

Investigating the Calculation of Anharmonic Vibrational Frequencies Using Force Fields Derived from Density Functional Theory

Magnus W. D. Hanson-Heine, Michael W. George and Nicholas A. Besley*

School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham
NG72RD. nick.besley@nottingham.ac.uk

Table S1. Molecular Mean Unsigned Errors for B3LYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	47	24	60	50
NCIF ₂	15	19	60	21
ClF ₃	60	65	108	65
HOCl	72	42	68	34
ClNO	52	39	47	41
ClNO ₂	32	19	39	32
ClSN	26	21	30	23
NCl ₂ F	14	18	50	19
SiH ₂ Cl ₂	24	39	39	40
Cl ₂ O	29	33	74	34
SOCl ₂	31	35	48	36
SCl ₂	39	42	51	43
HO ₂ F	85	28	38	25
ONF	49	41	55	42
NSF	38	40	58	40
F ₂ NH	42	24	61	19
N ₂ F ₂	21	17	29	18
F ₂ O	30	20	39	17
F ₂ SO	58	66	87	68
S ₂ F ₂	39	46	59	47
HNO ₃	32	34	36	21
HN ₃	59	29	30	24
H ₂ O	111	42	57	37
H ₂ O ₂	79	69	70	58
H ₂ S	85	102	173	113
H ₂ S ₂	40	41	62	46
NO ₂	55	30	21	25
N ₂ O	45	23	30	23
SO ₂	32	41	70	43
O ₃	111	95	40	91
COCIF	21	22	31	22
ClCN	33	21	15	29
COCl ₂	19	14	16	17
FCN	43	28	12	31
COF ₂	22	25	42	26
CSF ₂	8	17	33	20
COS	24	13	14	12
CO ₂	29	14	31	33
CS ₂	11	3	9	1
HCN	88	48	20	37
HNCO	46	14	31	55
CH ₂ Cl ₂	47	23	34	20

H ₂ CO	57	29	69	34
HCOOH	59	75	81	58
CH ₃ NH ₂	74	49	124	48
C ₂ Cl ₂	37	62	147	73
C ₂ N ₂	62	46	24	42
HCCCl	43	53	24	40
HCCF	65	28	28	20
HCCH	78	74	27	36
trans-CHClCHCl	46	21	24	14
cis-CHClCHCl	38	23	27	10
CH ₂ CCl ₂	33	25	30	13
cis-CHFCHF	26	26	52	18
trans-CHFCHF	33	21	37	14
OCHCHO	35	25	41	23
CH ₃ COF	35	36	37	28
CH ₂ CH ₂	58	21	29	23
cyclo-C ₂ H ₄ O	52	34	37	36
CH ₃ CHO	56	62	53	29
HCOOCH ₃	39	39	49	23
CH ₃ COOH	64	76	100	33
CH ₃ CH ₂ Cl	56	27	25	21
CH ₃ CH ₂ F	49	33	37	29
cyclo-C ₂ H ₄ NH	46	21	32	18
CH ₂ CCHCl	57	44	41	36
HCCCH ₂ Cl	44	32	26	24
HCCCH ₂ F	40	34	33	25
CH ₂ CCH ₂	52	27	57	23
CH ₂ CHCHO	47	32	31	45
CH ₃ CH ₂ CN	55	35	27	24
cyclo-C ₃ H ₆	45	16	15	20
HCCCCH	66	46	20	79
H ₂	260	88	61	42
CH	95	28	128	59
NH	127	20	74	25
OH	136	11	102	48
HF	144	34	82	83
SiH	62	42	90	43
PH	19	80	9	7
SH	101	132	118	133
N ₂	116	90	28	89
O ₂	74	55	14	53
F ₂	87	75	18	74
LiF	7	11	66	17
¹ CH ₂	78	26	84	36
³ CH ₂	119	29	19	19
HCO	107	49	23	45

Table S2. Molecular Mean Unsigned Errors for EDF2/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	50	25	25	42
NCIF ₂	14	18	17	17
ClF ₃	54	60	61	61
HOCl	73	37	28	29
ClNO	57	42	42	42
ClNO ₂	42	28	39	39
ClSN	26	21	22	23
NCl ₂ F	13	15	15	16
SiH ₂ Cl ₂	20	39	40	41
Cl ₂ O	25	29	30	30
SOCl ₂	25	30	31	31
SCl ₂	35	38	38	38
HOF	93	29	30	31
ONF	53	39	39	39
NSF	36	38	39	39
F ₂ NH	44	23	14	15
N ₂ F ₂	31	16	15	15
F ₂ O	37	27	25	25
F ₂ SO	51	60	61	61
S ₂ F ₂	36	41	42	42
HNO ₃	39	35	24	19
HN ₃	67	30	26	26
H ₂ O	121	44	29	29
H ₂ O ₂	87	68	68	57
H ₂ S	90	103	113	113
H ₂ S ₂	40	34	39	39
NO ₂	74	49	44	44
N ₂ O	53	35	35	35
SO ₂	25	34	36	36
O ₃	123	107	103	103
COCIF	19	19	18	19
ClCN	39	25	32	32
COCl ₂	20	14	16	17
FCN	52	33	40	40
COF ₂	19	21	22	23
CSF ₂	4	11	12	12
COS	30	18	17	17
CO ₂	39	21	39	39
CS ₂	17	10	7	7
HCN	90	50	40	40
HNCO	56	14	17	38
CH ₂ Cl ₂	46	20	22	19

H ₂ CO	59	31	38	37
HCOOH	61	73	62	60
CH ₃ NH ₂	75	46	54	46
C ₂ Cl ₂	42	69	95	94
C ₂ N ₂	67	51	51	46
HCCCl	43	55	46	44
HCCF	70	33	26	26
HCCH	80	75	77	39
trans-CHClCHCl	44	18	19	13
cis-CHClCHCl	39	24	24	11
CH ₂ CCl ₂	34	24	25	12
cis-CHFCHF	29	25	28	16
trans-CHFCHF	35	20	21	12
OCHCHO	38	26	28	25
CH ₃ COF	35	34	34	26
CH ₂ CH ₂	59	19	18	24
cyclo-C ₂ H ₄ O	53	31	30	33
CH ₃ CHO	57	61	56	27
HCOOCH ₃	41	40	36	23
CH ₃ COOH	66	86	81	38
CH ₃ CH ₂ Cl	57	26	27	18
CH ₃ CH ₂ F	50	31	30	23
cyclo-C ₂ H ₄ NH	50	20	18	18
CH ₂ CCHCl	57	43	41	35
HCCCH ₂ Cl	45	34	31	26
HCCCH ₂ F	40	35	31	25
CH ₂ CCH ₂	52	29	33	20
CH ₂ CHCHO	49	33	33	27
CH ₃ CH ₂ CN	56	33	33	23
cyclo-C ₃ H ₆	48	11	14	19
HCCCCH	69	47	48	33
H ₂	244	72	57	57
CH	98	26	57	57
NH	130	21	24	24
OH	147	20	39	39
HF	158	20	70	70
SiH	65	46	45	45
PH	19	90	12	12
SH	108	127	22	127
N ₂	126	100	99	99
O ₂	90	70	68	68
F ₂	101	88	86	86
LiF	2	6	12	12
¹ CH ₂	79	25	36	36
³ CH ₂	120	39	30	30
HCO	114	51	46	47

Table S3. Molecular Mean Unsigned Errors for B97-1/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	46	46	48	86
NCIF ₂	16	14	13	13
ClF ₃	47	52	53	53
HOCl	78	28	18	19
ClNO	52	36	36	36
ClNO ₂	34	22	645	319
ClSN	24	18	19	19
NCl ₂ F	15	13	13	13
SiH ₂ Cl ₂	11	57	56	60
Cl ₂ O	16	17	18	18
SOCl ₂	14	23	23	23
SCl ₂	25	36	35	35
HO ₂ F	105	34	41	42
ONF	45	30	31	31
NSF	38	35	35	36
F ₂ NH	47	12	10	11
N ₂ F ₂	29	14	13	13
F ₂ O	39	35	33	33
F ₂ SO	49	60	60	61
S ₂ F ₂	37	44	45	45
HNO ₃	41	36	35	35
HN ₃	59	21	22	23
H ₂ O	137	38	17	17
H ₂ O ₂	102	85	84	74
H ₂ S	84	140	150	150
H ₂ S ₂	26	161	155	156
NO ₂	58	35	31	31
N ₂ O	46	24	24	24
SO ₂	12	25	27	27
O ₃	137	122	118	118
COClF	18	18	17	18
ClCN	27	18	31	31
COCl ₂	18	13	14	15
FCN	40	25	30	30
COF ₂	16	20	20	21
CSF ₂	5	10	12	13
COS	26	16	17	17
CO ₂	33	19	35	35
CS ₂	8	5	4	4
HCN	77	48	52	52
HNCO	50	19	17	33
CH ₂ Cl ₂	40	19	20	23

H ₂ CO	60	35	41	40
HCOOH	66	69	53	53
CH ₃ NH ₂	74	48	66	54
C ₂ Cl ₂	44	77	89	88
C ₂ N ₂	55	45	44	40
HCCCl	39	56	55	54
HCCF	57	28	29	30
HCCH	67	84	85	55
trans-CHClCHCl	40	19	16	15
cis-CHClCHCl	35	24	21	16
CH ₂ CCl ₂	29	24	23	19
cis-CHFCHF	27	20	22	13
trans-CHFCHF	31	17	16	9
OCHCHO	34	23	25	24
CH ₃ COF	33	36	36	34
CH ₂ CH ₂	53	21	18	17
cyclo-C ₂ H ₄ O	50	35	35	42
CH ₃ CHO	53	52	46	44
HCOOCH ₃	39	65	62	34
CH ₃ COOH	64	55	57	50
CH ₃ CH ₂ Cl	52	25	27	22
CH ₃ CH ₂ F	46	26	36	34
cyclo-C ₂ H ₄ NH	42	10	11	17
CH ₂ CCHCl	53	35	36	36
HCCCH ₂ Cl	41	29	28	24
HCCCH ₂ F	36	31	28	24
CH ₂ CCH ₂	46	21	25	15
CH ₂ CHCHO	43	29	28	93
CH ₃ CH ₂ CN	50	30	31	22
cyclo-C ₃ H ₆	38	12	15	25
HCCCCH	56	59	60	32
H ₂	279	109	20	20
CH	91	54	75	75
NH	140	45	1	1
OH	171	54	8	8
HF	189	15	36	36
SiH	69	39	36	36
PH	29	260	30	30
SH	67	72	118	118
N ₂	105	78	76	76
O ₂	97	79	77	77
F ₂	85	82	78	78
LiF	17	1	12	12
¹ CH ₂	72	24	32	32
³ CH ₂	109	24	14	14
HCO	110	26	20	21

Table S4. Molecular Mean Unsigned Errors for B97-2/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	48	31	31	43
NCIF ₂	21	14	13	13
ClF ₃	40	47	47	47
HOCl	82	14	13	15
ClNO	70	54	55	55
ClNO ₂	61	46	102	102
ClSN	24	20	21	21
NCl ₂ F	19	15	13	13
SiH ₂ Cl ₂	19	25	25	24
Cl ₂ O	16	15	16	16
SOCl ₂	14	17	17	18
SCl ₂	23	25	26	26
HO ₂ F	130	46	53	53
ONF	62	48	48	48
NSF	30	32	33	33
F ₂ NH	67	17	12	13
N ₂ F ₂	50	33	31	31
F ₂ O	60	49	46	46
F ₂ SO	38	44	45	45
S ₂ F ₂	21	27	28	28
HNO ₃	65	34	30	29
HN ₃	82	34	36	35
H ₂ O	163	54	34	34
H ₂ O ₂	118	72	72	66
H ₂ S	132	88	100	100
H ₂ S ₂	58	41	38	34
NO ₂	101	76	71	71
N ₂ O	71	55	55	55
SO ₂	10	14	15	15
O ₃	161	145	140	140
COClF	19	14	13	14
ClCN	49	35	37	37
COCl ₂	24	18	20	20
FCN	59	42	48	48
COF ₂	19	17	16	17
CSF ₂	15	7	5	7
COS	35	23	22	22
CO ₂	48	30	49	49
CS ₂	26	21	18	18
HCN	103	36	35	35
HNCO	63	18	24	113
CH ₂ Cl ₂	52	15	16	14

H ₂ CO	76	29	34	31
HCOOH	79	75	69	69
CH ₃ NH ₂	86	36	60	56
C ₂ Cl ₂	48	70	89	88
C ₂ N ₂	69	55	55	50
HCCCl	51	34	32	31
HCCF	79	33	32	32
HCCH	91	50	52	22
trans-CHClCHCl	51	20	18	15
cis-CHClCHCl	50	21	18	11
CH ₂ CCl ₂	40	19	19	15
cis-CHFCHF	40	20	33	28
trans-CHFCHF	46	15	16	8
OCHCHO	49	25	27	24
CH ₃ COF	46	35	34	15
CH ₂ CH ₂	71	17	13	22
cyclo-C ₂ H ₄ O	66	35	36	30
CH ₃ CHO	70	58	53	26
HCOOCH ₃	53	36	34	16
CH ₃ COOH	77	109	111	66
CH ₃ CH ₂ Cl	68	21	23	18
CH ₃ CH ₂ F	62	30	31	20
cyclo-C ₂ H ₄ NH	66	21	19	13
CH ₂ CCHCl	64	40	38	32
HCCCH ₂ Cl	54	29	27	20
HCCCH ₂ F	49	21	22	17
CH ₂ CCH ₂	62	25	27	17
CH ₂ CHCHO	59	30	105	99
CH ₃ CH ₂ CN	66	35	36	22
cyclo-C ₃ H ₆	59	25	23	13
HCCCCH	74	31	32	41
H ₂	294	123	6	6
CH	119	17	44	44
NH	166	58	13	13
OH	203	67	11	11
HF	226	48	1	1
SiH	88	76	73	73
PH	58	113	58	58
SH	139	1	13	13
N ₂	143	117	116	116
O ₂	136	116	114	114
F ₂	124	108	107	107
LiF	19	31	34	34
¹ CH ₂	98	15	23	23
³ CH ₂	133	42	33	33
HCO	135	25	31	30

Table S5. Molecular Mean Unsigned Errors for BLYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	23	60	90	107
NCIF ₂	83	94	101	101
ClF ₃	127	128	129	128
HOCl	56	122	113	114
ClNO	30	26	26	26
ClNO ₂	29	41	40	40
ClSN	55	58	58	58
NCl ₂ F	72	81	83	84
SiH ₂ Cl ₂	22	82	84	84
Cl ₂ O	87	94	95	95
SOCl ₂	72	76	76	77
SCl ₂	71	73	74	74
HO ₂ F	45	111	104	104
ONF	51	46	46	46
NSF	92	90	90	90
F ₂ NH	61	118	111	113
N ₂ F ₂	61	79	80	81
F ₂ O	63	71	74	74
F ₂ SO	115	124	125	125
S ₂ F ₂	80	84	84	85
HNO ₃	62	111	102	104
HN ₃	28	62	63	66
H ₂ O	21	123	144	144
H ₂ O ₂	27	135	136	137
H ₂ S	28	216	230	230
H ₂ S ₂	31	93	99	111
NO ₂	37	158	163	163
N ₂ O	30	46	46	46
SO ₂	114	123	125	125
O ₃	39	48	47	47
COCIF	52	66	69	70
ClCN	15	31	36	36
COCl ₂	36	47	46	47
FCN	22	34	28	28
COF ₂	67	81	84	85
CSF ₂	58	68	71	71
COS	27	41	42	42
CO ₂	29	48	43	43
CS ₂	17	25	28	28
HCN	26	41	28	28
HNCO	35	59	53	61
CH ₂ Cl ₂	45	59	54	61

H ₂ CO	15	83	91	91
HCOOH	40	122	111	114
CH ₃ NH ₂	44	100	109	91
C ₂ Cl ₂	66	297	291	291
C ₂ N ₂	22	28	27	20
HCCCl	40	58	44	44
HCCF	20	48	36	37
HCCH	33	78	76	33
trans-CHClCHCl	33	47	36	49
cis-CHClCHCl	30	42	55	53
CH ₂ CCl ₂	38	50	57	49
cis-CHFCHF	34	62	58	58
trans-CHFCHF	32	53	56	58
OCHCHO	22	63	65	69
CH ₃ COF	31	62	61	74
CH ₂ CH ₂	18	40	48	72
cyclo-C ₂ H ₄ O	40	82	83	90
CH ₃ CHO	32	83	64	59
HCOOCH ₃	31	79	75	83
CH ₃ COOH	48	93	85	75
CH ₃ CH ₂ Cl	32	46	46	51
CH ₃ CH ₂ F	23	62	61	63
cyclo-C ₂ H ₄ NH	20	62	64	76
CH ₂ CCHCl	36	66	64	72
HCCCH ₂ Cl	29	58	54	57
HCCCH ₂ F	30	67	63	59
CH ₂ CCH ₂	14	53	59	64
CH ₂ CHCHO	19	60	59	51
CH ₃ CH ₂ CN	23	47	47	50
cyclo-C ₃ H ₆	18	52	53	69
HCCCCH	28	46	43	65
H ₂	186	10	124	124
CH	11	135	171	171
NH	4	114	157	157
OH	16	121	192	192
HF	13	201	253	253
SiH	7	134	132	132
PH	78	46	49	49
SH	1	238	246	246
N ₂	0	28	30	30
O ₂	75	93	96	96
F ₂	7	17	19	19
LiF	37	35	41	41
¹ CH ₂	5	110	118	118
³ CH ₂	57	58	68	68
HCO	49	109	104	105

Table S6. Molecular Mean Unsigned Errors for EDF1/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	35	57	60	81
NCIF ₂	55	65	69	69
ClF ₃	107	108	108	109
HOCl	67	84	75	75
ClNO	39	30	31	32
ClNO ₂	32	26	30	30
ClSN	32	35	35	35
NCl ₂ F	46	56	57	58
SiH ₂ Cl ₂	17	48	49	49
Cl ₂ O	71	75	76	76
SOCl ₂	49	54	55	55
SCl ₂	50	53	54	54
HO ₂ F	51	56	48	48
ONF	51	42	43	43
NSF	58	68	68	68
F ₂ NH	41	82	79	80
N ₂ F ₂	26	44	46	46
F ₂ O	38	44	47	47
F ₂ SO	89	98	99	99
S ₂ F ₂	57	63	65	64
HNO ₃	43	69	59	61
HN ₃	40	34	30	31
H ₂ O	69	62	83	83
H ₂ O ₂	33	81	83	75
H ₂ S	71	193	206	206
H ₂ S ₂	24	40	50	48
NO ₂	21	10	11	11
N ₂ O	35	15	15	15
SO ₂	77	88	90	90
O ₃	31	32	26	26
COClF	31	40	42	43
ClCN	6	10	20	20
COCl ₂	16	23	22	23
FCN	19	24	18	18
COF ₂	40	54	56	57
CSF ₂	31	42	45	45
COS	21	20	20	20
CO ₂	22	22	29	29
CS ₂	13	5	8	8
HCN	45	27	15	15
HNCO	42	37	32	40
CH ₂ Cl ₂	40	41	41	42

H ₂ CO	22	65	72	71
HCOOH	43	107	96	99
CH ₃ NH ₂	57	73	95	83
C ₂ Cl ₂	58	255	254	254
C ₂ N ₂	29	24	23	17
HCCCl	39	32	19	19
HCCF	25	42	29	31
HCCH	44	51	50	14
trans-CHClCHCl	30	27	38	40
cis-CHClCHCl	29	27	31	31
CH ₂ CCl ₂	36	33	35	35
cis-CHFCHF	26	47	46	46
trans-CHFCHF	23	38	40	42
OCHCHO	20	46	48	52
CH ₃ COF	31	45	45	51
CH ₂ CH ₂	34	25	28	151
cyclo-C ₂ H ₄ O	37	52	53	60
CH ₃ CHO	36	67	59	54
HCOOCH ₃	30	65	61	56
CH ₃ COOH	54	90	82	49
CH ₃ CH ₂ Cl	41	29	29	37
CH ₃ CH ₂ F	31	43	44	44
cyclo-C ₂ H ₄ NH	25	35	37	49
CH ₂ CCHCl	41	47	47	52
HCCCH ₂ Cl	30	38	34	33
HCCCH ₂ F	31	47	43	38
CH ₂ CCH ₂	29	34	40	41
CH ₂ CHCHO	23	43	43	40
CH ₃ CH ₂ CN	33	32	32	35
cyclo-C ₃ H ₆	26	24	25	41
HCCCCH	35	32	29	59
H ₂	217	42	91	91
CH	22	118	148	148
NH	49	68	110	110
OH	57	58	126	126
HF	73	119	169	169
SiH	38	127	125	125
PH	40	120	12	12
SH	51	120	141	141
N ₂	34	6	5	5
O ₂	6	25	27	27
F ₂	23	11	9	9
LiF	41	42	47	47
¹ CH ₂	29	88	97	97
³ CH ₂	83	31	32	32
HCO	56	73	68	70

Table S7. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-93/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	33	57	60	60
NCIF ₂	44	55	60	61
ClF ₃	102	105	108	108
HOCl	75	77	68	69
ClNO	55	45	47	48
ClNO ₂	45	37	39	40
ClSN	26	30	30	30
NCl ₂ F	38	49	50	51
SiH ₂ Cl ₂	17	38	39	39
Cl ₂ O	72	72	74	74
SOCl ₂	42	48	48	48
SCl ₂	48	50	51	51
HO ₂ F	59	46	38	38
ONF	61	54	55	55
NSF	48	58	58	58
F ₂ NH	39	66	61	63
N ₂ F ₂	13	28	29	30
F ₂ O	38	41	39	39
F ₂ SO	77	87	87	87
S ₂ F ₂	50	58	59	58
HNO ₃	40	47	36	36
HN ₃	52	33	30	30
H ₂ O	99	40	57	57
H ₂ O ₂	54	69	70	61
H ₂ S	96	159	173	173
H ₂ S ₂	32	58	62	55
NO ₂	50	26	21	21
N ₂ O	48	30	30	30
SO ₂	57	68	70	70
O ₃	63	46	40	40
COCIF	26	28	31	31
ClCN	15	5	15	15
COCl ₂	18	15	16	17
FCN	24	19	12	12
COF ₂	33	40	42	43
CSF ₂	19	30	33	33
COS	26	16	14	14
CO ₂	30	17	31	31
CS ₂	16	10	9	9
HCN	54	32	20	20
HNCO	49	36	31	37
CH ₂ Cl ₂	42	34	34	34

H ₂ CO	26	62	69	67
HCOOH	50	93	81	84
CH ₃ NH ₂	62	62	124	112
C ₂ Cl ₂	59	146	147	147
C ₂ N ₂	34	24	24	19
HCCCl	38	37	24	24
HCCF	33	41	28	30
HCCH	49	28	27	34
trans-CHClCHCl	30	17	24	26
cis-CHClCHCl	29	23	27	28
CH ₂ CCl ₂	37	29	30	34
cis-CHFCHF	23	43	52	55
trans-CHFCHF	21	35	37	38
OCHCHO	23	40	41	45
CH ₃ COF	32	37	37	49
CH ₂ CH ₂	38	25	29	197
cyclo-C ₂ H ₄ O	37	38	37	41
CH ₃ CHO	39	62	53	43
HCOOCH ₃	29	52	49	49
CH ₃ COOH	57	107	100	100
CH ₃ CH ₂ Cl	44	26	25	25
CH ₃ CH ₂ F	33	36	37	36
cyclo-C ₂ H ₄ NH	32	30	32	43
CH ₂ CCHCl	43	42	41	41
HCCCH ₂ Cl	30	30	26	26
HCCCH ₂ F	29	37	33	32
CH ₂ CCH ₂	51	52	57	61
CH ₂ CHCHO	26	30	31	31
CH ₃ CH ₂ CN	36	27	27	27
cyclo-C ₃ H ₆	29	13	15	15
HCCCCH	36	21	20	20
H ₂	231	85	61	61
CH	34	93	128	128
NH	75	25	74	74
OH	102	42	102	102
HF	132	19	82	82
SiH	44	92	90	90
PH	21	41	9	9
SH	62	98	118	118
N ₂	55	30	28	28
O ₂	38	17	14	14
F ₂	35	20	18	18
LiF	57	62	66	66
¹ CH ₂	35	75	84	84
³ CH ₂	92	26	19	19
HCO	79	29	23	24

Table S8. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-120/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	33	51	62	54
NCIF ₂	47	59	63	64
ClF ₃	103	105	107	107
HOCl	73	83	74	75
ClNO	53	44	45	46
ClNO ₂	43	36	39	39
ClSN	29	33	33	34
NCl ₂ F	41	52	53	54
SiH ₂ Cl ₂	14	55	55	56
Cl ₂ O	73	75	76	76
SOCl ₂	46	51	51	52
SCl ₂	51	54	55	55
HO ₂ F	57	52	45	45
ONF	59	51	52	53
NSF	49	61	61	61
F ₂ NH	38	72	68	69
N ₂ F ₂	16	31	32	33
F ₂ O	38	41	42	42
F ₂ SO	80	89	89	89
S ₂ F ₂	52	59	60	59
HNO ₃	39	50	43	43
HN ₃	49	35	31	31
H ₂ O	88	45	66	66
H ₂ O ₂	46	65	66	57
H ₂ S	89	157	172	172
H ₂ S ₂	37	87	92	88
NO ₂	44	20	15	15
N ₂ O	46	27	27	27
SO ₂	62	73	75	75
O ₃	55	38	32	32
COClF	28	31	34	34
ClCN	13	5	14	14
COCl ₂	18	18	18	19
FCN	24	19	13	13
COF ₂	35	43	45	46
CSF ₂	23	34	36	37
COS	25	16	14	14
CO ₂	28	16	29	29
CS ₂	15	10	10	10
HCN	54	36	24	24
HNCO	47	36	31	37
CH ₂ Cl ₂	42	37	38	38

H ₂ CO	24	60	68	66
HCOOH	48	96	84	89
CH ₃ NH ₂	61	64	91	78
C ₂ Cl ₂	61	166	166	166
C ₂ N ₂	34	23	23	17
HCCCl	40	43	29	29
HCCF	32	45	33	35
HCCH	50	26	24	44
trans-CHClCHCl	31	22	30	32
cis-CHClCHCl	29	26	31	34
CH ₂ CCl ₂	37	33	34	38
cis-CHFCHF	25	47	48	49
trans-CHFCHF	22	37	40	41
OCHCHO	21	43	45	49
CH ₃ COF	31	41	41	46
CH ₂ CH ₂	37	28	32	67
cyclo-C ₂ H ₄ O	38	39	39	44
CH ₃ CHO	39	67	59	48
HCOOCH ₃	29	51	48	48
CH ₃ COOH	56	157	148	148
CH ₃ CH ₂ Cl	43	29	30	30
CH ₃ CH ₂ F	32	39	41	39
cyclo-C ₂ H ₄ NH	30	32	34	45
CH ₂ CCHCl	43	43	42	42
HCCCH ₂ Cl	31	33	29	29
HCCCH ₂ F	30	39	35	34
CH ₂ CCH ₂	50	54	60	63
CH ₂ CHCHO	25	33	33	33
CH ₃ CH ₂ CN	35	28	106	28
cyclo-C ₃ H ₆	29	14	16	16
HCCCCH	37	24	21	21
H ₂	225	79	67	67
CH	37	88	125	125
NH	80	23	73	73
OH	92	52	112	112
HF	116	34	97	97
SiH	39	108	107	107
PH	10	25	18	18
SH	67	85	101	101
N ₂	53	28	26	26
O ₂	28	7	4	4
F ₂	35	21	19	19
LiF	48	52	56	56
¹ CH ₂	33	76	86	86
³ CH ₂	87	33	23	23
HCO	80	30	24	26

Table S9. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-147/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	32	51	54	54
NCIF ₂	46	58	62	63
ClF ₃	103	105	106	106
HOCl	72	82	73	74
ClNO	54	44	45	46
ClNO ₂	44	36	39	39
ClSN	28	32	32	32
NCl ₂ F	40	51	52	53
SiH ₂ Cl ₂	14	54	53	55
Cl ₂ O	72	74	76	76
SOCl ₂	45	50	50	51
SCl ₂	50	53	54	54
HOF	58	51	43	43
ONF	60	52	52	53
NSF	48	60	60	59
F ₂ NH	38	71	66	67
N ₂ F ₂	15	29	30	31
F ₂ O	37	40	40	40
F ₂ SO	78	88	87	87
S ₂ F ₂	50	58	59	58
HNO ₃	39	50	37	37
HN ₃	50	35	31	32
H ₂ O	89	43	64	64
H ₂ O ₂	47	63	64	55
H ₂ S	92	161	177	177
H ₂ S ₂	39	91	95	90
NO ₂	47	22	18	18
N ₂ O	47	29	29	29
SO ₂	60	71	73	73
O ₃	56	39	33	33
COCIF	27	30	33	33
ClCN	15	4	15	15
COCl ₂	18	17	18	19
FCN	25	19	12	12
COF ₂	35	41	44	44
CSF ₂	21	32	35	35
COS	26	16	14	14
CO ₂	29	16	30	30
CS ₂	16	11	10	10
HCN	55	34	22	22
HNCO	47	35	30	37
CH ₂ Cl ₂	42	37	39	39

H ₂ CO	26	60	68	66
HCOOH	48	96	84	69
CH ₃ NH ₂	62	62	85	72
C ₂ Cl ₂	60	155	155	155
C ₂ N ₂	35	24	24	19
HCCCl	40	40	27	27
HCCF	33	44	31	33
HCCH	50	27	26	42
trans-CHClCHCl	31	22	29	32
cis-CHClCHCl	30	27	32	34
CH ₂ CCl ₂	37	34	35	39
cis-CHFCHF	25	47	51	53
trans-CHFCHF	23	36	39	40
OCHCHO	22	43	44	48
CH ₃ COF	32	42	42	46
CH ₂ CH ₂	38	30	35	75
cyclo-C ₂ H ₄ O	38	38	37	41
CH ₃ CHO	39	69	62	50
HCOOCH ₃	30	50	47	47
CH ₃ COOH	57	151	145	145
CH ₃ CH ₂ Cl	44	31	31	31
CH ₃ CH ₂ F	34	38	39	39
cyclo-C ₂ H ₄ NH	32	33	34	45
CH ₂ CCHCl	43	43	42	42
HCCCH ₂ Cl	31	31	27	27
HCCCH ₂ F	31	37	32	32
CH ₂ CCH ₂	33	32	37	41
CH ₂ CHCHO	26	32	32	32
CH ₃ CH ₂ CN	36	28	28	28
cyclo-C ₃ H ₆	30	16	17	17
HCCCCH	38	24	21	21
H ₂	227	81	65	65
CH	39	88	125	125
NH	81	22	72	72
OH	94	50	110	110
HF	119	30	93	93
SiH	45	106	104	104
PH	4	28	12	12
SH	70	69	86	86
N ₂	55	30	28	28
O ₂	31	9	7	7
F ₂	39	24	23	23
LiF	52	56	60	60
¹ CH ₂	36	75	86	86
³ CH ₂	89	31	21	21
HCO	81	29	23	25

Table S10. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-407/6-311+G(d,p).

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
B ₂ H ₆	38	49	52	52
NCIF ₂	42	53	59	60
ClF ₃	100	102	103	103
HOCl	76	68	59	60
ClNO	61	52	54	54
ClNO ₂	55	43	45	45
ClSN	24	26	26	26
NCl ₂ F	37	47	48	49
SiH ₂ Cl ₂	15	61	61	62
Cl ₂ O	73	74	76	76
SOCl ₂	40	44	45	45
SCl ₂	45	48	49	49
HO ₂ F	64	39	32	32
ONF	66	56	57	57
NSF	46	51	51	51
F ₂ NH	43	63	58	59
N ₂ F ₂	11	20	22	22
F ₂ O	37	41	39	39
F ₂ SO	74	82	82	82
S ₂ F ₂	42	50	51	50
HNO ₃	132	171	36	180
HN ₃	64	36	32	32
H ₂ O	110	40	48	48
H ₂ O ₂	60	59	60	51
H ₂ S	114	122	137	137
H ₂ S ₂	47	107	110	102
NO ₂	69	43	39	39
N ₂ O	56	37	38	38
SO ₂	53	63	65	65
O ₃	73	55	49	49
COCIF	24	25	26	26
ClCN	25	10	19	19
COCl ₂	17	12	14	15
FCN	30	20	17	17
COF ₂	33	36	38	39
CSF ₂	16	26	29	29
COS	31	20	18	18
CO ₂	33	20	34	34
CS ₂	23	17	13	13
HCN	67	39	28	28
HNCO	53	31	26	36
CH ₂ Cl ₂	45	26	28	26

H ₂ CO	32	53	60	59
HCOOH	50	89	77	80
CH ₃ NH ₂	68	54	221	215
C ₂ Cl ₂	59	45	50	50
C ₂ N ₂	41	26	26	21
HCCCl	38	49	40	40
HCCF	45	50	38	37
HCCH	56	32	31	54
trans-CHClCHCl	32	14	20	21
cis-CHClCHCl	31	20	22	23
CH ₂ CCl ₂	39	26	26	30
cis-CHFCHF	27	37	43	44
trans-CHFCHF	22	31	34	35
OCHCHO	24	37	39	43
CH ₃ COF	34	34	34	35
CH ₂ CH ₂	46	20	23	34
cyclo-C ₂ H ₄ O	43	36	36	36
CH ₃ CHO	44	58	52	41
HCOOCH ₃	31	51	47	47
CH ₃ COOH	61	454	440	440
CH ₃ CH ₂ Cl	47	20	20	20
CH ₃ CH ₂ F	37	35	36	30
cyclo-C ₂ H ₄ NH	41	26	26	33
CH ₂ CCHCl	47	39	39	39
HCCCH ₂ Cl	35	28	25	23
HCCCH ₂ F	31	35	31	30
CH ₂ CCH ₂	58	47	52	56
CH ₂ CHCHO	32	26	27	27
CH ₃ CH ₂ CN	42	26	26	26
cyclo-C ₃ H ₆	38	12	13	13
HCCCCH	44	31	29	29
H ₂	230	85	61	61
CH	47	76	112	112
NH	86	19	69	69
OH	115	32	92	92
HF	137	13	77	77
SiH	29	118	116	116
PH	11	41	1	1
SH	106	59	73	73
N ₂	72	48	46	46
O ₂	54	32	29	29
F ₂	45	29	27	27
LiF	45	49	53	53
¹ CH ₂	44	62	72	72
³ CH ₂	105	23	13	13
HCO	94	22	17	18

Table S11. Molecular Mean Unsigned Errors for 10% & 20% Hybrid BLYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harm. (10%)	TOSH (10%)	Harm. (20%)	TOSH (20%)
B ₂ H ₆	31	40	45	25
NCIF ₂	47	57	15	23
ClF ₃	93	96	64	69
HOCl	64	84	71	47
ClNO	41	31	51	39
ClNO ₂	22	18	28	16
ClSN	33	36	26	21
NCl ₂ F	40	49	14	20
SiH ₂ Cl ₂	18	60	24	42
Cl ₂ O	59	64	33	36
SOCl ₂	52	57	34	39
SCl ₂	57	59	43	45
HOF	53	57	78	30
ONF	52	43	49	42
NSF	59	67	39	41
F ₂ NH	40	72	41	28
N ₂ F ₂	29	39	19	20
F ₂ O	26	30	24	17
F ₂ SO	88	96	62	70
S ₂ F ₂	63	66	45	50
HNO ₃	39	75	29	36
HN ₃	34	38	55	30
H ₂ O	62	72	104	42
H ₂ O ₂	37	89	73	70
H ₂ S	53	161	80	106
H ₂ S ₂	27	68	37	46
NO ₂	10	21	46	21
N ₂ O	28	16	42	19
SO ₂	74	84	37	46
O ₃	42	27	102	87
COCIF	32	41	22	24
ClCN	15	8	29	19
COCl ₂	23	27	19	15
FCN	24	20	39	26
COF ₂	38	52	24	27
CSF ₂	33	44	10	21
COS	15	21	22	10
CO ₂	16	21	25	12
CS ₂	6	12	9	5
HCN	56	38	85	47
HNCO	35	35	43	16
CH ₂ Cl ₂	43	37	47	24

H ₂ CO	25	49	54	30
HCOOH	44	94	58	78
CH ₃ NH ₂	56	75	72	52
C ₂ Cl ₂	50	89	38	62
C ₂ N ₂	39	22	59	44
HCCCl	33	49	43	52
HCCF	37	25	61	27
HCCH	48	73	75	74
trans-CHClCHCl	34	27	45	21
cis-CHClCHCl	29	30	37	23
CH ₂ CCl ₂	30	38	32	26
cis-CHFCHF	24	42	25	26
trans-CHFCHF	23	35	32	22
OCHCHO	18	35	33	25
CH ₃ COF	28	47	35	37
CH ₂ CH ₂	32	24	55	21
cyclo-C ₂ H ₄ O	41	55	51	36
CH ₃ CHO	32	67	53	63
HCOOCH ₃	27	55	36	40
CH ₃ COOH	51	78	62	76
CH ₃ CH ₂ Cl	41	31	55	27
CH ₃ CH ₂ F	32	44	48	34
cyclo-C ₂ H ₄ NH	23	34	43	21
CH ₂ CCHCl	42	49	56	45
HCCCH ₂ Cl	28	41	42	32
HCCCH ₂ F	29	48	39	35
CH ₂ CCH ₂	27	31	49	28
CH ₂ CHCHO	25	43	45	32
CH ₃ CH ₂ CN	36	33	52	34
cyclo-C ₃ H ₆	24	29	42	18
HCCCCH	42	39	64	46
H ₂	223	49	259	87
CH	41	85	89	35
NH	62	49	119	11
OH	57	59	126	1
HF	62	122	134	45
SiH	32	88	57	46
PH	33	61	13	73
SH	50	193	94	142
N ₂	56	29	109	83
O ₂	4	23	63	44
F ₂	7	3	51	40
LiF	23	23	9	12
¹ CH ₂	38	69	73	30
³ CH ₂	86	28	115	25
HCO	64	68	99	53

Table S12. Molecular Mean Unsigned Errors for 30% & 40% Hybrid BLYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harm. (30%)	TOSH (30%)	Harm. (40%)	TOSH (40%)
B ₂ H ₆	60	19	75	31
NCIF ₂	21	15	48	38
ClF ₃	38	44	16	22
HOCl	80	14	111	23
ClNO	67	51	82	66
ClNO ₂	48	33	71	56
ClSN	29	24	29	25
NCl ₂ F	18	13	44	35
SiH ₂ Cl ₂	32	26	40	16
Cl ₂ O	10	13	19	15
SOCl ₂	17	22	9	8
SCl ₂	29	306	16	19
HOF	125	40	172	85
ONF	59	44	82	65
NSF	33	34	31	28
F ₂ NH	70	13	107	50
N ₂ F ₂	49	33	81	65
F ₂ O	66	55	105	94
F ₂ SO	38	46	25	26
S ₂ F ₂	29	34	14	20
HNO ₃	58	36	92	45
HN ₃	76	30	98	47
H ₂ O	151	45	196	80
H ₂ O ₂	114	73	153	95
H ₂ S	106	55	131	18
H ₂ S ₂	57	31	76	26
NO ₂	82	56	116	89
N ₂ O	55	39	80	64
SO ₂	10	14	31	22
O ₃	155	139	202	186
COCIF	18	16	36	24
ClCN	49	35	68	54
COCl ₂	23	17	36	26
FCN	64	46	88	70
COF ₂	20	17	39	25
CSF ₂	11	7	31	20
COS	29	16	45	32
CO ₂	49	31	72	54
CS ₂	19	11	29	22
HCN	112	56	139	75
HNCO	59	16	79	34
CH ₂ Cl ₂	56	20	72	30

H ₂ CO	84	34	114	47
HCOOH	83	68	110	75
CH ₃ NH ₂	87	42	101	47
C ₂ Cl ₂	35	57	36	62
C ₂ N ₂	78	64	97	83
HCCCl	58	58	79	64
HCCF	86	41	110	56
HCCH	101	83	125	95
trans-CHClCHCl	56	23	70	35
cis-CHClCHCl	52	29	70	39
CH ₂ CCl ₂	44	27	58	34
cis-CHFCHF	43	25	64	38
trans-CHFCHF	49	25	69	36
OCHCHO	57	28	80	42
CH ₃ COF	49	35	69	44
CH ₂ CH ₂	78	30	100	52
cyclo-C ₂ H ₄ O	68	32	89	49
CH ₃ CHO	75	63	96	68
HCOOCH ₃	57	39	78	48
CH ₃ COOH	79	75	97	79
CH ₃ CH ₂ Cl	72	36	90	49
CH ₃ CH ₂ F	66	34	86	44
cyclo-C ₂ H ₄ NH	67	24	89	41
CH ₂ CCHCl	69	44	84	49
HCCCH ₂ Cl	60	35	80	45
HCCCH ₂ F	57	32	79	40
CH ₂ CCH ₂	69	40	89	49
CH ₂ CHCHO	66	36	85	44
CH ₃ CH ₂ CN	71	42	89	52
cyclo-C ₃ H ₆	62	20	82	41
HCCCCH	84	57	104	77
H ₂	294	123	327	158
CH	135	14	179	61
NH	173	67	225	120
OH	192	60	255	118
HF	202	29	268	100
SiH	81	9	104	28
PH	57	85	100	99
SH	133	87	169	32
N ₂	160	134	208	184
O ₂	128	108	189	169
F ₂	95	81	137	123
LiF	4	2	17	8
¹ CH ₂	107	21	140	42
³ CH ₂	142	40	169	66
HCO	134	41	166	45

Table S13. Molecular Mean Unsigned Errors for 50% & 60% Hybrid BLYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harm. (50%)	TOSH (50%)	Harm. (60%)	TOSH (60%)
B ₂ H ₆	90	44	104	58
NCIF ₂	77	66	103	93
ClF ₃	11	11	24	18
HOCl	148	52	183	87
ClNO	95	80	107	94
ClNO ₂	94	79	116	101
ClSN	38	30	51	43
NCl ₂ F	68	60	91	83
SiH ₂ Cl ₂	49	16	61	24
Cl ₂ O	43	39	67	62
SOCl ₂	15	10	29	23
SCl ₂	6	220	8	14
HOF	216	128	259	169
ONF	109	93	138	122
NSF	41	31	60	49
F ₂ NH	142	85	176	118
N ₂ F ₂	111	95	140	124
F ₂ O	143	132	180	168
F ₂ SO	14	14	28	20
S ₂ F ₂	20	18	30	27
HNO ₃	124	76	153	104
HN ₃	122	71	144	94
H ₂ O	239	115	281	156
H ₂ O ₂	191	126	227	156
H ₂ S	155	37	178	78
H ₂ S ₂	95	34	115	56
NO ₂	146	119	175	146
N ₂ O	103	87	125	109
SO ₂	63	53	92	82
O ₃	244	227	282	263
COCIF	56	44	74	63
ClCN	87	73	104	91
COCl ₂	52	43	68	58
FCN	111	93	133	116
COF ₂	62	49	84	71
CSF ₂	50	39	68	57
COS	60	47	75	62
CO ₂	94	76	115	98
CS ₂	39	31	47	40
HCN	164	101	188	125
HNCO	97	51	116	69
CH ₂ Cl ₂	91	47	110	66

H ₂ CO	142	76	169	104
HCOOH	136	91	161	106
CH ₃ NH ₂	117	58	132	73
C ₂ Cl ₂	43	72	59	83
C ₂ N ₂	115	102	133	120
HCCCl	100	80	120	98
HCCF	132	76	154	98
HCCH	149	114	172	133
trans-CHClCHCl	86	52	102	69
cis-CHClCHCl	88	57	105	73
CH ₂ CCl ₂	76	50	93	66
cis-CHFCHF	84	52	103	71
trans-CHFCHF	89	56	107	75
OCHCHO	101	63	122	84
CH ₃ COF	88	57	106	74
CH ₂ CH ₂	121	73	141	94
cyclo-C ₂ H ₄ O	109	70	129	90
CH ₃ CHO	116	77	136	92
HCOOCH ₃	98	57	118	76
CH ₃ COOH	113	89	130	98
CH ₃ CH ₂ Cl	108	67	127	85
CH ₃ CH ₂ F	106	62	125	82
cyclo-C ₂ H ₄ NH	111	64	133	86
CH ₂ CCHCl	99	60	115	76
HCCCH ₂ Cl	100	62	118	81
HCCCH ₂ F	99	60	119	79
CH ₂ CCH ₂	109	63	128	83
CH ₂ CHCHO	105	58	123	77
CH ₃ CH ₂ CN	107	65	125	84
cyclo-C ₃ H ₆	102	62	120	82
HCCCCH	123	99	141	144
H ₂	360	192	392	225
CH	220	107	260	151
NH	276	170	325	217
OH	315	175	372	232
HF	331	168	391	233
SiH	127	62	151	92
PH	141	115	180	135
SH	201	23	232	76
N ₂	255	231	300	276
O ₂	247	227	303	282
F ₂	178	163	218	202
LiF	29	18	40	27
¹ CH ₂	171	76	201	107
³ CH ₂	195	94	219	120
HCO	197	80	226	113

Table S14. Molecular Mean Unsigned Errors for 70% & 80% Hybrid BLYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harm. (70%)	TOSH (70%)	Harm. (80%)	TOSH (80%)
B ₂ H ₆	118	71	131	86
NCIF ₂	128	118	152	142
ClF ₃	41	35	58	51
HOCl	215	122	246	156
ClNO	120	107	133	120
ClNO ₂	137	122	158	143
ClSN	62	53	72	63
NCl ₂ F	113	105	134	125
SiH ₂ Cl ₂	73	38	83	52
Cl ₂ O	90	84	111	105
SOCl ₂	43	37	55	49
SCl ₂	20	111	31	123
HO ₂ F	299	209	338	247
ONF	169	152	202	184
NSF	78	66	94	82
F ₂ NH	208	150	238	180
N ₂ F ₂	166	151	192	177
F ₂ O	216	203	249	236
F ₂ SO	48	39	67	58
S ₂ F ₂	38	35	46	43
HNO ₃	181	128	206	150
HN ₃	165	117	186	138
H ₂ O	321	197	359	237
H ₂ O ₂	261	186	294	215
H ₂ S	201	115	223	149
H ₂ S ₂	134	76	151	96
NO ₂	201	172	225	195
N ₂ O	146	130	166	150
SO ₂	120	110	146	136
O ₃	315	294	344	321
COCIF	92	80	109	98
ClCN	121	109	137	125
COCl ₂	83	73	97	88
FCN	154	137	175	158
COF ₂	105	91	125	111
CSF ₂	84	74	100	90
COS	88	75	101	89
CO ₂	135	117	154	137
CS ₂	55	47	62	55
HCN	212	149	235	172
HNCO	133	87	150	105
CH ₂ Cl ₂	129	84	146	102

H ₂ CO	195	130	220	156
HCOOH	184	127	207	149
CH ₃ NH ₂	150	88	169	104
C ₂ Cl ₂	74	95	88	106
C ₂ N ₂	149	137	165	154
HCCCl	139	115	157	132
HCCF	174	119	194	140
HCCH	193	153	214	172
trans-CHClCHCl	118	85	134	101
cis-CHClCHCl	121	89	137	105
CH ₂ CCl ₂	109	82	125	97
cis-CHFCHF	121	89	139	107
trans-CHFCHF	126	94	143	111
OCHCHO	142	105	161	125
CH ₃ COF	123	93	140	111
CH ₂ CH ₂	161	114	180	133
cyclo-C ₂ H ₄ O	148	110	166	128
CH ₃ CHO	155	111	173	129
HCOOCH ₃	137	96	155	115
CH ₃ COOH	145	110	161	125
CH ₃ CH ₂ Cl	144	103	162	120
CH ₃ CH ₂ F	143	101	161	120
cyclo-C ₂ H ₄ NH	153	107	173	127
CH ₂ CCHCl	130	91	146	107
HCCCH ₂ Cl	136	99	154	116
HCCCH ₂ F	138	98	157	117
CH ₂ CCH ₂	146	101	164	118
CH ₂ CHCHO	141	96	158	114
CH ₃ CH ₂ CN	142	103	159	121
cyclo-C ₃ H ₆	138	101	156	120
HCCCCH	158	219	175	272
H ₂	423	257	454	288
CH	299	192	336	232
NH	372	262	418	305
OH	427	288	480	342
HF	450	296	507	355
SiH	175	120	199	145
PH	217	157	252	183
SH	260	128	286	178
N ₂	343	320	384	362
O ₂	355	334	405	384
F ₂	256	240	293	277
LiF	50	36	60	45
¹ CH ₂	230	138	258	168
³ CH ₂	244	145	268	170
HCO	254	143	281	174

Table S15. Molecular Mean Unsigned Errors for 90% & 100% Hybrid BLYP/6-311+G(d,p).

Molecule	Harm. (90%)	TOSH (90%)	Harm. (100%)	TOSH (100%)
B ₂ H ₆	144	101	157	115
NCIF ₂	174	164	196	185
ClF ₃	73	67	87	81
HOCl	275	189	303	220
ClNO	146	133	160	148
ClNO ₂	179	163	198	182
ClSN	81	71	88	78
NCl ₂ F	153	144	172	163
SiH ₂ Cl ₂	94	66	104	79
Cl ₂ O	131	125	150	144
SOCl ₂	67	61	79	72
SCl ₂	41	93	52	44
HO ₂ F	375	285	411	322
ONF	235	215	267	246
NSF	109	97	123	111
F ₂ NH	267	209	294	236
N ₂ F ₂	216	201	239	225
F ₂ O	281	268	312	299
F ₂ SO	85	76	102	93
S ₂ F ₂	52	50	60	57
HNO ₃	230	171	252	199
HN ₃	205	158	224	177
H ₂ O	396	276	433	314
H ₂ O ₂	326	245	357	274
H ₂ S	245	180	267	209
H ₂ S ₂	168	116	184	135
NO ₂	248	217	268	127
N ₂ O	184	168	202	186
SO ₂	171	160	194	183
O ₃	369	344	390	362
COCIF	126	114	141	130
ClCN	153	141	168	157
COCl ₂	111	101	125	115
FCN	195	179	214	198
COF ₂	144	130	161	148
CSF ₂	115	105	130	119
COS	113	101	125	113
CO ₂	172	155	190	173
CS ₂	69	62	75	68
HCN	258	194	279	216
HNCO	167	122	183	138
CH ₂ Cl ₂	163	119	180	136

H ₂ CO	244	180	268	204
HCOOH	228	169	248	189
CH ₃ NH ₂	187	123	206	142
C ₂ Cl ₂	102	118	115	128
C ₂ N ₂	181	170	197	185
HCCCl	174	148	191	164
HCCF	213	159	231	178
HCCH	234	191	254	209
trans-CHClCHCl	149	116	163	131
cis-CHClCHCl	152	121	167	136
CH ₂ CCl ₂	140	112	155	127
cis-CHFCHF	156	125	173	142
trans-CHFCHF	160	128	177	145
OCHCHO	180	144	197	162
CH ₃ COF	157	129	173	146
CH ₂ CH ₂	199	152	217	171
cyclo-C ₂ H ₄ O	186	147	205	166
CH ₃ CHO	191	147	208	165
HCOOCH ₃	173	134	191	151
CH ₃ COOH	176	139	192	155
CH ₃ CH ₂ Cl	178	137	195	153
CH ₃ CH ₂ F	178	138	195	155
cyclo-C ₂ H ₄ NH	192	147	211	166
CH ₂ CCHCl	161	122	176	137
HCCCH ₂ Cl	171	133	187	149
HCCCH ₂ F	175	134	193	151
CH ₂ CCH ₂	181	137	256	213
CH ₂ CHCHO	174	132	191	149
CH ₃ CH ₂ CN	175	138	190	155
cyclo-C ₃ H ₆	173	138	190	155
HCCCCH	191	297	206	321
H ₂	483	318	512	348
CH	371	270	406	307
NH	462	346	505	386
OH	530	395	579	447
HF	562	412	616	466
SiH	223	168	248	185
PH	284	210	315	239
SH	312	225	346	218
N ₂	424	402	463	441
O ₂	452	432	498	477
F ₂	330	313	365	348
LiF	70	53	79	62
¹ CH ₂	285	196	312	223
³ CH ₂	291	193	313	215
HCO	308	201	333	228

Table S16. Molecular Mean Unsigned Errors for B3LYP/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	18	70	60	60
CH	35	7	24	24
NH	47	67	22	22
OH	31	42	18	18
HF	36	2	48	48
N ₂	86	4	2	2
O ₂	50	5	2	2
F ₂	90	44	46	46
LiF	27	16	11	11
CO ₂	13	3	22	22
HCN	40	16	5	5
CH ₂ Cl ₂	15	15	16	7
H ₂ CO	41	14	8	7
HCCF	32	24	16	16
HCCH	29	53	52	14
H ₂ O	28	24	9	9
H ₂ S	12	106	117	117
CH ₂ CH ₂	10	14	14	16

Table S17. Molecular Mean Unsigned Errors for EDF2/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	2	70	59	59
CH	32	6	25	25
NH	44	65	20	20
OH	20	40	19	19
HF	22	2	48	48
N ₂	96	4	2	2
O ₂	66	4	2	2
F ₂	104	45	47	47
LiF	22	15	10	10
CO ₂	20	3	21	21
HCN	43	16	5	5
CH ₂ Cl ₂	14	15	16	8
H ₂ CO	42	14	8	7
HCCF	35	23	14	15
HCCH	31	54	53	14
H ₂ O	20	24	9	9
H ₂ S	21	111	122	122
CH ₂ CH ₂	9	15	14	18

Table S18. Molecular Mean Unsigned Errors for B97-1/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	37	71	58	58
CH	39	15	36	36
NH	34	79	33	33
OH	4	51	12	12
HF	9	5	45	45
N ₂	75	3	2	2
O ₂	73	6	4	4
F ₂	88	35	39	39
LiF	37	36	25	25
CO ₂	18	3	19	19
HCN	29	20	22	22
CH ₂ Cl ₂	9	11	12	13
H ₂ CO	42	15	11	9
HCCF	25	22	25	26
HCCH	19	65	66	36
H ₂ O	23	24	8	8
H ₂ S	9	143	152	152
CH ₂ CH ₂	11	25	21	16

Table S19. Molecular Mean Unsigned Errors for B97-2/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	52	71	58	58
CH	11	5	33	33
NH	8	67	22	22
OH	36	31	25	25
HF	46	2	47	47
N ₂	113	4	3	3
O ₂	112	3	1	1
F ₂	127	48	49	49
LiF	39	8	5	5
CO ₂	27	3	23	23
HCN	55	33	22	22
CH ₂ Cl ₂	17	15	15	11
H ₂ CO	37	16	13	12
HCCF	43	43	35	35
HCCH	43	24	23	26
H ₂ O	44	26	10	10
H ₂ S	50	138	150	150
CH ₂ CH ₂	18	13	14	31

Table S20. Molecular Mean Unsigned Errors for BLYP/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	30	1	0	0
CH	99	5	3	3
NH	4	42	43	43
OH	57	22	16	16
HF	69	2	2	2
N ₂	48	8	70	70
O ₂	41	1	1	1
F ₂	41	1	1	1
LiF	69	67	18	18
CO ₂	19	17	16	6
HCN	50	16	23	10
CH ₂ Cl ₂	78	14	12	10
H ₂ CO	40	19	7	6
HCCF	20	41	40	14
HCCH	88	110	109	93
H ₂ O	76	24	24	36
H ₂ S	64	9	28	76
CH ₂ CH ₂	31	20	19	7

Table S21. Molecular Mean Unsigned Errors for EDF1/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	25	67	66	66
CH	108	10	40	40
NH	125	57	15	15
OH	110	52	16	16
HF	107	13	62	62
N ₂	4	2	1	1
O ₂	30	5	2	2
F ₂	26	44	45	45
LiF	61	19	14	14
CO ₂	25	3	17	17
HCN	16	23	11	11
CH ₂ Cl ₂	30	16	17	9
H ₂ CO	64	15	16	14
HCCF	18	33	25	28
HCCH	16	50	48	16
H ₂ O	75	27	11	11
H ₂ S	11	182	195	195
CH ₂ CH ₂	30	13	13	121

Table S22. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-93/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	11	96	50	50
CH	96	4	32	32
NH	99	75	25	25
OH	65	23	37	37
HF	48	30	33	33
N ₂	25	5	4	4
O ₂	14	3	0	0
F ₂	38	47	48	48
LiF	77	15	11	11
CO ₂	20	3	17	17
HCN	20	32	20	20
CH ₂ Cl ₂	22	13	15	10
H ₂ CO	63	17	16	13
HCCF	13	40	32	36
HCCH	14	25	24	26
H ₂ O	40	27	18	18
H ₂ S	27	174	188	188
CH ₂ CH ₂	24	12	13	181

Table S23. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-120/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	17	96	50	50
CH	93	5	32	32
NH	94	71	21	21
OH	75	23	37	37
HF	64	30	33	33
N ₂	23	5	4	4
O ₂	4	3	0	0
F ₂	38	46	48	48
LiF	68	15	11	11
CO ₂	19	3	17	17
HCN	19	36	24	24
CH ₂ Cl ₂	25	15	16	12
H ₂ CO	63	16	14	12
HCCF	13	43	33	37
HCCH	15	30	28	35
H ₂ O	51	26	17	17
H ₂ S	23	164	179	179
CH ₂ CH ₂	25	15	18	53

Table S24. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-147/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	15	96	50	50
CH	91	3	34	34
NH	93	71	20	20
OH	73	23	37	37
HF	61	31	32	32
N ₂	25	5	4	4
O ₂	7	3	0	0
F ₂	42	47	48	48
LiF	72	17	12	12
CO ₂	19	3	17	17
HCN	18	34	22	22
CH ₂ Cl ₂	23	16	17	14
H ₂ CO	62	17	15	13
HCCF	14	43	33	36
HCCH	14	29	27	33
H ₂ O	50	26	16	16
H ₂ S	27	172	188	188
CH ₂ CH ₂	23	18	21	61

Table S25. Molecular Mean Unsigned Errors for HCTH-407/6-311+G(d,p) Anharmonic Frequency Shifts & Harmonic Frequencies

Molecule	Harmonic	TOSH	VPT2 2MR	VPT2 4MR
H ₂	12	97	49	49
CH	83	8	29	29
NH	88	70	19	19
OH	52	20	40	40
HF	43	31	33	33
N ₂	42	5	4	4
O ₂	30	2	1	1
F ₂	48	48	49	49
LiF	65	16	12	12
CO ₂	20	3	18	18
HCN	26	48	37	37
CH ₂ Cl ₂	19	18	18	9
H ₂ CO	60	16	11	10
HCCF	17	57	46	49
HCCH	15	34	33	56
H ₂ O	29	26	20	20
H ₂ S	45	155	170	170
CH ₂ CH ₂	20	18	20	28

The full citation for reference 25:

Shao, Y.; Molnar, L. F.; Jung, Y.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Brown, S. T.; Gilbert, A. T. B.; Slipchenko, L. V.; Levchenko, S. V.; O'Neill, D. P.; DiStasio, R. A., Jr.; Lochan, R. C.; Wang, T.; Beran, G. J. O.; Besley, N. A.; Herbert, J. M.; Lin, C. Y.; Van Voorhis, T.; Chien, S. H.; Sodt, A.; Steele, R. P.; Rassolov, V. A.; Maslen, P. E.; Korambath, P. P.; Adamson, R. D.; Austin, B.; Baker, J.; Byrd, E. F. C.; Dachsel, H.; Doerksen, R. J.; Dreuw, A.; Dunietz, B. D.; Dutoi, A. D.; Furlani, T. R.; Gwaltney, S. R.; Heyden, A.; Hirata, S.; Hsu, C.-P.; Kedziora, G.; Khalliulin, R. Z.; Klunzinger, P.; Lee, A. M.; Lee, M. S.; Liang, W.; Lotan, I.; Nair, N.; Peters, B.; Proynov, E. I.; Pieniazek, P. A.; Rhee, Y. M.; Ritchie, J.; Rosta, E.; Sherrill, C. D.; Simmonett, A. C.; Subotnik, J. E.; Woodcock, H. L., III; Zhang, W.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. K.; Chipman, D. M.; Keil, F. J.; Warshel, A.; Hehre, W. J.; Schaefer, H. F., III; Kong, J.; Krylov, A. I.; Gill, P. M. W.; Head-Gordon, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 3172-3191.