

응축상 물 분자의 OH 수축 진동수 계산을 위한 전자밀도 범함수 비교

전기영 · 양민오*

충북대학교 화학과

(접수 2022. 10. 31; 게재확정 2022. 11. 14)

Assessing Density Functional Theories to Compute the OH Stretching Frequencies of Water Molecules in Condensed Phases

Kiyoung Jeon and Mino Yang*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea.

E-mail: MinoYang@chungbuk.ac.kr

(Received October 31, 2022; Accepted November 14, 2022)

요약. 응축상에 존재하는 물 분자들의 OH 국소 수축 진동에 관한 0-1과 1-2 전이 에너지 계산을 위한 전자 밀도 범함수들을 평가하였다. 열세 개의 범함수와 아홉 개의 기저 함수 집합을 조사하여, 순이론적 coupled cluster 이론 CCSD(T)가 예측하는 진동수와 상관성이 매우 높게 예측되는 밀도 범함수와 활용된 기저 함수 집합은 Head-Gordon 연구진의 혼성 범함수인 ω B97X(D)/6-31+G* 계산법임을 확인하였다.

주제어: 액체 물, 진동수, 밀도 범함수, 이론 진동분광학

ABSTRACT. We evaluate electron density functional theories for the computation of 0-1 and 1-2 transition energies of local OH stretching motion of water molecules in condensed phases. By examining thirteen density functionals and nine sets of basis functions, it was found that the optimal combination that predicts the transition energies highly correlated with those calculated by the coupled cluster theory, CCSD(T), is the hybrid density functional theory developed by Head-Gordon group, ω B97X(D)/6-31+G*.

Keywords: Liquid water, Vibration frequency, Density functional theory, Theoretical vibrational Spectroscopy

서론

진동 분광학은 물의 동역학적 특성을 연구하는데 중요한 수단이 된다.^{1,4} 특히 물 분자의 수축 진동수는 그 분자 주변의 수소 결합 환경에 민감해서 이를 탐색함으로써 분자동역학 정보를 얻는데 널리 활용된다.⁵ 응축상에 존재하는 물 분자들에 대한 이러한 실험 연구를 뒷받침하기 위해서 분자 환경에 따라 변하는 물 분자들의 진동수를 정확하고도 빠르게 계산할 수 있는 계산화학 방법이 도움될 수 있다. 특히 응축상에서 끊임없이 요동하고 있는 물 분자들의 진동수는 요동 환경에 따라 달라질 것이며 또한 수소결합을 통한 분자간 상호작용이 큰 경우 늘어나는 비조화성을 고려할 필요성이 증대하여 최적화된 구조에 해당하는 조화 진동수 계산을 통해 얻을 수 있는 동역학적 정보는 극히 제한적이며 다양한 비평형 구조에 해당하는 비조화 진동수를 계산할 수 있어야 한다.^{6,7}

기체상 물 분자와 비교하여, 액체 물 흡수 스펙트럼 선

폭에서 알 수 있듯이, 응축상 물 분자들은 주위 분자들과 상호작용으로 인해 수축 진동 전이 에너지가 약 500 cm⁻¹ 범위의 다양성을 가지게 되어 분자내 혹은 분자간 정규모드 관점보다는 국소모드 진동으로 이해하는 것이 타당할 것으로 가정하고,⁵ OH 국소 진동수를 연구 대상으로 한다.

최근에 본 연구진에서는 순이론적 양자화학적 계산법인 coupled cluster 이론에 기초하여 외삽법을 이용한 완전 기저 함수 극한에서 수소 결합으로 형성된 물 이합체 내 OH 결합의 비조화 국소 진동수를 매우 정확히 계산할 수 있게 되었다.^{8,9} 그럼에도 불구하고 응축상에 존재하는 물 분자들과 같이 많은 분자를 포함한 계에 대해 그러한 방식을 적용하는 것은 현재 계산 자원으로는 한계가 있다.

밀도 범함수 이론은 비교적 높은 정확성과 계산의 효율성 때문에 화학 전반에 널리 활용되고 있다. 특히 융합 범함수 방법이 여러가지 분자 특성을 예측하는데 성공적으로 활용돼 왔으며, Skinner 연구진에 의한 물 분자들의 OH 수축 진동수 계산에서도 표준으로 사용된 바 있다.¹⁰

본 연구에서는 비교적 적은 물 분자들에 대한 외삽법을 활용한 순이론적 양자 화학 계산 결과를 기준으로 하여 물 분자 OH 결합의 비조화 국소 수축 진동수 계산에 대한 다양한 범함수들의 정확성과 효율성을 조사하여 비평형 구조를 가지는 크기가 큰 물 분자 클러스터내의 진동수 계산에 적합한 범함수/기저함수 조합을 결정하고자 한다.

계산방법

기준이 될 순이론적 계산 법에 대해 간단히 소개한다. Coupled cluster 이론¹¹ 중에 삼중항을 섭동적으로 포함한 CCSD(T)¹² 이론이 OH 국소 수축 진동수를 매우 정확히 계산한다는 사실을 실험에서 측정된 진동수와 비교를 통한 선행 연구에서 보인 바 있다.⁷ 또한, 이합체 이상의 크기를 가지는 분자 클러스터들의 경우에도 비교적 낮은 수준의 기저 함수 집합을 사용하여 완전 기저 함수를 사용한 계산과 거의 같은 수준의 정확성을 가진 계산 결과를 얻기 위한 외삽법도 개발한 바 있다.⁸ 이 외삽법을 이용한 계산은 물 분자 이합체까지는 계산하는 것이 가능하나, 세 개 이상의 분자에 대해 적용하기에는 여전히 계산 시간이 많이 소요되는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 이중 제타 기저 함수 집합을 사용한 계산을 기준 계산으로 삼고자 한다. 선행 연구에 의하면 이중 제타 기저함수 계산 결과는 완전 기저 함수 계산 결과에 비해 OH 수축진동수를 약 40 cm⁻¹ 낮게 예측하는 것으로 확인되었다.^{8,13} 따라서, 본 연구에서는 완전 기저 함수 계산을 인위적으로 재현하기 위해 이중 제타 기저 함수를 채택한 계산에서 얻은 진동수들에 40 cm⁻¹를 더하여 보정한 결과를 CCSD(T)/aDZ로 표시하고 이 결과를 밀도 범함수 계산 결과의 비교를 위한 기준치로 활용하였다.

물 분자의 OH 수축 진동수는 그 주위에 분포하는 다른 분자들의 배치, 즉, 수소 결합 길이와 각도와 같은 구조적 차이에 민감하게 의존하여 물 분자들 환경에 따라 다양한 값을 나타낸다. 뿐만 아니라 이차원 분광학 실험을 포함한 삼차 비선형 진동 분광학 실험의 시그널 생성에 직접적으로 관여하는 비조화성도 분자 환경에 따라 변하기 때문에,⁷ 계산화학적 방법을 응축상에 대한 진동 분광학 실험 연구에 활용하기 위해서는 그러한 환경 변화에 따른 비조화 기본 진동수 및 배진동수 변화를 정확히 재현할 수 있는 계산 방법의 확보가 필요하여 이에 대한 평가를 수행한다. OH 결합 주위의 불균일성을 구현하기 위해, TIP4P 물 분자¹⁴ 모형으로 Gromacs 패키지¹⁵를 이용하여 상온의 액체상 물에 대한 분자 동역학 모의 실험을 수행하였다. 여기서 발생한 모형 물 분자들의 궤적으로부터 수소 결합 쌍으로 간주할 수 있는 아홉 개의 물 이분자 쌍

을 추출하여, 이들이 액체 물에서 물 분자들이 가질 수 있는 수소 결합의 통계적 불균일성을 대변하는 것으로 간주하고, 이합체 내 수소 결합 주개 OH 결합의 국소 진동에 대한 비조화 기본 진동수(ω_{01})와 1-2 진동수(ω_{12})를 계산하였다. 계산에 사용된 이합체들의 공간적 구조는 참고 문헌⁹에 주어져 있다. 계산 대상 OH 결합이 속한 분자를 제외한 다른 분자들의 위치와 구조를 고정시킨 후, 분자의 무게 중심이 보존된 채로 OH 결합 길이를 변화시키면서 CCSD(T)/aDT 방법 및 다양한 전자 밀도 범함수 계산법에 의한 양자 화학적 에너지를 OH 결합 길이의 함수로서 계산한다. 계산된 일차원 포텐셜 에너지를 본 연구진에서 개발한 DVR(discrete variable representation)에 기초한 수치해석적 방법을 활용하여 비조화 진동수를 계산하였다.⁶ 이 이합체들에 대한 계산으로부터 정확성과 효율성이 우수한 범함수와 기저함수 집합 쌍들을 일차로 선정할 후, 좀 더 큰 물 분자 클러스터들에 대한 계산의 타당성을 확인한다.

본 연구에서 평가될 범함수들은 총 열세 개로, exchange와 correlation 범함수들의 결합인 BLYP,^{16,17} 그리고 다양한 혼성 범함수들, 즉 B3LYP,¹⁸ LC- ω HPBE,¹⁹ LC- ω PBE,²⁰ Truhlar group의 혼성 범함수들인 M11,²¹ M06-2X,²² MN12SX,²³ MN15,²⁴ N12SX,²³ SOGGA11X,²⁵와 PBE 범함수²⁶의 혼성형 PBE0,²⁷ 그리고 Head-Gordon group의 혼성 범함수인 ω B97X,²⁸ ω B97XD²⁹이다. 각 전자 밀도 범함수의 계산에 활용한 기저 함수 집합은 아홉 가지로, Dunning 연구진의 correlation consistent 기저 함수인 cc-pVDZ,³⁰ aug-cc-pVDZ,³¹ cc-PVTZ,³⁰ Aldrich 연구진의 SVP,³² TZVP,³³ Def2SVP, Def2TZVP,³⁴ 그리고 People 연구진의 가우시언 기저 함수 6-31+G*,^{35,36} 6-311++G**³⁷이다. 계산에 사용된 양자 화학 소프트웨어는 Gaussian 09³⁸이다.

결과 및 논의

평가 대상인 열세 개의 범함수들에 대해 아홉 가지의 기저 함수를 사용하여 액체상 조건의 물 분자들에 대한 분자 동역학 모의 실험에서 추출한 아홉 개의 물 분자 이합체 내의 수소 결합 주개인 OH 결합의 비조화 국소 수축 진동수 ω_{01} 과 ω_{12} 를 모두 계산하였다. 두 진동수 모두 이합체에 따라 약 200 cm⁻¹의 변화 폭을 가지고 다양하게 나타나, 통계적 표본으로 충분하다고 판단된다. 각 범함수가 예측한 진동수들은 사용한 기저 함수에 상당히 의존함을 알 수 있었다. 진동수 계산에 나타난 각 범함수의 특성을 먼저 논의한다.

BLYP 범함수는 사용한 기저 함수 종류와 무관하게 두 진동수 모두 기준치에 비해 200 cm⁻¹ 이상 낮은 진동수를

줘서 본 연구에서 고려한 범함수들 가운데 기준 결과와의 일치도가 가장 낮았다.

혼성 범함수 B3LYP은 다양한 분야에서 널리 활용되기도 하고, 물의 진동 분광학의 이론적 연구를 선도적으로 수행해 오고 있던 Skinner 연구진에서도 진동수 계산의 표준 방법으로 사용되어 온 범함수이다.^{5,10} 본 연구에서 순이론

적 계산과 비교해 본 결과, B3LYP 이론에 의해 계산된 OH 진동수는, CCSD(T)/aDZ 이론이 계산한 보정된 진동수에 비해 대체로 작게 얻어졌다. 사용된 기저 함수에 따라 그 차이의 폭은 상이하지만 약 100 cm⁻¹의 범위에서 더 낮은 진동수가 얻어졌다. 다른 기저 함수들을 사용한 계산보다 기준치와의 차이가 50 cm⁻¹ 이내에 머물러 기준치

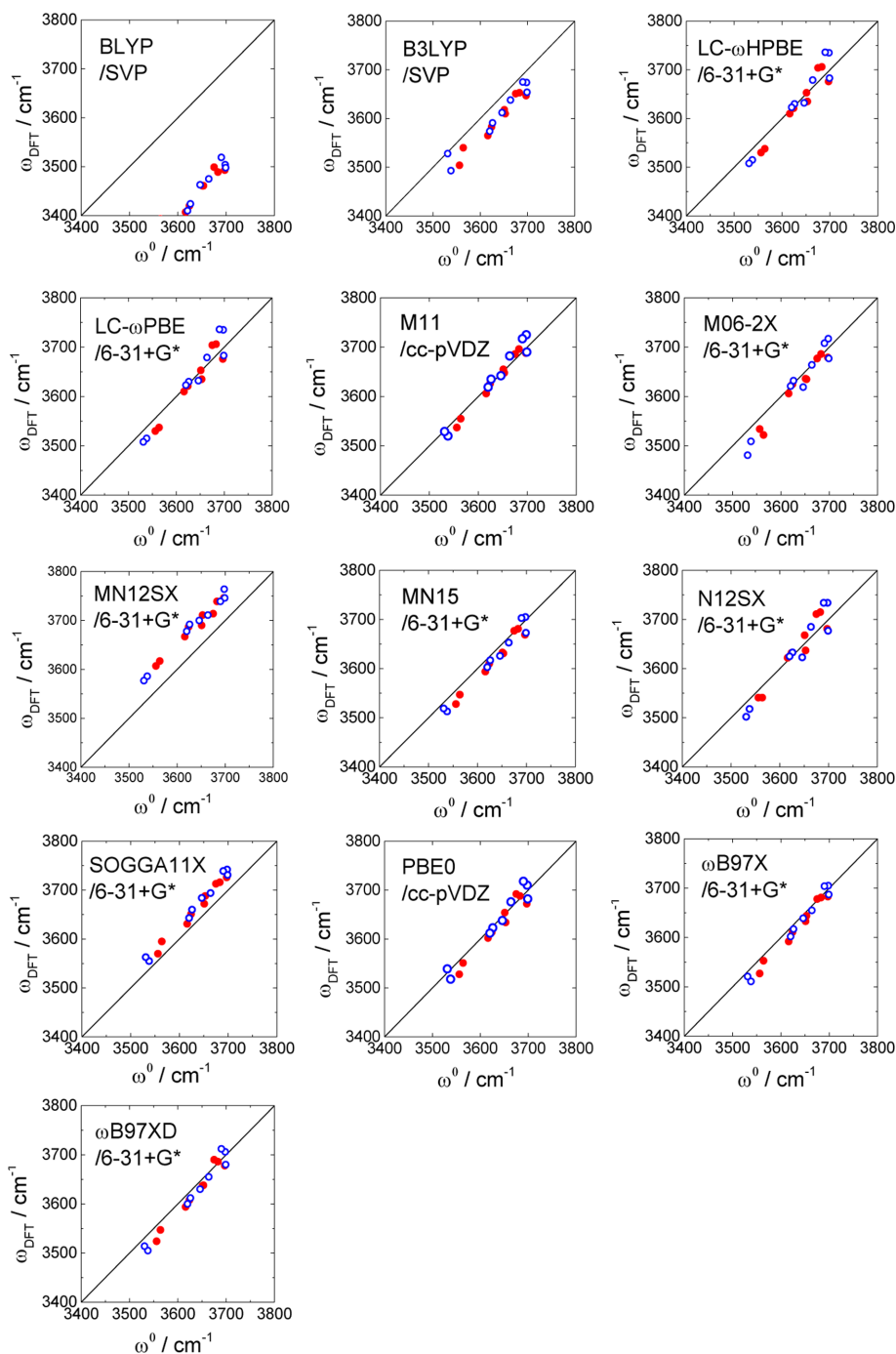


Figure 1. Correlation between the transition frequencies, ω_{01} and ω_{12} , computed by DFT(ω_{DFT}) and CCSD(T)/aDZ(ω^0) for water dimers. ω_{12} which is lower than ω_{01} due to the anharmonicity was blue-shifted by 180 cm⁻¹ to display both frequencies in the same plot.

와의 상관성이 비교적 우수한 진동수는 SVP 기저함수를 사용한 계산에서 나타나, 이를 Fig. 1에 보였다. 본 논문의 그림에는 포함하지 않았으나, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, TZVP, 6-311++G**, Def2TZVP 기저 함수를 사용한 계산은 약 3700 cm^{-1} 가량의 기본 진이 진동수를 나타내는 이합체들에서는 기준치와 유사하게 얻어졌지만, 3600 cm^{-1} 이하의 기본 진이 진동수를 보이는, 수소 결합력이 큰, 이합체들의 진동수는 기준 진동수와의 차이가 더 크게 나타나, OH 결합의 주변 환경 불균일성에 따른 진동수 변화를 예측하는데 한계가 있음을 보였다. 나머지 기저 함수들을 사용한 계산들은 이합체 구조의 불균일성에 따른 진동수 변이가 기준 결과의 변이와 비교적 우수한 상관성을 보이지만 대체로 그 기준 계산에 의한 진동수와의 차이가 50 cm^{-1} 를 초과해 상관성과 편차 측면에서 SVP 기준함수를 사용한 결과가 기준 결과들과 일치도가 가장 높았다.

LC- ω PBE와 LC- ω HPBE 은 두 이론 간에 계산된 진동수 차이가 거의 없으며, 사용한 기저함수들 중 6-31+G* 집합이 기준치와의 상관성이 가장 높게 나타났다. 나머지 기저 함수들에서는 기준치보다 다소 높은 진동수를 주었다. OH 결합 주위의 불균일성에 따른 진동수 계산 추이를 보면, 수소 결합 세기가 증가할수록 진동수 하강이 기준 이론이 예상하는 것보다 더 가파르게 나타나, 수소 결합 효과를 과도하게 반영하는 것으로 보인다.

수소 결합 세기에 따른 그러한 진동수 경향은 Truhlar 연구진이 개발한 혼성 범함수들인 M11, M06-2X 범함수에서도 비슷하게 나타났다. M11 범함수의 경우 이중 제타 함수인 cc-pVDZ 기저 함수를 사용했을 때, 그러한 오류가 크게 줄어, 수소 결합 세기에 따라 변하는 진동수들이 기준 진동수 변화 양상과 매우 비슷하게 얻어졌다. M06-2X 범함수는 6-31+G* 집합을 사용했을 때 기준치와의 상관성이 가장 좋았다. MN12SX 범함수는 수소 결합 세기에 따라 변하는 진동수들이 기준 진동수 변화 양상과 비슷한 하지만, 사용한 모든 기저함수에서 기준 진동수보다 약 100 cm^{-1} 정도 높은 진동수들이 얻어졌다. MN15 범함수가 주는 진동수들은 기준 진동수와의 편차가 대체로 작은 편이나, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, TZVP, 6-311++G**, Def2TZVP 기저 함수를 사용한 계산에서는 수소 결합력이 약한 이합체들에서는 기준치로부터 약 100 cm^{-1} 이내의 양편차를 나타냈으며, 수소 결합 세기 변화에 따른 진동수 변화가 기준 결과의 변화 양상보다 더 크게 나타나 주변 환경에 따른 진동수 계산에 적합하지 않음을 알 수 있었다. 나머지 기저 함수를 사용한 결과는 기준 진동수와의 상관 관계는 좋지만 일률적으로 양편차의 진동수를 예측했으며, MN15/6-31+G* 집합이 가장 좋은 것으로 나타났다. N12SX 범함수는 MN15범함수와 비슷한 경향을

주지만, MN15과는 다르게 6-31+G* 기저함수를 사용하더라도 기준치와의 일치도가 좋아지지 않았다. SOGGA11X 범함수는 아홉 가지 기저 함수 모두에서 기준치로부터 양편차를 보이는 진동수를 주었으며 그 중 6-31+G* 기저 함수를 사용했을 때 그 편차는 최소가 되었다.

PBE0 계산 결과 역시 위 결과들과 비슷한 양상을 보이며, PBE0/cc-pVDZ 그래프가 좋은 결과를 보인다. 마지막으로 Head-Gordon 연구진이 개발한 ω B97X와 ω B97XD 혼성 범함수들은 SVP, Def2SVP 기저 함수를 사용한 결과를 제외하면 다른 범함수들에 비해 기준치와의 일치도가 비교적 우수하였다. 특히 6-31+G* 기저 함수를 사용했을 때 일치도가 가장 좋은 것으로 나타났다.

위에 언급된 결과를 요약하면, BLYP와 B3LYP 범함수들은 사용한 기저 함수와 무관하게 기준치로부터 음편차를 보이는 진동수를 주었다. MN12SX, SOGGA11X 범함수들은 사용한 기저 함수와 무관하게 기준치들로부터 양편차를 보이는 진동수를 주었다. 나머지 범함수들은 기저 함수 집합에 따라 양편차를 보이기도 하고 음편차를 보이기도 한다. 본 연구에 활용된 아홉 개 이합체의 비평형 구조에 대한 진동수 계산에서 M11/cc-pVDZ, PBE0/cc-pVDZ, ω B97X/6-31+G*, ω B97XD/6-31+G* 계산 방법이 기준 진동수와의 상관성이 우수한 진동수들을 주는 것으로 확인되었다. 이들을 포함하여, 각 범함수별로 기준 진동수와의 상관성이 가장 우수하게 예측된 기준 함수 집합을 선택하여 아홉 개의 이합체 계산에서 얻어진 두 유형의 수축 진동수들의 기준 진동수와의 상관성을 Fig. 1에 도시하였다.

이합체보다 큰 분자 클러스터에서 보이는 수소 결합 세기가 존재할 때 계산 방법들의 수월성을 조사하기 위해 OH 결합 주위에 분포하는 물 분자 수를 확대하여 이합체 계산에서 기준치와 좋은 상관성을 보인 네 가지 계산 방법(M11/cc-pVDZ, PBE0/cc-pVDZ, ω B97X/6-31+G*, ω B97XD/6-31+G*)에 의한 진동수와 기준 계산 방법에 의한 진동수들의 상관 관계를 비교한다. 통계적 의미를 좀 더 높이기 위해 계산할 분자 클러스터 수를 스물 일곱 개로 확대하였다. 분자 동역학 궤적으로부터 통계적으로 독립적인 물 분자 스물 일곱개를 선택하고, 선택된 각 분자에 대해 계산할 결합의 수소 원자로부터 산소 원자의 거리가 가까운 순서로 일곱개의 물 분자들을 선택하여 총 여덟 개의 물 분자로 이루어진 클러스터 구조 스물 일곱 개를 얻었다.

이합체 계산에서와 마찬가지로, 밀도 범함수 계산 방법과 기준 방법으로 계산된 OH 수축 진동수들의 상관 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 계산된 진동수들은 ω_{01} 와 ω_{12} 모두 약 600 cm^{-1} 의 폭을 가지고 다양하게 나타나 이합체 계산과 비교하여 늘어난 이웃 분자들에 의한 불균일성이 크게

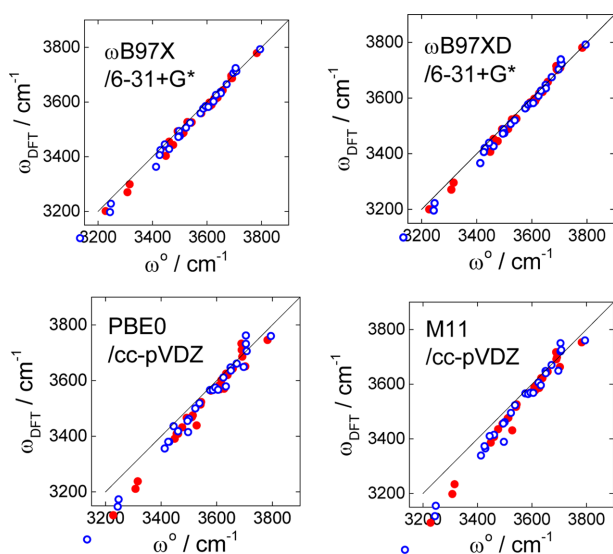


Figure 2. The same as Figure 1 but for water octamers.

늘어났음을 볼 수 있고, 실제 액체 물의 흡수 스펙트럼 폭과 유사하여, 액체 물의 불균일성을 대표한다고 볼 수 있다. Fig. 2에 주어진 결과에 의하면 ω B97X와 ω B97XD 계산 방법은 수소 결합력이 큰 분자 클러스터에서 보이는 낮은 진동수 구간에서는 다소 음편차를 보이긴 하지만 액체상 물의 흡수 스펙트럼 폭에 해당하는 $3200\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 전 구간에서 기준 계산 방법과 상관성이 일관되게 좋은 것으로 나타났다. 반면에, PBE0와 M11계산 방법은 3500 cm^{-1} 이하의 진동수를 주는 수소 결합 세기를 가진 분자 클러스터에서는 기준치보다 상당히 낮게 계산하여 수소 결합력을 과도하게 반영하는 것으로 나타났다. 위 계산을 통해 ω B97XD/6-31+G*와 ω B97X/6-31+G* 방법이 응축상 물 분자들의 비조화 국소 수축의 기본 진동수(ω_{01})와 배진동수(ω_{12}) 계산에 정확성과 효율성이 우수한 방법인 것임을 확인하였다.

결 론

TIP4P 물 분자 모형을 사용하여 얻어진 분자 동역학 시뮬레이션 궤적으로부터 선택된 물 다분자 구조에 대한 OH 비조화 국소 수축 진동수를 열세 가지 전자 밀도 범함수들로 계산하여 기준 방법인 CCSD(T)/aDZ 방법에 의해 계산된 진동수들과 비교하였다. 후자의 기준 계산은 이중 제타 기저 함수 결과에 40 cm^{-1} 의 양보정 함으로써 완전 기저 함수 극한에서 계산된 진동수와 유사하다는 선행 연구 결과를 바탕으로 하였다. 본 연구에서 조사된 대부분의 전자 밀도 범함수들은 진동수를 기준치보다 $50\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 높거나 낮게 계산하였고, BLYP는 200 cm^{-1} 이상 낮게 계산

하였으며, ω B97X(D) 범함수는 다양한 진동수 범위에서 기준 결과와 상당히 상관도가 높은 진동수를 주었다. 이 합체 계산에서 상관도가 좋은 M11/cc-pVDZ, PBE0/cc-pVDZ, ω B97X/6-31+G*, ω B97XD/6-31+G* 네 가지 계산 방법을 좀 더 크기가 증가한 분자 클러스터들에서 OH 수축 진동수 계산에 적용한 결과, M11과 PBE0 방법은 수소 결합력이 증가하는 OH 결합이 보이는 3500 cm^{-1} 이하의 낮은 진동수 영역에서 기준 결과에 비해 음편차가 증대하여 수소 결합력을 과도하게 반영하고 있음을 알 수 있었다. 반면에, ω B97X(D) 범함수는 액체상 물의 수축 흡수 진동수 영역에 해당하는 조사된 진동수 영역에서 일관되게 기준 결과와 상관성이 유지되어 응축상 물 분자들의 OH 비조화 국소 수축의 기본 진동수와 배진동수 계산을 위해 전자밀도 범함수 이론의 후보로 ω B97X/6-31+G*와 ω B97XD/6-31+G*가 비슷한 정도의 정확성을 가지는 효과적인 방법임을 확인했다. 이러한 연구는 응축상 물에 대한 선형 및 삼차 비선형 진동 분광학 실험의 이론적 해석을 위한 계산을 효과적으로 수행할 수 있게 하는 방법론을 찾았다는 데에 의미가 있다.

응축상 물에 대한 실험에서 관찰되는 수축 진동수를 계산하기 위해서는 본 연구에서 계산한 비조화 국소 수축 진동수 뿐만 아니라, 분자 내 및 분자 간 상호작용으로 인한 영향을 반영하여 스펙트럼을 계산하는 훨씬 정교한 이론적 틀이 요구된다.³⁹ 이는 진동 운동 포텐셜 계산 측면에서 전자 밀도 범함수 이론의 정확성을 조사하는 본 연구의 목적과 계획 범주에 포함되지 않으며, 그러한 분자들의 커플링 효과를 예측하는 면에서는 본 연구 결과의 결론이 적용되지 못하는 한계를 가진다.

Acknowledgements. This work was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2019R1F1A1058713).

REFERENCES

- Jansen, T. L. C.; Auer, B. M.; Yang, M.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 224503.
- De Marco, L.; Fournier, J. A.; Thämer, M.; Carpenter, W.; Tokmakoff, A. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 094501.
- Ramasesha, K.; De Marco, L.; Mandal, A.; Tokmakoff, A. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 935.
- Kraemer, D.; Cowan, M. L.; Paarmann, A.; Huse, N.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T.; Miller, R. J. D. *Proc Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 437.
- Gruenbaum, S. M.; Tainter, C. J.; Shi, L.; Ni, Y.; Skinner, J. L. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3109.

6. Jeon, K.; Yang, M. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 054107.
7. Jeon, K.; Yang, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2019**, *40*, 102.
8. Jeon, K.; Yang, M. *Comput. Theor. Chem.* **2019**, *1149*, 37.
9. Jeon, K.; Yang, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2022**, *43*, 44.
10. Auer, B. M.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224511.
11. Čížek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
12. Purvis III, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
13. Jeon, K.; Yang, M. *J. Korean Chem. Soc.* **2016**, *60*, 410.
14. Jorgensen, W. L.; Jensen, C. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1179.
15. Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435.
16. Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
17. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
18. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
19. Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044108.
20. Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
21. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2810.
22. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
23. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16187.
24. Yu, H. S.; He, X.; Li, S. L.; Truhlar, D. G. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5032.
25. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 191102.
26. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
27. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
28. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
29. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
30. T. H. D. Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
31. Kendall, R. A.; T. H. D. Jr. and Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
32. Schager, A.; Hom, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
33. Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
34. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
35. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
36. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
37. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
38. Frisch, M. J. et al., (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009).
39. Yang, M.; Skinner, J. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 982.