ascon. Pulsed laser deposited iron fluoride thin films or lithium-ion batteries // Yoshinari Makimura / Applied Surace Science, 2006, №252, pp. 4587-4592.

- 5. Wen Wu, Ying wang at all. Structure and electrochemical perfomance of FeF₃ / V₂O₅ composite cathode material for lithium-ion battery // Wen Wu / Journal of alloys and compounds, 2009, №486, pp.93-96.
- G. Teufer. The crystal structure of beta iron(III) trifluoride trihydrate, beta-FeF₃(H₂O)₃ // G. Teufer / Acta Crystallographica, 1964, №17, pp. 1480-1480.
- H. Sowa, H. Ahsbahs. Pressure-induced octahedron strain in VF₃-type compounds // H. Sowa / Acta Crystallographica B, 1998, №55, pp. 578-584.
- 8. Sluyters-Rehbach M.Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions / M. Sluyters-Rehbach // Pure & Appl. Chem, 1994, V.66, №9, pp. 1831–1891.
- Ryu Y. Passivation kinetics of surface films formed on a graphite electrode in organic lithium salt solution as a function of salt anion type / Y. Ryu, S. Pyun// J. Electroanal. Chem. – 1997. – V.433. – P. 97–105.
- Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode / R. Yazami // Electrochim. Acta. 1999. – V. 45. – P.87–97.
- Churikov A. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution / A. Churikov, V. Zobenkova, K. Pridatko// Russian Journal of Electrochem. – 2004. – V.40, №1. – P.63–68.

Abstract

The article presents the testing of thermally annealed iron fluoride FeF₃·3H₂O as a cathode material for lithiumion power source (LIPS). The advantages of application of FeF₃ in LIPS is a relatively high voltage of an open circuit (up to 4 V) and specific capacity at 200 mA h/g. Obtaining of the studied form of iron fluoride was carried out by phased thermal annealing at 150 °C (1 h, removal of physical water) and 250 °C (2 h, removal of crystal adsorbed water) in the flow of drained argon. The results are revealed in the research of impedance spectroscopy and discharge characteristics of formed LIPS. It was determined that, for the increase of energy characteristics of LIPS the method of thermal annealing of FeF₃·3H₂O is more efficient than the addition of conductive additives to the cathode mixture. The discharge curve of anhydrous form of FeF₃ is characterized by the broad horizontal area within the range of values of specific capacity 200-1200 A·h / kg, after which there is a sharp decline in voltage of the open circuit. With deep discharge (to 0.5 V) we have reached the values of specific capacity 1300 A·h/kg, that exceeds at 70% the specific characteristics of LIPS based on hydrated forms of FeF₃.

Keywords: hydrated forms of iron fluoride, intercalation, lithium-ion power source.

УДК 620.191.33 (045)

Для густини ймовірності появи турбулентних вихорів різної інтенсивності одержано залежність, яку названо гранично гіперболічним законом розподілу. Визначено його параметри. Цей закон виведено із принципу максимуму ентропії. Автори вважають, що така залежність відповідає найбільш раціональному (економному) розподілу кінетичної енергії між турбулентними вихорами

┏-

-0

Ключові слова: гіперболічний розподіл, розподіл турбулентних вихорів, енергія турбулентних пульсацій, турбулентний спектр

Для плотности вероятности обнаружения турбулентных вихрей различной интенсивности получена зависимость, названная предельно гиперболическим законом распределения. Определены его параметры. Этот закон выведен из принципа максимума энтропии. Авторы считают, что такая зависимость соответствует наиболее рациональному (экономному) распределению кинетической энергии среди турбулентных вихрей

Ключевые слова: гиперболическое распределение, распределение турбулентных вихрей, энергия турбулентных пульсаций, турбулентный спектр

ЭНТРОПИЙНАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ТУРБУЛЕНТНЫХ ВИХРЕЙ

Н.И. Делас Кандидат технических наук, докторант* Контактный тел.: 067-501-62-77 E-mail: nikolaivad@gmail.com

В.А. Касьянов

Доктор технических наук, профессор Кафедра механики* Контактный тел.: 050-700-79-04 E-mail: vakasyanov@mail.ru *Национальный авиационный университет пр. Комарова, 1, г. Киев, Украина, 03680

1. Введение

В основе принятого представления о характере турбулентного движения [1] лежит каскадный механизм (каскад Ричардсона). В соответствие с ним энергия от внешней среды поступает через вихревые структуры наиболее крупного масштаба. В результате последовательного дробления вихрей на все более мелкие, их эволюция проходит три характерных интервала – длинноволновой, инерционный (колмогоровский) и диссипативный. В последнем энергия рассеивается под действием вязкой диссипации.

Таким образом, определяющую роль в зарождении турбулентного движения играют наиболее энергоемкие крупномасштабные вихревые образования, появившиеся в результате уникального сочетания атмосферных, физических или антропогенных факторов. Их появление в значительной мере носит независимый характер, чем и определяется экспоненциальное распределения количества крупных атмосферных вихрей по их интенсивностям и размерам. Последний факт надежно установлен [2] для тропических циклонов, полярных ураганов, пассатов и конвективных термиков.

Противоположная этой области спектра коротковолновая часть соответствует масштабам диссипации кинетической энергии под воздействием вязкости. Эта область содержит мелкомасштабные пульсации со сравнительно малой долей общей энергии турбулентности.

В прикладных задачах чаще всего приходится рассматривать так называемый инерционный интервал, находящийся между двумя вышеназванными частями спектра. Данная область характеризуется развитой изотропной структурой турбулентных вихрей, для которых влияние вязкой диссипации принимается пренебрежимо малым, а энергетический спектр пульсаций хорошо описывается известным законом Колмогорова:

$E(k) = const \cdot e^{2/3} k^{-5/3}$,

где k = 2π / l, – волновое число, l – линейный масштаб пульсаций, ε – скорость диссипации турбулентной энергии. Как известно, эта формула в 1941 году была получена Колмогоровым [3] из соображений размерности.

Одним из актуальных приложений рассматриваемой задачи является авиационная безопасность. Инерционный интервал атмосферной турбулентности с позиции безопасности полета наиболее «потребляем », так как размеры воздушного судна как раз соответствуют его характерным масштабам. Роль достоверных статистических моделей, позволяющих предсказать частоту появления закритических порывов ветра, крайне важна. Недооценка вероятности таких явлений возможна ввиду того, что для их прогноза нередко используют гауссову функцию плотности вероятности [4,5], или распределения Релея как комбинацию этих функций:

$$f(x;\sigma) = \frac{x}{\sigma^2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right).$$

(Если X и Y — независимые гауссовы случайные величины, имеющие нулевые математические ожидания и одинаковые дисперсии σ^2 , то случайная величина $Z = \sqrt{X^2 + Y^2}$ имеет распределение Рэлея). Для гауссова распределения характерно интенсивное уменьшение вероятности обнаружения случайной величины с удалением от ее среднего значения (не превышает 0.0027 на расстоянии З σ). Поэтому, рассчитанная на основе этих моделей вероятность появления интенсивных турбулентных пульсаций, в сравнении с опытными данными, слишком занижена.

Однако, существуют свидетельства того, что частота встречаемости турбулентных пульсаций по их интенсивности имеет характер распределения с «тяжелым хвостом» [6,7]. Для данных негауссовых распределений свойственны более высокие (на один – два порядка выше) вероятности редких событий, что для авиационной безопасности является весьма важным обстоятельством.

2. Цель статьи

На основе принципа максимума энтропии получить зависимости для распределения плотности вероятности турбулентных пульсаций от их интенсивности.

3. Основная часть

Важным требованием для законного использования гауссовых распределений предполагается независимость событий, что, скорее всего, нельзя считать справедливым для турбулентных вихрей из-за очевидной их статистической связи. Такая связь обусловлена самой природой каскадного механизма, лежащего в основе процесса турбулентного обмена.

Подтверждением негауссова характера указанных распределений могут служить эмпирические данные, полученные в Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зуева сибирского отделения РАН [7] на основе доплеровского зондирования атмосферной турбулентности с помощью когерентных лидаров (рис.1). LIDAR (Light Identification, Detection and Ranging) технология получения и обработки информации об удалённых объектах с помощью активных оптических систем, использующих явления отражения света и его рассеивания в прозрачных и полупрозрачных средах. Как видно из (рис.1), одномерные функции плотности вероятности амплитуды As и мощности Ps эхосигнала непрерывного доплеровского лидара существенно отличаются от релеевского и экспоненциального распределений (пунктирные линии), они обладают ярко выраженными «тяжелыми хвостами».

Обоснование механизма формирования негауссова распределения турбулентных пульсаций может быть получено на основе принципа максимума энтропии. Для этого необходимо рассмотреть некоторый достаточно большой объем жидкости, в котором могут находиться вихри любого размера из инерционной области.

Внутри этого объема содержится множество из N вихрей. В нем *неравномерно* распределено некоторое количество энергии Е. Каждый вихрь располагает своей индивидуальной порцией ϵ_i этой энергии. Можно построить дискретную шкалу разбиения ϵ на M равных интервалов со средними значениями $\epsilon_1,...,\epsilon_M$. По этому признаку сообщество делится на M классов, в каждом из которых содержится n_i вихрей, обладающих примерно равным количеством индивидуальной доли энергии ϵ_i . Иными словами, можно выделить M ячеек фазового пространства с координатами $\epsilon_1,...,\epsilon_M$.



Рис.1. Функции плотности вероятностей амплитуды AS и мощности PS эхосигнала (кривые 1, 2 и 3 соответствуют фокусировке пучка на расстояниях 10, 50 и 100м). Распределение Релея (а) и экспоненциальное распределение (б) показаны штриховой линией

При таких обозначениях очевидны равенства:

$$\sum_{i=1}^{M} n_i = N, \qquad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{M} n_i \varepsilon_i = E.$$
 (2)

Распределение $n_i = f(\varepsilon_i)$ находится как результат решения задачи на условный максимум энтропии, выраженной формулой:

$$H(E) = -\sum_{i=1}^{M} \frac{n_i \cdot \varepsilon_i}{E} \cdot \ln \frac{n_i \cdot \varepsilon_i}{E}, \qquad (3)$$

где в качестве условий выступают требования (1) и (2).

В такой постановке задача была решена в статье [8]. В результате решения был получен *предельно-гиперболический закон распределения* (ПГР):

$$\frac{\mathbf{n}_{i}}{\mathbf{n}_{*}} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{*}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{i}} \cdot \exp(1 - \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{*}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{i}}) , \qquad (4)$$

где ε_* и n_* – координаты точки, в которой распределение (10) достигает максимума (рис.2).



Рис. 2. Предельно гиперболический закон распределения (4)

С уменьшением ϵ_* / ϵ_i , влияние экспоненциального множителя в выражении (4) нивелируется, и оно асимптотически приближается (что и оправдывает ее название) к чисто гиперболической зависимости:

$$\frac{\mathbf{n}_{i}}{\mathbf{n}_{*}} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{*} \cdot \mathbf{e}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{i}} = \frac{\mathbf{A}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{i}}.$$
(5)

Параметры распределения (4) можно получить из уравнений связи, подставляя это соотношение в уравнения (1) и (2):

$$n_* \varepsilon_* \cdot \sum_{i=1}^{M} \frac{1}{\varepsilon_i} \cdot \exp\left(1 - \frac{\varepsilon_*}{\varepsilon_i}\right) = N \quad , \tag{6}$$

$$n_* \varepsilon_* \sum_{i=1}^{M} \exp\left(1 - \frac{\varepsilon_*}{\varepsilon_i}\right) = E.$$
 (7)

Разбивая шкалу ϵ на Мравных интервалов с шагом $\Delta \epsilon = \epsilon_{\rm M} / M$, можно записать равенство:

$$\varepsilon_{i} = i \cdot \Delta \varepsilon = i \cdot \frac{\varepsilon_{M}}{M} , \qquad (8)$$

где і – порядковый номер интервала, содержащего величину $\boldsymbol{\epsilon}_i$. Аналогично:

$$\varepsilon_* = i_* \cdot \Delta \varepsilon = i_* \cdot \frac{\varepsilon_M}{M} \quad . \tag{9}$$

Введем обозначение:

$$\phi = \frac{\varepsilon_*}{\varepsilon_{\rm M}} \,. \tag{10}$$

Очевидно, что эта величина изменяется в диапазоне: $\phi \in (0;1)$. Тогда из (6) и (7), с учетом (8) – (10), следует:

$$\mathbf{n}_* = \mathbf{N} \cdot \frac{1}{\mathbf{e} \cdot \mathbf{F}(\boldsymbol{\phi}, \mathbf{M})} \quad , \tag{11}$$

$$\varepsilon_* = \frac{E}{N} \cdot \frac{F(\phi, M)}{\Phi(\phi, M)}, \qquad (12)$$

$$\varepsilon_{\rm M} = \frac{\rm E}{\rm N} \cdot \frac{\rm F(\phi, M)}{\Phi(\phi, M) \cdot \phi} \ . \tag{13}$$

где

$$F(\phi, M) = \sum_{j=1}^{M} \frac{\phi}{j/M} \cdot \exp(-\frac{\phi}{j/M}), \qquad (14)$$

$$\Phi(\phi, \mathbf{M}) = \sum_{j=1}^{\mathbf{M}} \exp(-\frac{\phi}{j/\mathbf{M}}).$$
 (15)

Ниже приведены графики зависимости модальной ϵ_* и максимальной $\epsilon_{\rm M}$ величинот параметра ϕ (рис. 3). Примечательно, что эти кривые практически не чувствительны к росту количества классов M, начиная уже примерно с $M\!>\!10$.



Рис. 3. Расчеты модальной є. и максимальной є_м величин энергии вихря (12), (13)

Подставляя (8), (9) и (10) в формулу (4), получим:

$$\frac{\mathbf{n}_{i}}{\mathbf{n}_{*}} = \frac{\mathbf{\phi}}{i/M} \cdot \exp(1 - \frac{\mathbf{\phi}}{i/M}) \,. \tag{16}$$

Далее, с учетом (11) и (14), получим выражение для *предельно гиперболического закона распределения* в более практичном, чем (4), виде:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\frac{\phi}{i/M} \cdot \exp(-\frac{\phi}{i/M})}{\sum_{j=1}^{M} \frac{\phi}{j/M} \cdot \exp(-\frac{\phi}{j/M})}.$$
(17)

Ниже (рис. 4) приводится семейство этих кривых, зависящих от параметра **ф**.

Единственным неизвестным параметром данного распределения является величина: $\phi = \epsilon_* / \epsilon_M = i_* / M$. Неопределенность параметра ϕ обусловлена неопределенностью значения ϵ_M – наибольшей величины на шкале $\epsilon_1, ..., \epsilon_M$.

В статье [8] этот параметр вычисляется при повторном нахождении максимума энтропии (рис.5), но уже в виде:

$$H_n = -\sum_{i=1}^{M} \frac{n_i}{N} \cdot \ln \frac{n_{ii}}{N} , \qquad (18)$$

где n_i – определяется на основании закона ПГР (4).



Рис. 4. Семейство кривых предельно гиперболического закона распределения (17)



Рис. 5. Определение параметра $\phi_{\rm extr}$

В своей непрерывной форме предельно-гиперболический закон связывает плотность вероятности распределения вихрей f(p_e) с величиной их энергии:

$$\frac{f(p_{\varepsilon})}{f(p_{\varepsilon_*})} = \frac{\varepsilon_*}{\varepsilon} \exp(1 - \frac{\varepsilon_*}{\varepsilon}), \qquad (19)$$

где ϵ_* и $f(p_*)$ – координаты точки максимума этой кривой. Учитывая, что скорости турбулентных пульсаций связаны с энергией квадратично: $\epsilon \propto v^2$, выражение (2) преобразуется к виду:

$$\frac{f(p_v)}{f(p_{v_*})} = \frac{v_*^2}{v^2} \cdot \exp(1 - \frac{v_*^2}{v^2}) .$$
 (20)

Рассчитанные по формуле (20) кривые, имеющие соответствующие точки максимума, приведены на рис.6.

Для кривой (3) отличие в хвосте, скорее всего, связано с неточностью измерений на больших расстояниях. Это предположение косвенно подтверждается резким выпадом вниз соответствующей кривой (3) на правом графике (рис.2).

4. Выводы

В отличие от обычной практики применения статистических гипотез, предложен предельно гиперболический закон распределения (ПГР), который получен на основе физических представлений. В его основе лежит принцип максимума энтропии для распределения ограниченного множества «ресурсов» среди конечного числа «носителей». Очевидно, именно по такому закону осуществляется наиболее вероятное распределение кинетической энергии среди турбулентных вихрей. Получены соотношения для параметров этого закона.

Наличие свойства масштабной инвариантности позволяет использовать ПГР для описания объектов фрактального типа, каковыми и являются турбулентные вихри в соответствие с последними представлениями.

Как оказалось, закон ПГР неплохо описывает и другие объекты, где происходит подобная «раздача» ресурсов. Например, распределение усталостных микротрещин при действии циклической нагрузки [9].

Литература

- 1. Фриш У. Турбулентность: Наследие А. Н. Колмогорова [Текст] : пер. с англ. М. : Фазис, 1998. 360 с.
- Голицын, Г. С. Функции распределения вероятности для циклонов и антициклонов в период 1952-2000 гг.: инструмент для определения изменений глобального климата [Текст] / Г. С. Голицын, И. И. Мохов, М. Г. Акперов, М. Ю. Бардин // Доклады АН. – 2007. – Т.413, №2. – С. 254–256.
- Колмогоров, А. Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса [Текст] // ДАН СССР. – 1941. – Т. 30. – С. 299–303.
- 4. Миллионщиков, М. Д. К теории однородной и изотропной турбулентности [Текст] // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1941. Т.5, № 4–5. С. 433–446.
- Колесниченко, А. В. Синергетический подход к описанию стационарно-неравновесной турбулентности астрогеофизических систем [Текст] / А. В. Колесниченко // Современные проблемы механики и физики космоса. – 2003. – С. 123–162.
- Цитович, В. Н. Развитие представлений о плазменной турбулентности [Текст] / В. Н. Цитович // Успехи физических наук. – 1972. – Т.108, вып. 1. – С. 143–176.
- Смалихо, И. Н. Ветровое зондирование когерентными доплеровскими лидарами [Текст] : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.05 / И. Н. Смалихо ; [Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН]. – Томск, 2011. – 39 с.
- Делас, Н. И. Предельно гиперболический закон распределения в самоорганизованных системах [Текст] / Н. И. Делас, В. А. Касьянов // Восточно-евроропейский журнал передовых технологий. 2012. №4/4. С. 13–18.
- Делас, Н. И. Энтрпийно-энергетическая модель развития усталостных дефектов [Текст] / Н. И. Делас, В. А. Касьянов // Восточно-евроропейский журнал передовых технологий. – 2012. – №5/7. – С. 38–45.

Abstract

Empirical data of frequency distribution of atmospheric turbulent fluctuations from the degree of intensity indicate non-Gaussian nature of such dependence. The so-called "heavy tail" distribution is observed. Such distributions, as opposed to Gaussian, tend to maintain high probability of fluctuations, which could be very intense. This could be a very important factor of the deterioration of the security of aircraft flight.

Nowadays, for the statistical description of such distributions it is often used either normal distribution law or Rayleigh distribution. These Gaussian hypotheses could be applied in the case of independent outcomes that could not be considered valid for the turbulent velocity fluctuations, since the turbulent vortices exercise mutual continuous energy exchange.

The article suggests the ratio, named by the authors as extreme hyperbolic distribution law for the detection of turbulent vortices of various intensities proposed. The dependences were offered according to its parameters. This law is derived from the maximum entropy method of distribution of a limited set of "resources" (here - energy) on the set of a finite number of "carriers" (here - vortices). The authors believe that this dependence corresponds to the most economical distribution of the kinetic energy among the turbulent vortices.

Keywords: hyperbolic distribution, distribution of turbulent vortices, energy of the turbulent fluctuations, turbulent spectrum