



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC [552.574.08:533.587]:535.33:544.18

THE QUANTUM-CHEMICAL CRITERIA FOR INTERMOLECULAR INTERACTIONS EFFICIENCY IN COMPLEX SYSTEMS "METHANE/CARBON DIOXIDE – AROMATIC HYDROCARBONS" OF FOSSIL COAL

Andrey V. Tokar^{*1}, Anatoly F. Bulat², Olexandr V. Burchak²

¹Dnipro State Agrarian and Economic University, Sergiya Yefremova St., 25, Dnipro, 49009, Ukraine

²M.S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Simferopolska St., 2a, Dnipro, 49005, Ukraine

Received 15 June 2025; accepted 28 July 2025; available online 20 October 2025

Abstract

Using *ab initio* density functional methods, the features of intermolecular interactions that arise in complex systems based on methane and carbon dioxide with the participation of model aromatic hydrocarbons that are the part of the carbonized fossil organic matter have been investigated. A detailed topological analysis of these systems within the framework of the QT-AIM theory of R. Bader on the example of molecular complexes $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$, and also $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ demonstrated the presence of (3,–1) bond critical points that arise at distances of about 3.089–3.533 Å, which can be fully characterized as weak intermolecular interactions. At the same time, as criteria for the effectiveness of such binding, it is convenient to use the parameters of the electron density $\rho(r)$ as well as the Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(r)$, which in the case of the studied structures do not exceed 0.0027–0.0036 e/Å³ and 0.0022–0.0034 e/Å⁵ with a total stabilization energy of no more than 2.9–7.5 kJ/mol. A comparative analysis of the calculated thermodynamic characteristics of these systems under conditions of varying temperature and pressure parameters indicates a minor contribution of the enthalpy factor with predominance of the entropic component, mainly due to changes in the translational, rotational, and vibrational degrees of freedom of individual molecules. Some corresponding values of resonant vibrational frequencies are ~3162–3170 cm^{–1}. The results of calculations are in good agreement with that data, which have been obtained for the related systems, indicating their adequate reproduction within the limits of the chosen level of theory.

Keywords: *ab initio* calculations; atoms-in-molecules theory; electron density; bond critical point; resonant vibrational frequency.

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ КРИТЕРІЇ ЕФЕКТИВНОСТІ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ У КОМПЛЕКСНИХ СИСТЕМАХ «МЕТАН/КАРБОН ДІОКСИД – АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ» ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

Андрій В. Токар^{*1}, Анатолій Ф. Булат², Олександр В. Бурчак²

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Сергія Єфремова, 25, Дніпро, 49009, Україна

²Інститут геотехнічної механіки імені М.С. Полякова НАН України, вул. Симферопольська, 2а, Дніпро, 49005, Україна

Анотація

За допомогою *ab initio* методів функціоналу густини досліджено особливості міжмолекулярних взаємодій, що виникають у комплексних системах на основі метану та карбон діоксиду за участю модельних ароматичних вуглеводнів, які входять до складу вуглефікованої викопної органіки. Детальний топологічний аналіз цих систем у межах QT-AIM теорії Р. Бейдера на прикладі молекулярних комплексів $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$, а також $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ продемонстрував наявність (3,–1) критичних точок зв'язків, що виникають на відстанях близько 3.089–3.533 Å, які можна цілком охарактеризувати як слабкі міжмолекулярні взаємодії. В якості критеріїв ефективності такого зв'язування зручно застосовувати параметри електронної густини $\rho(r)$ та лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(r)$, що в випадку досліджуваних структур не перевищують 0.0027–0.0036 e/Å³ та 0.0022–0.0034 e/Å⁵ відповідно, із загальною енергією стабілізації не більше, ніж 2.9–7.5 кДж/моль. Порівняльний аналіз розрахованих термодинамічних характеристик цих систем за умов варіювання параметрів температури та тиску свідчить про незначний внесок ентальпійного фактору із перевагою на користь ентропійної складової за рахунок зміни поступальних, обертальних та коливальних ступенів свободи окремих молекул. Відповідні частоти резонансних коливань становлять ~3162–3170 см^{–1}. Результати розрахунків добре узгоджуються з даними такого типу, одержаними для споріднених систем, та свідчать про адекватне їх відтворення в межах обраного розрахункового наближення.

Ключові слова: *ab initio* розрахунки; теорія атоми-в-молекулах; електронна густина; критична точка зв'язку; резонансна частота коливань.

*Corresponding author: +380677243352 e-mail: atokar_2004@ukr.net

Вступ

Супрамолекулярні системи на основі різноманітних вуглецевих матеріалів [1; 2], а також біополімери, зокрема лігнін [3], є популярними об'єктами дослідження, що привертають підвищену увагу за рахунок розмаїття типів внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, які зрештою формують надмолекулярну архітектуру цих утворень. До них варто віднести всі без винятку молекулярні наноконструкції [4; 5], що формуються переважно за рахунок слабких ван-дер-ваальсових взаємодій, а також комплекси з міцними водневими зв'язками. Під час проведення квантово-хімічних розрахунків для систем такого типу першочергового значення набуває вибір модельних сполук, які б значною мірою відображали особливості обраного об'єкту дослідження. В випадку вугільної речовини, структурування якої становить складне теоретичне завдання [6–9], цілком виправданим є застосування кластерного підходу, за якого безпосередньому моделюванню підлягає лише деякий багатоатомний або молекулярний фрагмент твердого тіла. Цей метод також є дієвим для опису локалізованих станів та поверхневих ефектів, у зв'язку із чим може активно застосовуватись під час теоретичного обґрунтування адсорбційних процесів [10].

Метою даної роботи є пошук надійних квантово-хімічних критеріїв ефективності слабких міжмолекулярних взаємодій, що відтворюють особливості зв'язування молекул метану та карбон діоксиду з модельними ароматичними вуглеводнями [11], представленими в складі вуглефікованої викопної органіки, й можуть бути корисними з точки зору подальшого розгляду найбільш імовірних структурних трансформацій в цих системах.

Методологія обчислень

Квантово-хімічні розрахунки здійснювали за допомогою програмного пакету Gaussian 03, Revision E.01 [12] із застосуванням трипараметричного гібридного функціоналу B3LYP, а також у межах неемпірично узагальненого градієнтного наближення PBE1PBE з розширеним набором базисних функцій 6-311++G(d,p). Для всіх стаціонарних точок, які були локалізовані на поверхні

потенційної енергії, розраховували відповідні набори коливальних частот, що дозволило охарактеризувати їх як енергетичні мінімуми. Під час оцінювання енергії міжмолекулярних взаємодій до уваги приймали спеціальні поправки на похибку суперпозиції базисних наборів, розраховані за процедурою Бойза-Бернарді [13], а також додаткові поправки на так звані «нульові» коливання [14]. Термодинамічні характеристики оцінювали за умов змінності макропараметрів досліджуваних систем, зокрема температури та тиску, моделюючи умови в гірському пласті, що відповідають активації можливих структурних перетворень у викопному вугіллі. Аналіз розподілу електронної густини у критичних точках різних типів проводили за допомогою пакету комп'ютерних програм AIM2000.

Результати та їх обговорення

На початкових етапах дослідження за допомогою методу функціоналу густини в наближенні B3LYP/6-311++G(d,p), а згодом й PBE1PBE/6-311++G(d,p) нами було вивчено особливості міжмолекулярних взаємодій, що виникають за участю молекул метану та незаміщеного бензену за умов їх безпосереднього контакту в основному енергетичному стані. Структурна ситуація, що виникає за цих обставин, є особливою з тієї точки зору, що взаємодіючі молекули цілком неполярні та мають нульовий дипольний момент. Серед можливих причин, що пояснюють принципову здатність неполярних структур до взаємодій такого типу [15; 16], варто відзначити особливу схильність ароматичних систем до проявів зовнішньої поляризації під впливом усередненого електронного поля інших молекул, у тому числі й за рахунок утворення характеристичних *стекинг*-взаємодій. Останні сприяють додатковій стабілізації молекулярних кристалів та супрамолекулярних утворень на основі біополімерів, що містять численні ароматичні фрагменти [17–19]. Одержані нами розрахункові дані було покладено в основу подальшого розгляду споріднених систем у межах QT-AIM теорії Р. Бейдера, де зокрема вдалося підтвердити існування єдиної (3,–1) критичної точки зв'язку, що носить суто міжмолекулярний характер (рис. 1) [20].

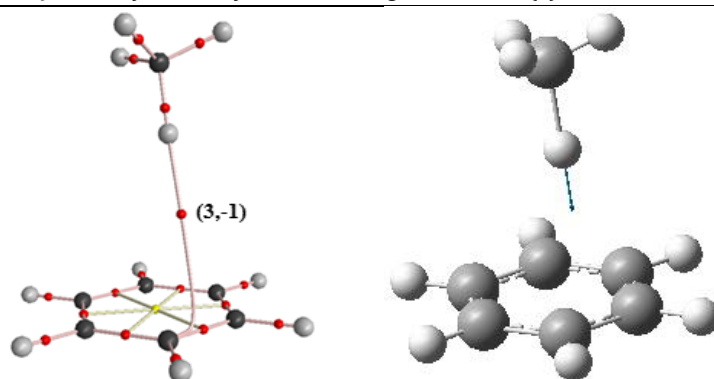


Fig. 1. Molecular graph of the system $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (left) and one of its possible vibrational states with the displacement vector (right)

Рис. 1. Молекулярний граф системи $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (ліворуч) та один з можливих її коливальних станів із вектором переміщення (праворуч)

Детальний топологічний аналіз геометричних та енергетичних параметрів модельного комплексу $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ вказує на утворення слабого міжмолекулярного зв'язку, що виникає на відстанях близько 3.089–3.533 Å та характеризується надзвичайно малими значеннями електронної густини $\rho(r)$ та лапласіана електронної густини $\nabla^2\rho(r)$, які не перевищують 0.0035 е/Å³ та 0.0024 е/Å⁵ відповідно. До того ж, додаткова енергія стабілізації системи, розрахована відносно її ізольованих складових, становить 1.2–1.9 кДж/моль. Найімовірніша резонансна частота коливань, яка відповідає безпосередній взаємодії молекул у системі $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ за стандартних умов становить $\sim 3170 \text{ см}^{-1}$. Деяких цікавих результатів вдалося досягнути також під час спроби заміни симетричного бензенного кільця на споріднений фрагмент молекули нафталену, адже створювана структурна ситуація є більш різноманітною як за рахунок можливості виникнення міжмолекулярних

зв'язків різних типів, так і за альтернативними напрямками для подальшої взаємодії. Водночас варто зазначити, що незалежно від початкового розташування в просторі вихідних молекул в умовах оптимізації геометрії еквімолекулярного комплексу складу $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, неодмінним результатом є формування структури, в якій молекула метану орієнтується за карбон-карбоновим зв'язком, який одночасно належить обом шестичленним циклам конденсованої ароматичної системи. На відміну від попереднього випадку (рис. 1), результатом такої взаємодії є формування багатоцентрового зв'язку, в тому числі без посередництва атома Гідрогену, що безумовно сприяє зростанню його міцнісних характеристик. З метою порівняння ефективності таких взаємодій, до уваги приймалися також геометричні та деякі енергетичні параметри спорідненого комплексу $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, одержані за тією ж розрахунковою методологією (рис. 2).

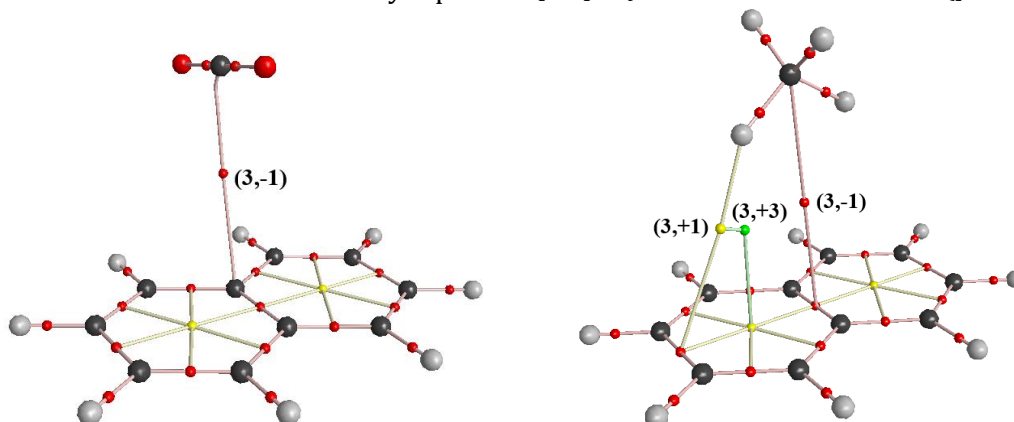


Fig. 2. Molecular graphs of related systems $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ (left) and $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ (right) with critical points of different types

Рис. 2. Молекулярні графи споріднених систем $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ (ліворуч) та $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ (праворуч) з критичними точками різних типів

Дійсно, обидві системи мають лише по одній (3,-1) критичній точці, яка в кожному випадку відображає головний осередок скупчення електронної густини в міжмолекулярному просторі. Відповідні показники $\rho(r)$ та $\nabla^2\rho(r)$ змінюються в межах 0.0027–0.0036 $\text{e}/\text{\AA}^3$ та 0.0022–0.0034 $\text{e}/\text{\AA}^5$, причому більш ефективною є взаємодія за участю молекули карбон діоксиду, яку можна цілком інтерпретувати як модельний випадок типового π -стекингу. Енергетичні параметри утворення молекулярних комплексів $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ та $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ становлять не більше 1.7–2.9 та 5.4–7.5 кДж/моль відповідно. Серед можливих причин такої відмінності варто відзначити різні стани гібридизації взаємодіючих атомів Карбону та пов'язані із цим відмінні внески окремих орбітальних

взаємодій із варіюванням значень хімічного потенціалу системи в цілому [21]. Що ж стосується критичних точок іншого типу, зокрема (3,+1) та особливо (3,+3), то відповідно до канонічного трактування квантової теорії QT-AIM [22], їх варто інтерпретувати як осередки мінімуму електронної густини в циклічних та каркасних фрагментах, які виникають в умовах зв'язування. З цієї точки зору, саме їх існування може опосередковано вказувати на прояви некомпенсованості сил міжмолекулярних взаємодій у системі $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, що цілком знімається за умов перетворення останньої на споріднений комплекс $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$, структура якого є більш симетричною та водночас менш полярною (рис. 3).

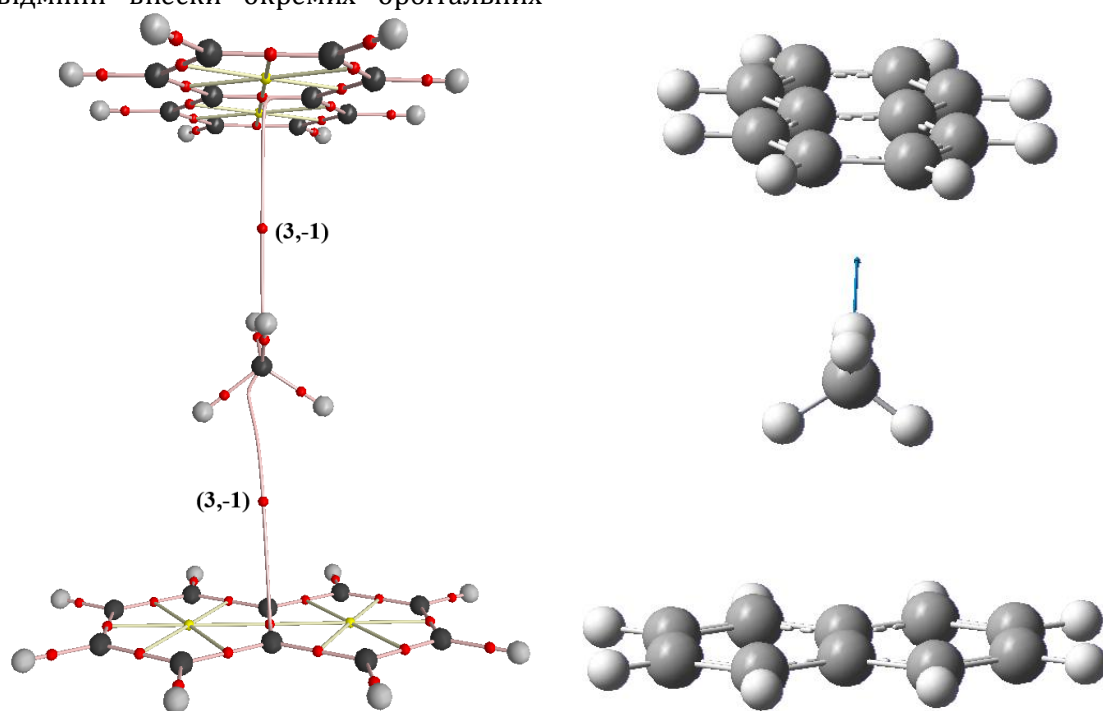


Fig. 3. Molecular graph of the system $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$ (left) and one of its possible vibrational states with the displacement vector (right)

Рис. 3. Молекулярний граф системи $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$ (ліворуч) та один з можливих її коливальних станів із вектором переміщення (праворуч)

Як свідчать одержані розрахункові дані, молекула метану переважно утворює стійкі міжмолекулярні зв'язки одразу з обома нафталеновими фрагментами, причому тип зв'язування цілком відповідає описаному раніше випадку із комплексом $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$, проте з утворенням двох (3,-1) критичних точок. Дослідження особливостей розподілу електронної густини в такій системі свідчить про фактичне співпадіння розрахункових параметрів $\rho(r)$ та $\nabla^2\rho(r)$ із тими, що були отримані раніше, й становлять 0.0028 $\text{e}/\text{\AA}^3$ та

0.0022 $\text{e}/\text{\AA}^5$ відповідно. Енергія стабілізації молекулярного комплексу $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$ складає не менше, ніж 2.6–5.4 кДж/моль. До того ж резонансна частота коливань дещо зміщена в бік менших значень хвильових чисел порівняно з модельною системою $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ й дорівнює $\sim 3162 \text{ cm}^{-1}$. Серед характерних геометричних особливостей цього надмолекулярного утворення (рис. 3) варто відзначити не лише очікувану планарність ароматичних фрагментів, але й їх розташування в абсолютно паралельних

площинах. Слід зауважити, що в випадку молекули карбон діоксиду відповідних стаціонарних точок на поверхні потенційної енергії локалізовано не було й, таким чином, на підставі одержаних результатів можна стверджувати про цілковиту відсутність стійких розв'язків для гіпотетичної структури $\text{CO}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$, що містить одразу два нафталенові фрагменти.

Особливої уваги заслуговує також визначення деяких термодинамічних параметрів, що стосуються утворення досліджуваних систем. Для взаємодій зі стехіометрією типу $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ спеціальні поправки до величин ентальпії ΔH , ентропії ΔS

та енергії Гіббса ΔG , як відомо, дорівнюють добуткам $R \cdot T$, $R \cdot T \times (1 + \ln R' \cdot T)$ та $-R \cdot T \times \ln R' \cdot T$ (де R' відповідає величині універсальної газової сталої, вираженої у л·атм / моль·К), що за стандартних умов становлять +2.5 кДж/моль, +34.9 Дж/моль·К та -7.9 кДж/моль [23–25]. Розраховані значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення комплексу $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_4$ за температури 298.15 К та тиску 1 атм становлять +2.7 кДж/моль, -43.3 Дж/моль·К та +15.6 кДж/моль. Відповідні термодинамічні характеристики утворення систем $\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ та $\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$ за умов змінності зовнішніх макропараметрів наведено в таблиці.

Table

Thermodynamic characteristics of molecular complexes formed with the participation of methane and naphthalene molecules under varying temperature and pressure

Таблиця

Термодинамічні характеристики молекулярних комплексів, що утворені за участю молекул метану та нафталену при варіюванні температури та тиску

Complex type	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol·K	ΔG , kJ/mol	Complex type	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol·K	ΔG , kJ/mol
T = 298.15 °K, p = 1 atm				T = 308.15 °K, p = 25 atm			
$\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$	+4.6	-19.5	+10.4	$\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$	+4.8	+8.1	+2.3
$\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$	+7.1	-130.6	+46.0	$\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$	+7.5	-75.6	+30.8
T = 298.15 °K, p = 25 atm				T = 318.15 °K, p = 25 atm			
$\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$	+4.6	+7.3	+2.4	$\text{CH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$	+5.1	+9.1	+2.2
$\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$	+7.1	-77.1	+30.1	$\text{CH}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$	+8.0	-74.2	+31.6

В цьому випадку незначний внесок ентальпійного фактору добре узгоджується із невеликою енергомісткістю майже еквівалентних міжмолекулярних взаємодій, а більш вагомий внесок ентропійної складової легко пояснюється суттєвими обмеженнями в поступальних, обертальних та коливальних ступенях свободи окремих молекул. З іншого боку, такі зміни ентропії можна інтерпретувати й у контексті так званих перколяційних процесів [26], які зазвичай мають місце під час перебігу полімеризаційних перетворень та значною мірою сприяють самоорганізації утворюваних систем. Останнє стає особливо помітним під час аналізу базових спектральних характеристик досліджуваних структур. Зокрема, інтенсивні смуги коливань у розрахункових спектрах виявляються за 3200–3212 cm^{-1} та відповідають переважно за валентні коливання ν_{CH} ароматичних фрагментів нафталену. В безпосередній близькості до них розташовуються споріднені сигнали ν_{CH} молекули метану з хвильовими числами 3162–3165 cm^{-1} . Зрештою в областях ~1325 та 800 cm^{-1} спостерігаються деформаційні коливання δ_{CH} аліфатичного та ароматичного

фрагментів із суттєвим переважанням останніх за їх інтенсивністю.

Одержані результати цілком узгоджуються з даними квантово-хімічних розрахунків для споріднених систем арамідного типу, що містять арильні та гетарильні фрагменти [27; 28], й характеризуються наявністю слабких міжмолекулярних взаємодій, які виникають на відстанях 3.122–3.307 Å. Останні відповідають просторовій віддаленості окремих шарів у структурі графіту (~3.354 Å) та в цілому свідчать про адекватне відтворення геометричних параметрів досліджуваних систем. Й хоча внесок цих взаємодій у загальну енергію стабілізації зазвичай не перевищує 5.7 кДж/моль, цей вплив залишається суттєвим, перш за все з позицій деталізації структури вуглецевих матеріалів та подальшого розгляду їх численних трансформацій в умовах наносинтезу, а також вивчення деструкцій твердої вуглеводневої матриці та перебігу газогенераційних процесів.

Висновки

Таким чином, наведені в роботі результати квантово-хімічних досліджень переконливо

свідчать про принципову можливість застосування методів і прийомів квантової хімії для вивчення особливостей слабких міжмолекулярних взаємодій, що виникають за участю молекул метану або карбон діоксиду та модельних ароматичних вуглеводнів у пласті викопного вугілля. Детальний топологічний аналіз цих систем демонструє стійке відтворення значень електронної густини, а також лапласіана електронної густини в (3,-1) критичних точках зв'язків, що дозволяє

застосовувати їх як надійні квантово-хімічні критерії ефективності окремих взаємодій, принаймні в межах одного їх типу.

Подяки

Автори висловлюють щирі подяки Українсько-Американській лабораторії комп'ютерної хімії (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків) за суттєву допомогу в здійсненні цієї роботи.

References

- [1] Sudharsana, C., Anvarsha, N., Kalyani, P. (2024). Carbon-Based Nanocomposites: A Comprehensive Review of Their Multifunctional Applications. In: Parvulescu, V., Anghel, E. M. (eds.) *Nanocomposites – Properties, Preparations and Applications. Nanotechnology and Nanomaterials*, Intech Open. doi: [10.5772/intechopen.114402](https://doi.org/10.5772/intechopen.114402)
- [2] Chen, T.-W., Kalimuthu, P., Veerakumar, P., Lin, K.-C., Chen, S.-M., Ramachandran, R., Mariyappan, V., Chitra, S. (2022). Recent Developments in Carbon-Based Nanocomposites for Fuel Cell Applications: A Review. *Molecules*, 27(3), 761. doi: [10.3390/molecules27030761](https://doi.org/10.3390/molecules27030761)
- [3] Tokar, A. V. (2023). [Quantum-Chemical Understanding of the IR Absorption Characteristics for Some Structural Fragments of Lignin Macromolecules]. *J. Chem. Technol.*, 31(3), 443–450. (in Ukrainian). doi: [10.15421/jchemtech.v31i3.286083](https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.286083)
- [4] Nawaz, F., Ali, M., Ahmad, Sh., Yong, Y., Rahman, S., Naseem, M., Hussain, S., Razzaq, A., Khan, A., Ali, F., Al Balushi, R. A., Al-Hinaai, M. M., Ali, N. (2024). Carbon based nanocomposites, surface functionalization as a promising material for VOCs (volatile organic compounds) treatment. *Chemosphere*, 364, 143014. doi: [10.1016/j.chemosphere.2024.143014](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143014)
- [5] Shin, M., Lim, J., Park, Y., Lee, J.-Y., Yoon, J., Choi, J.-W. (2024). Carbon-based nanocomposites for biomedical applications. *RSC Adv.*, 14(10), 7142–7156. doi: [10.1039/d3ra08946k](https://doi.org/10.1039/d3ra08946k)
- [6] Wang, C., Xing, Y., Shi, K., Wang, S., Xia, Y., Li, J., Gui, X. (2024). Chemical Structure Characteristics and Model Construction of Coal with Three Kinds of Coalification Degrees. *ACS Omega*, 9(1), 1881–1893. doi: [10.1021/acsomega.3c08574](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08574)
- [7] Liu, H.-D., Zhang, H., Wang, J.-P., Dou, J.-X., Guo, R., Li, G.-Y., Liang, Y.-H., Yu, J.-I. (2024). Construction of macromolecular model of coal based on deep learning algorithm. *Energy*, 294, 130856. doi: [10.1016/j.energy.2024.130856](https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130856)
- [8] Hata, Y., Hayashizaki, H., Takanohashi, T., Takahashi, T., Kanehashi, K., Norinaga, K. (2022). Modeling the Chemical Structures of Coals with Different Classifications Using Mean Molecular Weights. *ISIJ Int.*, 62(5), 948–956. doi: [10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-459](https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-459)
- [9] Jia, J., Yang, Q., Liu, B., Wang D. (2023). Structural characterization and macromolecular structure construction of non-caking coal in Chicheng Mine. *Sci. Rep.*, 13, 16931. doi: [10.1038/s41598-023-44045-2](https://doi.org/10.1038/s41598-023-44045-2)
- [10] Wu, J., Li, Z., Huang, S., Ding, C. (2025). Construction of molecular structure model of bituminous coal and study on adsorption characteristics of C₂H₄ and C₂H₂. *Sci. Rep.*, 15, 1500. doi: [10.1038/s41598-025-85629-4](https://doi.org/10.1038/s41598-025-85629-4)
- [11] Bulat, A., Bogdanov, V., Trachevsky, V., Burchak, O., Serikov, Y. (2021). [Research of mechanisms and driving forces of the self-organization of the matrices of natural solid hydrocarbons]. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, (3), 26–32 (in Ukrainian). doi: [10.15407/dopovidi2021.03.026](https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.026)
- [12] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A. (2004). *Gaussian 03 (Revision E.01)*. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [13] Sordo, J. A. (2001). On the use of the Boys-Bernardi function counterpoise procedure to correct barrier heights for basis set superposition error. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 537(1–3), 245–251. doi: [10.1016/S0166-1280\(00\)00681-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00681-3)
- [14] Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111(45), 11683–11700. doi: [10.1021/jp073974n](https://doi.org/10.1021/jp073974n)
- [15] Mazumdar, P., Choudhury, D. (2022). Study of the alkyl-π interaction between methane and few substituted pyrimidine systems using DFT, AIM and NBO calculations. *Comput. Theor. Chem.*, 1208, 113560. doi: [10.1016/j.comptc.2021.113560](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113560)
- [16] Smith, D. G., Patkowski, K. (2013). Interactions between Methane and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A High Accuracy Benchmark Study. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(1), 370–389. doi: [10.1021/ct3008809](https://doi.org/10.1021/ct3008809)
- [17] Munshi, P., Guru Row, T. N. (2005). Charge density based classification of intermolecular interactions in molecular crystals. *Cryst Eng Comm.*, 7(100), 608–611. doi: [10.1039/B511944H](https://doi.org/10.1039/B511944H)
- [18] Zhikol, O. A., Shishkin, O. V., Lyssenko, K. A., Leszczynski, J. (2005). Electron density distribution in

- stacked benzene dimers: A new approach towards the estimation of stacking interaction energies. *J. Chem. Phys.*, 122(14), 144104. doi: [10.1063/1.1877092](https://doi.org/10.1063/1.1877092)
- [19] Hill, J. G., Platts, J. A., Werner, H.-J. (2006). Calculation of intermolecular interactions in the benzene dimer using coupled-cluster and local electron correlation methods. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8(35), 4072–4078. doi: [10.1039/b608623c](https://doi.org/10.1039/b608623c)
- [20] Bulat, A., Burchak, O., Trachevskiy, V., Tokar, A. (2023). Evolution of Electron Structure of the Methane-Coal Sorption System Components and Properties. In: Guz, A. N., Altenbach, H., Bogdanov, V., Nazarenko, V. M. (eds) *Advances in Mechanics. Current Research Results of the NAS of Ukraine. Advanced Structured Materials*, 191, 91–101. doi: [10.1007/978-3-031-37313-8_5](https://doi.org/10.1007/978-3-031-37313-8_5)
- [21] Kolandaivel, P., Nirmala, V. (2004). Study of proper and improper hydrogen bonding using Bader's atoms in molecules (AIM) theory and NBO analysis. *J. Mol. Struct.*, 694(1–3), 33–38. doi: [10.1016/j.molstruc.2004.01.030](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.030)
- [22] Kumar, P. S. V., Raghavendra, V., Subramanian, V. (2016). Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding. *J. Chem. Sci.*, 128, 1527–1536. doi: [10.1007/s12039-016-1172-3](https://doi.org/10.1007/s12039-016-1172-3)
- [23] Williams, A., Williams, J. (2003). *Free Energy Relationships in Organic and Bio-Organic Chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- [24] Anslyn, E. V., Dougherty, D. A. (2005). *Modern Physical Organic Chemistry*. Sausalito, USA: University Science.
- [25] Benson, S. W. (1976). *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto. doi: [10.1002/bbpc.19770810919](https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810919)
- [26] Bezruchko, K. A., Pymonenko, L. I., Burchak, A. V., Suvorov, D. A. (2018). Transformation of the energy state of the molecular structure of coal in the process of metamorphism. *Journal of Geology, Geography and Geoecology*, 27(1), 30–34. doi: [10.15421/111827](https://doi.org/10.15421/111827)
- [27] Tokar, A., Chihvintseva, O., Mirjanić, D. (2024). The Quantum-Chemical Aspects of Structuring for Some Aramide-Type Polymer Systems with Hetaryl Fragments. In: Karabegovic, I., Kovačević, A., Mandzuka, S. (eds.) *New Technologies, Development and Application VII. NT 2024. Lecture Notes in Networks and Systems*, 1070, 589–596. doi: [10.1007/978-3-031-66271-3_63](https://doi.org/10.1007/978-3-031-66271-3_63)
- [28] Tokar, A., Chigvintseva, O. (2021). The quantum-chemical and spectral criteria for hydrogen bonding efficiency in structural analysis of aramides. *Chem. Chem. Technol.*, 15(1), 9–15. doi: [10.23939/chcht15.01.009](https://doi.org/10.23939/chcht15.01.009)