УДК 539.193 *Оригинальная статья*

QTAIM-анализ тетрацена, пентацена и их монохлорзамещенных производных: влияние позиционной изомерии на топологию электронной плотности и полупроводниковые параметры

А.М. Рихмайер, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов, М.А. Рихмайер
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33
amrihmayer@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.493

Аннотация: Методом теории функционала плотности B3LYP с использованием базисного набора 6-311G и последующим топологическим анализом электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекуле проведено систематическое исследование молекул тетрацена, пентацена и их монохлорзамещенных позиционных изомеров. Для каждого из рассмотренных соединений рассчитаны энергии ионизации и сродства к электрону, а также ширина запрещённой зоны. Посредством топологического анализа электронной плотности количественно охарактеризованы изменения зарядов и объемов атомных фрагментов, вызванные замещением одного из атомов водорода хлором. Выявлено, что монохлорзамещение приводит к локальному перераспределению электронной плотности. Максимальные изменения интегральных параметров наблюдаются в непосредственной близости от места замещения. Показано, что возмущение затухает на расстоянии 3 и более связей, а соединительные углеродные атомы остаются практически инертными к замещению. Результаты данного исследования могут стать основой для разработки метода прогнозирования полупроводниковых свойств монохлорзамещенных полиароматических углеводородов путем вариации положения атома хлора в структуре соединения, что открывает возможности для молекулярного дизайна органических полупроводников с наперед заданными параметрами.

Ключевые слова: позиционная изомерия, тетрацен, пентацен, DFT, QTAIM, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, ширина запрещенной зоны, атомный заряд, атомный объем.

Рихмайер Артем Михайлович – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Чернова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Орлов Юрий Димитриевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Рихмайер Мария Андреевна – аспирант 1 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Original paper

QTAIM analysis of tetracene, pentacene, and their monochloro-substituted derivatives: the effect of positional isomerism on the topology of electron density and semiconductor parameters

A.M. Rikhmaier, E.M. Chernova, Yu.D. Orlov, M.A. Rikhmaier
Tver State University, Tver, Russia
amrihmayer@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.493

Abstract: Using the B3LYP density functional theory method with a 6-311G basis set and subsequent topological analysis of the electron density within the framework of the quantum theory of atoms in a molecule, a systematic study of tetracene, pentacene, and their monochloro-substituted positional isomers was conducted. For each of the considered compounds, the ionization energies and electron

© А.М. Рихмайер, Е.М.Чернова, Ю.Д. Орлов, М.А. Рихмайер, 2026

affinities were calculated, as well as the band gap width. By means of topological analysis of the electron density, changes in the charges and volumes of atomic fragments caused by the substitution of one of the hydrogen atoms by chlorine are quantitatively characterized. It is revealed that monochloro substitution leads to a local redistribution of the electron density. The maximum changes in integral parameters are observed in the immediate vicinity of the substitution site. It is shown that the perturbation decays at a distance of 3 or more bonds, and the connecting carbon atoms remain practically inert to the substitution. The results of this study can serve as a basis for developing a method for predicting the semiconductor properties of monochlorinated polyaromatic hydrocarbons by varying the position of the chlorine atom in the compound structure, which opens up opportunities for molecular design of organic semiconductors with predefined parameters.
Keywords: positional isomerism, tetracene, pentacene, DFT, QTAIM, ionization energy, electron affinity energy, band gap, atomic charge, atomic volume.

Artem M. Rikhmaier – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0009-0000-0993-5118
Elena M. Chernova – Ph. D., Associate Professor, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0001-8734-2350
Yuri D. Orlov – Dr. Sc., Professor, Head of the General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0003-1291-6019
Maria A. Rikhmaier – 1st year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0009-0002-3978-9304

Поступила в редакцию/received: 01.06.2026; после рецензирования/revised: 25.06.2026; принята/accepted: 29.06.2026.

1. Введение

Ацены – линейно аннелированные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – являются одним из наиболее перспективных классов материалов для органической электроники благодаря высокой подвижности носителей заряда и широким возможностям химической модификации [1, 2]. Узкая ширина запрещенной зоны (LUMO – HOMO) длинных аценов, таких как тетрацен и пентацен ($E_g \approx$ 1,71 - 2,53 эВ), делает их эффективными полупроводниками p-типа [1]. Однако практическое применение чистых аценов ограничено их низкой стабильностью на воздухе, что обусловлено высокой реакционной способностью центрального кольца по отношению к окислению [3, 4].

Монозамещение галогенами, в частности атомами хлора, является распространённым методом модуляции электронного строения [5]. Электронные эффекты заместителей влияют на энергию ионизации (I), сродство к электрону (A) и ширину запрещенной зоны (E_g). Для понимания закономерностей «структура-свойство» необходим детальный анализ распределения электронной плотности. Квантово-топологический подход QTAIM [6] предоставляет уникальную возможность количественно описать атомы в молекулах на основе топологии функции электронной плотности $\rho(r)$. Интегральные характеристики атомов, получаемые в QTAIM (в нашей работе: заряды, объёмы бассейнов), являются наблюдаемыми величинами и могут быть использованы для построения аддитивных схем [7].

Ранее топологические характеристики родственных соединений группы ацетиленовых углеводородов (C_6H_6, $C_{10}H_8$) исследованы в работах [8, 9].

Цель данного исследования – анализ влияния позиционной изомерии монохлорзамещённых производных тетрацена ($C_{18}H_{12}$) и пентацена ($C_{22}H_{14}$) (см. рис. 1) на ключевые полупроводниковые параметры (энергии ионизации, сродства к электрону, ширины запрещенной зоны) и выявление взаимосвязи «структура – интегральные характеристики».

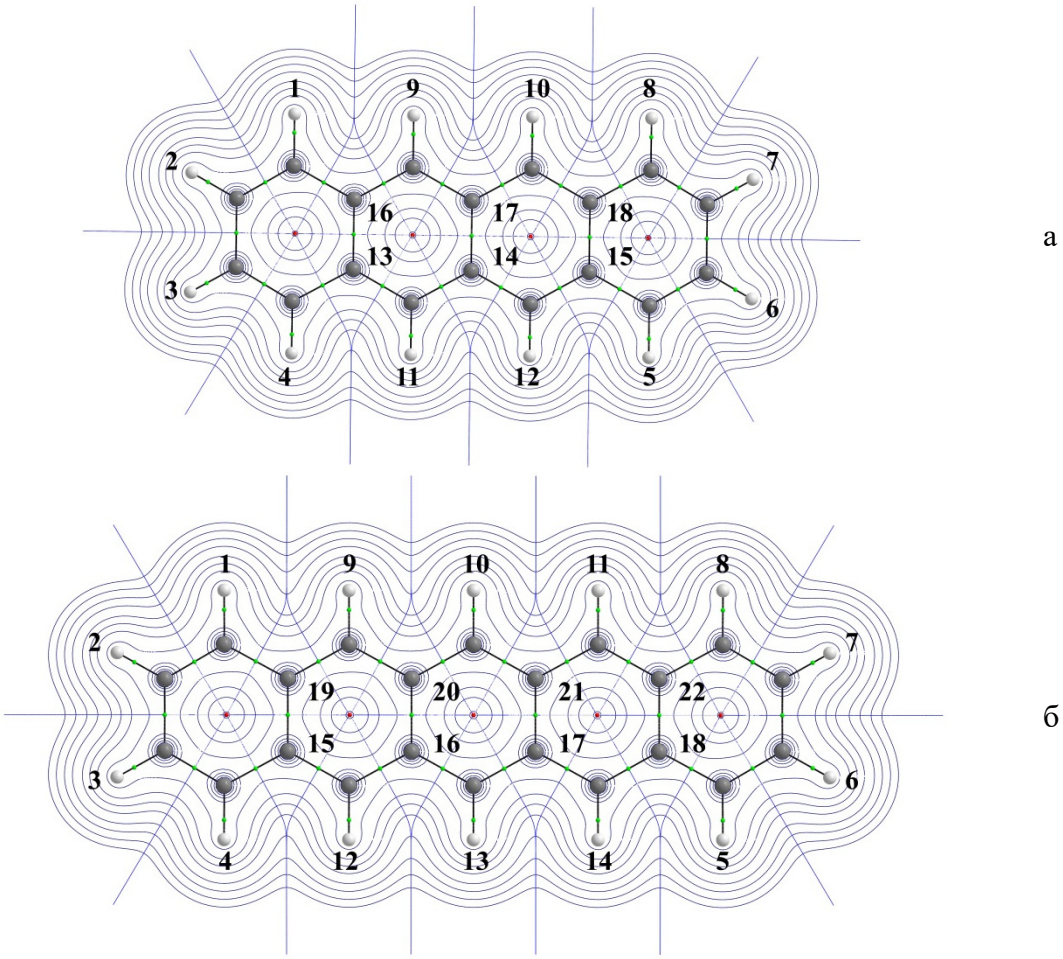

Рис. 1. Структурная формула и распределение $\rho(r)$ тетрацена (а) и пентацена (б), визуализация границ поверхностей фрагментов (R) с их нумерацией

2. Методика расчета

Оптимизация геометрии всех исследуемых структур выполнена с использованием программного обеспечения Gaussian 16 [10] в приближении теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором 6-311G. Выбор B3LYP/6-311G обусловлен его высокой эффективностью для расчета ПАУ [11].

Топологический анализ полученных оптимизированных структур выполнен с использованием программы AIMALL [12], вычислены

интегральные характеристики для всех атомов в молекуле. В работе проанализированы следующие параметры QTAIM для атомных фрагментов (R), полученные путем суммирования параметров атомов, входящих в фрагмент: заряд ($q(R)$) и объем ($V(R)$) [13].

Расчеты проводились с использованием квадратуры SuperHigh, что позволило получить наименьшую погрешность в вычислениях зарядов и объемов соединений (не более 0,001 а.е. и 0,1 Å^3 соответственно)) [12].

Полупроводниковые характеристики исследованных соединений оценены в приближении теоремы Купманса: энергии ионизации и сродства к электрону определяются как величины, обратные энергетическим состояниям высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей ($I = -E_{HOMO}$; $A = -E_{LUMO}$), а ширина запрещённой зоны как их разность ($E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [14]. Несмотря на то, что теорема Купманса изначально сформулирована для метода Хартри-Фока, её применение к DFT-методам научно доказано и обосновано [15], а пригодность функционала B3LYP для реализации расчета полупроводниковых характеристик органических соединений подтверждена в систематических исследованиях [16, 17].

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Полупроводниковые характеристики.

Результаты вычислений полупроводниковых характеристик (A, I, E_g) тетрацена, пентацена и их монохлорзамещенных изомеров представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Энергетические характеристики тетрацена, пентацена и их монохлорзамещенных позиционных изомеров

	E_g, эВ	A, эВ	I, эВ
$C_{18}H_{12}$	2,811	2,313	5,125
$9-Cl-C_{18}H_{11}$	2,767	2,583	5,350
$1-Cl-C_{18}H_{11}$	2,794	2,554	5,349
$2-Cl-C_{18}H_{11}$	2,804	2,567	5,371
$C_{22}H_{14}$	2,242	2,621	4,861
$9-Cl-C_{22}H_{13}$	2,215	2,846	5,061
$1-Cl-C_{22}H_{13}$	2,231	2,822	5,053
$2-Cl-C_{22}H_{13}$	2,237	2,846	5,073
$10-Cl-C_{22}H_{13}$	2,207	2,859	5,066

Расчеты подтверждают известную тенденцию: с ростом числа аннелированных бензольных колец происходит сужение ширины

запрещенной зоны, повышение энергии сродства к электрону и понижение энергии ионизации. Для незамещенного ряда «тетрацен-пентацен» E_g уменьшается с 2,811 до 2,242 эВ.

Монозамещение атомов водорода хлором приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (на 0,007 - 0,044 эВ для изомеров $Cl-C_{18}H_{11}$, на 0,005 - 0,035 эВ для изомеров $Cl-C_{22}H_{13}$), увеличению энергии ионизации (на 0,225 - 0,246 эВ в изомерах $Cl-C_{18}H_{11}$, на ~0,2 эВ для изомеров $Cl-C_{22}H_{13}$) и увеличению энергии сродства к электрону (на ~0,3 эВ в монохлорзамещенных изомерах тетрацена и пентацена). Минимальное значение E_g, по сравнению с незамещенными конфигурациями молекул, наблюдается в изомерах, содержащих хлор в 9 позиции для тетрацена и 10 позиции для пентацена, что делает их наиболее перспективными соединениями для применения в оптоэлектронике.

3.2. QTAIM-анализ: заряд и объем.

Для оценки влияния моногалогенирования тетрацена и пентацена хлором на топологию электронной плотности, исследуемые соединения были разбиты на «топологические» группы ($R=C$, CH, CCl), параметры которых представлены в виде суммы интегральных характеристик атомов, входящих в данные фрагменты. В Таблицах 2-5 приведены интегральные характеристики рассмотренных атомных групп; нумерация фрагментов выполнена в соответствии с рис. 1.

3.2.1. Интегральные значения незамещенных конфигураций тетрацена и пентацена.

Параметры QTAIM атомных групп тетрацена и пентацена подтверждают симметрию соединений (D_2h), соответственно в Таблицах 2, 3 в одной ячейке приводятся данные для нескольких групп.

Таблица 2. QTAIM параметры $C_{18}H_{12}$.

	1CH, 4CH, 5CH, 8CH	2CH, 3CH, 6CH, 7CH	9CH, 10CH, 11CH, 12CH	13C, 16C, 15C, 18C	14C, 17C
$q(R)$, a.e.	0,003	0,004	-0,001	-0,005	-0,003
$V(R)$, Å^3	19,6	19,7	19,5	10,5	10,5

Таблица 3. QTAIM параметры $C_{22}H_{14}$.

	1CH, 4CH, 5CH, 8CH	2CH, 3CH, 6CH, 7CH	9CH, 10CH, 11CH, 12CH, 13CH, 14CH	15C, 18C, 19C, 22C	16C, 17C, 20C, 21C
$q(R)$, a.e.	0,003	0,005	-0,000	-0,005	-0,003
$V(R)$, Å^3	19,6	19,7	19,5	10,5	10,5

В незамещенных соединениях фрагменты $1CH$, $4CH$, $5CH$, $8CH$ демонстрируют слабый положительный заряд (0,003 а.е.). Позиции $2CH$, $3CH$, $6CH$, $7CH$ характеризуются несколько большим положительным зарядом (0,004 а.е. (тетрацен), 0,005 а.е. (пентацен)). Фрагменты $9CH$ – $12CH$ ($C_{18}H_{12}$) и $9CH$ – $14CH$ ($C_{22}H_{14}$) нейтральны. В исследуемых молекулах встречаются фрагменты, состоящие из одного атома, так называемые соединительные атомы бензольных колец. Эти атомы имеют значения зарядов -0,005 а.е. ($13C$, $16C$, $15C$, $18C$ (терацен) и $15C$, $18C$, $19C$, $22C$ (пентацен)) и -0,003 а.е. ($14C$, $17C$ (тетрацен) и $16C$, $17C$, $20C$, $21C$ (пентацен)).

Для всех CH-фрагментов объем находится в диапазоне 19,5 - 19,7 Å^3, причем максимальные значения (19,7 Å^3) соответствуют крайним атомным фрагментам во 2, 3, 6 и 7 положениях. Соединительные углеродные атомы имеют значительно меньший объем 10,4 – 10,5 Å^3. Важно отметить, что дополнительные соединительные атомы углерода в пентацене (позиции 17, 21) полностью повторяют объемные параметры аналогичных атомов тетрацена.

3.2.2. Влияние монозамещения хлором на распределение зарядов и значения объемов атомных фрагментов.

Замещение атомов водорода хлором в различных позициях тетрацена и пентацена способствует перераспределению электронной плотности в точке замещения и ее ближайшем окружении (см. Таблицы 4, 5).

Анализ интегральных характеристик атомных фрагментов рассмотренных галогенсодержащих изомеров $Cl-C_{18}H_{11}$ и $Cl-C_{22}H_{13}$ проведен в виде сравнительной оценки значений зарядов и объёмов по отношению к незамещенным конфигурациям данных соединений ($C_{18}H_{12}$; $C_{22}H_{14}$). Обсуждение результатов реализовано с применением расчетной погрешности (для $q(R)$ ± 0,001 а.е. и $V(R)$ ± 0,1 Å^3) [12].

Атомные CH-группы, соседние с CCl-фрагментом, испытывают существенное обеднение электронной плотностью. Так, в изомере тетрацена $1-Cl-C_{18}H_{11}$ атомные группы $2CH$ и $9CH$ демонстрируют увеличение значения заряда на 0,069 и 0,038 а.е. соответственно. В фрагментах $1CH$ и $3CH$ соединения $2-Cl-C_{18}H_{11}$ $q(R)$ повысился на 0,069 и 0,057 а.е. В позиционном изомере $9-Cl-C_{18}H_{11}$ заряд групп $1CH$ и $10CH$ увеличен на 0,037 и 0,041 а.е. (см. Таблицу 4).

Для монохлорзамещенных изомеров пентацена (замещение в позициях 1-9) наблюдается аналогичное изменение значений $q(R)$: заряд групп $2CH$ и $9CH$ ($1-Cl-C_{22}H_{13}$) увеличивается на 0,069 и 0,038 а.е., $1CH$ и

$3CH$ ($2-Cl-C_{22}H_{13}$) на 0,069 и 0,057 а.е., $1CH$ и $10CH$ ($9-Cl-C_{22}H_{13}$) на 0,037 и 0,041 а.е. В изомере вида $10-Cl-C_{22}H_{13}$ фиксируется изменение $q(R)$ соседних с хлорсодержащей группой фрагментов ($9CH$ и $11CH$) на 0,037 а.е. (см. Таблицу 5).

Таблица 4. QTAIM параметры изомеров $Cl-C_{18}H_{11}$ ($q(R)$ (а.е.), $V(R)$ (Å^3)).

R	$9-Cl-C_{18}H_{11}$		R	$1-Cl-C_{18}H_{11}$		R	$2-Cl-C_{18}H_{11}$	
	$q(R)$	$V(R)$		$q(R)$	$V(R)$		$q(R)$	$V(R)$
$1CH$	0,040	18,8	$1CCl$	-0,205	43,8	$1CH$	0,072	18,9
$2CH$	0,017	19,6	$2CH$	0,073	18,9	$2CCl$	-0,204	44,4
$3CH$	0,013	19,6	$3CH$	0,026	19,6	$3CH$	0,061	19,2
$4CH$	0,011	19,5	$4CH$	0,016	19,5	$4CH$	0,029	19,4
$5CH$	0,006	19,6	$5CH$	0,006	19,6	$5CH$	0,006	19,6
$6CH$	0,009	19,7	$6CH$	0,009	19,7	$6CH$	0,009	19,7
$7CH$	0,009	19,7	$7CH$	0,009	19,7	$7CH$	0,009	19,7
$8CH$	0,012	19,5	$8CH$	0,006	19,6	$8CH$	0,006	19,6
$9CCl$	-0,205	42,9	$9CH$	0,037	18,8	$9CH$	0,008	19,4
$10CH$	0,040	18,8	$10CH$	0,008	19,5	$10CH$	0,003	19,5
$11CH$	0,011	19,4	$11CH$	0,006	19,4	$11CH$	0,008	19,4
$12CH$	0,007	19,4	$12CH$	0,003	19,5	$12CH$	0,003	19,5
$13C$	0,002	10,5	$13C$	-0,003	10,5	$13C$	-0,003	10,5
$14C$	0,004	10,5	$14C$	-0,002	10,5	$14C$	-0,002	10,5
$15C$	-0,003	10,5	$15C$	-0,004	10,4	$15C$	-0,004	10,4
$16C$	0,017	10,4	$16C$	0,013	10,5	$16C$	0,003	10,5
$17C$	0,015	10,4	$17C$	-0,001	10,5	$17C$	-0,001	10,5
$18C$	-0,001	10,5	$18C$	-0,004	10,5	$18C$	-0,004	10,4

Выявлено постепенное снижение вклада галогена в изменение значений $q(R)$ (сопоставленных с незамещенными соединениями) $CH-$ фрагментов по мере удаления от источника возмущения (группы CCl). Так, в монохлорзамещенных изомерах тетрацена $1-Cl-C_{18}H_{11}$ и $1-Cl-C_{22}H_{13}$ заряд атомных групп $3CH$ и $10CH$ увеличивается на 0,022 и 0,007 а.е., в соединениях $2-Cl-C_{18}H_{11}$ и $2-Cl-C_{22}H_{13}$ заряд фрагментов $4CH$ и $9CH$ изменяется на 0,027 и 0,009 а.е., в молекулах $9-Cl-C_{18}H_{11}$ и $9-Cl-C_{22}H_{13}$ значение $q(R)$ групп $2CH$ и $8CH$ ($9-Cl-C_{18}H_{11}$); $11CH$ ($9-Cl-C_{22}H_{13}$) повышается на 0,012 и 0,008 а.е.. Фрагменты, удаленные от замещенной группы на расстояние 3 и более связей, обладают значениями зарядов, приближенных к параметрам незамещенных соединений.

Таблица 5. QTAIM параметры изомеров $Cl-C_{22}H_{13}$ ($q(R)$ (а.е.), $V(R)$ (Å^3)).

R	$9-Cl-C_{22}H_{13}$		R	$1-Cl-C_{22}H_{13}$		R	$2-Cl-C_{22}H_{13}$		R	$10-Cl-C_{22}H_{13}$	
	$q(R)$	$V(R)$		$q(R)$	$V(R)$		$q(R)$	$V(R)$		$q(R)$	$V(R)$
1*CH*	0,040	18,8	1*CCl*	-0,204	43,8	1*CH*	0,072	18,9	1*CH*	0,012	19,5
2*CH*	0,017	19,6	2*CH*	0,073	18,9	2*CCl*	-0,204	44,4	2*CH*	0,009	19,7
3*CH*	0,012	19,7	3*CH*	0,026	19,6	3*CH*	0,061	19,2	3*CH*	0,009	19,7
4*CH*	0,011	19,5	4*CH*	0,016	19,5	4*CH*	0,029	19,4	4*CH*	0,007	19,6
5*CH*	0,006	19,6	5*CH*	0,006	19,6	5*CH*	0,006	19,6	5*CH*	0,007	19,6
6*CH*	0,008	19,7	6*CH*	0,008	19,7	6*CH*	0,008	19,7	6*CH*	0,009	19,7
7*CH*	0,008	19,7	7*CH*	0,008	19,7	7*CH*	0,008	19,7	7*CH*	0,009	19,7
8*CH*	0,008	19,5	8*CH*	0,006	19,6	8*CH*	0,006	19,6	8*CH*	0,012	19,5
9*CCl*	-0,205	43,0	9*CH*	0,037	18,8	9*CH*	0,009	19,4	9*CH*	0,037	18,7
10*CH*	0,040	18,7	10*CH*	0,008	19,5	10*CH*	0,005	19,5	10*CCl*	-0,204	43,0
11*CH*	0,008	19,4	11*CH*	0,006	19,4	11*CH*	0,002	19,5	11*CH*	0,037	18,7
12*CH*	0,011	19,4	12*CH*	0,006	19,4	12*CH*	0,007	19,4	12*CH*	0,007	19,4
13*CH*	0,008	19,4	13*CH*	0,004	19,5	13*CH*	0,004	19,5	13*CH*	0,012	19,3
14*CH*	0,003	19,5	14*CH*	0,003	10,5	14*CH*	0,002	19,5	14*CH*	0,007	19,4
15*C*	0,002	10,5	15*C*	-0,003	10,4	15*C*	-0,004	10,5	15*C*	-0,003	10,5
16*C*	0,003	10,5	16*C*	-0,002	10,5	16*C*	-0,002	10,5	16*C*	0,004	10,5
17*C*	-0,001	10,5	17*C*	-0,002	10,5	17*C*	-0,002	10,5	17*C*	0,004	10,5
18*C*	-0,004	10,5	18*C*	-0,004	10,5	18*C*	-0,004	10,5	18*C*	-0,003	10,5
19*C*	0,017	10,4	19*C*	0,013	10,4	19*C*	0,003	10,5	19*C*	-0,001	10,5
20*C*	0,015	10,4	20*C*	-0,001	10,5	20*C*	-0,001	10,5	20*C*	0,016	10,4
21*C*	0,001	10,5	21*C*	-0,002	10,5	21*C*	-0,002	10,5	21*C*	0,016	10,4
22*C*	-0,004	10,5	22*C*	-0,004	10,5	22*C*	-0,004	10,5	22*C*	-0,001	10,5

При монохлорзамещении тетрацена и пентацена соединительные атомы углерода практически не изменяют значения $q(R)$, оставаясь в диапазоне от -0,004 до 0,004 а.е. независимо от изомера. Исключения составляют C-атомы замещенных изомеров $1-Cl-C_{18}H_{11}$, $9-Cl-C_{18}H_{11}$, $1-Cl-C_{22}H_{13}$, $9-Cl-C_{22}H_{13}$ и $10-Cl-C_{22}H_{13}$, соседние с CCl-фрагментом (значения зарядов повышаются на 0,008-0,012 а.е.).

Во всех рассмотренных изомерах атомная группа *CCl* приобретает значительный отрицательный заряд ($q(R)$ = -0,205 а.е.). Отметим, что величина заряда хлорсодержащей группы не зависит от позиции замещения.

Существенное изменение объёма фиксируется только у CH–фрагментов, пограничных с галогенсодержащей группой (уменьшение на 0,8 Å^3). Важно отметить, что объем группы *CCl* зависит от позиции

замещения. В крайних положениях 1 и 2 он несколько больше (43,8 - 44,4 Å^3), чем в центральных 9 и 10 позициях (43 Å^3). Данные значения одинаковы для монохлорзамещенных изомеров тетрацена и пентацена.

4. Выводы

Проведенный QTAIM-анализ позволил установить, что замещение атомов водорода хлором в исследованных изомерах тетрацена и пентацена приводит к перераспределению электронной плотности, создавая локальные положительные области на соседних атомных фрагментах (наибольшие изменения $q(R)$ наблюдаются в соседних с местом замещения атомных группах). Посредством анализа значений $V(R)$ установлено наличие стерического эффекта, который проявляется в нарушении распределения объёмов соседних с хлорсодержащей группой углеводородных фрагментов во всех рассмотренных соединениях.

Установлена корреляция между положением хлора и изменением энергий ионизации и сродства к электрону. Во всех рассмотренных монохлорзамещенных изомерах закономерно повышаются значения I и A по сравнению с незамещенными конфигурациями молекул ($C_{18}H_{12}$; $C_{22}H_{14}$). Этот эффект максимален для соединений, содержащих хлор в 9 и 10 (для монохлорзамещенного пентацена) позициях.

В монохлорзамещенных соединениях обнаружено незначительное сужение запрещенной зоны по сравнению с $C_{18}H_{12}$ и $C_{22}H_{14}$. В зависимости от позиционного изомера, уменьшение E_g для производных тетрацена – на 0,007 - 0,044 эВ, для производных пентацена – на 0,005 - 0,027 эВ. Следовательно, моногалогенирование хлором позволяет модифицировать полупровониковые параметры исходных аценов для задач органической электроники.

Результаты данного исследования могут быть использованы для направленного молекулярного дизайна органических полупроводников с наперед заданными параметрами и позволяют увеличить базу данных по электронному строению гетероциклических соединений, что должно положительно отразится на разработке качественных методов макроинкрементирования [18].

Библиографический список:

1. **Zade, S.S.** Reactivity of acenes: mechanisms and dependence on acene length / S.S. Zade, M. Bendikov // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2012. – V. 25. – I. 6. – P. 452-461. DOI: 10.1002/poc.1941.
2. **Musa, A.** Linear acenes linked thiophene, electronic and chemical properties: prospects for molecular organic electronic material / A. Musa, M.A. Saeed, A. Shaari et al. // Jurnal Teknologi. – 2016. – V. 78. – № 6-11. – P. 67-72. DOI: 10.11113/jt.v78.9199.
3. **Chow, T.J.** Hexacene: synthesis, properties and future perspectives / T.J. Chow // The Chemical Record.

– 2015. – V. 15. – I. 6. – P. 1137-1139. DOI: 10.1002/tcr.201510003.
4. **Stuart, A.N.** Role of singlet and triplet excited states in the oxygen-mediated photophysics and photodegradation of polyacenes / A.N. Stuart, T.W. Kee, D.M. Huang // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – V. 146. – I. 3. – P. 2174-2186. DOI: 10.1021/jacs.3c12245.
5. **Tang, M.L.** Chlorination: a general route toward electron transport in organic semiconductors / M.L. Tang, J.H. Oh, A.D. Reichardt, Z. Bao // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – I. 10. – P. 3733-3740. DOI: 10.1021/ja809045s.
6. **Бейдер, Р.** Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
7. **Popelier, P.L.A.** Atoms in molecules: an introduction / P.L.A. Popelier. – Essex: Pearson Education, 2000. –164 p.
8. **Чернова, Е.М.** Исследование электронного строения молекулы нафталина и его радикалов / Е.М. Чернова, Е.А. Мирошниченко, М.А. Рихмайер, М.Ю. Орлов, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия, – 2022. – №3 (49). – С. 125-129. DOI: 10.26456/vtchem2022.3.15.
9. **Чернова, Е.М.** Влияние свободной валентности на распределение электронной плотности в бензольном кольце / Е.М. Чернова, Н.П. Русакова, Е.А. Мирошниченко, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2021. – № 4 (46). – С. 85-89. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.10.
10. **Frisch, M.J.** Gaussian 16 (Revision B. 0.1) / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
11. **Lu, L.** An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity / L. Lu, H. Hu, H. Hou, B. Wang // Computational and Theoretical Chemistry. – 2013. – V. 1015. – P. 64-71. DOI: 10.1016/j.comptc.2013.04.009.
12. **Keith, T.A.** AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: www.url: http://aim.tkgristmill.com. – 1.06.2026.
13. **Rodrigues, J.A.** Advanced in quantum chemical topology beyond QTAIM / J.A. Rodrigues, F. Cortez-Guzman, J.S.M. Anderson. – Amsterdam: Elsevier, 2022. – 568 p. DOI: 10.1016/C2020-0-03379-7.
14. **Маманд, Д.М.** Теоретическое и экспериментальное исследование антрадитиофена в различных растворах / Д.М. Маманд, Х.Х. Расул, П.Х. Омер, Х.М. Квадр // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. – Т. 24. – № 2. – С. 227-242. DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9263.
15. **Kronik, L.** Piecewise linearity, freedom from self-interaction, and a Coulomb asymptotic potential: Three related yet inequivalent properties of the exact density functional / L. Kronik, S. Kümmel // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22. – I. 29. – P. 16467-16481. DOI: 10.1039/D0CP02564J.
16. **Zhan, C.-G.** Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies / C.-G. Zhan, J.A. Nichols, D.A. Dixon // Journal of Physical Chemistry A. – 2003. – V. 107. – I. 20. – P. 4184-4195. DOI: 10.1021/jp0225774.
17. **Zhang, G.** Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations / G. Zhang, C. Musgrave // Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – V. 111. – I. 8. – P. 1554-1561. DOI: 10.1021/jp061633o.
18. **Орлов, Ю.Д.** Определение энтальпий образования органических свободных радикалов по энергиям диссоциации связей. Сообщение 4. Алкилзамещенные производные фенила и бензила / Ю.Д. Орлов, В.О. Лавров, Ю.А. Лебедев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 6. – С. 923-929. DOI: 10.1023/A:1011392513152.

References:

1. Zade S.S., Bendikov M. Reactivity of acenes: mechanisms and dependence on acene length, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2012, vol. 25, issue 6, pp. 452-461. DOI: 10.1002/poc.1941.
2. Musa A., Saeed M.A., Shaari A. et al. Linear acenes linked thiophene, electronic and chemical properties: prospects for molecular organic electronic material, *Jurnal Teknologi*, 2016, vol. 78, no. 6-11, pp. 67-72. DOI: 10.11113/jt.v78.9199.
3. Chow T.J. Hexacene: synthesis, properties and future perspectives, *The Chemical Record*, 2015, vol. 15, issue 6, pp. 1137-1139. DOI: 10.1002/tcr.201510003.
4. Stuart A.N., Kee T.W., Huang D.M. Role of singlet and triplet excited states in the oxygen-mediated photophysics and photodegradation of polyacenes, *Journal of the American Chemical Society*, 2024, vol. 146, issue 3, pp. 2174-2186. DOI: 10.1021/jacs.3c12245.
5. Tang M.L., Oh J.H., Reichardt A.D., Bao Z. Chlorination: a general route toward electron transport in organic

semiconductors, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, issue 10, pp. 3733-3740. DOI: 10.1021/ja809045s.
6. Bader R.F.W. *Atoms in molecules: a quantum theory, International series of monographs on chemistry*, Oxford, Clarendon Press, 1990, vol. 22, 438 p.
7. Popelier P.L.A. *Atoms in molecules: an introduction*. Essex, Pearson Education, 2000, 164 p.
8. Chernova E.M., Miroshnichenko E.A., Rihmaier M.A., Orlov M.Yu., Orlov Yu.D. Issledovanie e`lektronnogo stroeniya molekuly` naftalina i ego radikalov [Investigation of the electronic structure of the naphthalene molecule and its radicals]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya» [Bulletin of Tver State University. Chemistry Series]*, 2022, no. 3 (49), pp. 125-129. DOI: 10.26456/vtchem2022.3.15. (In Russian).
9. Chernova E.M., Rusakova N.P., Miroshnichenko E.A., Orlov Yu.D. Vliyanie svobodnoj valentnosti na raspredelenie elektronnoj plotnosti v benzol'nom kol'tse [Effect of free valence on the electron density distribution in a benzene ring]*, Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya» [Bulletin of Tver State University. Chemistry Series],* 2021, no. 4 (46), pp. 85-89. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.10. (In Russian).
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16 (Revision B. 0.1), Wallingford CT, Gaussian Inc., 2016.
11. Lu L., Hu H., Hou H., Wang B. An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, vol. 1015, pp. 64-71. DOI: 10.1016/j.comptc.2013.04.009.
12. Keith T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). Available at: www.url: http://aim.tkgristmill.com. (accessed 1.06.2025).
13. Rodrigues J.A., Cortez-Guzman F., Anderson J.S.M. *Advanced in quantum chemical topology beyond QTAIM*. Amsterdam, Elsevier, 2022, 568 p. DOI: 10.1016/C2020-0-03379-7.
14. Mamand D. M., Rasul H.H., Omer P.K., Qadr H.M. Theoretical and experimental investigation on ADT organic semiconductor in different solvents, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases]*, 2022, vol. 24, no.2, pp. 227-242. DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/9263.
15. Kronik L., Kümmel S. Piecewise linearity, freedom from self-interaction, and a Coulomb asymptotic potential: Three related yet inequivalent properties of the exact density functional, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, issue 29, pp. 16467-16481. DOI: 10.1039/D0CP02564J.
16. Zhan C.-G., Nichols J.A., Dixon D.A. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies*, Journal of Physical Chemistry A*, 2003, vol. 107, issue 20, pp. 4184-4195. DOI: 10.1021/jp0225774.
17. Zhang G., Musgrave C. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations**,** *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, issue 8, pp. 1554-1561. DOI: 10.1021/jp061633o.
18. Orlov Yu.D., Lavrov V.O., Lebedev Yu.A. Determination of enthalpies of formation of organic free radicals based on bond dissociation energies. 4. Alkyl-substituted derivatives of phenyl and benzyl, *Russian Chemical Bulletin*, 2001. vol. 50, issue 6, pp. 963-969. DOI: 10.1023/A:1011392513152.