ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Моритаки Сергея Сэидзировича «Плазмон-экситонное взаимодействие и оптические свойства наночастиц с металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика

Диссертационная работа Моритаки Сергея Сэидзировича посвящена теоретическому исследованию проблемы взаимодействия света с гибридными наносистемами: металлоорганическими наночастицами типа “ядро-оболочка”, содержащими в своем составе слои металл/J-агрегат красителей, диэлектрик/металл/J-агрегат, металл/диэлектрик/ J-агрегат красителей, биметалл/J-агрегат, полупроводник/металл/J-агрегат. Подобного рода гибридные частицы сочетают в себе достоинства экситонной подсистемы, связанные с большой силой осциллятора радиационного перехода и малой шириной J-полосы поглощения, а также плазмонной подсистемы, способной приводить к сильному возрастанию локального поля вблизи поверхности частицы по сравнению с внешним электромагнитным излучением. В условиях электронного возбуждения достигается сильная пространственная локализация светового поля и усиление эффективности его взаимодействия с обеими компонентами гибридной наноструктуры. При этом у гибридной частицы возможно появление новых оптических свойств, не характерных отдельным компонентам. Именно эти эффекты, получившие название плазмон-экситонных и вызывают в настоящее время большой фундаментальный и практический интерес. В случае, когда результирующие оптические свойства гибридных систем существенно отличаются от свойств отдельных металлической и J-агрегатной подсистем, их электромагнитная связь является эффективной. Наибольшую важность в проектировании подобных систем играют вопросы прогнозирования их оптических свойств при заданном дизайне. Решение этой проблемы открывает возможности для рассмотрения проявлений плазмон-экситонных эффектов (расщепление Раби, эффект Фано, эффект Перселла и т.п.) не только в одиночных наноструктурах, но и в их коллективах с учетом неоднородности формируемых в реальных синтетических условиях гибридных наноструктур. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению гибридных наносистем металл/J-агрегат, до сих пор остаются нерешенными многие задачи. В частности, необходима разработка способа надежного определения эффективности плазмон-экситонной связи в наночастицах металл/J-агрегат типа ядро-оболочка, хотя именно такие частицы находятся в фокусе наибольшего внимания исследователей на протяжении нескольких последних десятилетий. Требуются детальные расчеты эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в спектрах поглощения и рассеяния света в многослойных

металлоорганических наночастицах со слоем в виде упорядоченных молекулярных агрегатов красителей. Остаются неразработанными в достаточной степени модели для надежного описания оптических и поляризационных свойств J- и H-агрегатов красителей с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке, представляющими больший практический интерес, чем наиболее изученные J- агрегаты, в элементарной ячейке которых одна молекула красителя.

Таким образом, исследования новых физических явлений и механизмов плазмон-экситонной связи в гибридных металлоорганических наноструктурах различного состава и размеров лежат в русле широко проводимых и востребованных в настоящее время работ в области гибридной и органической фотоники и оптоэлектроники, а представляемые в диссертации С. С. Моритаки исследования, безусловно, являются весьма **актуальными**.

Диссертация содержит обширный материал и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 188 страниц с 57 рисунками и 7 таблицами. В диссертации использовано 217 литературных источников.

Во введении диссертации автор обосновывает актуальность темы исследования, формулирует цели и решаемые задачи, описывает научную и практическую значимость полученных результатов, приводит положения, выносимые на защиту, а также сведения о личном вкладе в работу и об ее апробации.

Первая глава посвящена обзору литературы по оптическим свойствам упорядоченных молекулярных J-агрегатов красителей, плазмонных наночастиц и гибридных металлоорганических наночастиц на их основе. Обращено внимание на агрегаты с более сложной, чем традиционные агрегаты цианиновых красителей с одной молекулой в элементарной ячейке, геометрической структурой. Кратко изложены основные положения теории молекулярных экситонов Френкеля и особенности их описания в супрамолекулярных системах. Перечислены базовые свойства локализованных плазмон-поляритонов, условия наступления оптических резонансов. Выполнено обобщение предшествующих работ, посвященных механизмам и эффектам плазмон-экситонной связи, что позволяет понять, какое место занимает диссертационная работа в выбранном автором направлении исследований. Обсуждаются основы поглощения и рассеяния света гибридными частицами, в частности, рассмотрено обобщение теории Ми на случай многослойных частиц.

Во второй главе представлены результаты изучения процессов фотопоглощения неполяризованного и линейно-поляризованного света упорядоченными нитевидными агрегатами красителей с двумя молекулами в

элементарной ячейке, дипольные моменты перехода которых не лежат в одной плоскости с осью агрегации. Наиболее важный новый результат главы 2 состоит в разработке оригинальной теоретической модели, которая в наглядном аналитическом виде надежно количественно описывает зависимости спектров поглощения и линейного дихроизма нитевидными упорядоченными агрегатами с двумя произвольно-ориентированными молекулами в элементарной ячейке.

Полученные при этом С. С. Моритакой формулы удобны для применения в конкретных расчетах. В качестве предельных случаев предложенная модель содержит известные ранее результаты для агрегатов с одной молекулой в элементарной ячейке. Показано, что модель содержит известные ранее результаты для агрегатов J-, H-, HB- и X-типов в качестве частных случаев. С помощью этой модели автором диссертации впервые дано количественное объяснение всех основных закономерностей в спектрах поглощения света J-агрегатом красителя псевдоизоцианина (PIC), который активно применяется в фотохимии и оптике на протяжении многих десятилетий.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования механизмов ближнепольной электромагнитной связи ядра и оболочки гибридных металлоорганических наночастиц. При этом решается важная не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения задача нахождения конкретной количественной меры эффективности плазмон-экситонной связи. Соответствующие константы связи представляют большую фундаментальную и практическую значимость. Реализован подход, который является физически обоснованным для описания систем "ядро-оболочка", когда плазмонное ядро участвует в электромагнитной связи с двумя расщепленными экситонными модами J-агрегатной оболочки красителя. Из-за наличия внутренней и внешней границ оболочки взаимодействие дипольного плазмон-поляритона происходит одновременно с двумя экситонными модами, различающимися друг от друга пространственным распределением вектора поляризации. В работе С. С. Моритаки было впервые установлено, что для двухслойных гибридных наносфер в квазистатическом приближении количественная характеризация эффективности этого взаимодействия требует введения в теорию двух констант плазмон-экситонной связи вместо одной константы, содержавшейся в ранее используемой для этих целей модели двух связанных осцилляторов, что является принципиально новым и важным результатом диссертационной работы. Автором было показано, что использование аналитических выражений предложенной модели обеспечивает корректное описание спектров экстинкции света исследованными частицами без каких-либо подгоночных параметров. В этом состоит принципиальное преимущество перед традиционной моделью двух связанных осцилляторов, которая не позволяет дать даже качественное объяснение спектров экстинкции, несмотря на возможность варьирования подгоночных параметров. В этой главе диссертации были также установлены зависимости двух констант плазмон-

экситонной связи от геометрических параметров и оптических констант материалов двухслойной частицы.

В **четвертой главе** С. С. Моритакой был выполнен обширный комплекс расчетов, направленный на исследование эффектов плазмон-экситонной связи в трехслойных металлоорганических наночастицах различного состава и размера, которые прежде не были исследованы. Продемонстрирована реализация двойного антипересечения энергетических ветвей гибридных мод частиц диэлектрик/металл/J-агрегат при варьировании толщины промежуточного металлического слоя, что вызвано взаимодействием дипольного плазмона с двумя экситонными модами оболочки. Показана возможность реализации различных режимов плазмон-экситонной связи в наночастицах с полупроводниковым ядром, покрытым двойной оболочкой металл/J-агрегат. В частности, помимо режимов слабой и сильной плазмон-экситонной связи продемонстрирован режим, при котором в спектре рассеяния возникает асимметричный контур, описываемый формулой Фано. На примере трехслойных частиц с пассивным промежуточным слоем показаны существенные различия в поведении сечения поглощения света вблизи резонансных частот верхней и нижней экситонных мод органической оболочки при варьировании толщины прослойки. Результаты выполненных расчетов демонстрируют также возможность эффективного управления глубиной спектрального провала, обусловленного сильной плазмон-экситонной связью с двумя модами экситонной оболочки, за счет использования двухслойного биметаллического ядра с варьируемым отношением радиусов его внутренней и внешней частей.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертации.

Наиболее важные конкретные результаты диссертационной работы, обладающие **новизной и теоретической значимостью:**

1. Разработана новая модель описания процессов поглощения поляризованного и неполяризованного света нитевидными J-агрегатами с двумя молекулами в непланарной элементарной ячейке. Выведенные формулы для коэффициентов поглощения света и линейного дихроизма включают аналитические зависимости от углов ориентации молекул в элементарной ячейке.

2. Впервые количественно описаны все основные особенности спектров фотопоглощения и линейного дихроизма J-агрегата красителя псевдоизоцианина. Дано объяснение степени поляризации его экситонных полос поглощения, в частности, семикратного превышения коэффициента поглощения света, поляризованного параллельно оси агрегата, над коэффициентом поглощения света, поляризованного перпендикулярно этой оси, в максимуме J-полосы красителя.

3. Предложен новый способ количественного описания эффективности плазмон-экситонной связи в гибридных наносферах. Этот способ, в отличие от имевшихся ранее для таких систем, корректно учитывает эффект существенного расщепления двух экситонных мод J-агрегатной оболочки и их электромагнитную связь с дипольным плазмоном в металлическом ядре. В квазистатическом приближении получены аналитические выражения для двух констант связи и показано, что типичные значения их отношения варьируются от 0.7 до 2.2.

4. Показано хорошее согласие результатов разработанной модели с точными расчетами по обобщенной теории Ми спектров экстинкции света наносферами с серебряным ядром и оболочкой J-агрегата порфиринового красителя TCPP, а также с золотым ядром и оболочкой J-агрегатов цианиновых красителей PIC и TDBC. Установлено, что для частиц с серебряным ядром константы связи оказываются в два раза выше, чем для золотого, и составляют 0.13 эВ и 0.11 эВ при отношении объема оболочки к полному объему частицы, равном 0.42.

5. Показано, что для частиц с полупроводниковым ядром и двойной оболочкой Au/TDBC варьирование толщины промежуточного слоя позволяет реализовать асимметричный спектральный контур, описываемый формулой Фано. При толщинах золотого и J-агрегатного слоев 12 нм и 4 нм и радиусе ядра 60 нм параметр асимметрии q в формуле Фано оказывается равным –0.5, –0.7 и –1.0 для материалов ядра Si, GaP и ZnSe соответственно.

6. Для частиц биметалл/J-агрегат, металл/диэлектрик/J-агрегат и полупроводник/металл/J-агрегат установлены значения геометрических параметров, при которых реализуются основные режимы плазмон-экситонной связи, определяющие качественно различный характер оптических спектров.

Достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, определяется использованием современных физически обоснованных теоретических методов и подходов, ранее многократно доказавших свою эффективность при решении разнообразных задач оптики супрамолекулярных систем и нанофотоники. Использованные в работе значения диэлектрических параметров материалов находятся в соответствии с надежными литературными источниками. Результаты проведенных расчетов подтверждаются сравнением с имеющимися экспериментальными данными, а также с расчетами, выполненными разными методами.

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами данных WoS и Scopus, а также входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Замечания по диссертации:

1. Для рассматриваемых в диссертации моделей многослойных гибридных органо-неорганических систем типа "ядро-оболочка" автору следовало бы выполнить краткое рассмотрение их адекватности реально существующим технологиям сборки подобных систем.

2. В работе используется модель сплошного слоя J-агрегатов и не отмечено, какое влияние на получаемые спектральные характеристики могут вносить эффекты взаимодействия ядра и оболочки с учетом рассогласования, недозаполненности внешней оболочки и т.п.

3. Во второй главе диссертации не объясняется, каковы физические основания того, что закон дисперсии экситонов имеет одинаковый вид для агрегатов с одной и с двумя молекулами в элементарной ячейке, в то время как выражения для соответствующих коэффициентов поглощения света этими двумя типами агрегатов оказываются существенно различными.

4. В третьей главе диссертации расчет констант связи осуществляется с использованием метода эффективного гамильтониана. В то же время остается недостаточно ясным, почему указанный квантовомеханический подход используется при решении задачи для таких наночастиц, спектральные характеристики которых могут быть рассчитаны в рамках теории Ми, т.е. в рамках чисто классической электродинамики.

5. В силу сильной локализации электромагнитного поля плазмонных наноструктур в выражении для константы связи, выступающей мерой когерентного плазмон-экситонного взаимодействия, присутствует модовый объем. Не вполне понятно, почему этот параметр не применяется при рассмотрении эффектов плазмон-экситонного взаимодействия, тогда как в аналитических формулах присутствуют геометрические объемы компонентов гибридной структуры.

Перечисленные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую высокую положительную оценку диссертационной работы.

Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации, а также корректно отражает ее основное содержание.

Считаю, что диссертация Моритаки Сергея Сэидзировича «Плазмон-экситонное взаимодействие и оптические свойства наночастиц с металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой» является законченной научно-квалификационной работой. По актуальности решаемых задач, новизне и масштабу проведенных исследований, совокупности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (п. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор, Моритака Сергей Сэидзирович, заслуживает присуждения **ученой степени кандидата физико-математических наук** по специальности 1.3.6 - Оптика.

Согласен на обработку моих персональных данных

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
профессор, декан физического
факультета, заведующий кафедрой
оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО
"Воронежский государственный
университет"

Овчинников Олег Владимирович

«15» сентября 2026 г.

Телефон +7 903 857 77 85
E-mail: ovchinnikov@phys.vsu.ru
Адрес организации:
394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Список основных публикаций официального оппонента доктора физико-математических наук, профессора О.В. Овчинникова по тематике диссертации С.С. Моритаки «Плазмон-экситонное взаимодействие и оптические свойства наночастиц с металлическим ядром и J-агрегатной оболочкой» за последние 5 лет

1. T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, I.G. Grevtseva, and O.V. Ovchinnikov, Luminescent sensor based on colloidal Ag_2S quantum dots for oxytetracycline detection in milk, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **353**, 127551 (2026).
2. O. V. Ovchinnikov, I. G. Grevtseva, P. A. Golovinski, E. I. Enikeev, M. S. Smirnov, T. S. Kondratenko, A. O. Zhukov, S. Yu. Belov, Effect of plasmon-exciton interaction in IR luminescence of Ag2S quantum dots near Au nanorods for luminescent thermometry, *Journal of Luminescence* **288**, 121552 (2025).
3. А. А. Рempель, О. В. Овчинников, И. А. Вайнштейн, С. В. Рempель, Ю. В. Кузнецова, А. В. Наумов, М. С. Смирнов, И. Ю. Еремчев, А. С. Вохминцев, С. С. Савченко, Квантовые точки: современные методы синтеза и оптические свойства, *Успехи химии* **93**(4), RCR5114 (2024).
4. И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов, К. С. Чирков, А. Н. Латышев, О. В. Овчинников, Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO2, *Конденсированные среды и межфазные границы* **26**(1), 45–54 (2024).
5. V. S. Gurchenko, A. S.-A. Mazinov, A. S. Tyutyunik, I. G. Grevtseva, M. S. Smirnov, T. A. Chevychelova, O. V. Ovchinnikov, The voltage–current and spectral characteristics of thin layers of Ag2S quantum dots and their mixtures with plasmon nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society* **83**, 471–476 (2023).
6. O.V. Ovchinnikov, A.S. Perepelitsa, M. S. Smirnov, S. V. Aslanov, Control the shallow trap states concentration during the formation of luminescent Ag_2S and Ag_2S/SiO_2 core/shell quantum dots, *Journal of Luminescence* **243**, 118616 (2022)
7. O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, T. A. Chevychelova, A. I. Zvyagin, A. S. Selyukov, Nonlinear absorption enhancement of Methylene Blue in the presence of Au/SiO_2 core/shell nanoparticles, *Dyes and Pigments* **197**, 109829 (2022).
8. V. N. Derepko, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, I. G. Grevtseva, T. S. Kondratenko, A. S. Selyukov, S. Yu. Turishchev, Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence, *Journal of Luminescence* **248**, 118874 (2022).
9. I. Grevtseva, O. Ovchinnikov, M. Smirnov, A. Perepelitsa, T. Chevychelova, V. Derepko, A. Osadchenko, A. Selyukov, IR luminescence of plexcitonic structures based on Ag_2S/L-Cys quantum dots and Au nanorods, *Optics Express* **30**(4), 4668–4679 (2022).
10. И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, С. А. Тихомиров, А. Н. Понявина, Н. Т. Бинь, Ф. Х. Минь, С. Ю. Турищев, О. А. Чувенкова, Формирование плазмон-экситонных наноструктур при декорировании квантовых точек Ag2S/SiO2 наночастицами Au, Известия Российской академии наук. Серия физическая 86(6), 823–827 (2022).