

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which we consider two atoms bonded  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms), from
```

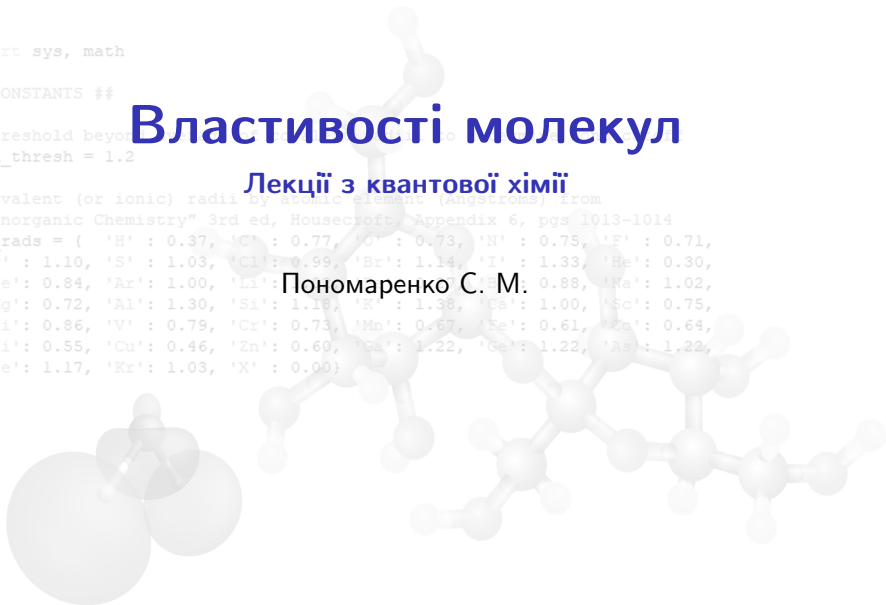
```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,  
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.27, 'Be' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,  
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

Властивості молекул

Лекції з квантової хімії

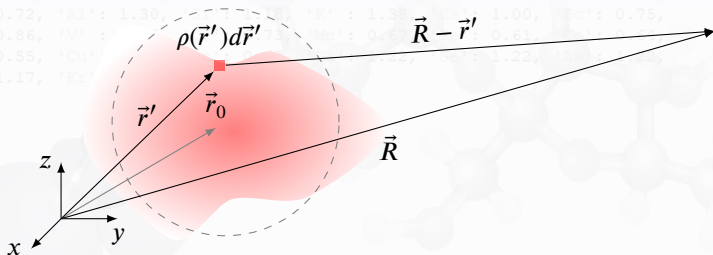
Пономаренко С. М.



Розкладання за мультиполями

- Молекули породжують електричне поле.
- Електричний потенціал $\phi^p(\vec{R})$ створюється розподілом заряду $\rho(\vec{r})$ молекули:

$$\phi^p(\vec{R}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{R} - \vec{r}'|}$$



Розкладання за мультиполями

- Молекули породжують електричне поле.
- Електричний потенціал $\phi^p(\vec{R})$ створюється розподілом заряду $\rho(\vec{r})$ молекули:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to ignore bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.38, 'Ar' : 1.02, 'Kr' : 0.92, 'Xe' : 0.97, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
              'Ni' : 0.46, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.46, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Br' : 1.17, 'X' : 0.00 }
```

$$\phi^p(\vec{R}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{R} - \vec{r}'|}$$

Розкладемо в ряд потенціал в околі точки $\vec{r}' = \vec{r}_0$:

$$\begin{aligned} \phi^p(\vec{R}) &= \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_0|} \int \rho(\vec{r}') d\vec{r}' + \\ &+ \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \int \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) d\vec{r}' + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \int \rho(\vec{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) d\vec{r}' + \dots \end{aligned}$$

Розкладання за мультиполями

- Інтеграли $\int x^n f(x) dx$ – момент n -го порядку функції $f(x)$.
- Електричні моменти функції розподілу заряду $\rho(\vec{r})$:

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

Електричний заряд

$$q = \int \rho(\vec{r}') d\vec{r}'$$

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

Дипольний момент

$$\mu_\alpha(\vec{r}_0) = \int \rho(\vec{r}') (r'_\alpha - r_{0,\alpha}) d\vec{r}'$$

```
# covalent (cr) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```

Момент 2-го порядку

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = \int \rho(\vec{r}') (r'_\alpha - r_{0,\alpha})(r'_\beta - r_{0,\beta}) d\vec{r}'$$

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'Ba' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Kr' : 1.00, 'Xe' : 1.00, 'Rn' : 1.00,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.33, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.77, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.17, 'Br' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

$$\begin{aligned} \phi^p(\vec{R}) = & \frac{q}{|\vec{R} - \vec{r}_0|} + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} \mu_\alpha(\vec{r}_0) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial r'_\alpha \partial r'_\beta} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots \end{aligned}$$

- Знаючи мультипольні моменти функції $\rho(\vec{r}')$ можна розрахувати потенціал $\phi^p(\vec{R})$ в довільній точці \vec{R} .

Розкладання за мультиполями

- Величина повного заряду не залежить від вибору \vec{r}_0 для будь-якої молекули.
- Дипольний момент для нейтральної молекули не залежить від вибору \vec{r}_0 . (Для іонів — залежатиме.)
- Момент 2-го порядку залежить від вибору \vec{r}_0 для нейтральних та заряджених молекул.
- На практиці, зазвичай, працюють з п'ятьма незалежними компонентами моменту 2-го порядку, який називається квадрупольним моментом. Перевизначити компоненти у цьому випадку можна наступним чином:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \left(3(r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) - \delta_{\alpha\beta}(\vec{r}' - \vec{r}_0)^2 \right) d\vec{r}'$$

Квадрупольний момент молекули у якої дипольний момент дорівнює нулю не залежить від вибору \vec{r}_0 .

Потенціальна енергія в електричному полі

- Потенціальна енергія зарядів $\rho(\vec{r})$ в електричному полі:

$$E(\vec{\mathcal{E}}) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# thresho... and cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (g... by... from
# "Inorganic Chemistry 31122, Springer 6 pgs 1013-1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71,
'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'B' : 0.30,
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.12, 'Na' : 0.88, 'K' : 0.75,
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.53, 'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

- Розкладемо потенціал в ряд в околі точки \vec{r}_0 :
- Похідні потенціалу $\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')$ в точці \vec{r}_0 :

$$\mathcal{E}_\alpha(\vec{r}_0) = - \left. \frac{\partial \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_\alpha} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}_0}$$

Поле

$$(\vec{\nabla} \mathcal{E}_\alpha)_\beta(\vec{r}_0) = \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = - \left. \frac{\partial^2 \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}')}{\partial r'_\alpha \partial r'_\beta} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}_0}$$

Гradient поля

Потенціальна енергія в електричному полі

```
import math
# threshold beyond which the electric field is detected by bond cuts
bond_thresh = 1.2

# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Greenwood & Earnshaw, pgs 101-1014
cov_radii = {
    'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'N' : 0.75, 'O' : 0.73, 'F' : 0.71, 'Si' : 1.11, 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'P' : 1.36, 'S' : 1.00, 'Cl' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.78, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.64, 'Fe' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

Інтеграли — мультипольні моменти.

$$\begin{aligned}
 E(\vec{\mathcal{E}}) &= \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}') d\vec{r}' = \\
 &= q\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) - \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots
 \end{aligned}$$

Потенціальна енергія в електричному полі

Мультіпольні моменти розподілу заряду $\rho(\vec{r}')$ можна використати для:

- знаходження потенціалу ϕ^p , що створюється цим розподілом $\rho(\vec{r}')$;
- для розрахунку енергії взаємодії зарядів $\rho(\vec{r}')$ із зовнішнім полем ϕ^e .

Інтеграли — мультипольні моменти.

$$\begin{aligned}
 E(\vec{\mathcal{E}}) &= \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}') \phi^e(\vec{r}') d\vec{r}' = \\
 &= q\phi^e(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0) \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) - \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots
 \end{aligned}$$

Потенціальна енергія в електричному полі

Вираз для енергії взаємодії

Енергія взаємодії зарядів з полем

$$E(\vec{\mathcal{E}}) = q\phi^{\mathcal{E}}(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0)\mu_{\alpha}(\vec{r}_0) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots$$

дає альтернативні означення для мультипольних моментів:

дипольний момент

$$\mu_{\alpha}(\vec{r}_0) = -\frac{dE(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}_{\alpha}(\vec{r}_0)},$$

момент 2-го порядку

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = -2\frac{dE(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)}$$

разом з означеннями постійних (за відсутності поля) моментів

$$\mu_{\alpha}^{\text{perm}}(\vec{r}_0) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}')(r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) d\vec{r}', \quad Q_{\alpha\beta}^{\text{perm}}(\vec{r}_0) = \int_{\vec{r}'} \rho(\vec{r}')(r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) d\vec{r}'$$

Індекс «perm» означає «постійні» моменти (на відміну від «індукованих»).

Індуковані дипольні моменти

- Електрони легкі і рухливі тому заряд молекули буде перерозподілятися в присутності зовнішнього електричного поля таким чином, що загальна енергія стає мінімальною — розподіл заряду буде поляризованим.

- В результаті електричні моменти розподілу заряду зміняться і їх значення залежатимуть від напруженості поля:

$$\mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}}) = \mu_{\alpha}^{\text{perm}} + \mu_{\alpha}^{\text{ind}}(\vec{\mathcal{E}})$$

Розкладання дипольного моменту в ряд

$$\mu_{\alpha}(\vec{\mathcal{E}}) = \mu_{\alpha}^{\text{perm}} + \sum_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} + \dots,$$

Дипольні поляризованість та гіперполяризованість

поляризованість

$$\alpha_{\alpha\beta} = \left. \frac{d\mu_{\alpha}}{d\mathcal{E}_{\beta}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

гіперполяризованість

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \left. \frac{d\mu_{\alpha}}{d\mathcal{E}_{\beta} d\mathcal{E}_{\gamma}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

Індуковані дипольні моменти

- Інфінітезимальна зміна енергії при інфінітезимальній зміні поля $d\mathcal{E}_\alpha$ (дипольна складова)

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 0.5
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
```

```
'P' : 1.10, 'S' : 1.05, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
```

```
'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

```
'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
```

```
'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
```

```
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.53, 'Zn' : 0.51, 'Ga' : 0.52, 'As' : 1.22,
```

```
'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.00, 'Xe' : 1.00, 'Rn' : 1.00 }
```

$$E(\vec{\mathcal{E}}) - E_0 = - \int_0^{\vec{\mathcal{E}}} \mu(\vec{\mathcal{E}}) d\vec{\mathcal{E}} =$$

$$= - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^{\text{perm}} \mathcal{E}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} - \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} + \dots$$

- Властивості за відсутності поля ($\vec{\mathcal{E}} = 0$) можна отримати диференціюючи енергію:

$$\mu_{\alpha}^{\text{perm}} = - \left. \frac{dE}{d\mathcal{E}_{\alpha}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \alpha_{\alpha\beta} = - \left. \frac{d^2 E}{d\mathcal{E}_{\alpha} d\mathcal{E}_{\beta}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0} \quad \beta_{\alpha\beta\gamma} = - \left. \frac{d^3 E}{d\mathcal{E}_{\alpha} d\mathcal{E}_{\beta} d\mathcal{E}_{\gamma}} \right|_{\vec{\mathcal{E}}=0}$$

Теорія відгуку

Відгук — реакція на збурення

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS
```

```
# threshold beyond average covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, Appendix 6, pp. 1013-1014
```

```
cov_radii = {'H': 0.37, 'He': 0.31, 'Li': 1.47, 'Be': 0.36, 'B': 0.87, 'C': 0.76, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.90, 'Mg': 1.73, 'Al': 1.19, 'Si': 1.11, 'P': 1.06, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Ar': 0.98, 'K': 2.27, 'Ca': 1.97, 'Sc': 1.86, 'Ti': 1.78, 'V': 1.71, 'Cr': 1.66, 'Mn': 1.61, 'Fe': 1.56, 'Co': 1.52, 'Ni': 1.49, 'Cu': 1.45, 'Zn': 1.43, 'Ga': 1.36, 'Ge': 1.22, 'As': 1.21, 'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

властивість = відгук молекули на збурення ($\vec{\mathcal{F}}$)

зміна енергії

зміна геометрії молекули,
вплив електричного
або магнітного поля, тощо

$$E(\vec{\mathcal{F}}) = E(0) + \left(\frac{dE}{d\vec{\mathcal{F}}} \right)_{\vec{\mathcal{F}}=0} \vec{\mathcal{F}} + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2E}{d\vec{\mathcal{F}}^2} \right)_{\vec{\mathcal{F}}=0} \vec{\mathcal{F}}^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3E}{d\vec{\mathcal{F}}^3} \right)_{\vec{\mathcal{F}}=0} \vec{\mathcal{F}}^3 + \dots$$

властивості

Магнітні властивості

- Взаємодію з магнітним полем можна записати через магнітні дипольні, квадрупольні, ... моменти (магнітного монополя немає).
- Оскільки магнітна взаємодія є значно меншою за величиною, ніж електрична, зазвичай розглядається лише дипольний член:

$$m_{\alpha} = - \frac{dE(\vec{\mathcal{B}})}{d\mathcal{B}_{\alpha}}$$

- Індукований магнітний момент $m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}) = m_{\alpha}^{\text{perm}} + m_{\alpha}^{\text{ind}}$

$$m_{\alpha}(\vec{\mathcal{B}}) = m_{\alpha}^{\text{perm}} + \sum_{\beta} \xi_{\alpha\beta} \mathcal{B}_{\beta} + \sum_K \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^K m_{\beta}^K + \dots$$

Окрім зовнішніх полів, на електронну оболонку діє магнітне поле ядерних спінів.

- Намагнічованість $\xi_{\alpha\beta}$ — характеристика молекули. (Відповідна макроскопічна величина називається магнітною сприйнятливістю.)
- m_{β}^K — магнітний момент K -го ядра молекули, $\sigma_{\alpha\beta}^K$ — ядерний магнітний тензор.

Магнітні властивості

- Дипольний момент μ_α для незбуреної системи залежить від повного електронного моменту імпульсу \vec{L} , та електронного спіну \vec{S} (в атомних одиницях):

$$\vec{m} = -\frac{1}{2} (\vec{L} - g_e \vec{S})$$

- Для молекул в орбітально невідроджених станах ми завжди можемо вибрати хвильові функції дійсними, і тому такі молекули не мають постійного орбітального магнітного моменту.
- Молекула у є синглетному стані має нульове значення спіну, а тому у молекули немає ні спіну, ні орбітального постійного магнітного моменту.
- Серед молекул з відкритою оболонкою лише лінійні молекули з непарною кількістю електронів мають постійні орбітальні магнітні моменти.
- Ядерні спінові магнітні дипольні моменти щонайменше на три порядки менші за електронні спінові магнітні моменти.

Квантово-механічні вирази для властивостей

Перехід від класичних виразів до квантово-механічних можна здійснити трьома шляхами:

- Якщо електричні моменти виражаються через густину розподілу заряду $\rho(\vec{r}) \Rightarrow$ необхідно квантово-механічний вираз для $\rho(\vec{r})$.
- Якщо електричні моменти виражені як похідні енергії взаємодії із зовнішнім полем \Rightarrow необхідно квантово-механічний вираз для енергії.
- Теорема Гельмана-Фейнмана: похідні енергії — очікувана величина похідної гамільтоніана \Rightarrow необхідно квантово-механічний оператор відповідної властивості.

Іншими словами, для розрахунку молекулярних властивостей можна здійснити один з трьох підходів:

- На основі розподілу заряду.
- Як похідні енергії по відповідній властивості (теорія відгуку).
- Як похідні очікуваного значення оператора, часто називають методами пропагаторів.