ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 181–190

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 181–190

УЗАГАЛЬНЕНА ГІДРОДИНАМІКА БІНАРНИХ СУМІШЕЙ

І. М. Мриглод, В. В. Ігнатюк
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
Україна, UA–290011, Львів, вул. Свєнціцького, 1
E-mail: mryglod@icmp.lviv.ua

(Отримано 13 січня 1997)

З'ясовано засади побудови узагальненої гідродинаміки бінарних сумішей за допомогою послідовного статистичного розгляду нерівноважних властивостей системи. Отримані мікроскопічні вирази для узагальнених термодинамічних величин та узагальнених коефіцієнтів переносу. Показано, що в гідродинамічній границі результати для спектра колективних мод збігаються з відомими у літературі.

Ключові слова: бінарна суміш, узагальнена гідродинаміка, колективні моди, коефіцієнти переносу.

PACS number(s): 05.20.-y, 05.60.-a, 05.70.Ln

I. ВСТУП

Дослідження бінарних систем (суміші рідин, сплави, розчини полімерів) тривають понад чверть століття. Одним з найбільш важливих експериментальних методів дослідження їхньої структури та динамічних властивостей, зокрема динамічного структурного фактора, є експерименти з розсіяння. Паралельно розвивалися теоретичні підходи. Особливо багато з цієї тематики опубліковано на початку 70-х років. Попередні дослідження динаміки бінарних систем були спрямовані на побудову статистичної гідродинаміки, отримання аналітичних виразів для коефіцієнтів переносу, розрахунок динамічного структурного фактора та деяких інших часових кореляційних функцій у гідродинамічній області хвильових векторів $\boldsymbol{k}$ та частот ω.

Перші теоретичні результати в цій ділянці отримані на феноменологічному рівні опису [1–4], зокрема одержані рівняння гідродинаміки [1–3], розраховано спектр гідродинамічних мод [2,4], записані вирази для деяких часових кореляційних функцій у гідродинамічній границі [4]. Серед мікроскопічних підходів слід виділити два основні. Перший з них ґрунтується на використанні кінетичних рівнянь [5], а другий — на застосуванні формалізму функцій пам'яті у тій чи іншій модифікації [6,7].

З розвитком комп'ютерних методів розрахунку часових кореляційних функцій особливо актуальною стала задача про теоретичне вивчення динаміки бінарних систем при скінченних значеннях $\boldsymbol{k}$ і ω, тобто проблема побудови узагальненої гідродинаміки на основі послідовного статистичного опису. Слід також зазначити, що ця задача важлива і з погляду експерименту, оскільки, наприклад, експерименти з росіяння нейтронів теж виконують в області хвильових векторів $\boldsymbol{k}$, де звичайний гідродинамічний опис уже не застосовний. Останнє підтверджується відкриттям у бінарних рідинах так званого швидкого звуку [8], тобто збуджень, які є кінетичними за своєю природою [9].

Останніми роками досягнуто значного прогресу в побудові узагальненої гідродинаміки простих рідин, зокрема, в дослідженні узагальнених колективних мод [10–12], розрахунку часових кореляційних функцій [10,11], а також узагальнених коефіцієнтів переносу [13,14]. Для бінарних систем також отримані деякі результати [15,16], які, однак, мають обмежену сферу використання, оскільки ґрунтуються на в'язкоеластичному описі, а отже, не є цілком придатними для опису системи в гідродинамічній області.

Ми будемо опиратися на положення, що дають змогу, на нашу думку, коректно сформулювати передумови побудови статистичної узагальненої гідродинаміки бінарних рідин і використати вже відомі результати з теорії простих рідин, а саме:

для виведення рівнянь узагальненої гідродинаміки використовуватимемо мікроскопічні означення динамічних змінних, що не містять величин, які є термодинамічними за суттю (молярний об'єм, концентрація тощо);

процедуру ортогоналізації динамічних змінних означимо таким чином, щоб статичні кореляційні функції, побудовані на ортогональних змінних, приводили в гідродинамічній границі $k \to 0$ до термодинамічних величин в (ρ, c, T, V) — ансамблі, де ρ, c, T та V — відповідно густина, концентрація, температура та об'єм системи. Такий опис є зручним з точки зору експерименту;

теорію будемо будувати відразу як узагальнену, тобто зберігаючи усі залежності від $\boldsymbol{k}$ та ω. Гідродинамічну границю розглядатимемо лише з погляду порівняння з відомими результатами.

На цьому шляху можливо:

а) природним чином означити узагальнені термодинамічні величини (як функції $\boldsymbol{k}$) та узагальнені коефіцієнти переносу (як функції $\boldsymbol{k}$ і ω), а отже, мати фізичну основу для опису динаміки при скінченних $\boldsymbol{k}$ та ω;

б) зобразити результати у формі, зручній для подальшого використання наближених методів, розвинутих у теорії простих рідин, зокрема підходу узагальнених колективних мод. Останній дає змогу розраховувати часові кореляційні функції, спектр узагальнених колективних мод та узагальнені коефіцієнти переносу в єдиному підході.

Стаття побудована таким чином. У розділі 2 наведено означення основних динамічних змінних, показано взаємозв'язок між термодинамічними флюктуаціями та статичними кореляційними функціями в границі $k \to 0$, а також отримані вирази для узагальнених термодинамічних величин. На цій основі в розділі 3 розраховано всі елементи частотної матриці, яка описує недисипативні процеси в системі. Для дисипативних величин аналогічні розрахунки наведені в розділі 4. Тут також обговорюється питання про введення та означення коефіцієнтів переносу. У розділі 5 проаналізовано спектр колективних мод у границі $k \to 0$. Результати порівняні з результатами попередніх досліджень. В останньому розділі наведені заключні зауваження.

II. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФЛЮКТУАЦІЇ ТА СТАТИЧНІ КОРЕЛЯЦІЙНІ ФУНКЦІЇ БІНАРНОЇ РІДИНИ

Для аналізу динаміки бінарних рідин у гідродинамічному наближенні означимо базисні змінні — густини величин $\{\hat{a}_j(\boldsymbol{k})\}$, що зберігаються, таким чином:

$$\hat{n}(\boldsymbol{k}) = \sum_{a=1}^{2}\sum_{j=1}^{N_a} \exp\{\imath \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\} = \sum_{a=1}^{2} \hat{n}_a(\boldsymbol{k}) \tag{1}$$

— фур'є–компонента густини повної кількості частинок ($\hat{n}(0) = N_1 + N_2 = N$, де N — повна кількість частинок системи);

$$\hat{\hat{n}}_1(\boldsymbol{k}) = (1 - \mathcal{P}_n)\hat{n}_1(\boldsymbol{k}) \ , \tag{2}$$

де

$$\hat{n}_1(\boldsymbol{k}) = \sum_{j=1}^{N_1} \exp\{\imath \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,1}\} \tag{3}$$

— фур'є–компонента густини кількості частинок 1-го сорту;

$$\hat{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k}) = \sum_{a=1}^{2}\sum_{j=1}^{N_a} \boldsymbol{p}_{j,a} \exp\{\imath \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\} \tag{4}$$

— фур'є–компонента густини імпульсу;

$$\hat{\varepsilon}(\boldsymbol{k}) = \sum_{a=1}^{2}\sum_{j=1}^{N_a} \left[\frac{\boldsymbol{p}_{j,a}^2}{2m_a} + \frac{1}{2}\sum_{a'=1}^{2} \sum_{j'(j'\neq j)}^{N_{a'}} V(|\boldsymbol{r}_{j,a} - \boldsymbol{r}_{j',a'}|) \right] \exp\{\imath \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\} \tag{5}$$

— фур'є–компонента густини енергії системи. Дія проекційного оператора $\mathcal{P}_n$ в (2) визначається співвідношенням

$$\mathcal{P}_n \ldots = \langle \ldots \hat{n}(-\boldsymbol{k})\rangle \langle \hat{n}(\boldsymbol{k})\hat{n}(-\boldsymbol{k})\rangle^{-1} \hat{n}(\boldsymbol{k}) \ , \tag{6}$$

де усереднення виконується за рівноважним розподілом. Отже, $\{\hat{a}_j(\boldsymbol{k})\} \equiv \{\hat{n}(\boldsymbol{k}), \hat{\hat{n}}_1(\boldsymbol{k}), \hat{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k}), \hat{\varepsilon}(\boldsymbol{k})\}$.

Перевага вибору динамічних змінних (1)–(2) над парціальними густинами $\hat{n}_a(\boldsymbol{k})$ стане зрозумілою з подальших викладок. Зауважимо лише, що для цих змінних вирази для статичних структурних факторів "густина–густина" $S_{nn}(\boldsymbol{k})$, "концентрація–концентрація" $S_{cc}(\boldsymbol{k})$ та "густина–концентрація" $S_{nc}(\boldsymbol{k})$ [4,17] виникають в процесі розгляду автоматично, а не закладаються в теорію як це зроблено в інших працях [6,9].

Динамічні змінні (1)–(2) та (4)–(5) задовольняють рівняння збереження у вигляді

$$\dot{\hat{a}}_j(\boldsymbol{k}) = \imath \boldsymbol{k} \hat{\boldsymbol{I}}_j(\boldsymbol{k}) \ , \tag{7}$$

де $\dot{\hat{a}}_j(\boldsymbol{k}) \equiv \imath L \hat{a}_j(\boldsymbol{k})$, $\imath L$ — оператор Ліувілля. Величини $\hat{\boldsymbol{I}}_j(\boldsymbol{k})$ — це мікроскопічні потоки, що відповідають динамічним змінним $\hat{a}_j(\boldsymbol{k})$, причому

$$\hat{\boldsymbol{I}}_{n_a}(\boldsymbol{k}) = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\boldsymbol{p}_{j,a}}{m_a} \exp\{\imath \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\} \ , \tag{8}$$

$$\hat{I}_p^{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) \equiv \hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \sum_{a=1}^{2}\sum_{j=1}^{N_a}\frac{p_{j,a}^{\alpha}p_{j,a}^{\beta}}{m_a}\exp\{\imath\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\} - \frac{1}{2}\left(\sum_{a,a'}\sum_{j,j'}\right)' V(|\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'}|)$$

$$\times\frac{(r_{j,a}^{\alpha}-r_{j',a'}^{\alpha})(r_{j,a}^{\beta}-r_{j',a'}^{\beta})}{|\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'}|}P_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'})\exp\{\imath\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\}, \tag{9}$$

$$\hat{I}_{\varepsilon}^{\alpha}(\boldsymbol{k}) = \sum_{a=1}^{2}\sum_{j=1}^{N_a}\frac{p_{j,a}}{m_a}\left[\frac{\boldsymbol{p}_{j,a}^2}{2m_a}+\frac{1}{2}\sum_{a'=1}^{2}\left(\sum_{j'}\right)' V(|\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'}|)\right]\exp\{\imath\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\}$$

$$-\left(\sum_{a,a'}\sum_{j,j'}\right)' V'(|\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'}|)\left(\frac{\boldsymbol{p}_{j,a}}{4m_a}+\frac{\boldsymbol{p}_{j',a'}}{4m_{a'}}\right)\frac{(\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'})(r_{j,a}^{\alpha}-r_{j',a'}^{\alpha})}{|\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'}|}$$

$$\times P_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}_{j,a}-\boldsymbol{r}_{j',a'})\exp\{\imath\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{j,a}\}, \tag{10}$$

де $P_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = (1-\exp\{-\imath\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}\})/(\imath\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}) \to 1$ коли $k\to 0$.

Усереднення в (4) і в усіх подальших формулах виконується у великому канонічному ансамблі з статистичним оператором

$$\hat{\rho}_0 = \exp[\beta(\Omega - \hat{E} + \mu_1\hat{N}_1 + \mu_2\hat{N}_2)] \ . \tag{11}$$

Тут $\Omega = \Omega(V,T,\mu_1,\mu_2)$ — термодинамічний потенціял системи, що залежить від об'єму V, температури T ($\beta \equiv 1/k_BT$) та хемічних потенціялів μ_a і визначається з умови нормування

$$\int \hat{\rho}_0(\Gamma_N)d\Gamma_N = 1 \ , \tag{12}$$

де інтеґрування виконується по всьому фазовому об'єму системи.

Для довільної динамічної змінної $\hat{a}$ можна вивести такі співвідношення, що пов'язують похідні від середніх $\langle\hat{a}\rangle$ з середньоквадратичними відхиленнями від середніх значень (флюктуаціями):

$$\frac{\partial\langle\hat{a}\rangle}{\partial\mu_a} = \beta(\hat{a},\hat{N}_a) \ , \tag{13}$$

$$\frac{\partial\langle\hat{a}\rangle}{\partial\beta} = -(\hat{a},\hat{w}) \ , \tag{14}$$

де $\hat{w} = \hat{E} - \sum\limits_{a=1}^{2}\mu_a\hat{N}_a$, а

$$(\hat{a},\hat{b}) = \langle\Delta\hat{a}\Delta\hat{b}\rangle \equiv \langle\Delta\hat{a}(\boldsymbol{k})\Delta\hat{b}(-\boldsymbol{k})\rangle|_{\boldsymbol{k}\to 0} \ ,$$

$$\Delta\hat{a} = \hat{a} - \langle\hat{a}\rangle \ . \tag{15}$$

Виконавши для зручності заміну змінних $\mu' = \mu_1 - \mu_2$, $\mu \equiv \mu_2$, для диференціялу термодинамічного потенціялу Ω можемо записати

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu - N_1d\mu', \tag{16}$$

де $N = N_1 + N_2$, а S — ентропія. Тиск системи p можна означити як середнє значення мікроскопічного тензора напружень (9)

$$\langle\hat{\sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k})\rangle = \delta_{\alpha\beta}\ pV = -\delta_{\alpha\beta}\Omega \ , \tag{17}$$

де $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. У цьому випадку враховано, що $\Omega = -pV$. Нам також будуть потрібні ще кілька співвідношень для інших термодинамічних потенціялів, а саме: для вільної енергії $F(V,N,N_1,T) = \Omega - \mu N - \mu' N_1$,

$$dF = -SdT + \mu dN + \mu' dN_1 - pdV \ ; \tag{18}$$

для потенціялу Ґіббса $G(p,N,N_1,T) = F + pV = \mu N + \mu' N'$,

$$dG = -SdT + \mu dN + \mu' dN' + Vdp; \tag{19}$$

для рівняння Ґіббса–Дюгема

$$SdT - Vdp + Nd\mu + N_1d\mu' = 0 \ . \tag{20}$$

Використовуючи вирази (16) та (18)–(20), можна означити такі термодинамічні характеристики бінарних систем. Зокрема, для питомих об'ємів отримаємо

$$v_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_{T,p,N_2} = \frac{\partial^2 G}{\partial N_1 \partial p}$$
$$= \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T,N_1,N_2} \equiv \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T,N,N_1} , \qquad (21)$$

$$v_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2}\right)_{T,p,N_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_{T,N,N_1} . \qquad (22)$$

Відповідно

$$v_1 - v_2 = \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_{T,N,N_1} ,$$
$$v = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p,c} = cv_1 + (1-c)v_2 , \qquad (23)$$

де $c = N_1/N$ — концентрація частинок першого сорту. Введемо також відносну різницю об'ємів ("$N-c$" dilatation) [4,17]

$$\delta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{p,T,N} = \frac{v_1 - v_2}{v} = \frac{N}{V}\left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_{T,N,N_1} \qquad (24)$$

та означимо вираз для другої похідної потенціялу Ґіббса за концентрацією

$$z_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{T,p,N} = N^2 \left(\frac{\partial \mu'}{\partial N_1}\right)_{T,p,N} . \qquad (25)$$

Використовуючи (13) та (14), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V,\mu'} = \beta(\hat{N},\hat{N}) \equiv \beta N S_{nn}(k=0) , \qquad (26)$$

де $S_{nn}(k) = \frac{1}{N}(\hat{n}(\boldsymbol{k}),\hat{n}(-\boldsymbol{k}))$ — статичний структурний фактор "густина–густина". Аналогічно можемо записати

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu'}\right)_{T,V,\mu} = \left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu}\right)_{T,V,\mu'} = \beta N S_{nn_1}(k=0) , \qquad (27)$$

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu'}\right)_{T,V,\mu} = \beta(\hat{N}_1,\hat{N}_1) = \beta N S_{n_1n_1}(k=0) . \qquad (28)$$

Для дослідження гідродинамічної границі будуть потрібні вирази для структурних факторів, а також для інших статичних кореляційних функцій, записані через відповідні термодинамічні величини і розраховані в ізобарно–ізотермічному ансамблі (19). Використовуючи відомі співвідношення термодинаміки [18] та рівняння Ґіббса–Дюгема (20), одержимо:

$$\beta N S_{nn}(0) = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V,\mu'} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)^{-1}_{T,V,\mu'}$$
$$= \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p,\mu'} - \frac{\partial \mu}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial N}\right]^{-1} = \frac{N^2}{V}k_T(\mu') , \qquad (29)$$

де

$$k_T(\mu') = k_T + \frac{V}{z_p}\delta^2, \quad \text{а} \quad k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T,c}$$

— стисливість системи. Подібним чином запишемо

$$\left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu'}\right)_{T,V,N} = \left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu'}\right)_{T,V,\mu} - \frac{\partial N_1}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial \mu'}$$
$$= \beta N \left[S_{n_1n_1}(0) - \frac{S^2_{n_1n_1}(0)}{S_{nn}(0)}\right] = \beta(\tilde{N}_1,\tilde{N}_1) , \qquad (30)$$

де $\tilde{N}_1 = \hat{\tilde{n}}_1(k=0)$. Попереднє рівняння можна записати також в іншому вигляді:

$$S_{\tilde{n}_1\tilde{n}_1}(k=0) = \frac{1}{N}(\tilde{N}_1,\tilde{N}_1) = \frac{N}{\beta z_V} , \qquad (31)$$

де

$$z_V = z_p + \frac{V\delta^2}{k_T}.$$

Покажемо, що саме вибраний набір динамічних змінних природним чином приводить до відомих виразів для $S_{nn}(k)$, $S_{nc}(k)$, $S_{cc}(k)$ [4]. Запишемо співвідношення ($T, V = \text{const}$):

$$\begin{cases} dN = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right) d\mu + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu'}\right) d\mu', \\ dN_1 = \left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu}\right) d\mu + \left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu'}\right) d\mu' . \end{cases} \qquad (32)$$

Розглядаючи (32) як матричне рівняння

$$\begin{pmatrix} dN \\ dN' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\mu \\ d\mu' \end{pmatrix}, \qquad (33)$$

отримаємо

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V,N_1} = \frac{a_{22}}{\Delta}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N_1}\right)_{T,V,N} = -\frac{a_{12}}{\Delta},$$
$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial N_1}\right)_{T,V,N} = \frac{a_{11}}{\Delta} , \qquad (34)$$

де $\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}^2$, $a_{11} = \beta(\hat{N}, \hat{N})$, $a_{12} = \beta(\hat{N}, \hat{N}_1)$, $a_{22} = \beta(\hat{N}_1, \hat{N}_1)$.

Якщо перейдемо до (p, T, N, N_1)-ансамблю і використаємо співвідношення (21)–(25), то одержимо

$$\frac{N}{\beta V} k_T = \frac{S_{nn}(k)S_{n_1n_1}(k) - S_{nn_1}^2(k)}{S_{n_1n_1}(k) - 2cS_{nn_1}(k) + c^2 S_{nn}(k)}|_{k\to 0}, \quad (35)$$

$$\delta = -\frac{S_{nn_1}(k) - cS_{nn}(k)}{S_{nn_1}(k) - 2cS_{nn_1}(k) + c^2 S_{nn}(k)}|_{k\to 0}, \quad (36)$$

$$\frac{Nk_BT}{z_p} = S_{n_1n_1}(k) - 2cS_{nn_1}(k) + c^2 S_{nn}(k)|_{k\to 0}\ . \quad (37)$$

Запишемо також флюктуаційну формулу для теплоємності системи при сталому об'ємі C_{V,N,N_1}. Використовуючи термодинамічні співвідношення, неважко показати, що

$$C_V \equiv C_{V,N,N_1} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu,\mu'} = \beta^2(\hat{h}(\boldsymbol{k}), \hat{h}(-\boldsymbol{k}))|_{k\to 0}\ , \quad (38)$$

де

$$\hat{h}(\boldsymbol{k}) = (1 - \mathcal{P}_{\tilde{n}_1} - \mathcal{P}_n)\hat{\varepsilon}(\boldsymbol{k})$$

— густина ентальпії, а дія проектора $\mathcal{P}_{\tilde{n}_1}$, означена таким чином:

$$\mathcal{P}_{\tilde{n}_1} \ldots = \left(\ldots, \hat{\tilde{n}}_1(-\boldsymbol{k})\right) \left(\hat{\tilde{n}}_1(\boldsymbol{k}), \hat{\tilde{n}}_1(-\boldsymbol{k})\right)^{-1} \hat{\tilde{n}}_1(\boldsymbol{k}).$$

Аналізуючи вирази (35)–(38), легко побачити, що, за аналогією з випадком простих рідин [11], можна ввести узагальнені термодинамічні величини як функції k. В границі $k \to 0$ вони повинні приводити до результатів, відомих з термодинаміки. Якщо введемо позначення

$$S_{nc}(k) = S_{nn_1}(k) - cS_{nn}(k), \quad (39)$$

$$S_{cc}(k) = S_{nn_1}(k) - 2cS_{nn_1}(k) + c^2 S_{nn}(k), \quad (40)$$

то отримаємо

$$\frac{N}{V} k_BT\ k_T(k) = S_{nn}(k) - \delta(k)S_{cc}(k) = \frac{\Delta(k)}{S_{cc}(k)} \quad (41)$$

для узагальненої сприйнятливості, де $\Delta(k) = S_{nn}(k)S_{\tilde{n}_1\tilde{n}_1}(k)$;

$$\delta(k) = -\frac{S_{nc}(k)}{S_{cc}(k)} \quad (42)$$

для узагальненого "$N - c$" фактора і

$$\frac{z_p(k)}{Nk_BT} = \frac{1}{S_{cc}(k)} \quad (43)$$

як узагальнення виразу (37). Для узагальненої теплоємності $C_V(k)$ маємо

$$C_V(k) = k_B\beta^2(\hat{h}(\boldsymbol{k}), \hat{h}(-\boldsymbol{k})). \quad (44)$$

За аналогією з випадком простих рідин, узагальнений коефіцієнт теплового розширення $\alpha(k)$ можемо означити так:

$$\alpha(k)T = \frac{\left(\imath L\hat{p}^l(\boldsymbol{k}), \hat{h}(-\boldsymbol{k})\right)}{\imath kV}\beta k_T(k), \quad (45)$$

де $\hat{p}^l(\boldsymbol{k})$ — поздовжня складова потоку імпульсу. Зауважимо, що

$$\alpha(k)|_{k\to 0} = \alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,N_1,p}.$$

Запишемо також вираз для узагальненого коефіцієнта $\gamma(k)$, що визначає співвідношення теплоємностей при фіксованому тиску та фіксованому об'ємі:

$$\gamma(k) = 1 + \frac{VT\alpha^2(k)}{k_T(k)C_V(k)}. \quad (46)$$

У границі $k \to 0$ маємо

$$\gamma(k)|_{k\to 0} = \gamma = \frac{C_p}{C_V},$$

де $C_p = C_{p,N,N_1}$.

Отже, що при фіксованому значенні $\boldsymbol{k}$ статичні кореляційні функції, побудовані на змінних $\{\hat{n}(\boldsymbol{k}), \hat{\tilde{n}}_1(\boldsymbol{k}), \hat{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k}), \hat{\varepsilon}(\boldsymbol{k})\}$, можна виразити через узагальнені термодинамічні величини (41)–(46). Як стане зрозуміло далі, цей набір узагальнених термодинамічних величин повністю визначає динаміку системи у випадку, якщо нема дисипації. Зауважимо також, що змінні $\{\hat{Y}_l(\boldsymbol{k})\} = \{\hat{n}(\boldsymbol{k}), \hat{\tilde{n}}_1(\boldsymbol{k}), \hat{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{k}), \hat{h}(\boldsymbol{k})\}$ є ортогональними в тому сенсі, що $(\hat{Y}_l(\boldsymbol{k}), \hat{Y}_{l'}(-\boldsymbol{k})) = 0$ при $l \neq l'$.

У наступних розділах отримаємо вирази для частотної матриці та матриці функцій пам'яті, побудовані на базисі $\{\hat{Y}_l(\boldsymbol{k})\}$.

III. ГІДРОДИНАМІЧНА ЧАСТОТНА МАТРИЦЯ

Динаміка системи, якщо нема дисипації, визначається структурою частотної матриці $\imath\Omega(k)$. Її елементи можна означити так [11,19,20]:

$$\imath\Omega_{ll'}(k)=\left(\dot{\hat{Y}}_l(\boldsymbol{k}),\hat{Y}_{l'}(-\boldsymbol{k})\right)\left(\hat{Y}_{l'}(\boldsymbol{k}),\hat{Y}_{l'}(-\boldsymbol{k})\right)^{-1}. \quad (47)$$

Унаслідок ізотропності системи поперечна складова потоку імпульсу $\hat{\boldsymbol{p}}^{\perp}(\boldsymbol{k})$ не взаємодіє з поздовжніми флюктуаціями, що описують динаміку системи вздовж хвильового вектора $\boldsymbol{k}$. Отже, поперечні та поздовжні флюктуації, подібно до випадку простих рідин, можна вивчати окремо. Розглянемо детальніше розрахунок елементів частотної матриці для поздовжніх складових, вибравши напрям вектора $\boldsymbol{k}$ вздовж осі $0\,z$, тобто $\boldsymbol{k}=(0,0,k)$.

У такому випадку неважко показати, що

$$\imath\Omega_{np}(k)=\imath k\frac{N}{M}=\frac{\imath k}{\rho}, \quad (48)$$

де $M=m_1N_1+m_2N_2=\bar{m}N$ — маса системи. Аналогічним чином, використовуючи результати попереднього розділу, знаходимо

$$\imath\Omega_{pn}(k)=\frac{\imath k}{\beta}\frac{1}{S_{nn}(k)}, \quad (49)$$

$$\imath\Omega_{\tilde{n}_1p}(k)=-\frac{\imath k}{\bar{m}}\frac{S_{nc}(k)}{S_{nn}(k)}=\frac{\imath k}{\bar{m}}\delta(k)\frac{S_{cc}(k)}{S_{nn}(k)}, \quad (50)$$

$$\imath\Omega_{p\tilde{n}_1}(k)=\imath k\frac{\delta(k)}{k_T(k)}, \quad (51)$$

$$\imath\Omega_{ph}(k)=\imath k\frac{V}{C_V(k)}\frac{\alpha(k)}{k_T(k)}, \quad (52)$$

$$\imath\Omega_{hp}(k)=\frac{\imath k}{\rho}\frac{\alpha(k)T}{k_T(k)}. \quad (53)$$

Усі інші елементи частотної матриці дорівнюють нулю. Отже, частотна матриця $\imath\Omega(k)$ матиме таку структуру:

$$\imath\Omega(k)=\imath k\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dfrac{1}{\bar{m}} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{\bar{m}}\delta(k)\dfrac{S_{cc}(k)}{S_{nn}(k)} & 0 \\ \dfrac{k_BT}{S_{nn}(k)} & \dfrac{\delta(k)}{k_T(k)} & 0 & \dfrac{V}{C_V(k)}\dfrac{\alpha(k)}{k_T(k)} \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\alpha(k)T}{k_T(k)} & 0 \end{pmatrix}, \quad (54)$$

де кожен з елементів можна записати через узагальнені термодинамічні величини (41)–(45) та мікроскопічні параметри системи. В границі малих k з (54) випливає

$$\imath\Omega^H(k)=\imath\Omega(k)|_{k\to0}=\imath k\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dfrac{1}{\bar{m}} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{\bar{m}}\dfrac{V\delta}{z_pk_T+V\delta^2} & 0 \\ \dfrac{1}{\rho}\dfrac{z_p\bar{m}}{z_pk_T+V\delta^2} & \dfrac{\delta\bar{m}}{k_T} & 0 & \dfrac{V}{C_V}\dfrac{\alpha}{k_T} \\ 0 & 0 & \dfrac{T}{\rho}\dfrac{\alpha}{k_T} & 0 \end{pmatrix}. \quad (55)$$

Знання частотної матриці $\imath\Omega^H$ достатньо для розрахунку недисипативних складових колективних збуджень системи в гідродинамічному наближенні. Зокрема, таким чином можна визначити швидкість звуку в бінарній рідині. Однак для повного розрахунку спектра гідродинамічних колективних збуджень, який виконаємо в розділі 5, нам будуть потрібні також вирази для матричних елементів функцій пам'яті в границі малих k.

IV. МАТРИЦЯ ФУНКЦІЙ ПАМ'ЯТІ

Елементи матриці функцій пам'яті $\varphi_{ll'}(\boldsymbol{k},t)$ визначають дисипативні характеристики системи, зокрема, через них можна виразити коефіцієнти переносу: теплопровідність, в'язкість, взаємну дифузію та термодифузію. Величини $\varphi_{ll'}$ можна виразити так [11,19,20]:

$$\varphi_{ll'}(\boldsymbol{k},t) = \Big((1-\mathcal{P}_H)\dot{\hat{Y}}_l(\boldsymbol{k}), \exp\{-(1-\mathcal{P}_H)\imath Lt\}(1-\mathcal{P}_H)\dot{\hat{Y}}_{l'}(-\boldsymbol{k})\Big)\Big(\hat{Y}_{l'}(\boldsymbol{k}),\hat{Y}_{l'}(-\boldsymbol{k})\Big)^{-1}, \quad (56)$$

де проекційний оператор Морі $\mathcal{P}_H$ діє на будь-яку динамічну змінну за правилом

$$\mathcal{P}_H \ldots = \sum_{l=1}^{4}\Big(\ldots,\hat{Y}_l(-\boldsymbol{k})\Big)\Big(\hat{Y}_l(\boldsymbol{k}),\hat{Y}_l(-\boldsymbol{k})\Big)^{-1}\hat{Y}_l(\boldsymbol{k}), \quad (57)$$

або, іншими словами, проектує її на базис $\{\hat{Y}_l(\boldsymbol{k})\} = \{\hat{n}(\boldsymbol{k}), \hat{n}_1(\boldsymbol{k}), \hat{p}^l(\boldsymbol{k}), \hat{h}(\boldsymbol{k})\}$.

Дисипативні потоки

$$\hat{I}_l^d(\boldsymbol{k}) = (1-\mathcal{P}_H)\imath L\hat{Y}_l(\boldsymbol{k}) = \dot{\hat{Y}}_l(\boldsymbol{k}) - \imath\Omega_{lj}(k)\hat{Y}_j(\boldsymbol{k}), \quad (58)$$

як згодом побачимо, входять в означення відповідних коефіцієнтів переносу. При $k\to 0$ запишемо

$$\hat{I}_l^d(\boldsymbol{k})|_{k\to 0} = \imath k\hat{f}_l. \quad (59)$$

Виконавши перетворення Лапласа для виразу (56), у марківському наближенні [11,20,21] можемо отримати вирази для лаплас–образів функцій пам'яті $\tilde{\varphi}_{lj}$ в границі $k\to 0$:

$$\tilde{\varphi}_{lj}(k,z=0)|_{k\to 0} = k^2 L_{lj}\frac{V}{\beta(\hat{Y}_j\hat{Y}_j)}. \quad (60)$$

Кінетичні коефіцієнти L_{lj} тут означені так :

$$L_{lj} = \frac{\beta}{V}\int_0^\infty (\Delta\hat{f}_l^\alpha, \exp\{-\imath Lt\}\Delta\hat{f}_j^\beta)\,dt, \quad (61)$$

а

$$\Delta\hat{f}^k = \hat{f}^\alpha - \langle\hat{f}^\alpha\rangle. \quad (62)$$

Уведемо коефіцієнти переносу стандартним чином, означивши їх через кінетичні коефіцієнти (61). Тоді

$$L_{pp}^l = \frac{4}{3}\eta + \xi, \quad (63)$$

де η — коефіцієнт зсувної в'язкості, ξ — коефіцієнт об'ємної в'язкості;

$$L_{hh} = T\lambda, \quad (64)$$

де λ — коефіцієнт теплопровідності;

$$L_{nn} = D, \quad (65)$$

де D — коефіцієнт взаємної дифузії;

$$L_{nh} = L_{hn} = D_T, \quad (66)$$

де D_T — коефіцієнт термодифузії. Крім того, використовуючи означення динамічної змінної $\hat{\tilde{n}}_1(\boldsymbol{k})$ та властивості проекційного оператора $\mathcal{P}_H$, отримаємо низку допоміжних співвідношень для інших кінетичних коефіцієнтів. Зокрема, можна показати, що

$$L_{n\tilde{n}_1} = L_{\tilde{n}_1 n} = AL_{nn}, L_{h\tilde{n}_1} = L_{\tilde{n}_1 h} = AL_{nh},$$
$$L_{\tilde{n}_1\tilde{n}_1} = A^2 L_{nn}, \quad (67)$$

де

$$A = \frac{V\delta}{z_p k_T + V\delta^2} - \frac{1}{\delta_m}, \quad (68)$$

а $\delta_m = (m_1 - m_2)/\bar{m}$. Крім кінетичних коефіцієнтів (63)–(67), можна ввести також так звані перехресні коефіцієнти переносу, що описують взаємодію дисипативних потоків різної тензорної вимірності. Для прикладу, коефіцієнт

$$\zeta = L_{ph} = L_{hp} \tag{69}$$

описує перехресний ефект "теплопровідність–в'язкість", а

$$\nu = L_{pN} = L_{Np} \tag{70}$$

— кореляції потоків в'язкості та дифузії. Важливим, однак, є те, що функції пам'яті, означені на потоках різної тензорної вимірності, мають вищий порядок малості за k ($\sim k^3$), а отже, ζ та $\nu \to 0$ при $k \to 0$ у повній відповідності принципу Кюрі, відомому у феноменологічній теорії. Тому відповідними функціями пам'яті під час аналізу колективних мод у довгохвильовій границі можна знехтувати. Зауважимо також, що поперечні складові потоку імпульсу визначають зсувну в'язкість

$$\eta = L^{\perp}_{pp}\,, \tag{71}$$

що характеризує єдину поперечну моду.

Зрозуміло, що використовуючи співвідношення (56) та (60), можна означити узагальнені коефіцієнти переносу, що залежатимуть від k та ω. Однак ми проаналізуємо поздовжні моди в гідродинамічній границі.

V. СПЕКТР ГІДРОДИНАМІЧНИХ МОД

Спектр колективних мод $z = z(k)$ визначається як розв'язок секулярного рівняння [11,19,21]

$$\det |zI - \imath\Omega(\boldsymbol{k}) + \tilde{\varphi}(\boldsymbol{k}, z)| = 0. \tag{72}$$

Тут I — одинична матриця, $\imath\Omega(k)$ та $\tilde{\varphi}(k,z)$ — частотна матриця (47) та матриця лаплас–образів функцій пам'яті (56). Як зазначалось у попередньому розділі, поперечні та поздовжні складові у рівнянні (72) розділяються. В результаті для поперечної моди у довгохвильовій границі маємо тривіяльний результат:

$$z^{\perp}(k) = -D^{\perp}k^2, \qquad D^{\perp} = \eta/\rho. \tag{73}$$

Для поздовжніх мод у границі $k \to 0$ запишемо рівняння (72) у вигляді

$$\det\begin{pmatrix} z & k^2\gamma_{n\tilde{n}_1} & \imath k\omega_{np} & k^2\gamma_{nh} \\ k^2\gamma_{\tilde{n}_1 n} & z + k^2\gamma_{\tilde{n}_1\tilde{n}_1} & \imath k\omega_{\tilde{n}_1 p} & k^2\gamma_{\tilde{n}_1 h} \\ \imath k\omega_{pn} & \imath k\omega_{p\tilde{n}_1} & z + k^2\gamma_{pp} & \imath k\omega_{ph} \\ k^2\gamma_{hn} & k^2\gamma_{h\tilde{n}_1} & \imath k\omega_{hp} & z + k^2\gamma_{hh} \end{pmatrix} = 0, \tag{74}$$

де використано позначення

$$\imath\Omega^H_{jl} = \imath k\omega_{jl}; \qquad \gamma_{jl} = \frac{\tilde{\varphi}_{jl}}{k^2} = L_{jl}\frac{V}{\beta(\hat{Y}_j, \hat{Y}_j)}. \tag{75}$$

Шукаючи розв'язки (74) у вигляді $z(k) = z_1 k + z_2 k^2$, одержуємо таке:

А). Два комплексно спряжені розв'язки

$$z_s(k) = \pm\imath c_s k - D_s k^2, \tag{76}$$

що описують звукові моди зі швидкістю звуку

$$c_s^2 = \omega_{ph}\omega_{hp} + \omega_{pn}\omega_{np} + \omega_{p\tilde{n}_1}\omega_{\tilde{n}_1 p} = \frac{\gamma}{\rho k_T}, \tag{77}$$

де величина γ означена раніше виразом (46), а $\rho = M/V$. Для константи затухання звуку D_s маємо

$$D_s = \frac{1}{2}\left[\frac{4}{3}\eta + \zeta + (\gamma - 1)\chi + \frac{\gamma\bar{D}Vz_p}{k_T}\Sigma^2\right], \tag{78}$$

де

$$\Sigma = \frac{\delta - \delta_m}{z_p} + \frac{K_T\alpha}{C_{p,N,N_1}}; \qquad \bar{D} = \frac{Vz_p}{(N\delta_m)^2}D. \tag{79}$$

Слід зауважити, що у виразах (78)–(79)

$$\chi = \frac{V}{C_p}\left[\lambda - \frac{D_T^2}{TD}\right] \tag{80}$$

— так звана температуропровідність. Величина K_T — термодифузійне співвідношення [4,17], що визначається через коефіцієнти взаємної дифузії та термодифузії так:

$$K_T = x\frac{D_T}{D} + y, \tag{81}$$

де

$$x = -\frac{v}{\delta_m}\,, \tag{82}$$

$$y = \frac{V}{z_p}\alpha T(\delta_m - \delta)\gamma(k_T + \frac{V}{C_V}\alpha^2 TV)^{-1}\,; \tag{83}$$

Б). Два дійсні розв'язки:

$$z_1(k) = Ak^2 \tag{84}$$

та

$$z_2(k) = Bk^2\,, \tag{85}$$

що описують відповідно моди взаємної дифузії та термодифузії, причому

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2}\left(\chi + \mathcal{D} - [(\chi + \mathcal{D})^2 - 4\chi\bar{D}]^{\frac{1}{2}}\right), \tag{86}$$

$$\mathcal{B} = \frac{1}{2}\left(\chi + \mathcal{D} + [(\chi + \mathcal{D})^2 - 4\chi\bar{D}]^{\frac{1}{2}}\right), \tag{87}$$

а

$$\mathcal{D} = \bar{D}\left[1 + z_p K_T^2 / T C_{p,N,N_1}\right]. \tag{88}$$

Отже, динамічний структурний фактор бінарної рідини, крім бріллюенівського піка на частоті $c_s k$ з півшириною на піввисоті, що дорівнює $\frac{1}{2}D_s k^2$, матиме центральну компоненту, яка є суперпозицією двох релеївських ліній на нульовій частоті. Очевидно, що в експерименті спостерігається один ефективний пік Релея, який описує одночасний перебіг двох процесів: взаємної дифузії частинок та термодифузії. Залежно від співвідношення параметрів $\chi + \mathcal{D}$ та $2\sqrt{\chi\mathcal{D}}$ форма релеївських ліній може змінюватися. Наприклад, якщо

$$\chi + \mathcal{D} \approx 2\sqrt{\chi}\bar{D}, \tag{89}$$

то різниця між двома лініями є малою, як це безпосередньо видно з (86)–(87), і ефективний пік описує суперпозицію двох близьких ліній Лоренца. Інший граничний випадок $\mathcal{A} \to 0$ відповідає процесові, коли в системі коефіцієнт взаємної дифузії малий. У цьому випадку центральну компоненту динамічного структурного фактора визначатимуть в основному процеси теплопровідності (подібно до випадку простих рідин).

VI. ВИСНОВКИ ТА ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ

Підсумовуючи результати роботи, виділимо основні її моменти. Вихідною точкою дослідження стало означення гідродинамічного набору змінних, що будувався лише на мікроскопічних величинах і не містив параметрів, які є термодинамічними за природою. За допомогою статистичної теорії флюктуацій, відшукано вирази для статичних кореляційних функцій, що визначають елементи частотної матриці в довгохвильовій границі. На цій основі отримані також вирази для узагальнених термодинамічних характеристик, які є вже функціями хвильового вектора $\boldsymbol{k}$. На відміну від феноменологічних підходів, ці результати ґрунтуються на статистичному розгляді. Це дало змогу розрахувати елементи частотної матриці та матриці функцій пам'яті в гідродинамічній границі і дослідити спектр гідродинамічних збуджень бінарної суміші. Результати для гідродинамічних колективних мод повністю узгоджуються з відомими в літературі [2,4,17].

Поряд з цим слід зауважити, що:

додаткових досліджень потребує питання коректного введення узагальнених коефіцієнтів переносу. Ця проблема виникає вже в граничному випадку гідродинаміки й активно обговорена в літературі [3,7,20]. Зокрема, у феноменологічних теоріях залежно від експериментальної ситуації вводили різні означення коефіцієнтів переносу. Зрозуміло, що між ними є взаємно однозначний зв'язок. Прикладом може бути "перенормування" коефіцієнта λ з урахуванням дифузії частинок (див (80)). У цьому контексті наше визначення коефіцієнта температуропровідності χ збігається з означенням в [1,2,4]. У випадку скінчених $\boldsymbol{k}$ та ω ситуація ще ускладнюється, оскільки перехресні коефіцієнти переносу (69), (70) стають відмінними від нуля;

цікавим є дослідження спектра узагальнених колективних мод на розширеному наборі динамічних змінних, що включає також і неконсервативні змінні. На цьому шляху можливо пояснити виникнення пропагаторних збуджень, що відомі в літературі як "швидкий звук" [8]. Перші результати в цьому напрямі отримані в п'ятизмінному формалізмі [9], коли до розгляду залучали парціяльні густини імпульсу. В цьому випадку методом числової підгонки вдалося задовільно описати експериментально спостережувані динамічні структурні фактори. Однак, з теоретичного погляду, до аналогічного результату можуть приводити й ефекти врахування парціяльних густин енергії та в'язких властивостей системи. Тому завдання теорії в цьому контексті — з'ясувати головний механізм, що зумовлює виникнення експериментально спостережуваного "швидкого звуку" в бінарних сумішах простих рідин з великою різницею мас молекул;

запропонована схема дає змогу узагальнити результати, одержані для простих рідин [10,11], на випадок сумішей і сформулювати результати у формі, зручній для комп'ютерних розрахунків. Тому актуальним є виконання числових розрахунків часових та статичних кореляційних функцій модельних бінарних рідин, що дасть змогу в єдиному підході дослідити спектр узагальнених колективних мод та узагальнені коефіцієнти переносу.

Дослідити питання, обговорені вище, автори планують у найближчому майбутньому.

[1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, *Гидродинамика* (Наука, Москва, 1986).
[2] R. D. Mountain, J. M. Deutch, Phys. Rev. **50**, 1103 (1969).
[3] S. R. de Groot, P. Mazur, *Nonequilibrium thermodynamics* (Dover publications, New York, 1984).
[4] A. B. Bhatia, D. E. Thornton, N. H. March, Phys. Chem. Liq. **97** (1974).
[5] J. Boon, S. Yip, *Molecular hydrodynamics* (McGraw–Hill, New York, 1980).
[6] R. C. Desai, J. de Phys. **33**, C1-27 (1972).
[7] R. H. Trimble, J. M. Deutch, J. Stat. Phys. **3**, 149 (1971).
[8] J. Bosse, G. Jacucci, M. Ronchetti, W. Schirmacher, Phys. Rev. A. **57**, 3277 (1986).
[9] P. Westerhuijs, W. Montfrooij, L. A. de Graaf, I. M. de Schepper, Phys. Rev. A **45**, 3749 (1992).
[10] I. M. de Schepper, E. G. D. Cohen, C. Bruin, J. C. van Rijs, W. Montroij, L. A. Graaf, Phys. Rev. A **38**, 271 (1988).
[11] I. M. Mryglod, I. P. Omelyan, M. V. Tokarchuk, Mol. Phys. **84**, 235 (1995).
[12] I. M. Mryglod, I. P. Omelyan, Phys. Lett. A **205**, 129 (1995).
[13] I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, Cond. Matt. Phys. (Lviv) **4**,128 (1994).
[14] R. M. Velasco, L. S. Garcia–Colin, J. Non–Equilib. Thermodyn. **20**,1 (1995).
[15] E. G. D. Cohen, I. M. de Schepper, Nouvo Cimento D **12**, 521 (1990).
[16] C. H. Wang, J. Chem. Phys. **102**, 6537 (1995).
[17] N. M. March, M. P. Tosi, *Atomic dynamics in liquids* (Macmillan, London, 1976).
[18] В. В. Сычов, *Дифференциальные уравнения термодинамики* (Высшая школа, Москва, 1991).
[19] I. M. Mryglod, A. V. Hachkevych, Cond. Matt. Phys. (Lviv) **5**,105 (1995).
[20] Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, Москва, 1971).
[21] I. M. Mryglod, R. Folk, Physica A **234**, 129 (1996).

GENERALIZED HYDRODYNAMICS OF BINARY MIXTURES

I. M. Mryglod, V. V. Ignatyuk

Institute for Condensed Matter Physics of the National Acad. Sci. of Ukraine
1 Svientsitskii Str., Lviv, UA–290011, Ukraine, tel.: (322)761157, fax: (322)761978, e-mail: mryglod@icmp.lviv.ua

The principles of constructing the generalized hydrodynamics of binary mixtures on the basis of consistent consideration of nonequilibrium properties are considered. The microscopic expressions for generalized thermodynamic values and generalized transport coefficients are obtained. In the hydrodynamic limit the results for collective modes spectrum are shown to coincide with the known ones.