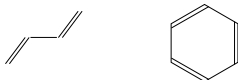


4. Poolempiirilised meetodid

Kuna *ab initio* meetodeid on raske rakendada suurtele molekulidele, on selliste süsteemide arvutamiseks välja töötatud palju meetodeid, mis teevad lihtsustusi teoorias ja arvutuskäigus. Enamasti tuleb lihtsustuste mõjude kompenseerimiseks mudelitesse sisse viia eksperimentaandmete alusel leitud parameetreid. Selliseid meetodeid nimetatakse *poolempiirilisteks* (semi-empirical).

Kõige lihtsam on poolempiirilisel käsitleda tasandilisi konjugeeritud molekule, näiteks butadien või benseen:



Mitmes spetsiifiliselt selliste süsteemide uurimiseks välja töötatud meetodis tehakse lähendus, et σ ja π MO-sid käsitletakse teineteisest sõltumatutena. Selline lähendus on küllalt jäme, kuid võimaldab teha arvutuste käigus suuri lihtsustusi.

π -elektronide lähenduses (π -electron approximation) käsitletakse üksnes π -elektrone (mida on n_π tükki). σ -elektronide ja tuumade mõju viiakse sisse efektiivsesse π -elektronide hamiltoniaani $\hat{H}_\pi$:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_\pi^{core}(i) + \sum_{i=1}^{n_\pi} \sum_{j>i}^{n_\pi} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

$$\hat{H}_\pi^{core}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i \quad (4.2)$$

kus V_i on i -ndama elektroni potentsiaalne energia väljas, mille tekitavad tuumad ja σ -elektronid. Seejärel rakendatakse variatsiooniprintsiipi integraali $\int \psi_\pi^* \hat{H}_\pi \psi_\pi d\tau$ minimeerimiseks, mis annab π -elektronide energia E_π . Tähtsaimad π -elektronide lähendused on vabade elektronide MO meetod, Hückeli MO meetod ja Pariser-Parr-Pople'i meetod.

Hückeli ja PPP meetodeid vaatleme pikemalt, ülejäänute kirjeldusi leiab internetist ja õpikutest.

Hückeli MO meetod

Teooria pärineb 1930-ndatest aastatest. Siin lähendatakse π -elektronide hamiltoniaani (vrd.(4.1)) veelgi lihtsustatud kujuga

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}^{eff}(i) \quad (4.3)$$

kus $\hat{H}^{eff}$ mingil viisil sisaldab keskmist π -elektronide omavahelist tõukumist. Teooria ei anna $\hat{H}^{eff}$ -le mingit konkreetset kuju.

Elektronid π -orbitaalidel on üksteisest sõltumatud

$$\psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \phi_i \quad (4.4)$$

(võidakse kasutada ka Slateri determinanti) ning sellest tulenevalt on molekuli energia üksikute elektronide energiatega summa:

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} e_i \quad (4.5)$$

Hückeli MOd rahuldavad võrrandid

$$\hat{H}^{eff}(i)\phi_i = e_i\phi_i \quad (4.6)$$

Kuna $\hat{H}^{eff}$ ei ole määratud, siis seda võrrandit otseselt ei lahendata.

π MO-d lähendatakse aatomorbitaalide lineaarkombinatsioonina.

Tasandilise konjugeeritud süsivesiniku korral on baasifunktsioonideks molekuli tasandiga risti olevad p -orbitaalid:

$$\phi_i = \sum_{r=1}^{n_C} c_{ri} f_r \quad (4.7)$$

kus f_r on r -ndama süsiniku aatomi sobiv p -orbitaal ja n_C on süsiniku aatomite arv.

Koefitsiendid c_{ri} peavad rahuldama (vrd. (12.11), ptk "Variatsioonimeetod" kvantkeemia kursusest):

$$\sum_{s=1}^{n_C} [(H_{rs}^{eff} - S_{rs}e_i)c_{si}] = 0, \quad r = 1, 2, \dots, n_C \quad (4.8)$$

kus e_i -d on sekulaarvõrrandi (vrd. (12.12), samast)

$$\det(H_{rs}^{eff} - S_{rs}e_i) = 0 \quad (4.9)$$

juured.

Hückeli meetodi peamised lisaeldused tulevadki sisse integraalide H_{rs}^{eff} ja S_{rs} leidmisel.

Nimelt H_{rr} loetakse konstantseks iga süsiniku aatomi jaoks. H_{rs} loetakse alati omavaks sama väärtust kahe süsiniku aatomi jaoks, mis on teineteisega seotud, ning võrdseks nulliga, kui vastavad aatomid ei ole keemiliselt seotud. Kattumisintegraal S_{rr} võrdub ühega, sest AOD on normaliseeritud. Kui $r \neq s$, loetakse S_{rs} nulliks.

Saame järgmised seosed ja määratlused:

$$H_{rr}^{eff} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{eff}(i) f_r(i) dv_i \equiv \alpha \quad (4.10)$$

Kui C_r ja C_s on seotud:

$$H_{rs}^{eff} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{eff}(i) f_s(i) dv_i \equiv \beta \quad (4.11)$$

Kui C_r ja C_s ei ole seotud:

$$H_{rs}^{eff} = 0 \quad (4.12)$$

$$S_{rs} = \int f_r^*(i) f_s(i) dv_i = \delta_{rs} \quad (4.13)$$

kus δ_{rs} on Kroneckeri delta;

$$f_r \equiv C_r 2p\pi \quad (4.14)$$

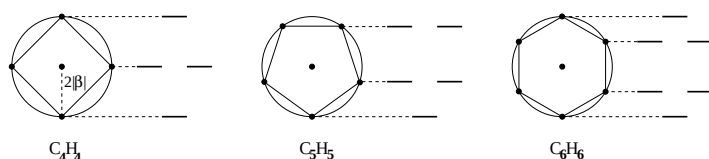
Integraali α nimetatakse *kuloniliseks integraaliks* ja β -t *sidemeintegraaliks* või *resonantsiintegraaliks*. Kuna mitteseotud süsinikud on ruumiliselt teineteisest hästi eraldatud, on eeldus (4.12) küllalt hea. Kattumisintegraal S_{rs} seevastu on naabersüsinike korral tegelikult vahemikus 0.2...0.3 ja selle nulliga võrdsustamine on küllalt jäme lähendus.

Näidatakse, et MOde normaliseerituse tagab tingimus

$$\sum_{r=1}^{n_C} |c_{ri}|^2 = 1 \quad (4.15)$$

Loengus teeme läbi butadieeni arvutuse Hückeli meetodil.

Mnemoonika. Juba 1953. aastal avastati järgmine mnemooniline võte tsükliliste konjugeeritud polüeenide jaoks. Joonistame ringi sisse, mille raadius on $2|\beta|$, n_C -külge korrapärase hulknurga nii, et hulknurga üks tipp oleks ringi "põhjas". Kujutame energiatelje olevat ringi kõrval vertikaalselt, nii et α on ringi keskel. Sel juhul hulknurga tipud on parasjagu MO energiatele vastavatel kõrgustel.



Hückelilt pärineb ka nn $4m + 2$ reegel, mis väidab, et tsüklilised polüeenid, milles on $4m + 2$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) π -elektroni, on teistest palju stabiilsemad (aromaatsed).

Kuna selliste süsteemide kõrgeim π -elektronnivoo on kahekordselt kõdunud, sellest allpool leidub aga alati parasjagu üks mitte kõdunud nivoo, täidavad $4m + 2$ elektroni sellise süsteemi edukalt. $4m$ elektroni puhul jääks kõdunud ülemisele nivoole kaks elektroni, mis tähendaks tripletset elektronkonfiguratsiooni. Paaritu elektronide arvu korral oleks samuti tegemist radikaaliga. Käsitletud reegli järgi on stabiilsed näiteks C_6H_6 , $C_5H_5^-$ ja $C_7H_7^+$.

Kui konjugeeritud kaksiksidemetega molekuli skeletis on ka muid aatomeid peale süsiniku, leitakse α ja β järgmiste valemite järgi:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (4.16)$$

$$\beta_{XY} = k_{XY} \beta_{CC} \quad (4.17)$$

kus h_X ja k_{XY} on konstandid, mis määratakse eraldi vastavalt iga aatomi- ja sidemetüübi jaoks, kusjuures optimaalsed väärtused sõltuvad ka sidemete tüü-

bist: näiteks $-N=$ jaoks on h_N väärtusega 0.5, samas kui $-N-$ puhul on see 1.5. Neid parameetreid ei tasu liiga tõsiselt võtta, eri uurimisgrupid kasutavad erinevaid väärtusi.

Pariser-Parr-Pople'i meetod

Hückeli MO meetod (HMO) ignoreerib elektronide tõukumist täielikult, ennustades muuhulgas sama elektronkonfiguratsiooniga singletsetele ja tripletsetele olekutele sama energia. Nimetatud puudus on osaliselt kõrvaldatud Pariser-Parr-Pople'i (PPP) mudelis. Selles kasutatakse π -elektronide hamiltoniaani (4.1) täielikul kujul. π -elektronide lainefunktsioon on π -elektronide spinnorbitaalide antisümmetriseeritud korrutis.

Samuti kui Hückeli teoorias, loetakse eri orbitaalide vaheline kattumisinintegraal nulliks:

$$S_{rs} \equiv \langle f_r(1) | f_s(1) \rangle = \delta_{rs} \quad (4.18)$$

Nulliks loetakse samuti eri orbitaalide korrutis:

$$\int_r^* (1) f_s(1) dv_1 = 0, \quad \text{kui } r \neq s \quad (4.19)$$

Seda lähendust, mille modifikatsioone kasutatakse teisteski poolempiirilistes meetodites, tuntakse *null-diferentsiaalkattumise* lähendusena (zero differential overlap, ZDO).

Selline lähendus võimaldab ignoreerida kõiki kolme- ja neljatsentrilisi integraale, mis oluliselt lihtsustab arvutusi.

Tüvehamiltoniaani elemente ei määratleta konkreetsemalt, vaid arvutatakse empiiriliste parameetrite kaudu.

PPP meetod (nagu Hartree-Fock'i meetod) on iteratsioonimeetod, kus mingi algjärgi alusel saadakse koefitsiendid c_{si} , nendest tiheduse maatriks P_{rs} , edasi Focki maatriks F_{π} , mis võimaldab lahendada Roothaan'i võrrandid, saades parandatud c_{si} . Protseduuri korratakse kuni koefitsiendid ja energia enam ei muutu. Tulemuste edasiseks parandamiseks võib lisaks teha CI arvutuse π -elektronide alusel.

PPP meetod võimaldab arvutada paljude, kuid mitte kõigi aromaatsete süsivesinike elektronspektreid rahuldava täpsusega.

Mittetasandiliste molekulide poolempiirilised käsitleused

Poolempiirilised meetodid võib jagada kahte kategooriasse. Ühed kasutavad hamiltoniaani, mis on üheelektroonsete liikmete summa, teiste hamiltoniaan sisaldab ka kaheelektroonsete liikmeid. Hückeli meetod on üheelektroonse, PPP meetod aga kaheelektroonse teooria näide.

Mittetasandiliste molekulide korral ei saa σ -elektrone käsitleda eraldi π -elektronidest, mistõttu nendesse mudelitesse kaasatakse kõik valentselektronid. Sisekihtide elektrone otseselt ei käsitleta, nende summaarse laengu võrra vähendatakse efektiivset tuumalaengut.

Laiendatud Hückeli meetod (extended Hückel theory, EHT). Meetodi populaarsuse taga on R. Hoffmann, kes kasutab seda tänapäevani publitseerimiskõlbulike tulemuste saamiseks. Vastav tarkvara, Yaehmop, on vabalt saadaval, kuigi lihtsa EHT programmi kirjutamine kuulub paljudes ülikoolides kvantkeemia kursuse harjutusülesannete hulka.

Kuni sekulaarvõrrandini (4.9) on käsitlus kokkulangev lihtsa Hückeli teooriaga, selle vahega, et $p\pi$ -orbitaalide asemel on nüüd kasutusel täiskomplekt valentskihi s - ja p -orbitaale. AO-dena kasutatakse tavaliselt Slateri orbitaale fikseeritud eksponendiga.

EHT ei ignoreeri diferentsiaalset kattumist. Kattumisintegraalid arvutatakse Slateri orbitaalide alusel, lähtudes molekuli geomeetriast. Sekulaarvõrrandis on nüüd olemas ka mitte-diagonaal e_i -d, mistõttu selle lahendamiseks (nagu ka kattumisintegraalide arvutamiseks) kasutatakse arvutit.

Kuna $\hat{H}^{eff}(i)$ ei ole määratud, siis vastava maatriksi elemendid leitakse eksperimendiandmetest. H_{rr}^{eff} leitakse spektriandmetest nn. valentsoleku ionisatsioonipotentsiaalide (VSIP) mudelist lähtudes. Vastavad parameetrid sõltuvad aatomi poolt moodustatavate keemiliste sidemete iseloomust, olles näiteks sp^3 -olekus süsinikul $2s$ -orbitaali jaoks -20.8 eV ning $2p$ -orbitaalil -11.3 eV. Vesiniku vastav parameeter $1s$ -orbitaalile on -13.6 eV.

Mittediagonaalsete H_{rs}^{eff} leidmiseks on pakutud mitmeid võrrandeid, millest levinuimad on järgmised kaks:

$$H_{rs}^{eff} = \frac{1}{2}K(H_{rr}^{eff} + H_{ss}^{eff})S_{rs} \quad (4.20)$$

ja

$$H_{rs}^{eff} = -K(H_{rr}^{eff} H_{ss}^{eff})^{1/2}S_{rs} \quad (4.21)$$

Suurus K on numbriline konstant, tüüpiliselt vahemikus $1 \dots 3$. Erinevalt lihtsast Hückeli teooriast on siin H_{rs}^{eff} üldjuhul nullist erinev.

Kui integraalid H_{rs}^{eff} ja S_{rs} on leitud, on sekulaarvõrrandi lahendamine võimalik ilma iteratsioonita, sest H_{rs}^{eff} integraalid ei sõltu MO koefitsientidest.

Molekuli geomeetria leidmiseks minimeeritakse orbitaalide energia summat (analoogselt (4.5)-ga, üle kõigi orbitaalide). Tuumade tõukumise energiat ei liideta koguenergiaga, sest jättes elektroonses osas ära elektronide tõukumise, tuleb selle tasakaalustamiseks välja jätta ka tuumade tõukumine.

Vähepolaarsete sidemetega molekulide jaoks annab EHT kvalitatiivselt õigeid geomeetriaid. Sidemepikkuste arvutamisel jääb aga EHT alla lihtsale kovalentsete raadiuste liitmise mudelile.

Tänapäeval kasutatakse EHT meetodit peamiselt lähtelähendite saamiseks kõrgema taseme (sh ab initio ja DFT) arvutustele, aga ka orbitaalide kvalitatiivseks uurimiseks (R. Hoffmann).

CNDO, INDO ja NDDO meetodid on PPP üldistused mittetasandiliste molekulide jaoks. Lühendid tulenevad sõnadest *complete neglect of differential overlap* (CNDO), *intermediate neglect of differential overlap* (INDO) ja *neglect of diatomic differential overlap* (NDDO). Kõik kolm on loodud 1965 aasta paiku.

Kõik nimetatud meetodid käsitlevad üksnes valentselektrone ning põhinevad hamiltoniaanil (vrd. (4.1))

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{n_{val}} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) + \sum_{i=1}^{n_{val}} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.22)$$

kus n_{val} on valentselektronide arv ja V_i on i -ndama valentselektroni potentsiaalne energia tuumade ja sisekihtide elektronide elektriväljas. Sulgudes olevad liikmed kokku moodustavad tüvehamiltoniaani $\hat{H}_{val}^{core}(i)$.

Põhivõrrandid on analoogsed PPP meetodile, asendades vastavates kohtades π -elektronid (tähistes ning nende arvu) valentselektronidega (nende arvuga).

CNDO lähenduses loetakse nulliks *kõik* integraalid, mis sisaldavad kahe orbitaali korrutist, muuhulgas sellised, kus vastavad orbitaalid on *sama* aatomi kaks erinevat AO'd (ZDO lähendus). INDO meetodis arvutatakse välja ka osa viimati mainitud (sama aatomi juures asuvate orbitaalide korrutist sisaldavad) integraalidest, nimelt võetakse orbitaalide kattumine arvesse ühetsentriliste elektronide tõukumise integraalide arvutamisel. NDDO meetodis ignoreeritakse üksnes eri aatomitel asuvate AOde kattumist, kõik muud elektronide tõukumise integraalid võetakse arvesse.

Tüvehamiltoniaani arvutamiseks vajalikke integraale tegelikult ei arvutata otsestelt, vaid vastavad väärtused parametrizeeriti spektriandmetest lähtudes. On tuntud mitmeid parametrisatsioone, näiteks CNDO/1 ja CNDO/2.

CNDO ja INDO annavad lähedasi (suhteliselt häid) sidemepikkusi ja -nurki, ebahätlase kvaliteediga dipoolmomente ning viletsaid dissotsiatsiooniennergiaid. On olemas spektriarvutuste jaoks parametrizeeritud variandid CNDO/S ja INDO/S, mis eeldavad CI läbiviimist ning on kohati kasutusel tänapäevani. Viimastel aastatel tehakse siiski üha enam spektriarvutusi TDDFT meetodil.

INDO peamine eelis CNDO ees ilmneb avatud kihtidega süsteemide (spinnitihtuse) kirjeldamisel.

NDDO meetodi esialgsed parametrisatsioonid andsid oodatust kehvemaid tulemusi ja meetod vajus unustusse kuni 1977 aastani, kui Dewar ja Thiel ehitasid selle baasil MNDO meetodi, mille edasiarendused said väga suure populaarsuse.

MINDO, MNDO, AM1, MNDO-PM3 ja SINDO1 meetodid.

Senikirjeldatud meetodite eesmärgiks oli esmajoones minimaalse baasikomplektiga tehtud ab initio arvutuste (tol ajal eeskätt Hartree-Fock) tulemuste reprodutseerimine väiksema arvutusmahuga. Dewar ja kaastöötajad, kes on praeguses alapunktis käsitletavate meetodite autorid, seadsid aga teise ülesande: reprodutseerida võimalikult täpselt ja seejuures mõõduka arvutuskuluga molekulide keemiliste sidemete energiad. Eesmärgiks seati "keemilise täpsuse", 1 kcal/mol (4.2 kJ/mol), saavutamine.

Esimesed meetodid sellest seeriast kandsid nimesid PNDO (partial neglect ..., 1967) ja MINDO/1 (Modified INDO, 1969). Meetodid parametrizeeriti selliselt, et arvutustulemused oleksid võimalikult lähedased eksperimendiandmetele. Nimetatud meetodid andsid rahuldavaid tekkeentalpia väärtusi, kuid viletsaid geomeetriaid. MINDO/2 (1970) andis paremaid geomeetriaid, MINDO/2' (1972) parandas geomeetriaid veelgi ning andis esmakordselt ka rahuldavaid dipoolmomente.

MINDO/3 (1975) oli esimene meetod selles seerias, mis saavutas üldise tunnuse ja tunnustuse. Meetod oli parametrizeeritud selliselt, et selles oli arvesse võetud ka keemiliste elementide atomisatsioonenergia, mistõttu arvutustulemusena saadakse kohe ühendi tekkeentalpia 25 °C juures. Sama kehtib ka allkirjeldatud AM1 ja PM3 meetodite kohta. Parametrisatsiooni kaudu sisaldab meetod ka rotatsioonilisi ja vibratsioonilisi panuseid energiasse. MINDO/3 parameetrid on olemas C, H, O, N, B, F, Cl, Si, P ja S jaoks. Keskmine viga leiti olevat 11 kcal/mol tekkeentalpiates, 0.02 Å sidemepikkustes, 5° sidemenurkades ja 0.4 D dipoolmomentides. Mitmete ühendiklasside jaoks on aga vead oluliselt suuremad.

MNDO meetod (1977) põhineb NDDO lähendusel, sisaldades seega rohkem kaheelektronseid integraale kui senised. Parametrizeeritud elementide hulk on umbes 20, samas parameetrite arv on väiksem kui MINDO/3 puhul, sest kõik MNDO parameetrid käivad konkreetse elemendi kohta, samas kui eelnenud meetodites sisaldasid ka aatomipaaride (sidemete) parameetrid. Keskmised vead vähenesid mõnevõrra, samas kui arvutusaeg ei suurenenud.

AM1 (Austin Model 1, 1985) on MNDO edasiarendus, kus lisati täiendavad funktsioonid, parandamaks tuumade (tüvede) tõukumise kirjeldamist ning vesiniksidemete paremaks arvessevõtmiseks. Parametriseeritud aatomite loetelu on lühem kui MNDO oma.

Kõik senised meetodid olid parametriseeritud järk-järgult: algul leiti parameetrid väheste aatomite jaoks (C, H, O, N), ülejäänud aatomid parametriseeriti eeldusel, et varem leitud parameetreid enam ei muudeta. Tulemuseks oli tulemuste täpsuse ebaühtlus, olles süsivesinike ja muude lihtsate orgaaniliste molekulide jaoks parem kui anorgaaniliste või mitmeid heteroaatomeid sisaldavate ühendite jaoks.

PM3 (ka MNDO-PM3, parametric model 3, Stewart 1989) on AM1 uus parametriseering, kus vabalt varieeritavate parameetrite ringi laiendati (osa seniste meetodite parameetreid pärinesid spektriandmetest ja loeti fikseerituteks) ning üheaegselt parametriseeriti ca 10 elementi. Hiljem on elementide loetelu laiendatud rohkem kui 25-ni. Stewart leidis, et 713 ühendist koosneva kogumi jaoks on keskmised vead tekkeentalpiates, kcal/mol: MNDO, 22.5; AM1, 13.8; PM3, 8.2 .

MINDO/3, MNDO, AM1 ja PM3 meetodid on saadaval programmpakettides MOPAC ja AMPAC, millest on olemas nii tasuta kui kommertsversioone.

Ka Gaussian-seeria programmid suudavad teha AM1 ja sellesarnaste meetodite arvutusi. Seejuures väljastatav energia on molekuli tekkeentalpia, mis tuleb aatomühikutest ise konverteerida kilodžaulidesse mooli kohta. Kuna tekkeentalpia võib olla positiivne, võib nende meetodite puhul ka molekuli energia tulla positiivne.

Algetes formuleeringutes ei sisalda MNDO, AM1 ja PM3 meetodid *d*-orbitaale, mis on põhjustanud takistusi nende kasutamisel *d*-elementide jaoks. Osad elemendid on siiski parametriseeritud, sobitades kogu *d*-alamkihi mõjud *s*- ja *p*-orbitaalide parameetritesse. On olemas ka spetsiaalseid, *d*-elektrone otseselt sisaldavaid parametrisatsioone, millest mõned on saadaval ainult kommertsprogramides.

Seda suunda on jätkuvalt ka edasi arendatud, muuhulgas on laiendatud ühendite ringi, mille alusel parametriseerimine toimub. Üks viimaseid arenguid sellel suunal on **PM6** (2007), mis on parametriseeritud üle 9000 aine eksperimentaalsete ja *ab initio* meetoditel arvatud omaduste põhjal.

Kommertsvariandina on saadaval ka mitmeid teisi edasiarendusi samadest meetoditest. Neist mõnede funktsioonide kujud ja parameetrite arväärtused ei ole publitseeritud. Reklaamid väidavad, et on võimalik arvutada kuni 15000 aatomit sisaldavaid makromolekule.

SINDO1 on eeltooditest sõltumatult arendatud meetod (Jug, Nanda, 1980), mis samuti põhineb INDO lähendusel, kuid kasutab baasina ortogonaliseeritud aatomorbitaale ning sisekihtide elektronide kirjeldamiseks efektiivseid tüvepotentsiaale. Parameetrid eksisteerivad kahe esimese perioodi aatomite jaoks, mille puhul täpsus on võrreldav MNDO omaga.

PCIO (perturbative configuration interaction using localized orbitals) pärineb 1969. aastast Prantsusmaalt (Malrieu, et al). Selles meetodis ei leita SCF MO'sid. Selle asemel lähtutakse algusest peale lokaliseeritud sideme-, vabade elektronpaaride ning lödvendavatest orbitaalidest, milledest konstrueeritakse CSF'id CI arvutuse jaoks. Energia arvutatakse häiritusteooria alusel. Integraalid leitakse CNDO või INDO lähenduses. Energjad on umbes sama täpsed kui CNDO omad, kuid meetod on palju kiirem ning oli seetõttu kasutusel biomolekulide konformatsioonide arvutamisel.

Poolempiiriliste meetodite hiilgeaeg oli 1980.-ndad ja 1990.-ndad aastad, kui need olid arvutusaja poolest mitu suurusjärku ees võrreldavat täpsust pakkuvatest *ab initio* meetoditest. Tekkeentalpiate arvutustäpsus oli lihtsamate korrelatsioonimeetoditega (CISD, MP2) võrreldes väga hea.

Seoses arvutite võimsuse kasvuga ning DFT väljaarendamisega 20. sajandi lõpus on poolempiirilised meetodid praeguseks ajaks traditsioonilise arvutuskeemia aladelt (kuni paarsada aatomit sisaldavad süsteemid) peaaegu välja tõrjutud. On dokumenteeritud nende parametrisatsioonist tingitud vigu ja ootamatut käitumist (näiteks geomeetriamoonutusi).

Mõningast rakendust leiavad poolempiirilised meetodid geomeetria ja lainefunktsiooni algühendite leidmisel, samuti õppetöös.

Suurte molekulide (1000 aatomit ja enam) arvutamisel on poolempiirilised lähendused endiselt kasutusel, kuid kipuvad seal alla jääma molekulaarmaanikale, mis võimaldab saada vähemalt sama täpsed kui mitte täpsemaid geomeetriaid väiksema vaevaga, ning kombineeritud QM/MM meetoditele, kui on tarvis modelleerida reaktsioonitsentrit.

Aeg-ajalt tehakse siiski katseid poolempiirilist lähenemist kvantkeemiasse tagasi tuua. Mõned firmad tegelevad PM-seeria meetodite edasiarendamisega, peamiselt biokeemilisteks rakendusteks. Samuti on esitatud uusi võimalusi integraalide arvu vähendamiseks parameetrite sissetoomise arvelt.

Suuremal või vähemal määral poolempiirilised on ka paljud tihedusfunktsionaalid, sealhulgas ülipopulaarne B3LYP. On üritatud välja töötada tõeliselt poolempiirilisi funktsionaale, milledes sisaldub kümneid parameetreid, mille väärtused leitakse eksperimendiandmetele tuginedes. Võrdluseks, B3LYP funktsionaalis on kolm parameetrit.

Poolempiiriliste meetodite üldiseks puuduseks peetakse nende käitumise ettearvatust süsteemide korral, mille sarnaseid ei ole parametrizeerimisel kasutatud. Seetõttu — mida ebatavalisem süsteem või modelleeritav nähtus, seda ettevaatlikum tuleb olla eksperimendiandmetest tulenevaid parameetreid kasutavate meetodite rakendamisel. Samuti tasub uurida, milliseid suurusi (energiad, geomeetriad, dipoolmomendid, spektrid, jne) üldse parametrizeerijad arvesse võtsid. Arvesse võtmata suuruste arvutustäpsus võib olla ootamatult halb.

Seevastu parametrizeerimisel kasutatutele sarnaste süsteemide ja omaduste korral võivad poolempiirilised meetodid anda hea tulemuse lühikese arvutusajaga.