

PAHs의 π 전자 특성을 활용한 기체 분자의 이온화 촉진 가능성 연구

김승한*, 진주완*

*건양대학교 방재보안학과

e-mail: 25858501@konyang.ac.kr

Potential Role of π -Electron Characteristics of PAHs in Facilitating Gas Molecule Ionization

SeungHan Kim*, Juan Jin*

*Dept. of Disaster Prevention and Security, Konyang University

요약

다환방향족탄화수소(PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 낮은 이온화 에너지와 넓게 분산된 π 전자 구조로 인해 다양한 에너지 변환 과정에서 중요한 역할을 한다. 본 연구는 PAHs의 π 전자 특성이 열 조건에서 자유전자 방출을 유도하고, 이 전자가 외부 기체 분자의 전리를 촉진할 수 있는 가능성을 이론적으로 제시하였다. 우선, 고온 조건에서 PAHs는 분해 및 이온화를 통해 라디칼과 이온을 형성하며, 충분한 에너지가 축적되면 통계적 전자 방출이 가능함을 고찰하였다. 또한, π 전자 구조의 비국소화와 집단적 π 전자 여기가 전자 방출을 강화하는 요인임을 확인하였다. 이러한 방출 전자는 CO_2 , N_2 , CHO 등 안정한 기체 분자의 전리를 유도하여 연쇄적인 전자 증폭 반응으로 이어질 수 있음을 모식적으로 제안하였다. 본 연구는 PAHs를 단순한 전리 대상이 아닌 외부 기체 전리의 매개체로 규정함으로써 전자적 거동에 대한 새로운 해석 틀을 마련하였다. 이 결과는 연소 제어, 에너지 전환, 환경 정화 등 다양한 응용 분야에 활용될 수 있으며, 향후 열 기반 실험을 통한 검증과 촉매적 구조제와 결합한 응용 연구가 필요하다.

1. 서론

다환방향족탄화수소(PAHs, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 벤젠 고리를 기본 단위로 형성된 화합물로, 넓게 분산된 π 전자 구조를 특징으로 한다. 이러한 구조적 특성은 광이온화(REMPI, VUV) 연구를 통해 PAHs가 일반적인 분자보다 낮은 이온화 에너지(ionization energy, IE)를 가진다는 사실이 확인되었다[1-2]. 또한 클러스터 형성에 따른 전자 분산 및 안정화가 확인되었고, 이에 따라 PAHs의 전자적 거동이 중요하다[3-4].

선행 연구는 주로 PAHs 자체의 전리 특성이나 분해 메커니즘 규명에 집중되어 왔다. 그러나 외부 기체 분자의 전리를 촉진하는 과정은 연소 제어, 오염물 저감, 에너지 전환 등 다양한 응용 분야에서 중요한 의미를 가진다. 예를 들어, CO_2 와 같은 안정한 분자의 이온화는 높은 에너지를 요구하기 때문에 효율적인 반응 경로를 설계하기 어렵다. PAHs의 π 전자 특성이 전자의 방출과 전달을 매개하여 외부 분자의 전리를 용이하게 한다면, 이는 기존의 고온-고전압 조건을 대체할 수 있는 새로운 접근이 될 수 있다.

열적 전리 연구 역시 그을음(soot) 성장 과정이나 플라즈마 환경에서의 반응 중간체 규명에 한정되어 있어, 순수 열 에너지 하

에서 외부 기체 전리를 유도하는 구체적인 메커니즘은 제시되지 않았다[5]. 이러한 점에서 PAHs를 전리의 대상이 아니라, 기체 분자 전리의 매개체로 규정하는 것은 전자적 거동에 대한 이해를 확장하고 응용 가능성을 확장할 수 있다.

본 연구는 PAHs의 π 전자 특성이 열 조건에서 자유전자 방출을 통해 외부 기체 전리를 촉진할 가능성을 제안한다. 특히, 열 공급으로 불안정화된 π 전자가 방출되어 주변 기체(CO_2 , N_2 , CHO 등)와 충돌하고, 이차 전리를 유도할 수 있는 메커니즘을 모식화한다. 이를 통해 향후 실험적 검증과 응용 기술 개발을 위한 기초적 연구 방향을 제시하고자 한다.

2. PAHs의 열적 전리 특성과 분석

2.1 고온 조건에서의 분해 및 전리 특성

다환방향족탄화수소(PAHs)는 고온에서 다양한 화학적 변화를 겪는다. 열에너지가 증가하면 작은 탄화수소 조각이나 라디칼로 분해되거나 수소 원자를 잃는 탈수소화 과정이 발생한다. 더 높은 에너지 입력에서는 이온화되거나 라디칼 양이온을 형성할 수 있다[6].

초고속 레이저 연구에서는 PAHs가 고에너지 광자를 흡수해

양이온, 다이온, 중성 조각으로 이완되는 과정이 확인되었다[6]. 이러한 결과는 고온에서 PAHs가 분해와 이온화를 통해 반응성이 큰 라디칼과 이온을 생성하며, 이는 연소 과정의 그을음 형성이나 성간 화학과 같은 후속 반응에서 중요한 역할을 함을 보여준다. 연소 시스템에서는 화염 온도가 상승할수록 특정 PAH 성장 반응이 촉진되지만, 일정 온도 이상에서는 오히려 분해가 우세해져 성장과 붕괴가 경쟁적으로 일어난다[5].

2.2 열적 전자 방출 메커니즘 분석

광자가 없는 조건에서도 충분히 가열된 PAHs는 내부 에너지가 임계값을 넘어서면 전자를 방출할 수 있다. 이는 금속의 열전자 방출과 유사하지만 분자 차원에서는 더 극한의 조건을 요구한다. 일반적인 화염(~2000 K)에서는 PAHs의 직접적인 열 전리는 미미하며, 이온화는 주로 화학적 이온화 경로에 의해 발생한다[7]. 그러나 내부적으로 높은 에너지가 축적되면 통계적 전자 방출이 가능하다. 이 경우, 약 1100 K의 유효 진동 온도에 도달한 방향족 음이온에서 자발적 전자 방출이 관찰되었다[8]. 대형 PAH 클러스터나 풀러렌도 충분히 가열되었을 때 열전자 방출이 보고되었으며, 방출 속도는 내부 온도와 분자 크기에 크게 의존하는 것으로 나타났다[9]. 이는 극한 조건에서 PAHs가 자유전자의 공급원으로 기능할 수 있음을 보여준다.

2.3 π 전자 구조와 전자 비국소화 특성

PAHs의 전자 방출 특성은 π 전자 구조와 밀접하게 관련된다. 공액 π 전자 구름은 전하 분산을 가능하게 해 이온화 에너지를 낮추며, 분자 크기가 클수록 이러한 경향이 뚜렷하다[9]. 특히 대형 PAHs에서는 집단적 π 전자 여기(collective π -electron excitation)가 발생하여 전자 방출이 강화된다. 코로넨($C_{24}H_{12}$)에 대한 연구에서는 이온 충돌 시 낮은 에너지 전자 방출이 이러한 집단적 π 전자 여기와 연관되어 크게 증가함이 확인되었다[10]. 계산 연구 또한 흡수된 에너지가 진동 운동으로 전환되고 방사성 완화가 충분히 않을 경우 전자 방출로 이어질 수 있음을 보여준다[9]. 따라서 PAHs는 전자 방출에 있어 비방향족 화합물보다 유리한 특성을 지닌다.

2.4 외부 기체 전리 촉진 메커니즘

고온 조건에서 PAHs는 외부 기체 전리를 간접적으로 촉진할 수 있다. 연소 과정에서는 CH 라디칼이 산소와 반응하여 전자를 방출하는 화학적 이온화 반응이 대표적이며, 이는 화염 내 주요 자유전자 공급원으로 작용한다[7]. 화염 속 PAHs는 열분해를 통해 CH 라디칼을 생성하여 해당 경로를 강화할 수 있다. 비연소 고온 기체에서는 충돌 이온화가 가능하며, 고에너지 상태의 PAHs가 CO_2 나 N_2 와 충돌할 경우 전자 전달을 통해 상대 분자의 전리를 유도할 수 있다. 다만 이러한 과정은 극한 조건에서 제한

적으로 보고되었다. 또한 천체 환경에서는 PAHs가 광전 효과를 통해 전자를 방출하고, 이는 성간 기체 가열의 주요 메커니즘으로 작용하는 것이 확인되었다[11]. 이와 같이 PAHs는 열적·광학적 자극 모두에서 주변 기체 전리에 기여할 수 있는 촉매적 매개체로 기능한다.

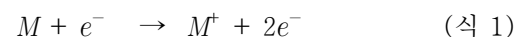
2.5 소결

본 장에서는 PAHs의 열적 전리 특성을 고찰하였다. PAHs는 고온 조건에서 분해와 이온화를 통해 라디칼과 이온을 생성하며, 충분한 에너지가 축적되면 전자를 방출할 수 있다. 이러한 전자 방출은 π 전자 구조의 비국소화와 낮은 이온화 에너지에 의해 촉진되며, 대형 PAHs에서는 집단적 π 전자 여기로 인해 더욱 강화된다. 또한, 방출된 전자는 외부 기체 분자의 전리를 유도하여 화염에서는 화학적 이온화, 우주 환경에서는 광전 효과를 통해 자유전자 공급원으로 작용한다. 따라서 PAHs는 열 조건에서 분해 대상이 아닌, 외부 기체 전리를 촉진하는 매개체로 기능할 수 있음을 보여준다.

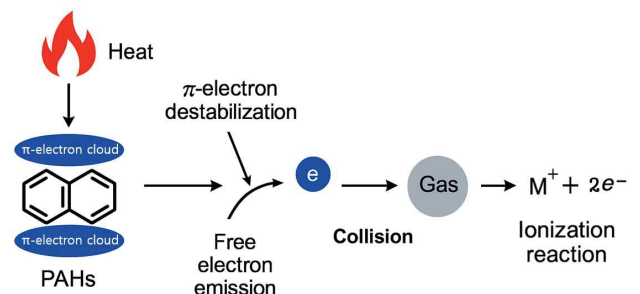
3. PAHs 기반 기체 분자 이온화 촉진 메커니즘 제안

3.1 기체 분자의 이온화 촉진 메커니즘

PAHs는 열 공급 시 π 전자 구름이 불안정화되면서 자유전자를 방출할 수 있다. 방출된 전자는 주변 기체 분자(CO_2 , N_2 , CHO 등)와 충돌하여 전자를 들뜨게 하거나 화학 결합을 절단하여 라디칼 및 이온을 생성한다. 이 과정은 식 1 반응식과 같이 단순화할 수 있다.



여기서 M은 안정한 기체 분자를 의미하며, 초기 방출된 전자는 연쇄적 전리 반응을 유도하여 자유전자 농도를 증폭시킬 수 있다.



[그림 1] PAHs의 π 전자 기반 기체 분자 이온화 촉진 메커니즘

그림 1은 이러한 과정을 모식적으로 보여준다. 열 공급으로 인해 PAHs의 π 전자 구름이 불안정화되고, 자유전자가 방출된다. 방출된 전자는 기체 분자와 충돌하여 이온화 반응을 일으키며, 결과적으로 추가 전자가 발생하는 과정을 단계적으로 나타낸다.

3.2 보조적 매개 요소의 필요성

실제 환경에서는 방출된 자유전자가 빠르게 소멸되거나 충돌 확률이 낮아 전리 효율이 제한적일 수 있다. 이를 보완하기 위해 다공성 구조체, 금속성 표면, 또는 촉매적 소재 등이 필요하다. 이러한 보조 요소들은 전자를 일시적으로 포획하거나 충돌 단면적을 확장하여 전자-분자 상호작용의 효율을 향상시킬 수 있다. 이는 본 연구에서 제안하는 메커니즘을 향후 실험적으로 검증하고 응용 기술로 발전시키는 데 기초적 근거가 될 수 있다.

4. 결론

본 연구는 다환방향족탄화수소(PAHs)의 π 전자 특성이 열 조건에서 외부 기체 분자의 전리를 촉진할 수 있는 가능성을 이론적으로 제시하였다. 기존 연구가 PAHs 자체의 이온화와 분해 특성에 집중한 반면, 본 논문은 PAHs를 전자 공급원이자 기체 전리 매개체로 설정하여 새로운 해석 틀을 마련했다는 점에서 의의가 있다.

첫째, 고온 조건에서 PAHs의 전자 방출 메커니즘을 정리하고, 자유전자가 외부 기체 분자와 충돌하여 연쇄적 전리 반응을 유도할 수 있음을 제안하였다. 둘째, π 전자 구조의 비국소화와 클러스터화가 전자 방출 확률을 높이는 요인을 설명하고, 이를 통해 PAHs가 단순한 분해 대상이 아닌 전자 매개체로 기능할 수 있음을 밝혔다. 셋째, 방출된 전자의 충돌 단면적을 확장하기 위해 촉매적-구조적 보조 요소의 필요성을 언급하며 응용 가능성의 방향을 제시하였다.

그러나 본 연구는 이론적 고찰에 기반하고 있어, 실제 실험적 검증이 이루어지지 않았다는 한계를 가진다. 제안된 메커니즘의 효율성과 안정성은 기체 종류, 온도 조건, 압력 등 다양한 변수에 따라 달라질 수 있으므로, 향후 연구에서는 열 기반 실험(고온 반응기, 튜브 전기로 등)을 통한 직접적 검증이 필요하다. 또한 방출된 전자의 수명과 충돌 확률을 정량화하고, 촉매적 구조체와 결합한 실험 시스템을 설계함으로써 응용 가능성을 구체적으로 평가해야 한다.

활용 가능성 측면에서, 본 연구의 결과는 연소 제어(라디칼 생성 및 화염 안정화), 에너지 전환(안정한 분자의 전리 촉진을 통한 새로운 반응 경로 개척), 환경 분야(유해가스 분해 및 오염물 저감) 등에 기여할 수 있다. 또한, 열 기반 전자 방출 메커니즘은 플라즈마 연구와 결합하여 방전 임계 조건을 낮추고 전자 밀도를 증폭시킴으로써, CO₂ 분해, 질소 고정, 폐기물-에너지 전환 등

다양한 플라즈마 응용 반응의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Schwarz, C., Etscheidt, F., Gehm, C., Passig, J., Ehlert, S., Streibel, T., Zimmermann, R., "Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectroscopy of Monocyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gas Phase", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 39(19), e10096, Jun 2025.
- [2] Jin, H., Yang, J., Farooq, A., "Determination of absolute photoionization cross-sections of some aromatic hydrocarbons", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(21), e8899, Jul 2020.
- [3] Joblin, C., Dontot, L., Garcia, G. A., Spiegelman, F., Rapacioli, M., Nahon, L., Parneix, P., Pino, T., Bréchignac, P., "Size Effect in the Ionization Energy of PAH Clusters", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(15), pp. 3697-3702, Aug 2017.
- [4] Domingos, S. R., Buma, W. J., Rijs, A. M., Berden, G., Oomens, J., et al., "Evolution of the ionisation energy with the stepwise growth of chiral clusters of [4]helicene", *Nature Communications*, 15, 4928, Jun 2024.
- [5] Balthasar, M., Mauss, F., Wang, H., "A Computational Study of the Thermal Ionization of Soot Particles and Its Effect on their Growth in Laminar Premixed Flames", *Combustion and Flame*, 129(2), pp. 204-216, 2002.
- [6] Lee, J. W. L., Tikhonov, D. S., Chopra, P., MacIot, S., Steber, A. L., et al., "Time-resolved relaxation and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbons investigated in the ultrafast XUV-IR regime", *Nature Communications*, 12(1), 6107, Oct 2021.
- [7] Cheng, W. K., Whitelaw, J. H., Bracco, F. V., "The fast-response flame ionization detector", *Progress in Energy and Combustion Science*, 24, pp. 89-124, 1998.
- [8] Stockett, M. H., Bull, J. N., Schmidt, H. T., Zettergren, H., "Statistical vibrational autodetachment and radiative cooling rates of para-benzoquinone", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24, pp. 12002-12010, May 2022.

- [9] Rapacioli, M., Yusef-Buey, M., Spiegelman, F.,
 “Addressing electronic and dynamical evolution of
 molecules and clusters: DFTB simulations of energy
 relaxation in PAHs”, *Physical Chemistry Chemical
 Physics*, 26(3), pp. 1499-1515, Jan 2024
- [10] Biswas, S., Champion, C., Weck, P. F., Tribedi, L. C.,
 “Differential electron emission from polycyclic
 aromatic hydrocarbon molecules under fast ion
 impact”, *Scientific Reports*, 7, 5560, Jul 2017.
- [11] Berné, O., Habart, E., Peeters, E., “Contribution of
 polycyclic aromatic hydrocarbon ionization to
 neutral gas heating in galaxies: model versus
 observations”, *Astronomy & Astrophysics*, 662, A52,
 2022.