  や実数型主量子数  $\nu$  の  $Z$  依存性を調べると、規則性に乏しかった。今後、軌道指数  $\zeta$  や実数型主量子数  $\nu$  の  $Z$  依存性にも注意して最適化を行うことにより、NDZ 近似がさらに改善されるものと思われる。

この技術部報告集の原稿作成にあたり、終始御指導いただいた、室蘭工業大学 応用化学科・古賀 俊勝 教授に心より謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) T. Koga and A. J. Thakkar, *Theor. Chim. Acta*, **85**, 363 (1993)
- 2) T. Koga, K. Kanayama, and A. J. Thakkar, *Int. J. Quantum Chem.*, **62**, 1 (1997)
- 3) 大野 公一、量子物理化学、東京大学出版会 (1989)
- 4) 大岩 正芳、初等量子化学 その計算と理論 (第 2 版)、化学同人 (1988)
- 5) 菊池 修、基礎量子化学、朝倉書店 (1997)

Table 1. NHF and RHF total energies (sign reversed in hartrees) for neutral atoms He-Xe.

Z	Atom	CDZ	IDZ	NDZ	NHF	CDZ-NHF	IDZ-NHF	NDZ-NHF
2	He (1S)	2.861672626	2.861672626	2.861673571	2.861679996	0.000007370	0.000007370	0.000006425
3	Li (2S)	7.432722281	7.432724362	7.432726396	7.432726931	0.000004650	0.000002569	0.000000535
4	Be (1S)	14.57237061	14.57300949	14.57302190	14.57302317	0.00065256	0.00001368	0.00000127
5	B (2P)	24.52792149	24.52870980	24.52901769	24.52906073	0.00113924	0.00035093	0.00004304
6	C (3P)	37.68675127	37.68758647	37.68857134	37.68861896	0.00186769	0.00103249	0.00004762
7	N (4S)	54.39795594	54.39878874	54.40090173	54.40093421	0.00297827	0.00214547	0.00003248
8	O (3P)	74.80433335	74.80516409	74.80884220	74.80939847	0.00506512	0.00423438	0.00055627
9	F (2P)	99.40131911	99.40211728	99.40749097	99.40934939	0.00803028	0.00723211	0.00185842
10	Ne (1S)	128.5351198	128.5358664	128.5438890	128.5470981	0.0119783	0.0112317	0.0032091
11	Na (2S)	161.8500436	161.8507653	161.8578044	161.8589116	0.0088680	0.0081463	0.0011072
12	Mg (1S)	199.6070345	199.6077119	199.6144714	199.6146364	0.0076019	0.0069245	0.0001650
13	Al (2P)	241.8732452	241.8763420	241.8766684	241.8767072	0.0034620	0.0003652	0.0000388
14	Si (3P)	288.8512021	288.8538063	288.8542647	288.8543625	0.0031604	0.0005562	0.0000978
15	P (4S)	340.7159911	340.7178181	340.7185447	340.7187810	0.0027899	0.0009629	0.0002363
16	S (3P)	397.5023235	397.5029369	397.5043489	397.5048959	0.0025724	0.0019590	0.0005470
17	Cl (2P)	459.4796365	459.4802339	459.4815107	459.4820724	0.0024359	0.0018385	0.0005617
18	Ar (1S)	526.8151449	526.8157230	526.8169143	526.8175128	0.0023679	0.0017898	0.0005985
19	K (2S)	599.1626850	599.1635203	599.1642690	599.1647868	0.0021018	0.0012665	0.0005178
20	Ca (1S)	676.7561716	676.7571068	676.7576485	676.7581859	0.0020143	0.0010791	0.0005374
21	Sc (2D)	759.7265274	759.7274623	759.7343409	759.7357180	0.0091906	0.0082557	0.0013771
22	Ti (3F)	848.3888505	848.3897861	848.4035820	848.4059970	0.0171465	0.0162109	0.0024150
23	V (4F)	942.8573345	942.8582644	942.8804786	942.8843377	0.0270032	0.0260733	0.0038591
24	Cr (7S)	1043.290180	1043.291006	1043.346133	1043.356376	0.066196	0.065370	0.010243
25	Mn (6S)	1149.814060	1149.814903	1149.858199	1149.866252	0.052192	0.051349	0.008053
26	Fe (5D)	1262.371615	1262.372513	1262.431834	1262.443665	0.072050	0.071152	0.011831
27	Co (4F)	1381.320603	1381.321555	1381.398293	1381.414553	0.093950	0.092998	0.016260
28	Ni (3F)	1506.751918	1506.752920	1506.849299	1506.870908	0.118990	0.117988	0.021609
29	Cu (2S)	1638.749721	1638.750661	1638.920794	1638.963742	0.214021	0.213081	0.042948
30	Zn (1S)	1777.669976	1777.671081	1777.813029	1777.848116	0.178140	0.177035	0.035087
31	Ga (2P)	1923.111393	1923.113514	1923.232724	1923.261010	0.149617	0.147496	0.028286
32	Ge (3P)	2075.228870	2075.230875	2075.334756	2075.359734	0.130864	0.128859	0.024978
33	As (4S)	2234.121108	2234.122983	2234.215712	2234.238654	0.117546	0.115671	0.022933
34	Se (3P)	2399.760347	2399.761652	2399.846136	2399.867612	0.107265	0.105960	0.021476
35	Br (2P)	2572.341834	2572.343592	2572.420721	2572.441333	0.099499	0.097741	0.020612
36	Kr (1S)	2751.961492	2751.963559	2752.034958	2752.054977	0.093485	0.091418	0.020019
37	Rb (2S)	2938.271081	2938.273181	2938.338771	2938.357454	0.086373	0.084273	0.018683
38	Sr (1S)	3131.465544	3131.467634	3131.528255	3131.545686	0.080142	0.078052	0.017431
39	Y (2D)	3331.655212	3331.669981	3331.681491	3331.684170	0.028958	0.014189	0.002679
40	Zr (3F)	3538.963642	3538.974281	3538.990702	3538.995065	0.031423	0.020784	0.004363
41	Nb (6D)	3753.560089	3753.567179	3753.590880	3753.597728	0.037639	0.030549	0.006848
42	Mo (7S)	3975.513068	3975.521872	3975.542823	3975.549500	0.036432	0.027628	0.006677
43	Tc (6S)	4204.759428	4204.768581	4204.783146	4204.788737	0.029309	0.020156	0.005591
44	Ru (5F)	4441.501309	4441.513569	4441.532796	4441.539488	0.038179	0.025919	0.006692
45	Rh (4F)	4685.842315	4685.856299	4685.874995	4685.881704	0.039389	0.025405	0.006709
46	Pd (1S)	4937.865041	4937.891661	4937.912801	4937.921024	0.055983	0.029363	0.008223
47	Ag (2S)	5197.655881	5197.674193	5197.691627	5197.698473	0.042592	0.024280	0.006846
48	Cd (1S)	5465.098053	5465.114675	5465.127078	5465.133143	0.035090	0.018468	0.006065
49	In (2P)	5740.140262	5740.155414	5740.164080	5740.169156	0.028894	0.013742	0.005076
50	Sn (3P)	6022.906330	6022.920022	6022.926984	6022.931695	0.025365	0.011673	0.004711
51	Sb (4S)	6313.462340	6313.474736	6313.480909	6313.485321	0.022981	0.010585	0.004412
52	Te (3P)	6611.762737	6611.773867	6611.780619	6611.784059	0.021322	0.010192	0.003440
53	I (2P)	6917.960763	6917.971107	6917.977805	6917.980896	0.020133	0.009789	0.003091
54	Xe (1S)	7232.119119	7232.129382	7232.135370	7232.138364	0.019245	0.008982	0.002994

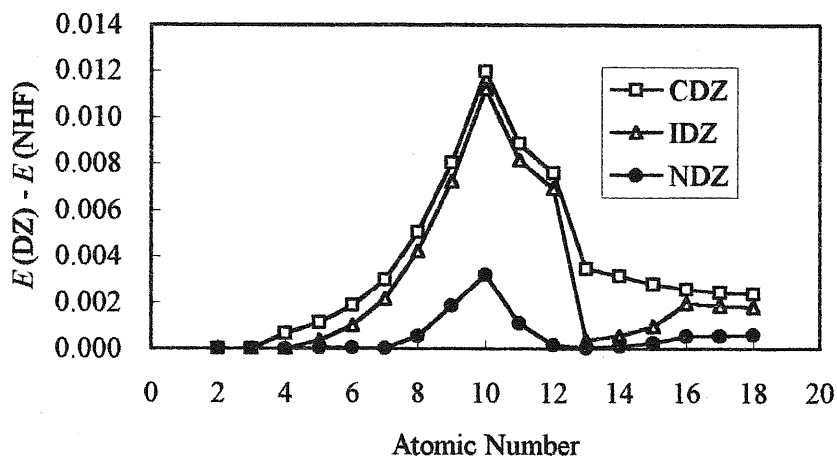


Fig. 1. Total energy errors for the atoms with  $Z=2-18$

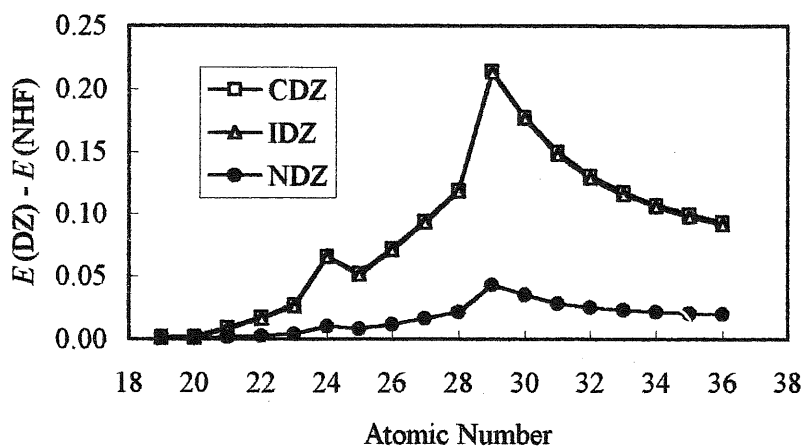


Fig. 2. Total energy errors for the atoms with  $Z=19-36$

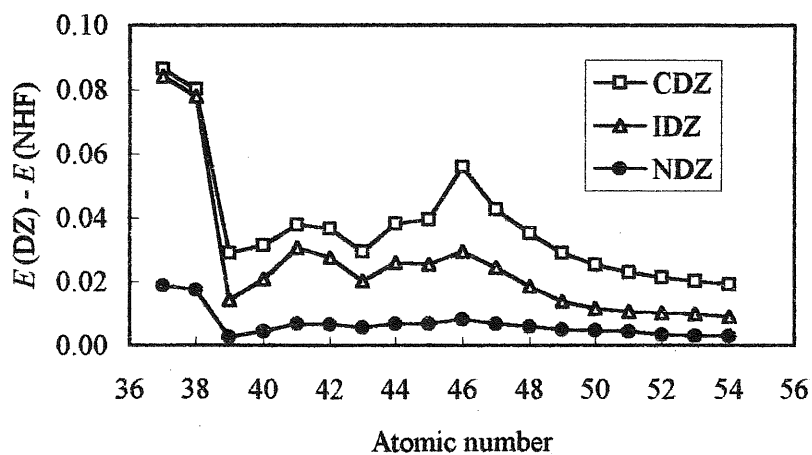


Fig. 3. Total energy errors for the atoms with  $Z=37-54$