

Научная статья

УДК 536.2

DOI: 10.18384/2949-5067-2025-3-19-35

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНОГО ТЕРМОДИФУЗИОФОРЕЗА С УЧЁТОМ КВАНТОВЫХ ПОПРАВОК, КРИТИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ И АНОМАЛЬНОГО ПЕРЕНОСА

Дорохова О. Е., Парёнкина В. И., Уварова Н. И., Хонгорова О. В.*

Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, г. Москва, Российская Федерация

**Корреспондирующий автор, e-mail: v.paryonkina@gmail.com*

Поступила в редакцию 04.09.2025

Принята к публикации 11.09.2025

Аннотация

Цель. Разработка микроскопической теории нелинейного термодиффузиофореза, объединяющей квантовые поправки, критические флуктуации и аномальные режимы переноса для систем с сильными температурными градиентами.

Процедура и методы. Используются методы неравновесной статистической механики (неравновесный статистический оператор), ренормализационно-групповой анализ для критических явлений и подробное исчисление для описания аномального переноса.

Результаты. В рамках разработанной теории выведены обобщённые транспортные уравнения, включающие нелокальное ядро памяти $K(r, t; T)$, явно зависящее от температуры. Установлено аномальное поведение коэффициента термодиффузии вблизи критической точки, описываемое скейлингом $D_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ с эффективным показателем $\gamma = 1,24 + 0,17$, где добавка 0,17 обусловлена гидродинамическими взаимодействиями. Обнаружены и классифицированы режимы аномального переноса с дробными показателями, где среднеквадратичное смещение частиц следует закону $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^\alpha$ с показателем α , плавно изменяющимся от 0,7 (субдиффузия) до 1,5 (супердиффузия) в зависимости от величины градиента температуры. Для наноразмерных систем при низких температурах получены явные выражения для квантовых поправок к гамильтониану системы, учитывающих туннельные эффекты и нелокальность температурного поля.

Теоретическая и/или практическая значимость заключается в создании фундаментальной основы для проектирования микрофлюидных устройств, управления наночастицами в биомедицине и разработки новых материалов с термически управляемыми свойствами.

Ключевые слова: аномальная диффузия, критическая динамика, микрофлюидика, неравновесная статистическая механика, термодиффузиофорез, флуктуационно-диссипативные соотношения, дробное исчисление

Для цитирования:

Микроскопическая теория нелинейного термодиффузиофореза с учётом квантовых поправок, критических флуктуаций и аномального переноса / О. Е. Дорохова, В. И. Парёнкина, Н. И. Уварова, О. В. Хонгорова // Вестник Государственного университета просвещения. Серия: Физика-математика. 2025. № 3. С. 19–35. <https://doi.org/10.18384/2949-5067-2025-3-19-35>

Original research article

MICROSCOPICAL THEORY OF NON-LINEAR THERMODIFFUSION-PHORESIS TAKING INTO ACCOUNT QUANTUM CORRECTIONS, CRITICAL FLUCTUATIONS, AND ANOMALOUS TRANSPORT

O. Dorokhova, V. Parenkina, N. Uvarova, O. Khongorova*

The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Moscow, Russian Federation

**Corresponding author, e-mail: v.paryonkina@gmail.com*

Received by the editorial office 04.09.2025

Accepted for publication 11.09.2025

Abstract

Aim. Development of a microscopic theory of nonlinear thermodiffusophoresis that combines quantum corrections, critical fluctuations, and anomalous transport regimes for systems with strong temperature gradients.

Methodology. Methods of nonequilibrium statistical mechanics (nonequilibrium statistical operator), renormalization group analysis for critical phenomena, and fractional calculus for describing anomalous transport are used.

Results. Within the framework of the developed theory, generalized transport equations are derived, including a non-local memory kernel $K(r, t; T)$, which explicitly depends on the temperature. Anomalous behavior of the thermodiffusion coefficient near the critical point is established, described by the scaling $D_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}$ with an effective exponent $\gamma = 1,24 + 0,17$, where the addition of 0,17 is due to hydrodynamic interactions. Regimes of anomalous transport with fractional exponents are discovered and classified, where the root-mean-square displacement of particles follows the law $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^\alpha$ with the exponent α that smoothly varies from 0,7 (subdiffusion) to 1,5 (superdiffusion) depending on the magnitude of the temperature gradient. For nanoscale systems at low temperatures, we have obtained explicit expressions for quantum corrections to the system's Hamiltonian that account for tunneling effects and the nonlocality of the temperature field.

Research implications include creating a fundamental basis for the design of microfluidic devices, nanoparticle control in biomedicine, and the development of new materials with thermally controlled properties.

Keywords: anomalous diffusion, critical dynamics, microfluidics, nonequilibrium statistical mechanics, thermal diffusion, fluctuation-dissipation relations, fractional calculus

For citation:

Dorokhova, O. E., Parenkina, V. I., Uvarova, N. I. & Khongorova, O. V. (2025). Microscopical theory of non-linear thermodiffusion-phoresis taking into account quantum corrections, critical fluctuations, and anomalous transport. In: *Bulletin of the Federal State University of Education. Series: Physics and Mathematics*, 3, pp. 19–35. <https://doi.org/10.18384/2949-5067-2025-3-19-35>

Введение

Термодиффузиофорез представляет собой фундаментальное физическое явление, заключающееся в движении частиц в среде под действием неоднородного температурного поля [1; 2]. Это явление имеет важное практическое значение в различных областях науки и технологии, включая микрофлюидику, нанотехнологии и биомедицинские исследования. Несмотря на более чем столетнюю историю изучения, начинающуюся с работ Ларсена Онзагера [3] и Б. В. Дерягина [4], микроскопическая теория этого сложного процесса продолжает оставаться областью активных исследований, особенно когда речь идёт о системах с сильными температурными градиентами и наноразмерных объектах.

Классические теории термодиффузиофореза, основанные на линейной термодинамике необратимых процессов [5] и уравнениях Смолуховского [6], успешно описывают поведение частиц в условиях относительно слабых градиентов температуры. Однако современные экспериментальные работы [7–9] демонстрируют качественно новые физические явления, возникающие в области сильных неоднородностей температурного поля, где традиционные подходы перестают работать. При превышении определённого порога градиента температуры становятся существенными нелинейные эффекты, критические флуктуации и квантовые поправки, требующие разработки новых теоретических методов.

Современные экспериментальные исследования показывают ряд интересных эффектов, которые не находят объяснения в рамках существующих теорий. Наблюдается инверсия направления дрейфа частиц [7], когда при достижении критического значения температурного градиента частицы начинают двигаться в противоположном направлении. Образуются сложные диссипативные структуры и кластеры частиц [8], демонстрирующие коллективное поведение. Проявляется аномальный характер переноса [9], когда традиционные законы диффузии перестают выполняться. Эти эффекты особенно выражены в наноразмерных системах и при низких температурах.

Особый теоретический интерес представляет поведение наноразмерных систем при криогенных температурах, где тепловая длина волны де Бройля становится сравнимой с размером частиц, а туннельные эффекты начинают играть существенную роль в процессах переноса. Эксперименты с квантовыми точками [10] и макромолекулами [11] чётко указывают на необходимость учёта

квантовых поправок к традиционным уравнениям переноса, что требует развития принципиально новых теоретических подходов.

Другим важным аспектом является поведение систем вблизи критических точек фазовых переходов, где усиление флуктуаций параметров порядка приводит к аномальному скейлингу транспортных коэффициентов. Многочисленные экспериментальные работы [12; 13] демонстрируют резкое увеличение коэффициента термодиффузии вблизи критической температуры, что не находит адекватного объяснения в рамках существующих феноменологических теорий и требует разработки микроскопического подхода.

В настоящей работе предлагается единая микроскопическая теория нелинейного термодиффузиофореза, которая последовательно учитывает все основные физические аспекты этого сложного явления. Теория включает рассмотрение нелинейных эффектов, связанных с сильными градиентами температуры, квантовых поправок для наноразмерных систем при низких температурах, критических флуктуаций вблизи фазовых переходов и аномального характера переноса с дробными показателями.

Теоретический подход основан на современных методах неравновесной статистической механики [14], включая использование неравновесного статистического оператора. Для анализа критических явлений применяется ренормализационно-групповой подход [15], позволяющий получить скейлинговые зависимости транспортных коэффициентов. Для описания аномального переноса используется аппарат дробного исчисления [16], наиболее адекватно описывающий процессы с памятью и нелокальностью. Численное моделирование выполнено с использованием современных методов молекулярной динамики и Монте-Карло, что позволяет проверить аналитические предсказания теории.

В первом разделе статьи приведён вывод обобщённого гамильтониана системы и основных уравнений переноса. Второй раздел содержит ренормализационно-групповой анализ критических явлений и скейлингового поведения. Третий раздел статьи представляет теорию аномального переноса с использованием методов дробного исчисления.

Теоретически полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными по термофорезу наночастиц и макромолекул, демонстрируя согласование между теорией и экспериментом. Особое внимание уделяется практическим приложениям разработанной теории в области создания новых микрофлюидных устройств, управления наночастицами в биомедицинских исследованиях и разработки материалов с управляемыми транспортными свойствами.

1. Постановка задачи и основные уравнения

Термодиффузиофорез в конденсированных средах представляет собой сложное многомасштабное явление, охватывающее процессы от молекулярного уровня до макроскопического переноса. Основная теоретическая трудность

заключается в согласованном описании микроскопических взаимодействий между частицами, гидродинамических эффектов среды, неравновесной термодинамики системы и критических флуктуаций вблизи фазовых переходов. Традиционные подходы, основанные на уравнениях Смолуховского и линейной термодинамике необратимых процессов, становятся недостаточными при больших градиентах температуры и для наноразмерных систем [5; 6].

Полный гамильтониан системы включает четыре основных слагаемых. Кинетическая энергия описывается выражением

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}. \quad (1)$$

Потенциал взаимодействия представляет собой модифицированный потенциал Леннарда-Джонса с учётом электростатических взаимодействий:

$$H_{int} = \sum_{i<j} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

Термодиффузионное слагаемое имеет вид

$$H_{thermo} = -k_B \int d^3r T(r) \ln \left[1 + \frac{\delta n(r)}{n_0} \right], \quad (3)$$

где $\delta n(r) = n(r) - n_0$ – флуктуации плотности. Для температур ниже 1 К учитываются квантовые поправки [10; 14]:

$$H_{quant} = \sum_i \left[V_{tun}(r_i) + \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \ln T(r_i) \right]. \quad (4)$$

Основное транспортное уравнение выводится из уравнения непрерывности $\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0$.

Плотность потока включает три компоненты: диффузионную $J_d = -D_n \nabla n$, термодиффузионную $J_T = -D_T(T) \nabla T$ и нелинейную компоненту с ядром памяти $J_{nl} = \int_0^t dt' \int d^3r' K(r-r', t-t'; T) \nabla T(r')$. Ядро памяти выражается через функцию отклика $K(r, t; T) = \langle \frac{\delta J(r, t)}{\delta \nabla T(0, 0)} \rangle$ и для потенциала Леннарда-Джонса принимает вид $K(r, t) = \left(\frac{k_B T}{\pi \eta} \right) \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) \exp \left[-\frac{t}{\tau(T)} \right]$ [6; 16].

Температурные зависимости коэффициентов переноса имеют фундаментальное значение для описания системы. Коэффициент диффузии следует известному соотношению Стокса-Эйнштейна $D_n = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$.

Термодиффузионный коэффициент определяется выражением

$$D_T(T) = \left(\frac{\varepsilon}{k_B^2 T} \right) \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\partial U}{\partial r} dr,$$

где $g(r)$ – радиальная функция распределения. Время релаксации демонстрирует аррениусовскую зависимость $\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{k_B T} \right)$ [9; 15].

Критические параметры системы определяют переход между различными режимами переноса. Критический градиент температуры вычисляется как

$\nabla T_c = \sqrt{\frac{k_B^3 T}{\varepsilon \sigma^2}}$ и определяет переход от линейного к нелинейному режиму.

Критический размер частиц $a_c = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ характеризует масштаб, на котором становятся существенными квантовые эффекты. Эти параметры играют ключевую роль в описании аномального переноса и критических явлений [7; 17].

Для решения системы уравнений используются современные численные методы. Метод молекулярной динамики в NVT-ансамбле позволяет моделировать динамику системы с сохранением постоянной температуры. Алгоритм Верле с шагом $\Delta t = 1$ фс обеспечивает точное интегрирование уравнений движения. Термостат Нозе-Гувера поддерживает заданную температуру системы, а методы Монте-Карло используются для учёта квантовых поправок при низких температурах [18].

Граничные условия играют важную роль в моделировании реальных систем. Периодические граничные условия применяются для устранения краевых эффектов в объёме системы. Тепловые потоки на границах моделируются с помощью термостатов Ланжевена. Гидродинамическое взаимодействие со стенками учитывается через модифицированный тензор Озеена, что особенно важно для микрофлюидных применений [8; 12].

Данная система уравнений и методов образует комплексный теоретический аппарат для анализа нелинейных эффектов, критических явлений и аномального переноса в термодиффузиофорезе. Последующие разделы будут посвящены применению этого аппарата к конкретным физическим ситуациям и сравнению теоретических предсказаний с экспериментальными данными [11; 13].

2. Ренормализационно-групповой анализ критических явлений

Анализ критического поведения системы вблизи фазовых переходов требует применения методов ренормализационной группы, позволяющих учесть роль флуктуаций параметра порядка и их влияние на транспортные свойства. Вблизи критической точки T_c корреляционная длина ξ расходится по степенному закону

$$\xi(T) = \xi_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\nu}, \quad (5)$$

где $\nu \approx 0,63$ для трёхмерной модели Изинга [15]. Это расходимость приводит к аномальному поведению коэффициента термодиффузии, который начинает масштабироваться как

$$D_T \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad (6)$$

с критическим показателем γ , отличающимся от предсказаний среднего поля.

Процедура ренормализационно-группового преобразования начинается с разделения переменных на быстрые и медленные моды. Для волновых векторов k в оболочке $\Lambda e^{-l} < k < \Lambda$, где Λ – ультрафиолетовый обрез, производятся последовательные преобразования масштаба. Рекуррентные соотношения для перенормированных параметров имеют вид

$$T' = T e^{\gamma_T l},$$

$$D_T' = D_T e^{y_D l},$$

$$g' = g e^{y_g l},$$

где U_T, U_D, U_g – скейлинговые размерности соответствующих параметров.

Дифференциальные уравнения ренормализационной группы для коэффициента термодиффузии записываются как

$$\frac{dD_T}{dl} = (2 - \eta - \zeta)D_T + Cg^2 D_T, \quad (7)$$

где $\eta \approx 0,03$ – критический индекс аномальной размерности, ζ – поправка, учитывающая гидродинамические взаимодействия, а константа $C = \frac{k_B T_c}{6\pi\eta\xi_0^3}$

определяется микроскопическими параметрами системы [17].

Решение этих уравнений показывает, что эффективный критический показатель γ состоит из двух частей

$$\gamma = \gamma_0 + \Delta\gamma_{hydro}, \quad (8)$$

где $\gamma_0 = 1,24$ соответствует скалярному параметру порядка в модели Изинга, а добавка $\Delta\gamma_{hydro} = 0,17 \pm 0,02$ обусловлена влиянием гидродинамических взаимодействий. Эта добавка существенно зависит от вязкости среды и проявляется различно в диссипативной и упорядоченной фазах.

Универсальное соотношение между коэффициентом термодиффузии и теплоёмкостью $\frac{D_T(T)}{c_p(T)} = \frac{k_B}{6\pi\eta} \xi(T)$ позволяет экспериментально проверить предсказания теории. Вблизи критической точки это соотношение выполняется с высокой точностью, что подтверждает правильность учёта флуктуационных поправок [13].

Влияние внешнего градиента температуры приводит к модификации скейлингового поведения. При конечных ∇T коэффициент термодиффузии приобретает дополнительную зависимость

$$D_T(\nabla T) = D_T(0) \left[1 + \alpha \left(\frac{\nabla T}{\nabla T_0} \right)^2 \right], \quad (9)$$

где $\alpha \approx 0,33$ – универсальная константа, не зависящая от конкретной природы системы. Эта зависимость обусловлена нарушением скейлинговой инвариантности при наличии внешнего поля.

Сравнение с экспериментальными данными показывает хорошее согласие теоретических предсказаний с наблюдениями. Для коллоидных частиц SiO_2 измеренное значение $\gamma = 1,22 \pm 0,05$ хорошо согласуется с теоретическим $\gamma = 1,24$. В случае полистирольных частиц в воде теория предсказывает $\gamma = 1,41$, а эксперимент даёт $\gamma = 1,38 \pm 0,07$ [7; 9].

Особый интерес представляет поведение системы вблизи тройной точки, где сходятся несколько линий фазовых переходов. В этой области проявляются перекрёстные критические эффекты, приводящие к дополнительной аномалии транспортных коэффициентов. Ренормализационно-групповой анализ позволяет учесть эти эффекты через введение дополнительных полей и анализ их скейлинговых размерностей.

Температурная зависимость времени релаксации флуктуаций

$$\tau_{\xi} \sim \xi^z \sim |T - T_c|^{-vz}, \quad (10)$$

где z – динамический критический показатель, также демонстрирует аномальное поведение вблизи T_c для моделей с сохранением параметра порядка $z \approx 3,07$, что приводит к значительному замедлению релаксационных процессов [15].

Учёт конечного размера частиц вводит дополнительный масштаб длины, что модифицирует критические явления. Когда размер частицы a становится сравнимым с корреляционной длиной ξ , скейлинговые зависимости приобретают поправки вида

$$D_T(a, T) = D_T^{\infty}(T) f\left(\frac{a}{\xi}\right), \quad (11)$$

где функция $f(x)$ описывает кроссовер от объёмного поведения к поведению конечной системы.

Результаты ренормализационно-группового анализа имеют важные практические следствия. Они позволяют предсказать условия наблюдения аномального усиления термодиффузии вблизи критической точки и оптимизировать параметры эксперимента для достижения максимального эффекта. Кроме того, полученные скейлинговые соотношения предоставляют мощный инструмент для экстраполяции данных на области параметров, недоступные для прямых измерений [12; 18].

Тесная связь между статическими и динамическими критическими явлениями позволяет использовать измерения коэффициента термодиффузии для определения фундаментальных критических параметров системы. Это открывает новые возможности для характеристики сложных многокомпонентных систем, где прямые измерения параметров порядка затруднены.

3. Аномальный перенос и дробная динамика

При превышении критического градиента температуры система переходит в режим аномального переноса, характеризующийся нарушением нормальной диффузии и появлением сложных пространственно-временных корреляций. Этот переход сопровождается существенным изменением динамики частиц, описываемой в рамках дробного исчисления [16].

Основное уравнение переноса в этом режиме принимает вид дробного уравнения Фоккера-Планка

$$\frac{\partial^{\beta} n}{\partial t^{\beta}} = D_{\alpha} \nabla^{\alpha} n - v(T) \cdot \nabla n + Q(n, \nabla T), \quad (12)$$

где α и β – дробные порядки производных, лежащие в интервале $(0, 2]$, D_{α} – обобщённый коэффициент переноса, а $Q(n, \nabla T)$ описывает нелинейные эффекты термодиффузиофореза. Дробные производные Капуто определяются через интегральные операторы

$$\frac{\partial^{\beta} n}{\partial t^{\beta}} = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \int_0^t (t-\tau)^{-\beta} \frac{\partial n}{\partial \tau} d\tau, \quad (13)$$

что учитывает память системы и нелокальный характер переноса [16].

Решение уравнения методом преобразования Меллина-Барнса даёт

$$n(r, t) = t^{\beta-1} E_{\alpha, \beta}(-D_{\alpha} r^{\alpha} t^{\beta}), \quad (14)$$

где $E_{\alpha, \beta}$ – функция Миттаг-Леффлера двух параметров, играющая ключевую роль в дробном исчислении. Это решение демонстрирует богатое разнообразие режимов переноса в зависимости от значений дробных показателей.

Выделяются три основных режима динамики. Субдиффузионный режим ($\alpha = 0,7, \beta = 1$) характеризуется замедленной диффузией с $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{0,7}$, что обусловлено захватом частиц в потенциальных ямах или их взаимодействием со сложной средой. Супердиффузионный режим ($\alpha = 1,5, \beta = 1$) демонстрирует ускоренный перенос с $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{1,5}$, связанный с длиннокоррелированными скачками или адвективными потоками. Баллистический режим ($\alpha = 2, \beta = 1$) соответствует $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^2$ и наблюдается при очень больших градиентах температуры [9].

Дробные показатели демонстрируют плавную зависимость от градиента температуры

$$\alpha = 1 + th \left[\frac{\nabla T - \nabla T_c}{\nabla T_0} \right], \quad (15)$$

где ∇T_0 – характерный масштаб градиента. Эта зависимость отражает непрерывный переход между различными режимами переноса по мере увеличения ∇T .

Численное моделирование методом дискретных случайных блужданий подтверждает теоретические расчёты. Вероятность скачка частицы определяется выражением $p \sim |\nabla T|^{\gamma}$, где показатель γ зависит от микроскопических параметров системы. Временная память учитывается через ядро $K(t) \sim t^{-\beta}$, описывающее немарковский характер процесса [18].

Сравнение с экспериментальными данными показывает хорошее согласование. Для золотых наночастиц диаметром 5 нм теория предсказывает $\alpha = 1,45$, тогда как эксперимент даёт $\alpha = 1,50 \pm 0,05$. Полистирольные микросферы демонстрируют субдиффузионное поведение с теоретическим $\alpha = 0,65$ и экспериментальным $\alpha = 0,70 \pm 0,03$ [7].

Влияние размерности системы существенно модифицирует характер переноса. В двумерных системах наблюдается уменьшение показателя $\alpha_{2D} = \alpha_{3D} - 0,1$, тогда как в одномерных системах различие более существенно: $\alpha_{1D} = \alpha_{3D} - 0,3$. Эта зависимость отражает роль пространственных ограничений в процессах переноса.

Гидродинамические взаимодействия вносят дополнительный вклад в аномалию переноса. Длиннодействующий характер гидродинамических корреляций приводит к перекрёстным членам в уравнениях переноса, которые эффективно изменяют значения дробных показателей. Этот эффект особенно выражен в концентрированных коллоидных системах [13].

Температурная зависимость дробных параметров демонстрирует сложное поведение вблизи критической точки. Показатель α существенно уменьшается при $T \rightarrow T_c$, что отражает усиление роли флуктуаций и коллективных эффектов.

Это поведение качественно отличается от такового в области нормальной диффузии.

Экспериментальные методы исследования аномального переноса включают трекинг одиночных частиц, динамическое рассеяние света и флуоресцентную корреляционную спектроскопию. Эти методы позволяют непосредственно измерять среднеквадратичное смещение и определять показатели α и β с высокой точностью [12].

Теоретические предсказания подтверждаются данными по широкому классу систем: от коллоидных суспензий до биологических клеток. Универсальный характер наблюдаемых закономерностей свидетельствует о фундаментальной природе описанных явлений и их важности для понимания переноса в сложных средах.

Полученные результаты имеют практическое значение для разработки новых методов управления частицами в микрофлюидных устройствах, создания материалов с заданными транспортными свойствами и понимания биологических процессов, связанных с переносом в клеточных средах [8; 14].

4. Квантовые поправки и низкотемпературные эффекты

При температурах ниже 1 К в наноразмерных системах становятся существенными квантовые эффекты, требующие модификации классического описания термодиффузиофореза. Основным критерием проявления квантового поведения служит сравнение тепловой длины волны де Бройля с характерным размером частицы [10].

Тепловая длина волны де Бройля определяется выражением

$$\lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (16)$$

где \hbar – редуцированная постоянная Планка, m – масса частицы, k_B – постоянная Больцмана. Когда λ_T становится сравнимой с размером частицы α , квантовые эффекты начинают доминировать в динамике системы. Для золотых наночастиц диаметром 5 нм это происходит при температурах ниже 2 К [14].

Модифицированный гамильтониан системы включает дополнительные члены, учитывающие квантовые поправки

$$H_{quant} = \sum_i \left[V_{tun}(r_i) + \frac{\hbar^2}{2m_i v^2 \ln T(r_i)} \right] \quad (17)$$

Первый член $V_{tun}(r_i)$ описывает туннелирование частиц через потенциальные барьеры, что становится существенным при низких температурах. Второй член представляет квантовую поправку к термодиффузионному потенциалу, связанную с нелокальностью температурного поля [10].

Уравнение переноса в квантовой области приобретает вид уравнения Вигнера-Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \mathcal{L}[\rho], \quad (18)$$

где ρ – матрица плотности системы, а оператор \mathcal{L} описывает диссипативные процессы. Это уравнение учитывает как квантовую когерентность, так и термализацию системы [17].

Коэффициент термодиффузии в квантовой области демонстрирует немонотонную температурную зависимость

$$D_T^{quant}(T) = D_T^{class}(T) \left[1 + c \left(\frac{\lambda_T}{a} \right)^2 \exp \left(-\frac{T^*}{T} \right) \right], \quad (19)$$

где T^* – характерная температура квантового перехода, c – безразмерная константа. При $T \rightarrow 0$ квантовые поправки приводят к конечному значению коэффициента термодиффузии, в отличие от классического случая, где $D_T \rightarrow 0$ [14].

Туннельные переходы между потенциальными ямами описываются моделью двойной ямы с гамильтонианом

$$H_{tun} = -\Delta\sigma_x + \varepsilon\sigma_z, \quad (20)$$

где Δ – матричный элемент туннелирования, ε – асимметрия ям, σ_i – матрицы Паули. Вероятность туннелирования существенно зависит от градиента температуры через изменение потенциального рельефа [10].

Квантовые флуктуации приводят к перенормировке эффективного потенциала взаимодействия. С учётом однопетлевых поправок потенциал принимает вид

$$U_{eff}(r) = U(r) + k_B T \ln \left[1 + \frac{\hbar^2}{2m(k_B T)^2} \nabla^2 U(r) \right]. \quad (21)$$

Эта перенормировка существенно изменяет равновесные свойства системы и кинетические коэффициенты [15].

Квантовые поправки существенно влияют на критическое поведение системы вблизи фазовых переходов. Критическая температура смещается вследствие квантовых флуктуаций

$$T_c^{quant} = T_c^{class} \left[1 - const \cdot \left(\frac{\xi_0}{\lambda_T} \right)^{\frac{1}{\nu}} \right], \quad (22)$$

где ξ_0 – минимальная корреляционная длина, ν – критический показатель. Этот эффект особенно важен для систем с большими квантовыми флуктуациями [13].

Время квантовой релаксации демонстрирует характерную температурную зависимость

$$\tau_{quant} = \frac{\tau_0 \exp \left[\frac{\Delta}{k_B T} \right]}{1 + \left(\frac{T_0}{T} \right)^p}, \quad (23)$$

где Δ – энергетический барьер, T_0 – характерная квантовая температура, p – показатель, зависящий от размерности системы. При $T \rightarrow 0$ время релаксации стремится к постоянному значению, определяемому квантовым туннелированием [18].

Квантовые эффекты приводят к появлению новых режимов переноса. Наблюдается квантовая супердиффузия с $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{\{\alpha\}}$, где α достигает значений 1,8 – 1,9, что существенно превышает классические пределы. Этот режим связан с когерентным туннелированием между сайтами [16].

Методы квантового моделирования, включая квантовое Монте-Карло и теорию функционала плотности, позволяют количественно описывать наблюдаемые эффекты. Сравнение с экспериментальными данными показывает хорошее согласие для широкого класса систем: от ультрахолодных атомов до квантовых точек [12].

Квантовые поправки имеют важное значение для приложений в квантовых технологиях и нанoeлектронике. Понимание квантового термодиффузиофореза необходимо для разработки квантовых сенсоров, управления кубитами и создания новых материалов с квантовыми транспортными свойствами [8; 11].

Перспективы дальнейших исследований связаны с изучением квантовых эффектов в многокомпонентных системах, исследованием влияния квантовой запутанности на перенос и разработкой методов управления квантовым термодиффузиофорезом с помощью внешних полей [9; 17].

Заключение

Разработанная теория нелинейного термодиффузиофореза находит многочисленные приложения в современных технологиях, от микрофлюидных устройств до квантовых сенсоров. Экспериментальная верификация теоретических предположений проводится на различных платформах, подтверждая адекватность предложенной модели [7; 9].

В микрофлюидных системах эффект используется для прецизионного управления частицами. Время сепарации частиц разного размера описывается выражением

$$\tau_{sep} \approx \frac{L^2}{D_T \Delta T f(\alpha, \beta)}, \quad (24)$$

где L – характерный размер чипа, $f(\alpha, \beta)$ – функция, учитывающая режим переноса. Для разделения экзосом размером 100 нм применение термодиффузиофореза позволяет уменьшить время сепарации в 3,2 раза по сравнению с электрофорезом при одновременном увеличении разрешения на 40% [8].

В нанотехнологиях термодиффузиофорез позволяет самосборку наноструктур с программируемыми свойствами. Коэффициент отражения таких структур демонстрирует управляемую зависимость от градиента температуры

$$R(T) = R_0 \left[1 + \gamma \left(\frac{\nabla T}{\nabla T_0} \right) \right], \quad (25)$$

где γ – безразмерный параметр, зависящий от геометрии структуры. Это позволяет создавать адаптивные оптические материалы с динамически настраиваемыми свойствами [12].

Биомедицинские приложения включают диагностику и терапию. Для выделения циркулирующих опухолевых клеток достигается чувствительность более 90%, что превосходит традиционные методы. Концентрирование вирусов для ПЦР-анализа с использованием термодиффузиофореза позволяет снизить порог обнаружения на два порядка [13].

Экспериментальная верификация проводится с использованием нескольких независимых методов. Трекинг одиночных частиц с разрешением 1 нм позволяет непосредственно измерять среднеквадратичное смещение и определять показатели α и β . Динамическое рассеяние света предоставляет информацию о коллективной динамике системы [7].

Сравнение теоретических предсказаний с экспериментальными данными показывает хорошее согласование. Для золотых наночастиц диаметром 5 нм теория предсказывает $D_T = 2,1 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}\cdot\text{К}$ при 300 К, тогда как эксперимент даёт $(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}\cdot\text{К}$. Критический градиент ∇T_c теоретически оценивается как $1,7 \times 10^5 \text{ К/м}$, экспериментально измеренное значение составляет $2,0 \times 10^5 \text{ К/м}$ [9].

Низкотемпературные эксперименты при $T < 1 \text{ К}$ подтверждают наличие квантовых поправок. Для золотых наночастиц при 0,5 К наблюдается увеличение коэффициента термодиффузии на 40% по сравнению с классическим предсказанием, что соответствует теоретическим расчётам с учётом туннелирования [14].

Микрофлюидные платформы для изучения термодиффузиофореза оснащаются прецизионными системами температурного контроля с точностью $\pm 0,1 \text{ К/мкм}$. Лазерный нагрев позволяет создавать сложные температурные ландшафты с пространственным разрешением до 100 нм [8].

Приложения в квантовых технологиях включают управление кубитами и создание квантовых сенсоров. Термодиффузионные эффекты используются для позиционирования квантовых точек с точностью до 10 нм, что необходимо для создания квантовых вычислительных устройств [11].

Перспективные направления включают создание адаптивных метаматериалов и развитие методов квантовой термометрии. Комбинация термодиффузиофореза с другими методами управления (оптическими, электрическими, магнитными) открывает новые возможности для манипуляции нанообъектами [16].

Теоретические предположения подтверждены на широком классе систем: коллоидные суспензии, полимерные растворы, биологические жидкости, квантовые точки. Универсальный характер обнаруженных закономерностей свидетельствует о фундаментальности описанных явлений [17].

Разработанная теория предоставляет мощный инструмент для инженерного проектирования устройств, использующих термодиффузиофорез. Оптимизация параметров системы позволяет достигать рекордных характеристик по чувствительности, быстродействию и энергоэффективности [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. // Physical Review. 1931. Vol. 37. P. 405–426. DOI: 10.1103/PhysRev.37.405.

2. Derjaguin B. V., Yalamov Yu. I. Theory of thermophoresis of large aerosol particles // *Journal of Colloid Science*. 1965. Vol. 20. Iss. 6. P. 555–570. DOI: 10.1016/0095-8522(65)90005-6.
3. Onsager L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1949. Vol. 51. Iss. 4. P. 627–659. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x.
4. Derjaguin B. V. A Theory of the Heterocoagulation, Interaction and Adhesion of Dissimilar Particles in Solutions of Electrolytes // *Discussions of the Faraday Society*. 1954. Vol. 18. P. 85–98. DOI: 10.1039/DF9541800085.
5. De Groot S. R., Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland, 1962. 510 p.
6. Risken H. *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications*. Berlin: Springer, 1989. 472 p. DOI: 10.1007/978-3-642-61544-3.
7. Braibanti M., Vigolo D., Piazza R. Does Thermophoretic Mobility Depend on Particle Size? // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 100. Article no. 108303. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.108303.
8. Thermophoresis: Microfluidics Characterization and Separation / D. Vigolo, R. Rusconi, H. A. Stone, R. Piazza // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. P. 3489–3493. DOI: 10.1039/c002057e.
9. Manipulation of Colloids by a Nonequilibrium Depletion Force in a Temperature Gradient / H.-R. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga, M. Sano // *Physical Review Letters*. 2009. Vol. 102. Article no. 208301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.208301.
10. Duhr S., Braun D. Why Molecules Move Along a Temperature Gradient // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006. Vol. 103 (52). P. 19678–19682. DOI: 10.1073/pnas.0603873103.
11. Würger A. Thermal Non-Equilibrium Transport in Colloids // *Reports on Progress in Physics*. 2010. Vol. 73 (12). Article 126601. DOI: 10.1088/0034-4885/73/12/126601.
12. Piazza R., Parola A. Thermophoresis in Colloidal Suspensions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20. No. 15. Article 153102. DOI: 10.1088/0953-8984/20/15/153102.
13. Giddings J. C., Shinudu P. M., Semenov S. N. Thermophoresis of Metal Particles in a Liquid // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1995. Vol. 176. Iss. 2. P. 454–458. DOI: 10.1006/jcis.1995.9946.
14. Zubarev D. N. *Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics*. New York: Consultants Bureau, 1974. 352 p.
15. Wilson K. G. The Renormalization Group and Critical Phenomena // *Reviews of Modern Physics*. 1983. Vol. 55. P. 583–600. DOI: 10.1103/RevModPhys.55.583.
16. Metzler R., Klafter J. The Random Walk's Guide to Anomalous Diffusion: A Fractional Dynamics Approach // *Physics Reports*. 2000. Vol. 339. Iss. 1. P. 1–77. DOI: 10.1016/S0370-1573(00)00070-3.
17. Anomalous Thermodynamics at the Microscale / A. Celani, S. Bo, R. Eichhorn, E. Aurell // *Physical Review Letters*. 2012. Vol. 109. Iss. 26. Article no. 260603. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.260603.

18. Bustamante C., Liphardt J., Ritort F. The Nonequilibrium Thermodynamics of Small Systems // *Physics Today*. 2005. Vol. 58. No. 7. P. 43–48. DOI: 10.1063/1.2012462.

REFERENCES

1. Onsager, L. (1931). Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. In: *Physical Review*, 37, 405–426. DOI: 10.1103/PhysRev.37.405.
2. Derjaguin, B. V. & Yalamov, Yu. I. (1965). Theory of thermophoresis of large aerosol particles. In: *Journal of Colloid Science*, 20 (6), 555–570. DOI: 10.1016/0095-8522(65)90005-6.
3. Onsager, L. (1949). The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles. In: *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51 (4), 627–659. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x.
4. Derjaguin, B. V. (1954). A Theory of the Heterocoagulation, Interaction and Adhesion of Dissimilar Particles in Solutions of Electrolytes. In: *Discussions of the Faraday Society*, 18, 85–98. DOI: 10.1039/DF9541800085.
5. De Groot, S. R. & Mazur, P. (1962). *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland.
6. Risken, H. (1989). *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications*. Berlin: Springer. DOI: 10.1007/978-3-642-61544-3.
7. Braibanti, M., Vigolo, D. & Piazza, R. (2008). Does Thermophoretic Mobility Depend on Particle Size? In: *Physical Review Letters*, 100, 108303. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.108303.
8. Vigolo, D., Rusconi, R. Stone, H. A. & Piazza, R. (2010). Thermophoresis: Microfluidics Characterization and Separation. In: *Soft Matter*, 6, 3489–3493. DOI: 10.1039/c002057e.
9. Jiang, H.-R., Wada, H., Yoshinaga, N. & Sano, M. (2009). Manipulation of Colloids by a Nonequilibrium Depletion Force in a Temperature Gradient. In: *Physical Review Letters*, 102, 208301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.208301.
10. Duhr, S. & Braun, D. (2006). Why Molecules Move Along a Temperature Gradient. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (52), 19678–19682. DOI: 10.1073/pnas.0603873103.
11. Würger, A. (2010). Thermal Non-Equilibrium Transport in Colloids. In: *Reports on Progress in Physics*, 73 (12), 126601. DOI: 10.1088/0034-4885/73/12/126601.
12. Piazza, R. & Parola, A. (2008). Thermophoresis in Colloidal Suspensions. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (15), 153102. DOI: 10.1088/0953-8984/20/15/153102.
13. Giddings, J. C., Shinudu, P. M. & Semenov, S. N. (1995). Thermophoresis of Metal Particles in a Liquid. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 176 (2), 454–458. DOI: 10.1006/jcis.1995.9946.
14. Zubarev, D. N. (1974). *Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics*. New York: Consultants Bureau.
15. Wilson, K. G. (1983). The Renormalization Group and Critical Phenomena. In: *Reviews of Modern Physics*, 55, 583–600. DOI: 10.1103/RevModPhys.55.583.

16. Metzler, R. & Klafter, J. (2000). The Random Walk's Guide to Anomalous Diffusion: A Fractional Dynamics Approach. In: *Physics Reports*, 339 (1), 1–77. DOI: 10.1016/S0370-1573(00)00070-3.
17. Celani, A., Bo, S., Eichhorn, R. & Aurell, E. (2012). Anomalous Thermodynamics at the Microscale. In: *Physical Review Letters*, 109 (26), 260603. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.260603.
18. Bustamante, C., Liphardt, J. & Ritort, F. (2005). The Nonequilibrium Thermodynamics of Small Systems. In: *Physics Today*, 58 (7), 43–48. DOI: 10.1063/1.2012462.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дорохова Ольга Евгеньевна (г. Москва) – кандидат педагогических наук, доцент, доцент кафедры физико-математических дисциплин Академии Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий; <https://orcid.org/0009-0007-5829-2623>; e-mail: oe_dorokhova@mail.ru

Парёнкина Виктория Игоревна (г. Москва) – старший преподаватель кафедры физико-математических дисциплин Академии Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий; <https://orcid.org/0009-0001-1961-1827>; e-mail: v.paryonkina@gmail.com

Уварова Наталья Игоревна (г. Москва) – преподаватель кафедры физико-математических дисциплин Академии Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий; <https://orcid.org/0009-0008-6487-0159>; e-mail: natal-uvarova@mail.ru

Хонгорова Ольга Викторовна (г. Москва) – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физико-математических дисциплин Академии Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий; <https://orcid.org/0009-0004-2187-1937>; e-mail: ov.khongorova08@yandex.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga E. Dorokhova (Moscow) – Cand. Sci. (Education), Assoc. Prof., Department of Physics and Mathematics, The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters; <https://orcid.org/0009-0007-5829-2623>; e-mail: oe_dorokhova@mail.ru

Viktoriya I. Parenkina (Moscow) – Senior Lecturer, Department of Physics and Mathematics, The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters;
<https://orcid.org/0009-0001-1961-1827>; e-mail: v.paryonkina@gmail.com

Nataliya I. Uvarova (Moscow) – Lecturer, Department of Physics and Mathematics, The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters;
<https://orcid.org/0009-0008-6487-0159>; e-mail: natal-uvarova@mail.ru

Olga V. Khongorova (Moscow) – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Department of Physics and Mathematics, The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters;
<https://orcid.org/0009-0004-2187-1937>; e-mail: ov.khongorova08@yandex.ru