

G3理论(1)

(1) 在 Hartree-Fock(HF)水平下用 6-31G(*d*) 基组优化体系的平衡几何构型并计算体系的简谐振动频率，证明其为极小点。用因子 0.8929 对零点能[E(ZPE)]进行修正。

(2) 在 6-31G(*d*) 基组下，用包含内层电子的全电子二级微扰(MP2)优化体系的平衡构型。

(3) 对 MP2/6-31G(*d*) 构型进行四级微扰单点能量修正 [MP4/6-31G(*d*)//MP2/6-31G(*d*)]，得到 $E[\text{MP4/6-31G}(d)]$ 。以下各步都是在这个基础上进行能量修正。

(4) 采用弥散基组 MP4/6-31+G(*d*)//MP2/6-31G(*d*)校正能量。

$$\Delta E(+)=E[\text{MP4/6-31+G}(d)]-E[\text{MP4/6-31G}(d)]$$

(5) 采用极化函数修正电子相关能。

$$\Delta E(2df, p)=E[\text{MP4/6-31G}(2df, p)]-E[\text{MP4/6-31G}(d)]$$

(6) 采用四重激发组态相互作用校正电子相关能，补充微扰在四级截断时留下的缺陷。

$$\Delta E(\text{QCI})=E[\text{QCISD}(T)/6-31G(d)]-E[\text{MP4/6-31G}(d)]$$

G3理论(2)

(7) 采用 **G3large** 外输基组校正大基组效应和不同基组间的非相加性。

$$\Delta E(\text{G3large}) = E[\text{MP2}(\text{full})/\text{G3large}] - E[\text{MP2}/6\text{-}31\text{G}(2df, p)] \\ - E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G}(d)] + E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G}(d)]$$

(8) 修正配对电子之间的相关能:

$$E(\text{HLC}) = -0.002977n_{\alpha} - 0.003409n_{\beta} \quad (\text{分子})$$

$$E(\text{HLC}) = -0.001185n_{\alpha} - 0.005034n_{\beta} \quad (\text{原子})$$

(9) 最后体系的总能量表达式为:

$$E(\text{G3}) = E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G}(d)] + \Delta E(+)+\Delta E(2df, p)+\Delta E(\text{QCI}) \\ + \Delta E(\text{G3large})+ E(\text{HLC})+0.8929E(\text{ZPE})$$

* L.A.Curtiss,K.Raghavachari,P.C.Redfern,V.Rassolv,J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 1998,109,7764

G3(MP2)理论

- 为了适应不同体系的计算精度，1999年Pople等人在G3理论的基础上，又提出了G3(MP2)理论。其体系总能量的表达式为：

$$E[\text{G3(MP2)}] = E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] + E[\text{MP2/G3MP2large}] \\ - E[\text{MP2/6-31G(d)}] + E(\text{HLC}) + 0.8929E(\text{ZPE})$$

- G3和G3(MP2)理论计算精度高，消耗计算资源较少，是很适合较大分子反应体系的单点能校正方法。

*L.A.Curtiss,P.C.Redfern,K.Raghavachari,V.Rassolv,J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 1999,110,4703