

Liquid Scintillation Counting 에서의 Dimethylaniline 에 依한 消光機構

原子力研究所 化學研究室

李 益 春

(1964. 2. 11 受理)

Mechanism of Quenching by Dimethylanilines in Liquid Scintillation Counting

by

Ikchoon Lee,

Chem. Div., Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

(Received Feb. 11, 1964)

Abstract

Quenching constants, q , determined for N,N -dimethylanilines by liquid scintillation counting indicate that the quenching involves an energy transfer process to these compounds causing strong $n-\pi$ interaction within the quencher molecule, which is then followed by an non-radiative degradation of the excitation energy to ground state.

序 論

Liquid scintillation counting 에 있어서 어떤 物質은 計數率이 그 物質의 量에 比例하지 않고 量의 增加가 오히려 計數率을 減少시키는 경우가 있다. 이와 같은 現象은 放射性 同位元素로 標識된 化合物이 liquid scintillator 內에서 光量子 또는 勵起 energy 를 吸收하여 無輻射轉移(Radiationless transition)를 이르기 때문에 일어나는 것이다.

計數하고자 하는 物質이(構造上으로) scintillator solution 內에서 energy 를 吸收하여 無輻射轉移를 이르기거나 또는 計數에 使用될 수 없는 波長의 光을 發한다면 計數率을 減少시키는(消光作用의) 結果를 招來할 것이다. 본 실험에서는 liquid scintillator로서 3g 의 *p*-terphenyl(ϕ_3)과 0.1g 의 1,4-di-(2,5-phenyloxazolyl)-benzene(POPOP)을 1l 의 toluene 에 녹인 것을 使用하였고 計數物質은 tritium(H^3)로 標識된 dimethylanilines 였다. 이제 各關係物質의 absorption 및 emission spectra 를 보던 Table 1 과 같다.

Table 1.

compound	λ_{max} in $m\mu$	
	Absorp.	Emiss.
Toluene	(a)	270
ϕ_3 in toluene	276	344 (λ_{mean}^{360})
ϕ_3 +POPOP in toluene	300~400	419(λ_{mean}^{440})
D·M·A in toluene	300(b)	
P·M·Sensitivity	440	

(a) A(188), B(206), C(261), 3 個 band 가 있으며 transmission limit 는 274 $m\mu$ 이다.

(b) 본 실험에서 측정된 값. DMA 는 다음과 같은 4 個 band 를 가지고 있다.

A band (180), B band (210), C band (250), D band (300)

消光過程은 scintillator 內에서 光을 吸收함으로써 일

어는 것이므로 Beer-Lambert 法則⁽³⁾을 좇으리라 期待할 수가 있다. 實際로 消光물질의 計數에서는 計數效率이 試料濃度の 指數函數로 減少한다는 것이 알려져 있다⁽⁴⁾. 이것은 다음과 같은 關係式으로 表現된다⁽⁵⁾.

$$N = N_0 e^{-qc} \quad (1a)$$

여기서 N 는 관측된 計數值이고, N_0 는 消光作用이 없는 條件에서 計數되어야 할 값이고, q 는 消光常數, C 는 試料濃度이다. 式(1)은 Beer-Lambert 의 式(2), 및 Stern-Volmer 의 式(3)과 다음과 같은 關係가 있으며 基本的으로는 모두 同一한 式이다.

$$\log(N_0/N) = q \cdot C \quad (1b)$$

$$\log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \quad (2)$$

$$I_0/I = 1 + k_q \cdot (Q) \quad (3)$$

即 單位길이의 試料를 通過하는 光의 強度는 計數率에 該當하며 吸光係數 ϵ 은 消光常數에 該當한다. 또 式(3)은 式(2)의 展開로 얻은 近似式임을 容易하게 알 수 있다. 단 저 이 때 k_q 는 ϵ (또는 q)에 該當하고 (Q) 는 C 에 該當한다. 이로서 우리는 모든 energy 吸收(溶液에서의) 過程을 表示하는 式[(1), (2) 及 (3)]이 根本적으로 同一함을 알 수가 있다.

比放射能 S 를 使用하여 式(1)을 다시 쓰면

$$N = S \cdot C \cdot e^{-qc}$$

따라서 $\log(N/C) = \log S - q \cdot C \quad (4)$

式(4)는 $\log(N/C)$ 와 C 사이의 直線關係를 表示하는 것이며 그 直線의 기울기로서 q 를 決定할 수가 있다. 다만 여기서 注意할 것은 여러 物質의 消光작용을 q 로서 비교할 때는 同一한 計數條件(scintillator의 成分, 量等)에서 q 를 決定하는 것이어야 한다는 것이다.

同一한 條件으로 決定한 q 의 값은 消光作用의 크기를 直接 表示하는 것으로 생각할 수가 있다.

實 驗

1. 材料. Scintillator로 使用한 toluene은 AR grade였고, *p*-terphenyl와 POPOP는 scintillator grade였다.

Dimethylaniline의 tritium 標識化合物은 酸(H_2SO_4)存在下의 交換반응으로 合成하였다. 또 *n*-hexadecane-t는 Amersham의 radiochemical centre로부터 供給된 것이었다. 各 dimethylaniline은 acetic anhydride로 精製하여 使用하였다.

2. 消光常數의 決定. 一定量의 標識된 Dimethylaniline을 正確히 달아 (例 11.7 mg), standard flask (例 25 ml)에 넣고 liquid scintillator로 채웠다. 다음

에 pipette로 精確히 各各 相異한 容量을 넣어 數個(例 7개)의 counting bottle에 넣고, liquid scintillator 溶液을 加하여 모두 10 ml가 되도록 하였다. 이렇게 함으로써 試料濃度 C 가 다른 counting solution을 만든 것이다. 이것을 Panax 製, SC/LP 計數裝置로⁽⁶⁾ 計數하여 N 를 얻었다. 여기서 決定한 N 와 C 로 式(4)를 plot하여 q 를 決定하였다(Fig 1). 여기서 標識化合物 대신에 標識되지 않은 dimethylaniline과 *n*-hexadecane-t를 써도 同一한 q 값을 얻을 수가 있었다.

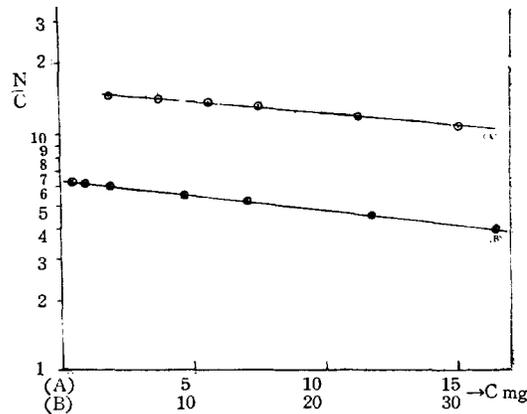


Fig 1. Plots of $\log(N/C)$ vs. C , for *N, N*-dimethylaniline (A) and 2, 6-dimethyl-*N, N*-dimethylaniline (B).

3. Dimethylaniline의 最大吸收波長. 精製된 Dimethylaniline을 toluene에 녹여 Beckman D. U. Spectrophotometer로 吸收曲線을 그리고 最大吸收波長을 決定하였다.

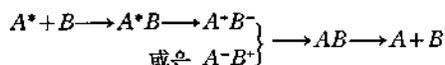
結果 및 討論

他物質에 依한 消光過程의 機構로서는 다음 三過程이 가장 注目되고 있다.⁽⁷⁾

1. Energy의 移動⁽⁸⁾. $A^* + B \rightarrow A + B^*$, $B^* \rightarrow B$ 와 같은 過程이다. 여기서는 A^* 가 fluorescence로 光子를 낸 것을 B 가 吸收한다는 것보다는 멀리 떠러진 分子間에서 無輻射過程에 依하여 energy가 移動(migration)한다는 說이 더 有力하다. 溶液內의 energy 移動過程으로서 이 外에도 共鳴過程, 勵起分子의 擴散過程 등을 생각할 수가 있으나, 單純한 勵起 energy의 移動(migration)으로 보는 說이 支配的인 듯하다. 이것은 實際로 溶媒分子의 運動과는 關係없는 過程이 더 固體內에도 이러한 移動이 일어난다는 것으로 立證되고 있다. 이와같은 과정은 A의 fluorescence band와 B의 absorption band의 overlapping이 클수록 더 큰 役割을 한다.

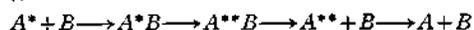
2. 電子移動⁽⁹⁾ 또는 電荷移動(Ionization transfer).

다음과 같이 勵起分子와 消光體가 一種의 complex 를 形成하고 complex 內에서 無輻射轉移를 이르게 分離된 分子의 ground state 로 되돌아 가는 것이다.



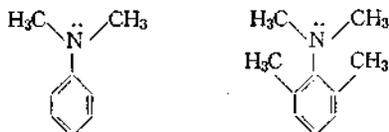
여기서는 消光體인 B가 電子捕獲體 또는 供給體로 作用한다.

3. 壽命이 긴 다른 狀態 卽 三重項狀態로의 移行 (Triplet quenching). 이것은 消光體 B가 勵起分子 A*를 三重項狀態 A**로 移行시키는 役割을 하는 過程이다.



이 過程은 酸素分子에 의한 消光機構를 잘 說明할 수 있는 것으로서 酸素分子自體가 三重項狀態로 存在하기 때문에 常磁性(paramagnetic)을 띄고 있어 그 磁場에 依하여 A* → A** (7) 移行이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다. (10) 三重項狀態(triplet state)는 一重項(singlet)으로의 移行이 禁止(forbidden)되어 있는 관계로 오랫동안 勵起狀態를 維持할 수가 있고 드디어는 分子間的 衝突, 或은 其他 熱 energy로 energy를 잃어 ground state로 復歸한다.

Liquid scintillator 內에서의 dimethylaniline 分子의 消光作用은 分子構造를 생각하므로서 上記 3 過程中 어느 것이 가장 妥當한가를 決定할 수가 있다. 本實驗에서 取扱한 化合物의 構造는 다음과 같다(Fig 2).



N,N-Dimethylaniline, [I] 2,6-Dimethyl-N,N-dimethylaniline, [II]

Fig 2.

萬一 化合物 [I]과 [II]의 消光作用이 前述한 電子 또는 電荷移動(2)에 依한다면 構造上으로 보아 電子供給體로서 作用할 수 있으리라는 것을 생각할 수가 있다. 卽 N 原子上的 結合을 이루고 있지 않는 한 雙의 電子가 다른 勵起分子에 供給되어 一時的인 complex를 形成하리라는 可能性을 말한다. 그러나 萬一 그렇다면 이 두 物質의 消光常數는 같거나 構造上으로 보아(Table 2에 關한 下記 說明 參照) 오히려 化合物[II]가 더 커야 할 것이다. 實際로 測定된 값은 이와는 反對로 化合物[I]의 q 값이 크므로 이러한 電子 또는 電荷移動過程에 依한 消光으로 생각할 수는 없다.

다음에 이 두 化合物 [I], [II]는 酸素分子와 같은 三重項으로의 移行을 도울만한 條件을 갖추고 있지 않다(最少限 ground state에서는).

結局 가장 큰 可能性을 가지고 있는 것으로서는 單純한 energy 移動에 依한 消光過程(1)이라 볼 수 있다. Dimethylaniline은 極少量(~10mg)이 liquid scintillator에 녹아 있으므로 一種의 溶質로 생각할 수 있으며 따라서 勵起된 溶媒분자의 energy가 移動하여 溶質分子로 傳移되는 것과 마찬가지로 Dimethylaniline 分子에도 傳移되는 것으로 볼 수가 있다. (scintillator) 溶質분자는 받은 energy를 光子로 放射하는데 反하여 Dimethylaniline 分子(一般으로 消光物質)는 fluorescence를 이르지 않거나 計數에 所用없는 波長의 光子를 내게 된다*. Dimethylaniline의 absorption spectrum은 Table 1에서 揭及한 바와 같이 4個 band를 가지고 있다. liquid scintillator의 solvent인 toluene의 absorption은 270 mμ에 이르기까지 強하게 일어나므로 濃度로 보아 270 mμ 以下의 absorption band는 消光에 큰 影響을 미치지 못함을 알 수 있다. 즉 量的으로 越等 많은 solvent에 依하여 于先 吸收되리라는 것이다. Toluene이 吸收한 energy는 다음에 scintillator solute로 移行되나 그 一部가 dimethylaniline에도 移行되는 것이다. 前述한 대로 이와같은 energy 移行은 emission band와 absorption band의 overlapping이 클수록 더 効果적이다. Toluene의 emission peak는 270 mμ(Transmission limit도 大略 270 mμ이나 이것은 peak가 아니고 上限界라는 點에 注意하기 바란다.)이고 따라서 이 band와 overlapping이 可能한 dimethylaniline의 absorption band는 C와 D band 卽 250 mμ band와 300 mμ band이다. 그러므로 dimethylaniline에 依한 消光是 C band와 D band에 依한 것임을 알 수 있다. 그러면 이제 分子構造와 energy(光) 吸收率과의 關係를 생각하여 보기로 한다.

Table 2에서 보는 바와 같이 aniline에서는 ortho methyl基가 pK_a值나 E_{max}에 큰 影響을 미치지 않고 있으나 Dimethylaniline에 있어서는 E_{max} 또는 f에 뚜렷한 減少와 pK_a值에 커다란 增加를 招來하고 있다. 이것은 ortho methyl基의 立體效果(Steric effect)로 인한 共鳴의 減少를 보여주는 것이며 二個 化合物에 對한 것 뿐이나 消光常數도 同一한 影響을 받고 있음을 알 수가 있다. 그러므로 消光作用은 lone pair electron의 共鳴現象과 關係가 있음을 말한다. 또 Fig 3에서와 같은 Quaternary ammonium salt를 만들어 lone pair electron을 固定시켜 結合을 이루면 消光效果는 없어

* Kasha(Ref. 12a)에 依하면 dimethylaniline의 fluorescence band는 325~405 mμ이며 그 相對的인 強度는 benzene과 같다. 따라서 이 band는 充分히 計數에 利用될 수 있을 것이다. 즉 이 band는 消光작용과 無關하다. 또 n→π* 轉移에 對한 fluorescence는 存在치 않으며, 存在하더라도 극히 약하다. 즉 n→π* 轉移는 無輻射 과정으로 energy를 消耗케 한다.

Table 2. Spectra of Anilines and Dimethylanilines.

Substituent	C band (a) (in iso-octane)			D band (b) (in n-heptane)			pKa ²⁶⁰ (c) (in 50 % et- hanol)	q (d)
	λ_{max}	ϵ_{max}	f	λ_{max}	ϵ_{max}	f		
Aniline								
-H	234	9130	0.175	—	—	—	4.26	...
2-Me	234	8800	0.164	—	—	—	4.09	...
2,4,6-tri-Me	237	8600	0.150	—	—	—	4.00	...
Dim ethylaniline								
-H	251	15500	0.291	296	...	0.04	4.26	0.023
2-Me	248	6360	0.128	—	...	0.02	5.49	...
2,6-Di-Me	259	...	0.05	—	...	—	4.69	0.015

(a) C band의 data는 大部分 B.M. Wepster에 의한 것임 (Ref 11). 또 f는 oscillator strength 임.

(b) D band의 data는 H.H. Jaff'e and M. Orchin著 "Theory and Applications of UV spectroscopy" p. 412에서 딴 것임.

(c) pKa=鹽基度, Aniline에 대한 것은 Ref (11)에서, DM A에 대한 것은 Ref(6)에서 딴 것임.

(d) 本實驗에서 測定한 quenching constant.

Table 2에서 橫線(—)은 存在지 않음으로 測定 不可能한 것이며, 點線(...)은 未測定值을 나타냄.

지며 計數率과 濃度사이의 linearity를 얻을 수가 있었다⁽⁶⁾.

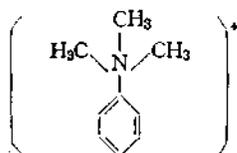


Fig. 3.

이와 같은事實은 確實히 Dimethylaniline의 消光作用이 lone pair electron의 共鳴效果에 依한 것임을 立證하는 것이다. 이와같이 energy 吸收로 非結合電子(non-bonding electron)가 勵起되어 benzene核의 π -電子雲과의 相互作用이 커지고 自身도 π -電子의 性質이 強해지면 間接 또는 直接으로 無輻射轉移에 依하여 基底狀態(Ground state)로 되돌아가는 確率이 커진다는 것이 알려져 있다⁽¹²⁾. 즉 勵起狀態에서의 強한 $n-\pi$ 相互作用으로 ${}^1F_{n-\pi^*} \rightarrow {}^1F_{n-\pi^*}$ 轉移가 일어날 可能性이 커지고 이어서 ${}^1F_{n-\pi^*} \rightarrow {}^3F_{n-\pi^*}$ 移行이 쉽게 일어난다는 것이다. 그러면 長壽命狀態인 ${}^3F_{n-\pi^*}$ 狀態의 勵起에너지는 衝突이나 熱에너지로 消耗되는 것이다. 勿論 直接的인 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移로 三重項狀態를 이룰 수도 있을 것이다. 이와같은 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移는 absorption

spectra의 어느 band에 該當하느냐 하는 問題는 아직 明確한 解決을 못보고 있으며 C band와 D band中 하나 또는 兩 band의 一部分을 이루고 있는 것으로 보고 있다. 즉 強力한 $\pi \rightarrow \pi^*$ band 안에 submerge되어 나타나지 않는 것이다.⁽¹³⁾

結論적으로 dimethylaniline의 消光作用은 (1) 放射線에 依하여 勵起된 scintillator 溶媒分子의 energy가 單純한 溶媒內의 移動으로 dimethylaniline分子에 吸收되고, (2) 이로 인한 分子內勵起로 $n \rightarrow \pi^*$ 轉移를 이르기 쉽게 되고, (3) 結局 無輻射過程으로 勵起energy가 消耗되어 光量子의 數가 減少되고 따라서 計數率의 減少(消光)를 招來하는 것으로 說明할 수가 있다.

References

- (1) F.N. Hayes, *J. Appl. Rad. and Isotopes*, **1**, 49 (1956).
- (2) R.K. Swank, "Liquid scintillation counting" Edited by C.G. Bell, Jr, and F.N. Hayes, Pergamon Press, London, 1958, p. 23.
- (3) S. Glasstone, "The Element of Physical Chemistry" D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1946, p. 635.
- (4) V.N. Kerr, F.N. Hayes and D.G. Ott, *Int. J. Appl. Rad. and Isotopes*, **1**, 284 (1957).
- (5) C-T Peng, Ref. (2) p. 198.
- (6) Ikchoon Lee, Ph. D. Thesis, Univ. of London.
- (7) 又賀昇, 化學의 領域, **17** (2), 16 (1963).
- (8) H. Kallman, and M. Furst, Ref. (2) p. 3.
- (9) a. H. Linschitz and L. Pekkarinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2411 (1960).
b. J.M. Nosworthy, J.L. Magee and M. Burton, *J. Chem. Phys.*, **34**, 83 (1961).
- (10) H. Tsubomura and R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5966 (1963).
- (11) B.M. Wepster, "Steric Effects in Conjugated Systems," Edited by G.M. Gray, Butterworths scientific publications London, 1958, p. 82.
- (12) a. M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 14 (1950)
b. N. Mataga and S. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jan.*, **30**, 368 (1957).
c. R.C. Sangster and J.W. Irvine, *J. Chem. Phys.*, **24**, 670 (1956).
- (13) J.N. Murrell, *J. Chem. Soc.*, 3779 (1956).