

**ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ J-АГРЕГАТІВ ТА КРИСТАЛІВ АМФІФІЛЬНОГО
АНТРОПИРИМИДИНОВОГО БАРВНИКА**

**Ю. П. Пирятинський, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник**

Інститут фізики НАН України

E-mail: yupiryat@iop.kiev.ua

Є. О. Антипов, кандидат технічних наук, доцент

E-mail: ievgeniy.antypov@nubip.edu.ua

С. Є. Тарасенко, кандидат технічних наук, доцент

E-mail: tarasenko@nubip.edu.ua

О. В. Яцун, кандидат фізико-математичних наук, асистент

E-mail: yatsun.o@nubip.edu.ua

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Анотація. Органічні напівпровідникові частки-ланцюжки нанометрового лінійного розміру із впорядкованим розташуванням молекул мають нетипові для інших агрегатних станів нелінійні властивості, цікаві не лише для фундаментальної науки в галузі фото-вольтаїки, але й мають прикладне значення. Такі надмалі частинки розглядають як базовий структурний елемент, що акумулює і перетворює збудження або переносить заряд. Окреме місце в таких дослідженнях займають J-агрегати - ланцюжки молекул органічних барвників, що щільно впорядковані вздовж одного із кристалографічних напрямів. J-агрегати виявляють значно сильніші лінійні і нелінійні властивості, ніж еквівалентна за кількістю і за займаним об'ємом сума окремих молекул. Тому, J-агрегати органічних барвників – це перспективний об'єкт для досліджень з точки зору підсилення взаємодії органічних молекул між собою та з електромагнітним полем.

У роботі досліджуються кристали і плівки Ленгмюра-Блоджет амфіфільної похідної антропириמידинового барвника. Робота ґрунтується на співставленні спектрів відбиття та розділеної в часі флуорисценції ленгмюрівських плівок із поляризованими спектрами відбиття та флуорисценції кристалів барвника. Виявляються і обговорюються відмінності та закономірності у електронних спектрах таких двох фаз конденсованого стану молекул барвника. У спектрах флуорисценції плівок спостерігаються ексимероподібні конформації, що формуються при поглинанні електро-магнітного збудження із характерною залежністю між стоксовим зсувом спектрального піка та часом життя випромінювання. У кристалах такі конформації сформовані вже в основному стані.

Подібність спектрів кристала і плівки вказує на те, що впорядкованість збуджених молекул барвника вздовж довгої осі J-агрегата є аналогічною до пакування молекул у кристалі вздовж b-кристалографічного напрямку. Оцінено мінімальну кількість молекул у J-агрегаті, тобто, число когерентно-зв'язаних молекул.. Для цього застосовано два незалежні підходи: кінетичний – за скороченням часу життя флуорисценції агрегата та спектральний – за звуженням J-смуги поглинання агрегованих молекул. Обидва підходи привели до близьких значень.

Ключові слова: нанокристали, плівки Ленгмюра-Блоджет, J-агрегати, підсилення електронних властивостей органічних молекул, агрегація молекул, самоорганізація молекул

Актуальність. У цій роботі буде розглянуто взаємозв'язок спектральних, кінетичних і структурних властивостей J-агрегатів у ЛБ-плівці АП з одного боку, та електронних спектрів і структурних особливостей кристалів тих самих молекул з іншого.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Дослідження низьковимірних молекулярних об'єктів, що здатні до самоорганізації, J-агрегатів є важливим як з точки зору теорії конденсованого стану, так і можливого застосування у сфері нових технологій. J-агрегат можна уявити собі як низькорозмірну збірку когерентно-пов'язаних молекул. Складові молекули агрегату взаємодіють із випромінюванням когерентно, що призводить до узгодженого коливання електронної густини окремих молекул і делокалізації електронного збудження. Не зважаючи на вагомий експериментальний матеріал із дослідження J-агрегації, нез'ясованими залишаються навіть загальні питання цього явища, наприклад, структура або кількість молекул в агрегаті. Окремі автори пропонують свої значення ступеня агрегації, що варіюються від одиниць [1-4] до десятків [5,6], сотень [7,8] і навіть десятків тисяч [9] молекул.

У свій час [10,11] досліджувалась J-агрегація молекул похідної антропиримидинового барвника у розчинах та плівках Ленгмюра-Блоджет (ЛБ). При переході від розведеного розчину антропиримидина (АП) до ЛБ-плівок спостерігався «червоний» зсув і звуження J-смуги у спектрах, а також інші типові для J-агрегації явища, наприклад: звуження J-смуги при зниженні температури, зменшення часу життя флуоресценції агрегатів при зниженні температури і

зростанні інтенсивності збуджуючого випромінювання, збудження аномально високої поляризованості J-агрегатів.

Мета дослідження – з'ясування впорядкування молекул АП барвника у ЛБ-плівці та кристалі, а також ступеня агрегації J-агрегатів.

Матеріали і методи дослідження. Амфифільна молекула АП (рис.1) складається із антронової групи, що має виражену здатність до потужної флуорисценції, пиримидинової, дифінільної груп, а також із двох алкільних ланцюжків C_4H_9 і C_8H_{17} , які прикріплені до антронової і дифінільних груп молекули відповідно. Кристал вирощений шляхом повільного охолодження насиченого розчину АП. Кристал АП має форму пласкої пластинки у формі голки. Характерні розміри кристалів складають приблизно 5000 x 300 x 30 мкм. Досліджувались спектри відбиття і флуорисценції кристала та ЛБ-плівки АП.

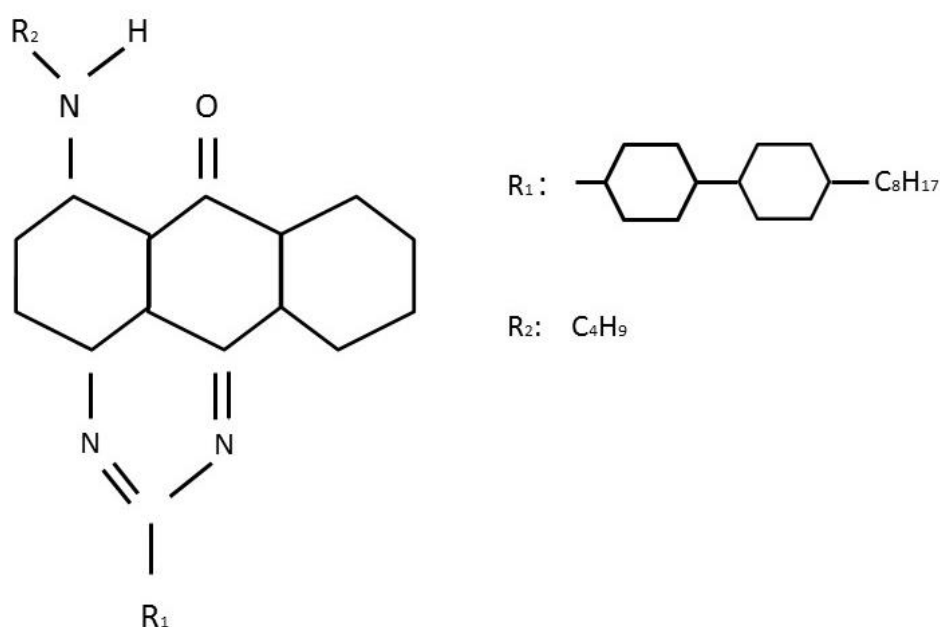


Рис. 1. Структурна формула молекули АП

Результати досліджень та їх обговорення. На рис.2 показано спектри відбиття (1), інтегральної (2) і розділеної у часі (2.1-2.3) флуорисценції ЛБ-плівки АП при температурі $T = 77$ К. Найінтенсивніша смуга у спектрі 1 має максимум при 530 нм і пов'язана із відбиттям збуджуючого випромінювання J-агрегатами [10]. Спектр 2 відображає кілька станів випромінювання ЛБ-плівки, які чітко проявляються при певних часах затримки t_d реєстрації флуорисценції відносно максимуму лазерного

імпульса збудження. При $t_d = -5$ нс максимум спектра флуорисценції розташований при $\lambda = 570$ нм (спектр 2.1). При більших часах затримки $t_d = 20$ нс у спектрі ЛБ-плівки проявляються головним чином випромінювальний стан при $\lambda = 610$ нм (спектр 2.2). На спектрі 2.3, що зареєстрований при $t_d = 1$ мкс, переважає стан із максимумом випромінювання при $\lambda = 630$ нм.

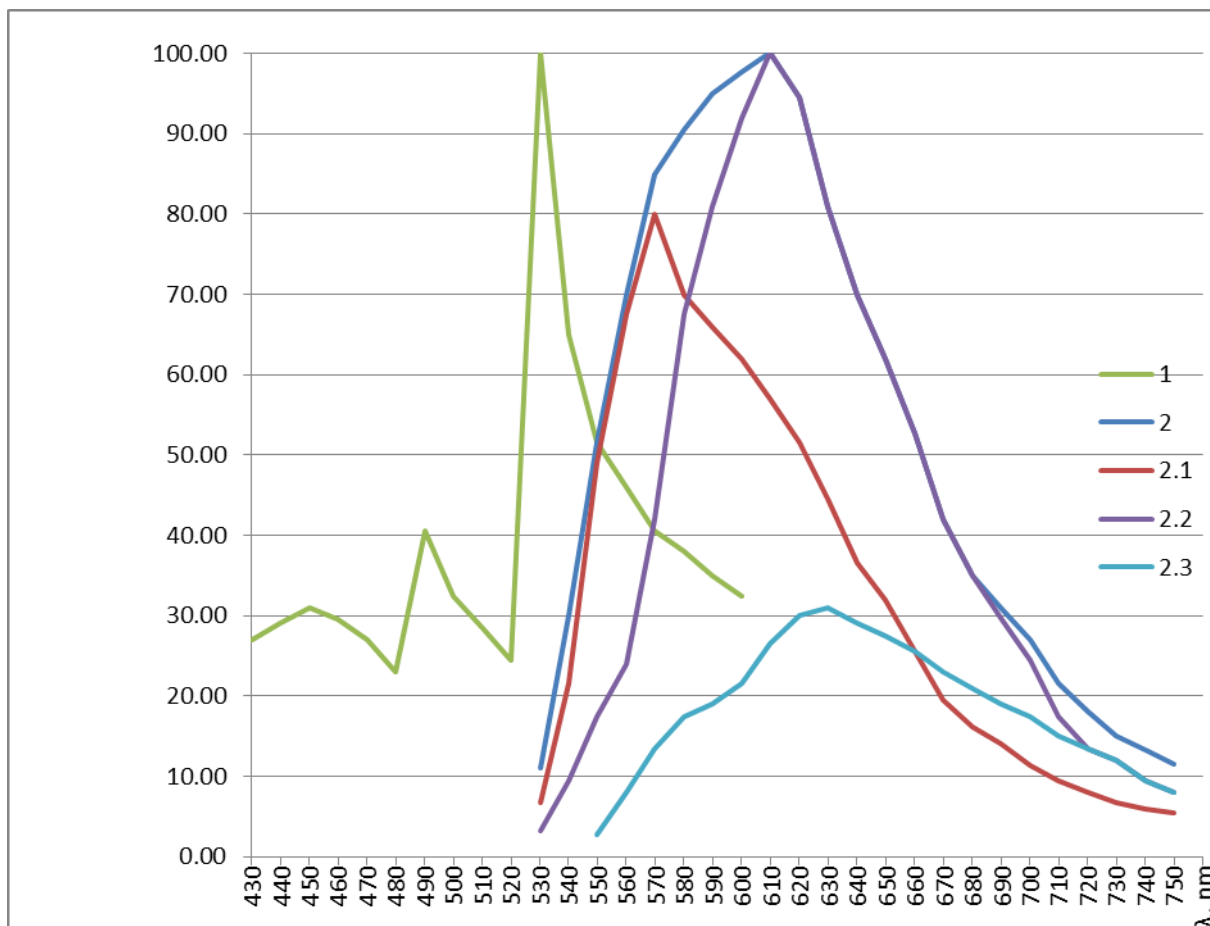


Рис. 2. Спектри відбиття (1), інтегральної (2) і розділеної у часі (2.1-2.3) флуорисценції ЛБ-плівки АП при температурі $T = 77$ К. Розділені у часі спектри зареєстровані при таких часах затримки τ_d відносно максимуму лазерного імпульсу: 5 нс (2.1), 20 нс (2.2) і 1 мкс (2.3)

На рис.3 наведено спектри відбиття (1, 2) і флуорисценції (3) кристала АП, що поляризовані вздовж довгої осі кристала. Спектральні переходи кристала проявляються одночасно в обох спектрах. Однак, можна зауважити, що на різних ділянках кристала АП переважають певні спектральні стани. Так, у спектрі 1 найінтенсивніші електронні переходи розташовані при $\lambda = 530$ і 570 нм, тоді як у спектрі 2 чітко виділяються смуги відбивання з максимумами при 605 , 630 , 760 і 700 нм. Спектр 3 містить дві інтенсивні смуги флуорисценції із максимумами при 570 і

690 нм.

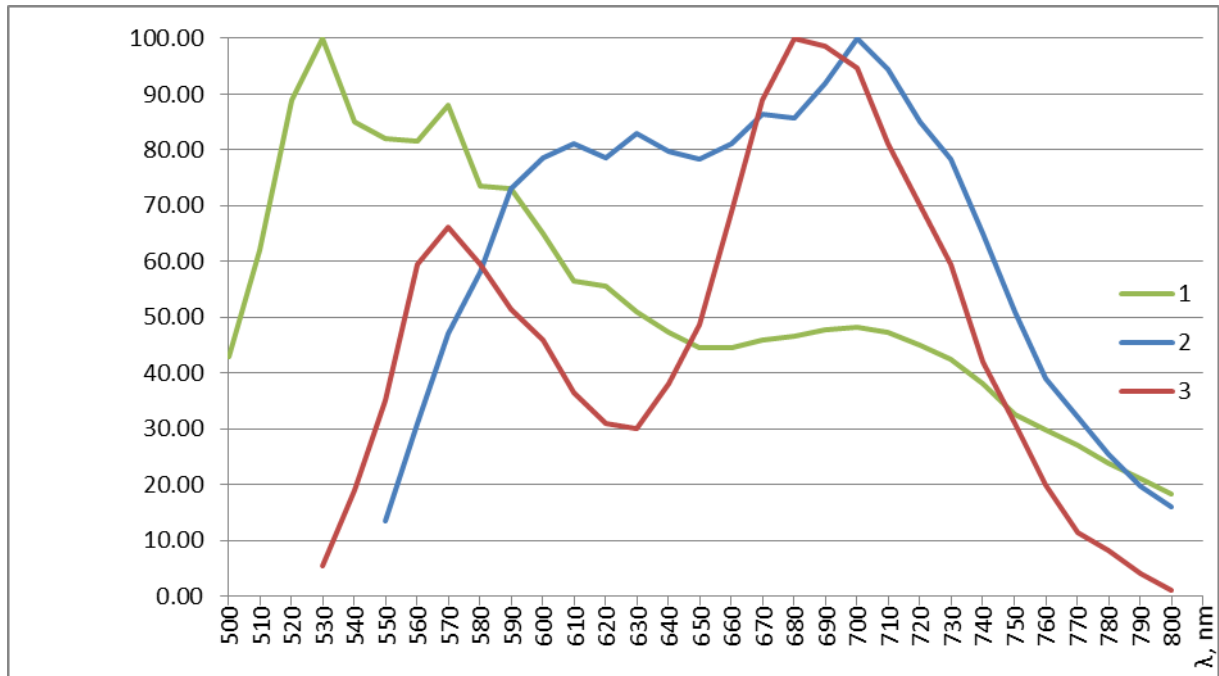


Рис. 3. Спектри відбиття (1, 2) і інтегральної флуорисценції (3) кристала АП, що поляризовані вздовж довгої осі кристала.

Спектри 1 і 2 відповідають відбиттю різних ділянок кристала, що є паралельними до його довгої осі. Спектри зареєстровані при кімнатній температурі.

Порівнюючи рис. 2 і 3, можна зауважити, що стани, які проявляються у спектрах ЛБ-плівки, присутні також і в кристалах АП. При порівнянні спектрів потрібно прийняти до уваги можливість невеликого енергетичного зсуву смуг відбиття відносно безфонних смуг поглинання і випромінювання, який передбачає феноменологічна теорія відбиття. На рис. 3 окрім спільних із ЛБ-плівкою спектральних переходів із максимумами при 530, 570, 610 і 630 нм у довгохвильовій області спектра проявляються суто кристалічні стани. Але спершу обговорим природу короткохвильових «загальних» для ЛБ-плівки і кристала АП станів.

У роботах [10,11] спектральний перехід при 530 нм пов'язується із утворенням J-агрегатів у ЛБ-плівці. Те, що аналогічний стан проявляється також і у кристалі АП, підтверджує кристалічну впорядкованість амфифільних молекул у J-агрегаті. Тут маємо на увазі, що впорядкування молекул вздовж довгої осі J-агрегата аналогічне стекінгу молекул АП вздовж **b**-кристалографічного напрямку у кристалі. Тому, J-агрегат у ЛБ-плівці можливо розглядати як одновимірний кристал.

Стани при 570, 610 і 630 нм також можна пов'язати із J-агрегатами, які, однак, утворюються не в основному стані, а у збудженому. Такі агрегати мають більший зсув у довгохвильовий бік спектра відносно молекулярного переходу і більші часи затухання флуорисценції. Так, агрегат із максимумом флуорисценції при $\lambda_1 = 570$ нм характеризується стоксовим зсувом $\Delta\nu_1 = 2220 \text{ см}^{-1}$ і часом випромінювальної релаксації $\tau_1 = 3,7$ нс. Агрегат із максимумом флуорисценції при $\lambda_2 = 610$ нм має такі характеристики: $\Delta\nu_2 = 3370 \text{ см}^{-1}$ і $\tau_2 = 5,4$ нс, а стану при $\lambda_3 = 630$ нм властивий «червоний» зсув $\Delta\nu_3 = 3890 \text{ см}^{-1}$ і проявляється він при більших часах затримки.

Подібні спектрально-кінетичні особливості спостерігались в аморфних плівках антрацену, одержаних вакуумним напиленням на підкладку при $T = 80 \text{ К}$ [12]. Зауважимо, що в нашому випадку спектральні властивості молекули АП визначаються її головною частиною – антроном, який є похідною антрацена. У [12] описано спектральну поведінку ексимерів антрацена, які мають три типи конформацій. Ці конформації відрізняються ступенем перекриття та взаємної орієнтації довгих осей молекул в ексимерній парі. Ексимер антрацена першого типу із паралельною орієнтацією довгих осей молекул і частковим перекриттям двох бензольних кілець має стоксовий зсув $\Delta\nu_1 = 2600 \text{ см}^{-1}$ і час затухання флуорисценції $\tau_1 = 10$ нс. У ексимері другого типу довгі осі молекул розташовані під кутом 30° і також має місце часткове перекриття двох бензольних кілець. При цьому $\Delta\nu_2 = 3500 \text{ см}^{-1}$ і $\tau_2 = 36$ нс. Ексимеру третього типу властива паралельна орієнтація довгих осей молекул і часткове перекриття трьох бензольних кілець із такими величинами $\Delta\nu_3 = 4400 \text{ см}^{-1}$ і $\tau_3 = 165$ нс. Як і у випадку з АП, збільшення стоксового зсуву $\Delta\nu$ супроводжується зростанням τ . У [12] збільшення $\Delta\nu$ пов'язується із зростанням взаємодії між парами молекул в ексимерах трьох типів. Збільшення τ пояснюють зростанням заборони на спектральний перехід в ексимері в міру посилення взаємодії між центросиметричними молекулам антрацену із паралельними дипольними моментами.

У випадку АП набір дискретних станів у спектрах ЛБ-плівки можна пов'язати або із наявністю різноманітних молекулярних конформацій у J-агрегатах, що утворюються в збудженому стані, або із однотипними J-агрегатами, які

відрізняються лише кількістю молекул. У [13-15] наведено такий вираз для величини зсуву смуги поглинання молекулярного асоціата із N паралельно розташованих молекул відносно смуги мономера:

$$\Delta E_N = E_a - E_m = [4(N-1)/N][M^2/r^3][1-3\cos^2\theta], \quad (1)$$

де E_a і E_m – енергії збудженого стану асоціату і мономера, відповідно, M – дипольний момент переходу молекули, r – відстань між молекулами, θ – кут нахилу дипольного моменту молекули відносно осі агрегату. Із першого множника формули стає очевидним дискретний характер енергетичного спектру ансамблю із агрегатів різної довжини. Причому спектр енергетичних станів J-агрегатів із різною кількістю складових молекул сходиться в сторону менших енергій. Якщо в цю формулу підставити величину «червоного» зсуву для смуги при $\lambda_n = 570$ нм і відповідні параметри наведені у [10], то одержимо $N \sim 1,2$. Отже, формула (1) непридатна для нашого випадку, оскільки величини зміщення у довгохвильову область спектру набагато перевищують зміщення, яке викликане приєднанням до агрегату додаткових молекул. Відомо, що спектральні смуги агрегатів із $N > 4$ зливаються в одну суцільну смугу і вже не розрізняються [16]. Таким чином, будемо вважати, що на рис.2 проявляються ексимерні стани, які пов'язані із присутністю у ЛБ-плівці J-агрегатів різних конформацій.

Можливо допустити, що розташування сусідніх молекул у J-агрегатах із ексимерною поведінкою подібне до конформацій відповідних ексимерів антрацену. Те, що у склад J-агрегатів входить більша кількість молекул, ніж в ексимер, не повинен суттєво вплинути на спектральні властивості агрегатів, оскільки «багаточастковий» доданок до енергії ексимерних станів є малим [16]. Наявність в антроні атома кисню із електронно-акцепторними властивостями позначиться на спектральних і кінетичних характеристиках ексимероподібних J-агрегатів. У результаті стоксові зсуви і часи життя флуорисценції для трьох конформацій агрегатів АІ та антрацена будуть відрізнятися. У ексимерній парі антрацену молекулам ніщо не заважає зближуватись. Тому, для випадку антрацену можна очікувати відносно більших стоксових зсувів $\Delta\nu$. З іншого боку, молекули антрацену є центросиметричними і ван-дер-ваальсова взаємодія викликає компенсацію

паралельних дипольних переходів в ексимерній парі. Заборона оптичних переходів в ексимері антрацену зумовлює більші часи життя флуорисценції τ . Наявність полярної частини в молекулі АП (атом кисню антрона і нецентросиметричність цієї молекули) повинно проявитись у її оптичних властивостях так. Кулонівське відштовхування полярних частин АП заважає зближенню і взаємодії молекул в агрегаті. Отже, для ексимерів АП величини $\Delta\nu$ мають бути меншими. Додавання певного статичного дипольного моменту до оптичних переходів в агрегатах АП (іншими словами, поява виділеного напрямку в коливаннях електронної густини) примушує сусідні молекули коливатись у фазі. Зняття заборони на оптичні переходи призводить до нижчих значень τ . Саме таке співвідношення між величинами $\Delta\nu$ і τ для відповідних конформацій антрацену і АП спостерігається на експерименті (див. вище).

Залишилося з'ясувати природу суто кристалічних станів, що проявляються на рис. 3 у довгохвильовій області спектру. Цим станам властиві більші «червоні» зсуви $\Delta\nu \sim 5300 \text{ см}^{-1}$ і сильна міжмолекулярна взаємодія. Такі особливості вказують на малу відстань між сусідніми молекулами вздовж b -осі в кристалі АП і значне перекриття площин молекул. Суттєве зближення молекул АП може мати місце при умові компенсації їх статичних дипольних моментів. Це може трапитись при реалізації такої кристалічної конформації, коли сусідні молекули АП орієнтовані назустріч один одному, а довгі вуглеводневі хвости направлені у протилежні сторони. Така орієнтація молекул неможлива у ЛБ-плівці X-типу, коли алкільні заміщувачі зорієнтовані в один бік.

На рис. 4 наведено усі чотири типи конформацій, які мають місце в ЛБ-плівці і кристалі АП. Перші три конформації реалізуються в ЛБ-плівці лише у збудженому стані і проявляють ексимероподібні спектральні властивості. Такі ексимерні J-агрегати можуть виникати або при взаємодії між молекулами, які в основному стані не взаємодіють, або в результаті конформаційної перебудови J-агрегата. J-агрегат існує уже в основному стані і проявляється у спектрах відбиття при 530 nm. Імовірно, відбувається передача енергії від високоенергетичних до низькоенергетичних ексимерних станів. Організація молекул вздовж b -осі кристалу

АП подібна до вищеописаних конформацій. Однак, у кристалі реалізується ще одна, суто кристалічна, конформація із найщільнішим пакуванням молекул. Те, що інтенсивності тих самих смуг відбиття відрізняються для різних частин кристала (рис. 3), вказує на певне переважаюче пакування молекул у різних областях кристала.

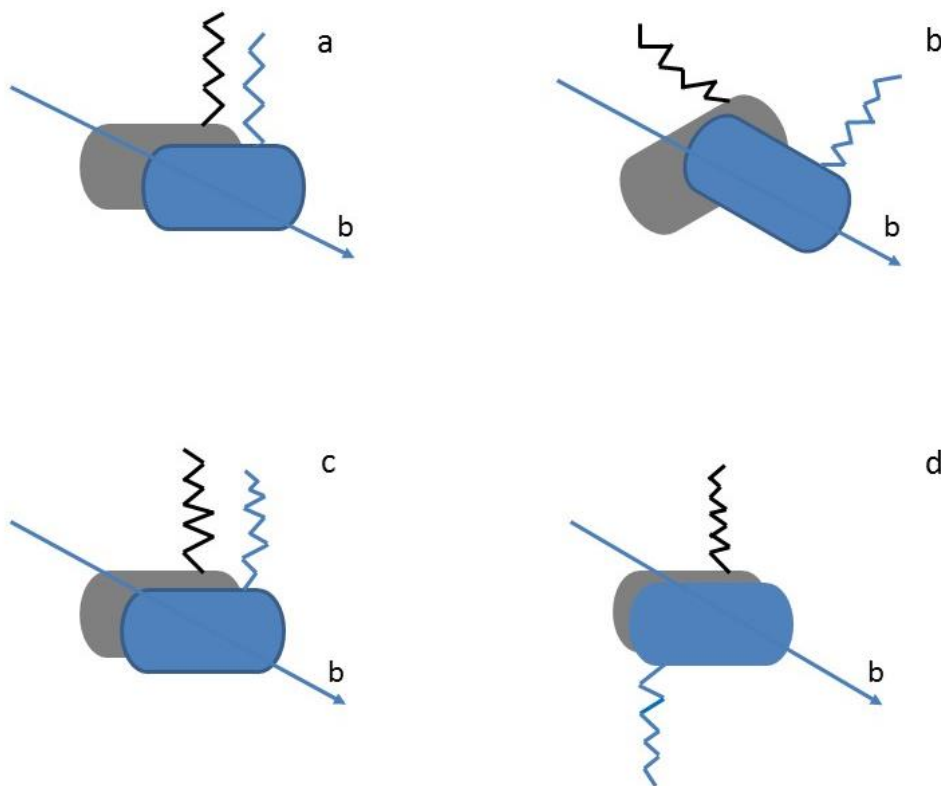


Рис. 4. Схема можливого розташування сусідніх молекул АП вздовж довгої осі J-агрегатів у випадку ЛБ-плівки (а-с) та вздовж b-кристалографічного напрямку у кристалі (а-d).

Молекула АП зображена схематично – лише її антронова частина і довгий алкільний хвіст.

При дослідженні J-агрегації важливою задачею є визначення кількості молекул N у агрегаті. Способи оцінки N ґрунтуються на вимірюванні спектральних і кінетичних властивостей речовини, коли відбувається агрегація. Так, при зміні агрегатного стану речовини від молекулярних розчинів АП до ЛБ-плівок відбувалося зменшення часу життя флуорисценції барвника від $\tau_0 = 112$ нс для мономерів до $\tau_{T=77\text{K}} = 3,7$ нс при температурі $T = 77$ К для агрегатів, що випромінюють при 570 нм [10]. Зменшення температури вимірювань призводило до подальшого зменшення часу життя випромінювання J-агрегатів: $\tau_{T=5\text{K}} \sim 2$ нс [11].

Вважається, що зменшення часу життя або збільшення швидкості флуорисценції J-агрегата порівняно із окремою молекулою обумовлено резонансною взаємодією складових молекул асоціату і делокалізацією електронного збудження за N молекулами агрегату. Число N свідчить про ступінь впорядкованості J-агрегата. Швидкість випромінювальної релаксації лінійних асоціатів або швидкість надвипромінювання із k-го стану екситонної зони агрегату Γ_k при низьких температурах та рівні збудження можна виразити так [7], при непарних k :

$$\Gamma_k = \gamma/2 * 8/(k\pi)^2 * (N + 1), \quad (2)$$

При парних k, $\Gamma_k = 0$, де γ – швидкість флуорисценції мономеру, k – номер випромінювального стану в екситонній зоні, N – кількість молекул у J-агрегаті. Задля спрощення будемо вважати, що у випромінюванні задіяний лише рівень k = 1, тобто, дно екситонної зони. Після спрощень, зв'язок між часами випромінювальної релаксації τ ($\tau = 1 / \Gamma$) мономеру τ_0 , агрегату τ_a і кількістю молекул у J-агрегаті визначається таким простим виразом [5, 17]:

$\tau_a = \tau_0 / 0,81N$. Таким чином, для випадку J-агрегата АП у ЛБ-плівці, що випромінює при $\lambda = 570$ нм, маємо $N_{570\text{nm}}(T = 77 \text{ K}) = 3,7$ при температурі рідкого азоту і $N_{570\text{nm}}(T = 5 \text{ K}) = 6,8$ при температурі рідкого гелію.

Тепер застосуємо інший спосіб оцінки кількості молекул у J-агрегаті, що ґрунтується на зменшенні напівширини смуги поглинання асоціату із максимумом при 530 нм [10, 11]. Звуження J-смуги при агрегації також пояснюється резонансною взаємодією агрегованих молекул. Неоднорідна ширина екситонних рівнів при відсутності міжпозиційної кореляції неоднорідностей у $N^{1/2}$ разів менша, ніж неоднорідна ширина молекулярного рівня [18]. Напівширина молекулярного переходу $\Delta\nu_0 = 980 \text{ cm}^{-1}$, тоді як для агрегатів АП при азотній і гелієвій температурах отримано $\Delta\nu_{530}(T = 77 \text{ K}) = 430 \text{ cm}^{-1}$ та $\Delta\nu_{530}(T = 5 \text{ K}) = 400 \text{ cm}^{-1}$. Таким чином, одержуємо $N_{530}(T = 77 \text{ K}) = 5,2$; $N_{530}(T = 5 \text{ K}) = 6$. Заниження значень N при вищих температурах пов'язано із обмеженнями теорій, які використовують для визначення N: з одного боку, із температурним заселенням екситонних рівнів k = 2, 3, ..., а з іншого – із однорідним (фононним) розширенням J-смуги завдяки зростанню ймовірності непрямих переходів. Таким чином, J-агрегати, що мають максимуми

спектральних переходів при $\lambda = 530$ і 570 нм, складаються із шести-семи молекул. Наведені значення N слід розглядати як мінімальні.

Висновки та перспективи. Наведені результати дозволяють зробити такі висновки. Кореляція спектральних властивостей двох фаз конденсованого стану (ЛБ-плівки і кристала АП), ймовірно, обумовлена подібністю молекулярної організації. Дійсно, в молекулярних кристалах взаємодія вздовж кристалографічного напрямку c є традиційно слабим. У кристалі АП взаємодія молекул вздовж a -напрямку ослаблене стеричними перешкодами – алкільними хвостами. Через це, площини сколу кристалу паралельні b -осі. Різноманіття міжмолекулярної взаємодії у кристалах та ЛБ-плівках АП, що спостерігається на експерименті, обумовлене стекінгом молекул вздовж b -кристалографічного напрямку. (Із стекінгом молекул, у даному випадку, можливо асоціювати книжкову полицю, яка заповнена книжками не надто щільно, де книжки знаходяться не вертикально, а під кутом до горизонту). Якщо в кристалах такі особливості молекулярної структури викликані природними причинами кристалоутворення, то у випадку плівок методика ЛБ вносить елемент примусу до процесу збору молекул у агрегат. На відміну від кристала, далекий порядок у J -агрегаті поширюється на обмежену кількість молекул, які називають когерентно-зв'язаними. У J -агрегаті кількість когерентно-зв'язаних молекул у будь-якому напрямку обмежена, тоді як у монокристалі таке значення визначається його розмірами. Таким чином, під J -агрегатом слід розуміти низькорозмірний надмолекулярний об'єкт, якому властиве кристалічне впорядкування молекул і обмежена трансляційна симетрія. З огляду на малі розміри такого об'єкта, J -агрегат можна розглядати як органічний нанокристал. Мінімальна кількість молекул у J -агрегаті АП оцінена у 6 – 7.

Список використаних джерел

1. Stiel H., Daehne S., Teuchner K. *J. Lumin.* 1988, 39(6), 351-360.
2. Stiel H., Teuchner K. *J. Mol. Struct.* 1984, 114(2), 51-63.
3. Scherer P.O.J., Fischer S.F., Knapp K.W. *Chem. Phys. Lett.* 1984, 106(2), 191-199.
4. Богданов В.Л., Викторова Е.Н. *Письма в ЖЭТФ* 1991, 53(2), 100-109.
5. Малышев В.А. *Опт. и спектр.* 1991, 71(6), 873-886.
6. Dinter M. *J. Chem. Phys.* 1984, 80(5), 2914-2928.

7. De Boer S., Wiersma D.A. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 165(1), 45-58.
8. Kopainsky B., Kaiser W. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 88(3), 357-368.
9. Sundström V., Gillbro T. *J. Chem. Phys.* 1988, 89(5), 2754-2769.
10. Пирятинський Ю.П., Яцун О.В., Юдин С.Г., Палто С.П. *УФЖ* 1993, 38(11), 169-178.
11. Пирятинський Ю.П., Яцун О.В. *УФЖ* 1994, 39(9-10), 996-1008.
12. Hofmann J., Seefeld K.P. *Mol. Phys.* 1979, 37(3), 973-987.
13. McRae E.G., Kasha M., *J. Chem. Phys.* 1954, 28(4), 721-736.
14. Южаков В.И. *Успехи химии* 1979, 47(11), 2007-2021.
15. Fujiki M., Tabei H., Kurihara I. *J. Phys. Chem.* 1988, 92(5), 1281-1296.
16. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Наука, 1985. Т.1. 464 с.
17. Spano F.C., Mukamel S. *J. Chem. Phys.* 1989, 91(2), 683-698.
18. Knapp E.W. *Chem. Phys.* 1984, 85(1), 73-89.

References

1. Stiel H., Daehne S., Teuchner K. (1988). *J. Lumin.* 39(6), 351-360.
2. Stiel H., Teuchner K. (1984). *J. Mol. Struct.* 114(2), 51-63.
3. Scherer P.O.J., Fischer S.F., Knapp K.W. (1984). *Chem. Phys. Lett.* 106(2), 191-199.
4. Bogdanov V.L., Viktorova E.N. (1991). *ZhETPh* (Rus. ed.), 53(2), 100-109.
5. Malyshev V.A. (1991). *Opt. and Spectr.* 71(6), 873-886.
6. Dinter M. (1984). *J. Chem. Phys.* 80(5), 2914-2928.
7. De Boer S., Wiersma D.A. (1990). *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165(1), 45-58.
8. Kopainsky B., Kaiser W. (1982) *Chem. Phys. Lett.* 88(3), 357-368.
9. Sundström V., Gillbro T. (1988). *J. Chem. Phys.* 89(5), 2754-2769.
10. Piryatinskii Yu.P., Yatsun O.V., Yudin S.G., Palto S.P. (1993). *Ukr. J. Phys.*, 38(11), 169-178.
11. Piryatinskii Yu.P., Yatsun O.V. (1994). *Ukr. J. Phys.* 39(9-10), 996-1008.
12. Hofmann J., Seefeld K.P. (1979). *Mol. Phys.* 37(3), 973-987.
13. McRae E.G., Kasha M. (1954). *J. Chem. Phys.* 28(4), 721-736.
14. Yuzhakov V.I. (1979). *Uspekhi khimii* 47(11), 2007-2021.
15. Fujiki M., Tabei H., Kurihara I. (1988). *J. Phys. Chem.* 92(5), 1281-1296.
16. Poup M., Swenberg Ch. (1985). Electronic processes in organic crystals. Nauka, v.1. 464.
17. Spano F.C., Mukamel S. (1989). *J. Chem. Phys.* 91(2), 683-698.
18. Knapp E.W. (1984). *Chem. Phys.* 85(1), 73-89.

ELECTRONIC STATES OF J-AGGREGATES AND OF CRYSTALS OF AMPHIPHILIC ANTHROPYRIMIDINE DYE

YU. Piryatinskii, I. Antypov, S. Tarasenko, O. Yatsun

Abstract. *Electronic spectra of crystals as well as of Langmuir-Blodgett films of amphiphilic derivative of anthropyrimidine dye were studied in the article. Reflection and time-resolved fluorescence spectra of LB-films were compared with polarized reflection*

and fluorescence spectra of dye's crystals. Fluorescence spectra of films show eximer-like conformations with typical dependence between Stox's-shift of spectral pick and fluorescence life-time. In crystals, these conformations are realized already in basic state. Similarity of crystal's and of LB-film's spectra points out that the arrangement of excited dye's molecules along the long axis of J-aggregate is similar to molecular packaging in crystal along b-crystallographic direction. It was estimated the minimal quantity of molecules in J-aggregate.

Key words: *nano-size organic dye crystals, Langmuir-Blodgett films, J-aggregates, association of dye molecules, enhancement of electronic properties of aggregated dye molecules, seft-assembling of molecules*